

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DE ELETRÓLITO SÓLIDO PROTÔNICO A BASE DE CERATO DE BÁRIO CONTENDO NÍQUEL COMO ADITIVO PARA DENSIFICAÇÃO

L. V. Pasetto, N. P. Wanderley, M. A. C. Berton

Departamento de Tecnologia de Materiais – DPTM. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC. Centro Politécnico da UFPR, Caixa Postal 19067, CEP 81531-980, Curitiba, Paraná
leticia.pasetto@lactec.org.br

RESUMO

O elemento níquel tem sido utilizado como aditivo para melhorar as propriedades de densificação de eletrólito sólido a base de cerato de bário. Entretanto, aditivos como o níquel geram fenômenos de migração para a superfície da amostra durante o processo de sinterização. Neste trabalho foram preparados eletrólitos sólidos na composição $BaCe_{0,4}Zr_{0,4}Gd_{0,16}Ni_{0,04}O_{2,9}$. A superfície da amostra foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com análise química superficial por EDS, onde foram evidenciadas regiões ricas em níquel. A condutividade da composição estudada foi obtida por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em atmosfera de ar, em diferentes temperaturas, na faixa entre 400 °C e 700 °C.

Palavras chaves: eletrólito sólido, condutor protônico, $BaCeO_3$ dopado

INTRODUÇÃO

Cerâmicas condutoras protônicas vêm ganhando destaque em uma gama de aplicações, dentre elas, como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido. Uma classe de materiais condutores protônicos que tem sido bastante estudada são as cerâmicas a base de cerato de bário (1-3). O cerato de bário

puro não é um bom condutor protônico, mas a sua condutividade protônica aumenta significativamente com a dopagem com cátions aliovalentes na rede da céria. A dopagem é a responsável pela geração de vacâncias de oxigênio, que por sua vez são responsáveis pelo aumento da condutividade, pois estão envolvidas no mecanismo de condução. Nesta classe, destacam-se os ceratos de bário dopado com ítria ou gadolína. A baixa estabilidade química frente a vapor d'água e dióxido de carbono destes compostos tem sido contornada adicionando no composto o elemento zircônio, responsável pela formação dos zirconatos. Com base nos resultados da literatura fica claro que com uma combinação apropriada entre o cerato de bário e o zirconato de bário e determinados aditivos, pode ser obtido um composto com ótima condutividade protônica e boa estabilidade química. Entretanto, ainda são poucos e recentes os estudos sobre estes condutores protônicos quando comparados com os condutores iônicos para aplicação em células a combustível de óxido sólido. Se por um lado a adição de zircônia melhora na estabilidade química, por outro lado dificulta o processo de densificação. Para contornar este problema, aditivos de densificação tem sido utilizados, dentre eles os elementos zinco e o níquel. O níquel como aditivo promove uma melhora na densificação eletrólito sólido a base de cerato de bário, entretanto, aditivos como o níquel geram fenômenos de migração para a superfície da amostra, alterando a morfologia da superfície da mesma e conseqüentemente as propriedades da interface (4). Neste trabalho foram preparados ceratos de bário dopado com gadolína e adicionado Zr como elemento para estabilização química e Ni como aditivo de densificação. A superfície da amostra foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e análise semi-quantitativa dos elementos por espectroscopia de energia dispersiva e as propriedades elétricas foram obtidas por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, em atmosfera de ar, na faixa de temperatura entre 400°C e 700°C.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos foram sintetizados utilizando o método Pechini adaptado. Foram preparadas duas soluções: uma solução de ácido cítrico e etileno glicol

(60:40%massa) e uma solução 0,1mol/L de nitratos dos metais, nitrato de bário - BaNO_3 , nitrato de cério hexa-hidratado - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de ítrio hexa-hidratado - $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, óxido nitrato de zircônio - $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ e nitrato de níquel hexa-hidratado - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

As soluções foram misturadas, aquecidas e agitadas até a formação de uma resina sólida, que permaneceu em estufa a 50°C por 24 horas. Depois deste período, a resina passou por uma primeira calcinação a 400°C por 6 horas e uma segunda a 1050°C por 3 horas, ambas em mufla da marca EDG, modelo 3000. O pó resultante (BCZGN) foi conformado em amostras cilíndricas pelo processo de prensagem uniaxial, utilizando uma prensa da marca Carver. Foram confeccionadas pastilhas de 8 mm de diâmetro, utilizando uma pressão de 98 MPa. As pastilhas foram sinterizadas em um forno Lindberg/Blue em atmosfera de ar, em temperatura de 1300°C por 3 horas. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um equipamento da marca Phillips, modelo XL30 e Espectroscopia de Energia Dispersiva para a análise química elementar da superfície da amostra. Para as análises de espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE, ambas as faces das pastilhas sinterizadas foram pintadas utilizando uma pasta de platina feita com um pó condutor da marca Tanaka KikinzokuKogyo K.K., código TR-7902, e solvente, TMS-1 da mesma marca. Para garantir a boa aderência da camada de platina, as pastilhas foram calcinadas por 1 hora a 1000°C. Para a realização das medidas de EIE foi utilizado um potenciostato/galvanostato com módulo de impedância, marca *Princeton Applied Research*, modelo Parstat 2263. A faixa de frequência utilizada foi de 1 MHz a 10 mHz, com amplitude de 100 mV. As medidas de EIE foram realizadas em atmosfera de ar na faixa de temperatura entre 400°C a 700 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 está apresentada uma imagem de MEV realizada na superfície da amostra como preparada, isto é, sem nenhum tratamento superficial, tal como polimento mecânico, tratamento químico ou térmico, subsequente à sinterização. Foi observado que em algumas regiões da amostra a concentração de níquel é maior do que em outras regiões. A análise semiquantitativa foi obtida por EDS e

os resultados estão apresentados nas Figuras 1b e 1c. Pode se observar que nos grãos da região I, o conteúdo de níquel é maior do que na região II. O resultado da análise de EDS é uma indicação da migração do níquel para a superfície do BCZGN. O fenômeno da migração dos agentes sinterizantes para a superfície da amostra já tem sido relatada na literatura (5-8). A presença do níquel no composto é responsável pela diminuição na temperatura de sinterização do composto. Este fenômeno acontece porque o níquel se funde no processo, formando uma fase de baixa viscosidade, criando caminhos rápidos de transporte de massa (9).

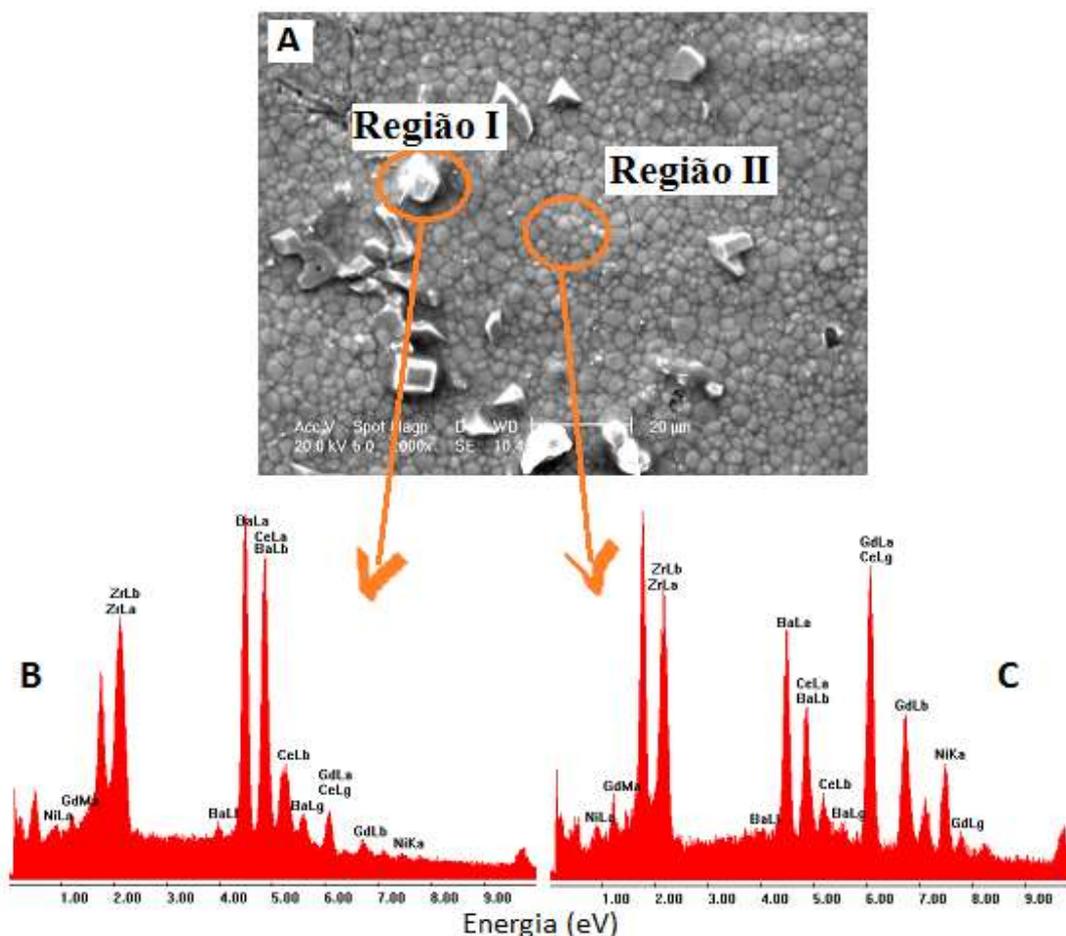


Figura 1: a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura - MEV da amostra BCZGNsinterizada a 1300°C. b) Análise de EDS de uma minoria de grãos que cresceram sobre a superfície do BCZGN. c) Análise de EDS da região de grãos superficiais que representam a maioria da imagem superficial do BCZGN.

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de impedância da amostra de BCZGN nas temperaturas estudadas (entre 400°C e 700°C). Para uma melhor

visualização dos espectros a Figura 2 foi dividida em duas partes. A Figura 2a para temperaturas entre 400°C e 550°C e na Figura 2b entre 550°C a 700°C.

As resistências nas diferentes temperaturas foram extraídas dos diagramas de impedância no ponto em que a curva intercepta o eixo real do gráfico para a região de altas frequências. No presente trabalho apenas a resistência relacionada a resistência do grão foi objeto de interesse.

Os valores de resistência (R) que interceptam o eixo real do gráfico no plano complexo para a região de altas frequências, foram utilizados para calcular a condutividade (σ) da amostra. A condutividade da amostra foi obtida a partir da Equação (A):

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (A)$$

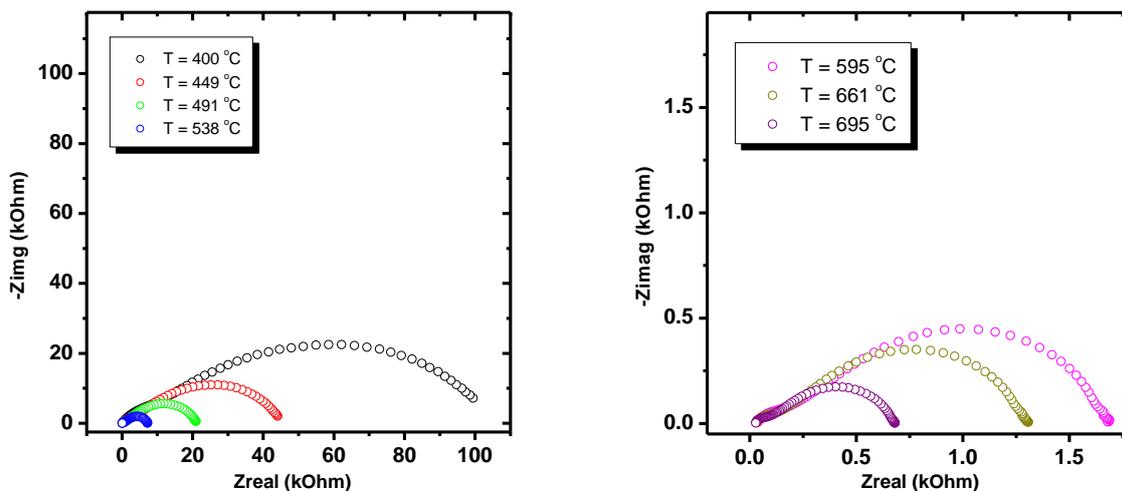
onde R é a resistência, ρ é a resistividade, l é a espessura da amostra e S a área da seção transversal da amostra.

A condutividade é obtida pelo inverso da resistividade, descrita na Equação (B):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (B)$$

σ possui unidades de Scm^{-1} (Siemens por centímetro).

A partir destas resistências obtidas dos espectros de impedância, e das dimensões geométricas da amostra, foi possível calcular a condutividade do BCZGN na faixa de temperatura estudada. Os valores de resistência e condutividade estão apresentados na Tabela 1. A resistência do material diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento do número de defeitos presentes na amostra gerados pela agitação térmica resultante da mudança na temperatura. O aumento da temperatura também se traduz numa maior mobilidade dos íons dentro do eletrólito.



a) b)

Figura 2: Espectroscopia de impedância eletroquímica em diferentes temperaturas da amostra de BCZGN sinterizada a 1300 °C. a) 400 °C < T < 538 °C; b) 595 °C < 695 °C.

Tabela 1. Valores de resistência e condutividade para o composto BCZGN em diferentes temperaturas.

	Temperatura (°K)						
	673	722	764	811	868	934	968
Resistência (Ohm)	142	91	63	46	35	30	27
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	1,48	2,31	3,33	4,56	6,00	7,00	7,77

Na Figura 3 está apresentada a dependência da condutividade protônica do BCZGN com a temperatura, para a faixa de temperatura estudada. É uma representação do tipo Arrhenius. Uma mudança na inclinação da reta no gráfico de Arrhenius foi observada entre 500°C e 600°C. Para a faixa de temperatura estudada, uma inclinação menor para T > 600°C resulta num energia de ativação menor em relação a temperaturas menores do que 500°C. Uma mudança na inclinação no gráfico de Arrhenius já foi observada por Coors e Readey (10) para a cerâmica BCY10 (BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-δ}) em atmosfera mista de hidrogênio (3%) e argônio (97%), com a diferença de que a mudança na energia de ativação da

condutividade protônica ocorre em $\sim 250^\circ\text{C}$. Para o presente caso, foi obtido um valor de 0,20 eV para a energia de ativação do BCZGN para temperaturas de até 500°C , este valor está próximo ao valor 0,26 eV encontrado para a energia de ativação do BCY10 em condições de atmosfera mista. No presente trabalho as medidas foram realizadas em atmosfera de ar. Para a faixa mais alta de temperatura estudada, foi obtido um valor de 0,36 eV para a energia de ativação. Uma possível explicação para uma mudança na inclinação na faixa de temperatura estudada, assumindo que a condutividade abaixo de 800°C é exclusivamente protônica, poderia estar relacionada ao início de uma transição de fase do tipo ordem/desordem que faz com que os sítios de oxigênio que interagem com os prótons na rede tornem-se desordenados. Outra explicação poderia estar relacionada com uma mudança no mecanismo de condução devido ao aparecimento de um caminho de menor resistência para o transporte protônico. Mais estudos estão sendo conduzidos no laboratório para elucidar o resultado encontrado.

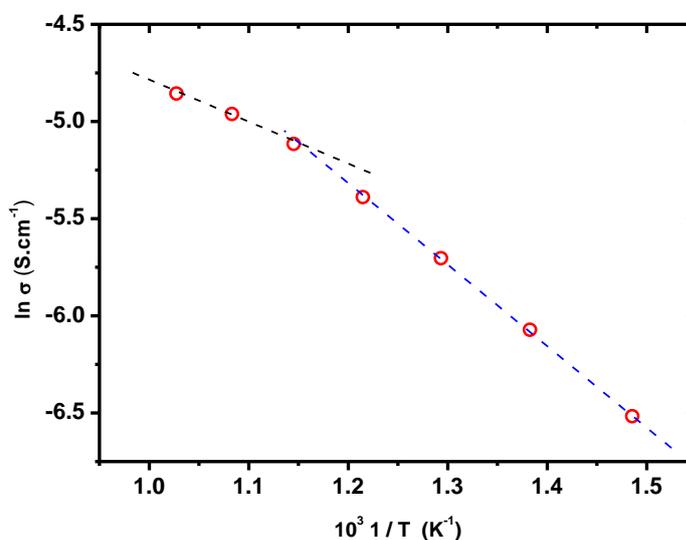


Figura 3: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica da composição BCZGN sinterizada a 1300°C .

CONCLUSÕES

Foram preparadas amostras de cerato de bário dopado com gadolína e utilizando os elementos Zr para conferir estabilidade química e Ni como agente de sinterização. Os resultados mostraram que aparecem regiões na superfície da amostra ricas em níquel devido ao fenômeno de migração durante o processo de sinterização. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu determinar as resistências na faixa de temperatura entre 400°C e 700°C. A partir da representação gráfica tipo Arrhenius da condutividade em função da temperatura observou-se duas regiões lineares para a faixa de temperatura estudada. A faixa de temperaturas maiores apresentou uma energia de ativação de 0,20 eV para temperaturas entre 400°C e 550°C e um valor de 0,36 eV para a faixa de temperatura entre 550°C e 700°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Meulenbergh, W. A.; Serra, J. M.; Schober, T. **Preparation of proton conducting BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ thin films**. Solid State Ionics, v. 177, p. 2851-2856, 2006.
- (2) Lee, D. W.; Won, J. H.; Shim, K. Bo. **Low temperature synthesis of BaCeO₃ nano powders by the citrate process**. Materials Letters, v. 57, p. 3346-3351, 2003.
- (3) Lin, Hsin-Lung; Chiang, Ray-Kuang; Kuo, Chun-Lin; Chang, Chih-Wei. **Synthesis of BaCeO₃ powders by a fast aqueous citrate-nitrate process**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 353, p. 1188-1194, 2007.
- (4) Matos, J.H. **Síntese, caracterização e propriedades elétricas de eletrólito sólido a base de cerato de bário dopado com gadolínio**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais. 2011.
- (5) Irvine, J. T. S.; Tao, S. **Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325 °C**. Journal of Solid State Chemistry, v. 180, p. 3493, 2007.

- (6) Zhao, H.; Zhang, C. **Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized via citrate-nitrate method.** International Journal of hydrogen energy, v. 34, p. 2739, 2009.
- (7) Ricote, S.; Bonanos, N. **Enhanced sintering and conductivity study of cobalt or nickel doped solid solution of barium cerate and zirconate.** Solid State Ionics, v. 181, p. 694, 2010.
- (8) Costa, R.; Grunbaum, N. **On the use of NiO as sintering additive for $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.** Solid State Ionics, v.180, p. 891, 2009.
- (9) Kai, J. **Low temperature preparation and fuel cell properties of rare earth doped barium cerate solid electrolytes.** Science in China, v. 42, 298-304, 1999.
- (10) Coors, W. Grover; Readey, Dennis W. **Proton conductivity measurements in yttrium barium cerate by impedance spectroscopy.** J. Am. Ceram. Soc., v. 85 [11], p. 2637-2640, 2002.

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF BARIUM CERATE
DOPED WITH GADOLINIA CONTAINING THE ELEMENT NICKEL AS
DENSIFICATION ADDITIVE

ABSTRACT

Nickel element has been used as an additive to improve the densification properties of a solid electrolyte based on barium cerate. Nevertheless, additives such as nickel generate migration phenomena to the sample surface during the sintering process. Solid electrolytes were prepared with the composition $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.16}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_{2.9}$ and characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) with Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). SEM analysis indicated regions with high content of nickel. The conductivity of the sample was determined by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), performed in air at a temperature range of 400°C e 700°C.

Key-words: ionic conductor, barium cerate, solid electrolyte.