

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITO SÓLIDO PROTÔNICO A BASE DE BaCeO₃ DOPADO COM ZIRCÔNIA, ÍTRIA E NÍQUEL

K. Santos; M.A.C. Berton

Departamento de tecnologia de Materiais – DPTM. Instituto de Tecnologia para o
Desenvolvimento – LACTEC. Centro Politécnico da UFPR. Curitiba, Brasil.

kas_kassia@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito da dopagem com zircônio e níquel nas propriedades química e elétrica do BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ}. A dopagem com Zr foi realizada em diferentes proporções e os resultados mostram uma melhora razoável na estabilidade química do composto em atmosfera de CO_{2(g)}. A adição de níquel contribuiu para a obtenção de amostras sinterizadas e densificadas, com uma temperatura de 1550°C por 2 horas. O efeito das diferentes quantidades de Zr na condutividade da amostra foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica e os resultados indicaram um aumento na resistividade das composições com maior teor de zircônia.

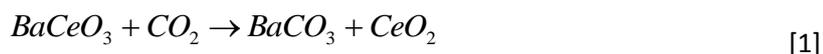
Palavras chaves: eletrólito sólido, condutor protônico, BaCeO₃ dopado.

INTRODUÇÃO

A geração de energia por meio de fontes renováveis e com baixo impacto ambiental tem sido objeto de grande interesse na sociedade atual. Dentre as tecnologias propostas, as células a combustível, dispositivo que converte energia química em energia elétrica por reação eletroquímica, tem se mostrado promissora. Entre os vários tipos de células a combustível, as células a combustível de óxido sólido, CCOS, são as que apresentam maior eficiência de conversão, podendo chegar a 80 % se considerar o aproveitamento de calor. Uma CCOS unitária é composta de dois eletrodos porosos, separados por um eletrólito sólido, conectados através de um circuito externo. Atualmente, o eletrólito sólido

utilizado na CCOS comercial é a zircônia estabilizada com ítria [1-3], que possui alta condutividade iônica (0,1 S/cm) a 1000 °C [1,2]. Porém, essa elevada temperatura de operação acarreta alguns problemas, como a limitação de materiais possíveis de serem utilizados no sistema [4]. Esse fato tem motivado o estudo e desenvolvimento de novos eletrólitos sólidos, principalmente os condutores protônicos, pois possibilitam a operação de uma CCOS em temperaturas inferiores a 1000 °C (entre 500 °C a 700 °C).

Materiais com estrutura do tipo perovskita, ABO_3 , como o $BaCeO_3$, $SrCeO_3$ e $CaZrO_3$ dopados exibem alta condutividade protônica, sendo A um cátion bivalente, B um cátion tetravalente [5]. Cerâmicas a base de $BaCeO_3$ dopado exibem alta condutividade protônica em atmosfera contendo hidrogênio e/ou vapor de água, em temperaturas intermediárias [6]. Entretanto, esse composto não é quimicamente estável, ele reage com CO_2 e se decompõem em $BaCO_3$ e CeO_2 de acordo com a Equação 1, resultando na degradação do eletrólito sólido, restringindo seu uso apenas para combustíveis sem hidrocarbonetos [7,8,9].



Em contraste ao $BaCeO_3$ têm-se o $BaZrO_3$, que exibe maior estabilidade química que o $BaCeO_3$, todavia, o $BaZrO_3$ apresenta baixa condutividade protônica [7]. Estudos revelam que soluções sólidas entre $BaCeO_3$ e $BaZrO_3$ podem resultar em uma boa condutividade protônica e boa estabilidade química [10]. $BaCeO_3$ e $BaZrO_3$ são materiais de difícil densificação [11], necessitando altas temperaturas para se obter uma densidade relativa maior que 95% e, uma boa sinterização. A adição de pequenas quantidades de agentes de sinterização no sítio B da estrutura da perovskita, no caso o sítio do Ce, reduz a temperatura de sinterização em 250-300°C, baixando para temperaturas inferiores a 1700 °C [12]. Alguns compostos como o NiO_2 , ZnO_2 , TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 e CuO tem sido estudados como agentes de sinterização para a densificação de pós a base de céria [13]. Diante deste contexto, o foco deste trabalho foi a síntese do cerato de bário dopado com ítrio e zircônio, e a utilização do níquel como agente sinterizante e densificante. Foram estudadas diferentes dopagens com o objetivo de se obter um eletrólito sólido estável quimicamente e com boa condutividade protônica.

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 0,1 mol/L de nitratos dos metais, nitrato de bário - BaNO₃, nitrato de cério hexa-hidratado - Ce(NO₃)₄.6H₂O, nitrato de ítrio hexa-hidratado - Y(NO₃)₃.6H₂O, óxido nitrato de zircônio – ZrO(NO₃)₂.x H₂O e nitrato de níquel hexa-hidratado – Ni(NO₃)₂.6H₂O.

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, originando os respectivos compostos apresentados na Tabela 1, os quais foram caracterizado por difração de raios-X.

Tabela 1: **Relação das amostras sintetizadas e suas respectivas fórmulas estequiométricas.**

Amostra	Fórmula estequiométrica
BCY	BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{2,9}
BCYNi	BaCe _{0,8} Y _{0,16} Ni _{0,04} O _{2,9}
BCZ(0,4)YNi	BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Y _{0,16} Ni _{0,04} O _{2,9}
BCZ(0,5)YNi	BaCe _{0,3} Zr _{0,5} Y _{0,16} Ni _{0,04} O _{2,9}
BCZ(0,6)YNi	BaCe _{0,2} Zr _{0,6} Y _{0,16} Ni _{0,04} O _{2,9}

Ensaio de estabilidade química: as amostras (pó resultante da calcinação a 1050 °C) foram submetidas a ensaios de estabilidade química frente atmosfera de CO₂, onde permaneceram sob o fluxo de gás por 3 horas a 600 °C.

Sinterização das amostras: o pó das diferentes amostras 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 queimadas em um forno Lindberg/Blue em atmosfera de ar, em temperatura de 1550 °C por 2 horas.

Técnicas de caracterização: as amostras foram analisadas por difração de raios-X, antes e depois dos ensaios de estabilidade química. O equipamento utilizado foi da marca Phillips, modelo X'Pert MPD, com anodo de cobre. A análise de

microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um equipamento da marca Phillips, modelo XL30. A densidade do material foi obtida utilizando o Princípio de Arquimedes. Para a 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 Kikinzoku Kogyo 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 foi utilizado um potenciostato/galvanostato com módulo de impedância, marca *Princeton Applied Researcher*, modelo Parstat 2263. A faixa de frequência utilizada foi de 1 MHz a 10 mHz, com amplitude de 50 mV. As medidas de EIE foram realizadas em atmosfera de ar na faixa de temperatura entre 400 °C a 900 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas das amostras BCY e BCYNi calcinadas a 1050 °C em atmosfera de ar e, após o teste de estabilidade química. O contato da amostra com o gás levou a sua degradação e a conseqüente formação de BaCO₃ e CeO₂.

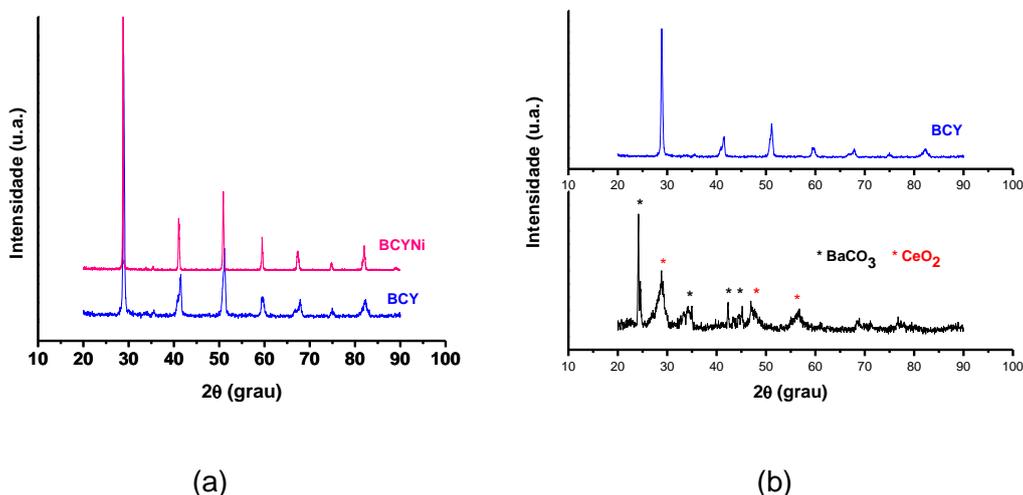


Figura 1: DRX das amostras (a) BCY e BCYNi calcinadas a 1050°C, (b) amostra BCY antes e depois de ser exposta a um fluxo contínuo de CO₂ por um período de 3 horas a 600°C.

Na Figura 2a estão apresentados os difratogramas de amostras contendo o elemento zircônio na composição. A incorporação de Zr na composição do BCY provocou um deslocamento dos picos 2θ para ângulos maiores e, quanto maior a quantidade de Zr maior foi o deslocamento. A razão para esse comportamento pode ser atribuído ao menor raio iônico do Zr^{4+} (0,72 Å) em comparação com o raio iônico do íon Ce^{4+} (0,87 Å) [7,14], o que resulta numa diminuição do volume da célula unitária da estrutura perovskita.

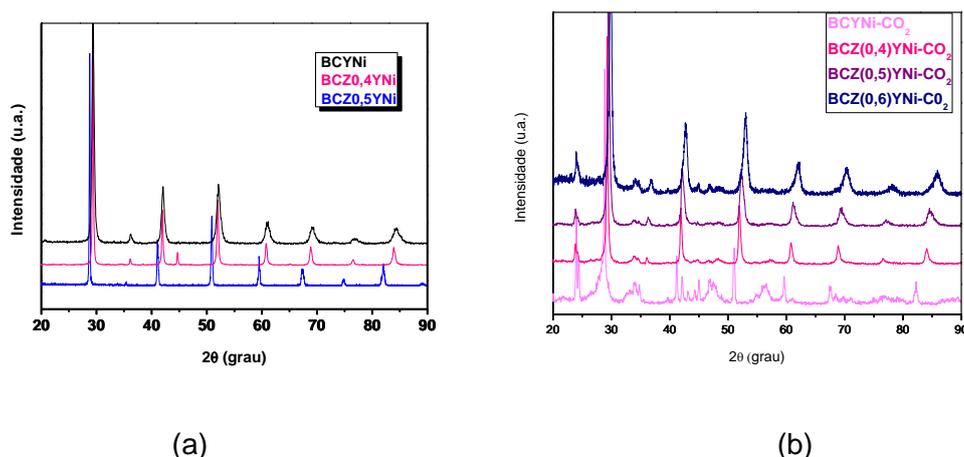
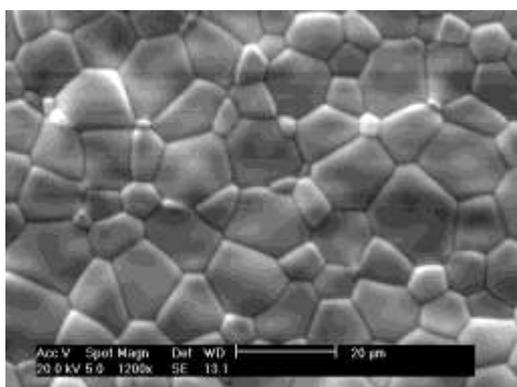


Figura 2: DRX das amostras BCYNi, BCZ(0,4)YNi e BCZ(0,5)YNi (a) calcinadas a 1050°C, (b) após serem submetidos a um fluxo contínuo de CO₂ por 3 horas a 600°C.

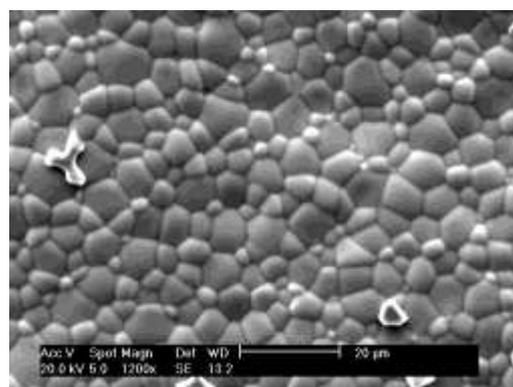
Na Figura 2b estão apresentados os difratogramas das amostras com diferentes concentrações de Zr na composição: BCYNi, BCZ0,4YNi, BCZ0,5YNi e BCZ0,6YNi, após permanecerem em contato com um fluxo contínuo de CO₂. A análise confirmou o aumento da estabilidade química da amostra com o aumento da quantidade de Zr na composição. Os picos referentes ao BaCO₃ tiveram suas intensidades diminuídas e os picos correspondentes ao CeO₂ não apareceram nos difratogramas das amostras com Zr. Entretanto, ainda surgiram alguns picos espúrios no difratograma. Estudos prévios com BCZGN, onde G representa o íon gadolínio, mostram que uma composição onde Ce e Zr contém a mesma concentração em mol (Ce_{0,4}Zr_{0,4}), é suficiente para estabilização química do composto em atmosfera de CO₂, não apresentando nenhum pico adicional em relação a composição BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-δ} [15]. Diferentemente de composições

contendo o íon Gd^{3+} , as composições do presente trabalho contendo íon Y^{3+} ainda apresentam comportamento de instabilidade frente à atmosfera de CO_2 .

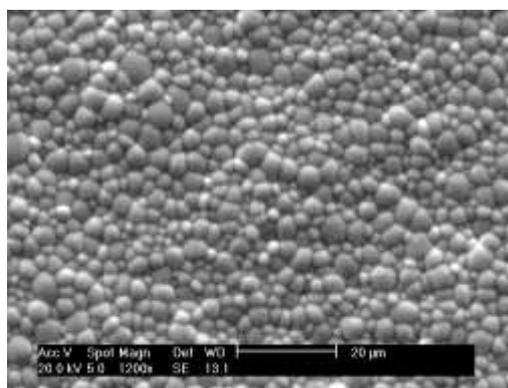
Na Figura 3 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, de concentrações de Zr nas composições. A sinterização da amostra é confirmada pela presença de grãos e contornos de grãos na superfície. Os grãos das amostras BCZ(0,4)YNi e BCZ(0,5)YNi são, na sua maioria, polígonos. Por outro lado, a amostra BCZ(0,6)YNi apresenta grãos mais arredondados. A distribuição dos grãos não é homogênea nas amostras, e essa é uma característica de zirconatos de bário dopados com ítria [16]. De acordo com as imagens, as amostras encontram-se sinterizadas e não apresentam poros na superfície, um indicativo de que a amostra também apresenta boa densificação. As micrografias indicam que a quantidade de Zr pode ser um fator determinante para o controle de tamanho do grão, uma vez que o aumento na quantidade de Zr leva a uma diminuição no tamanho do grão, corroborando com resultados similares encontrados na literatura [14].



(a)



(b)



(c)

Figura 3: **Imagens de microscopia eletrônica de varredura - MEV das amostras (a) BCZ(0,4)YNi, (b) BCZ(0,5)YNi e (c) BCZ(0,6)YNi sinterizadas a 1550°C por 2 horas.**

As densidades das amostras determinadas utilizando o princípio de Arquimedes encontram-se na Tabela 2. De acordo com os resultados é possível observar a diminuição da densidade das amostras com o aumento da quantidade de zircônio, o que já era esperado pois os compostos com zirconatos são de difícil densificação.

Tabela 2: Densidade obtida através do método de Arquimedes para as amostras sinterizadas a 1550°C.

Amostra	Densidade (g/cm³)
BCZ(0,4)YNi	6,1926
BCZ(0,5)YNi	6,0989
BCZ(0,6)YNi	5,9766

Nas Figuras 4 a 6 estão apresentados os resultados das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica realizadas em amostras com diferentes concentrações de Zr apresentadas na Tabela 2. As medidas foram realizadas em atmosfera de ar na faixa de temperatura entre 400 °C a 900 °C. As representações gráficas apresentadas nas Figuras 4 a 6 são conhecidas como Diagramas de Nyquist. Cada figura de EIS foi dividida em duas faixas de temperaturas, uma vez que para temperaturas menores as impedâncias observadas são bem elevadas e, colocar todas as curvas num mesmo gráfico dificultaria a visualização de todas as curvas. Ainda, por questões didáticas, para a mesma faixa de temperatura, os diagramas foram apresentados na mesma escala para facilitar a visualização da evolução dos diagramas de Nyquist para as distintas composições. De modo geral, pode-se observar que com o aumento da concentração do elemento Zr na composição do cerato de bário, maior a resistência à polarização da amostra. Esse resultado está em concordância com o fato de que o zirconato de bário possui maior resistividade em comparação com o cerato. Neste sentido, na medida em que se diminui a concentração do elemento Ce na composição, pelo aumento da concentração do elemento Zr, a composição vai em direção ao zirconato de bário.

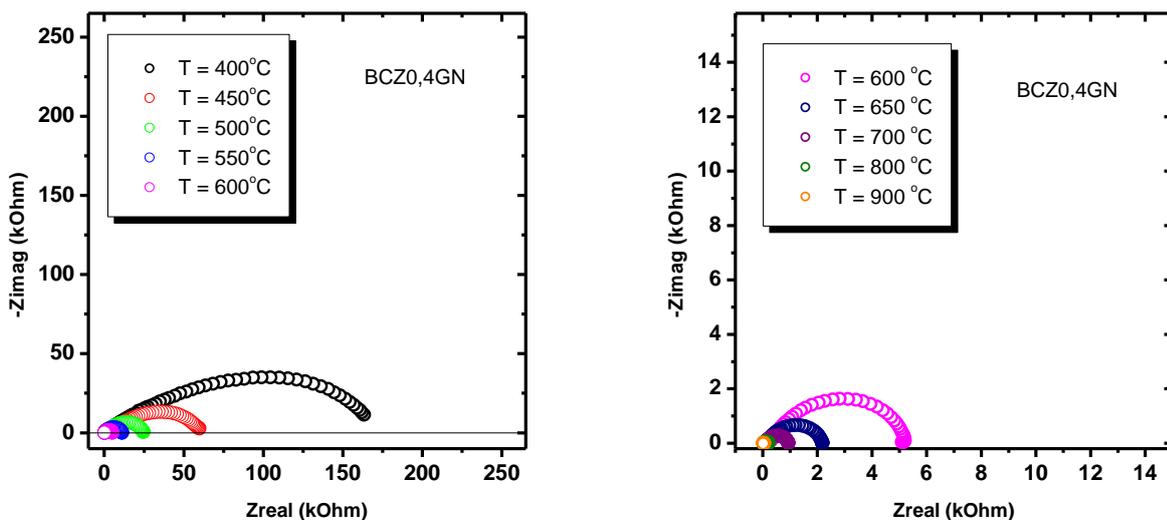


Figura 4: Espectroscopia de impedância eletroquímica da composição BCZ(0,4)YN, na faixa de temperatura entre 400°C e 600°C, figura a esquerda e entre 600°C e 900°C, figura a direita.

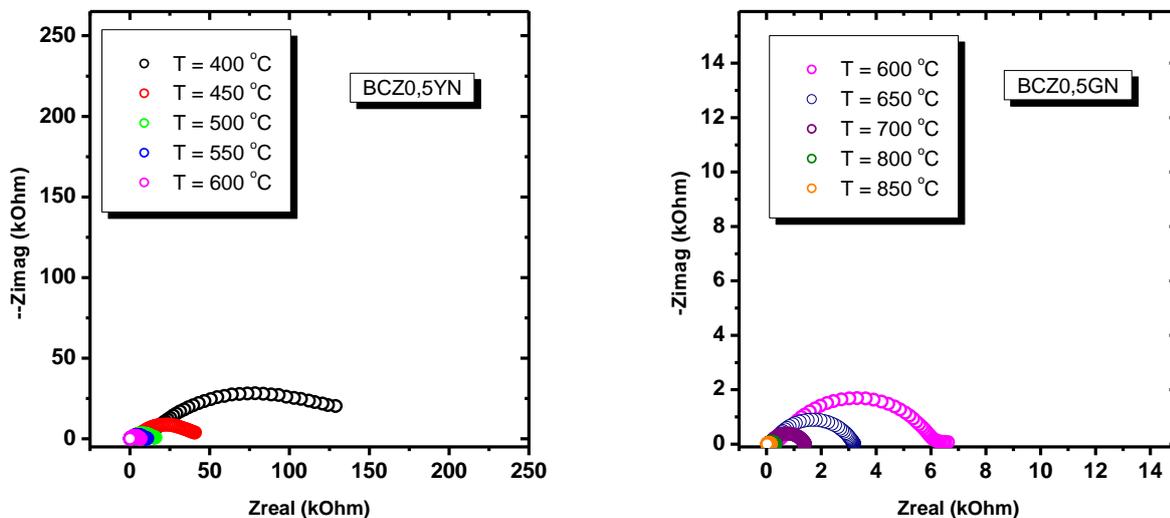


Figura 5: Espectroscopia de impedância eletroquímica da composição BCZ(0,5)YN, na faixa de temperatura entre 400°C e 600°C, figura a esquerda e entre 600°C e 900°C, figura a direita.

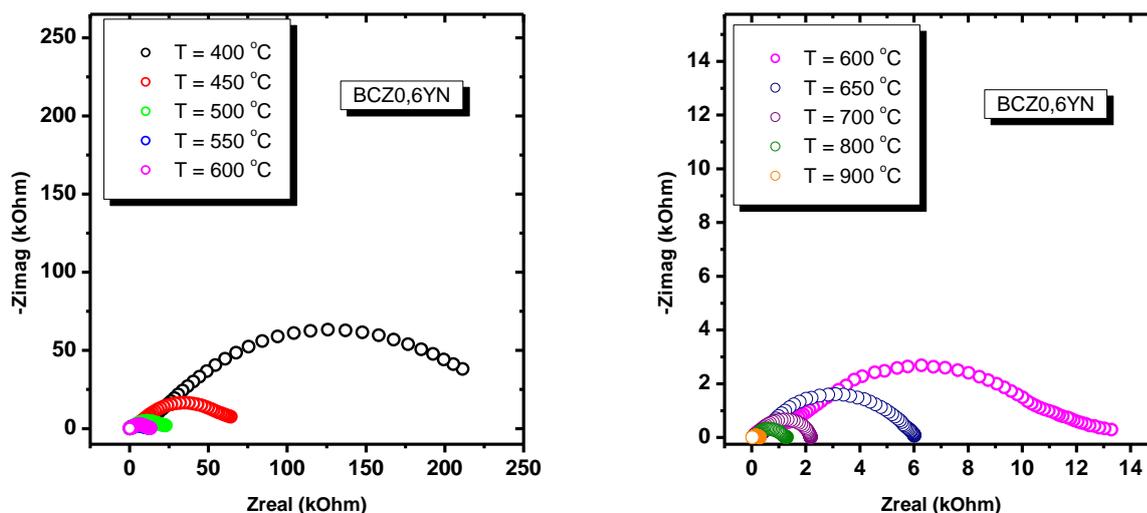


Figura 6: Espectroscopia de impedância eletroquímica da composição BCZ(0,6)YN, na faixa de temperatura entre 400°C e 600°C, figura a esquerda e entre 600°C e 900°C, figura a direita.

Para determinar a condutividade das distintas composições na faixa de temperatura estudada, foram utilizados os valores das resistências extraídos dos diagramas de Nyquist no ponto em que os semi-círculos de impedância interceptam o eixo real na região de altas frequências (lado esquerdo do diagrama). As resistências obtidas dos espectros de impedância representam a resistência total. Esse procedimento foi adotado pelo motivo de que para altas temperaturas se produz efeitos indutivos durante a medida e como consequência, o não aparecimento do semi-círculo relativo a impedância do grão. É fato de que para altas temperaturas, a indutância pode deformar os semi-círculos de impedância, fazendo com que o valor da resistência obtido seja afetado, entretanto, uma estimativa do valor da resistência pode ser obtida sem significar grandes desvios. A partir destas resistências, obtidas dos diagramas de impedância, e das dimensões da amostra (área da sessão e espessura), foi possível calcular a resistividade das distintas composições nas temperaturas estudadas, conforme a equação 1:

$$\rho = R \times \frac{S}{l} \quad [1]$$

onde S é a área da sessão e l a espessura da amostra. A condutividade foi determinada de acordo com a equação 2. Os resultados estão na Tabela 3.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [2]$$

Observando os dados da Tabela 3, pode-se observar que, com o aumento da temperatura de trabalho diminui a resistência do material, aumentando conseqüentemente a sua condutividade. Este fenômeno acontece devido ao aumento do número de defeitos presentes na amostra gerados pela agitação térmica resultante da elevação da temperatura, que se traduz numa maior mobilidade dos íons dentro no eletrólito.

Tabela 3: Valores de condutividade obtidos das composições BCZ(0,4)YNi, BCZ(0,5)YNi e BCZ(0,6)YNi, sinterizadas a 1550 °C por 2 horas.

T (°C)	BCZ(0,4)YNi		BCZ(0,5)YNi		BCZ(0,6)YNi	
	Resistência (Ω)	Condutividade (mScm ⁻¹)	Resistência (Ω)	Condutividade (mScm ⁻¹)	Resistência (Ω)	Condutividade (mScm ⁻¹)
400	282	0,43	511	0,30	367	0,20
450	178	0,69	396	0,39	256	0,29
500	148	0,83	265	0,58	188	0,39
550	115	1,07	182	0,85	130	0,56
600	82	1,49	122	1,27	118	0,62
650	66	1,86	85	1,82	85	0,86
700	56	2,19	61	2,53	66	1,11
800	32	3,85	36	4,29	45	1,63
900	17	8,77	22	7,02	30	2,44

CONCLUSÕES

A adição de zircônia no cerato de bário dopado com ítria melhora a estabilidade química em atmosfera de CO₂. Um maior teor de Zr na composição prejudica o processo de densificação. O elemento níquel se mostrou um bom aditivo para melhorar o processo de densificação de amostras contendo Zr na composição.

A partir dos resultados observou-se que a introdução de Zr no sítio do Ce, leva ao aumento da resistência do material e que aumenta com o maior teor de Zr na composição. Sem o elemento Zr em sua composição, os ceratos são excelentes condutores protônicos, mas apresentam baixa estabilidade química frente a atmosfera de CO₂. Incorporando Zr em sua composição, numa mistura entre cerato e zirconato e bário, a condutividade protônica é reduzida, mas por outro lado, melhora na estabilidade química. Ou seja, existe uma relação de compromisso entre a condutividade e a estabilidade química nos ceratos de bário. Mais estudos são necessários para buscar um ponto de ótimo nesta relação.

Referencias Bibliográficas

- [1] Yamamoto, Osamu. **Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects**. Electrochemical Acta, v.45, p. 2423-2435, 2000.
- [2] Fergus, J. W. **Electrolytes for solid oxide fuel cells**. Journal of Power Sources, v. 162, p. 30-40, 2006.
- [3] Minh, N. Q. **Solid oxide fuel cell technology-features and applications**. Solid State Ionics, v. 174, p. 271-277, 2004.
- [4] Matsumoto, H.; Kawasaki, Y.; Ito, N.; Enoki, M.; Ishihara, T. **Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants**. Electrochemical and Solid-State Letters, v. 10(4), p. B77-B80, 2007.
- [5] Gorbova, E. et al. **Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO₃**. Journal of Powder Sources, v.181, p. 207-213, 2008.
- [6] Gorbova, E.; Maragou, V.; Medvedec, D.; Demin, A.; Tsiakaras, P. **Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate**. Journal of Powder Sources, v.181, p. 292-296, 2008.
- [7] Ruy, K. H.; Haile, S. M. **Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃ – BaZrO₃ solid solutions**. Solid State Ionics, v. 125, p. 355-367, 1999.
- [8] Haile, S. M.; Campbell, J.; West, D. L. **The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerates**. Journal of Materials Research, v. 13, p. 1576-1595, 1998.
- [9] Kikuchi, J.; Koga, S.; Kishi, K.; Satio M.; Kuwano, J. **Ionic conductivity in lanthanoid ion-doped BaCeLnO₃ electrolytes**. Solid State Ionics, v. 179, p. 1413-1416, 2008.
- [10] Katahira, K.; Iwahara, H. et al. **Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃**. Solid State Ionics, v. 138, p. 91-98, 2000.
- [11] Zhong, Z. **Stability and conductivity study of the BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{2,9} systems**. Solid State Ionics, v. 178, p. 213-220, 2007.

[12] Ricote, S.; Bonanos, N. et al. **Conductivity, transport number measurements and hydration thermodynamics of $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{(0.1-\xi)}\text{Ni}_{\xi}\text{O}_{(3-\xi)}$** . Solid State Ionics, v. 185, p. 11-17, 2011.

[13] Gorbova, E. et al. **Influence of Cu on the properties of gadolinium-doped barium cerate**. Journal of Powder Sources, v. 181, p. 292-296, 2008.

[14] Fabbri, E. et al. **Tailoring the chemical stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs)**. Solid State Ionics, v. 179, p. 558-564, 2008.

[15] 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.

[16] Fabbri, E.; D'Epifanio, A.; Bartolomeo, E. Di.; Licoccia, S.; Traversa, E. **Tailoring the chemical stability for intermediate temperature solid oxide full cells (IT-SOFCs)**. Solid State Ionics, p. 558-564, 2008.

ABSTRACT

In this work the effect of Zr and Ni addition on the chemical stability and electrical conductivity of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{(3-\delta)}$ was studied. Different doping levels with Zr showed the increase the sample chemical stability in $\text{CO}_{2(g)}$. The Ni addition resulted in densification and sintering samples at 1300°C for 2 hours. The conductivity of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{(3-\delta)}$ with different doping levels with Zr was investigate at temperature between 400 °C and 900 °C, using the electrochemical impedance spectroscopy technique. The compounds with most amount Zr exhibit less conductivity.

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