

Efeito da adição de zircônia na estabilidade química do BICUVOX.10 em atmosfera de H₂

R. H. Piva^{1*}, D.H. Piva², M.R. Morelli¹

¹Universidade Federal de São Carlos, PPG-CEM, São Carlos, SP, Brasil

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGE3M, Porto Alegre, RS, Brasil

* rogerh.piva@gmail.com

RESUMO

Partículas de zircônia foram dispersas em uma matriz de Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35} com objetivo de melhorar a estabilidade química das cerâmicas BICUVOX.10 em atmosferas redutoras. Ensaios de estabilidade química foram realizados com pressões de hidrogênio de 14,8 e 19,7 atm a 150, 225 e 300 °C por 12 h. Por MEV e DRX nós observamos que a decomposição ocorre apenas em pressões de H₂ de 19,7 atm a 300 °C, mesmo com adição de zircônia. Sem adição de zircônia, a microestrutura após decomposição é composta de esferas derivadas do Bi metálico expelido através dos contornos de grão. No compósito, além de esferas, uma microestrutura com fibras de Bi foi observada devido à constrição causada pela localização preferencial de zircônia nos contornos de grão da matriz. Portanto, partículas de zircônia em uma matriz de BICUVOX.10 não é suficiente para evitar a decomposição da fase Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35} em atmosfera redutora.

Palavras-chave: condutores iônicos, compósitos, hidrogênio, BICUVOX.10

INTRODUÇÃO

O vanadato de bismuto dopado com 0,1 mol de Cu (BICUVOX.10) é constituído de camadas alternadas entre unidades [Bi₂O₂]_nⁿ²⁺, na qual os íons de Bi³⁺ estão em coordenação tetraédrica e, camadas perovskitas de [V_{0.9}Cu_{0.1}O_{3.35-δ}]_nⁿ²⁻ com elevada concentração de vacâncias aniônicas⁽¹⁻²⁾. O polimorfo tetragonal de alta temperatura (γ) estabilizado pela dopagem com Cu exhibe camadas de vanadato altamente desordenadas. Este aspecto é responsável pela σ de 0,1 S.cm⁻¹ a 600 °C, valor duas ordens de grandeza maior que outros condutores de O^{2-(3,4)}. No entanto, suas aplicações são restritas devido sua fácil decomposição

em atmosferas redutoras. Este eletrólito sofre rápida decomposição quando exposto diretamente à atmosfera de H_2 no lado do anodo em SOFC^(5,6). Além do mais, T. Iharada et al.⁽⁷⁾ demonstrou que o uso do BICUVOX.10 como sensor potenciométrico de O^{2-} é limitado pelo fato do elevado número de transporte eletrônico em baixas $p(O_2)$.

A decomposição do vanadato de bismuto tem sido investigada por vários autores. S. Patoux et al.⁽⁵⁾ induziu a redução de V^{5+} para V^{4+} no composto base $Bi_4V_2O_{11}$ através da dopagem com Li e exposição a Zr metálico e H_2 . Eles observaram que o $Bi_4V_2O_{11}$ sofre redução de $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ formando $Bi_4V_2O_{10,66}$, com uma razão molar de $V^{4+}:V^{5+}$ igual à 1:2. Este processo de redução foi interpretado como progressiva formação da sólida solução $Bi_2V^{5+}_{1-x}V^{4+}_xO_z$ com limite de x até 0,33. Posterior redução além do limite de 0,33 leva a decomposição em Bi e V_3O_7 ^(5,8). Estudos de voltametria em ar no BICUVOX.10 feitos por M. Guillodo et al.⁽⁹⁾, indicaram que a redução do V^{5+} até V^{3+} são processos reversíveis. No entanto, polarizações menores que -375 mV resultaram em decomposição.

Antes que a decomposição do BICUVOX.10 ocorra, um aumento na condutividade elétrica total tem sido descrito. Sólidas evidências atribuem este aumento a contribuição de e^- originados da redução de parte dos íons $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ ^(7,10). M.V. Morozova et al.⁽¹¹⁾ reportou que o número de transporte iônico para o BICUVOX.10 em temperaturas entre 507 e 640 °C ao ar é de $\sim 0,99$ ⁽¹¹⁾. De modo similar, M. Guillodo et al.⁽¹²⁾ não encontrou significativa alteração da condutividade sob $p(O_2)$ de 0,20 atm a $T < 650$ °C, com número de transporte eletrônico menor que 0,01. Nestes dois casos a desprezível contribuição de e^- na condutividade foi atribuída a não modificação dos estados de oxidação Bi^{3+} , V^{5+} e Cu^{2+} no $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$. No entanto, como reportado por V.N. Tikhonovich et al.⁽¹³⁾, o aumento de temperatura para 700 °C por 48 h já é suficiente para reduzir a estabilidade do $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ para $p(O_2)$ de 3×10^{-4} atm. A.A. Yaremchenko et al.^(14,15) propõe que o $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$ é um condutor puramente iônico apenas em $p(O_2)$ acima de 0,1 atm (635 °C). Assim, pressões $p(O_2) < 0,1$ atm levam a um aumento na contribuição de e^- , deixando este material inapropriado como eletrólito para SOFC ou como sensor de O^{2-} potenciométrico.

As alternativas não bem sucedidas de aumentado da estabilidade química do BICUVOX.10 estão apenas centradas na substituição dos íons V^{5+} por outros íons pentavalentes mais estáveis. Além do mais, pouca atenção tem sido dada sobre os

aspectos microestruturais na decomposição destas cerâmicas. Baseados na necessidade de melhoria da estabilidade do BICUVOX.10 em baixas $p(\text{O}_2)$, neste trabalho nós avaliamos o efeito da adição do composto quimicamente estável ZrO_2 sobre a decomposição do BICUVOX.10 em atmosfera de H_2 . Também, analisamos a decomposição destes compósitos sob elevadas pressões de H_2 com objetivo de propor uma melhor compreensão do fenômeno no ponto de vista microestrutural.

EXPERIMENTAL

A fase $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ foi sintetizada por fusão de óxidos precursores⁽¹⁶⁾ usando quantidades estequiométricas de Bi_2O_3 (98.0%, Vetec), V_2O_5 (99.5%, Vetec) e CuO (99.8%, Mallinckrodt). Zircônia estabilizada com 3%mol de Y_2O_3 (3Y-TZP, Tosoh Corp.) foi selecionado por ser quimicamente estável em uma ampla faixa de atmosferas^(17,18). Além do mais, o polimorfo tetragonal foi preferido por apresentar menor resistividade que a fase cúbica em baixas temperaturas^(19,20). 26 %p. de 3Y-TZP foi adicionada por levar a melhorias nas propriedades do BICUVOX.10⁽²¹⁾. A temperatura de sinterização foi de 750 e 780 °C por 2 h para o BICUVOX.10 e o compósito com 26 %p. 3Y-TZP, respectivamente.

A avaliação da estabilidade química das amostras foi feita por meio da exposição das amostras numa atmosfera redutora rica em H_2 a 150, 225 e 300 °C, sob pressão de 14,8 e 19,7 atm durante um período de 12 h. Após o teste de exposição em hidrogênio, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e submetidos a técnicas de caracterização microestrutural. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um microscópio FEI Inspect S 50 equipado com EDS. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram feitas em um equipamento VeeCo/Bruker NanoScope V multimode 8. As fases foram determinadas por difração de raios X (DRX, Siemens modelo D5005) com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, 2θ de 20 a 80° e passo de 0.02°.

RESULTADOS

Imagens de MEV e AFM para o BICUVOX.10 e o compósito antes dos testes em atmosfera de H_2 são exibidas na Fig. 1. Sem adição de zircônia, Fig. 1 (a), pode ser visto uma microestrutura composta por grãos grandes, característico da elevada mobilidade dos contornos de grãos. Por outro lado, na Fig. 1 (b), a adição de 26 %p. 3Y-TZP leva à localização preferencial das partículas de zircônia ao longo dos

contornos de grão na matriz de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$. Além do mais, o tamanho médio de grãos de $8.0\ \mu\text{m}$ sem adição de zircônia é reduzido para $2.0\ \mu\text{m}$ para o compósito. Estas diferenças podem ser vistas nas imagens de AFM. Enquanto para o BICUVOX.10, Fig. 1 (c), a microestrutura é composta por grãos grandes com contornos bem definidos, a elevada concentração de zircônia, Fig. 1 (d), leva a uma microestrutura de topografia irregular com contornos de grãos não bem definidos.

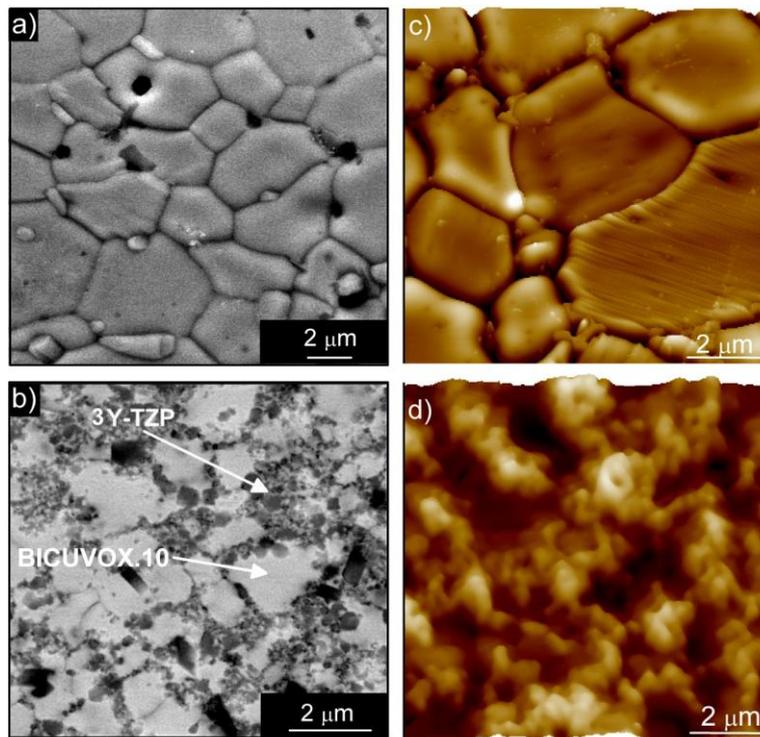


Figura 1: Imagens de MEV (a) e AFM (c) do BICUVOX.10 antes da exposição em atmosfera de H_2 . Nas imagens (b) e (d) são exibidas a microestrutura do compósito por MEV e AFM, respectivamente, antes da exposição em atmosfera de H_2 .

Inicialmente, a fase $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ foi exposta a condições de 150 e $225\ ^\circ\text{C}$ sobre pressões de H_2 de $14,8$ e $19,7\ \text{atm}$ por $12\ \text{h}$. Por imagens de SEM e por DRX (não exibidos), nós não observamos nenhuma alteração microestrutural no BICUVOX.10 ou compósito expostos nestas condições. Também, por DRX as fases observadas foram às mesmas antes e após os testes nestas condições. Portanto, a fase $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ tanto no BICUVOX.10 como no compósito não sofre decomposição até pressões de H_2 de $19,7\ \text{atm}$ a $225\ ^\circ\text{C}$ por $12\ \text{h}$ de exposição.

Um aumento na temperatura de $75\ ^\circ\text{C}$ foi suficiente para induzir consideráveis modificações microestruturais. Na Fig. 2 são exibidas micrografias do BICUVOX.10 exposto em atmosfera de H_2 de $19,7\ \text{atm}$ a $300\ ^\circ\text{C}$ por $12\ \text{h}$. A principal característica

desta microestrutura é a formação de esferas com diâmetro médio que variam entre 10 a mais de 100 μm . Análises químicas por EDS (1, 2 e 3) sobre as esferas exibidas na Fig. 2 (a) indicam que elas são formadas majoritariamente por bismuto. Ampliando a imagem de uma destas esferas na Fig. 2 (b) é possível observar que a formação destas esferas deixam regiões vizinhas com contornos de grão destruídos, fazendo com que os grãos sejam separados por grandes espaços.

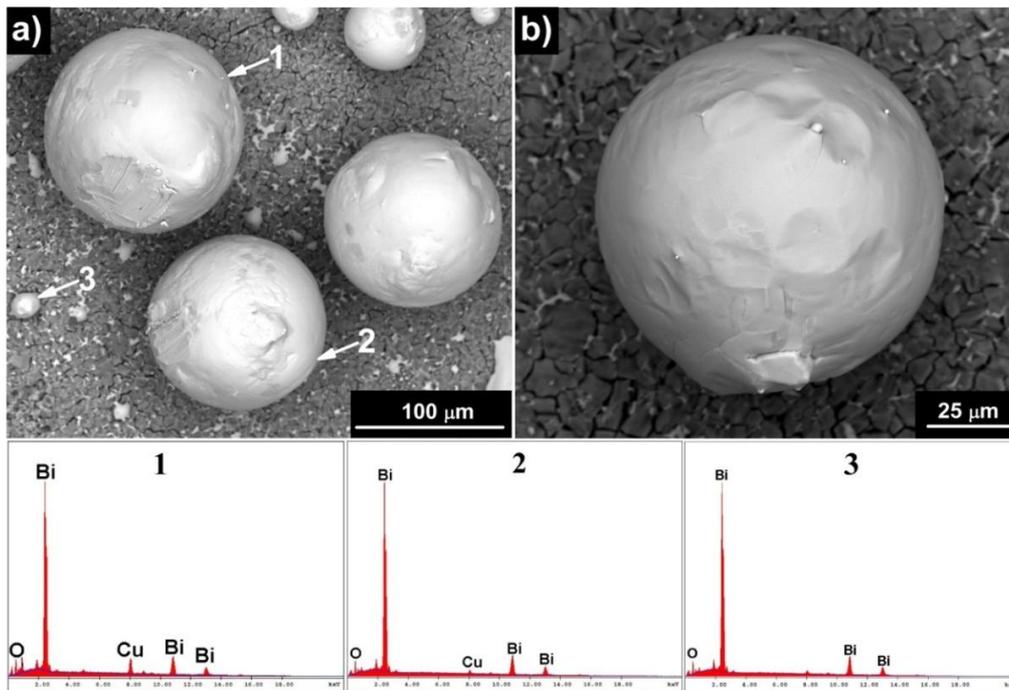


Figura 2: Micrografias (BSE) do BICUVOX.10 após exposição em atmosfera de H_2 (19,7 atm) a 300 °C por 12 horas. Em (a) é exibido às esferas de bismuto metálico com análises químicas por EDS. Na imagem (b) é mostrada uma micrografia ampliada da esfera. As regiões de contraste claro na imagem representam regiões de elevado teor de bismuto.

Melhor interpretação da microestrutura do BICUVOX.10 após decomposição pode ser obtida na Fig. 3 (a). Em alguns casos, o desaparecimento dos contornos de grão é elevado suficiente para dar lugar a uma extensa região vazia de separação entre os grãos, resultando em grãos deslocados e soltos. Por EDS, três regiões com distintas composições químicas foram observadas nesta microestrutura. Nos grãos foi encontrado elevada concentração dos elementos Bi, V e Cu, (A), além de que, a alta concentração de oxigênio detectado (38,46 %p.) sugere que estes elementos estejam em um estado oxidado. Outra região observada na Fig. 3 (a) é uma região de contraste claro (B). A análise por EDS indicou elevada concentração de Bi nesta

região, próxima à encontrada para as esferas exibidas na Fig. 2. A última região na microestrutura é exibida em uma ampliação. Esta região é caracterizada por uma microestrutura em camadas e a análise elementar (C) indicou concentração de V igual a 15,21 %p.

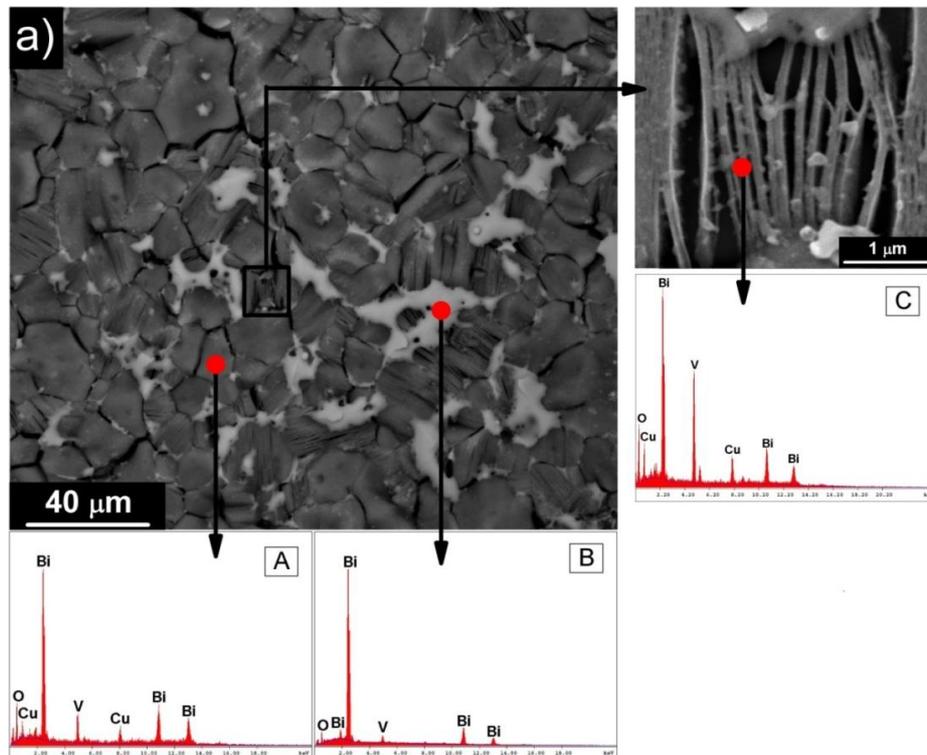


Figura 3: Micrografia do BICUVOX.10 (BSE) após exposição em atmosfera de H₂ (19,7 atm) a 300 °C por 12 horas. São exibidos os pontos referentes às análises por EDS.

Para o compósito, a microestrutura resultante após exposição em atmosfera de H₂ de 19,7 atm a 300 °C por 12 h é exibida na Fig. 4. Existe a formação de esferas similares às encontradas no BICUVOX.10, majoritariamente formadas por Bi, Fig. 4 (a) e (b). No entanto, a região vizinha as esferas de bismuto no compósito é marcadamente diferente à encontrada no BICUVOX.10. Considerando as imagens na Fig. 4 (c) e (d), ao lado das esferas foi observada uma região com um crescimento de fibras a partir da estrutura, com diâmetro médio ~2 μm.

Na Fig. 5 são exibidas as DRX antes e após testes de decomposição. No BICUVOX.10 antes da exposição em atmosfera de H₂, Fig. 5 (a), apenas foi detectada a fase tetragonal de alta temperatura γ -Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}. No entanto, após exposição, Fig. 5 (b), a decomposição resultou na formação de Bi metálico, Bi₂O₃ e V₃O₇. Para o compósito, a exposição em H₂, Fig. 5 (d), levou a formação de fases

também observadas no BICUVOX.10, além de ZrO_2 tetragonal e monoclinica. Porém, menor intensidades de emissão dos picos Bi metálico/ Bi_2O_3 no compósito.

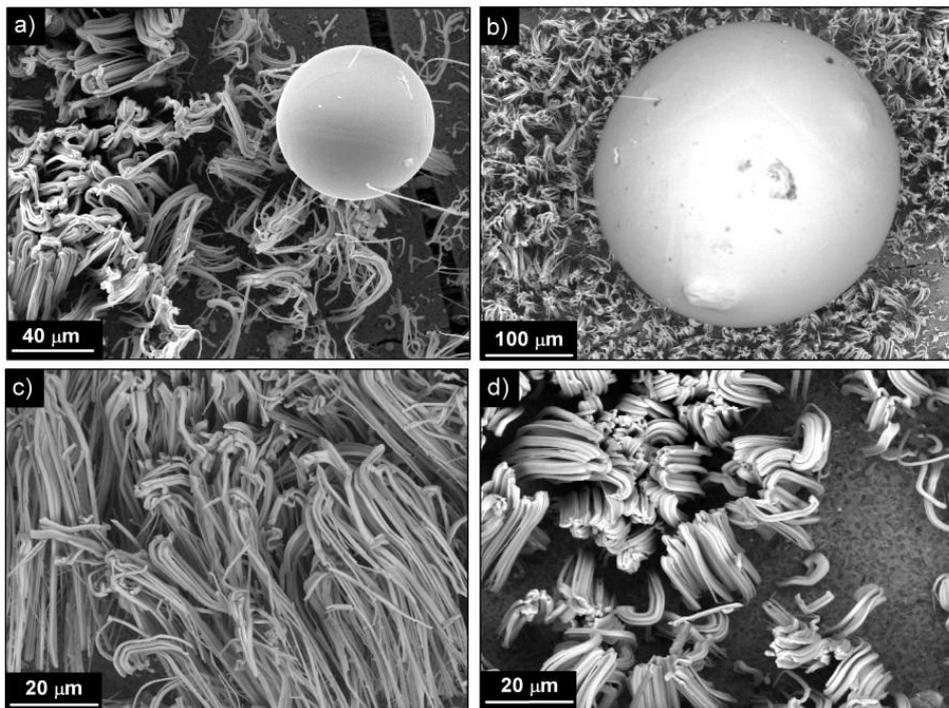


Figura 4: Micrografias do compósito após exposição em atmosfera de H_2 (19,7 atm) a 300 °C por 12 horas

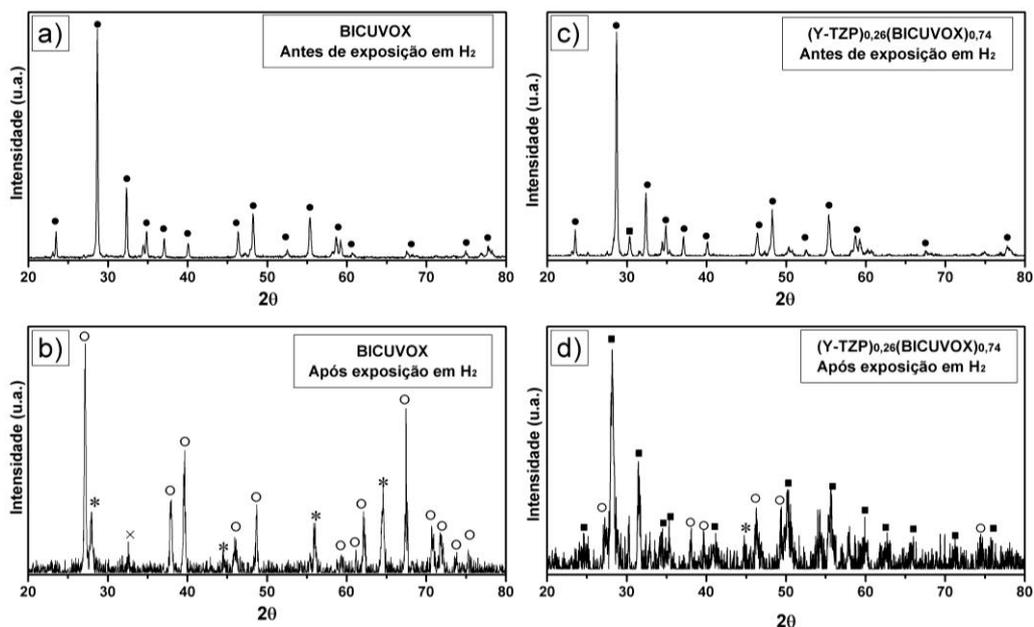


Figura 5: Difratomogramas de raios X para o BICUVOX.10 antes (a) e após (b); o compósito antes (c) e após (d), exposição em atmosfera de H_2 (19,7 atm) a 300 °C por 12 h. Os símbolos significam; (●) γ - $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}$, (○)-Bi metálico, (x)- Bi_2O_3 , (*)- V_3O_7 e (■) ZrO_2 .

DISCUSSÃO

A exposição em atmosfera de H_2 de 19,7 atm a 300 °C por 12 h resulta em decomposição no BICUVOX.10 e compósito. Esta temperatura é 100 °C menor que a observada para decomposição induzida por Zr metálico na pesquisa de Patoux et al.⁽⁵⁾.

Nenhuma pesquisa prévia propôs o que ocorre com o cobre durante a decomposição do $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}$. As análises químicas da Fig. 2 (a) exibiram elevada concentração de Cu nas esferas de bismuto, e, na Fig. 3 (b), regiões de alta concentração de Cu são as mesmas regiões onde foi detectado alta concentração de vanádio. Estas observações indicam duas vias para o Cu no processo de decomposição; uma na qual o CuO é completamente reduzido à Cu metálico e forma uma liga com o Bi, e outra, na qual o CuO ainda esteja como um cátion substitucional no óxido de vanádio remanescente.

Nossa avaliação da microestrutura de decomposição exibiu algumas características ainda não reportadas na decomposição da fase $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}$. As esferas formadas tanto no BICUVOX.10 como no compósito são constituídas de Bi. Estas esferas de Bi são resultado da produção de Bi metálico durante a decomposição. Como estas esferas são apenas observadas a 300 °C, no qual o Bi metálico formado está acima de sua temperatura de fusão⁽²²⁾, a existência das esferas é claramente relacionada à tensão superficial do Bi líquido exposto a atmosfera de H_2 . Para reduzir a contribuição da interface Bi/ H_2 na energia total do sistema, o Bi líquido adquiriu uma forma que minimize esta contribuição (formato esférico) onde a área interfacial do Bi/ H_2 é reduzida. Neste caso, a temperatura é um fator chave para decomposição. Nas condições testadas, a decomposição apenas ocorre em temperaturas superiores a de fusão do Bi, uma vez para uma mesma pressão de 19,7 atm a decomposição não foi observada a 225 °C. A variação na disponibilidade de bismuto durante a decomposição explica a amplitude de diâmetros das esferas. As maiores esferas são formadas quando a taxa de redução de Bi_2O_3 para Bi é máxima. Sendo que a escassez de Bi vai progressivamente levando a formação de esferas com diâmetros menores até que não haja mais condições para formação e o Bi remanescente fique nos contornos de grãos como visto na Fig. 3 (a).

Outra característica do Bi metálico foi à formação de fibras no compósito que não foram observadas no BICUVOX.10. Como visto na Fig. 1 (b), a microestrutura do compósito é constituída de partículas de zircônia nos contornos de grão da matriz de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$. Nós acreditamos que a formação destas fibras se deve primariamente pela presença destas partículas nos contornos de grão. Estas partículas causam uma constrição sobre os grãos da matriz e evitam o descolamento de grãos característicos na decomposição do BICUVOX.10 visto na Fig. 3 (a). Assim, o Bi líquido no interior da amostra não pode ser expelido pelos contornos de grãos. Em outras palavras, no estado líquido, a elevada pressão externa de 19,7 atm sobre o Bi metálico faz com que o Bi seja expelido da estrutura do compósito em forma de fibras pelos grãos. O diâmetro médio das fibras de $\sim 2 \mu\text{m}$ é idêntico ao tamanho médio de grãos do compósito, corroborando com a hipótese de que o Bi é expelido pela área dos grãos. Já a formação de fibras não ocorre no BICUVOX.10, pois não existe constrição nos grãos e o Bi metálico pode ser expelido da estrutura pelos grandes espaços vazios intergranulares formados durante a decomposição, como visto na Fig. 3 (a). Portanto, a presença de zircônia como uma fase quimicamente estável em compósitos de matriz de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ não introduz significativa estabilidade nas propriedades elétricas em relação ao observado para BICUVOX.10.

CONCLUSÕES

Zircônia foi utilizada como um componente de elevada estabilidade química no desenvolvimento de um condutor de íons de oxigênio compósito de matriz de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$. A avaliação comparativa da estabilidade sobre atmosfera de hidrogênio indicou que tanto o BICUVOX.10 como o compósito com 26 %p. 3Y-TZP não sofrem decomposição a 225 °C em pressões de 19.7 atm por 12 h. No entanto, nesta mesma pressão, a elevação na temperatura para 300 °C resulta em decomposição nos dois materiais. Os resultados indicam que a decomposição é acelerada se a temperatura estiver acima da de fusão do Bi metálico. Acima desta temperatura de fusão, a atmosfera redutora leva a formação de Bi. Este Bi líquido é expelido pela estrutura ao longo dos contornos de grãos e a alta tensão superficial experimentada sobre atmosfera de H_2 leva a formação das microesferas. No compósito, a presença de partículas de zircônia nos contornos de grão causa uma constrição sobre os grãos da matriz e evitam o descolamento dos grãos, ao passo

que o Bi é forçado a ser expelido pelos grãos formando fibras e microesferas. Assim, o uso de zircônia como um componente quimicamente estável não resulta em aumento na estabilidade química da fase $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$. Este fato implica que este compósito é ainda inapropriado para o uso como eletrólito em SOFC que operem com H_2 ou sensores potenciométricos para monitoramento em baixas $p(\text{O}_2)$. Porém, outros compostos e designs microestruturais podem ser usados na proteção do BICUVOX.10 contra decomposição, no entanto, é imprescindível que seja formada uma camada superficial densa para evitar a direta exposição com a atmosfera redutora.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem; FAPESP (nº 2013/14189-8), CNPq e CAPES pelo apoio financeiro para esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- (1) ABRAHAMS, I.; KROK, F. A model for the mechanism of low temperature ionic conduction in divalent-substituted γ -BIMEVOXes. *Solid State Ionics*, v.157, p.139-145, 2003.
- (2) TANINOUCI, Y. et al. Phase classification, electrical conductivity, and thermal stability of $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.95}\text{TM}_{0.05})\text{O}_{5.5+\delta}$ (TM: transition metal). *Solid State Ionics*, v.181, p. 1279-1286, 2010.
- (3) DYGAS, J.R. et al. Impedance study of BICUVOX ceramics. *Solid State Ionics*, v.70/71, p. 239-247, 1994.
- (4) ABRAHAM, F. et al. The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors, *Solid State Ionics*, v. 40/41, p.934-937, 1990.
- (5) PATOUX, S. et al. Lithium- and Proton-Driven Redox Reactions in BIMEVOX-Type Phases. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 500-507, 2001.
- (6) SHAO Z. et al. Evaluation of $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ -an aurivillius-type conducting oxide-as a cathode material for single-chamber solid-oxide fuel cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. v.7, 2010.
- (7) IHARADA, T. et al. Electrochemical characterization of BIMEVOX oxide-ion conductors. *Solid State Ionics*, v. 48, p. 257 – 265, 1991.

- (8) HUVC, M. et al. From $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ to $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$: the $\text{V}^{\text{V}}\text{-V}^{\text{IV}}$ transformation in the Aurivillius - type framework. *Journal of Materials Chemistry*, v. 6, p. 1339 – 1345, 1996.
- (9) GUILLODO, M. et al. Redox stability of BIMEVOX.10 materials (ME = Co, Cu). *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2809 – 2815, 2002.
- (10) ABRAHAMS, I. et al. Effects of preparation parameters on oxygen stoichiometry in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$. *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, p. 1213 – 1217, 1998.
- (11) MOROZOVA, M. V. et al. Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: synthesis, structure, and properties. *Solid State Ionics*, v. 192, p. 153 – 157, 2011.
- (12) GUILLODO, M. et al. Electrical properties of dense Me-doped bismuth vanadate (Me = Cu, Co) pO_2 -dependent conductivity determined by impedance spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 2331 – 2344, 2001.
- (13) TIKHONOVICH, V. N. et al. Oxygen nonstoichiometry of $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.5-\delta}$ solid electrolyte by coulometric titration technique. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3957 – 3964, 2002.
- (14) YAREMCHENKO et al. Structure and electronic conductivity of $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.5-\delta}$. *Materials Chemistry and Physics*, v. 77, p. 552 – 558, 2002.
- (15) YAREMCHENKO, A. A. KHARTON, V. V. NAUMOVICH, E. N. MARQUES, F. M. B. Physicochemical and transport properties of BICUVOX-Based ceramics. *Journal of Electroceraamics*, v. 4, n. 1, p. 233 – 242, 2000.
- (16) GHENO, S.M. et al. Analysis of influence of voltage on potential barrier on BiCuVOX and BiTiVOX ceramics, *Microsc. Microanal.*, v.19, p.688-692, 2013.
- (17) BROOK, R. T. Science and technology of zirconia, A.H. Heuer and L.W. Hobbs (eds.), American Ceramic Society, Columbus, OH, p. 272, 1981.
- (18) KHARTON, V. V. et al. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*, v. 174, p. 135 – 149, 2004.
- (19) WEPPNER W. Tetragonal zirconia polycrystals - a high performance solid oxygen ion conductor. *Solid State Ionics*, v. 52, p.15-21, (1992).
- (20) S.P.S. BADWAL, M. V. SWAIN. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$: electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains. *Journal of materials science letters*, v.4, p. 487-489, 1985.

(21) PIVA, R.H. Assessment of compatibility between BICUVOX and Y-TZP for obtaining composite oxygen ion conductors. Dsc Dissertation, Federal University of São Carlos, 2013.

(22) OJEBUOBOH, F. K. Bismuth-Production, properties, and applications. JOM, v. 44, n. 4, p. 46 – 49, 1992.

Zirconia addition to enhance chemical stability of BICUVOX.10 ionic conductor in H₂ atmosphere

ABSTRACT

Copper-substituted bismuth vanadate ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$) has oxygen ionic conductivity of $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ at 600 °C, value almost twice higher than any other solid electrolyte at this temperature, making it promising for appliance in solid oxide fuel cells (SOFC). However, its use is restricted due fast decomposition when exposed to reducing atmospheres at the anode side of SOFC. In this study, we used ZrO_2 as a protective compound in a $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ matrix attempting to prevent phase decomposition. Studies were performed in a chamber with H_2 atmosphere. It was observed that at 19.7atm (H_2) and 300 °C, phase decomposition occurs resulting in metallic Bi and V_3O_7 formation. Bismuth was expelled from the structure forming metallic spheres, but when ZrO_2 was present, considerable microstructural changes were observed. Therefore, even with the usage of dispersed ZrO_2 particles, decomposition takes place leaving the $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ still inappropriate for use within hydrogen atmospheres.

Keywords: ionic conductor, composite, hydrogen, BICUVOX.10