



SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEIS DE ÓXIDO SÓLIDO

BORGES, K. C. M.¹; GONÇALVES, R. F.²; RODRIGUES, M. H. M.²; SANTOS, M. R. C.²; CARRENO, N. L. V.³; MARQUES, A. P. A.⁴; JÚNIOR, M. G.².

¹Universidade Federal de Goiás

²Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, GO, Brasil

³Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec)

⁴UNIFESP-Universidade Federal de São Paulo

Palavras-chave: eletrólito sólido condutor protônico, precursores poliméricos, energia limpa

Resumo

Os materiais cerâmicos a base de zirconato de bário dopado com 8, 15 e 20 % em mol de ítrio ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos com calcinação em 700, 800 e 900°C por 2 horas. As nanopartículas foram analisadas por difração de raios X obtendo-se a estrutura cúbica do tipo perovskita. Pela equação de Scherrer calculou-se o tamanho médio dos cristalitos, sendo de 20,89; 18,30 e 15,17 nm para a dopagem com 8, 15 e 20 % em mol de ítrio, respectivamente. A sinterabilidade para o zirconato de bário dopado com 15% em mol de ítrio foi verificada por análise dilatométrica, Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV/FEG) e pelo método de Arquimedes. As amostras sinterizadas a 1600 °C por 4 horas apresentaram 56,8; 58,9 e 73,8% de densificação para 8, 15 e 20 % em mol de ítrio, respectivamente. A partir disso, verifica-se um aumento na sinterização com a inserção de maior concentração de dopante, sendo de grande importância para a aplicação em eletrólitos sólidos condutores protônicos utilizados em células a combustível.

SINTERING OF $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ CERAMICS FOR USE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

Keywords: proton conducting solid oxide, polymer precursors, clean energy

Abstract

Ceramic materials based on barium zirconate doped- yttrium with 8; 15 and 20 mol% ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$), were synthesized by the polymeric precursor method with calcination at 900 °C for 2 hours. The nanoparticles were analyzed by X-ray diffraction obtaining the cubic structure of the perovskite type. By the Scherrer equation the average crystallite size was calculated, being 20.89; 18.30 and 15.17 nm for doping with 8, 15 and 20 mol% of yttrium, respectively. The sinterability of the materials was verified by dilatometric analysis, scanning electron microscopy (SEM/FEG) and by the Archimedes method. Samples sintered at 1600 °C for 4 hours showed 56.8; 58.9 and 73.8% densification to 8, 15 and 20 mol% yttrium, respectively. From this, there is an increase in sintering with the insertion of higher dopant concentration, being of great importance for the application in proton conducting solid oxide fuel cells.

INTRODUÇÃO

A tecnologia das células a combustíveis é de grande importância para a geração de energia sustentável, sendo esta uma fonte de energia limpa para geração de energia elétrica (HA et al., 2013). Nesta célula a energia química é convertida em energia térmica e elétrica, através da combustão eletroquímica de um combustível, geralmente o hidrogênio (GIANLUCA et al., 2018; HAKIM et al., 2015; WACHSMAN et al., 2011).

A síntese de materiais com condução protônica contribui para a produção de eletrólitos sólidos condutores protônicos, bastante utilizados no funcionamento das células a combustíveis (BORGES et al., 2017; HAKIM et al., 2015).

O eletrólito é responsável pela condução dos íons de um eletrodo para outro, em que no eletrólito sólido condutor protônico ocorrerá somente a passagem de prótons H^+ , sendo este um condutor seletivo a íons H^+ , o qual também pode ser utilizado em bombas de separação de hidrogênio (XIE et al., 2017).

Os óxidos do tipo perovskita têm a fórmula geral ABO_3 , sendo A um cátion monovalente, divalente ou trivalente e B um cátion trivalente, tetravalente ou pentavalente. No caso do material em estudo, o cátion A será o bário (Ba^{2+}) e o B será o zircônio (Zr^{4+}), obtendo-se o $BaZrO_3$ (LE et al., 2013).

Com a dopagem do zirconato de bário com óxido de ítrio (BZYO) o cátion de Y^{3+} substitui parcialmente os sítios do Zr^{4+} , levando a produção de vacâncias de oxigênio na rede cristalina. A cada dois íons ítrio que entram na rede cristalina há a formação de uma vacância de oxigênio e, observa-se que a concentração de defeitos protônicos será proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio e, portanto proporcional a concentração de dopante (HAKIM et al., 2015; YAMAZAKI et al., 2013).

Com isso, a tendência é que quanto maior a concentração de dopante maior a condutividade, devido à maior formação de defeitos, porém essa condutividade atinge um limite, onde a condutividade protônica é prejudicada pela associação de defeitos (BORGES et al., 2018; PARK et al., 2012).

Para a produção do eletrólito sólido realiza-se a sinterização do material cerâmico, com o objetivo de

diminuir a energia total do sistema, com a redução da área superficial e aumento da resistência mecânica (GODINHO et al., 2013; LE et al., 2013). Como consequência, há a eliminação de espaços vazios presentes entre as partículas, acarretando a formação de um corpo rígido e denso, permitindo somente a condução protônica (prótons H^+) e impedindo a passagem do combustível pelo eletrólito sólido (GIANLUCA et al., 2018; HAN, HATADA, UDA et al., 2016).

A importância e o diferencial desta pesquisa serão a possibilidade da redução da temperatura e do tempo de síntese e sinterização do zirconato de bário dopado com ítrio, possibilitando a diminuição da temperatura de operação da célula (XIE et al., 2017; HAN, HATADA, UDA et al., 2016, WANG et al., 2013).

O presente trabalho teve como objetivo a síntese do BZYO (8, 15 e 20% em mol Y^{3+}) através do método dos precursores poliméricos, seguido de calcinação. A análise das propriedades estruturais e morfológicas com posterior sinterização, para o estudo da densificação do material.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese

Na síntese dos materiais pelo método dos precursores poliméricos foram preparadas soluções com diferentes quantidades de dopante (8, 15 e 20% em mol de íons ítrio em relação a íons zircônio) com a formação de $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (BZYO).

Neste processo, primeiramente, foi preparado o citrato de zircônio, onde esta solução foi realizada pela dissolução de n-propóxido de zircônio e ácido cítrico em água, com a relação estequiométrica de 3: 1 (em mol), respectivamente, em temperatura ambiente, sob agitação. Da mesma maneira, foram preparados o citrato de bário e o citrato de ítrio a partir do $Ba(NO_3)_2$ e Y_2O_3 , respectivamente. Entretanto, o Y_2O_3 foi solubilizado primeiramente em ácido nítrico.

As sínteses foram realizadas partindo do citrato de zircônio, onde este foi colocado sob agitação e temperatura de 40 °C, em seguida foi adicionado citrato de bário e citrato de ítrio.

Por último, foi acrescentado etilenoglicol na proporção em massa de 60% de ácido cítrico para 40% de etilenoglicol, elevando a temperatura para 90 °C para a eliminação de água, promovendo a reação de poliesterificação, formando a resina polimérica. Esta resina foi pré-calcinada, a 300 °C por 2 horas, no qual se obteve uma resina expandida denominada puff que foi desaglomerada com o auxílio de um almofariz e pistilo. Para a obtenção do material cristalino calcinou-se nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C por 2 horas.

Sinterização do BZYO

As amostras calcinadas de BZYO foram conformadas em formas cilíndricas (diâmetro = 9 mm, altura = 3 mm) e prensadas isostaticamente a 210 MPa, formando pastilhas denominadas de “pastilha à verde”. As densidades para as pastilhas à verde, foram encontradas através da densidade geométrica, calculada pela equação 1 e 2:

$$\rho = mv \quad (1)$$

$$v = \pi r^2 L \quad (2)$$

onde, ρ é a densidade da pastilha, m é a massa pesada, v é o volume da forma cilíndrica da pastilha, r o raio da pastilha e L é a espessura.

O estudo de sinterização foi realizado para a pastilha de BZYO - 15% em mol de ítrio, em um dilatômetro (Netzsch 402, Germany), aquecendo a mesma até 1600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Após isto, todas as pastilhas preparadas com os pós calcinados (BZYO- 8, 15 e 20% em mol de ítrio) foram sinterizadas a 1600 °C por 4 h em forno convencional (as taxas de aquecimento e resfriamento foram ajustadas para 5 °C min⁻¹). Utilizou-se o método da densidade de Arquimedes para a medida da densidade das amostras sinterizadas (BORGES et al., 2017).

Caracterização

Os materiais sintetizados em 700, 800 e 900 °C por 2 horas foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) (difratômetro Siemens D-5000, com radiação Cu K α e um monocromador de LiF 100) para a análise da formação da fase de interesse do BZYO com diferentes concentrações do dopante. O

tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer. As pastilhas sinterizadas também foram caracterizadas por difração de raios-X para a verificação da preservação da fase de interesse.

As morfologias das amostras foram analisadas em um equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura por efeito de campo (MEV/FEG) (Jeol, modelo JSM-6701F).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A identificação da fase cristalina do BZYO, após calcinação em 700, 800 e 900 °C foi realizada através da caracterização por DRX. A Figura 1A mostra os difratogramas para o BZYO com diferentes concentrações do dopante ítrio (8, 15 e 20% em mol) e temperaturas de calcinação.

Para o BZYO com 8 e 15% de dopante a temperatura de calcinação para a obtenção da fase cristalina foi de 900 °C por 2 horas, porém com a maior concentração de dopante a temperatura de obtenção da fase de interesse diminuiu para 800 °C por 2 horas, em decorrência do aumento da difusão das espécies (transporte de massa) com a diminuição da energia de ativação do sistema, privilegiando a formação de fase em uma temperatura inferior.

Para todas as composições foi obtida a estrutura cristalina cúbica do tipo perovskita, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 00-001-0803. A Figura 1B apresenta os difratogramas para o BZYO (8% Y³⁺) com diferentes temperaturas de calcinação, verificando-se que com temperaturas inferiores a 800 °C apareceram picos adicionais referentes ao BaCO₃, em que a decomposição do mesmo ocorre somente em temperaturas superiores a 800 °C. (MUCCILLO, MUCCILLO, KLEITZ et al., 2012).

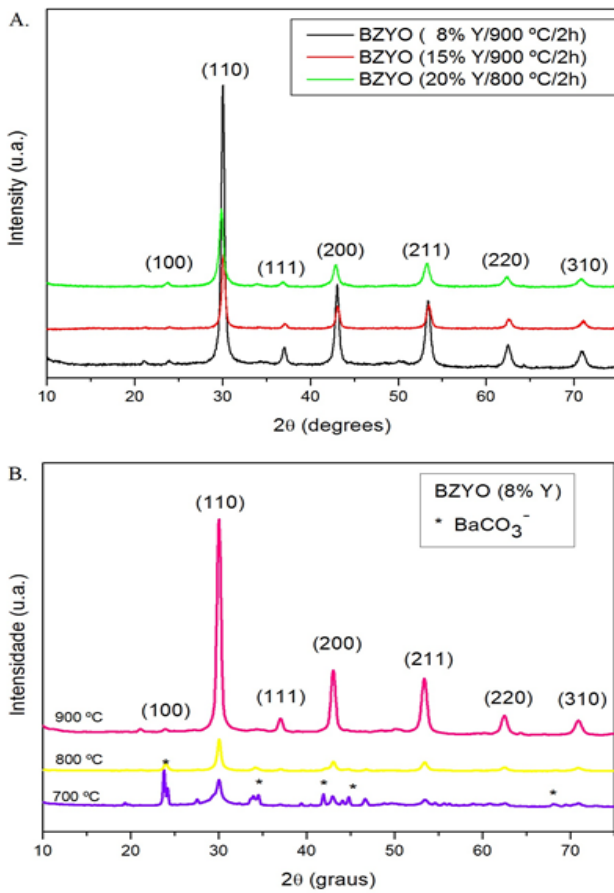


Figura 1. A. Difratomogramas do BZYO (8, 15 e 20% em mol Y^{3+}) B. Difratomogramas do BZYO (8% em mol Y^{3+}) com diferentes temperaturas de calcinação.

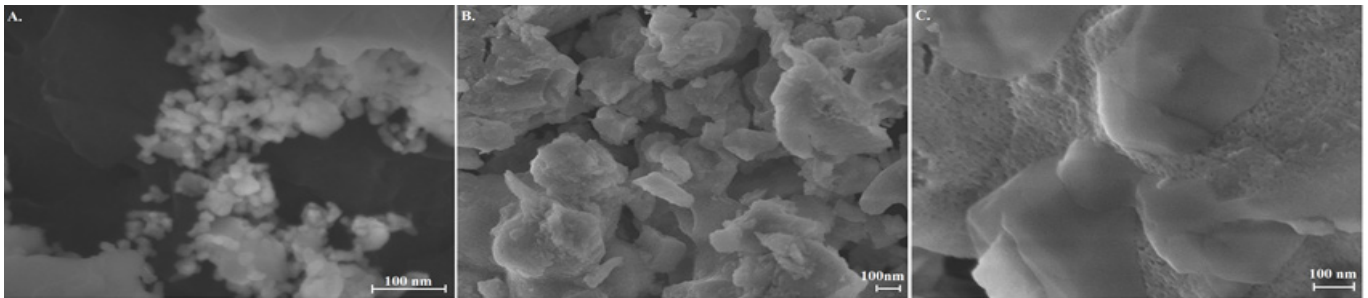


Figura 2. Imagens de MEV/FEG: A. BZYO - 8% Y^{3+} - 900°C/ 2h B. BZYO - 15% - 900 °C/ 2h Y^{3+} C. BZYO - 20% Y^{3+} - 800 °C/ 2h

Observa-se nas micrografias obtidas para o BZYO dopado com 8% em mol de Y^{3+} que o material apresenta morfologia do tipo esférica e em escala nanométrica, com tamanho de aproximadamente 20 nm, condizentes com os cálculos com base na equação de Scherrer.

Nota-se a presença de aglomerados que são característicos do tipo de síntese do material devido à alta temperatura de calcinação, próximas da temperatura de pré-sinterização do BZYO (verificado pela Análise Dilatométrica) (LE et al., 2013).

Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados pela equação de Scherrer, obtendo-se 20,89; 18,30; e 15,17 nm para o BZYO dopado com 8, 15 e 20% de Y^{3+} , respectivamente. Para 20% de dopagem houve uma redução de 100 °C na temperatura de calcinação, diminuindo a mesma para 800 °C.

A partir destes resultados, verifica-se que o BZYO dopado com a maior concentração de ítrio (20%) apresentou o menor tamanho de cristalito (15,17 nm). Isso ocorre devido à diminuição da temperatura de calcinação e pela substituição do Zr^{4+} pelo Y^{3+} . Sua entrada acarreta em um acúmulo de tensões provocando distorções na rede cristalina, a qual leva a diminuição do tamanho e a geração de defeitos pela formação de vacâncias (BORGES et al., 2017).

Esse comportamento é essencial para a aplicação destes nanomateriais como eletrólitos sólidos, pois a redução do tamanho do cristalito gera um consequente aumento na área superficial, que é a força motriz para a sinterização (GDULA-KASICA et al, 2012). A visualização da morfologia do BZYO e comprovação da natureza nanométrica foram realizadas por MEV/FEG, como mostradas na Figura 2.

A sinterabilidade das pastilhas BZYO (15% Y^{3+}) foram verificadas por análise dilatométrica analisando a temperatura de pré-sinterização (P1) e sinterização (P2), de acordo com a Figura 3. A elevação da temperatura acarreta na retração linear da pastilha à verde (com densidades de aproximadamente 56% em relação a densidade teórica), ocasionando a densificação, o que é de interesse para a aplicação como eletrólito sólido, pois permite a passagem somente de íons (MUCCILLO, MUCCILLO, KLEITZ et al., 2012).

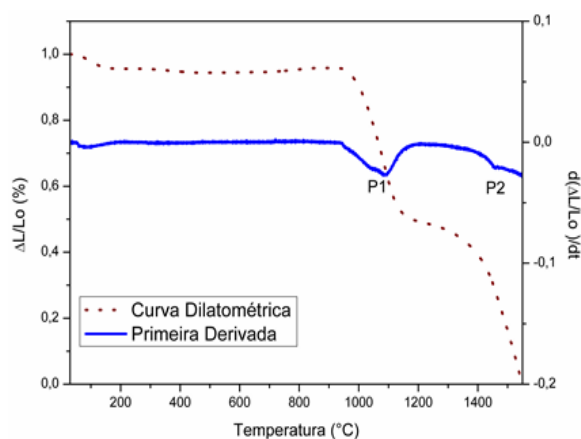


Figura 3. Curva de dilatação [ΔL/Lo] e derivada da curva de sinterização [d(ΔL/Lo)/dt] para a amostra do BZYO - 15% em mol de ítrio.

Foram visualizados dois pontos de sinterização na curva de dilatação, P1 e P2. O primeiro ponto (P1) é referente à temperatura de pré-sinterização em aproximadamente 1050 °C, com a densificação dos aglomerados presentes no material. (BORGES et al., 2017; GODINHO et al., 2013).

O segundo ponto (P2) se inicia em temperaturas de sinterização acima de 1550 °C, em que em P2 ocorrerá uma maior retração do material com a sinterização das partículas não aglomeradas. O ponto de inflexão não foi totalmente observado para P2, em decorrência do limite de temperatura do equipamento (1600 °C). A temperatura de sinterização utilizada foi de 1600 °C (limite do equipamento) por 4 horas, com taxa de 5 °C/min para a ocorrência da densificação e eliminação de poros residuais.

As pastilhas sinterizadas foram caracterizadas por DRX, para confirmar a conservação da fase de interesse ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ /BZYO). O difratograma de ambos os lados da pastilha de BZYO com 20% de dopante é mostrada na Figura 4, confirmando a preservação da estrutura cúbica do tipo perovskita.

O mesmo comportamento ocorreu para as demais composições de BZYO. Essa análise dos 2 lados da pastilha foi realizada para comprovar que não há perda de bário para o ambiente, sendo um dos problemas de estabilidade desse tipo de material (BORGES et al., 2018). A intensidade relativa dos picos (110) se encontra diferente conforme o lado da pastilha devido a alguma pequena irregularidade em algum dos lados ou pela forma em que a pastilha foi inserida no porta-

amostra.

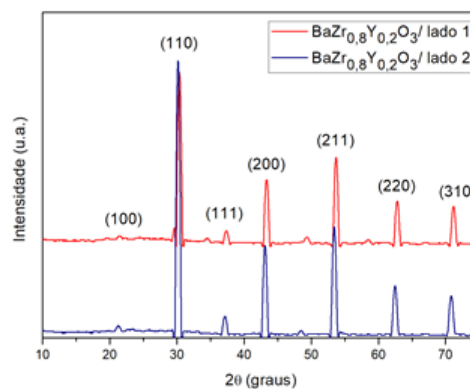


Figura 4. Difratograma da pastilha sinterizada de BZYO (20% Y³⁺)

O As pastilhas sinterizadas de BZYO foram analisadas por MEV/FEG, com a finalidade de visualizar a densificação do material (Figura 5).

A Figura 5A (BZYO - 8% Y³⁺) mostra a formação dos “pescoços”, ou seja, início da junção das nanopartículas através da densificação/transporte de massa. Porém é visualizada a presença de uma grande parcela de poros no material, sendo necessário um maior tempo ou elevação da temperatura durante o processo de sinterização para que ocorra a substituição da interface material/poro para a interface de interesse (material/material) (BORGES et al., 2018).

Entretanto, como mostrado na Figura 5B, com o aumento da concentração de dopante (BZYO- 15% Y³⁺) verifica-se uma diminuição na quantidade de poros, com o aumento da densificação. Na Figura 5C (BZYO - 20% Y³⁺) é visualizado um significativo aumento da sinterização em relação às outras composições, com uma maior diminuição na quantidade de poros presentes.

Sendo assim, maiores concentrações de ítrio proporcionam a criação de defeitos, com consequente diminuição no tamanho das partículas e elevação da área superficial. Este processo facilita o transporte de massa devido a energia superficial, obtendo-se melhorias na sinterização dos compostos, o que será de grande importância na aplicação em eletrólitos sólidos condutores protônicos (JI, 2013).

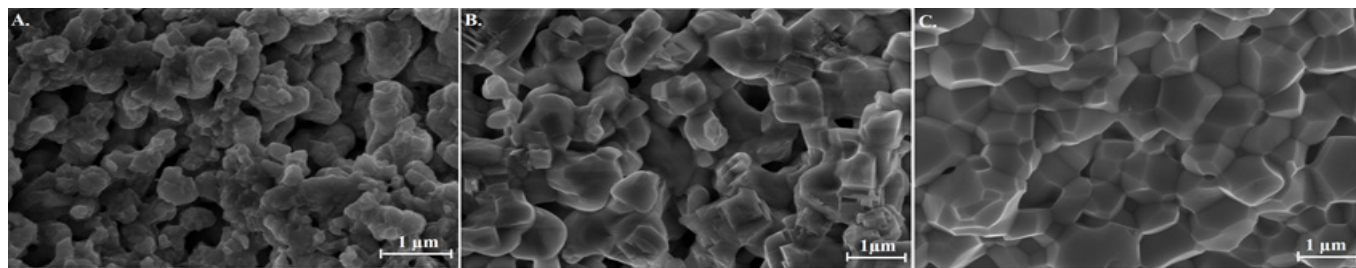


Figura 5. Micrografias das pastilhas de BZYO: A. BZYO - 8% Y³⁺ B. BZYO - 15% Y³⁺ C. BZYO - 20% Y³⁺

Os valores de densidade realizados pelo método de Arquimedes (densidade aparente) para as pastilhas sinterizadas de BZYO são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Perigos biológicos nas diversas etapas do processo de secagem, armazenamento e beneficiamento de arroz, sua severidade, risco, significância do perigo e medida preventiva a ser tomada (POP = Procedimento Operacional Padronizado)

Composição	$\rho_{\text{Arquimedes}}$ (g/cm ³)	% ρ_{Total} *
BZYO - 8% Y	3,53	56,8
BZYO - 15% Y	3,66	58,9
BZYO - 20% Y	4,58	73,8

*Densidade Teórica: 6,21 g/cm³.

Com a maior concentração do dopante (BZYO - 20% Y³⁺) foram obtidas partículas menores (15,17 nm em 800°C) o que facilita o processo de transporte de massa durante o processo de densificação (1600 °C) e proporciona uma melhor sinterização (73,8%), o que confirma os resultados visualizados na micrografia por MEV/FEG (Figura 5).

Esses resultados mostram a importância da inserção e do controle da concentração de dopante na estrutura cristalina do zirconato de bário, o que possibilita uma maior densificação, que é de primordial importância para a aplicação destes eletrólitos nas células a combustível.

CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho, o composto BZYO foi obtido com sucesso, através da síntese pelo método dos precursores poliméricos com a formação de nanopartículas do tipo esféricas, no qual o aumento da concentração do dopante possibilitou a diminuição do tamanho médio de cristalito o que influencia na melhoria da sinterização do nanomaterial.

O BZYO com 20% de dopante apresentou satisfatória densificação (73,8%), com a preservação da

fase do zirconato de bário mesmo após a sinterização em 1600 °C por 4 horas. Estes resultados apresentados potencializam futuras aplicações em células a combustíveis utilizando eletrólitos densificados.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao suporte financeiro do CNPq/Universal 485518/2013-9; CAPES/PROCAD 2013/2998/2014, a colaboração do Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC), ao Instituto de Química da UFG/RC e a EMBRAPA-Instrumentação.

LITERATURA CITADA

- BORGES, K. C. M.; GONÇALVES, R.F; CORREA, A. A; LA PORTA, F. A; SANTOS, M. R. C.; GODINHO, M. J. A Comparative study of conventional and microwave sintering of BaCe_{1-x}GdxO_{3-δ} ceramic. **Journal of inorganic and organometallic polymers and materials**, v 28, p.130-136, 2017.
- GIANLUCA, S.; BONAVITA, A.; DONATO, N.; NERI, G. Development of a hydrogen dual sensor for fuel cell applications. **International journal of hydrogen energy**, v 43, p.11896-11902, 2018.
- GODINHO, M. J.; RIBEIRO, C.; ÇONÇALVES, R.; LONGO, E. High-density nanoparticle ceramic bodies: A study of heating rate sinterization of gadolinium-doped Ceria. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v 111, 1351-1355, 2013.
- HA, S.; SU, P.; JI, S.; CHA, S. W. Low temperature solid oxide fuel cells with proton-conducting Y:BaZrO₃ electrolyte on porous anodic aluminum oxide substrate. **Thin solid films**, v 544, p.125-128, 2013.
- HAN, D.; HATADA, N.; UDA, T. Chemical expansion of yttrium- doped barium zirconate and correlation with proton concentration and conductivity. **Journal of the american ceramic society**, v 99, p.3745-3753, 2016.
- HAKIM, M.; YOO, C.; JOO, J. H.; YU, J. H. Enhanced durability of a proton conducting oxide fuel cell with a purified yttrium-doped barium zirconate-cerate electrolyte. **Journal of power sources**, v 278, p.320-324, 2015.

JI, S.; CHANG, I.; LEE, Y. H.; LEE, M. H.; CHA, S. W. Performance enhancement of thin-film ceramic electrolyte fuel cell using bi-layered yttrium-doped barium zirconate. **Thin solid films**, v 539, p.117–121, 2013.

GDULA-KASICA, K.; GRYN-MIELEWCZYK, A.; MOLIN, S.; JASINSKI, P.; KRUPA, A.; KUSZ, B.; GAZDA, M. Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate. **Solid state ionics**, v 225, p.245–249, 2012.

LE, S.; ZHANG, J.; ZHU, X.; ZHAI, J.; SUN, K. Sintering and electrochemical performance of Y₂O₃-doped barium zirconate with Bi₂O₃ as sintering aids. **Journal of power sources**, v 232, p.219–223, 2013.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.N.S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding. **Journal of the european ceramic society**, v 32, p. 2311–2316, 2012.

PARK, J. S.; LEE, J.; LEE, H.; KIM, B. Effects of ZnO addition methods on proton conductivities of barium zirconate modified by ytterbium. **Solid state ionics**, v 224, p.1–5, 2012.

XIE, H.; BISWAS, M.; FAN, L.; LI, Y.; SU, P. Rapid thermal processing of chemical-solution-deposited yttrium-doped barium zirconate thin films. **Surface & coatings technology**, v 320, p.213–216, 2017.

WACHSMAN, E.D; LEE, K.T. “Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells.” **Science**, v 334, p.935–939, 2011.

WANG, S.; ZHANG, L.; ZHANG, L.; BRINKMAN, K.; CHEN, F. Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics. **Electrochimica Acta**. V 87, p.194–200, 2013.

YAMAZAKI, Y;BLANC, F.; OKUYAMA, Y.; BUANNIC, L.; VEGA-LUCIO, J. C.; GREY, C. P.; HAILE, S. M. Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate. **Nature materials**, v 12, p.647–651, 2013.