

## Preparação e caracterização de cerâmica a base de cerato de bário para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido

Jeferson Matos Hrenechen<sup>a</sup>, Marcos Antonio Coelho Berton<sup>b</sup>, Reginaldo Ferreira<sup>c</sup>.

<sup>a</sup> Mestre em engenharia e ciência dos materiais (Faculdades Opet – 80230-030 – Curitiba– Paraná – Brasil), Avenida Pres. Getúlio Vargas, 892, jeferson.hrenechen@opet.edu.br

<sup>b</sup> Doutor em química (Senai – 80215-090 – Curitiba– Paraná – Brasil), Av. Comendador Franco, 2129, marcos.berton@pr.senai.br.

<sup>c</sup> Mestre em engenharia e ciência dos materiais (IFPR – 80230-150 – Curitiba– Paraná – Brasil), R. João Negrão, 1285, 2008reginaldo@gmail.com.

### Resumo.

Eletrólito sólido de fórmula  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  foi preparado pelo método de precursores poliméricos. O resultado de difração de raios-X do composto obtido apresenta uma fase única com estrutura cristalina do tipo ortorrômbica. O processo de densificação foi acompanhado por medidas de microscopia eletrônica de varredura e medidas de densidade aparente. Medidas de densidade utilizando o princípio de Arquimedes foram feitas para amostras sinterizadas a diferentes temperaturas, obtendo um valor superior a 96% da densidade teórica para a temperatura de 1550 °C. As medidas elétricas foram realizadas na faixa de temperatura entre 400°C e 700°C, em atmosfera de ar. Para a temperatura de 700°C foi obtido um valor de condutividade “bulk” de 30,6  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Os resultados de condutividade confirmam que o cerato de bário dopado com gadolínia possui grande potencial para ser utilizado como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária, sob condições controladas.

**Palavras chave:** eletrólito sólido, células a combustível.

## Preparation and characterization of barium cerate based ceramic to application as electrolyte in solid oxide fuel cell

### Abstract.

Solid electrolytes of  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  were prepared by polymeric precursor method. X-ray diffraction data shows a single phase with orthorhombic crystalline structure. The densification process was following the scanning electronic microscopy and apparent density measurements. The apparent density was developed for different temperatures of sinterization, reaching > 96% for sintered temperature of 1550 °C. The electrochemical impedance analysis were developed in the range temperature of 400-700 °C, in air atmosphere. At 700 °C a value of 30,6  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  was obtained. The results of conductivity have confirmed that gadolinium doped barium cerate has a great potential for use as solid electrolyte for IT-SOFC, at experimental controlled conditions.

**Key words:** solid electrolyte, fuel cells.

## 1. Introdução.

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) são dispositivos eletroquímicos que utilizam materiais cerâmicos como eletrólito e são capazes de converter eficientemente energia química em energia elétrica de uma forma limpa (HIRSCHENHOFER, 2000; STAMBOULI, 2002). As SOFC convencionais utilizam zircônia estabilizada com ítria (YSZ) como eletrólito sólido devido a sua alta condutividade iônica e funcionam em temperaturas próximas a 1000°C (MUCCILLO, 2006). Entretanto, temperaturas tão altas podem conduzir a problemas de reações de estado sólido entre os componentes, degradação térmica e diferenças significativas na expansão térmica dos materiais, além de impedir a utilização de ligas metálicas, o que reduziria seu custo de fabricação. Logo, a redução da temperatura de operação de uma SOFC se torna muito importante. Uma das formas de aperfeiçoar uma célula a combustível a temperaturas intermediárias (IT-SOFC), que operam na faixa de temperatura entre 400°C e 700°C é substituir a YSZ por outros eletrólitos com maior condutividade iônica nesta faixa de temperatura (LUO, 2008; GODOI, 2004). Cerâmicas a base de céria tem sido considerados como um dos materiais mais promissores para substituir a zircônia estabilizada com ítria por que eles apresentam condutividade iônica muito maior do que a YSZ a temperaturas intermediárias. Compostos de céria não apresentam boa condutividade iônica, porém, a sua condutividade aumenta significativamente com a dopagem com cátions aliovalentes na rede da céria. A dopagem faz com que vacâncias de oxigênio, que por sua vez são responsáveis pelo aumento da condutividade, sejam geradas na rede cristalina, aumentando consideravelmente a condutividade iônica do material, já que estão envolvidas no mecanismo de condução (INABA, 2001; BONANOS, 1996). Outra classe de materiais promissores como eletrólitos sólidos de uma SOFC são os condutores protônicos, tais como ceratos de bário dopados, que apresentam ótima condutividade. Nesta classe, destacam-se os ceratos de bário dopado com ítria (BCY) e com gadolína (BCG) (MUCCILLO, 2007; ASANO, 1995; GUSSO, 2008; SOUZA, MUCCILLO, 2010). Grande parte dos resultados publicados sobre o BCY e BCG apresentam a síntese dos compostos realizada pelo método de mistura de óxidos em moinhos de bolas, o qual demanda um tempo de sinterização muito longo, tipicamente acima de 10 horas (SHIMA et al. 1997; TAKEUCHI et al, 2000). Com o intuito de reduzir o tempo e a temperatura de sinterização, tem sido utilizados métodos de síntese via úmida, tais como sol-gel, co-precipitação e método de Pechini, dos quais resultam pós cerâmicos muito finos com uma composição estequiométrica e boa homogeneidade composicional. Entretanto, no processo sol-gel é difícil controlar o grau de hidrólise dos alcóxidos dos metais desejados. O método de co-precipitação pode produzir uma distribuição composicional não homogênea devido as diferenças na solubilidade dos íons metálicos. Por outro lado, no método dos precursores poliméricos a distribuição de cada componente é homogênea, pois os íons metálicos são completamente dissolvidos na resina polimérica durante o processo, resultando em pós de boa homogeneidade composicional e uma distribuição de tamanho de partículas na escala de nanômetros, ajudando no processo de sinterização. Assim, pelo método dos

precursores poliméricos podem-se produzir cerâmicas com alta densidade, o que resulta ser de grande interesse para materiais de eletrólito para células a

combustível de óxido sólido. A contribuição deste trabalho é a obtenção de pós cerâmicos de cerato de bário dopado com gadolína (BCG) pelo método dos precursores poliméricos, mostrando a evolução do processo de sinterização em função da temperatura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e comparando com os resultados de densidade aparente determinados utilizando o princípio de Arquimedes. Também são apresentados os resultados de condutividade determinados por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica na faixa de temperatura entre 400°C e 700°C, para amostras sinterizadas a 1550° C. Esta pesquisa foi realizada no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Lactec) com apoio da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e Companhia Paranaense de Energia Elétrica (COPEL).

## 2. Rota de síntese do BCG20

A rota de síntese adotada para obtenção dos pós de BaCe<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2,9</sub> (BCG20) foi o método dos precursores poliméricos. O método consiste, inicialmente, na adição de uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol a outra solução contendo os nitratos dos metais em água. Após as soluções terem sido misturadas, ocorre a perda de íons H<sup>+</sup> do ácido cítrico, fazendo com que os cátions metálicos ocupem a posição dos íons H<sup>+</sup> na rede, formando um complexo ácido cítrico-metal. Na presença de etilenoglicol ocorre uma reação de esterificação do complexo, resultando em éster e água. Com o aquecimento, a reação de polimerização é realizada, além da evaporação do excesso de solvente, resultando em uma resina sólida com a mesma estequiometria do produto desejado. Na figura 1 está representado esquematicamente o processo descrito acima:

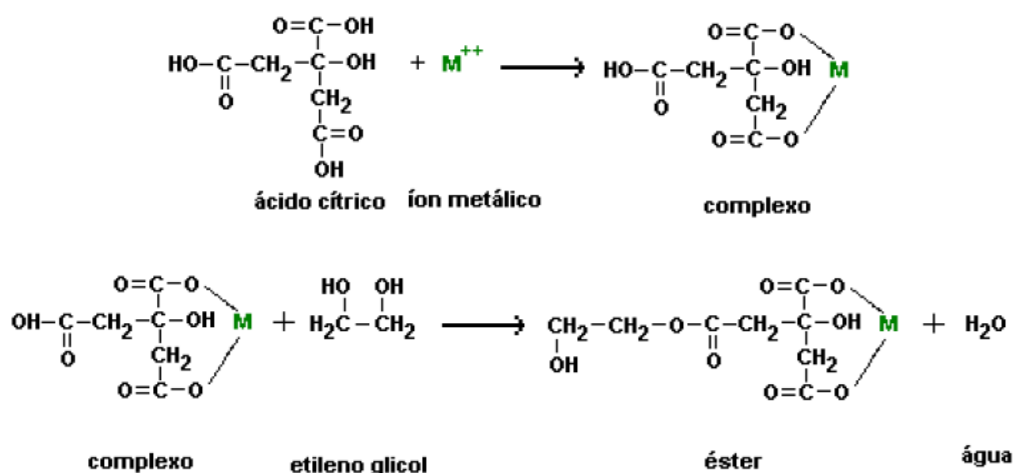


Figura 1. Esquema das reações do processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos.

Para a obtenção do BCG20 inicialmente prepararam-se duas soluções, uma com quantidades estequiométricas dos nitratos de bário, cério e gadolínio em água destilada e outra contendo ácido cítrico/etilenoglicol (60/40 % em massa), ambas a 60 °C e sob agitação constante. A solução de ácido cítrico/etilenoglicol foi então adicionada à solução com os nitratos e a temperatura foi aumentada para 110 °C também sob agitação constante até que fosse formada uma resina de coloração marrom escura, a qual foi mantida por 24 horas numa estufa a 50 °C. Na sequência, a resina foi calcinada a 400 °C por 6 h numa mufla com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto. O resultado dessa calcinação é um pó fino, o qual foi então moído em gral de ágata por aproximadamente 20 minutos e subsequente calcinação a 1050 °C por 3 h com uma rampa de aquecimento de 5 °C por minuto. O resultado dessa calcinação é o pó de cerato de bário dopado com gadolínio, que possui propriedades higroscópicas, por isso, após a sua síntese, o pó permaneceu numa estufa a temperatura de ~ 50 °C. O esquema do processo de produção dos pós de BCG20 é representado pela figura 2.

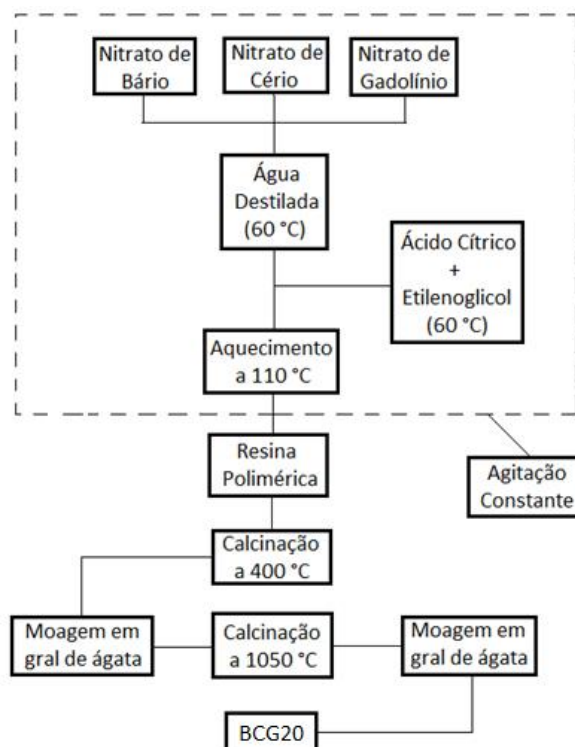


Figura 2. Diagrama esquemático da síntese do composto BCG20 pelo método dos precursores poliméricos.



### 3. Caracterização das amostras

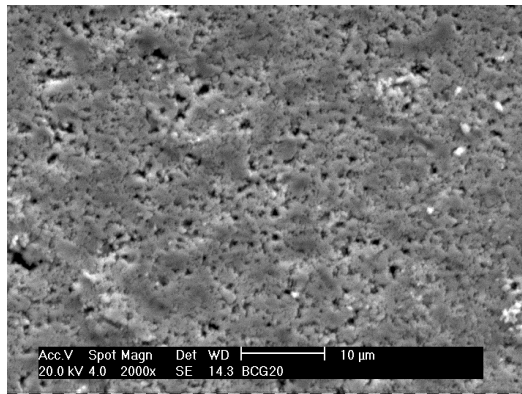
As amostras foram prensadas em pastilhas utilizando prensa hidráulica a 200 MPa e em seguida colocadas em forno para sinterização a diferentes temperaturas, por 3 horas. O processo de sinterização das amostras de BCG20 foi observado por microscopia eletrônica de varredura para as temperaturas de sinterização de 1150 °C, 1250 °C, 1350 °C, 1450 °C e 1550 °C. Na Figura 3 estão apresentados os resultados da microscopia eletrônica de varredura realizada para as amostras tratadas termicamente entre as temperaturas de 1150 °C a 1550 °C. Na amostra tratada a 1150 °C, Fig 3.A, pode-se observar a inexistência da formação de grãos e a presença de macroporos. Esse comportamento continuou a ser observado para temperaturas até 1350 °C, Fig 3.C Na amostra tratada a 1450 °C, Fig 3.D, é possível observar a formação dos grãos, porém, com uma porosidade ainda significativa. A Fig 3.E, que corresponde à amostra tratada a 1550 °C, apresenta o processo de sinterização concluído, onde a formação de grãos é completa e a presença de poros na superfície é insignificante, ou seja, não há poros que atravessam o material. Esta característica é importante para aplicação do material como eletrólito sólido em células a combustível, pois impede a mistura dos gases do anodo e catodo, o que acarretaria a diminuição da eficiência da célula em caso da mistura. Os resultados de MEV são corroborados com os resultados de densidade aparente apresentados na Tabela 1, que foram determinados utilizando o princípio de Arquimedes, que leva em consideração as medidas geométricas da amostra (massa e dimensões). A densidade teórica obtida a partir dos parâmetros da célula unitária, retirados dos difratogramas de raios-X da amostra, foi de 6,370 g.cm<sup>-3</sup>. O valor de 6,120 g.cm<sup>-3</sup> obtido para a amostra sinterizada a temperatura de 1550 °C, equivale a um valor maior que 96% da densidade teórica determinada a partir dos dados de difração de raios-X, o que mostra o bom processo de densificação da amostra preparada pelo método dos precursores poliméricos.

Tabela 1. Densidade aparente obtido utilizando o princípio de Arquimedes para amostras de BCG20 tratadas termicamente entre 1150 °C e 1550 °C.

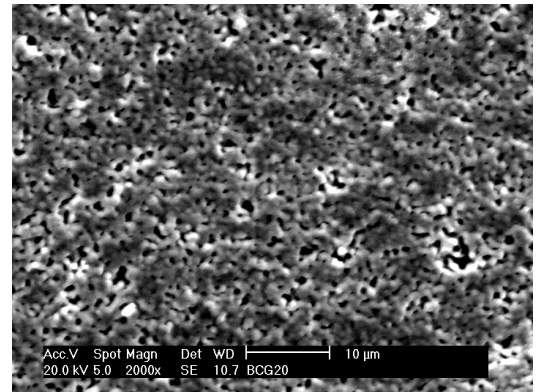
T (°C)	1150	1250	1350	1450	1550
d (g.cm <sup>-3</sup> )	5,605	5,911	5,988	6,055	6,120

A figura 4 representa os espectros de impedância da amostra de BCG20 nas temperaturas estudadas (entre 400 °C e 700 °C). As representações gráficas apresentadas são conhecidas como gráficos de Nyquist. Os espectros de impedância foram compilados numa única representação, na região de altas frequências. As curvas obtidas nas diferentes temperaturas foram colocadas numa mesma escala com o objetivo de melhor visualizar as diferenças entre os resultados devido ao efeito da temperatura, com o intuito de relacionar as diferenças nas magnitudes das resistências com a temperatura. O objetivo da figura é mostrar a

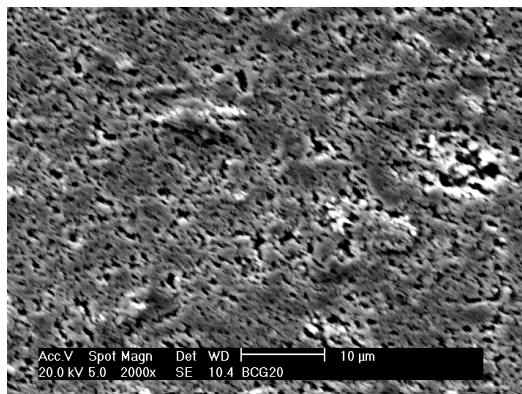
região em que foram obtidos os valores de resistência de grão e contorno de grão nas diferentes temperaturas para serem determinados os valores de condutividade.



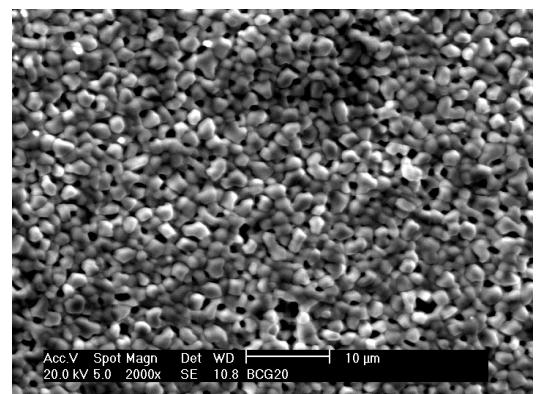
(A)



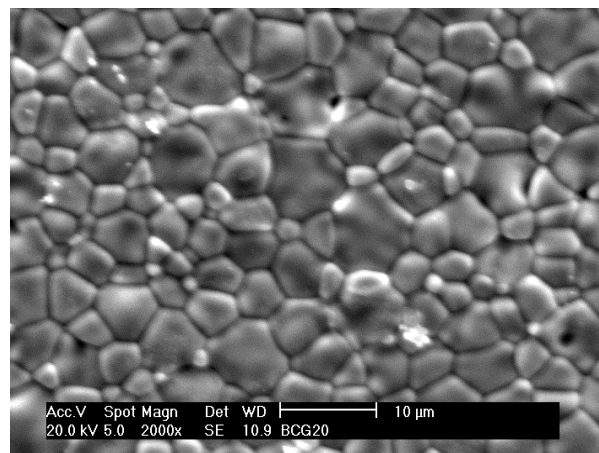
(C)



(B)



(D)



(E)

Figura 3. Micrografia do BCG20 tratado termicamente por 3h. A) 1150 °C; B) 1250 °C; C) 1350 °C; D) 1450 °C e E) 1550 °C.

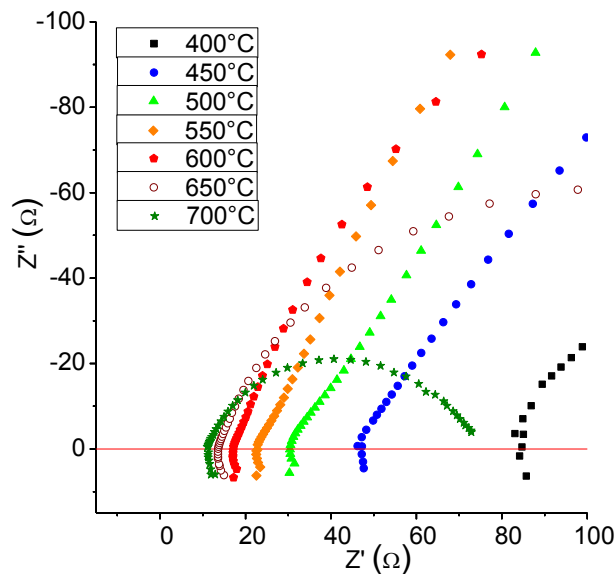


Figura 4. Espectros de impedância do BCG20 obtido nas temperaturas entre 400 °C e 700 °C, na região de altas frequências.

A partir dos gráficos de impedância se pode retirar os valores de resistência para diferentes temperaturas e determinar a condutividade do material. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar pelos valores apresentados na Tabela 2 que com o aumento da temperatura a resistência do material diminui, aumentando conseqüentemente a condutividade. Este fenômeno acontece devido ao aumento do número de defeitos presentes na amostra gerados pela agitação térmica resultante da mudança na temperatura, além do aumento da temperatura fazer com que a mobilidade dos íons dentro do eletrólito aumente. A elevada condutividade ( $30,60 \text{ mScm}^{-1}$ ) obtida a  $700^\circ\text{C}$  demonstra o grande potencial do BCG20 na aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido em temperaturas intermediárias.

Tabela 2. Valores de condutividade obtidos em função da temperatura de BCG20 sinterizado a  $1550^\circ\text{C}$  por 3 horas.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Resistência ( $\Omega$ )	Condutividade ( $\text{mScm}^{-1}$ )
400	84,5	4,06
450	47,2	7,26
500	30,4	11,27
550	22,7	15,10
600	17,2	19,92
650	13,6	25,20
700	11,2	30,60



## Conclusões

A preparação dos pós à base de cerato de bário ocorreu a partir do método dos precursores poliméricos. Este processo de síntese mostrou-se fácil e eficiente, possibilitando a obtenção de compostos com distribuição homogênea. O BCG20 foi sinterizado a 1550 °C alcançando densidade aparente superior a 96 %. As análises de impedância indicaram o composto com alta condutividade protônica em temperaturas intermediárias, alcançando 30,60 mS/cm a 700 °C. Os diagramas de impedância apresentam uma diminuição acentuada da resistência com o aumento da temperatura, evidenciando uma melhora na cinética do eletrodo do ponto de vista do uso do material em células a combustível de óxido sólido a temperaturas intermediárias.

## Referências

- HIRSCHENHOFER, J.H. et al., *Fuel Cell Handbook*, 5<sup>th</sup> Edition, Parsons Corporation, 2000.
- STAMBOULI, A. B., et al. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 6 (2002) p.433-455.
- MUCCILO R. et al., *Development and testing of anode-supported solid oxide fuel cells of slurry-coated electrolyte and cathode*. **J. Power Sources**. v.156 (2006), p. 455-460.
- GODOI, G. S. et al, *Efeito de íons aliovalentes nas propriedades elétricas de céria dopada com ítria*. Revista Matéria, v.13, n.3 (2008) p.512-521.
- LUO, J. et al., *Gadolinia doped ceria/yttria stabilised zirconia electrolytes for solid oxide fuel cell applicatons*. **J. Materials Science**, v.39 (2004) p.235-240.
- BONANOS, N. *Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties*. **Solid State Ionics**, v. 135, (2001), p. 265-274.
- INABA, H., et al. *Ceria-based solid electrolytes*. **Solid State Ionics**., v. 83 (1996) p.1-16.
- SUKSAMAI, W., et al. *Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO<sub>3</sub> SOFC*. **Solid State Ionics**. V.178 (2007) p.627-634.
- ASANO, K., et al. *A novel solid oxide fuel cell system using the partial oxidation of methane*. **J. Electrochem. Soc**. V. 142, n.10 (1995) p.3241-3245.
- Gusso, C. *Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>2,9</sub>*. Dissertação de mestrado. UFPR, 2008.
- SOUZA, E. C. C.; Muccillo, R. *Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors*. **Materials Research**, v. 13, p. 385 – 394, 2010.
- SHIMA, D., et al. *The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolínea-doped barium cerate*. **Solid State Ionics**. v. 97 (1997) 443-455.
- TAKEUCHI, K., et al. *The crystals structures and phase transitions in Y-doped BaCO<sub>3</sub>: their dependence on Y concentration and hydrogen doping*. **Solid State Ionics**. v. 138 (2000) p.63-77.