

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE CONDUTORES PROTÔNICOS DO TIPO $BaCe_{1-x}Y_xO_{\delta}$.

F. S. Fontes, R. Muccillo

Departamento de Engenharia de Materiais
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C.P. 11049, Pinheiros, S. Paulo, S.P.
e-mail: muccillo@usp.br

RESUMO

Pós cerâmicos de cerato de bário puro e dopados com ítrio (0,1 a 0,4 mol%) foram obtidos pela técnica dos citratos a partir de óxido de cério, nitrato de bário, óxido de ítrio, ácido cítrico e polietileno glicol. Os pós cerâmicos foram compactados uniaxialmente e isostaticamente, e sinterizados a 1500 °C/ 3 h. A formação de solução sólida foi evidenciada por meio de determinação de parâmetros de rede por difração de raios X e da avaliação dos valores de condutividade elétrica por meio da técnica de espectroscopia de impedância entre 5 Hz e 13 MHz na faixa de temperaturas 26-250 °C. Os principais resultados mostram que eletrólitos sólidos de $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{\delta}$ podem ser usados em células de combustível. Esses eletrólitos sólidos são potenciais candidatos para uso em células de combustível a gás metano.

(CNEN, FAPESP, CNPq, PRONEX)

Palavras chave: condutores protônicos, técnica dos citratos, espectroscopia de impedância

INTRODUÇÃO

Os ceratos de metais alcalinos terrosos são conhecidos por apresentarem condutividade protônica em presença de vapor d'água, em temperaturas elevadas. Essa propriedade torna tais materiais eletrólitos sólidos com possibilidade de aplicação em dispositivos tais como células de energia e sensores químicos de umidade ou gás hidrogênio. Os prótons presentes na cerâmica são provenientes da interação de moléculas de água com vacâncias de oxigênio, gerando dois prótons intersticiais (H^+) e um oxigênio em posição regular na rede cristalina por molécula de água. Pode haver também a reação da molécula de água com dois buracos eletrônicos, gerando dois prótons e oxigênio gasoso. No caso da molécula de hidrogênio gasoso, a interação dá-se com buracos eletrônicos gerando prótons. Os materiais com maior condutividade protônica são os ceratos dopados com óxidos de terras raras. Tais dopantes têm influência direta na quantidade de defeitos cristalinos do material, e a difusão de portadores de carga depende da natureza e da quantidade desses defeitos.

Outro fator importante para as propriedades elétricas desse material cerâmico é a sua homogeneidade, característica que depende principalmente do processo de síntese. As rotas convencionais de fase sólida, baseadas em mistura, moagem e sinterização, geralmente produzem um material pouco homogêneo e até mesmo com reações incompletas. Já as rotas químicas por fase líquida apresentam como vantagens a produção de materiais homogêneos mesmo em formas complexas, além de um fácil controle da estequiometria e processamento a temperaturas relativamente baixas. Dentre as técnicas existentes estão co-precipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, decomposição evaporativa e polimerização em meio orgânico (também conhecida como técnica dos precursores poliméricos). De todas essas, a última tem se mostrado das mais promissoras. Faz parte dessa técnica o método dos citratos (7). O método consiste em formar complexos dos cátions metálicos em solução com o citrato proveniente do ácido cítrico. Em meio a uma solução de um poliálcool ocorre a esterificação. Com a elevação da temperatura ocorre a poliesterificação, de forma que os cátions metálicos ficam homogeneamente distribuídos na cadeia orgânica. Em uma etapa de calcinação ocorrem simultaneamente oxidação e eliminação de matéria orgânica.

Este trabalho tem por objetivo processar, pelo método dos citratos, cerâmicas à base de cerato de bário dopado com diferentes teores de ítrio e analisar as suas propriedades elétricas por meio da técnica de espectroscopia de impedância.

EXPERIMENTAL

Os materiais de partida foram os seguintes: nitrato de bário P.A., hidróxido de cério 98% e óxido de ítrio 99.9%. Foram preparadas cerâmicas, pelo método dos citratos, nas seguintes composições: $BaCeO_3$, (0Y); $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{\delta}$, (01Y); $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{\delta}$, (02Y); $BaCe_{0.7}Y_{0.3}O_{\delta}$, (03Y); $BaCe_{0.6}Y_{0.4}O_{\delta}$, (04Y).

Os materiais de partida, em quantidades estequiométricas para cada composição, foram dissolvidos, sendo o nitrato de bário em água, o óxido de ítrio em solução de ácido nítrico e o hidróxido de cério em solução de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

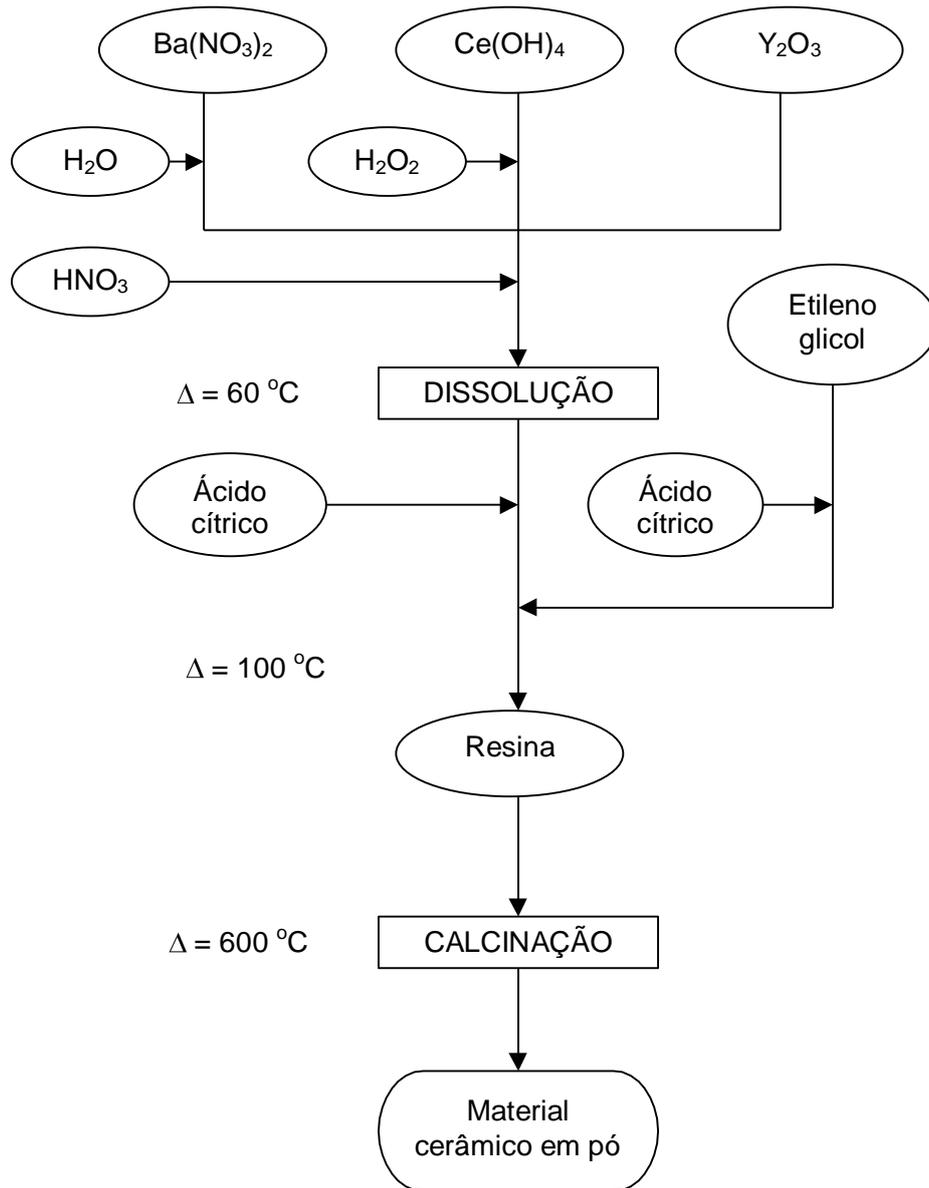


Figura 1. Fluxograma de obtenção de $BaCe_xY_{1-x}O_\delta$ pelo método dos citratos.

Estas soluções foram misturadas e à mistura adicionou-se ácido cítrico. Em seguida, adicionou-se uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol, e com agitação e aquecimento ocorreu a polimerização, com a obtenção de uma resina escura e viscosa.

As resinas foram submetidas a análise termogravimétrica e térmica diferencial em equipamento de análise térmica simultânea Netzsch modelo STA409 com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ sob atmosfera de ar sintético. Em seguida, as resinas foram calcinadas em duas etapas: uma pré calcinação a $350^\circ C$ por 1h e uma calcinação a $600^\circ C$ por 1h. Estas calcinações foram feitas em cadinhos de alumina ao ar. Partindo

dos pós obtidos da etapa de calcinação, foram feitas compactação uniaxial em matriz de $\phi 10$ mm, com carga de 780 Kg, embalagem em plástico com seladora a vácuo e compactação isostática a frio, com pressão de 207 MPa. Em seguida, as pastilhas foram tratadas termicamente (sinterizadas) em forno resistivo ao ar com o seguinte perfil de temperatura: aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, patamar de 3h a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, resfriamento a $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até temperatura ambiente.

As amostras sinterizadas foram analisadas por meio de difração de raios X, em difratômetro Bruker AXS D8 Advance.

Para medidas elétricas, foram pintados eletrodos de grafite coloidal dissolvidos em álcool isopropílico nas faces paralelas das pastilhas. Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas em câmara porta-amostras que comporta três pastilhas, inserida em forno resistivo, em atmosfera ambiente. A temperatura foi medida com termopar do tipo S (Pt–Pt10%Rh). O equipamento utilizado foi o analisador de impedância Hewlett Packard modelo HP4192A, acoplado a controlador HP e operado por meio de software desenvolvido no LIESG, Grenoble, França. As análises foram feitas em temperaturas variando da temperatura ambiente até $230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de análise térmica (ATG/ATD) das resinas são mostrados na Fig. 2. A análise termogravimétrica das resinas mostra que a perda de massa se dá até por volta de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, associando-se assim a perda de massa à eliminação da matéria orgânica.

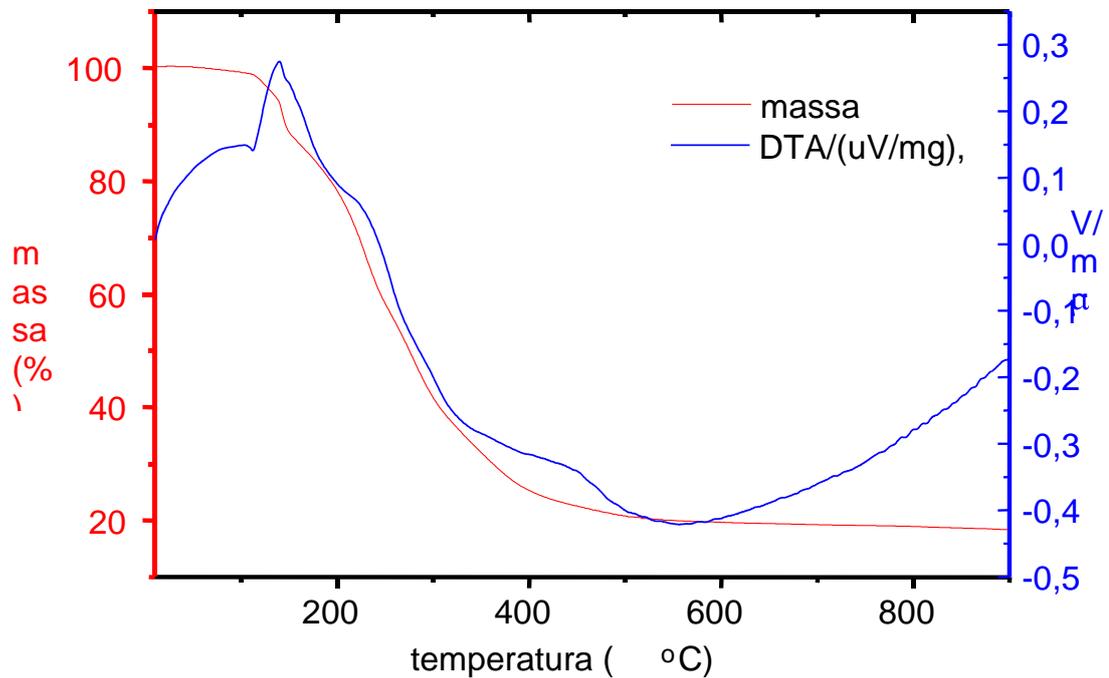


Figura 2: Análises termogravimétrica e térmica diferencial das resinas do composto $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{\delta}$.

Na Fig. 3 é mostrado o resultado da análise por difração de raios X do condutor protônico $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{\delta}$. Todas as reflexões pertencem à estrutura perovskita do composto. As amostras com diferentes concentrações de ítrio apresentaram outras fases, como por exemplo céria. Na concentração de 0,2 mol de ítrio, os pós obtidos pela técnica dos citratos, após calcinação para eliminação dos resíduos orgânicos, compactação e tratamento térmico de sinterização, apresentam uma única fase identificada como a do composto na estrutura perovskita.

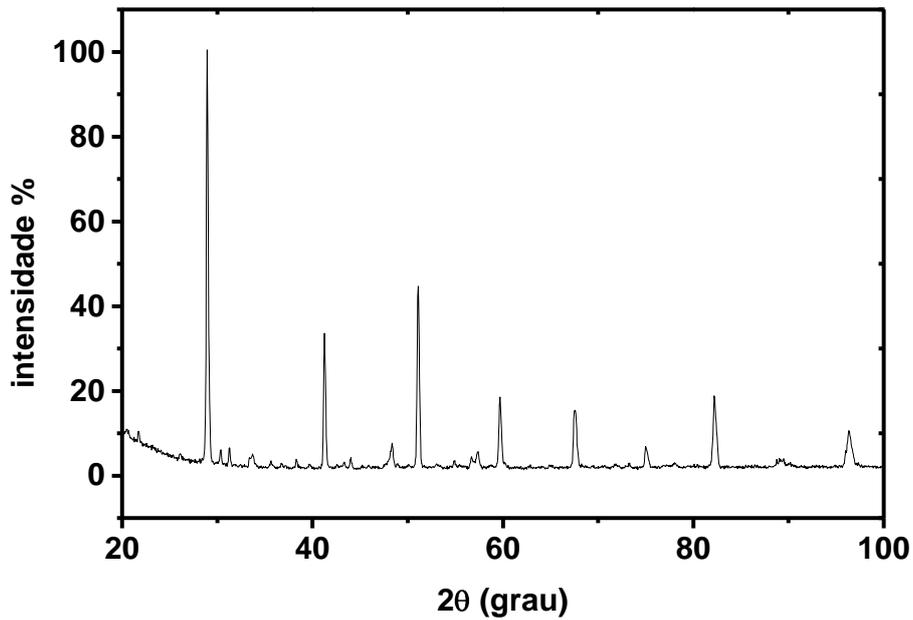


Figura 3: Análise de difração de raios x do composto $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_\delta$,

Nos diagramas de impedância a resistividade é determinada pela interseção das semicircunferências com o eixo real, em uma análise qualitativa. Os resultados da Fig. 4 mostram a diminuição do valor da resistividade com o aumento da temperatura, comportamento verificado para todas as composições estudadas, conforme esperado. Maior a temperatura, maior a mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, maior a condutividade do composto.

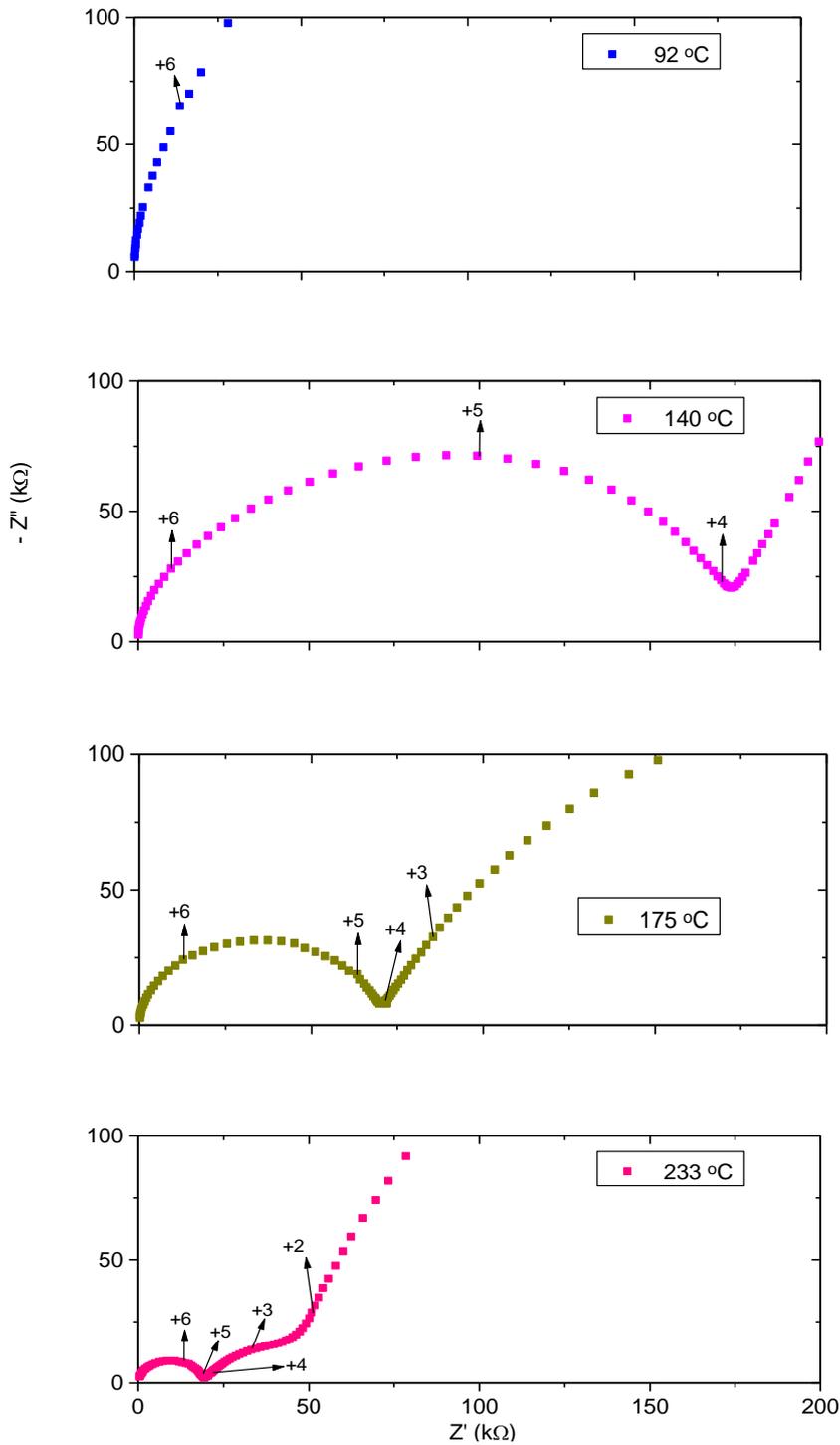


Figura 4: Diagramas de impedância de cerâmicas de $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{\delta}$ a diferentes temperaturas; os números representam o logaritmo da freqüência.

Na Fig. 5 são mostrados os resultados para amostras com diferentes teores de ítrio.

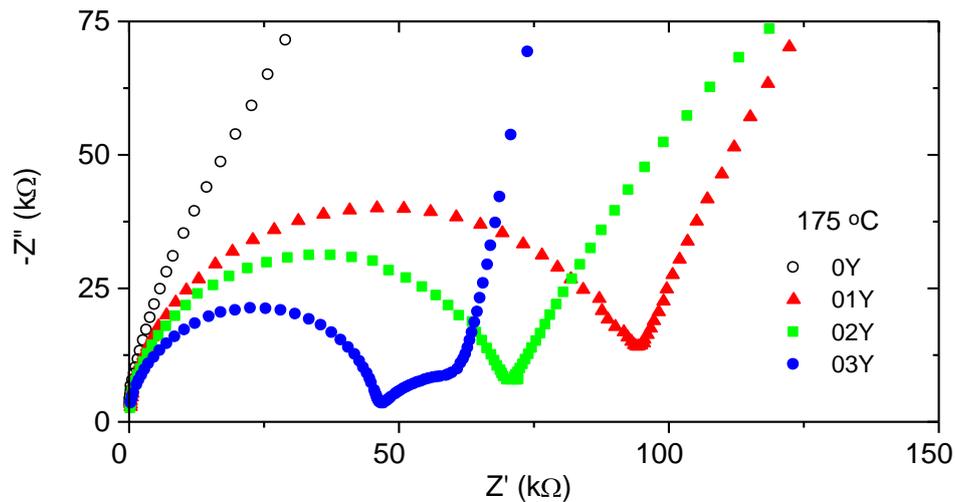


Figura 5. Diagramas de impedância a 175 °C para $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_\delta$; $x = 0/0,1/0,2/0,3$

Na Fig. 5 pode-se ver que a fração de ítrio tem grande influência no valor da resistividade do cerato de bário, pois a dopagem proporciona a formação de vacâncias de oxigênio, que são responsáveis pela condutividade elétrica nesses óxidos. Pode-se observar a diminuição da resistividade com o aumento do teor de ítrio.

CONCLUSÕES

O método dos citratos permite, como verificou-se na análise térmica das resinas, calcinar os eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_\delta$ a temperaturas relativamente baixas. O material assim obtido apresenta homogeneidade química e de teor de fases, como pode-se verificar das análises por difração de raios X. Os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância mostram o aumento da condutividade com o aumento da temperatura, assim como o efeito da adição de ítrio no aumento da condutividade do condutor protônico. Os compostos com 0,2 mol de ítrio apresentam fase única, podendo ser considerados bons candidatos para uso em células de combustível.

AGRADECIMENTOS: CNEN, CNPq, FAPESP, PRONEX. Ao ex-estagiário de iniciação científica S. A. Jardino Filho pela preparação de parte dos compostos pela técnica dos citratos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K. Asano, T. Hibino, H. Iwahara, *A Novel Solid Oxide Fuel Cell System Using The Partial Oxidation of Methane*, J. Electrochem. Soc., 142, 10, (1995) 3241
2. R.W. Cahn, P.H. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology: Structure and properties of Ceramics*, Vol 11, VCH, (1993)
3. F. C. Fonseca, R. Muccillo, *Properties of $YBa_2Cu_2O_{7-\delta}$ -Ag superconductors prepared by the citrate method*, Physica C, **297** (1996) 87-92
4. R. Muccillo, N. H. Saito, E. N. S. Muccillo, *Properties of zirconia magnesia solid electrolytes prepared by the citrate method*, Mat. Letters, **25** (1995) 165-169
5. N. Taniguchi, E. Yasumoto, T. Gamo, *Operating properties of solid oxide fuel cells using $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\alpha}$ Electrolyte*, J. Electrochem. Soc., 143, 6, (1996)
6. K. J. de Vries, *Electrical and mechanical properties of proton conducting $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$* , Solid State Ionics, 100 (1997) 193 – 200
7. M. Pechini, U.S. Patent No. 3.330.697, (July 1967)

PROCESSING AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF $BaCe_{1-x}Y_xO_\delta$ PROTONIC CONDUCTORS

ABSTRACT

Pure and yttrium-doped barium cerate ceramic powders have been obtained by the citrate technique using cerium oxide, barium nitrate, yttrium oxide, citric acid and polyethylene glycol. The powders were uniaxially and isostatically pressed and sintered at 1500 °C for three hours. Room temperature X-ray diffraction and impedance spectroscopy measurements performed in the 5 Hz - 13 MHz frequency range at several temperatures in the 26 °C - 250 °C range show that solid solution has been attained. The main results show that $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_\delta$ are suitable for use in fuel cells. These electrolytes are potential candidates for methane fuel cells.

Keywords: protonic conductors, citrate technique, impedance spectroscopy.