

Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades do zirconato de bário dopado com ítrio

(Effect of zinc oxide and boron oxide addition on the properties of yttrium-doped barium zirconate)

T. F. Andrade, R. Muccillo

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Travessa R 400, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-000
muccillo@ipen.br

Resumo

Compostos condutores protônicos de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, preparados por síntese de estado sólido, foram compactados e sinterizados com ZnO e B_2O_3 como aditivos. Os corpos cerâmicos sinterizados foram analisados por difração de raios X e espectroscopia de impedância. Superfícies polidas e atacadas termicamente foram observadas em microscópio de varredura por sonda. As medidas de densidade mostraram que a maior densificação foi obtida com óxido de zinco nas proporções de 2 e 5 peso%, atingindo aproximadamente 95% da densidade teórica. As medidas de resistividade elétrica evidenciaram a menor resistividade elétrica do composto cerâmico $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ com 5 peso% de ZnO. Os aditivos de sinterização, óxido de boro e óxido de zinco, foram eficientes para obter compostos com menores valores de resistividade elétrica que os obtidos em compostos sinterizados sem aditivos.

Palavras-chave: zirconato de bário, óxido de boro, óxido de zinco, espectroscopia de impedância, condutor protônico.

Abstract

BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ} protonic conductors, prepared by the ceramic route, were pressed and sintered with ZnO and B₂O₃ sintering aids. The sintered pellets were analyzed by X-ray diffraction and impedance spectroscopy. Polished and thermally etched surfaces of the pellets were observed in a scanning probe microscope. The highest values of apparent density, 95%T.D., were obtained with 2 and 5 wt.% ZnO. The lowest value of electrical resistivity was evaluated in the yttrium-doped barium zirconate compounds with 5 wt.% ZnO. Boron oxide and zinc oxide sintering aids were efficient to improve the apparent density as well as the electrical conductivity of BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ} protonic conductors.

Keywords: barium zirconate, boron oxide, zinc oxide, impedance spectroscopy, protonic conductor.

INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem [1]. Para que um material possa ser usado como eletrólito sólido em dispositivos, deve apresentar uma série de características, sendo a mais importante a alta condutividade iônica [2, 3]. Outras características desejáveis são impermeabilidade aos gases, condutividade eletrônica desprezível, estabilidade química sob condições específicas, e também boa integridade mecânica [4, 5].

O transporte de íons nos eletrólitos sólidos se dá pelo processo de difusão, ou seja, íons (geralmente

substitucionais) trocam de posição com defeitos (geralmente vacâncias) da rede cristalina. A mobilidade dos íons é dependente da temperatura e da concentração de defeitos na rede cristalina. Atuando como um isolante eletrônico [3, 6], o eletrólito sólido faz com que a corrente eletrônica não flua internamente, sendo forçada a percorrer um circuito externo, balanceada pela corrente iônica dentro do eletrólito [1]. Os condutores iônicos podem ter como portador de carga íons O^{2-} , F^- , Cl^- , Na^+ etc. [7]. Já os eletrólitos que conduzem prótons (H^+) são denominados condutores protônicos. Nos condutores iônicos, a contribuição eletrônica para a condutividade elétrica é insignificante. Os condutores iônicos mais comuns são os de íon oxigênio (O^{2-}). Os sólidos condutores protônicos são considerados promissores para a tecnologia do hidrogênio e para a produção de energia limpa [2].

Células a combustível

Os eletrólitos sólidos são utilizados em células a combustível que operam em temperaturas intermediárias (600-800 °C) e elevadas (> 800 °C), conhecidas como células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell – SOFC*) [5, 7]. Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma a energia química de um combustível em energia elétrica [8, 9]. Uma célula a combustível unitária é formada por três elementos básicos: o eletrólito condutor de íons, o anodo e o catodo [4, 9]. O combustível, na forma de gás, é oxidado no anodo e libera elétrons para o circuito externo. Já o oxidante se reduz no catodo, utilizando os elétrons do circuito externo [9, 11]. No eletrólito ocorre a condução dos íons de um eletrodo para o outro, gerando um fluxo de íons que deve ser equivalente ao fluxo de elétrons através do circuito externo [9, 11].

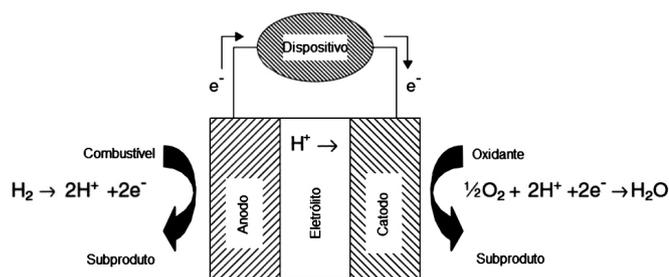


Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível protônica [4].

[Figure 2: Schematic view of the operation of a protonic solid oxide fuel cell [4].]

Sensores eletroquímicos de oxigênio

São células galvânicas com eletrólitos sólidos, utilizadas para medidas de teores de oxigênio [12]. Tem ampla utilização no setor industrial, seja no monitoramento de oxigênio em gases de exaustão de canos de escapamento de automóveis ou no monitoramento de oxigênio em processos metalúrgicos [13-15]. Um sensor de oxigênio é geralmente constituído por um eletrólito sólido na forma de tubo fechado em uma extremidade, recoberto interna e externamente por eletrodos metálicos. A parte interna é preenchida com material de potencial de oxigênio conhecido [7]. Quando o sensor é submetido a diferentes teores (potencial químico, atividade ou pressão parcial) de oxigênio, uma força eletromotriz é gerada através do eletrólito, segundo a lei de Nernst-Einstein [1]. A capacidade sensorial é consequência da migração de íons de oxigênio provocada por um gradiente de potencial de oxigênio entre as duas superfícies do eletrólito [7].

Condutores protônicos

Em geral, materiais cerâmicos que apresentam condução protônica são óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita [16-18] dopados com cátions de menor valência [19]. A

condução protônica em perovskitas a altas temperaturas foi verificada em 1981 [20]. Quando óxidos com estrutura perovskita, de fórmula geral ABO_3 , são dopados com cátions de valência menor, estes substituem parcialmente os cátions do sítio B, gerando vacâncias de oxigênio [16]. Defeitos protônicos são formados quando em atmosferas contendo hidrogênio, este reage com as vacâncias para formar íons hidroxila [21]. Supõe-se que as espécies H^+ destas hidroxilas sejam as responsáveis pela condução protônica no eletrólito; no entanto, o mecanismo de condução protônica ainda não está esclarecido. O mais aceito mecanismo de condução protônica é o de Grotthus, no qual a condução protônica está relacionada com a transferência de prótons entre OH^- e O^{2-} adjacentes e a reorientação da hidroxila [22, 23]. Este mecanismo já foi verificado para compostos à base de cerato de bário [22]. Eletrólitos sólidos condutores protônicos são propostos para células a combustível de óxido sólido, pois permitem a redução da temperatura de operação da célula (relativamente às células com eletrólitos sólidos condutores de íons de oxigênio) e também a formação da água, produto da reação final, no catodo, evitando assim a diluição do combustível.

Os óxidos com estrutura perovskita mais comumente utilizados como eletrólitos sólidos para SOFC são aqueles baseados em cerato de bário e zirconato de bário, devido às suas altas condutividades protônicas.

Comparação entre zirconato de bário e cerato de bário

Zirconato de bário e cerato de bário dopados com ítrio ou gadolínio têm sido muito estudados devido à sua possível aplicação como eletrólito sólido condutor protônico em células a combustível de óxido sólido operacionais em temperaturas intermediárias (< 800 °C). Ambos os materiais apresentam alta condutividade protônica, mas ainda apresentam algumas desvantagens, que são apresentadas a seguir. O zirconato de bário sinterizado apresenta maior estabilidade química e mecânica e menor valor de condutividade protônica do que o cerato de bário. Cerâmicas de zirconato dopadas, na qual os cátions trivalentes Y^{3+} ou Gd^{3+} substituem Zr^{4+} , são condutores protônicos puros em atmosfera de hidrogênio a altas temperaturas (600 °C - 1000 °C) [24]. Entretanto, os valores reportados [25] de condutividade protônica variam em mais de uma ordem de grandeza. A alta resistividade elétrica dos contornos de grão do $BaZrO_3$ não foi compreendida por vários anos, como consequência da natureza refratária do material, o que resulta em amostras com grãos pequenos e, portanto, com alta densidade de contornos de grão [24, 26]. Eletrólitos sólidos de cerato de bário sinterizados mostraram ser quimicamente instáveis na presença de CO_2 , ou em atmosferas contendo SO_2 a temperaturas menores que 600 °C, e apresentam baixa resistência mecânica para aplicações práticas [27, 28]. Ao mesmo tempo, a condutividade eletrônica em ceratos de bário é relativamente elevada sob condições redutoras,

enquanto que é insignificante nos zirconatos de bário [29]. Alguns pesquisadores têm salientado a necessidade de um condutor protônico sólido que combine maior estabilidade química do zirconato e a melhor condutividade elétrica do cerato. Uma solução foi proposta para a gradual substituição do Zr^{4+} por Ce^{4+} no zirconato de bário [30-32]. Uma forma importante de melhorar as propriedades elétricas do zirconato de bário seria a redução da resistividade elétrica do contorno de grão [33].

O condutor protônico zirconato de bário de estrutura perovskita, $BaZrO_3$, dopado com terras raras, tem atraído atenção como um eletrólito para SOFC operacional em temperaturas intermediárias porque apresenta alta estabilidade química em atmosferas contendo CO_2 [31], bem como alta condutividade protônica em uma faixa de temperaturas intermediárias ($< 800\text{ }^\circ\text{C}$) [20]. No entanto, $BaZrO_3$ é difícil de sinterizar [34]. O zirconato de bário de estrutura perovskita é um material refratário com elevado ponto de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, boas propriedades mecânicas, estabilidade térmica, e baixa reatividade química com relação a compostos corrosivos [35]. Dopado com cátions trivalentes, é conhecido por absorver prótons na rede cristalina e atuar como condutor protônico em eletrolizadores a vapor, sensores de umidade, bombas de hidrogênio e, particularmente, em SOFCs [4, 35-38]. O zirconato de bário é geralmente obtido por meio de reações de estado sólido em altas temperaturas, utilizando óxidos de bário e de zircônio como materiais de partida, precedidos pela homogeneização dos pós e redução dos tamanhos de partículas. No entanto, essa forma de preparação apresenta vários inconvenientes, como falta de reprodutibilidade do processo, tamanho relativamente grande de partículas, ampla distribuição granulométrica, forte aglomeração e não homogeneidade química. Para superar essas dificuldades de processamento, métodos químicos são cada vez mais importantes na síntese do zirconato de bário. Nestes métodos, o pó é geralmente obtido após uma decomposição de diferentes precursores a baixas temperaturas [39].

A compreensão das propriedades do zirconato de bário foi substancialmente revisada em 1999 [26]. Neste ano, foi reportada a condutividade do zirconato de bário dopado com ítrio como $\sim 5 \times 10^{-5}\text{ S.cm}^{-1}$ a apenas $140\text{ }^\circ\text{C}$ [26], e este valor foi confirmado em 2000 [24]. Em estudos posteriores, foi notada a baixa reprodutibilidade das medidas de condutividade elétrica do zirconato de bário [40], sendo este fato relacionado com a dificuldade de obter compactos policristalinos homogêneos [25]. Em compactos de zirconato de bário, a contribuição da resistividade do contorno de grão para a resistividade elétrica é alta em temperaturas intermediárias. Em geral, a condutividade do contorno de grão é afetada pelo diâmetro médio do grão, segregação de impurezas e fase secundária nos contornos de grão [34]. Cerâmicas de zirconato de bário foram densificadas por sinterização a alta temperatura ($1700\text{ }^\circ\text{C}$) [24, 35]. No entanto, procura-se reduzir a temperatura de sinterização e otimizar a densificação do compacto final. Métodos para

sinterização do $BaZrO_3$ em baixas temperaturas têm sido investigados [41, 42]. Esses materiais foram obtidos com $> 93\%$ da densidade teórica [42] utilizando óxido de zinco (ZnO) como aditivo de sinterização.

Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica muito utilizada para o estudo dos mecanismos de reações eletroquímicas e para explorar as propriedades de transporte de carga. As medidas de impedância possibilitam a separação das diferentes contribuições dos constituintes do material, quando estes têm diferentes respostas ao campo elétrico aplicado, em um determinado domínio de frequências. Quando o sistema sob medida possui uma resposta linear, então é possível a associação com elementos de circuito elétrico [43].

A técnica de espectroscopia de impedância consiste em aplicar uma tensão $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$, na qual $j = \sqrt{-1}$, ω é a frequência angular e V_0 é a amplitude da tensão, e analisar a relação entre tensão $V(\omega)$ e corrente dada por $I(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t + \phi))$, na qual I_0 é a amplitude da corrente e ϕ o ângulo de fase, sendo estes dois parâmetros relacionados pela lei de Ohm $V = Z \cdot I$ [43]. Z representa a impedância. A impedância de um circuito é $Z(\omega) = V/I = Z_0 \exp(-j\phi) = Z'(\omega) - j Z''(\omega)$, na qual $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são a parte real e a parte imaginária da impedância, respectivamente, e $Z_0 = V_0/I_0$.

Os componentes de um material cerâmico podem geralmente ser tratados, com relação às suas propriedades elétricas, como associações em série de circuitos paralelos entre um resistor e um capacitor (R||C). A resistência representa o grau de impedimento da migração de portadores de carga pelos grãos e interfaces, e a capacitância a capacidade de armazenamento de energia nos grãos e interfaces, originária da aplicação do campo elétrico.

Neste artigo, a densificação e a condutividade elétrica em diferentes atmosferas do composto $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ foram investigadas utilizando óxidos de boro e de zinco como aditivos de sinterização. O óxido de boro tem ponto de fusão $\sim 515\text{ }^\circ\text{C}$ e de sublimação $\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$, podendo conseqüentemente formar fase líquida durante a sinterização e ser eliminado no patamar de sinterização. O óxido de zinco se distribui na região intergranular promovendo crescimento de grão e densidade $> 93\%$ da densidade teórica a temperaturas reduzidas [42].

EXPERIMENTAL

Foram preparados, por mistura de óxidos, três grupos de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ partindo de teores estequiométricos dos óxidos de bário, de zircônio e de ítrio. Foram calculadas as massas desses óxidos, pesadas em balança eletrônica Mettler Toledo AB204, e homogeneizadas em almofariz de ágata durante 10 min. Além da homogeneização manual, foi feita uma cominuição em moinho atritor, contendo 60 mL de esferas de zircônia-ítria tetragonal (3Y-TZP, Tosoh, Japão) de diâmetro 2 mm e 30 mL de álcool isopropílico,

agitados por 15 min a 500 rpm. Após evaporação do álcool isopropílico, o pó cerâmico foi tratado termicamente a 1500 °C por 4 h. Esse ciclo de homogeneização (manual ou no moinho atritor) e tratamento térmico foi repetido 2 vezes para permitir completar a reação de formação de fase, que se processa por difusão.

Os pós cerâmicos foram caracterizados quanto ao teor de fases cristalinas por difração de raios X na faixa de 2θ de 20° a 80°, com passo 0,05° e tempo por passo 5 s, com radiação $\text{CuK}\alpha$, em um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance. Para a indexação das fases cristalinas foram utilizados os arquivos JCPDS.

A análise de distribuição de tamanho de partículas, por espalhamento laser, dos pós cerâmicos de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com 2 peso% B_2O_3 e 2 peso% ZnO , preparados por mistura de óxidos, foi feita com uma amostragem de aproximadamente 1 g à temperatura ambiente, sendo dispersos em água com pirofosfato de sódio e a dispersão feita em ultra-som durante 5 min. O equipamento utilizado foi o granulômetro Cilas 1064.

As análises termogravimétrica e térmica diferencial dos pós cerâmicos $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com 2 peso% B_2O_3 e 2 peso% ZnO foram feitas com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min até 1550 °C sob atmosfera de ar sintético, tendo como material de referência alumina alfa. O equipamento usado foi Netzsch modelo STA 409E.

Após a incorporação dos aditivos, os pós cerâmicos foram compactados uniaxialmente em prensa hidráulica, em matriz metálica de punções de diâmetro 12 mm, com carga de ~600 kgf. Os corpos cerâmicos a verde com e sem aditivos foram sinterizados com taxa de aquecimento 2 °C/min, patamares de 1 h em 500 °C e 4 h em 1500 °C, e taxas de resfriamento de 5 °C/min até 1000 °C e de 10 °C/min até temperatura ambiente, para minimizar o choque térmico.

Foram feitas medidas para determinar a densidade a verde, geométrica e pela técnica de Arquimedes das amostras sinterizadas. Para a técnica de Arquimedes foi usado querosene como meio líquido [44] e balança analítica Mettler H315.

Os compactos cerâmicos foram caracterizados quanto ao teor de fases cristalinas por difração de raios X.

Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas na faixa de frequência de 40 Hz a 110 MHz, em temperaturas entre 400 °C e 600 °C em um analisador de impedância Agilent 4294A, sob diferentes atmosferas: ar, argônio seco e argônio úmido. A temperatura das amostras foi monitorada com um termopar tipo S conectado a um multímetro digital Fluke 8050A.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização dos pós foi feita por difração de raios X. As amostras preparadas por mistura de óxidos foram submetidas a três tratamentos térmicos a 1500 °C por 4 h, com moagens intermediárias, até atingir majoritariamente a fase desejada, perovskita cúbica (JCPDS 6-399).

A Fig. 2 mostra os difratogramas de raios X dos pós de

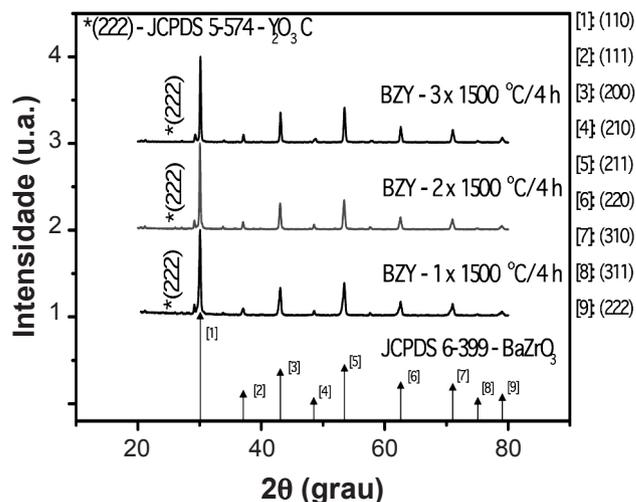


Figura 2: Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ preparados por mistura de óxidos de zircônio, de ítrio e de bário, e raia de difração do BaZrO_3 (JCPDS 6-399).

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic powders prepared by the mixing oxide technique, and the reflections of BaZrO_3 (JCPDS 6-399).]

$\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY) homogeneizados manualmente em almofariz de ágata.

Os difratogramas mostram a formação da fase perovskita cúbica característica do composto $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Apresenta também um pico não relacionado com a estrutura do BaZrO_3 , *(222), que representa uma fase provavelmente relacionada com o acúmulo de ítria provocada pela volatilização do óxido de bário. O pico principal do Y_2O_3 em $2\theta=29,1^\circ$ e os demais proeminentes (46% em $2\theta=48,54^\circ$ e 31% em $2\theta=57,59^\circ$) coincidem com os da perovskita cúbica do BaZrO_3 . Resultado similar foi obtido para os pós cerâmicos após moagem em moinho atritor.

Os resultados de difração de raios X dos pós de zirconato de bário dopado com ítrio mostram que os materiais preparados por meio da técnica de mistura de óxidos apresentam majoritariamente a fase perovskita cúbica, característica do condutor protônico.

As Figs. 3 e 4 mostram a distribuição de tamanho de partículas do composto $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ preparado pela técnica de mistura de óxidos com homogeneização manual em almofariz de ágata e após moagem em moinho atritor, respectivamente.

A distribuição na Fig. 3 é centralizada majoritariamente em ~0,2 μm e ~33 μm e o diâmetro médio (maior parte das partículas) é ~13 μm .

A distribuição é centralizada em ~0,2 μm e ~28 μm e o diâmetro médio aferido é ~10 μm , menor do que do pó preparado sem moagem. No experimento realizado, o pó submetido à cominuição em moinho atritor apresentou, como esperado, um tamanho de partícula menor quando comparado ao pó homogeneizado manualmente em almofariz de ágata.

A Fig. 5 mostra os resultados das análises termogravimétrica e térmica diferencial dos materiais

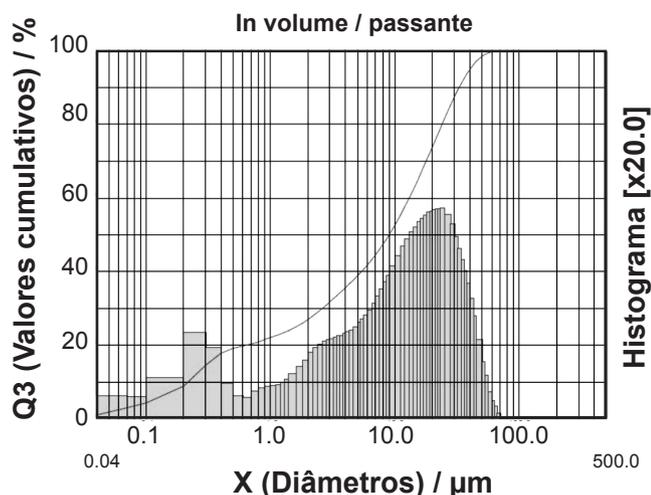


Figura 3: Distribuição de tamanho de partícula do $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ preparado pela técnica de mistura de óxidos.

[Figure 3: Distribution of particle size of $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ prepared by the mixing of oxides technique.]

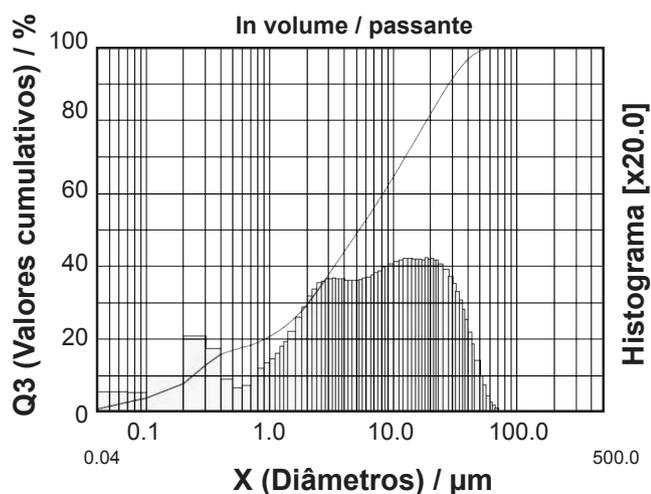


Figura 4: Distribuição do tamanho de partículas de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ preparado por mistura de óxidos e submetido a moagem em moinho atritor.

[Figure 4: Distribution of particle size of $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ prepared by the mixing of oxides technique, after comminuting in an attritor.]

usados para preparar o composto $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ por mistura de zircônia, ítria e óxido de bário.

Há uma perda de ~17% da massa total dividida em três faixas de temperatura. A primeira, da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C é atribuída à perda de água adsorvida e à decomposição do hidróxido de bário proveniente da adsorção de água no óxido de bário [45].

O pico endotérmico em ~130 °C é devido à decomposição do hidróxido de bário por causa da reação que ocorre na temperatura ambiente com a umidade. O pico exotérmico em aproximadamente 370 °C é provavelmente resultado da reação do hidróxido de bário anidro com oxigênio formando peróxido de bário. Entre aproximadamente 600 °C e 800 °C há uma perda de massa atribuída à decomposição do carbonato de bário. Finalmente entre ~1000 °C e ~1300 °C também

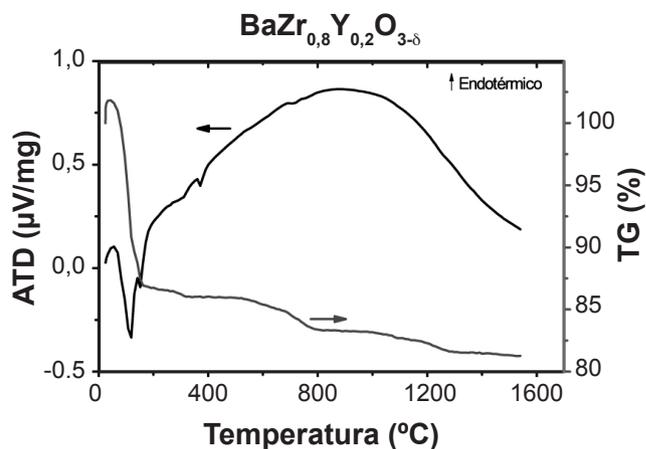


Figura 5: Curvas termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (ATD) da mistura $BaO + ZrO_2 + Y_2O_3$ para formação do composto $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$.

[Figure 5: Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of the $BaO + ZrO_2 + Y_2O_3$ mixture for preparing the $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ compound.]

houve perda de massa por causa da evaporação do óxido de bário, e relacionada com a transformação de fase do material. Estes resultados mostram que a reação para a formação do composto $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ se completa na faixa entre a temperatura ambiente e aproximadamente 1200 °C.

Foram preparadas composições de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$ com e sem aditivos de sinterização, o óxido de zinco e o óxido de boro. Inicialmente foram misturados os óxidos BaO , ZrO_2 e Y_2O_3 e homogeneizados por moagem em moinho atritor. A mistura de pós foi submetida a três tratamentos térmicos de 1500 °C/4 h com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Em seguida, foram adicionados os aditivos nas proporções de 1, 2 e 5 peso%, e foi feita a compactação. Os corpos compactados foram submetidos à sinterização e avaliados quanto à densidade. A Tabela I mostra os valores

Tabela I - Densidades geométrica ρ_g e obtida pela técnica de Arquimedes ρ_A dos compactos cerâmicos de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ sinterizados a 1500 °C por 4 h.

[Table I - Geometric and Archimedes densities of the $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ sintered at 1500 °C/4 h.]

Composição	ρ_g (g/cm ³)	% DT*	ρ_A (g/cm ³)	% DT*
BZY	3,56	57,3	5,35	86,1
BZY + 1 peso% B_2O_3	3,61	58,1	5,37	86,5
BZY + 2 peso% B_2O_3	3,92	63,1	5,35	86,1
BZY + 5 peso% B_2O_3	4,51	72,6	5,11	82,3
BZY + 1 peso% ZnO	3,63	58,4	5,87	94,5
BZY + 2 peso% ZnO	3,98	64,1	5,89	94,8
BZY + 5 peso% ZnO	4,54	73,1	5,89	94,8

* densidade teórica: 6,21 g/cm³.

de densidade geométrica e a determinada pela técnica de Arquimedes.

A densidade teórica foi determinada por meio da avaliação dos parâmetros de rede da célula unitária pela técnica de difração de raios X e pelas massas dos átomos que compõem a célula unitária. O valor determinado foi $6,21 \text{ g/cm}^3$. A densidade geométrica aumentou com a adição de óxido de boro, passando de $\sim 58\%$ para $\sim 73\%$ da densidade teórica. O zirconato de bário dopado com ítrio obteve uma densidade de $\sim 87\%$ da densidade teórica quando foi adicionado 1% de óxido de boro, aproximadamente a mesma densidade do material sem óxido de boro. Conseqüentemente, o procedimento experimental seguido não foi eficiente para melhorar a densificação. O aumento da densidade com a adição de óxido de zinco foi relevante, passando de ~ 58 para $\sim 73\%$ da densidade teórica. Já a densidade obtida pela técnica de Arquimedes mostra uma densificação de $\sim 95\%$ da densidade teórica.

As análises por difração de raios X permitiram a avaliação dos valores de parâmetro de rede dos zirconatos de bário dopados com ítrio sem e com adição de óxido de boro e de óxido de zinco. Os resultados da determinação dos parâmetros de rede mostram que a solubilidade do óxido de zinco a 1500°C no zirconato de bário está entre 2 e 5%. Com 5% o composto já é bifásico provavelmente com segregação de ZnO nos contornos de grão. Já o óxido de boro começa a solubilizar no zirconato de bário a 1500°C a partir da adição de teores acima de 2%. A introdução de Zn^{2+} na rede do zirconato de bário já tinha sido reportada [46]. Como o objetivo do uso de aditivo de sinterização é o da densificação do condutor protônico zirconato de bário sem a deterioração de sua condutividade elétrica, 2% de óxido de boro pode ser estabelecido como o limite de teor deste aditivo.

A Fig. 6 mostra os difratogramas de raios X da composição $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com e sem óxido de boro, nas proporções de 1, 2 e 5 peso%, juntamente com as principais raiais do composto BaZrO_3 , JCPDS 6-399.

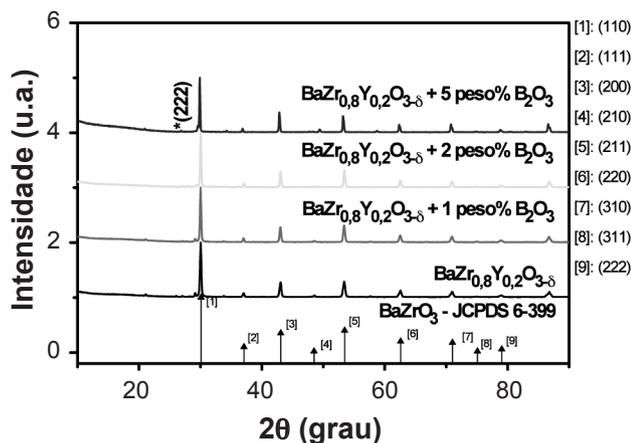


Figura 6: Difratogramas de raios X dos compactos cerâmicos sinterizados de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com e sem B_2O_3 , e raiais de difração do BaZrO_3 (JCPDS 6-399).

[Figure 6: X-ray diffraction patterns of sintered $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ pellets with and without B_2O_3 , and the reflections of BaZrO_3 (JCPDS 6-399).]

Os difratogramas mostram a formação da fase perovskita cúbica característica do composto $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$. Como no caso dos pós, apresentam um pico relacionado com a ítria cúbica (JCPDS 5-574), devido provavelmente ao acúmulo de ítria pela volatilização do óxido de bário [41]. Trata-se de um caso típico de desestabilização do composto, promovida pela presença reativa do óxido de boro líquido nos contornos de grão do zirconato de bário.

A Fig. 7 mostra os difratogramas de raios X da composição $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com e sem óxido de zinco, nas proporções de 1, 2 e 5 peso%, juntamente com as principais raiais do composto BaZrO_3 , JCPDS 6-399.

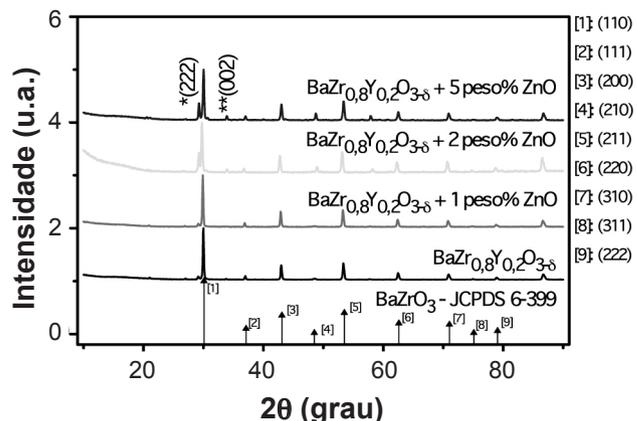


Figura 7: Difratogramas de raios X dos compactos cerâmicos de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com e sem ZnO, e raiais de difração do BaZrO_3 (JCPDS 6-399).

[Figure 7: X-ray diffraction patterns of $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ pellets sintered with and without ZnO, and reflections of BaZrO_3 (JCPDS 6-399).]

Os difratogramas mostram a fase perovskita cúbica característica do composto $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e três picos extras: *(222), provavelmente devido a ítria cúbica (JCPDS 5-574), ***(002) devido ao óxido de zircônio de estrutura tetragonal (JCPDS 42-1164); e ***(131) devido ao óxido de zircônio de estrutura monoclinica (JCPDS 88-2390). A presença de fases devidas a reações do óxido de zinco com o zirconato de bário já foi reportada [47].

A análise do comportamento elétrico é importante para avaliar o efeito da presença de aditivos de sinterização, quer na formação de novas fases estruturais quer na sua segregação nos contornos de grão. Novas fases estruturais podem comprometer a condutividade protônica intragranular enquanto que segregação nos contornos de grão pode comprometer a condutividade intergranular. A primeira é mais importante porque a segunda deve ser desprezível na temperatura de operação de uma célula a combustível ($> 600^\circ\text{C}$).

A Fig. 8 mostra os diagramas de impedância de zirconato de bário com e sem B_2O_3 , sinterizados a 1500°C e medidos a 600°C , sob atmosfera ambiente.

Os menores valores de resistividade elétrica foram obtidos com 1% e 2% em peso de B_2O_3 . Os valores de resistividade elétrica foram $\sim 345 \text{ k}\Omega\text{cm}$, $\sim 44 \text{ k}\Omega\text{cm}$

e ~34 kOhm.cm para $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ sem e com 1% B_2O_3 e 2% B_2O_3 , respectivamente. Compostos de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com 5% B_2O_3 apresentaram um grande aumento na resistividade elétrica relativamente ao composto sem adição de B_2O_3 provavelmente por formação de segunda fase nos contornos de grão, em acordo com os resultados de difração de raios X.

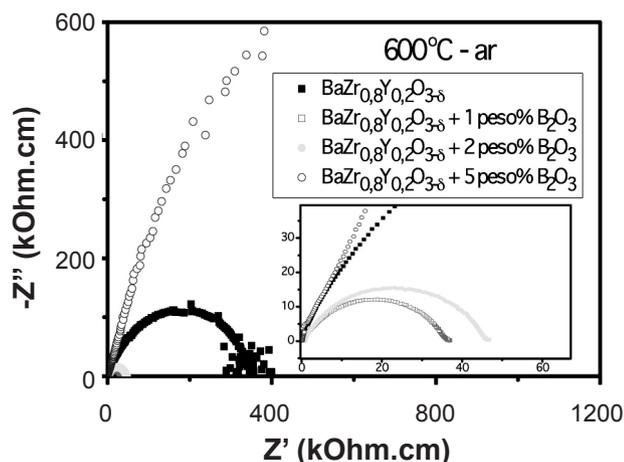


Figura 8: Diagramas de impedância de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com e sem B_2O_3 medidos a 600 °C. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

[Figure 8: Impedance diagrams of $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ with and without B_2O_3 measured at 600 °C. Inset: zoom in the high frequency region.]

A Fig. 9 mostra os diagramas de impedância de zirconato de bário com e sem B_2O_3 , sinterizados a 1500 °C e medidos a 600 °C, sob atmosfera de argônio seco. O objetivo destes experimentos foi o de reduzir o teor de oxigênio e o teor de umidade na câmara de medidas, evitando assim a probabilidade de absorção de espécies químicas formadoras de portadores de carga para o transporte elétrico (vapor

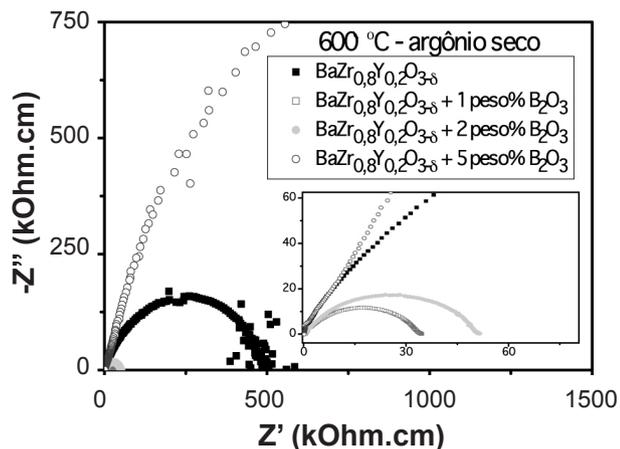


Figura 9: Diagramas de impedância de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com e sem B_2O_3 em diferentes proporções, medidos a 600 °C, sob atmosfera de argônio seco. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

[Figure 9: Impedance diagrams of $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ with and without B_2O_3 , measured at 600 °C, under dry argon. Inset: high frequency region.]

d'água que forneceria hidrogênio para o transporte de prótons e oxigênio que poderia produzir íons de oxigênio para o transporte iônico).

Os resultados são semelhantes aos obtidos ao ar (Fig. 8). Entretanto, os valores de resistividade elétrica a 600 °C para os compostos de zirconato de bário sem e com 1% e 2% de óxido de boro são 500 kOhm.cm, 50 kOhm.cm e 33 kOhm.cm, respectivamente. Somente o composto sem aditivos apresentou valores de resistividade diferentes (345 kOhm.cm para 500 kOhm.cm sob ar e argônio, respectivamente), provavelmente porque os compostos sem aditivo apresentam mais porosidade aberta, facilitando a reação com o gás da atmosfera da câmara de medida. Assim, um dos papéis mais importantes do óxido de boro como aditivo seria o de preencher (eliminar parcialmente) os poros, facilitando a aproximação dos grãos.

A Fig. 10 mostra os diagramas de impedância de zirconato de bário com e sem B_2O_3 , sinterizados a 1500 °C e medidos a 600 °C, sob atmosfera de argônio úmido.

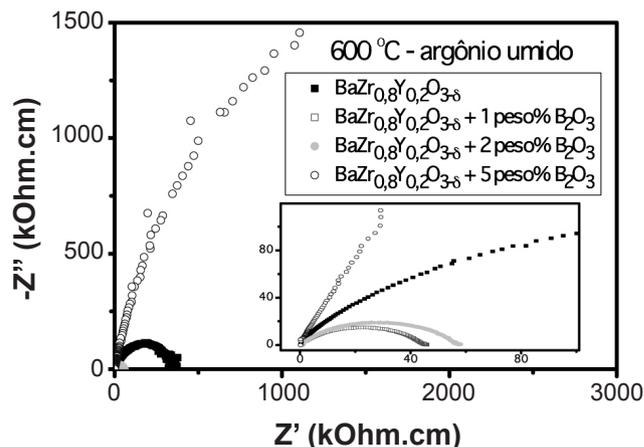


Figura 10: Diagramas de impedância de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com e sem B_2O_3 , medidos a 600 °C sob atmosfera de argônio úmido. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

[Figure 10: Impedance diagrams of $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ with and without B_2O_3 , measured at 600 °C under humid argon. Inset: high frequency region.]

Os resultados são semelhantes aos obtidos anteriormente ao ar (Fig. 8) e sob atmosfera de argônio (Fig. 9). Os valores de resistividade elétrica foram determinados: 345 kOhm.cm, 57 kOhm.cm e 44 kOhm.cm para os compostos sem, com 2% e com 1% de óxido de boro.

Esses resultados são sumarizados na Tabela II.

A seguir serão apresentados os resultados de medidas de espectroscopia de impedância de corpos sinterizados de $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ sem e com adição de ZnO.

A Fig. 11 mostra os diagramas de impedância de zirconato de bário com e sem ZnO, sinterizados a 1500 °C e medidos a 600 °C ao ar.

É evidente o efeito benéfico da adição de óxido de zinco durante a sinterização do zirconato de bário dopado com ítrio. A resistividade elétrica a 600 °C diminui pela metade com a incorporação de 1% de óxido de zinco. Há uma maior

Tabela II - Valores de resistividade elétrica (Ohm.cm) de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ sem e com adição de 1% e 2% de B_2O_3 sob diferentes atmosferas.

[Table II - Values of electrical resistivity (Ohm.cm) of $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ without and with 1% and 2% of B_2O_3 addition under different atmospheres.]

	$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta} + 1\% B_2O_3$	$BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta} + 2\% B_2O_3$
Ar	345	44	34
Argônio seco	500	50	57
Argônio úmido	345	33	44

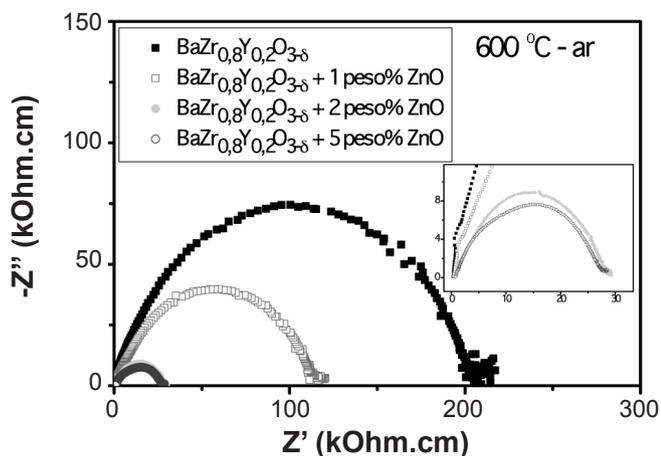


Figura 11: Diagramas de impedância de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ com e sem ZnO, medidos a 600 °C ao ar. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

[Figure 11: Impedance diagrams of $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ with and without ZnO, measured at 600 °C in air. Inset: high frequency region.]

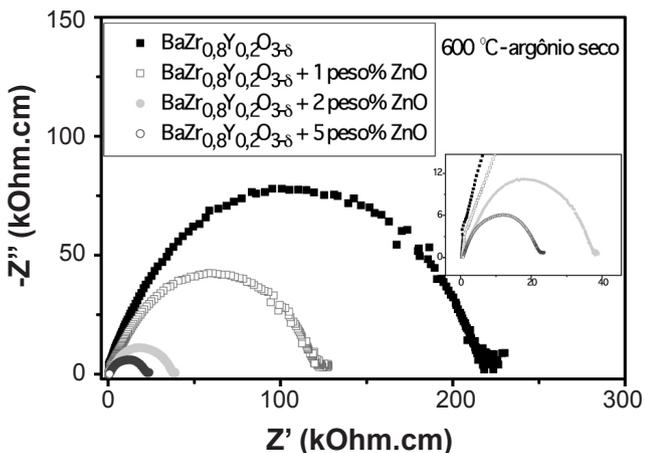


Figura 12: Diagramas de impedância de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ com e sem ZnO, medidos a 600 °C sob atmosfera de argônio seco. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

[Figure 12: Impedance diagrams of $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ with and without ZnO, measured at 600 °C under dry argon. Inset: high frequency region.]

redução para 2 e 5% de óxido de zinco, sendo que 2% de ZnO é aparentemente um valor limite para se obter menor valor de resistividade elétrica neste material.

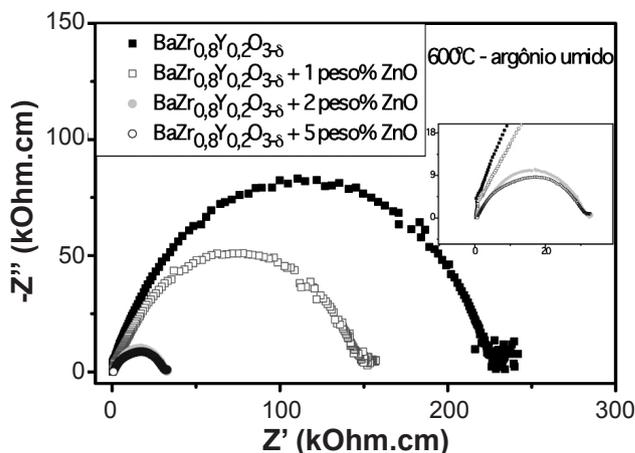


Figura 13: Diagramas de impedância de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ com e sem ZnO em diferentes proporções, como aditivo de sinterização, medidos a 600 °C sob atmosfera de argônio úmido. Inserido um gráfico na região de altas frequências.

[Figure 13: Impedance diagrams of $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ with and without ZnO, measured at 600 °C under humid argon. Inset: high frequency region.]

Tabela III - Valores de resistividade elétrica a 600 °C de $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ sinterizados a 1500 °C ao ar, com diferentes aditivos.

[Table III - Electrical resistivity values of $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ at 600 °C of pellets sintered at 1500 °C, with different additives.]

Composição	ρ (k Ω .cm)
BZY	211
BZY + 1 peso% ZnO	120
BZY + 2 peso% ZnO	31
BZY + 5 peso% ZnO	30
BZY + 1 peso% B_2O_3	38
BZY + 2 peso% B_2O_3	48
BZY + 5 peso% B_2O_3	2970

A Fig. 12 mostra os diagramas de impedância de zircônio de bário com e sem ZnO, sinterizados a 1500 °C e medidos a 600 °C, sob atmosfera de argônio seco. O objetivo deste experimento foi o de eliminar da câmara de medida tanto o ar quanto a umidade por meio da inserção contínua do gás. O

oxigênio do ar poderia contribuir para o componente iônico (via vacâncias de oxigênio) para a condutividade elétrica. A umidade poderia contribuir para o componente protônico por meio da dissociação da água a 600 °C e o fornecimento de prótons para a condutividade elétrica. Os resultados não são muito diferentes dos obtidos ao ar. Comparando os valores de resistividade elétrica somente para o composto $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, ao ar é 205 kOhm.cm, sob argônio seco é 218 kOhm.cm e sob argônio úmido é 225 kOhm.cm, valores próximos.

A Fig. 13 mostra os diagramas de impedância de zirconato de bário com e sem ZnO, sinterizados a 1500 °C e medidos a 600 °C, sob atmosfera de argônio úmido.

A Tabela III mostra os valores de resistividade elétrica dos compactos cerâmicos com e sem aditivos de sinterização, para medidas ao ar.

Os compactos cerâmicos de zirconato de bário dopado com ítrio, sinterizados após mistura com 2 e 5 peso% de ZnO, apresentam os menores valores de resistividade elétrica.

CONCLUSÕES

Com o método de mistura de óxidos, para a síntese de pós de zirconato de bário dopado com ítrio, foram obtidos pós com distribuição bimodal das partículas e tamanho médio reduzido. O composto $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, obtido a partir deste método, sinteriza a 1500 °C e produz pastilhas com boa densificação, com aproximadamente 95% da densidade teórica, fazendo-se uso de aditivos de sinterização. As medidas de densidade mostraram que a maior densificação foi obtida com óxido de zinco nas proporções de 2 e 5 peso%, atingindo aproximadamente 95% da densidade teórica. As medidas de resistividade elétrica evidenciaram a menor resistividade elétrica do composto cerâmico $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ com uso de 5 peso% de ZnO, cuja densificação é aproximadamente 95% da densidade teórica. Os resultados de síntese, sinterização, densificação e resistividade elétrica mostram que óxido de boro e óxido de zinco foram eficientes para obter compostos com menores valores de resistividade elétrica.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Proc. 05/53241-9), ao CNPq (Procs. 136530/2008-7, 562532/2008-0, 303414/2009-0). Ao Dr. J. R. Martinelli pelas medidas de distribuição de tamanho de partículas e a Y. V. França pelas medidas de análise térmica.

REFERÊNCIAS

[1] R. M. Dell, A. Hooper, in *Solid electrolytes general principles, characterization, materials and applications*, ed. P. Hagenmuller, Academic Press, New York, EUA (1978) 291.
 [2] S. M. Haile, *Acta Mater.* **51** (2003) 5981.
 [3] J. B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 91.
 [4] S. M. Haile, *Mater. Today* **6** (2003) 24.

[5] K. Joon, *J. Power Sources* **71** (1998) 12.
 [6] E. C. Subbarao, *Solid electrolytes and their applications*, New York, EUA (1980).
 [7] O. Yamamoto, *Electrochem. Acta* **45** (2000) 2423.
 [8] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 3 (1993) 563.
 [9] J. Milewski, A. Miller, J. Salacinski, *Int. J. Hydrogen En.* **32** (2007) 687.
 [10] N. Q. Minh, *Solid State Ionics* **174** (2004) 271.
 [11] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids, an Introduction*, New York, EUA (1982).
 [12] J. H. Lee, *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 4247.
 [13] T. Takeuchi, *Sensors and Actuators* **14** (1988) 109.
 [14] Q. Liu, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1037.
 [15] H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *J. Alloys Compd.* **408-412** (2006) 456.
 [16] A. Kruth, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* **162-163** (2003) 83.
 [17] W. G. Coors, D. W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2637.
 [18] T. Higuchi, T. Tsukamoto, H. Matsumoto, T. Shimura, K. Yashiro, T. Kawada, J. Mizusaki, S. Shin, T. Hattori, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2967.
 [19] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **3-4** (1981) 359.
 [20] T. Schober, W. G. Coors, *Solid State Ionics* **176** (2005) 357.
 [21] K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **8** (1996) 610.
 [22] A. Longo, F. Giannici, A. Balerna, C. Ingrao, F. Deganello, A. Martorana, *Chem. Mater.* **18** (2006) 5782.
 [23] H. G. Bohn, T. Schober, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 768.
 [24] P. Babilo, T. Uda, S. M. Haile, *J. Mater. Res.* **22** (2007) 1322.
 [25] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **125** (1999) 285.
 [26] M. J. Scholten, J. Schoonman, J. C. V. Miltenburgh, H. A. J. Oonk, *Solid State Ionics* **61** (1993) 83.
 [27] R. C. T. Slade, S. D. Flint, N. Singh, *Solid State Ionics* **82** (1995) 135.
 [28] T. Norby, *Solid State Ionics* **125** (1999) 1.
 [29] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **138** (2000) 91.
 [30] K. H. Ryu, S. M. Haile, *Solid State Ionics* **125** (1999) 355.
 [31] S. Wienstroer, H. D. Wiemhofer, *Solid State Ionics* **113** (1997) 101.
 [32] K. D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ionics* **145** (2001) 295.
 [33] F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2381.
 [34] A. M. Azad, S. Subramaniam, T. W. Dung, *J. Alloys Compd.* **334** (2002) 118.
 [35] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, *Solid State Ionics* **61** (1993) 65.
 [36] M. Viviani, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1981.
 [37] A. Manthiram, J. K. Kuo, J. B. Goodenough, *Solid*

State Ionics **62** (1993) 225.

[38] M. Bucko, J. Oblakowski, J. Eur. Ceram. Soc. **27** (2007) 3625.

[39] K. D. Kreuer, Ann. Rev. Mater. Res. **33** (2003) 333.

[40] A. Magrez, T. Schober T. Solid State Ionics **175** (2004) 585.

[41] P. Babilo, S. M. Haile, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 2362.

[42] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing*

solid materials and systems, New York, EUA (1987).

[43] I. R. Oliveira, A. R. Studart, M. D. M. Innocentini, L. A. Nascimento, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **50**, 313 (2004) 1.

[44] Catálogo Alfa Aesar, *Barium Oxide* (2010).

[45] A. K. Azad, J. T. S. Irvine, Solid State Ionics 179 (2008) 678.

[46] S. W. Tao, J. T. S. Irvine, J. Solid State Chem. **180**, 12 (2007) 3493.

Rec. 31/12/2010, Rev. 28/04/2011, Ac. 04/05/2011)