

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA NANOESTRUTURADA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO<sup>1</sup>

Taisa Eva Fuziger Gutierrez<sup>2</sup>  
 José Geraldo de Melo Furtado<sup>3</sup>  
 Roberto Furtado<sup>4</sup>  
 Raquel Furtado<sup>5</sup>  
 Rodrigo Dias<sup>6</sup>  
 Roberta Martins de Santana<sup>7</sup>  
 Glaucio Rigueira<sup>8</sup>

## Resumo

O presente trabalho investiga o processo de síntese de pós de zircônia estabilizada com ítria (ZEI) pelo método de combustão à base de glicina e nitratos metálicos, bem como as características estruturais, morfológicas e composicionais destes pós cerâmicos e seus efeitos sobre as propriedades do eletrólito sólido consolidado, notadamente sobre o grau de densificação, o tamanho de grão e a condutividade iônica. Os resultados indicam a obtenção de pós de ZEI com tamanhos de cristalito na faixa 6-140 nm, boa sinterabilidade e que resultaram num alto grau de densificação do eletrólito sólido.

**Palavras-chave:** Zircônia; Condutores iônicos; Síntese química de pós cerâmicos.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA FOR USE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

### Abstract

This study investigates the process of synthesis of yttria-stabilized zirconia (YSZ) powders by combustion method based on glycine and metal nitrates, as well as the structural morphological and compositional characteristics these ceramic powders and their effect on the properties of the consolidated solid electrolyte, especially on the densification degree, grain size and ionic conductivity. The results indicate the achievement of YSZ powders with crystallite sizes in the range of 6-140 nm, good sinterability and that resulted in a high degree of densification of the solid electrolyte.

**Key words:** Zirconia; Ionic conductors; Chemical synthesis of ceramic powders.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> M.Sc., Pesquisadora, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, [taisa\\_fuziger@yahoo.com.br](mailto:taisa_fuziger@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> D.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

<sup>4</sup> Graduando, Universidade Federal de Juiz de Fora

<sup>5</sup> Graduando, Universidade Federal de Juiz de Fora

<sup>6</sup> Graduando, Técnico, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

<sup>7</sup> Graduada, Técnica, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

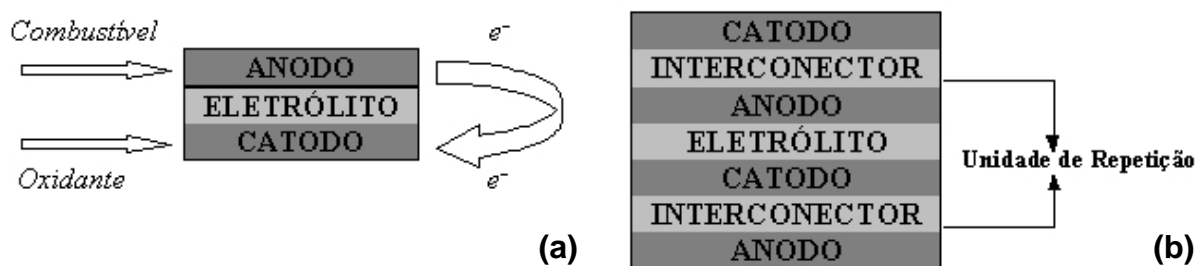
<sup>8</sup> M.Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL

## 1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas de zircônia ( $ZrO_2$ ) estabilizada com ítria ( $Y_2O_3$ ) possuem propriedades de eletrólito sólido<sup>(1,2)</sup> e, atualmente, constituem o tipo mais comum de eletrólito empregado em células a combustível de óxido sólido (CaCOS) e, neste caso, o eletrólito é essencialmente um denso filme cerâmico de zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (ZE8I).<sup>(3,4)</sup>

Células a combustível constituem-se numa forma limpa, silenciosa e eficiente de geração de energia mediante a oxidação eletroquímica de combustíveis como hidrogênio, gás natural, etanol ou outros hidrocarbonetos. Trata-se de um dispositivo eletroquímico - que consiste, essencialmente, de dois eletrodos (anodo e catodo) separados por um eletrólito - em que um combustível e um agente oxidante reagem (intermediados pelo processo de condução iônica no eletrólito), convertendo diretamente a energia eletroquímica da reação em energia elétrica e térmica. O combustível, alimentado ao anodo, é oxidado, e o agente oxidante (comumente ar ou oxigênio puro), alimentado ao catodo, é reduzido. Os elétrons liberados na reação anódica passam por um circuito externo, constituindo um fluxo de corrente elétrica; os íons produzidos no anodo são conduzidos, através do eletrólito, para o catodo, onde ocorre a redução catódica com a consequente formação de água.<sup>(5)</sup>

As CaCOS, um dos tipos de célula a combustível, operam em altas temperaturas ( $650^{\circ}C-1.000^{\circ}C$ ), possibilitando a reforma interna dos combustíveis primários e alcançando elevada eficiência. Contudo, também em função das altas temperaturas de operação, os materiais constituintes das CaCOS estão sujeitos às mais severas condições de operação e, ainda assim, precisam apresentar elevados desempenhos e durabilidade adequada para as diversas aplicações; o que não apenas impõe grandes restrições à seleção desses materiais, como também, consequentemente, vinculam-se aos atuais elevados custos da tecnologia CaCOS.<sup>(5,6)</sup> Dessa forma, é intensa a pesquisa e desenvolvimento de materiais para sistemas de CaCOS, no sentido de obtê-los de forma menos onerosa e com características relevantes otimizadas. A Figura 1 apresenta, esquematicamente, um sistema de CaCOS, onde se destaca a posição central do eletrólito.



**Figura 1.** (a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível; (b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de células a combustível de óxido sólido (CaCOS).

Os eletrólitos da CaCOS devem possuir elevada densificação (reduzida porosidade), estabilidade em atmosferas redutora e oxidante, alta condutividade iônica e muito baixa (idealmente nula) condutividade eletrônica e possuir propriedades termomecânicas apropriadas ao longo da faixa de temperatura de operação da célula a combustível, principalmente no que diz respeito à compatibilidade de coeficiente de expansão térmica com os demais componentes da CaCOS. A mais de

três décadas a zircônia estabilizada com 8% molar de ítria (ZE8I), com estrutura do tipo fluorita, tem sido o material mais empregado como eletrólito de CaCOS<sup>(3)</sup>. Desde então, a configuração mais estudada para a CaCOS (suportada no eletrólito) implicava ter este componente com espessura da ordem de 200 µm e, com isso, a temperatura de operação típica é da ordem de 1.000°C, para que se possa ter condutividade iônica adequada para aplicações. Contudo, desde meados da década de 1990, existe a tendência tecnológica de redução da temperatura de operação das CaCOS, procurando-se contornar o aumento indesejado da resistência elétrica do eletrólito (devido à redução da temperatura) mediante o emprego de eletrólitos de menor espessura (tipicamente da ordem de 1 µm a 5 µm). Atualmente, a faixa de temperatura mais enfatizada para operação das CaCOS é de 700C-850°C, abrindo perspectivas para utilização de interconectores metálicos, que podem substituir com vantagens os interconectores cerâmicos e permitindo a redução de tamanho do sistema, além de reduzir os custos de produção do dispositivo.<sup>(7,8)</sup>

Em células a combustível de alta temperatura de operação, como a CaCOS, a cinética de reação nos eletrodos é relativamente alta e as perdas elétricas, com conseqüente redução de desempenho e de eficiência, são atribuídas principalmente a vazamentos de gases através do eletrólito, oriundos de fatores como selagem ineficiente, ocorrência de microtrincas no eletrólito, baixa condutividade iônica ou condutividade eletrônica parcial. Todos esses aspectos estão, portanto, relacionados à existência de porosidades na microestrutura do eletrólito cerâmico da CaCOS ou na junção deste com o selante vitrocerâmico comumente empregado. Dessa forma, a obtenção do eletrólito altamente denso se constitui num objetivo fundamental das atividades de pesquisa e desenvolvimento na área de células a combustível de óxido sólido e tem sido perseguido desde os métodos de síntese dos pós (que influenciam fortemente suas características granulométricas), passando-se pelo desenvolvimentos de métodos de conformação mais adequados para a produção de filmes finos, tais como colagem de fita (*tape casting*), deposição eletroquímica de vapor (*electrochemical vapor deposition*) e impressão sobre tela ou serigrafia (*screen printing*), e culminando nos estudos de sinterização destes eletrólitos, onde o estabelecimento e otimização do trinômio temperatura-tempo-atmosfera tem um papel fundamental.<sup>(6,8)</sup>

Muitos trabalhos mostram que a condutividade iônica da ZE8I pode ser incrementada mediante a preparação de filmes policristalinos com tamanhos de grão em escala nanométrica.<sup>(9-11)</sup> Nesse sentido, e considerando que o método de síntese de um pó cerâmico influencia fortemente suas características, dessa forma, considerável esforço de pesquisa e desenvolvimento tem sido dispensado à obtenção de pós de ZE8I de elevadas pureza e área superficial. Dentre os métodos estudados, o método de combustão à base de glicina e nitratos metálicos tem sido enfatizado para a produção desses pós ultrafinos, pois é um método de síntese bastante simples, de fácil implementação, não requerendo equipamentos especiais, e de baixo custo, o que se mostra interessante para a produção de grandes quantidades do pó cerâmico.

Nesse contexto, o presente trabalho investiga o processo de síntese de pós de zircônia estabilizada com ítria (ZE8I) pelo método de combustão à base de glicina e nitratos metálicos, bem como as características estruturais, morfológicas e composicionais destes pós cerâmicos e seus efeitos sobre as propriedades do eletrólito sólido consolidado, notadamente sobre o grau de densificação, o tamanho de grão e a condutividade iônica.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes precursores e fontes de cátions metálicos empregados foram os nitratos de zircônio ( $ZrO(NO_3)_2$ ) e de ítrio  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Como agente redutor (combustível) foi utilizado a glicina. Os nitratos precursores foram misturados nas proporções adequadas em uma cápsula de porcelana e em seguida foi adicionado pequena quantidade de água para promover homogeneização. A mistura foi aquecida em uma placa de aquecimento até a temperatura de aproximadamente  $150^\circ C$  para a remoção da água com conseqüente formação de um gel. Em seguida, glicina foi adicionada à mistura em quantidade específicas e estequiométricas (de 0,5:1; 1:1; 2:1 e 3:1, razão entre a glicina e óxidos metálicos), sendo então a cápsula inserida em um forno mufla a temperatura constante na faixa de  $600^\circ C$  a  $1.200^\circ C$ , onde, para cada temperatura considerada, a reação de combustão ocorreu rapidamente, possibilitando a formação de compostos homogêneos e nanocristalinos. Os frágeis aglomerados de pós resultantes foram desaglomerados em almofariz de ágata e, em seguida, calcinados sob fluxo de ar ( $600^\circ C$ , 3h).

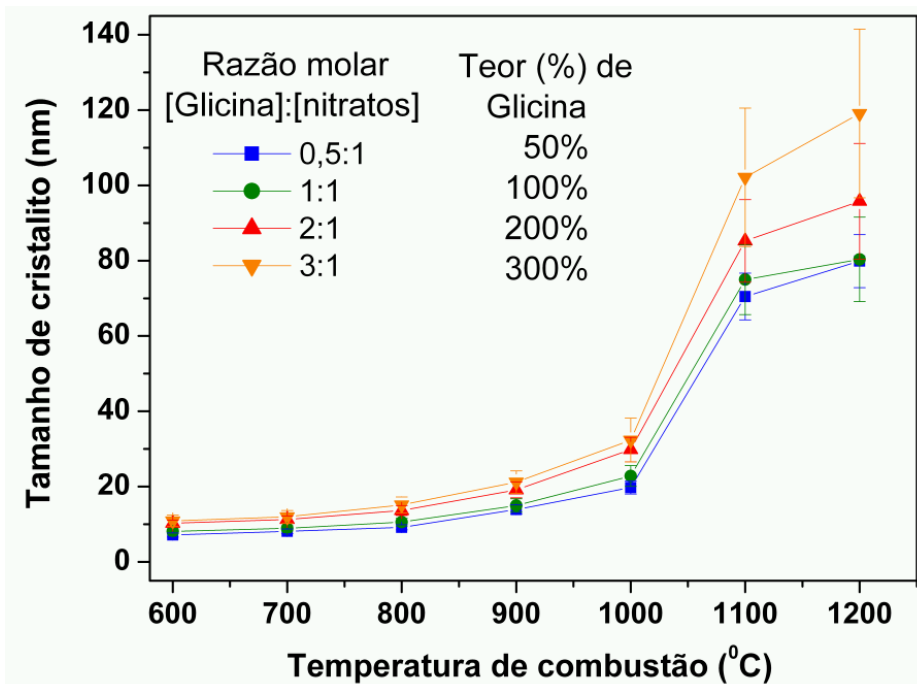
Os pós cerâmicos obtidos passaram por caracterização por difração de raios-X (DRX, PANalytical X'Pert PRO, radiação  $Cu K\alpha / \lambda = 1.541806\text{Å}$ , filtro de Ni, na faixa de  $20^\circ$  a  $100^\circ$ ), determinação de área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol JSM-64602 LV). Os tamanhos de cristalito foram calculados a partir dos resultados de difração de raios-X mediante o uso do procedimento de Scherrer. Com os respectivos pós foram confeccionadas finas pastilhas (0,5 mm de espessura) para determinação da condutividade iônica (eletrômetro Keithley 614). Para tanto as amostras foram sinterizadas ( $1500^\circ C$ , 2h), polidas e prata foi depositada para formação dos eletrodos após tratamento térmico a  $600^\circ C$  por 20 minutos.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

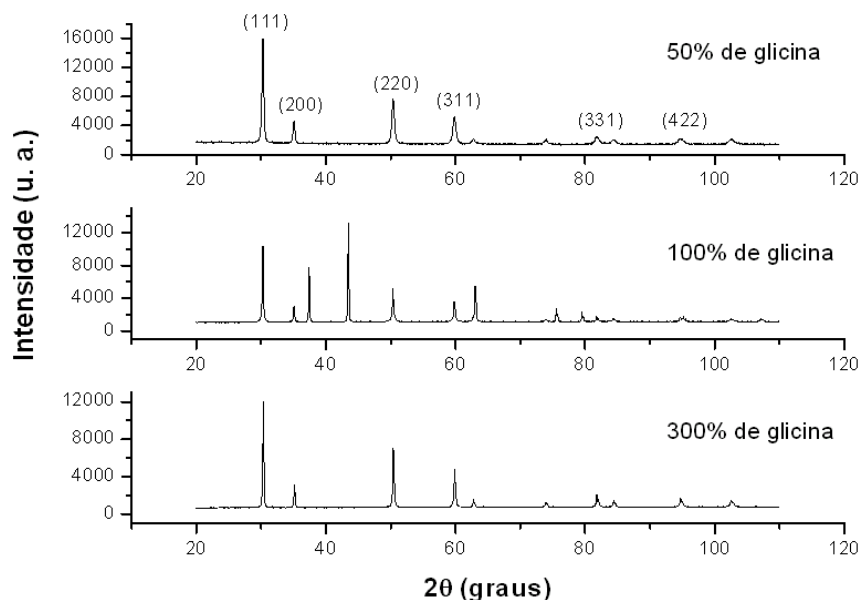
A Figura 2 apresenta os resultados que relacionam a temperatura de combustão característica da síntese pelo processo glicina-nitrato com o tamanho médio de cristalito da ZE8I obtido para cada condição definida pela razão molar entre a glicina alimentada e os nitratos metálicos. Nota-se que, essencialmente, para toda a faixa de temperatura analisada, o incremento da razão glicina/nitratos resulta em aumento do tamanho médio de cristalito. Também, para uma dada razão glicina/nitratos o aumento da temperatura de combustão resulta em aumento do tamanho de cristalito. Em altas temperaturas de síntese, notadamente  $1.100^\circ C$  e  $1.200^\circ C$ , a variabilidade (dispersão evidenciada pela barras de erro nas curvas) do tamanho médio de cristalito é bastante significativa, ao passo que maior uniformidade é característica da síntese em menores temperaturas. De fato, a energia térmica produzida em cada reação e o tempo de exposição do material à temperatura elevada favorece o crescimento dos cristalitos após sua nucleação.<sup>(12)</sup>

De acordo com os valores associados às curvas apresentadas na Figura 2, para o sistema estudado, foram obtidos tamanhos médios de cristalito desde 6,60 nm ( $600^\circ C$ , 50% de glicina) até superiores a 140,0 nm ( $1.200^\circ C$ , 300% de glicina). Entretanto, do ponto de vista composicional, essa variabilidade de tamanho de cristalito não se refletiu sobre o resultado da síntese, uma vez que, conforme os resultados de difração de raios-X mostrados na Figura 3, para três razões glicina/nitratos mostradas tem-se o mesmo resultado característico da ZE8I

(estrutura cúbica tipo fluorita); embora com indícios de obtenção de maior grau de cristalinidade para a síntese com 50% de glicina.



**Figura 2.** Efeito da temperatura de combustão na síntese de ZE8I pelo processo glicina-nitrato sobre o tamanho médio de cristalito obtido.



**Figura 3.** Resultados de difração de raios-X dos pós de ZE8I sintetizados pelo processo glicina-nitrato para razões glicina/nitratos iguais a 50, 100 e 300%.

Complementando as análises anteriores, a Tabela 1 apresenta os resultados associados à medição de área superficial (BET), grau de densificação (em relação à densidade teórica da ZE8I) e determinação de condutividade iônica relativos aos sistemas obtidos com a síntese a 600°C, condição que propiciou o menor tamanho médio de cristalito. Nota-se claramente a tendência a formação de agregados à medida que a razão glicina/nitratos aumenta, uma vez que as respectivas áreas

superficiais diminuem. De fato, os valores do tamanho de partícula ( $d_{BET}$ ) obtidos a partir da avaliação da superfície específica são muito maiores que os valores de tamanho de cristalito ( $d_{DRX}$ ) obtidos a partir dos resultados de difração de raios-X denotando a tendência à agregação dos cristalitos que se torna maior com o aumento do teor de glicina.

Os valores de densificação obtidos seguem a tendência inversa e o maior grau de densificação (98,8%) foi obtido a partir do pó sintetizado com 50% de glicina, embora os valores característicos dos pós sintetizados com 100% e 200% de glicina sejam relativamente próximos. Esses resultados se refletem sobre os valores de condutividade iônica obtidos, pois esta depende fundamentalmente do grau de densificação do corpo cerâmico. De fato, o melhor valor obtido foi 0,021 S/cm e está associado ao sistema mais denso.

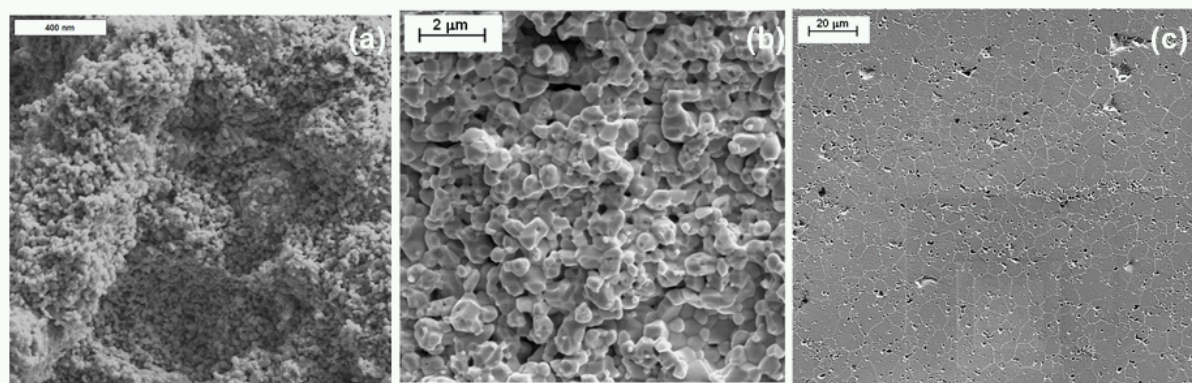
Com base nesses resultados, principalmente àqueles apresentados na Figura 2 e na Tabela 1, pode-se considerar que o pó de ZE8I com melhores propriedades para confecção de eletrólitos sólidos para CaCO<sub>3</sub> sintetizado pelo processo de combustão auto-sustentada glicina-nitrato é aquele sintetizado na menor temperatura estudada (600<sup>o</sup>C), pois foi o que resultou em menor tamanho médio de cristalito, maior grau de densificação e condutividade iônica mais elevada.

A Figura 4 mostra fotomicrografias obtidas por MEV deste pó obtido a 600<sup>o</sup>C e das microestruturas características de uma condição de sinterização a 1400<sup>o</sup>C e a 1500<sup>o</sup>C (superfície polida). No primeiro caso nota-se a tendência à aglomeração das finas partículas, mas sem a formação de grandes blocos ou aglomerados. No caso do corpo sinterizado vê-se a presença de porosidades, mas com alguma homogeneidade de tamanho de grão. Na Figura 4(c) verifica-se a formação de nítidos contornos de grão, com prevalência de porosidade intergranular, denotando uma condição ainda incipiente de sinterização, o que está em acordo com o nível de densificação alcançado (Tabela 1). As fotomicrografias apresentadas na Figura 5 mostram os pós cerâmicos obtidos pelo processo glicina-nitrato a 900<sup>o</sup>C e a 1.100<sup>o</sup>C, evidenciando o maior estado de aglomeração no segundo caso, condizente, portanto, com os resultados apresentados na Figura 2 e na Tabela 1.

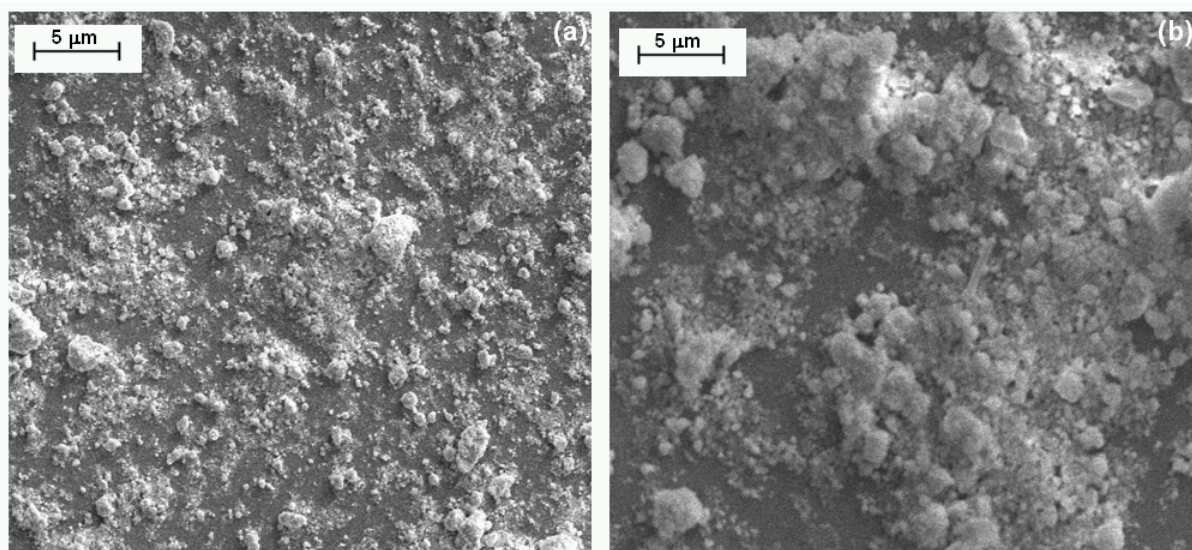
**Tabela 1** – Características dos pós de ZE8I sintetizados pelo método glicina-nitrato a temperatura de combustão igual a 600<sup>o</sup>C.

Teor de Glicina =>	50%	100%	200%	300%
<b>Parâmetros</b>				
$d_{DRX}$ (nm)	7,14	8,12	10,25	10,89
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	16,68	12,85	11,56	10,92
$d_{BET}$ (nm)	80,63	97,25	109,76	118,52
$d_{BET}/d_{DRX}$	11,30	11,98	10,71	10,89
Densificação (%) <sup>1</sup>	98,8	98,6	98,1	97,8
Condutividade (S/cm) (a 850 <sup>o</sup> C)	0,021	0,019	0,016	0,012

<sup>1</sup> Em relação à densidade teórica da ZE8I.



**Figura 4.** Fotomicrografias obtidas por MEV do sistema cerâmico ZE81 cujo pó foi sintetizado a 600<sup>o</sup>C: (a) pós; (b) sinterizado a 1400<sup>o</sup>C; (c) sinterizado a 1.500<sup>o</sup>C.



**Figura 5.** Fotomicrografias obtidas por MEV dos pós cerâmicos de ZE81 sintetizados a: (a) 900<sup>o</sup>C e (b) 1.100<sup>o</sup>C.

## 4 CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou a influência do teor de glicina sobre as características dos pós e corpos cerâmicos de zircônia estabilizada com ítria obtidos a partir desses pós. Os resultados mostraram que para as razões molares glicina/nitratos metálicos e temperaturas estudadas houve obtenção de pós com diferentes tamanhos de cristalito, desde 6 nm até 140 nm, com tendência à formação de aglomerados à medida que a temperatura de combustão é incrementada. Por sua vez esses resultados influenciaram o grau de densificação e a condutividade iônica das cerâmicas obtidas a partir dos pós sintetizados. Os melhores resultados em termos dessas propriedades foram obtidos para o pó sintetizado a 600<sup>o</sup>C e que apresentou o menor tamanho de cristalito.

## REFERÊNCIAS

- 1 SINGHAL, S. C. Zirconia Electrolyte-based Solid Oxide Fuel Cells. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 9898-9902, 2008.



- 2 MINH, N. Q. Solid Oxide Fuel Cell Technology-Features and Applications, **Solid State Ionics**, v. 174, p. 271-277, 2004.
- 3 KURZWEI, P. HISTORY | Fuel Cells. In: **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 579-595, 2009.
- 4 KUSNEZOFF, M. FUEL CELLS - SOLID OXIDE FUEL CELLS | Membranes. In: **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 34-50, 2009.
- 5 SERRA, E. T., FURTADO, J. G. M., SOARES, G. F. W., NETO, A. C. Células a combustível: Uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro. CRESESB/CEPEL/ELETROBRAS, Rio de Janeiro, 2006.
- 6 WINCEWICZ, K. C., COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, 140, p.280-296, 2005.
- 7 SEYDEL, J., BECKER, M., IVERS-TIFFÉE, E. Granular nanocrystalline zirconia electrolyte layers deposited on porous SOFC cathode substrates. **Materials Science and Engineering: B**, v.164, n.1, p. 60-64, 2009.
- 8 LIM, T-H, PARK, J-L, LEE, S-B. Fabrication and operation of a 1 kW class anode-supported flat tubular SOFC stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.18, p. 9687-9692, 2010.
- 9 WANG, Q., PENG, R., XIA, C., ZHU, W., WANG, H. Characteristics of YSZ synthesized with a glycine-nitrate process. **Ceramics International**, v.34, p. 1773-1778, 2008.
- 10 VALEFI, M., FALAMAKI, C., EBADZADEH, T., HASHJIN, M. S. New Insights of the Glycine-Nitrate Process For the Synthesis of Nano-Crystalline 8YSZ. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.90, n.7, p. 2008-2014, 2007.
- 11 MONDAL, P., KLEIN, A., JAEGERMANN, H., HAHN, W. Enhanced Specific Grain Boundary Conductivity in Nanocrystalline Y2O3-Stabilized Zirconia. **Solid State Ionics**, v.118, p.331-9, 1999.
- 12 SEGAL, D. L. Powders for Electronic Ceramics, In: STEELE, B. C. H. (Org.) **Electronic Ceramics**, Londres, Elsevier Applied Science, p. 1-27, 1991.