

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CONDUTORES PROTÔNICOS DO TIPO $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Carla Mariana de Faria¹ (IC), Márcio Roberto de Freitas (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira.

Palavras-chave: Caracterização. Células a combustível. Cerato de bário. Difração de raio-X. Microscopia eletrônica de varredura.

Introdução

Na busca de desenvolver uma matriz energética mundial mais sustentável e seguindo as premissas da Agenda 2030 definida pela Organização das Nações Unidas (ONU) visando aumentar substancialmente a participação de energias renováveis na matriz energética mundial e dobrar a taxa global de melhoria da eficiência energética (ONU Brasil, 2022), investir em tecnologias como células a combustível tem sido muito explorada atualmente. Células a combustível transformam energia de uma reação química entre um combustível e um oxidante em energia elétrica, com quase nenhuma emissão de poluentes (REZENDE, 2018).

Células a combustível do tipo óxido sólido (SOFC em inglês) estão sendo estudadas devido a características importantes para o setor energético, por conta da diminuição da temperatura de operação e aumento da densidade de potência elétrica com consequente redução de custo de produção, mas ainda há desafios para tornar este tipo de célula viável economicamente (REZENDE, 2018). Se tratando de sua constituição, uma SOFC é formada por dois eletrodos, um anodo e outro catodo, separados por um eletrólito condutor de íons, podendo ser do tipo iônico ou protônico (BORGES, 2014). Na literatura, é observado um interesse crescente em materiais de eletrólito do tipo condutor protônico, devido às vantagens de operação em temperaturas mais baixas e a formação de água ocorrendo no catodo, evitando assim a diluição do combustível e melhorando a eficiência do processo energético (OUBA, 2016).

Na seleção da melhor cerâmica para aplicação como eletrólito protônico em células a combustível, compostos com estrutura perovskita (fórmula geral ABO_3) se destacam por apresentarem propriedades estruturais em seu arranjo que favorecem a condutividade protônica e baixa energia de ativação térmica (ANDRADE *et al.*, 2011), características importantes para aplicação em dispositivos como células a combustível.

O uso da cerâmica com estrutura perovskita cerato de bário (BaCeO_3) como eletrólito protônico tem mostrado bons resultados, de acordo com a literatura, por apresentar uma faixa de temperatura de operação entre 600°C e 800°C (REZENDE, 2018) e alta condutividade

baseada em defeitos químicos, transporte de prótons e estabilidade química, propriedades elétricas aplicáveis para a geração de energia renovável (BORGES, 2014). Utilizando dopantes, como o ítrio, ocorre uma diminuição na energia de ativação em temperaturas intermediárias, além do aumento na condutividade protônica (OUBA, 2016).

Como a escolha do método de síntese afeta diretamente nas propriedades do material produzido, partindo de conclusões da literatura, o método dos precursores poliméricos, ou método Pechini, tem apresentado resultados efetivos na produção de condutores protônicos do tipo perovskita e na dopagem com ítrio, devido à obtenção de uma resina polimérica na qual os cátions são incorporados e distribuídos homoganeamente na rede cristalina (OUBA, 2016).

Com o objetivo de tornar as células a combustível de óxido sólido mais eficientes e economicamente viáveis, este projeto visa sintetizar por rota Pechini, o pó cerâmico de cerato de bário puro e dopado com 1%, 3%, 6% e 9% de ítrio, realizando a calcinação destas amostras e posterior caracterização utilizando as técnicas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG-DTA), além de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de avaliar a efetividade da síntese na produção das fases desejadas.

Metodologia

Síntese pela rota dos precursores poliméricos

Primeiramente foram produzidas as soluções estoque de bário, cério e ítrio, utilizando como reagentes o etilenoglicol e o ácido cítrico seguindo a estequiometria 1:4:16 (1 mol do precursor de bário, cério ou ítrio para cada 4 mols de ácido cítrico e 16 mols de etilenoglicol) para cada solução produzida. As soluções tiveram que passar por agitação constante sob temperatura de 40°C inicialmente por 20 minutos e depois por mais 30 minutos, até a dissolução total do precipitado em solução aquosa.

Para a preparação da solução precursora do BaCeO_3 (BCO), foram utilizadas as soluções estoque de cério e bário porcionadas por cálculos estequiométricos, onde a solução estoque de bário foi lentamente gotejada na solução estoque de cério, sob temperatura de 50°C em

agitação constante.

Em seguida foram preparadas as soluções precursoras de $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (BCOY) onde $x = 0,01; 0,03; 0,06; 0,09$ seguindo as estequiometrias citadas a seguir:

$BaCe_{0,99}Y_{0,01}O_{3-\delta}$ (BCOY - 1% Y)

$BaCe_{0,97}Y_{0,03}O_{3-\delta}$ (BCOY - 3% Y)

$BaCe_{0,94}Y_{0,06}O_{3-\delta}$ (BCOY - 6% Y)

$BaCe_{0,91}Y_{0,09}O_{3-\delta}$ (BCOY - 9% Y)

Com a produção da resina polimérica para cada solução feita, as amostras foram pré-calcinadas em forno mufla na temperatura de 300°C por 2 horas, para a decomposição da matéria orgânica e geração do pó precursor “puff”, que foi desaglomerado e peneirado em peneira de alta gramatura (270mesh).

Após o peneiramento, as amostras foram calcinadas em forno mufla em 2 temperaturas distintas por 2 horas: 800°C e 1000°C. A etapa de calcinação é necessária para a formação da fase cristalina do composto cerâmico, além de eliminar qualquer material residual ainda presente na amostra.

Caracterização dos pós cerâmicos

A amostra de cerato de bário dopado com 9% de ítrio foi caracterizada termicamente pela TG-DTA visando analisar o histórico térmico do corpo cerâmico e definir qual temperatura ocorre a decomposição total dos resíduos produzidos na síntese. As análises foram realizadas sob temperatura máxima de 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético. Foi analisada apenas a amostra de $BaCeO_3$ dopado com 9% de ítrio devido ao melhor desempenho previsto em estudos anteriores sobre o material.

Para determinar e confirmar a formação da fase perovskita na amostra e a inserção do ítrio na rede cristalina do cerato de bário nas amostras dopadas, foram realizadas a caracterização pela técnica de difração de raios-X, utilizando as amostras de $BaCeO_3$ puro e dopado calcinadas a 800°C e 1000°C. Os difratogramas resultantes foram comparados com dados padrão presentes no software *Crystallographica Search-Match*.

Com o objetivo de visualizar a composição e aspecto das partículas geradas, as amostras de $BaCeO_3$ puro e dopado calcinadas à temperatura de 800°C e 1000°C foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), no qual para a preparação das amostras, os pós cerâmicos foram polvilhados sob uma fita de carbono coladas em stubs (porta amostra) para a inserção no microscópio eletrônico.

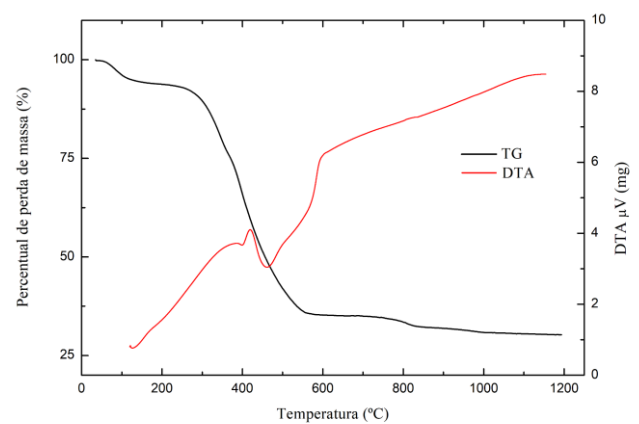
Resultados e discussão

Análise termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Analisando a figura 1, é possível observar 4 estágios de decomposição no corpo cerâmico (tabela 1) partindo da curva TG: no 1° estágio ocorre a decomposição da

matéria orgânica, com perda de 6,6% da massa total; no 2° estágio ocorre a eliminação de CO_2 , da matéria orgânica residual combinados com íons metálicos, além dos reagentes da síntese (ácido cítrico e etilenoglicol), com início do processo de formação das fases secundárias de $BaCO_3$ e CeO_2 (carbonato de bário e óxido de cério, respectivamente), com perda de massa de 57%; no 3° estágio ocorre a eliminação total de CO_2 com a formação da fase principal do óxido misto $BaCeO_3$, com perda de massa total nesse estágio de 3%; por fim no 4° estágio ocorre a eliminação total das fases secundárias com perda de massa de 0,8%.

Figura 1 - Curvas TG-DTA para a amostra de BCOY dopado com 9% de ítrio pré-calcinado à 300°C/2h.



Fonte: Autor(a).

A ocorrência do 4° estágio se deve à condição de aquecer as amostras em altas temperaturas, alcançando a temperatura de decomposição do carbonato de bário e óxido de cério. Com isso, chegando em temperaturas próximas a 1000°C, o que sobra na amostra é apenas partículas constituídas pela fase principal da cerâmica, o cerato de bário, com presença de ítrio nas amostras dopadas.

Já na curva DTA é possível visualizar um pico exotérmico em torno de 450°C, que corresponde à pirólise de espécies orgânicas, ocasionado pela ruptura da cadeia polimérica durante o processo de aquecimento (MOTTA, 2008).

Tabela 1 - Perda de massa e faixa de temperatura dos estágios citados.

Estágios	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)
1°	6,6	40-230

2°	57	270-570
3°	3	720-875
4°	0,8	950-1000

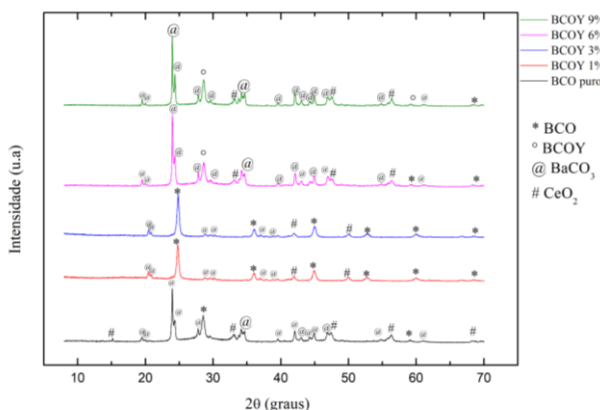
Fonte: Autor(a).

Difração de raios-X (DRX)

Para verificar se houve a formação da fase principal BaCeO₃ e a inserção efetiva do ítrio na rede cristalina do cerato de bário, foi realizado a difração de raios-X sobre as amostras de BaCeO₃ puro e dopado calcinadas a 800°C e 1000°C.

Por meio da visualização dos difratogramas na figura 2, referentes às amostras calcinadas a 800°C, é possível observar a formação de fases secundárias em todas as amostras estudadas, com e sem dopantes presentes, especialmente a fase secundária de carbonato de bário e óxido de cério, dois precursores da síntese por Pechini. Este resultado é esperado de acordo com a literatura, sendo comum a presença de fases secundárias de BaCO₃ e CeO₂ quando a calcinação é realizada em temperaturas inferiores a 1000°C (LEE *et al.*, 2003), mas também foram apresentados picos característicos da fase de cerato de bário, especialmente nas amostras pura e dopadas com 1% e 3%, além do aparecimento de picos correspondentes à fase do cerato de bário dopado com ítrio, nas amostras de 6% e 9%, devido à maior presença de ítrio substituindo parcialmente os átomos de cério na rede cristalina do material.

Figura 2 - Difratogramas das amostras de BCO puro e BCOY dopado com 1%, 3%, 6% e 9% de ítrio, calcinadas a 800°C.

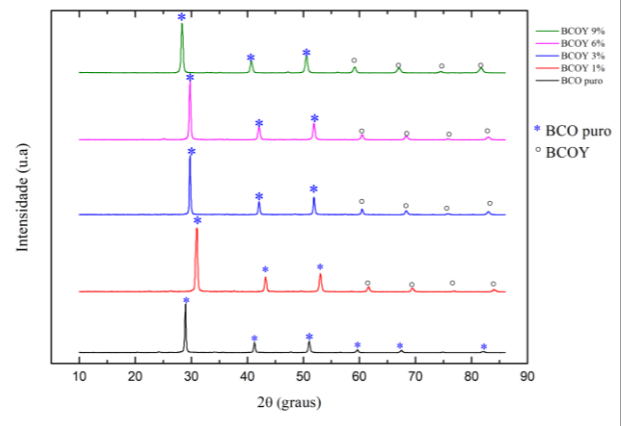


Fonte: Autor(a).

Já na figura 3, onde é apresentado os difratogramas das amostras de BaCeO₃ puro e dopado calcinadas a 1000°C, nas amostras dopadas, ocorre o aparecimento e crescimento dos picos característicos da fase do cerato de

bário dopado com ítrio, aumentando a intensidade dos picos de acordo com o aumento do dopante na amostra. Também é observado nas amostras dopadas com ítrio que, mesmo com o aparecimento da fase BCO com o dopante substituindo parcialmente o cério na rede cristalina, a presença da fase cerato de bário puro ainda é dominante, representando os picos de maior intensidade no difratograma.

Figura 3 - Difratogramas das amostras de BCO puro e BCOY dopado com 1%, 3%, 6% e 9% de ítrio, calcinadas a 1000°C.

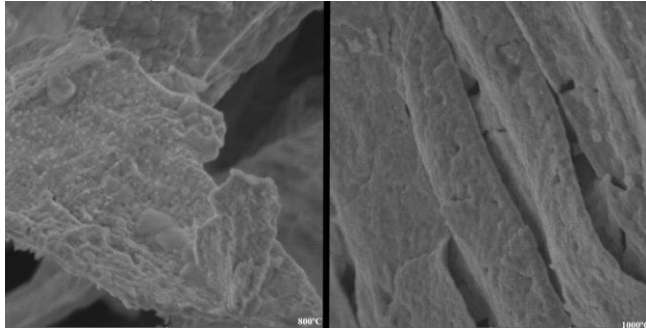


Fonte: Autor(a).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

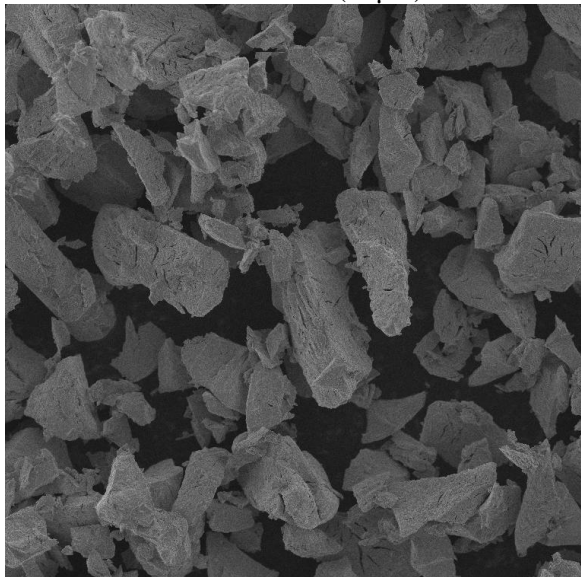
Através da análise das figuras 4 e 5, é possível verificar que nas micrografias calcinadas a 800°C, especialmente a amostra de BCOY dopado com 9% de ítrio, é visualizado um aspecto mais rugoso comparado a micrografia da amostra calcinada em 1000°C. Esta condição é explicada pela presença de traços dos precursores carbonatos formando cristais sob a superfície das partículas de cerato de bário calcinadas a 800°C, temperatura na qual não houve a eliminação total das fases secundárias, causando seu aparecimento nas micrografias. Diferentemente da mesma amostra calcinada a 1000°C, onde a ocorrência de cristais na superfície não é perceptível, gerando um aspecto liso e uniforme na superfície das partículas formadas. Outro aspecto a se observar é a suposição da formação de estruturas pré-sinterizadas, ainda não descrito na literatura, devido a temperatura de calcinação em 1000°C ser muito próxima à temperatura de sinterização do cerato de bário de 1350°C (HRENECHEN *et al.*, 2010), acarretando no início do processo de sinterização em temperaturas inferiores de 1350°C.

Figura 4 - Micrografias obtidas no MEV da amostra de BCOY dopado com 9% de ítrio calcinado a 800°C (esquerda) e a 1000°C (direita) com distância focal de 25 mil vezes (2 μ m).



Fonte: Autor(a).

Figura 5 - Micrografia obtida no MEV da amostra de BCOY dopado com 9% de ítrio calcinado a 1000°C sob distância focal de mil vezes (50 μ m).



Fonte: Autor(a).

Conclusões

É concluído que as amostras de cerato de bário puro e dopados com ítrio calcinados em temperatura de 800°C ainda apresentam formação de fases secundárias indesejadas, além da presença de cristais de carbonato na superfície das partículas, o que prejudica as propriedades na aplicação desse corpo cerâmico. Já quando as amostras foram submetidas à calcinação a 1000°C, ocorreu a eliminação total das fases secundárias e a substituição efetiva dos átomos de cério pelos átomos de ítrio a partir da dopagem de 1%. Corroborando com a literatura, as amostras de BCO puro e BCOY dopado com ítrio calcinadas a 1000°C apresentaram melhor refinamento da fase principal o que favorece a condutividade protônica desse material, uma propriedade importante para a aplicação em células a combustível. Com isso, está em

desenvolvimento mais estudos para a análise das propriedades elétricas deste material, a fim de confirmar a eficiência do cerato de bário puro e dopado para aplicação como eletrólito em células a combustível.

Agradecimento

Ao meu orientador Dr. Márcio Roberto de Freitas e ao professor Dr. Francisco Moura Filho por todo suporte intelectual e técnico para o desenvolvimento e aprendizagem sobre o tema do projeto.

A CNPq pelo auxílio da bolsa como suporte financeiro durante toda a duração do projeto.

À Universidade Federal de Itajubá *Campus* Itabira, por todo o suporte técnico e suprimentos para a realização desta pesquisa.

Referências

CASA ONU BRASIL (Brasil) (org.). Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 18 ago. 2022.

OUBA, A. K. Síntese e caracterização da Perovskita BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3- δ} para utilização em células à combustível. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

MOTTA, Fabiana Villela da. Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC). 2008.

BORGES, Kellen Cristina Mesquita et al. Síntese e caracterização de cerâmicas do tipo BZYO e BCGO para uso em células a combustíveis. 2014.

REZENDE, Anivaldo Ferreira de et al. Estudo da condutividade protônica do eletrólito sólido de cerato de bário dopado para uso em células a combustível de óxido sólido. 2018.

ANDRADE, Tiago Felipe; MUCCILLO, R. Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades do zirconato de bário dopado com ítrio. *Cerâmica*, v. 57, p. 244-253, 2011.

HRENECHEN, J. M. et al. SÍNTESE E ESTABILIDADE QUÍMICA DE COMPOSTOS A BASE DE CERATO DE BÁRIO DOPADO.

LEE, Dong Wook; WON, Jong Han; SHIM, Kwang Bo. Low temperature synthesis of BaCeO₃ nano powders by the citrate process. *Materials Letters*, v. 57, n. 22-23, p. 3346-3351, 2003.