

CARACTERIZAÇÃO DE CONDUTORES PROTÔNICOS DO TIPO $BaCe_{1-x}Y_xO_y$ PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Carla Mariana de Faria¹ (IC), Wendy Anara Cristina Souza Gonçalves¹ (EG), Daniel Coelho Amaral¹ (PG), Márcio Roberto de Freitas (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá –Campus Itabira.

Palavras-chave: Caracterização. Cerato de bário. Dilatometria. Sinterização. Síntese dos precursores poliméricos.

Introdução

As células a combustível são dispositivos que apresentam a funcionalidade de converter energia química contida em uma célula eletroquímica, em energia elétrica (APPLEBY, 1988). Segundo Sá et al. (2016), esses dispositivos são compostos por um anodo e um catodo conectados em um circuito externo com a presença de um eletrólito sólido ou líquido entre eles, com a função de fornecer continuamente os agentes combustíveis e oxidantes para os eletrodos.

Visando dar enfoque para a eficiência do dispositivo e oportunidades de diminuição na temperatura de operação, o tipo de célula mais promissor é a célula a combustível de óxido sólido (SOFC em inglês). Esse tipo de célula opera na faixa de 600°C a 800°C e apresentam um eletrólito denso, condutor iônico e isolante eletrônico (SÁ et al., 2016).

Células do tipo SOFC utilizam um eletrólito cerâmico com estrutura perovskita (nomenclatura ABO_3) devido às propriedades que o material apresenta, como defeitos químicos, transporte de prótons e estabilidade química, que geram propriedades elétricas ao composto e viabilizam a aplicação em componentes geradores de energia (CAMPOS, 2017). Uma cerâmica com alto foco de desenvolvimento para tais aplicações é o cerato de bário ($BaCeO_3$), que apresenta baixa energia de ativação térmica para condutividade térmica e alta condutividade protônica (ANDRADE, 2011), além de um bom controle de defeitos pontuais e vacâncias de oxigênio, que favorece oportunidades de dopagem com terras raras visando melhorar as características do composto em determinadas aplicações.

Com base na literatura, o cerato de bário opera com um aumento na condutividade protônica quando dopado com cátions de valência menor, como ítrio (Y) ou gadolínio (Gd) ou outra terra rara, que substituem parcialmente os cátions de cério, gerando vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina (KREUER et al. 2001). Esse comportamento, associado ao hidrogênio como combustível em um sistema de célula a combustível, favorece a formação de defeitos protônicos e íons de hidroxila, onde as espécies H^+ são os responsáveis pela

condução protônica na extensão do eletrólito (LORENZO et al. 2010).

Desta forma, para que ocorra a inserção de cátions Y^{+} substituindo cátions de cério de forma efetiva, é importante definir uma rota de síntese que garanta a dopagem pretendida. Seguindo o aprendizado disposto na literatura, a síntese mais efetiva é a síntese por precursores poliméricos.

A síntese de Pechini, ou por precursores poliméricos, se baseia na formação de uma resina polimérica gerada pela poliesterificação e complexação de um hidroxicarboxílico como o ácido cítrico, que em solução consegue manter a distribuição homogênea dos cátions, formando um citrato metálico no processo de síntese (BORGES, 2014). A grande vantagem dessa rota de síntese é o alto controle estequiométrico, que facilita a inserção de dopantes desejados aplicando baixas temperaturas de processamento (FIGUEIREDO, 2007).

A estratégia proposta por esse estudo envolve a síntese em 4 proporções de dopagem com ítrio (1%, 3%, 6% e 9%) comparando com o cerato de bário sem dopagem, seguindo experimentos descritos na literatura, e a posterior caracterização dos pós cerâmicos visando avaliar a temperatura de sinterização dos compostos e o comportamento elétrico do material.

Metodologia

Síntese pela rota dos precursores poliméricos

A primeira etapa da síntese do material é a produção das soluções estoque de bário, cério e ítrio, utilizando etilenoglicol e ácido cítrico como reagentes, respeitando a estequiometria 1:4:16 (1 mol do precursor bário, cério ou ítrio para 4 mols de ácido cítrico e 16 mols de etilenoglicol) para cada solução estoque. Com as soluções porcionadas, foi iniciada o processo com a agitação constante sob temperatura de 40°C por 20 minutos iniciais 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 $BaCe_{1-x}Y_xO_3$ (BCOY) seguindo as estequiometrias citadas na tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Estequiometria das composições utilizadas no estudo.

x	Estequiometria	Nomenclatura
0	$BaCeO_3$	BCOY puro
0,01	$BaCe_{0,99}Y_{0,01}O_3$	BCOY 1% Y
0,03	$BaCe_{0,97}Y_{0,03}O_3$	BCOY 3% Y
0,06	$BaCe_{0,94}Y_{0,06}O_3$	BCOY 6% Y
0,09	$BaCe_{0,91}Y_{0,09}O_3$	BCOY 9% Y

Fonte: Autor(a).

Com a produção da resina polimérica para cada solução feita, as amostras foram pré-calcinadas em forno mufla na temperatura de $300^\circ C$ 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).

Caracterização dos pós cerâmicos

Com os pós peneirados, foi realizado uma análise termogravimétrica da amostra do cerato de bário dopado com 9% de ítrio (BCOY 9%), a fim de avaliar o histórico térmico do material. A análise térmica foi realizada sob temperatura máxima de $1200^\circ C$ com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ em atmosfera de ar sintético. Partindo dos resultados obtidos da análise térmica, os pós cerâmicos foram calcinados em forno mufla no patamar de $1000^\circ C$ com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$. Com os pós calcinados, foi realizado o processo de cominuição, utilizando um almofariz e pistilo de ágata, e em seguida, os pós macerados foram peneirados em peneira com gramatura de 320 Mesh.

Com o objetivo de preparar pastilhas para as análises propostas, foi realizada a conformação dos pós cerâmicos com prensagem uniaxial e isostática, utilizando prensa manual e vasilhames para conformar as pastilhas de acordo com as dimensões necessárias. Foram conformadas pastilhas cilíndricas de aproximadamente 5mm e 7mm de diâmetro, visando utilização nos equipamentos de caracterização.

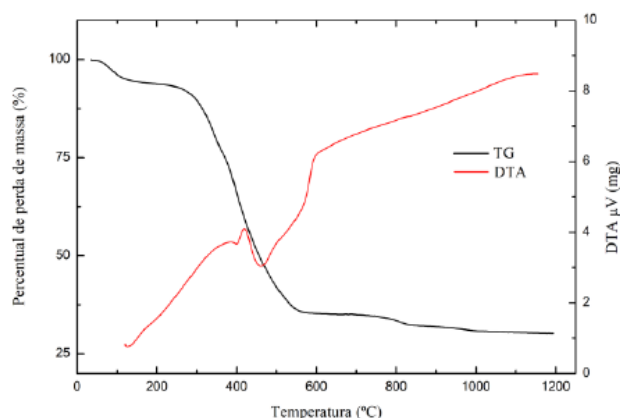
Após conformação das pastilhas, foi realizado a análise de dilatometria, que tem o objetivo de analisar o comportamento de retração e a temperatura de sinterização dos pós cerâmicos calcinados (MOURA, 2015). As análises foram realizadas com amostras de tamanho médio de 5mm no dilatômetro da marca NETZSCH (DIL 402-C) utilizando uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ aquecendo da temperatura ambiente (em torno de $25^\circ C$) até $1550^\circ C$.

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 2) partindo da curva TG: no 1º estágio ocorre a decomposição da matéria orgânica, com perda de 6,6% da massa total; no 2º 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 3º 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 4º estágio ocorre a eliminação total das fases secundárias com perda de massa de 0,8%.

Figura 1 – Curva TG-DTA para a amostra de BCOY dopado com 9% de ítrio.



Fonte: Autor(a).

A ocorrência do 4º 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 $1000^\circ C$, 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 $450^\circ C$, que corresponde à pirólise de espécies orgânicas, ocasionado pela ruptura da cadeia polimérica durante o processo de aquecimento (MOTTA, 2008).

Tabela 2 – Perda de massa e faixa de temperatura dos estágios citados.

Estágio	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura ($^\circ C$)
---------	--------------------	-------------------------------------

1°	6,6%	40-230
2°	57%	270-570
3°	3%	720-875
4°	0,8%	950-1000

Fonte: Autor(a).

Dilatometria

A técnica de análise dilatométrica é utilizada para avaliar o processo de definição da temperatura de sinterização do material cerâmico, a partir de dados obtidos nas curvas de dilatometria, observando a retração linear do composto com o aumento da temperatura (CAMPOS, 2017).

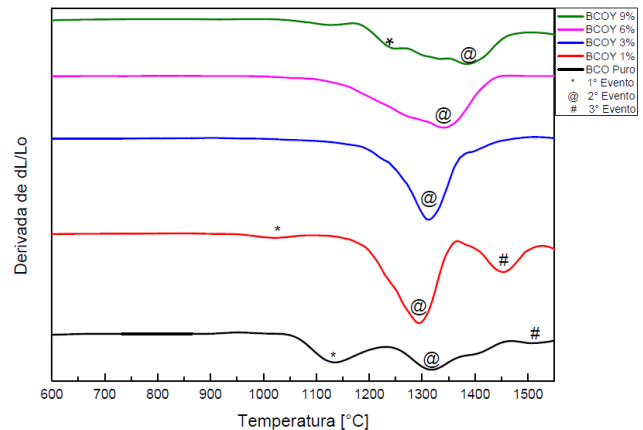
Como evidenciado na figura 1 e na tabela 2, na curva de retração do cerato de bário puro, houve a formação de 3 eventos térmicos principais, sendo o primeiro na temperatura de 1130°C, onde se inicia o processo de retração linear que se estende até o próximo estágio, em 1316°C, quando é identificado a formação da fase líquida e patamar da temperatura de sinterização (ARAÚJO, 2015). Após esse estágio, o cerato de bário sofre esforços estruturais que alteram a simetria da sua rede para uma simetria cúbica, devido à não incorporação de dopante nessa região da rede cristalina, aumentando por consequência a taxa de densificação (ARAÚJO, 2015).

Já para os compostos dopados com ítrio, na proporção de 1%, o primeiro estágio teve uma redução drástica de retração enquanto no segundo estágio encontra-se o pico de variação térmica, indicando a formação da fase líquida nessa faixa de temperatura (em torno de 1300°C). Contudo, no 3° estágio, ocorreu uma anomalia térmica, onde supostamente houve a sinterização de óxidos de CeO₂ ou BaCO₃, sugeridos pela literatura.

No cerato de bário dopado com 3% de ítrio, houve a eliminação total da retração do composto em temperaturas inferiores à 1300°C, o que correlaciona com o aumento da substituição e inserção do ítrio nos interstícios, substituindo átomos de cério na rede cristalina. O mesmo ocorre com a curva do cerato de bário dopado com 6% de ítrio, mas em um patamar de temperatura mais alto, iniciando um fenômeno interessante que ocorre na curva do composto dopado com 9% de ítrio.

Esse fenômeno, não identificado na literatura, se inicia na temperatura de 1239°C e ocorre de forma gradual até seu pico na temperatura de 1385°C, que é deduzido ser o apontamento da fase líquida do composto.

Figura 2 – Derivadas das curvas de retração linear dos compostos de BCO puro, BCOY 1%, BCOY 3%, BCOY 6% e BCOY 9%.



Fonte: Autor(a).

Tabela 3 – Temperaturas dos estágios evidenciados no gráfico da retração linear.

Composição	Estágio inicial (°C)	Estágio intermediário (°C)	Estágio final (°C)
BCO puro	1130,76	1316,12	1513,27
BCOY 1%	1018,10	1294,61	1454,47
BCOY 3%	-	1311,36	-
BCOY 6%	-	1342,57	-
BCOY 9%	1239,42	1385,77	-

Fonte: Autor(a).

Portanto, é necessário realizar as análises em faixas menores de temperatura para entender os fenômenos com maior refinamento para tomada de conclusões sobre o comportamento do ítrio como dopante na cerâmica do cerato de bário.

Conclusões

Com base nas análises dos resultados obtidos na dilatometria e com informações de referência na literatura, é possível deduzir que é necessário um refinamento nas condições de experimento para investigar a temperatura de sinterização dos pós cerâmicos sintetizados pela rota dos precursores poliméricos.

Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Márcio Roberto de Freitas e ao pesquisador Daniel Coelho Amaral por todo suporte intelectual e técnico para o desenvolvimento e aprendizado sobre o tema da pesquisa.

Ao CnPq pelo auxílio da bolsa e treinamentos durante toda a duração da pesquisa.

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

Referências

SÁ, Anderson Moreira *et al.* **Desenvolvimento de materiais catódicos para células a combustível de óxido sólido**

- (SOFC). 2016. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/8497>. Acesso em: 10 ago. 2023.
- APPLEBY, A. J. **Fuel cell handbook**. 6. ed. New York, 1988.
- CAMPOS, Fernanda Magalhães de Oliveira. **Síntese e caracterização do Titanato de Cálcio e Cobre modificado com Cobalto e Cromo para aplicação em dispositivos não ôhmicos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais para Engenharia). Universidade Federal de Itajubá Campus Itabira, Itabira, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/1015>. Acesso em: 12 ago. 2023.
- ANDRADE, Tiago Felipe; MUCCILLO, Reginaldo. Efeito da adição de óxido de zinco e de óxido de boro nas propriedades do zirconato de bário dopado com ítrio. **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, n. 342, p. 244-253, dez./mai. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000200018>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/7rchkrsDKkdPSzpWsXTSY7H/>. Acesso em: 10 ago. 2023.
- KREUER, K.D. *et al.* Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. **Solid State Ionics**. Alemanha, v. 145, n. 1-4, p. 295-306, set./dez. 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00953-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00953-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167273801009535>. Acesso em: 10 ago. 2023.
- LORENZO Malavasi. *et al.* Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. **Chem. Soc. Rev**, Itália, Japão, Reino Unido, v. 39, n. 11, p. 4370-4387, fev./set. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1039/B915141A>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cs/b915141a/unauth>. Acesso em: 12 ago. 2023.
- FIGUEIREDO, Alberthmeiry Teixeira de. **Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do CaTiO₃:Sm**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências área de concentração Química Inorgânica). Universidade Federal de São Carlos, São carlos, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6105>. Acesso em: 10 ago. 2023.
- BORGES, Kellen Cristina Mesquita. **Síntese e caracterização de cerâmicos do tipo BZYO e BCGO para uso em células a combustíveis**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, Catalão, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ufcat.edu.br/tede/handle/tede/4129>. Acesso em: 7 set. 2022.
- ARAÚJO, Huyrá Estevão de. **BaCeO₃ dopado com 5% Mol Y₂O₃: sinterização, microestrutura e condutividade elétrica prótonica**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/7849>. Acesso em: 6 set. 2023.
- MOURA, Caroline Gomes. **Síntese e caracterização de PSFC (Pr₀, 5Sr₀, 5Fe_{1-x}Cu_xO_{3-δ}, sendo x= 0, 2 ex= 0, 4) para aplicação como catodo de células a combustível de óxido sólido**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/20152>. Acesso em: 10 set. 2023.