

# SÍNTESE DE ELETRÓLITO A BASE DE $Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,96}$ PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL COM USO DE ADITIVO DE SINTERIZAÇÃO<sup>1</sup>

Gustavo Ronielly Silva de Almeida<sup>2</sup>  
Rosane Maria Pessoa Betânio de Oliveira<sup>3</sup>  
Elias Fagury Neto<sup>4</sup>  
Adriano Alves Rabelo<sup>5</sup>

## Resumo

Com o intuito de confeccionar eletrólitos de céria dopada com cálcio ( $Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,96}$ ) para pilhas a combustível, foi sintetizado um pó nanométrico desta composição que foi prensado uniaxialmente e sinterizado utilizando ZnO como aditivo de sinterização para a redução da temperatura de sinterização. As medidas de densidade e porosidade aparente mostraram que o processo de sinterização com aditivo realmente foi viável, conseguindo reduzir a temperatura de sinterização de 1600 °C para 1250 °C com valores de densidade relativa de 95%. O pó foi avaliado por difração de raios X para verificação das fases formadas e também por microscopia eletrônica de varredura para verificar a morfologia e microestruturas finais.

**Palavras-chave:** Eletrólito; Aditivo; Sinterização; Pó nanométrico.

## SYNTHESIS OF ELECTROLYTE BASED ON $Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,96}$ TO FUEL CELL WITH SINTERING ADDITIVE

## Abstract

In order to fabricate electrolytes calcium-doped ceria ( $Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,96}$ ) for fuel cells, was synthesized nanometric powder of that composition which has been pressed and sintered uniaxially using ZnO as a sintering additive to reduce sintering temperature. The measures of apparent density and porosity showed that the process of sintering additive was viable, able to reduce the sintering temperature from 1600 °C to 1250 °C with a relative density values of 95%. The powders were analyzed by X-ray diffraction to verify the phase formation and also by scanning electron microscopy to determine the morphology and final microstructures.

**Key words:** Electrolyte; Additive; Sinterization; Nanometric powder.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso Internacional da ABM, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Aluno de Graduação da Universidade Federal do Pará.

<sup>3</sup> Engenheira Química. Dra. em Ciências e Eng. Materiais. Professora da Universidade Federal do Pará.

<sup>4</sup> Eng. Químico. Dr. em Eng. Materiais. Professor da Universidade Federal do Pará.

<sup>5</sup> Eng. Materiais. Dr. em Ciência e Eng. Materiais. Professor Orientador da Universidade Federal do Pará.

## 1 INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas procurando uma maneira de diminuir a dependência dos combustíveis fósseis como fonte de energia primária pelo fato de que esta é uma fonte de baixa eficiência e que produz altas emissões de gases poluentes na atmosfera, sendo assim, há uma grande busca pelo desenvolvimento de fontes alternativas de energia renováveis com alta eficiência energética.<sup>(1)</sup> Dessa forma, as pilhas a combustível despontam como uma promissora tecnologia de geração de energia uma vez que consistem em um sistema de geração de energia elétrica de uma alta eficiência e que tem como grande atrativo a emissão apenas de água como resíduo.<sup>(2,3)</sup>

Visando a redução de custos, neste estudo, o óxido de interesse da composição foi sintetizado usando uma gelatina como precursor orgânico. A gelatina possui cadeias de proteínas compostas de vários aminoácidos e devido a essa característica, pode formar grandes cadeias que se ligam com metais através de seus sítios ativos. Este processo é uma nova alternativa para a obtenção de nanopartículas.<sup>(4)</sup>

Visando uma temperatura de operação intermediária, foi utilizada para este trabalho uma composição de céria estabilizada com cálcio, devido ao fato da céria estabilizada na fase fluorita ser uma alternativa para a substituição de eletrólitos de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), pois pilhas de ZEI funcionam a altas temperaturas, em torno de 1.000°C.<sup>(5)</sup>

Neste trabalho foi sintetizado através do método hidrogel pós nanométricos de céria estabilizada com cálcio ( $Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,96}$ ) para uso em eletrólitos de pilhas a combustível.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O método Hidrogel foi utilizado para a síntese de céria estabilizada com 12% em mol de cálcio ( $Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,96}$ ). Os materiais utilizados para a síntese dessa composição foram uma gelatina orgânica e os nitratos de cério [ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ] e de cálcio [ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ] para obtenção dos elementos da composição pretendida.<sup>(6)</sup>

Para a preparação da resina pelo método Hidrogel foi dissolvido a gelatina orgânica em água a 60°C sob agitação por 10 minutos, em seguida foi adicionado o nitrato de cálcio e o nitrato de cério. Todo o processo aconteceu sob agitação constante até que ganhasse viscosidade.

Esta resina foi pré-calcinada, a uma temperatura de 400°C por 3 h em mufla a uma taxa de aquecimento 10°C/min para que houvesse a formação de uma resina expandida denominada *puff*. Essa composição obtida foi então moída por 6 horas em álcool isopropílico e posteriormente seca e peneirada em malha 100 mesh, resultando em um pó fino.

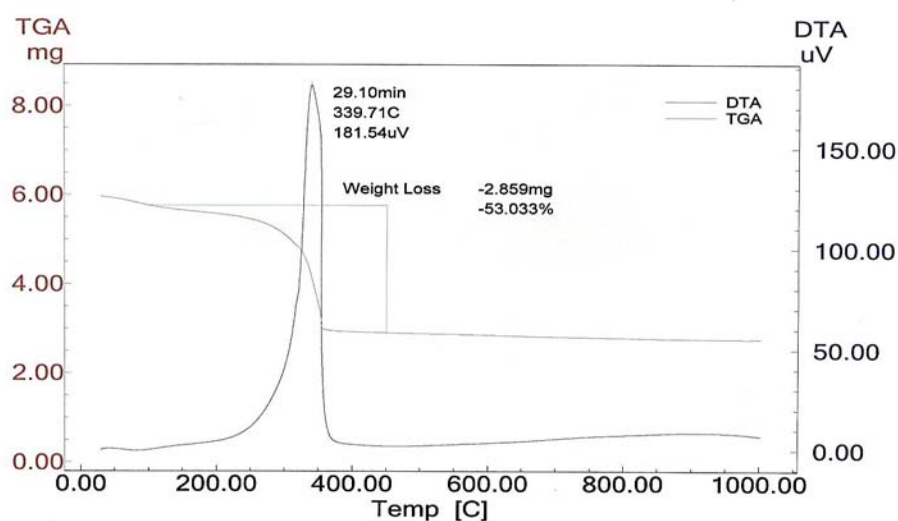
A calcinação do pó foi realizada utilizando uma taxa de aquecimento de 18°C/min a 600°C por 2 horas, o resfriamento ocorreu à taxa do forno com o desligamento da mufla.

Após a calcinação, o pó resultante foi novamente moído em álcool isopropílico por 6 h, porém adicionando 0,4% em peso de ZnO ao mesmo, como aditivo de sinterização. Após essa moagem, o pó foi novamente seco e prensado uniaxialmente em pastilhas de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura com um carga uniaxial de 125 MPa e posteriormente sinterizadas a 1.250°C/2h.

A morfologia do pó sintetizado foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM-3000; a identificação da fase na amostra foi realizada a temperatura ambiente através de um difratômetro de raios X PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD com intensidade de difração medida na escala  $4 \leq 2\theta \leq 75^\circ$ , usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,540598\text{\AA}$ ) e a análise térmica foi realizada por Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG).

### 3 RESULTADOS

Ao final da pré-calcinação da resina a  $400^\circ\text{C}/3\text{h}$  houve a formação de uma estrutura que facilmente se desaglomerava na forma de pó e de coloração escura, devido a grande quantidade de matéria orgânica ainda presente. Este pó foi caracterizado através de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) simultânea para avaliar a melhor temperatura de calcinação (Figura 1).



**Figura 1.** Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica simultânea para o pó pré-calcinado obtido pelo método Hidrogel.

Os pós pré-calcinados a  $400^\circ\text{C}$  e também calcinados a  $600^\circ\text{C}$  foram submetidos à difração de raios X (DRX), assim como as pastilhas prensadas e sinterizadas a  $1.250^\circ\text{C}$ , para verificação das fases formadas, obtendo-se os difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 2 e 3.

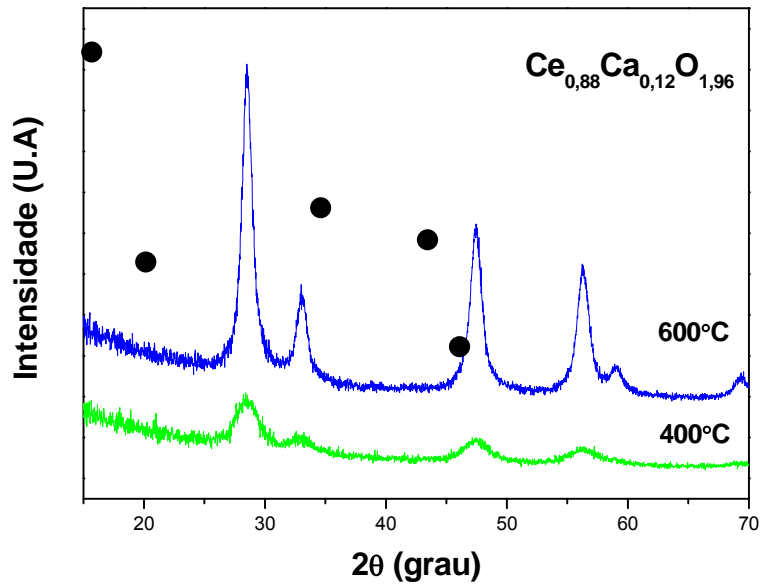


Figura 2. DRX para  $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$  a 400°C e 600°C sintetizados pelo método Hidrogel.

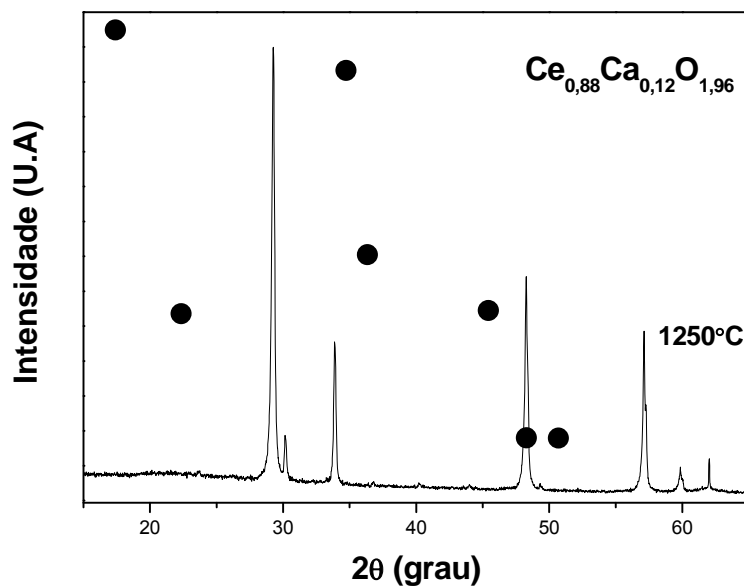


Figura 3. DRX para  $\text{Ce}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{O}_{1,96}$  sinterizados a 1.250°C.

O EDS realizado no pó tem o resultado apresentado na Figura 4, que vem comprovar o resultado da difração de raios X, mostrando que apenas os elementos da fase de interesse foram encontrados.

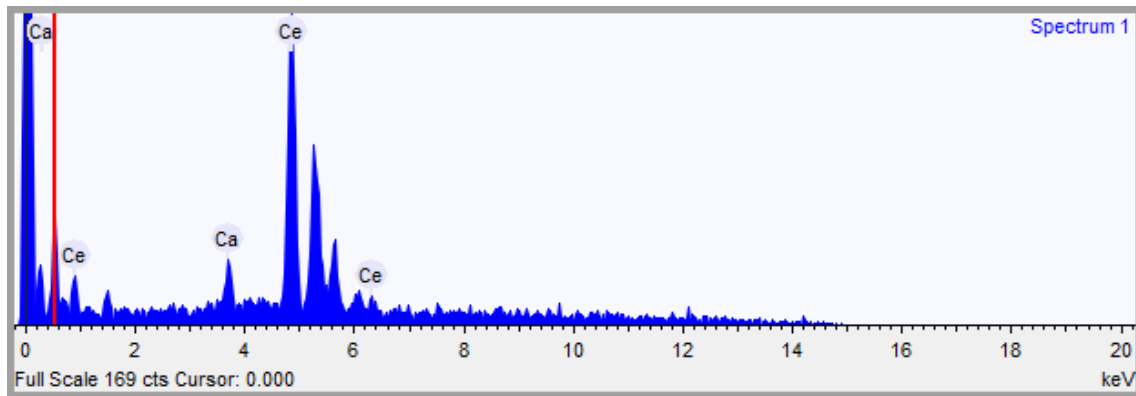
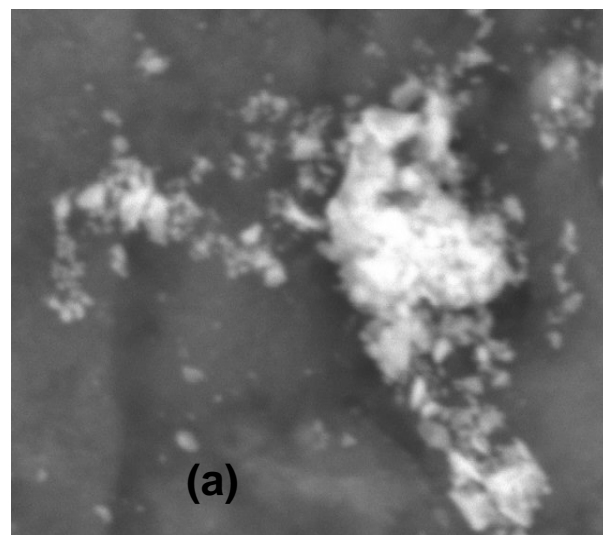
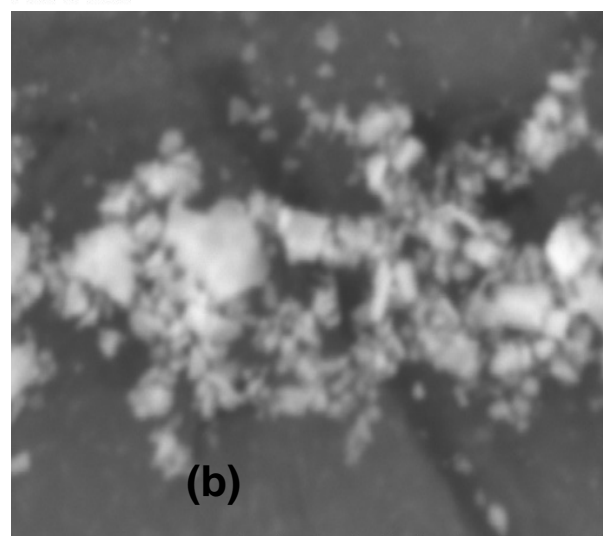


Figura 4. EDS do pó de  $\text{Ce}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{O}_{1.96}$  sintetizado pelo método Hidrogel.

A Figura 5 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó calcinado e moído.



FEMAT-UFPA



FEMAT-UFPA

Figura 5. MEV do pó de  $\text{Ce}_{0.88}\text{Ca}_{0.12}\text{O}_{1.96}$  sintetizado pelo método Hidrogel. (a) aumento de 20.000x e (b) aumento de 30.000x

Para as pastilhas prensadas e sinterizadas a 1.250°C/2h, os resultados de retração linear, porosidade e densidade aparente e densidade relativa estão apresentados na tabela a seguir:

**Tabela 1.** Resultados de Retração linear, porosidade e densidade aparente e densidade relativa para os corpos sinterizados de  $Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_2$  através de método de síntese

Retração Linear (%)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade Aparente (%)	Densidade Relativa (%)
15,5	6,4	1,7	96%

#### 4 DISCUSSÃO

Através do resultado da análise termogravimétrica observa-se que para o pó sintetizado pelo método Hidrogel à temperatura de 300°C se inicia uma expressiva perda de massa que termina na temperatura ideal de 400°C e através da análise termica diferencial, percebe-se que no instante que a curva que ATG começa a mostrar perda de massa, a curva de ATD começa a formar o pico que caracteriza um processo exotérmico referente à perda de energia que decorre da variação de massa. Entretanto, de acordo com o resultado de difração de raios X mostrado na Figura 2 a essa temperatura de 400°C o pó se apresenta amorfo, dessa forma, foi adotada a temperatura de 600°C para a calcinação onde ocorre a formação inicial da fase de interesse.

Com a calcinação a 600°C houve uma mudança na morfologia desse pó, que adquiriu uma tonalidade amarelo claro, devido à perda da matéria orgânica remanescente e verificou-se a formação de um pó fino que não formava aglomerados e não aderiu à parede do cadinho onde foram calcinadas.

Pelo resultado da Figura 4, apenas os elementos da fase de interesse foram encontrados na amostra do pó calcinado, porém somente com a difração de raios X é possível verificar que realmente foi formada apenas a fase de interesse após a calcinação a 600°C com alguma cristalinidade e após a sinterização a 1.250°C/2h ocorre a formação da fase cristalina, como é mostrado pelo difratograma da Figura 3 que apresenta picos de maior intensidade.

Através da Figura 5, observa-se que o pó apresenta-se na forma de aglomerados, o que é característica de pós nanométricos, pois estes têm uma tendência de se aglomerar facilmente devido a alta energia de superfície.

Com a Tabela 1 tem-se uma comparação das propriedades das pastilhas prensadas uniaxialmente após a sinterização. O método Hidrogel apresentou ótimas propriedades principalmente pelo fato de apresentar uma densidade relativa, de 96%, o que mostra que o uso do aditivo de sinterização se mostrou eficiente para realizar a redução da temperatura de sinterização desta composição para 1.250°C e também por apresentar baixa porosidade aparente, pois essa característica é fundamental para a boa condutividade iônica de eletrólitos para pilhas a combustível.

#### 5 CONCLUSÃO

O método hidrogel se mostrou bastante eficiente para a obtenção de  $Ce_{0,88}Ca_{0,12}O_{1,96}$ , o que foi comprovado pela caracterização estrutural por análises de difração de raios X que mostrou que não apareceram fases secundárias, apenas a céria estabilizada com cálcio.

O método de síntese apresentou a densificação desejada, que era de no mínimo 95% da densidade teórica quando fosse utilizado o aditivo de sinterização.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), Fapespa (025/2008) e CNPq (479505/2009-8) pelo suporte financeiro e ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica do Instituto de Geociências da UFPA pela realização da difração de raios X.

### REFERÊNCIAS

- 1 CESARIO, M.R.; MACEDO, D.A.; BARROS, B.S.; PIMENTEL, P.M.; MELO, M.A.F.; MELO, D.M.A. Síntese e caracterização de filmes lsm/sdc como catodos compósitos para células a combustível de óxido sólido. PERIÓDICO TCHÊ QUÍMICA, vol. 7, n. 14, p. 16-22, ago. 2010.
- 2 BONTURIM, R.A.E.; VARGAS, M.A.; SEO, E.S.M. Síntese e caracterização de particulados de Ba<sub>0,50</sub>Sr<sub>0,50</sub>Co<sub>0,80</sub>Fe<sub>0,20</sub>O<sub>3</sub> obtidos pela técnica dos citratos EDTA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão-SP. Anais... São Paulo: CBECiMat, 2010. 1 CD.
- 3 FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; FRANÇA, Y.V.; BERTON, M.A.C.; GARCIA, C.M.; MURCILLO, E.N.S.; MURCILLO, R. Fabricação e testes de célula a combustível de óxido sólido suportada no anodo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu-PR. Anais... São Paulo: CBECiMat, 2006. 1 CD.
- 4 OLIVEIRA, F.S.; PIMENTEL, P.M.; OLIVEIRA, R.M.P.B.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor. Material Letters, v. 64, n. 24, p. 2700–2703, dec. 2010.
- 5 ZHU, B.; LIU, X.; SUN, M.; JI, S.; SUN, J. Calcium doped ceria-based materials for cost-effective intermediate temperature solid oxide fuel cells. Solid State Ionics, v. 5, n. 8, p. 1127–1134, aug. 2003.
- 6 YAN, M.; MORI, T.; YE, F.; OU, D.R.; ZOU, J.; DRENNAN, J. Effects of dopant concentration and calcination temperature on the microstructure of Ca-doped ceria nanopowders. Journal of the European Ceramic Society, v. 28, n. 14, p. 2709-2716, oct. 2008.