

## **CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA $[(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}]_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ , PARA APLICAÇÃO COMO ELETROCATALISADOR.** Rafael Aparecido Ferreira, Margarida J. Saeki, Ariovaldo Oliveira Florentino, Sidney Domingues – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Licenciatura Plena em Química – Departamento de Química e Bioquímica – IBB/UNESP – Campus Botucatu.

Com o aumento da demanda de energia, sistemas alternativos para sua produção fazem-se necessários, meios estes de geração que devem ser baratos e ecologicamente viáveis, o que faz com que sistemas que utilizam combustíveis derivados da biomassa (fontes renováveis) tornem-se cada vez mais investigados. A geração de energia com hidrogênio, obtido da reforma do etanol, é de grande interesse para o Brasil, pois possibilita utilizar o etanol extraído da cana-de-açúcar aproveitando-se a rede de distribuição já disponível para o álcool. Isso, além de se revelar um cenário economicamente promissor é ambientalmente animador, já que a conversão direta do etanol completa o ciclo de emissão e absorção de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), um dos principais gases responsáveis pelo efeito-estufa [1].

Entre os sistemas que produzem energia elétrica a partir da energia química, as células a combustível são interessantes, pois transformam a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, sem passar pelo ciclo termodinâmico. Uma vez que os processos não sofrem as limitações da lei de Carnot, a produção de energia ocorre com uma eficiência prática de até 80% e este incremento proporciona vantagens como melhor aproveitamento de fontes de energia e redução de poluição ambiental [2-4].

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as de Óxido Sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) se destacam pelo melhor desempenho. Nessas células o eletrólito é um condutor de íons oxigênio, geralmente  $\text{ZrO}_2\text{8\%Y}_2\text{O}_3$  (Ytria Stabilized Zirconia - YSZ), onde se fazem necessárias temperaturas de operação próximas de  $1000^\circ\text{C}$  para se ter uma condutividade adequada dos íons  $\text{O}^{2-}$  [5]. Embora as SOFCs apresentem inúmeras vantagens com relação a outros tipos de células a combustível, existem alguns inconvenientes que devem ser suplantados. Devido às altas temperaturas de operação, os materiais de confecção se limitam às cerâmicas especiais. O "Stress" térmico, a segregação de impurezas, a difusão e as reações entre os materiais componentes provocam perdas das propriedades físico-químicas comprometendo o desempenho e reduzindo o tempo de vida da célula. A redução da temperatura de operação além de aumentar o tempo de vida da célula, permitirá a utilização de uma série de outros materiais como, por exemplo, o aço inoxidável, o que aumenta a flexibilidade mecânica do conjunto e reduz o custo de sua confecção. Embora a diminuição da temperatura de operação seja fundamental para o desempenho da célula, dois fatores dificultam essa redução; a diminuição na condutividade iônica do eletrólito, e a diminuição do desempenho do eletrodo devido à redução na velocidade das reações eletroquímicas.

Com relação à condutividade iônica dos eletrólitos vários trabalhos têm como proposta novos materiais e/ou desenvolvimento de técnicas que permitam a confecção na forma de finos filmes estão em andamento. No que se refere à diminuição do desempenho eletrodico, eletrodos à base de cerâmicas com condução mista (iônica e eletrônica), contendo metais dispersos, tem mostrado boa atividade em temperaturas próximas de  $800^\circ\text{C}$ .

Entretanto, para melhorar o seu desempenho com combustíveis que não o hidrogênio é necessário otimizar a condutividade, em diferentes atmosferas e controlar a distribuição do tamanho das partículas para melhor difusão de gases nos eletrodos. O método de síntese por precursor polimérico, que consiste na distribuição homogênea de cátions metálicos numa cadeia polimérica resultante da poliesterificação do ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG), proporciona a obtenção de óxidos com porosidade regular [6], composição homogênea e tamanho de cristalito bem definido a partir de reagentes de baixo custo. Adotou-se assim este método para preparação do óxido proposto, sendo que neste trabalho o condutor misto de composição nominal  $[(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}]_{0,75}(\text{TiO}_2)_{0,25}$  foi sintetizado testando-se a influência da quantidade relativa dos precursores poliméricos, ácido cítrico e etilenoglicol (AC/EG), nas características do óxido obtido.

Inicialmente adaptou-se o método para que permitisse variar as quantidades de AC e EG, de 70/30 a 10/120 sem que observasse qualquer precipitação. Ele consistiu da adição do butóxido de titânio à solução de ácido nítrico a qual foi submetida à agitação. Os nitratos de cério e samário foram solubilizados em água deionizada e em seguida adicionados à solução contendo ácido cítrico e etilenoglicol. Sob agitação a solução de titânio foi juntada e a mistura foi aquecida e mantida sob agitação a uma temperatura de aproximadamente 70°C até a formação de um polímero homogêneo e transparente (solução precursora).

Ao terminar o processo de polimerização foi tratada a 150°C por quatro horas e em seguida a 250°C por mais quatro horas, utilizando a taxa de cinco graus por minuto para aquecimento. Esse processo faz-se necessário para secagem da solução e eliminação de grande parte dos orgânicos antes de submeter aos ensaios de análise termogravimétrica (TG/DSC). A análise térmica simultânea (TG/DSC), dos materiais obtidos com diferentes relações AC/EG e secados à 150°C, 250°C e 440°C, foi realizada em um equipamento da Netzsch modelo STA 409C cujos eventos ocorridos na etapa dinâmica, de 30°C a 1200°C sob fluxo de ar, com uma taxa de aquecimento de 10°C foram registrados. As análises por difração de Raios-x (Método do pó) foram feitas para material tratado termicamente a 400°C, 700°C e 1000°C por quatro horas e trituradas em um almofariz de ágata. Para tanto utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku, modelo Sistema D/MAX – 2100/PC, com radiação  $K_{\alpha}$  do Cu (1,5406 Å) acelerado por um potencial de 40kV e uma corrente de 20 mA, sendo que a radiação  $K_{\beta}$  era filtrado pelo Ni e o goniômetro, vertical, varrido a uma velocidade de 2 graus por minuto entre o ângulo  $2\theta$  de 10° a 90°.

Os resultados das análises térmicas, em função das diferentes razões de AC/EG, das amostras tratadas à 400°C estão mostrados na Figura 1. Nota-se que entre temperatura ambiente e 300°C há uma perda de massa em cerca de 8% sendo que a taxa é maior em torno de 100°C. Provavelmente isso se deve a perda de água da hidratação uma vez que se trata de um evento endotérmico. O processo endotérmico observado no intervalo de 250° a 300°C também se deve majoritariamente à liberação de água o que será discutido posteriormente. Não há perda significativa de massa acima de 600°C. A pequena perda provavelmente se deve à sinterização, cristalização, perda de água e decomposição de carbonatos. Os eventos foram comuns para todas as amostras. A análise mais conclusiva pode ser feita após os resultados de difratometria e TG acoplado a um espectrofotômetro no infravermelho (FTIR). A difratometria revelou que: o material tratado a 400°C apresenta ser amorfo, característica esta que diminui ao ser tratado a 700°C e 1000°C (Figura 2); o material é monofásico (cerianite) em temperaturas de até 700°C; entre 700°C e 1000°C a tensão devido deformação de rede da estrutura cerianita provocada pela inserção de titânio é suprimida, o que pode ser comprovada pela precipitação de duas fases secundárias ( $\text{SmTi}_2\text{O}_7$  e  $\text{TiO}_2$  rutilo). O comportamento foi semelhante para materiais obtidos usando outras razões de AC/EG e, portanto os difratogramas não serão mostrados. Para determinar a causa dos eventos em cada temperatura, a análise TG do precursor foi realizada acoplando-a a um FTIR para análise dos gases liberados. Utilizou-se, para tanto, um equipamento da marca Dupont disponível na FCT-UNESP. Os espectros do gás (Figura 4b) eliminados pelo precursor tratado previamente à 250°C mostram que embora a maioria dos orgânicos formados no processo de poliesterificação tenha sido eliminada, ainda existem resíduos até mesmo a 650°C conforme evidenciam as bandas de absorção dos grupos carbonila do  $\text{CO}_2$  nas seguintes faixas:  $1700\text{cm}^{-1}$  a  $1650\text{cm}^{-1}$  referente ao seu estiramento, em torno de  $660\text{cm}^{-1}$  referente à deformação axial e em  $2350\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico. Simultaneamente observou-se a eliminação da água (bandas em  $3373\text{cm}^{-1}$ ,  $1360\text{cm}^{-1}$  e  $650\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento, deformação no plano e deformação axial, respectivamente, e bandas de vibração entre 3500 a  $4000\text{cm}^{-1}$  e 1750 a  $1600\text{cm}^{-1}$ ). Adicionalmente, nota-se pela figura 4a que a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  é baixa até uma temperatura próxima à 100°C; a partir de 100°C a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  aumenta mais rapidamente que  $\text{CO}_2$  até que entre 250 °C; em 300°C a quantidade do último aumenta bruscamente. Isso explica o evento endotérmico observado entre 250 °C e 300°C. A eliminação de  $\text{H}_2\text{O}$  é um processo endotérmico enquanto que a queima de orgânicos para liberação de  $\text{CO}_2$  é exotérmico. À medida que a temperatura aumenta o processo de combustão predomina até que em torno de 450°C atinge o pico e o processo começa retrair. Em 500°C a quantidade de  $\text{CO}_2$  aumenta novamente atingindo um máximo em 650°C. Acima dessa temperatura ela diminui até 700°C

quando os resíduos que restaram e que estão na forma de carbonato degradam liberando o CO<sub>2</sub>. No caso da água, a quantidade liberada aumenta quase que linearmente com o aumento da temperatura.

A Figura 3 mostra os difratogramas dos materiais obtidos após tratamento a 1000°C. Evidenciam-se as fases cristalinas em função das diferentes relações de ácido cítrico e etileno glicol. Notoriamente, a fase predominante foi a cerianite onde podemos observar a formação de fases cristalinas bem definidas. Essas fases foram identificadas comparando-se os picos dos difratogramas com os da base de dados ICDD PDF 75-0158. O deslocamento dos picos para menores ângulos indica que houve predominância da formação de uma solução sólida onde o titânio ocupa os sítios substitucionais e que os óxidos distintos de cério, samário e titânio, se estão presentes, estão dispersos em tamanhos menores que o limite de detecção da técnica utilizada (<5nm) ou então são amorfos. Nas temperaturas de 400°C e 700°C o material não mostrou picos bem definidos, demonstrando apenas bandas de difração que evidenciam a formação da cerianite, Figura 2. O comportamento foi semelhante para os materiais obtidos usando outras razões de AC/EG, portanto não serão mostrados.

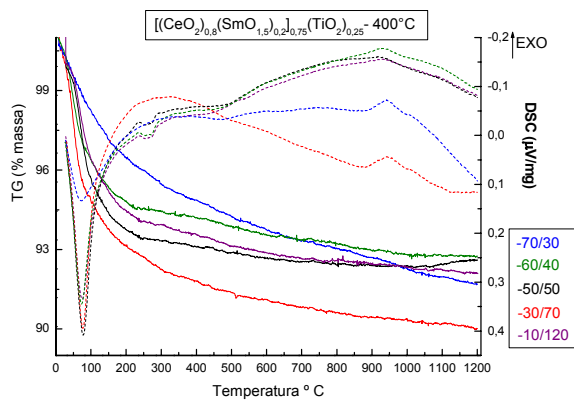


Figura 1. Curva TG/DSC do óxido cerâmico  $[(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}]_{0,75}(\text{TiO}_2)_{0,25}$  obtido pelo método do precursor polimérico utilizando diferentes relações de AC/EG, secados à 150°C e 250°C e tratados à 400°C.

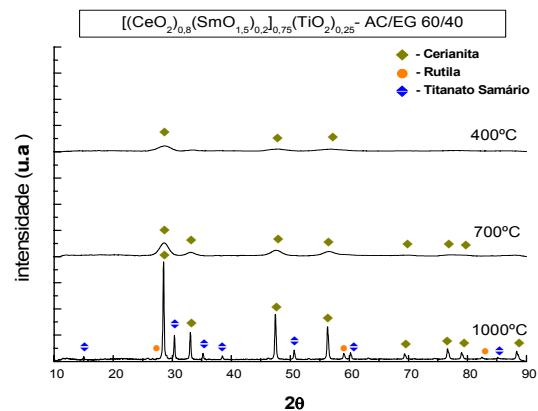


Figura 2. Difratoograma do óxido cerâmico  $[(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}]_{0,75}(\text{TiO}_2)_{0,25}$  obtido pelo método do precursor polimérico.

Utilizando a equação de Debye Scherrer estimou-se o tamanho do cristalito quando o material foi calcinado a 1000°C (Tabela 1). Verificou-se que o tamanho é uma função da relação AC/EG sendo que quanto maior a quantidade de AC menor é o tamanho do cristalito. Para valores de AC/EG maiores que 50/50 essa relação influencia pouco.

Tabela I. Influência da proporção AC/EG no tamanho das partículas do  $[(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}]_{0,75}(\text{TiO}_2)_{0,25}$  obtidas pelo método do precursor polimérico.

AC/EG	70/30	60/40	50/50	30/70	10/120
Tamanho (nm)	11	12	12	31	32

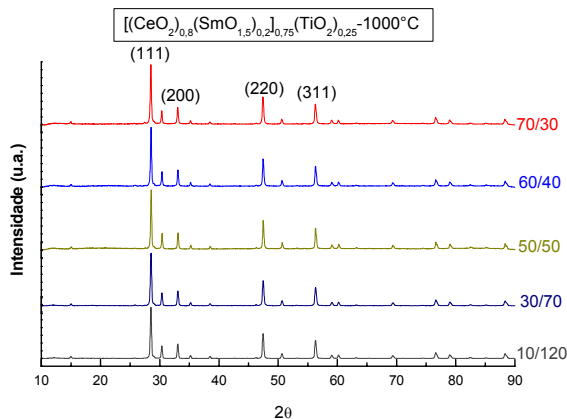


Figura 3. Difratoograma do óxido cerâmico  $[(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}]_{0,75}(\text{TiO}_2)_{0,25}$  obtido pelo método do precursor polimérico utilizando diferentes relações de AC/EG e tratados à 1000°C.

Os resultados experimentais de  $[(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}]_{0,75}(\text{TiO}_2)_{0,25}$  obtido através do método de precursor polimérico mostram que o método é adequado para preparar o material proposto. Mostrou também que a quantidade relativa de ácido cítrico e etilenoglicol é importante nas características do óxido final e que é possível controlar o tamanho das partículas através desse parâmetro. Na próxima etapa de trabalho condutividade dos materiais e o seu desempenho quando as amostras são confeccionado na forma de eletrodo serão estudados.

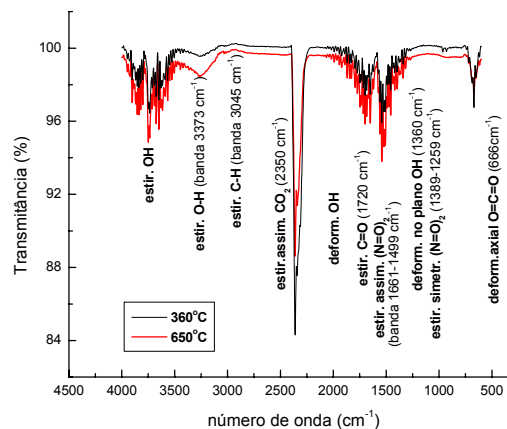
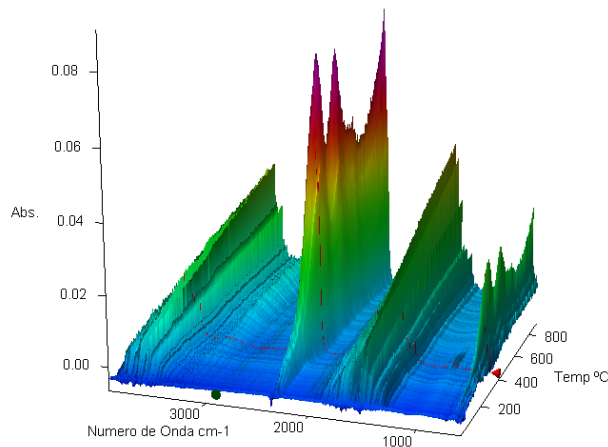


Figura 4. Espectro no Infravermelho (FTIR) dos gases liberados na análise termogravimétrica do precursor polimérico do óxido cerâmico,  $[(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}]_{0,75}(\text{TiO}_2)_{0,25}$ , utilizando quantidade relativa de AC/EG 10/120. (a) espectro em função da temperatura (b) detalhes com cortes em 360°C e 650°C.

### Referências Bibliográficas:

- 1) Breen, J. P.; Burch, R.; Coleman, H. M., *Applied Catalysis B*, (2002), 39(1), 65-74.
- 2) N. Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563.
- 3) Badwal, S. P. S. And Foger, K.; *Ceramic International*, 22 (1996) 257.
- 4) Huijsmans, J. P. P., Van Berkel F. P. F. And Christie, G. M.; *J. Power Source*, 71 (1998) 107-110.
- 5) Krumdieck, S., Page, S., And Round, S.; *J. of Power Sources*, 125 (2004) 189.
- 6) Tai, L.W; Lessing P.A.; *J. of Material Resources*, 7 (1992) 502-510.

**Bolsa:** PAE/PROEX