

Síntese e caracterização da perovskita $\text{BaZr}_{0,5}\text{Ce}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ para eletrólito de P-SOFC.

Miguel Soares Diniz¹

Daniel Zanetti de Florio²

Jhonny Frank Sousa Joca³

Maria do Socorro Sousa Silva⁴

Resumo: A crescente preocupação com o aquecimento global impulsionou a busca por fontes de energia sustentáveis, destacando o hidrogênio como alternativa promissora aos combustíveis fósseis. As células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) surgem como soluções eficientes para a conversão direta de energia química em eletricidade. Dentre os tipos de SOFC, as condutoras de prótons (P-SOFC) apresentam vantagens como maior eficiência em temperaturas mais baixas. A escolha dos materiais é crucial para o funcionamento correto e eficaz dessas células, sendo as perovskitas de óxidos inorgânicos candidatas ideais para eletrólitos. A perovskita $\text{BaZr}_{0,5}\text{Ce}_{0,3}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb5311) demonstra uma excelente estabilidade térmica e predominância na condução protônica, tornando-se uma forte candidata para P-SOFCs. O objetivo da pesquisa é a síntese e caracterização do material sugerido, analisando a eficiência do método e as características eletrônicas da cerâmica, a síntese do material ocorreu pelo método Pechini. A caracterização da composição e parâmetros de rede foram realizadas utilizando a Difração de Raios X (DRX). A síntese ocorreu de forma satisfatória, porém o processo de sinterização não ocorreu como esperado, após múltiplos testes com diferentes agentes sinterizantes em diferentes proporções, a densificação das pastilhas se apresentou baixa, entre 64,98% e 81,31% da densidade teórica (6,1g/mL) nas pastilhas que não se quebraram ou perderam o seu formato original. Com isso foi possível concluir que o composto apresenta problemas na sinterização, são necessários mais estudos e pesquisas na área para a identificação dos fenômenos que causam esses problemas.

Palavras-Chave: Célula a combustível de óxido sólido condutora de prótons, eletrólito, perovskita.

¹Aluno do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – miguel.diniz2@etec.sp.gov.br

²Professor Orientador da Iniciação Científica na UFABC – daniel.florio@ufabc.edu.br

³Professor do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – jhonny.joca@etec.sp.gov.br

⁴Professora do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – maria.silva2473@etec.sp.gov.br

1 Introdução

As crescentes preocupações com o aquecimento global e o meio-ambiente trouxeram para a discussão um novo vilão, os gases de efeito estufa (GEE), o problema em si não está nos gases, mas sim nas altas emissões deles em decorrência das atividades humanas (Brasil, [s. d.]). Em 2023, a emissão anual dos GEE por atividades humanas chegou a ultrapassar 57,1 bilhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente ($\text{CO}_{2\text{eq}}$), sendo que desses, 68% ou aproximadamente 38,8 bilhões de toneladas vem do setor de energia (Pivetta, 2025). Muitos países ainda utilizam a queima dos combustíveis fósseis como a principal fonte de energia elétrica, e com isso geram toneladas de CO_2 anualmente.

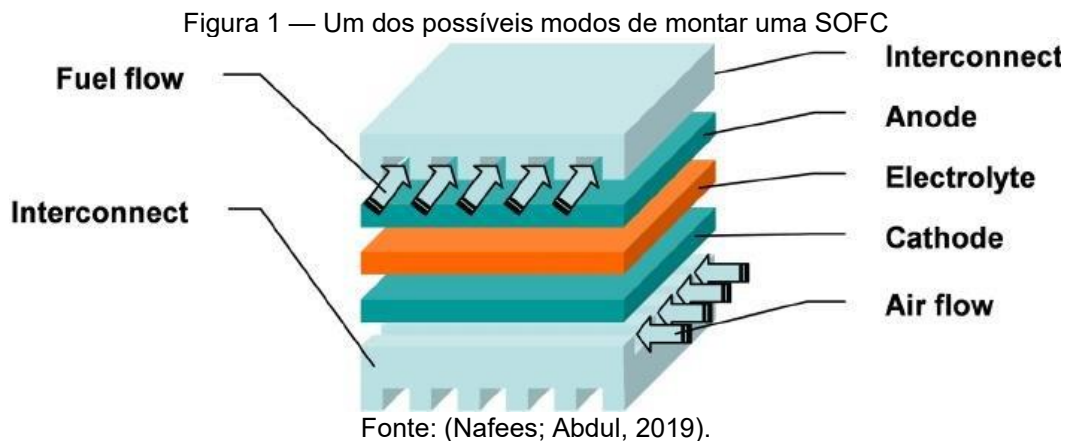
Contudo, uma alternativa sustentável que vem sendo cada vez mais estudada é o uso do hidrogênio como fonte de energia elétrica, o gás hidrogênio (H_2) é um combustível com uma alta densidade energética e que, se utilizado da forma correta, produz energia elétrica sem a emissão dos GEE, dois dos principais métodos que podem ser utilizados para isso são os motores a combustão e células a combustível, ambos possuindo uma eficiência teórica máxima igual ao ciclo de Carnot, porém, na prática, os motores a combustão perdem na eficiência, graças a geração de ondas sonoras e múltiplas conversões até a geração da energia elétrica, em contra partida, as células a combustível são silenciosas e convertem diretamente a energia química em eletricidade (United States, [s. d.]; Canada, [s. d.]; Li, 2007).

1.1 Célula a Combustível

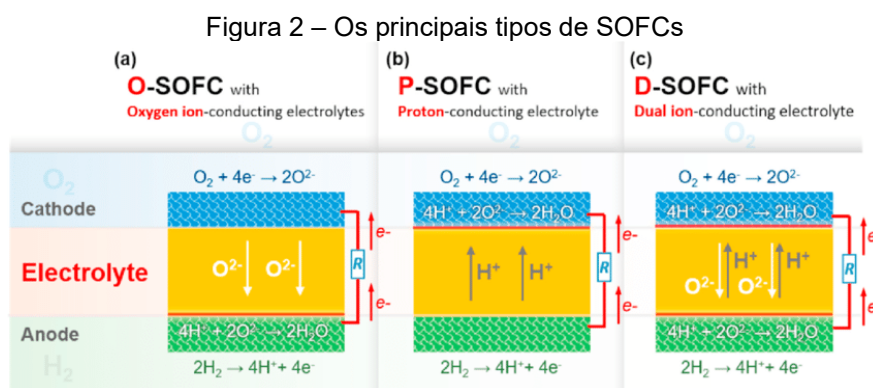
Em 1839 o físico britânico William Robert Grove (1811-1896) comprovou pela primeira vez que era possível a geração de energia através de uma reação eletroquímica utilizando hidrogênio e oxigênio, o que ficou conhecido como “célula de gás”, o termo “célula a combustível” só foi cunhado em 1889 pelos químicos Ludwig Mond (1839-1909) e Carl Langer (Huang; Goodenough, 2009; Oliveira, 2014). As células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) só foram inventadas uma década depois, em 1899, quando Walther Nernst (1864-1941) criou e utilizou um material cerâmico formado pelos óxidos ZrO_2 e Y_2O_3 como eletrólito de uma célula a combustível (Huang; Goodenough, 2009).

As SOFC geralmente são instaladas empilhadas para obter uma maior voltagem ou corrente, a depender do tipo de aplicação, essas células são formadas por um eletrólito que permanece entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), além de um

interconector e um selante, esse tipo de célula pode ser dividida em 2 tipos principais, as condutoras de íons oxigênio (O^{2-}) (O-SOFC) e as condutoras de prótons (H^+) (P-SOFC), em comparação, as P-SOFCs possuem grandes vantagens sobre as O-SOFCs, como apresentar uma maior eficiência em temperaturas menores, há também as D-SOFCs que conduzem os dois íons ao mesmo tempo (Mahato *et al.*, 2015; Bello *et al.*, 2021).



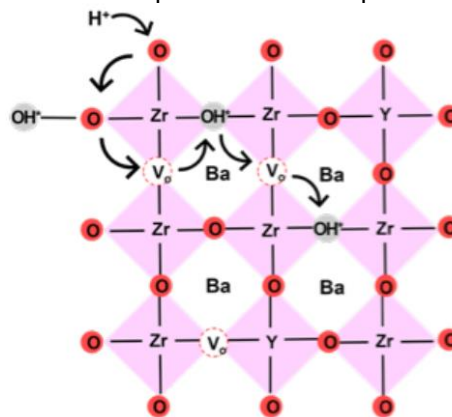
O funcionamento desse tipo de célula se baseia na semirreação de oxidação do combustível (1), que ocorre no ânodo, e na semirreação de redução do oxidante que ocorre no cátodo (2), a partir disso, os íons formados no ânodo vão para o cátodo através do eletrólito, onde reagem com os íons estacionários, enquanto isso, os elétrons gerados no ânodo são levados ao cátodo por meio de um material condutor externo às células completando a reação (3) e gerando corrente elétrica (Shi *et al.*, 2020).



Os materiais para uma SOFC precisam ser cuidadosamente selecionados para garantir a maior eficiência possível, e para o eletrólito deve ser selecionado um material que apresente uma alta condução iônica e uma baixa condução elétrica, sendo que em uma P-SOFC especificamente, a condução iônica deve conduzir o máximo possível de íons H^+ enquanto conduz o mínimo possível ou nenhum íon de O^{2-} (Flório *et al.*, 2004). A condução protônica nessas células pode ocorrer através de dois processos, o mecanismo do veículo e o mecanismo de Grotthuss (Affandi *et al.*, 2022).

O mecanismo do veículo ocorre quando temos uma umidade elevada e uma baixa temperatura, nessas condições os prótons se ligam a íons oxigênio que estão no eletrólito, formando íons hidróxido (OH^-) que, por possuírem um menor raio iônico do que íons oxigênio, acabam sendo difundidos pela estrutura cristalina do eletrólito sendo transportados ao outro lado (Affandi *et al.*, 2022).

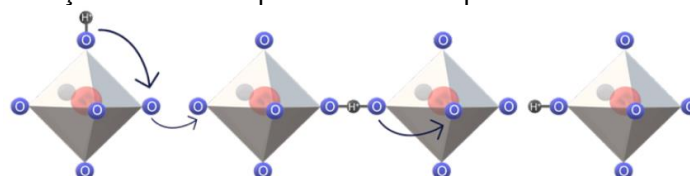
Figura 3 - Representação de como os prótons são transportados via mecanismo do veículo



Fonte: (Affandi *et al.*, 2022).

Já o mecanismo de Grotthuss o próton utiliza os íons oxigênio como se fossem uma “estrada”, nesse mecanismo os prótons se difundem no eletrólito e se ligam a um átomo de oxigênio que permanece estacionário, e então o próton salta para outro oxigênio próximo, a energia de ativação para que o mecanismo ocorra depende da distância entre os oxigênios, sendo que quanto menor for ela, menor será a energia necessária (Affandi *et al.*, 2022).

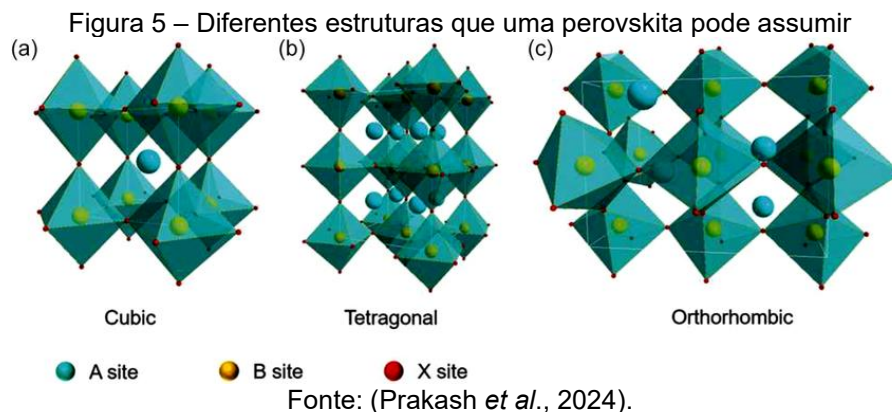
Figura 4 - Representação de como os prótons são transportados via mecanismo de Grotthuss



Fonte: Affandi *et al.* (2022).

1.2 Perovskitas

Perovskitas são uma classe de materiais cristalinos conhecidos por suas diversas propriedades, possuindo um futuro promissor em uma vasta gama de dispositivos, podendo apresentar diferentes tipos de estruturas, como cúbica, tetragonal e ortorrômbica, e tem como fórmula geral ABX_3 , onde temos no sítio A e B cátions e no sítio X um ânion (Chauhan *et al.*, 2023), (Philippe *et al.*, 2017).



As Perovskitas foram descobertas pela primeira vez em 1839, nas montanhas de Ural, na Rússia, pelo mineralogista Gustav Rose (1798-1873), contudo, somente em 1892 a primeira perovskita artificial foi sintetizada, pelo químico Horace L. Wells (1855-1924), e na década de 1940 a pressão militar e industrial pela busca de materiais ferroelétricos culminou no descobrimento de $BaTiO_3$, o que impulsionou a pesquisa e estudo sobre as perovskitas e seus possíveis usos em células a combustível, células fotovoltaicas, sensores, lasers, entre muitos outros (Williams, [s. d.]).

As perovskitas podem ser divididas em 3 classes, as perovskitas de haleto de metal alcalino, de haleto de metal orgânico e as perovskitas de óxidos inorgânicos (Assirey, [s. d.]). As perovskitas de óxidos inorgânicos apresentam íons de oxigênio no sítio X e podem possuir múltiplas propriedades como uma alta condução iônica ou elétrica, o que as tornam candidatas excepcionais para eletrólitos de SOFCs (Sunarso *et al.*, 2017).

De acordo com estudos (Kim *et al.*, 2023) a perovskita $BaZr_{0.5}Ce_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb5311) apresenta uma boa estabilidade química até pelo menos 1000°C e uma alta condução iônica, principalmente de prótons, tendo uma razão de 98% de condução protônica em relação a outros íons em 600°C . Portanto, podemos

determinar que a BZCYYb5311 é uma candidata excepcional para eletrólito de P-SOFC.

A busca pela produção dos filmes dielétricos de forma eficiente e otimizada após a Segunda Guerra Mundial culminou no processo sol-gel que ganhou reconhecimento meia década depois, em 1955, contudo o processo era limitado, pois necessitava de um equilíbrio de hidrólise favorável, o que comprometia a síntese de materiais como titanatos e niobatos de metais alcalino-terrosos. Mas finalmente, em 1967, Maggio Paul Pechini (1922 - 2007) apresentou um método baseado em sol-gel que era flexível, simples e relativamente de baixo-custo para a síntese de materiais sólidos que não oferecem um equilíbrio de hidrólise favorável (Dimesso, 2018; Lin; Deng, 2007).

1.3 Objetivos

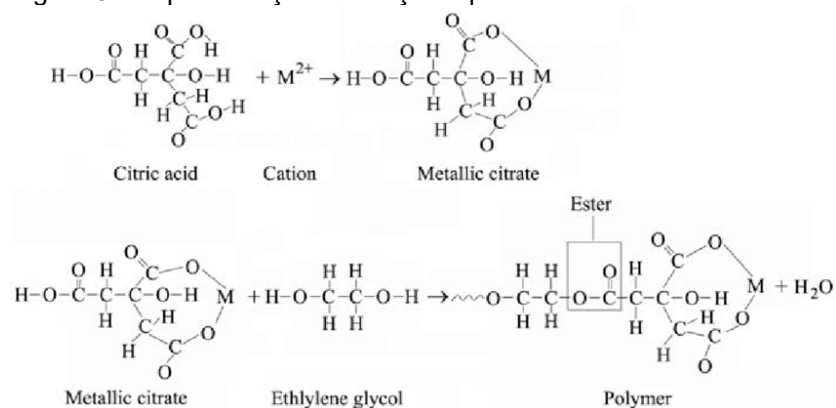
Esse estudo tem por objetivo a síntese da perovskita $BaZr_{0.5}Ce_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$, bem como a caracterização dessa para avaliar a viabilidade no uso de P-SOFCs, além disso, esse trabalho também visa estudar o método Pechini como um método viável para a síntese desse material.

2 Desenvolvimento

2.1 Materiais e Reagentes

O método utilizado para a síntese da perovskita nesse projeto é o método Pechini. Esse método começa com a formação de quelatos (um tipo de complexo) em uma solução aquosa entre os cátions dissolvidos na forma de sais e um hidroxíácido, e então, com a ajuda de um poliálcool os quelatos são “ligados” entre si para criar uma espécie de gel através do processo de esterificação. O líquido viscoso formado é seco através de aquecimento ou vácuo gerando um material gelatinoso que, com a remoção de substâncias orgânicas através do processo de calcinação, se torna um pó com do composto desejad (Dimesso, 2018).

Figura 6 - Representação de reações que ocorrem no método Pechini



Fonte: (Xavier *et al.*, 2004).

Para esse projeto foram utilizados nitratos como fonte dos metais necessários, o ácido cítrico como hidroxíácido, um dos mais utilizados na literatura, e o etilenoglicol como poliálcool outro que também é frequentemente utilizado na literatura.

Antes de começar se faz necessário cálculos estequiométricos para a síntese de 5g da perovskita BaZr_{0,5}Ce_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-δ} (BZCYYb5311) foi feito os seguintes cálculos estequiométricos:

Tabela 1 – Siglas utilizadas nos cálculos e seus significados

Siglas	Definição
MM	Massa Molar (g/mol)
m	Massa (g)
n	Número de mols
CE	Coefficiente estequiométrico
AC	Ácido Cítrico
EG	Etilenoglicol

Fonte: Autoria Própria

1º Passo: Cálculo da massa molar do BZCYYb5311:

$$MM_{Ba} + (0,5 * MM_{Zr}) + (0,3 * MM_{Ce}) + (0,1 * MM_Y) + (0,1 * MM_{Yb}) + (3 * MM_O) = MM_{BZCYYb5311}$$
$$137,327 + 45,612 + 42,0348 + 8,89058 + 1,73054 + 47,9982 = 299,16798 \text{ g/mol}$$

2º Passo: Cálculo da quantidade de mols presentes em 5g de BZCYYb5311:

$$n = m / MM \rightarrow n = 5 / 299,16798 \rightarrow n = (1,6713 * 10^{-2}) \text{ mol}$$

3º Passo: Cálculo das massas a serem pesadas:

O cálculo baseia-se na seguinte relação: $MM = n/m$ que pode ser reescrita como $m = n * MM$, contudo, deve-se fazer a correção para o número de mols dos metais e, para isso, basta multiplicar o resultado obtido pelo coeficiente estequiométrico do metal, portanto, ao final conseguimos a seguinte equação: $m = (n * MM) * CE$ [Massa que deve ser pesada = (número de mols de BZCYYb5311 multiplicado pela massa molar do nitrato metálico) multiplicado pelo coeficiente estequiométrico do metal em questão.

- Nitrato de Bário ($Ba(NO_3)_2$):
 $m = ((1,6713 * 10^{-2}) * 261,34) * 1 \rightarrow m \approx 4,3678g$
- Hidrato de oxinitrato de zircônio IV ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$):
 $m = ((1,6713 * 10^{-2}) * 231,23) * 0,5 \rightarrow m \approx 1,9323g$
- Nitrato de Cério III hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$):
 $m = ((1,6713 * 10^{-2}) * 434,22) * 0,3 \rightarrow m \approx 2,1771g$
- Nitrato de Ítrio III hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$):
 $m = ((1,6713 * 10^{-2}) * 383,01) * 0,1 \rightarrow m \approx 0,6401g$
- Nitrato de Itérbio III pentahidratado ($Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$):
 $m = ((1,6713 * 10^{-2}) * 449,13) * 0,1 \rightarrow m \approx 0,7506g$

4º Passo: Cálculo das massas necessárias de ácido cítrico e etilenoglicol:

Esse cálculo se baseia na relação 3 para 1 do número de mols do BZCYYb5311 e o número de mols do ácido cítrico ou etilenoglicol, ou seja, para sintetizarmos 1 mol de BZCYYb5311 faz-se necessário o uso de 3 mols de ácido cítrico e 3 mols de etilenoglicol.

- Ácido Cítrico:

$$3 * n_{\text{BZCYYb5311}} = n_{\text{AC}} \quad 3 * (1,6713 * 10^{-2}) = (5,0139 * 10^{-2}) \text{ mol}$$

$$m = n * MM \rightarrow m = (5,0139 * 10^{-2}) * 192,124 \rightarrow m \approx 9,6329 \text{ g}$$

- Etilenoglicol:

$$3 * n_{\text{BZCYYb5311}} = n_{\text{EG}} \quad 3 * (1,6713 * 10^{-2}) = (5,0139 * 10^{-2}) \text{ mol}$$

$$m = n * MM \rightarrow m = (5,0139 * 10^{-2}) * 62,07 \rightarrow m \approx 3,1121 \text{ g}$$

Tabela 2 – Materiais e reagentes utilizados para a síntese

Materiais e Reagentes	Quantidade
Nitrato de Bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)	4,3678g
Hidrato de oxinitrato de zircônio IV ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	1,9323g
Nitrato de Cério III hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	2,1771g
Nitrato de Ítrio III hexahidratado ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,6401g
Nitrato de Itérbio III pentahidratado ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0,7506g
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	9,6329g
Etilenoglicol ($(\text{CH}_2\text{OH})_2$)	3,1121g
Água Milli-Q	-
Béquer	-
Espátula	-
Almofariz e Pistilo	-

Fonte: Autoria Própria

2.2 Procedimento Experimental

Durante a síntese foram dissolvidos os nitratos em uma solução aquosa juntamente com o ácido cítrico em aquecimento e agitação para a formação dos quelatos até que a solução atinja 100°C, após isso adicionou-se o etilenoglicol para que ocorresse a poli esterificação, formação de uma resina polimérica, que ocorre depois de boa parte da água ser evaporada, após isso o material gelatinoso foi levado para o processo de pré-calcinação em um forno mufla EGP 3P-S da fabricante EDG à 300°C durante uma hora para que seja removido parte da matéria orgânica. O composto marrom residual no fundo do béquer foi moído com o auxílio do almofariz e pistilo para a obtenção de um pó fino.

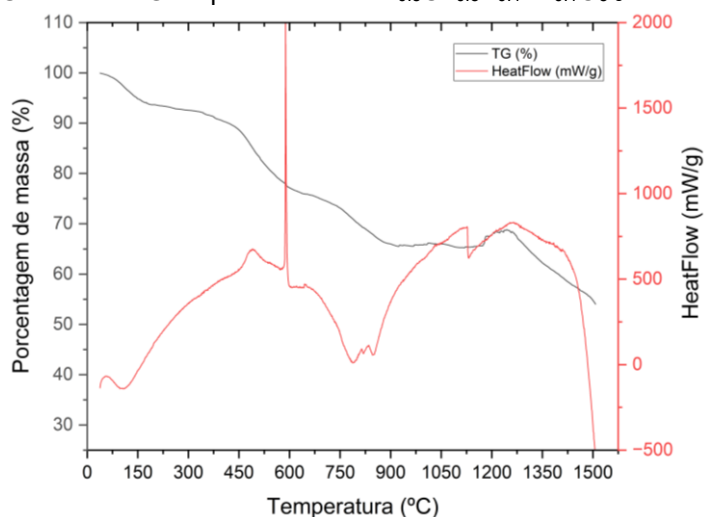
Figura 7 – BaZr_{0.5}Ce_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} após a pré-calcinação



Fonte: Autoria Própria

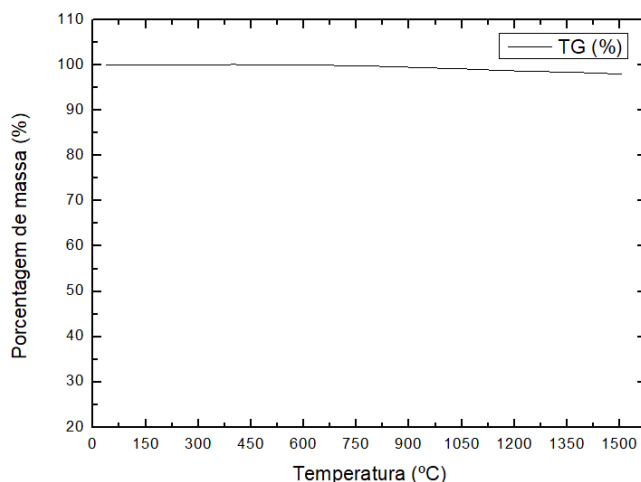
O pó fino obtido foi então levado para uma análise termogravimétrica (TG), essa análise consiste na medição da massa em função da temperatura, e foi feita no aparelho TG LABSYS evo STA da empresa Setaram. Para a leitura correta, o gráfico obtido da análise termogravimétrica deve passar por um tratamento de dados que ocorreu no programa de computador OriginLab.

Figura 8 - Gráfico da TG da perovskita BaZr_{0.5}Ce_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} sem o tratamento



Fonte: Autoria Própria

Figura 9 - Gráfico da TG da perovskita $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ após o tratamento



Fonte: Autoria Própria

O processo de calcinação atua na retirada dos resíduos orgânicos que permaneceram após a realização da pré-calcinação, ambos os processos são similares tendo como uma das poucas diferenças a temperatura máxima em que o forno deverá chegar, por exemplo, durante a pré-calcinação a temperatura máxima alcançada foi de 800°C durante 15 minutos, enquanto durante a calcinação a temperatura máxima obtida foi de 1300°C durante 1 hora.

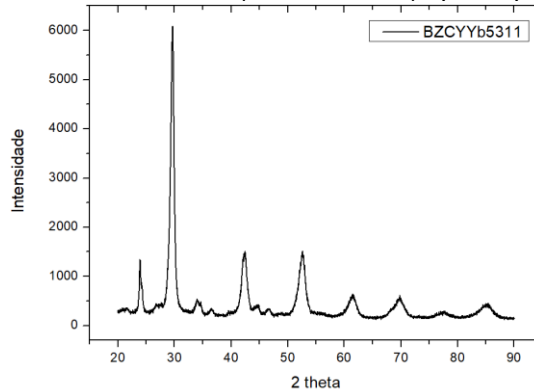
Para a verificação da formação correta das fases necessárias e dos parâmetros de rede desejados foram realizadas análises de difração de raios X (DRX). A difração de raios X é um fenômeno que ocorre quando feixes de raios X incidem sobre uma amostra (que pode estar na forma de pó ou pastilha) em um ângulo conhecido e interagem com os elétrons presentes. Essa interação provoca a mudança de direção do feixe que é captado por um detector que percebe a intensidade de ondas de raios X recebidas (Capítulo [...], 2003).

Durante o processo de difração de raios X, os feixes da radiação incidem sobre a amostra em diversos ângulos, sendo que, para captá-los o detector acaba sendo rotacionado, cada elemento provoca uma mudança diferente no feixe, de modo que ao final de uma análise, para cada ângulo de raios X incidido há uma intensidade diferente gerando um resultado que pode ser convertido em um gráfico (intensidade em função do ângulo do detector). Esse método funciona muito bem para compostos cristalinos, porém, quando há uma fase amorfa no composto o gráfico resultante tende a não ter uma linha de base reta.

Após a leitura dos dados da análise termogravimétrica o material foi calcinado à 1000°C durante 1 hora à uma taxa de 10K/min no forno mufla. Contudo, após uma

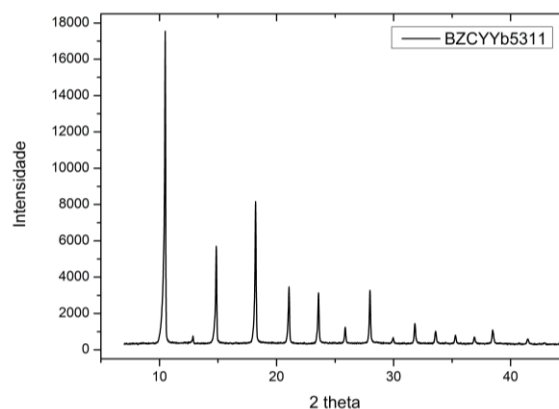
análise no DRX (Figura 10) foi perceptível que ainda haviam compostos orgânicos presentes (fase amorfa), portanto, foi realizada uma segunda calcinação durante 1 hora à uma temperatura de 1300°C subindo também, a uma taxa de 10K/min, e foi realizado uma outra análise (Figura 11).

Figura 10 - BaZr_{0.5}Ce_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb5311) após a primeira calcinação



Fonte: Aatoria Própria

Figura 11 - BaZr_{0.5}Ce_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb5311) após a segunda calcinação



Fonte: Aatoria Própria

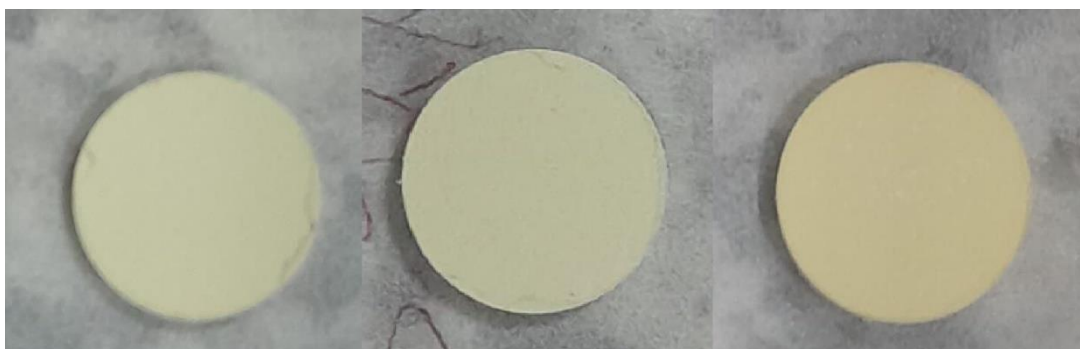
Para o uso do composto em células a combustível uma das características que ele precisa apresentar é de possuir uma alta densidade e baixa porosidade, para que isso ocorra é necessário que o composto esteja em um formato sólido ao invés de em pó, para tal utilizamos uma prensa vertical e um molde, fazendo com que o composto ficasse em formato de “pastilha”, depois para que ocorresse a densificação a pastilha formada foi para o processo de sinterização.

Nesse processo o pó em formato de pastilha é aquecido a altas temperaturas (abaixo do ponto de fusão do composto) e por um longo período de tempo, devido ao calor, a energia superficial das partículas presentes diminuí permitindo que elas se aglomerem, essa aglomeração pode ocorrer por vários processos, como por difusão em sólidos. Geralmente, antes da fabricação da pastilha o pó é misturado com um

agente sinterizante, que por sua vez entra em fusão durante a sinterização, permitindo um caminho para as partículas, facilitando a união delas.

Inicialmente houve a fabricação de 3 pastilhas (1, 2 e 3) foram utilizados ao todo 1,0516g de $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (aproximadamente 0,35g por pastilha) e 0,021g de agente sinterizante, nesse caso, ZrO , depois os pós foram misturados e homogeneizados durante 15 minutos em uma turbula, para a formação da pastilha os pós foram prensados verticalmente em 3 moldes de 10mm de diâmetro em uma pressão de 40bar por 1 minuto, depois disso as pastilhas foram prensadas em uma prensa isostática da fabricante WT Industria em 1400bar durante 3 minutos.

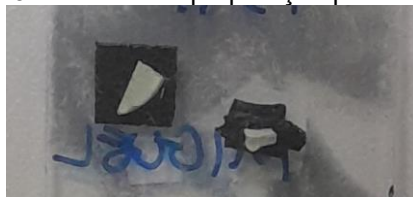
Figura 12 - Pastilhas 1, 2 e 3, respectivamente (antes da sinterização)



Fonte: Autorial Própria

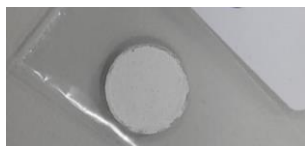
As 3 pastilhas iniciais foram então sinterizadas à 1400°C durante 5 horas a uma taxa de 2K/min. Após a sinterização, a pastilha 1 foi dividida em dois, uma metade foi triturada para o DRX enquanto a outra foi separada para ir ao microscópio de varredura eletrônica (MEV) de modelo JSM-6010LA fabricado pela JEOL para uma análise de sua morfologia, enquanto a pastilha 2 foi pintada com eletrodos de prata para a espectroscopia de impedância, que acabou não sendo realizada, e por fim a pastilha 3 foi utilizada para a medição de densidade através do método de Arquimedes.

Figura 13a - Pastilha 1 preparação para ir ao MEV



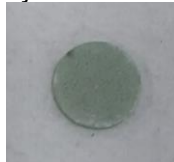
Fonte: Autorial Própria

Figura 13b - Pastilha 2 pintada com eletrodos de prata



Fonte: Autorial Própria

Figura 13c - Pastilha 3 durante a medição de densidade



Fonte: Autorial Própria

Foi sinterizada também uma outra pastilha 4, nessa foram utilizados 0,2723g de $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, 1mL de uma solução de 2% de PVP e 1% de massa de CuO em relação a massa da pastilha, essa pastilha então foi misturada durante 15min e prensada verticalmente em um molde de 10mm de diâmetro com 40bar durante 1 minuto, após isso foi sinterizada à 1500°C durante 3 horas com uma taxa de subida de 1K/min até 650°C e então 2K/min até os 1500°C, e uma taxa de descida de 1,5K/min até 1000°C e depois 7K/min até a temperatura ambiente.

Por fim, foram feitas outras 3 pastilhas (5, 6 e 7), para a pastilha 4 foi pesado 0,3468g de $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ e 0,0036g de CuO (agente sinterizante), que então foram misturados durante 15 minutos, enquanto as pastilhas 6 (massa de 0,299g e 0,0037g de CuO) e 7 (massa de 0,3021g e 0,0059g de ZnO) foram misturadas por 30 minutos na turbula, as 3 pastilhas então foram prensadas verticalmente em um molde de 10mm de diâmetro a uma pressão de 40bar durante 1 minuto, por fim, essas 3 então foram sinterizadas em 1400°C durante 2 horas e meia a uma taxa de 2K/min de subida e descida, lembrando que a pastilha 5 foi preparada e sinterizada separadamente das demais (6 e 7).

Figura 14 - Pastilhas 2 a 7



Fonte: Autorial Própria

2.3 Resultados e Discussão

A medição de densidade da pastilha 3 indicou que a pastilha possuía uma densidade de 4,96g/mL em média, ou seja, 81,31% de sua densidade teórica (6,1g/mL) o que é considerado baixo para o uso como eletrólito de P-SOFC, por conta disso, a pastilha 2 não chegou a ir para a espectroscopia de impedância. Enquanto isso, não foi possível a medição da densidade da pastilha 4, pois essa se quebrou durante o processo de sinterização. Já a pastilha 5 não quebrou, porém ficou em um formato que lembra uma “combuca”, algo que por si só já eliminaria o uso dela em P-SOFCs, além disso apresentou uma densidade de 64,98% em relação a densidade teórica, as demais também não apresentaram uma boa densificação.

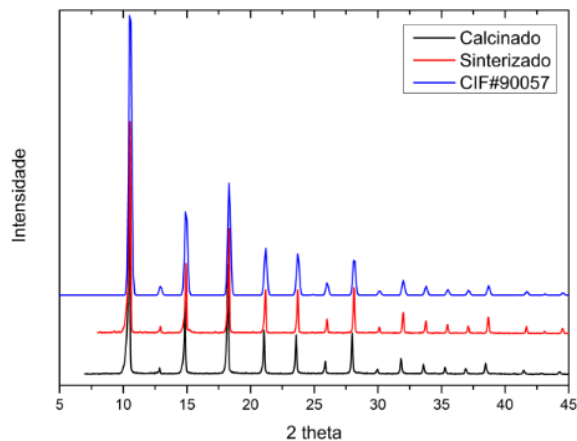
Figura 15 - Pastilhas 2 a 7



Fonte: Autoria Própria

Para a verificação das fases do composto, foi realizado, pela coorientadora, o refinamento Rietveld no DRX do composto logo após a calcinação, o qual confirmou a presença majoritária da fase cúbica da perovskita. Essa análise também foi comparada com os dados de um material semelhante ($\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_3$) apresentados por Pagnier *et al.* (2000). Além disso, para verificar se os parâmetros de rede foram mantidos após a sinterização outra análise de DRX foi realizada e comparada às anteriores (Figura 16).

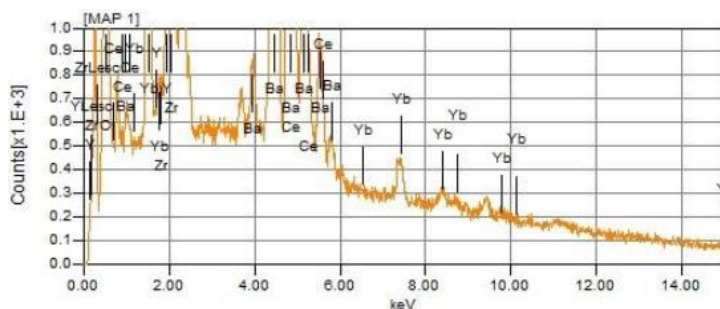
Figura 16 - Comparação DRX de BZCYYb5311 calcinado, sinterizado e BaCe_{0.4}Zr_{0.6}O₃ (CIF#90057)



Fonte: Autorial Própria

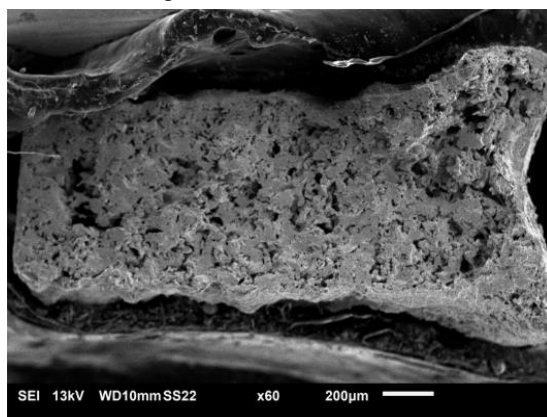
Ademais, também foi realizado, pela coorientadora, uma análise de EDS na amostra já sinterizada, e através desta foi possível detectar a presença de todos os elementos esperados (Figura 17a), contudo, também é possível observar que a pastilha está porosa (Figura 17b) o que desclassifica o uso seu uso como eletrólito de P-SOFC.

Figura 17a - Gráfico EDS



Fonte: Autorial Própria

Figura 17b – Foto MEV



Fonte: Autorial Própria

Com o estudo pode-se perceber que a cerâmica BZCYYb5311 apresentou problemas na sinterização, portanto, a sua produção para o uso em P-SOFCs pode ser comprometida, essa baixa facilidade na sinterização é algo reportado também por A. VahidMohammadi e Z. Cheng (2015). Além disso, as demais pastilhas que não tiveram sua densidade medida acabaram se quebrando ou perdendo o seu formato original, impedindo-as de serem utilizadas em P-SOFCs.

3 Conclusões e Perspectivas

As células a combustível de óxidos sólidos transportadoras de prótons (P-SOFC) são dispositivos capazes de aproveitarem, com alta eficiência, a energia química do gás hidrogênio (H₂), gerando eletricidade e podendo ser utilizadas em diversos setores da sociedade. Já as perovskitas seguem sendo uma classe extremamente diversa e completa de materiais, possibilitando que sejam criadas células a combustível inteiramente feita com compostos dessa classe.

Com o estudo realizado, pode-se concluir que o método Pechini é um excelente método para a síntese de perovskitas, permitindo um material relativamente puro sendo necessário poucas etapas de calcinação, além de ser um método consideravelmente rápido de síntese.

Contudo, observa-se nesse trabalho que ainda há desafios significativos na aplicação desse material em P-SOFCs, pois o composto apresentou problemas na sinterização. Esse comportamento reforça a necessidade de mais estudos e pesquisas na área para a identificação dos fenômenos que causam esses problemas e, a partir disso, avaliar a viabilidade do uso dessa cerâmica como eletrólito de P-SOFC.

4 Referências

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Efeito estufa e aquecimento global**. Brasília, [s. d.]. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/informma/item/195-efeito-estufa-e-aquecimento-global.html>. Acesso em: 5 mar. 2025.

PIVETTA, M. Produção de gases de efeito estufa cresce 1,3% no mundo, mas cai 12% no Brasil. São Paulo: **Revista Pesquisa FAPESP**, 2025. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/producao-de-gases-de-efeito-estufa-cresce-13-no-mundo-mas-cai-12-no-brasil/>. Acesso em: 5 mar. 2025.

LI, X. Thermodynamic performance of fuel cells and comparison with heat engines. Waterloo: **Advances in Fuel Cells**, v. 1, p. 1–46, 2007. DOI: 10.1016/S1752-301X(07)80006-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1752301X07800068>. Acesso em: 5 mar. 2025.

UNITED STATES. Department of Energy. **Fuel cells**. Washington, D.C., [s. d.]. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>. Acesso em: 5 mar. 2025.

CANADA. DriveClean. **Hydrogen fuel cell electric cars**. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://driveclean.ca.gov/hydrogen-fuel-cell>. Acesso em: 5 mar. 2025.

HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. **Solid oxide fuel cell technology**: Principles, performance and operations. [s. l.], Woodhead Publishing, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9781845696283/solid-oxide-fuel-cell-technology>. Acesso em: 5 mar. 2025.

OLIVEIRA, P. S. P. **Estudo De Confiabilidade Das Células A Combustível Do Tipo PEM Produzidas No IPEN - CNEN/SP**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-27062014-110029/publico/2014OliveiraEstudo.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2025.

BELLO, I. T. *et al.* Scientometric review of proton-conducting solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 75, p. 37406–37428, out. 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.061. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.061>. Acesso em: 5 mar. 2025.

MAHATO, N. *et al.* Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 141–337, jul. 2015. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>. Acesso em: 5 mar. 2025.

NAFEES, A; RASID, R. A. Study of natural gas powered solid oxide fuel cell simulation and modeling. **IOP Conference Series Materials Science and Engineering**, v. 702, n. 1, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/A-3-D-schematic-presentation-of-counter-flow-SOFC-stack_fig4_337820538. Acesso em: 30 mar. 2025.

FLÓRIO, D. Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, p. 275–290, dez. 2004. DOI: 10.1590/S0366-69132004000400002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000400002>. Acesso em: 5 mar. 2025.

CHAUHAN, V. et al. Prospects for lead free perovskite for photovoltaic applications and biological impacts: challenges and opportunities. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 157, nov. 2023. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111421. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111421>. Acesso em: 5 mar. 2025.

PHILIPPE, B. et al. Chemical distribution of multiple cation (Rb⁺, Cs⁺, MA⁺, and FA⁺) perovskite materials by photoelectron spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 8, p. 3589–3596, abr. 2017. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00126. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00126>. Acesso em: 5 mar. 2025.

CHAKHMOURADIAN, A. R.; WOODWARD, P. M. Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 41, n. 6, p. 387–391, jun. 2014. DOI: 10.1007/s00269-014-0678-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00269-014-0678-9>. Acesso em: 5 mar. 2025.

PEROVSKITE industry portal. In: PEROVSKITE-INFO. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.perovskite-info.com/>. Acesso em: 30 mar. 2025.

WILLIAMS, N. **History of perovskites and perovskite solar cells**. [s. l.] [s. d.]. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/history-and-evolution-of-perovskites>. Acesso em: 10 mar. 2025.

ASSIREY, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 6, p. 817-829 [s.d.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>. Acesso em: 9 mar. 2025.

SUNARSO, J. et al. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: a review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 57–77, jul. 2017. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.03.003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.03.003>. Acesso em: 5 mar. 2025.

KIM, I. et al. Electrical properties of BaZr_{0.5}Ce_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} proton conductor for reversible proton-conducting solid oxide electrochemical cells. **Acta Materialia**, v. 249, p. 118800, maio 2023. DOI: 10.1016/j.actamat.2023.118800. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118800>. Acesso em: 5 mar. 2025.

DIMESSO, L. Pechini processes: an alternate approach of the sol-gel method, preparation, properties, and applications. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, p. 1067-1088, jun. 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-32101-1_123. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_123. Acesso em: 5 mar. 2025.

LIN, Y. S.; DENG, S. G. Sol-gel preparation of nanostructured adsorbents. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 120, p. 653-686, 2007. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80568-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80568-0). Acesso em: 29 mar. 2025.

XAVIER, C. S. *et al.* Synthesis of ZrO₂-based ceramic pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 461-466, fev 2004. Disponível em: <http://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027133.90639.1a>. Acesso em: 30 mar. 2025.

CAPÍTULO III – Difração de raios X. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-09102003-112552/publico/CAPITULOIII-DifracaoDeRaios-X.pdf>. Acesso em: 31 ago. 2025.

SHI, H. *et al.* Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 30, n. 6, p. 764-774, dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.09.003>. Acesso em: 25 mar. 2025.

AFFANDI, N. S. M. *et al.* Proton Conduction in Perovskite Solid Electrolyte for Proton Ceramic Fuel Cell Application at Intermediate Temperatures: A Short Review. **Jurnal Kejuruteraan**, v. 35, n. 1, p. 59-63, 2023. Disponível em: [https://doi.org/10.17576/jkukm-2023-35\(1\)-06](https://doi.org/10.17576/jkukm-2023-35(1)-06). Acesso em: 23 mar. 2025.

PRAKASH, K. *et al.* Single-Crystal Perovskite Halide: Crystal Growth to Devices Applications. **Energy Technology**, v. 13, n. 7, out. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ente.202400618>. Acesso em: 21 abr. 2025.

PAGNIER, T. *et al.* A neutron diffraction study of BaCe_xZr_{1-x}O₃. **Eur. Phys. J. AP**, v. 9, n. 1, p. 1-9, jan. 2000. Disponível em: <https://doi.org/doi:10.1051/epjap:2000192>. Acesso em: 20 jun. 2025.

VAHIDMOHAMMADI, A.; CHENG, Z. Fundamentals of Synthesis, Sintering Issues, and Chemical Stability of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} Proton Conducting Electrolyte for SOFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, mar. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.0021508jes>. Acesso em: 15 ago. 2025.