

EFEITO DO CTAB NA SÍNTESE SOLVOTÉRMICA EM BUTANOL DE CERÂMICAS DE CÉRIA DOPADA COM SAMÁRIA E GADOLÍNIA – ÓXIDO DE NÍQUEL

A. R. Arakaki, S. M. Cunha, W. K. Yoshito, V. Ussui, D. R. R. Lazar

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN,
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM,
Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 - São Paulo.

alexander@ipen.br

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas cerâmicas à base de céria dopada com samária e gadolínio – óxido de níquel, aplicadas principalmente como anodos de Células a Combustível de Óxido Sólido. Os pós com composição $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}/NiO$ e proporção em massa de 40 : 60% foram sintetizados inicialmente por coprecipitação de hidróxidos e tratados solvotermicamente em butanol. Utilizou-se como matérias-primas cloretos de cério, níquel, samário, gadolínio, e o CTAB com relação molar Metal / CTAB variando de 1 a 3. Os pós obtidos foram tratados solvotermicamente a 150°C por 16h em meio de butanol. Os pós foram analisados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, área de superfície específica por adsorção gasosa de nitrogênio e distribuição granulométrica por espalhamento de feixe laser. As cerâmicas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e medidas de densidade pela técnica de imersão em água. Os resultados obtidos mostraram que os pós apresentaram as estruturas cristalinas características da céria e do hidróxido de níquel, e alta área de superfície específica (80 m²/g). As caracterizações das cerâmicas demonstraram alta homogeneidade química e valor de porosidade de 30%.

Palavras-Chave: Céria-dopada / NiO, coprecipitação, síntese solvotérmica, CTAB, hidróxidos de terras raras, cristalização.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos de céria dopada com terras raras e óxido de níquel são os mais adequados a serem utilizados como anodos de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (IT-SOFC), por serem compatíveis com os eletrólitos à base de céria dopada e possuírem condutividade mista, ou seja, alta condutividade iônica em temperaturas próximas a 500°C e alta condutividade eletrônica. A condutividade global da cerâmica é altamente dependente da sua microestrutura, que por sua vez, é definida pelas condições de síntese e processamento.^{1,2}

A utilização de sínteses em meio aquoso como a coprecipitação permite a obtenção de materiais cerâmicos compósitos homogêneos em escala atômica, além da formação de partículas com morfologias controladas dependendo do agente precipitante e condições de concentração dos reagentes, pH, temperatura e velocidade de reação.³

A síntese solvotérmica é um processo que envolve a utilização de um solvente orgânico ou inorgânico em autoclave, sob pressão autógena entre 10-30 atm gerada por temperaturas de 100 a 250 °C. A utilização do butanol na síntese solvotérmica, comparado com a síntese hidrotérmica, diminui a formação de aglomerados fortes, devido à ausência da água que forma ligações de pontes de hidrogênio e hidroxilas de forma irreversível. Estas condições favorecem a velocidade de crescimento das partículas em direções preferenciais, possibilitando a formação de partículas em formas de nanocubos, nanobastões, nanotubos e nanoplacas. A forma das partículas pode ser também alterada com a associação do uso do surfactante CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamonio) na precipitação, que atua na nucleação, crescimento da partícula, coagulação e floculação.⁴

Neste trabalho foram sintetizados pós de óxido de cério dopado com samária e gadolínia - óxido de níquel por coprecipitação de hidróxidos, utilizando o surfactante CTAB (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio) em diferentes concentrações, seguido pelo tratamento solvotérmico. Os pós obtidos com o tratamento solvotérmico, assim como as cerâmicas, foram comparadas em função da utilização do CTAB.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do compósito $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / NiO , na proporção em massa de 40:60%, foi realizada a partir do cloreto de cério pentahidratado 99,9%, cloreto de samário e de gadolínio hexahidratados $\geq 99\%$, e do cloreto de níquel hexahidratado 98%, todos de procedência Aldrich, EUA. A síntese por coprecipitação foi realizada pela adição da mistura dos cloretos de cério, samário, gadolínio e níquel nas proporções desejadas, com e sem o surfactante CTAB $\geq 99\%$ (Aldrich, EUA), na solução de hidróxido de amônio com concentração de 7molar, sob agitação e aquecimento em torno de 98°C . Variou-se a relação molar Metal / CTAB de 1 a 3. Os códigos das amostras em forma de pó encontram-se na Tabela 1. Inicialmente foi efetuada uma titulação de 100mL da solução de íons metálicos com hidróxido de amônio para o estudo do pH ótimo de precipitação dos pós com e sem CTAB, visando, principalmente, minimizar a formação de complexos solúveis de níquel na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e evitar a perda de níquel. Esta confirmação é dada pela mudança de coloração da solução, que passa de verde para azul quando o complexo solúvel é formado pela adição de excesso de amônia^{5,6}. Tendo sido definido este parâmetro, realizou-se a coprecipitação. Para garantir um maior rendimento de precipitação do níquel, o volume da suspensão foi dobrado e procedeu-se novamente o aquecimento. Os géis obtidos foram submetidos à lavagem com água para eliminação dos íons cloreto (teste com AgNO_3). Em seguida os pós foram lavados com etanol e butanol para eliminação de aglomerados fortes e tratados solvotermicamente em meio butanol, 150°C por 16h sob pressão autógena de 220 psi ($\sim 15\text{atm}$) em reator de pressão (*Parr Instrument, 4566 MiniReactor*), em recipiente de teflon, sob agitação.

Os pós foram secos em estufa a 80°C por 24 horas, desagregados em almofariz de ágata, moídos em moinho de bolas por 15 horas em etanol e secos em estufa a 80°C por 24 horas.

Os pós foram conformados em matriz cilíndrica de aço por prensagem uniaxial a 100MPa. As pastilhas a verde foram sinterizadas ao ar, em forno tipo caixa (*Lindberg/BlueM*), na faixa de temperatura entre 1200 e 1400°C . Adotou-se duas taxas de aquecimento até a temperatura de patamar: de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ até 800°C e $5^\circ\text{C} / \text{min}$ (taxa 1), e também com taxa constante de $5^\circ\text{C} / \text{min}$ (taxa 2). O tempo de

patamar foi fixado em 1 h. As codificações das amostras sinterizadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 1. Codificação dos pós em função do uso do surfactante CTAB.

Codificação do pó	Relação Metal / CTAB
GSDC/Ni SM	Sem CTAB e sem moagem (SM)
GSDC/Ni	Sem CTAB
GSDC/Ni 1	1
GSDC/Ni 2	2
GSDC/Ni 3	3

Tabela 2. Codificação das pastilhas em função dos parâmetros de processamento.

GSDC/Ni X – ZZZZ – A	
Código da amostra	Parâmetro
X	Relação Metal / CTAB
ZZZZ	Temperatura de sinterização
A	Taxa de aquecimento 1 ou 2 na sinterização

Os pós foram caracterizados por difração de raios X (*Rigaku, Multiflex*), microscopia eletrônica de varredura (*Philips, XL30*), distribuição granulométrica por espalhamento de feixes laser (*CILAS, 1064*), e área de superfície específica por adsorção de gás nitrogênio (B.E.T.) (*Quantachrome, Nova 1200*). As cerâmicas foram avaliadas por medidas de densidade por imersão em água (método de Archimedes) e por microscopia eletrônica de varredura (análise das superfícies de fratura e das superfícies polidas e submetidas a ataque térmico).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nas curvas de titulação da solução de íons metálicos com hidróxido de amônio com e sem CTAB, apresentadas na figura 1, foi definido o pH ótimo de precipitação dos hidróxidos mistos à base de terras raras e níquel. Como já mencionado anteriormente, este estudo visou evitar a perda de níquel na forma de complexos solúveis. Verificou-se, por meio da mudança de coloração da solução de verde para azul, que mantendo o pH final de precipitação em torno de 7,0 minimiza-se a formação de complexos solúveis de níquel na forma de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

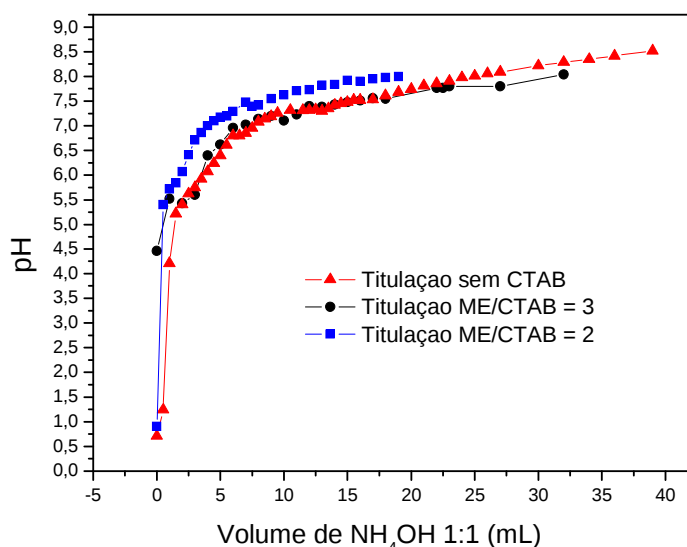


Figura 1. Curvas de titulação das soluções contendo os íons metálicos, sem CTAB e com relação metal / CTAB de 2 e 3.

Observa-se, na figura 1, que ao aumentar a quantidade de CTAB na solução o pH final aumenta mais rapidamente para um mesmo volume de hidróxido de amônio, uma vez que o CTAB é um surfactante à base de amônia. Com base nesses resultados, o volume de hidróxido de amônio utilizado nos experimentos realizados foi ajustado para se obter um pH final de 7,0.

As curvas de distribuição granulométrica dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / NiO obtidos pela rota de síntese de precipitação de hidróxidos e tratados solvotermicamente em butanol encontram-se na Figura 2. A análise foi efetuada com os pós dispersos em água e pirofosfato de sódio pela ação de ultrassom por 60s. Observa-se que a moagem é bastante eficiente na redução do tamanho dos aglomerados dos pós sem o surfactante CTAB, cujos valores correspondem a 118,2 μm no pó *GSDC/Ni SM* (sem moagem) e 2,2 μm para a amostra *GSDC/Ni*, submetida à moagem por 15 hs em moinho de bolas. A distribuição do tamanho dos aglomerados dos pós precipitados, utilizando-se CTAB, aumentou significativamente em relação aos pós em que este surfactante não foi utilizado. O diâmetro médio dos aglomerados, após moagem, dos pós precipitados utilizando o surfactante CTAB foi de 20,8, 88,0 e 73,8 μm (amostras *GSDC/Ni 1*, *GSDC/Ni 2* e *GSDC/Ni 3*, respectivamente).

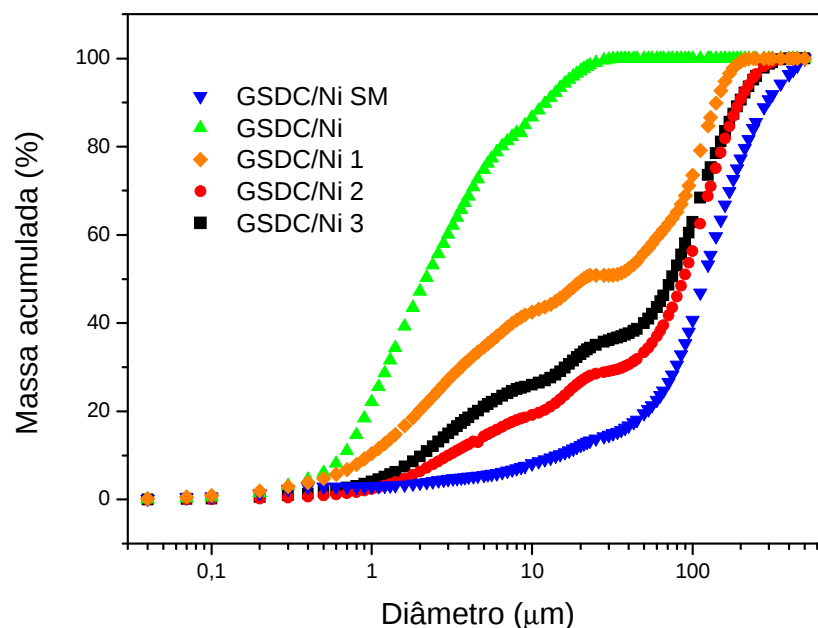
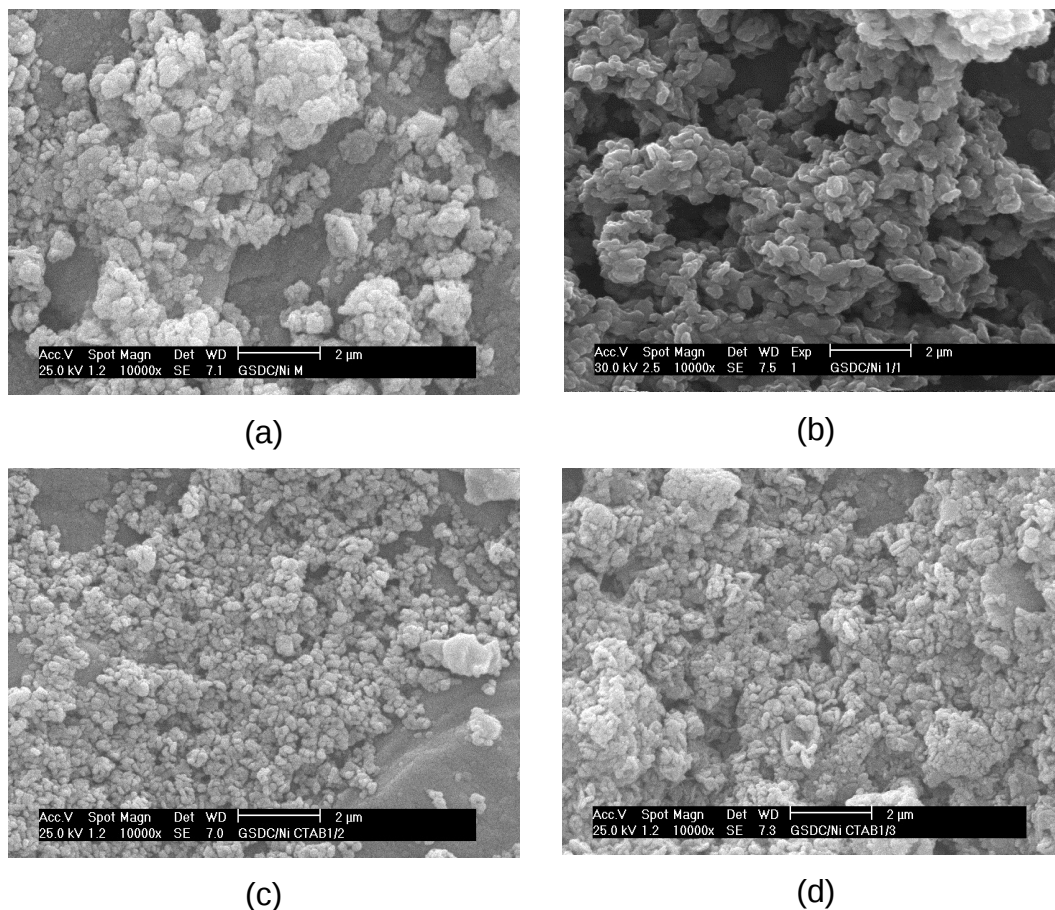


Figura 2. Curvas de distribuição granulométrica dos pós $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$, obtidos pela rota de síntese de precipitação de hidróxidos e posterior tratamento solvotérmico em butanol.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9} / \text{NiO}$, preparados pela rota de síntese de coprecipitação de hidróxidos e tratados solvotermicamente, encontram-se na Figura 3. Os pós foram preparados por dispersão em acetona sob a ação de ultrassom por 60s e depositados em porta amostras metálico. Observa-se que os pós, encontram-se na forma de aglomerados de tamanho inferior a $2 \mu\text{m}$ de diâmetro. Os aglomerados apresentam forma bastante semelhante, embora os pós *GSDC/Ni 2 e 3*, Figuras 3.c e 3.d, provavelmente sejam constituídos por partículas de menor tamanho, fato este a ser verificado posteriormente por microscopia eletrônica de transmissão. Os valores elevados de área de superfície específica desses pós (cerca de $80 \text{ m}^2/\text{g}$), apresentados na Tabela 3, indicam que estes são formados por partículas nanométricas, podendo também explicar o maior estado de aglomeração dos mesmos, observado na análise de distribuição granulométrica por espalhamento de feixes laser (Figura 2). Cabe mencionar que a formação de partículas com formas diferenciadas em síntese solvotérmica foi observada na literatura, quando a precipitação ocorre dentro da autoclave.⁴

Tabela 3. Valores de área de superfície específica dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$.

Amostra	Área de superfície específica (m^2/g)
GSDC/Ni	64,5
GSDC/Ni 1	63,1
GSDC/Ni 2	78,1
GSDC/Ni 3	80,3

**Figura 3.** Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ obtidos pela rota de síntese de coprecipitação de hidróxidos tratados solvotermicamente (a) GSDC/Ni, (b) GSDC/Ni 1, (c) GSDC/Ni 2 e (d) GSDC/Ni 3.

Os resultados de difração de raios X dos pós sintetizados, apresentados na Figura 4, indicam a formação da estrutura cristalina cúbica tipo fluorita, característica das amostras de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (JCPDS Card No. 34-394), assim como a formação da fase β do hidróxido de níquel⁷ (JCPDS Card No. 14-117). Este resultado indica que o tratamento solvotérmico em butanol favorece somente a cristalização dos óxidos mistos de terras raras, sendo que o níquel é mantido na forma de hidróxido.

Os estudos de sinterabilidade das amostras compactadas, mostraram que, devido à decomposição térmica do hidróxido de níquel e de resíduos orgânicos em temperaturas mais elevadas, as amostras obtidas com taxa de aquecimento mais elevada (taxa 1) apresentaram maior tendência à formação de trincas, motivo pelo qual uma taxa mais lenta foi adotada (taxa 2). Além disso, as cerâmicas sinterizadas em temperatura de 1200°C apresentaram-se bastante frágeis, devido à baixa densidade. As cerâmicas sinterizadas a 1300°C com a taxa de aquecimento 2 apresentaram melhor resistência mecânica. Os valores de densidade relativa dessas cerâmicas encontram-se na Tabela 4. Testes preliminares demonstraram que a inclusão da etapa de calcinação nesta rota, em temperaturas de 400 e 600°C, também evita a formação de pré-trincas e auxilia no aumento da resistência mecânica, sem alteração significativa na densificação das cerâmicas.

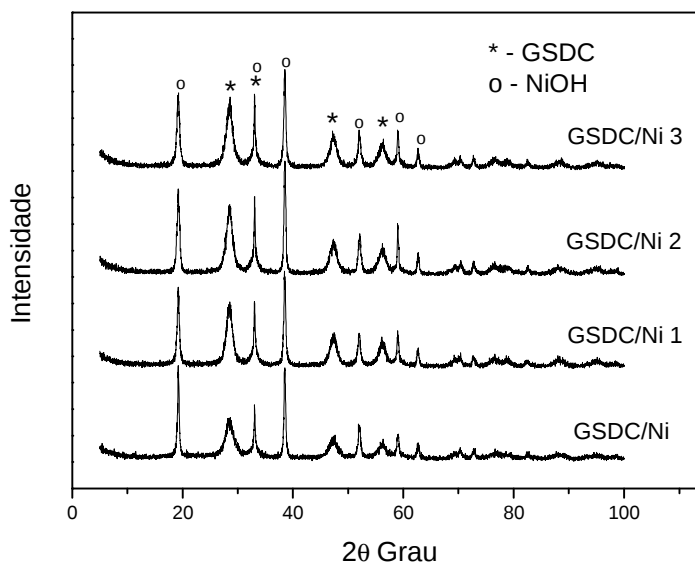


Figura 4. Difratogramas de raios X dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$.

Tabela 4. Valores de densidade relativa das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$.

Amostra	Densidade relativa dos compactados a verde (% pt)*	Densidade relativa (% pt)*				
		Temperatura de sinterização (°C) - Taxa				
		1200-1	1200-2	1300-1	1300-2	1400-1
GSDC/Ni	38,5	44,5	46,3	77,2	60,3	98,1
GSDC/Ni 1	37,5	46,6	52,3	76,0	67,3	99,5
GSDC/Ni 2	36,3	45,0	40,4	85,1	69,4	96,5
GSDC/Ni 3	35,3	38,5	44,6	67,2	57,9	95,9

* considerando-se a densidade teórica (pt) de 6,8 g/cm³ calculada pela regra das misturas.

A cerâmica GSDC/Ni 2 sinterizada a 1300°C (Taxa 1) apresenta porosidade adequada para utilização como anodos de Células a Combustível de Óxido Sólido, pois para esta aplicação é requerida uma porosidade de 10 a 20% com o óxido de níquel e cerca de 40% após a redução para níquel metálico. Nesta condição é permitida a difusão dos gases até a fase tripla reacional, onde o combustível é oxidado¹. Contudo, devido à grande tendência de formação de trincas em taxas de aquecimento mais elevadas, deve-se também considerar a possibilidade de realizar a sinterização adotando-se a taxa 2.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas sinterizadas a 1300°C por 1 h e taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C e 5°C/min até 1300°C, (Taxa 1), encontram-se na Figura 5. As cerâmicas produzidas utilizando os pós precipitados com e sem CTAB foram fraturadas e analisadas.

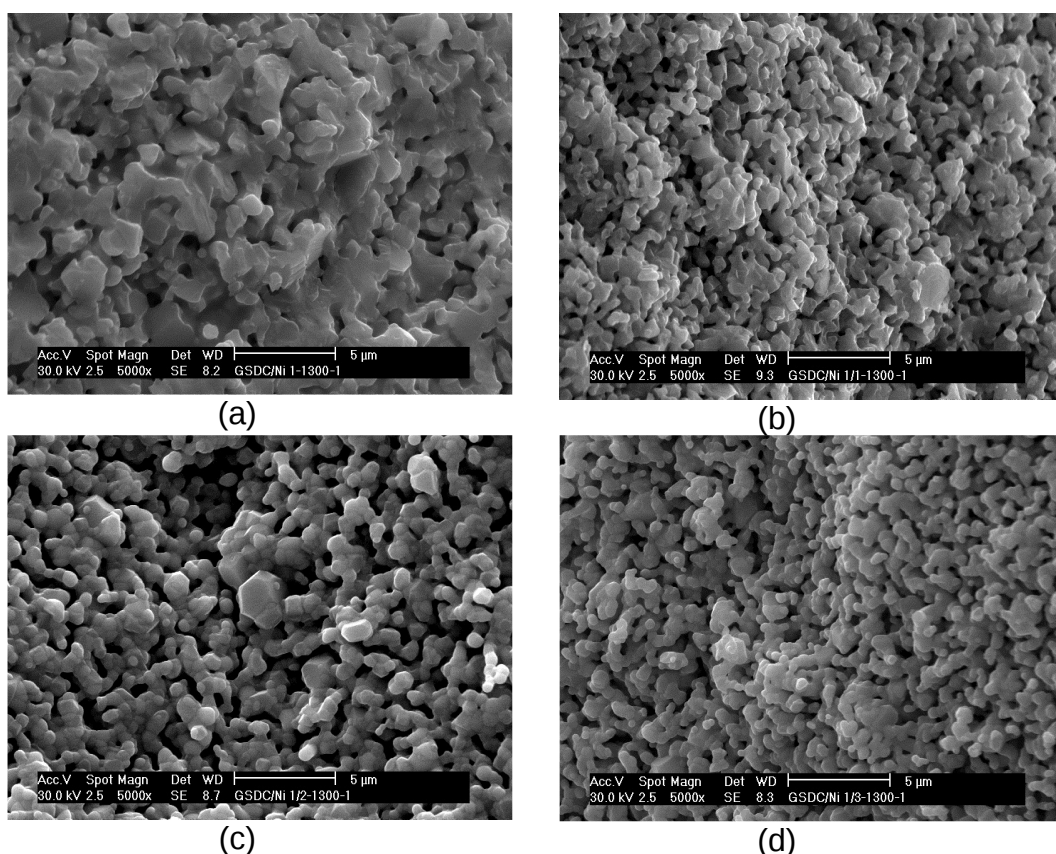


Figura 5. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das cerâmicas de $\text{Ce}_{0.8}(\text{SmGd})_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{NiO}$ (a)GSDC/Ni-1300-1, (b)GSDC/Ni1-1300-1, (c) GSDC/Ni2-1300-1 e (d)GSDC/Ni3-1300-1.

Os valores de porosidade das cerâmicas (b)GSDC/Ni1-1300-1 e (c)GSDC/Ni 2-1300-1 são de aproximadamente 30%, e das cerâmicas (a)GSDC/Ni-1300-1 e

(d)GSDC/Ni3-1300-1 de 40%. Apesar da forma dos aglomerados que constituem os pós ser bastante semelhante, as microestruturas das cerâmicas (Figura 5) apresentam diferenças com a adição de CTAB na síntese. Observa-se que a amostra (a)GSDC/Ni-1300-1 é constituída por grãos de maior tamanho. Contudo, para uma análise mais detalhada da influência da adição do surfactante, na definição do tamanho de grão da cerâmica, uma análise quantitativa deste parâmetro deve ser realizada.

A verificação da homogeneidade da distribuição das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e NiO nas amostras polidas e atacadas termicamente foi efetuada utilizando-se a análise de microscopia eletrônica de varredura com a detecção de elétrons retroespalhados. As Figuras 6.a e 6.b são relativas às micrografias da amostra GSDC/Ni-1300-1 obtidas com elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), respectivamente. A mesma comparação foi realizada para a amostra GSDC/Ni1-1300-1 nas Figuras 6.c e 6.d.

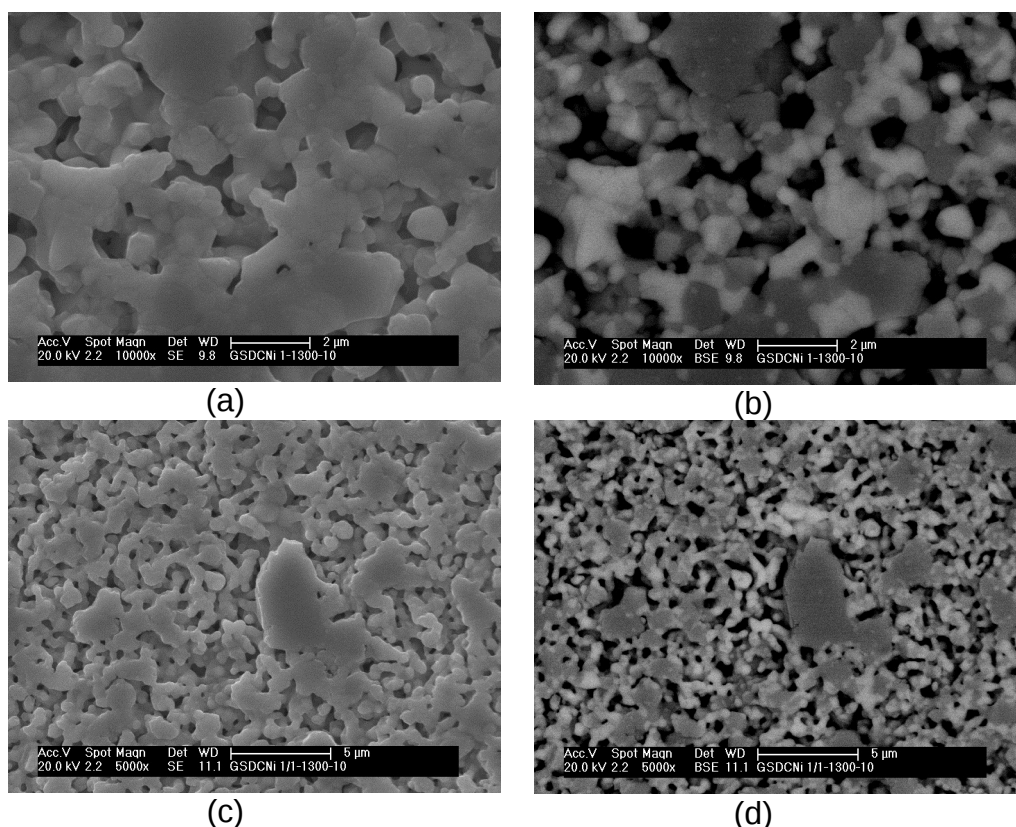


Figura 6. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura por detecção de elétrons secundários e retroespalhados, das cerâmicas de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ (a)GSDC/Ni-1300-1SE, (b)GSDC/Ni-1300-1BSE, (c) GSDC/Ni1-1300-1SE e (d)GSDC/Ni1-1300-1BSE.

Observa-se que a síntese por coprecipitação e tratamento solvotérmico dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e NiO propiciam a distribuição homogênea dos componentes constituintes na microestrutura. O NiO aparece nas imagens obtidas com elétrons retroespalhados mais escuro que o $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ e apresenta maior crescimento de grãos.

4. CONCLUSÕES

A utilização do CTAB na síntese de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}$ / NiO por coprecipitação de hidróxidos, seguida por tratamento solvotérmico em butanol, afeta o estado de aglomeração e a área de superfície específica dos pós e, conseqüentemente a densidade e microestrutura das cerâmicas sinterizadas. Com adição deste surfactante é possível a formação de compósitos quimicamente homogêneos e constituídos por grãos de menor tamanho, em relação às amostras provenientes da coprecipitação sem CTAB. Estes fatores são de grande relevância para materiais aplicados como anodos de Células a Combustível de Óxido Sólido. Controlando-se também a porosidade, este compósito possibilita a reação entre os íons oxigênio, elétrons e gás combustível na fase tripla reacional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de doutorado, ao CNPq pelo auxílio financeiro no projeto de pesquisa (processo nº474146/2009-0) e aos colegas dos laboratórios de Insumos Cerâmicos, Microscopia Eletrônica, Difração de Raios X e Caracterização Granulométrica (CCTM), pelo auxílio na realização do trabalho experimental.

REFERÊNCIAS

1. MINH, N.Q. Ceramic fuel cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n.3, p. 563-588, 1993.
2. IVERS-TIFFÉE, E.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D. Materials and technologies for SOFC components. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 1805-1811, 2002.
3. DJURICIC, B; PICKERING, S. Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly- agglomerates Powders. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.19, p.1925-1934, 1999.

4. PAN, C.; ZHANG, D.; SHI, L. CTAB assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and CO oxidation properties of CeO₂ nanoplates, nanotubes, and nanorods. **J. Solid State Chem.**, v.181, p. 1298, 2008.
5. LEE, J.D., Química inorgânica, Tradução da 3ª edição inglesa, Ed. Edgard Blucher, 1980.
6. YOSHITO, W. K.; LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; PASCHOAL, J. O. A. Synthesis and characterization of NiO-8YSZ powders by coprecipitation route. In: Fourth International Latin-American Conference, PTECH, Guarujá. PTECH Proceedings, 2003.
7. RAMESH, T. N. X-ray diffraction studies on the thermal decomposition mechanism of nickel hydroxide. **J. Phys. Chem. B.**, v. 113, p. 13014-13017, 2009.

THE EFFECT OF CTAB ON SYNTHESIS IN BUTANOL OF SAMARIA AND GADOLINIA DOPED CERIA – NICKEL OXIDE CERAMICS

ABSTRACT

In this work it was synthesized doped ceria and Samaria gadolinia - nickel oxide ceramics, mainly applied as anodes Fuel Cells Solid Oxide. Powders of composition $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}/NiO$ and mass ratio of 40: 60% were initially synthesized by hydroxides coprecipitation and then treated solvothermally in butanol. Cerium samarium, gadolinium and nickel chlorides and CTAB with molar ratio metal / CTAB ranging from 1 to 3, were used as raw materials Powders were treated in butanol at 150 °C for 16h. The powders were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, specific surface area for adsorption of nitrogen and particle size distribution by laser beam scattering. The ceramics were analyzed by scanning electron microscopy and density measurements by immersion technique in water. The results showed that the powders had the characteristic crystalline structures of ceria and nickel hydroxide, and high specific surface area (80 m² / g). The characterizations of ceramics demonstrated high chemical homogeneity and porosity values of 30%.

Key-words: Doped ceria / NiO, coprecipitation, solvothermal synthesis, CTAB, rare earth hydroxide, crystallization.