

AVALIAÇÃO DA SINTERABILIDADE DE MATERIAIS À BASE DE CÉRIA DOPADA APLICADOS COMO ANODO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

L. F. Exner, A. R. Arakaki, W. K. Yoshito, V. Ussui, D. R. R. Lazar
Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária
São Paulo/SP CEP: 05508-000
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
felipe.exner@gmail.com

RESUMO

Cerâmicas de céria dopada são usadas como eletrólito e suporte do componente anódico de células a combustível de óxido sólido que são operadas em torno de 700°C, uma vez que apresentam elevada condutividade iônica nesta condição. Neste trabalho, compósitos à base de céria e óxido de níquel de procedência comercial foram avaliados e comparados, em relação à sinterabilidade, com materiais sintetizados por via úmida em escala de laboratório. A técnica de síntese utilizada foi a coprecipitação de hidróxidos a partir de cloretos metálicos na presença do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), seguida de tratamento solvotérmico em butanol e calcinação a 600 °C. Os pós foram caracterizados por técnicas de determinação da distribuição granulométrica (CILAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial específica (BET) e por difração de raios X (DRX). Por sua vez, as amostras sinterizadas em temperaturas entre 1200 e 1500 °C, por 1 h, foram avaliadas quanto à densificação (baseado no princípio de Arquimedes), microestrutura (MEV) e fases cristalinas (DRX). Os resultados obtidos indicaram melhor sinterabilidade para os compósitos provenientes dos pós sintetizados por coprecipitação, os quais atingiram 97,5% da densidade teórica (DT) após sinterização a 1300 °C. Por sua vez, os compósitos preparados a partir de pós comerciais atingiram 94,5% DT quando sinterizados a 1400 e 1500 °C por 1 hora.

Palavras-chave: céria dopada, síntese por coprecipitação, sinterização

INTRODUÇÃO

Tem-se observado uma tendência mundial, e também gradual no Brasil, para a transição da economia baseada em combustíveis fósseis para a economia de combustíveis menos poluentes, como o hidrogênio. Utilizar o hidrogênio como combustível é interessante pois não são gerados gases de efeito estufa durante seu consumo. Neste contexto, a tecnologia de células a combustível representa,

atualmente, uma das principais alternativas de geração de energia elétrica de forma sustentável e mais limpa.^(1,2)

No caso das células a combustível de óxido sólido, operadas em temperaturas ao redor de 1000 °C, os benefícios, além de ambientais, devem-se à elevada eficiência de geração de eletricidade. Atualmente é consenso entre pesquisadores de células a combustível de óxido sólido que a diminuição da temperatura de operação é o principal fator para diminuir o custo da célula, pois permite o uso de uma variedade maior de materiais e aumenta a vida útil do sistema. Com redução da temperatura de operação para 800 °C, ocorre a minimização dos problemas de corrosão dos materiais e a versatilidade na configuração das células (por exemplo, o uso interconectores metálicos).^(3,4)

Além da técnica de mistura de pós, seguida de sinterização convencional, diversos métodos de síntese, a partir de soluções químicas, estão sendo estudados para obtenção de pós com alta pureza, homogeneidade, dimensões nanométricas e estequiometria controlada, visando um melhor controle da microestrutura do material anódico. Dentre as técnicas utilizadas para obtenção de pós precursores com composição homogênea e alta sinterabilidade destaca-se a coprecipitação de hidróxidos a partir de cloretos metálicos devido à simplicidade do processo e a possibilidade de mistura dos precursores em escala atômica na solução inicial.^(5,6)

Visando dar uma contribuição ao desenvolvimento de materiais aplicados como anodo de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária, o objetivo do presente trabalho foi comparar a sinterabilidade e microestrutura de compósitos óxido de níquel – céria dopada de procedência comercial e preparada em escala de laboratório pela técnica de coprecipitação de hidróxidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizou-se como materiais de partida pós cerâmicos constituídos por óxido de níquel e céria dopada com samária e gadolínio de procedência comercial (Fuel Cell Materials - USA) e pós sintetizados em escala de laboratório por coprecipitação de hidróxidos, cujas composições químicas estão relacionadas na Tab. 1. Neste último caso, os reagentes de partida foram 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.

Tabela 1: Especificações dos pós comerciais empregados e sintetizados em laboratório

codificação	procedência	composição química
GDC/NiO-P*	Fuel Cell Materials	60% NiO - 40% GDC10
SDC/NiO-P*	Fuel Cell Materials	60% NiO - 40% SDC20
GDC/NiO	laboratório	60% NiO - 40% GDC20
SDC/NiO	laboratório	60% NiO - 40% SDC20

* códigos do fabricante Ni-GDC-P e Ni-SDC-P

A síntese por coprecipitação foi realizada pela adição da mistura dos cloretos de cério, samário, gadolínio e níquel nas proporções desejadas, com o surfactante CTAB $\geq 99\%$ (Aldrich, EUA), na solução de hidróxido de amônio com concentração de 7 molar, sob agitação e aquecimento em torno de 98 °C. 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 de etanol a 150 °C por 16h sob pressão autógena de 220 psi (~15 atm) em reator de pressão (*Parr Instrument, 4566 MiniReactor*), em recipiente de teflon, sob agitação. Em seguida o materiais obtidos foram secos em estufa, calcinados a 600 °C por 1 hora e submetido à moagem em moinho de bolas por 16 horas.

O processamento cerâmico dos pós englobou as seguintes etapas de conformação em matriz cilíndrica de pastilhas, por prensagem uniaxial a 100 MPa, em prensa hidráulica e de sinterização em forno convencional do tipo caixa (Lindberg/Blue M51524 de 5,0 KW), em quatro isotermas diferentes (1200, 1300 1400 e 1500 °C), durante 1 hora em cada isoterma. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até 800°C e de 5 °C/min até a temperatura final desejada, onde ocorre a isoterma.

A caracterização dos pós de partida foi realizada empregando-se as seguintes técnicas: adsorção gasosa para medidas de área de superfície específica (BET), espalhamento de feixes laser para determinação da distribuição granulométrica dos aglomerados (Cilas), difração de raios X para verificação das fases cristalinas formadas e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da forma das partículas e dos aglomerados. Para caracterização das amostras sinterizadas foram realizadas as seguintes análises: medidas de densidade aparente, baseadas

no princípio de Archimedes, análise microestrutural (MEV) para a observação das superfícies polidas e atacadas termicamente e difração de raios X para a verificação das fases cristalinas formadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se que os pós de partida de procedência comercial possuem algumas diferenças com relação aos pós sintetizados. Os pós GDC/NiO e SDC/NiO possuem área de superfície específica superior, comparativamente aos pós comerciais GDC/NiO-p e SDC/NiO-p (Tab. 2), indicando que o método de síntese adotado proporciona maior reatividade aos pós. Por sua vez, o tamanho médio dos aglomerados é semelhante para todas as amostras, situando-se em torno de 1 μm (Fig. 1), com tendência bimodal para os pós comerciais, provavelmente devido diferenças na granulometria entre a céria dopada e óxido de níquel.⁽⁶⁾ No entanto, pode-se observar pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Fig.2) que os aglomerados relativos aos pós sintetizados são constituídos por partículas de menor dimensão em relação aos pós comerciais, justificando os maiores valores de área superficial. A forma geométrica das partículas é, em sua maioria, arredondada, sendo que amostra GDC/NiO apresenta uma tendência de formar agulhas. Esse resultado será confirmado futuramente por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados de difração de raios X (Fig. 3) confirmam a formação de óxido de níquel (JCPDS 71-1179) e céria (JCPDS 34-394) nos compósitos.⁽⁶⁾

Tabela 2: Valores de área de superfície específica (BET) dos pós.

Amostra	S_w (m^2/g)	Amostra	S_w (m^2/g)
GDC/NiO-p	4,63	GDC/NiO	57,72
SDC/NiO-p	3,15	SDC/NiO	36,01

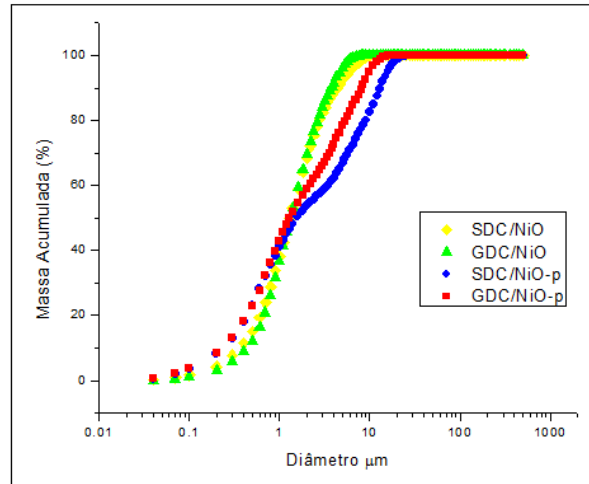
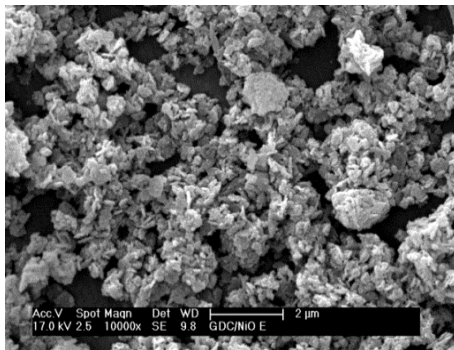
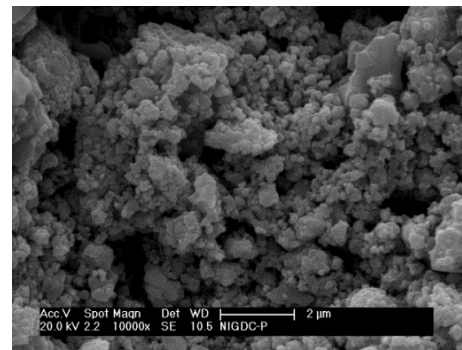


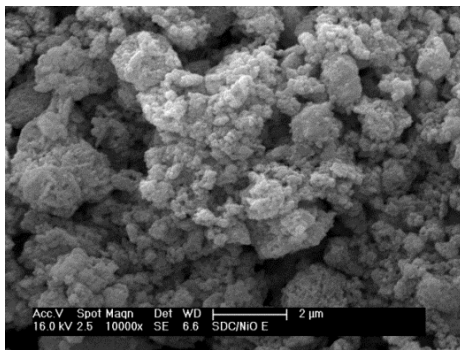
Fig.1: Distribuição granulométrica dos aglomerados dos pós.



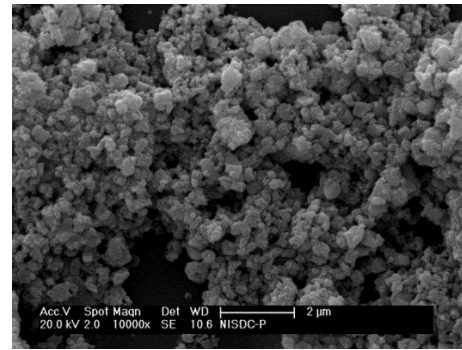
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós GDC/NiO (a); GDC/NiO-p (b); SDC/NiO (c); SDC/NiO-p (d).

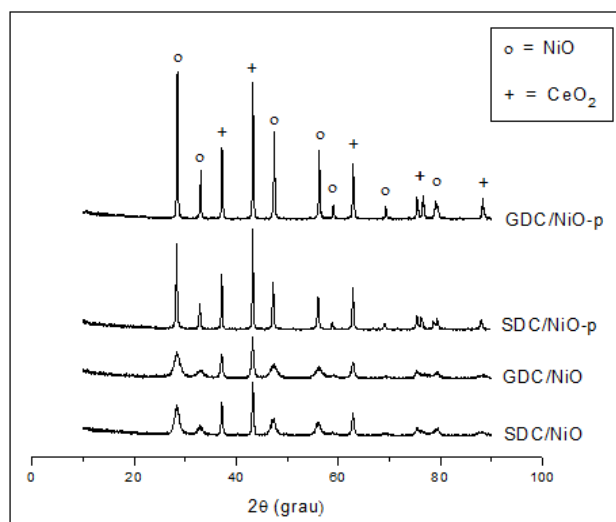


Fig.3: Difratomogramas de raios X dos pós

Os resultados de densidade aparente das amostras sinterizadas são apresentados na Tab. 3. Observa-se a melhor sinterabilidade das amostras sintetizadas por coprecipitação, as quais atingem densificação entre 95 e 97,5% DT a 1300 °C. As cerâmicas preparadas a partir de pós comerciais atingem 95% DT somente a 1500°C.

Tabela 3: Densidade aparente dos compósitos sinterizados por 1 hora

Amostra	densidade aparente (g.cm ⁻³)			
	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
GDC/NiO-p	5,61	6,04	6,47	6,59
SDC/NiO-p	5,71	5,86	6,29	6,58
GDC/NiO	5,76	6,73	6,61	6,52
SDC/NiO	5,19	6,55	6,45	6,55

*densidade teórica = 6,9 g.cm⁻³

As micrografias da Fig. 4 mostram a boa homogeneidade, em todas as amostras, no que se refere à distribuição das fases óxido de níquel (regiões escuras) e óxidos de terras raras (regiões claras). A homogeneidade em relação ao tamanho dos grãos, no entanto, é maior para as amostras preparadas a partir de pós sintetizados em laboratório. Este fato pode minimizar problemas futuros provocados pelas diferenças de dilatação térmica dos materiais durante a operação da célula. Os resultados de difração de raios X confirmam a estabilidade das fases óxido de níquel e óxido de cério após sinterização.⁽⁶⁾

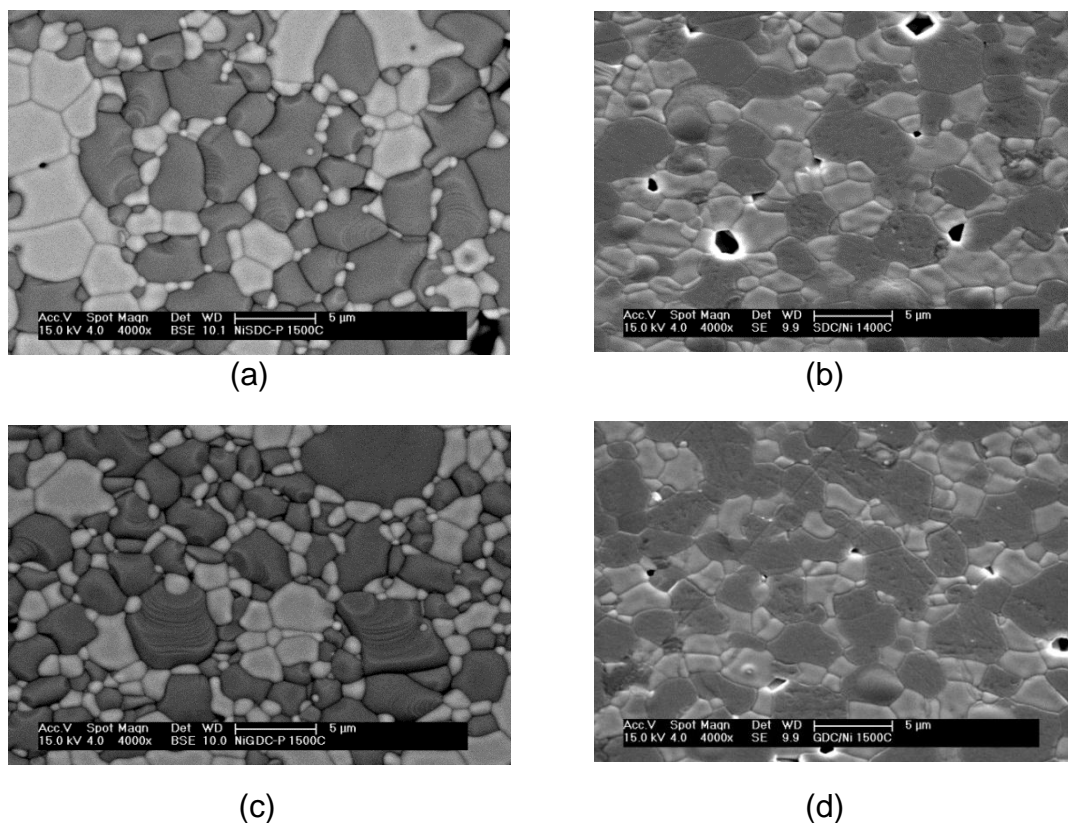


Fig.4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente dos compósitos sinterizados. SDC/NiO-p (a); SDC/NiO (b); GDC/NiO-p (c); GDC/NiO (d).

CONCLUSÃO

A comparação dos compósitos à base de céria e óxido de níquel preparados a partir de diferentes matérias-primas, indicou a melhor sinterabilidade dos pós obtidos em laboratório por coprecipitação de hidróxidos, comparativamente aos pós de procedência comercial. Esse resultado deve-se aos maiores valores de área superficial e conseqüente, maior reatividade desses pós. A maior homogeneidade de tamanho de grãos das fases óxido de níquel e céria dopada também foi observada para os pós sintetizados em escala de laboratório. A densificação dos compósitos utilizados como anodo de células a combustível, embora não necessária, pode propiciar melhora da resistência mecânica e da homogeneidade microestrutural quando este é reduzido *in situ* com a passagem de hidrogênio. Caso haja necessidade de utilização de formadores de poros para viabilizar a percolação de hidrogênio, uma microestrutura mais homogênea também é favorável.

AGRADECIMENTOS

Os autores e agradecem à FINEP ao CNPq pelo apoio financeiro (Rede PaCOS, bolsa de Iniciação Tecnológica e projeto Universal 474146/2009-0). Agradecem

também aos colegas dos laboratórios de Insumos Cerâmicos, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difratometria de Raio-X e Lavcon pelo auxílio na realização do trabalho experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABBASI, T.; ABBASI, S.A. "Renewable" hydrogen: Prospects and challenges. ***Renew. Sust. Energ. Rev.***, v.15, p.3034-3040, 2011.
2. HOTZA D.; DINIZ DA COSTA B, J. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. ***Int. J. Hydrogen Energy***, v. 33, p. 4915-4935, 2008.
3. ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. ***Chem. Soc. Rev.***, v. 32, p.17–28, 2003.
4. HAILE, S.M. Fuel cell materials and components, ***Acta Mater.***, v. 51, p. 5981-6000, 2003.
5. REED, J.S. ***Principles of Ceramics Processing***. New York: John Wiley & Sons, 2 ed, 1995.
6. ARAKAKI, A. R.; CUNHA, S.M.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R. Influence of organic solvent on solvothermal synthesis of samaria and gadolinia doped ceria – nickel oxide composites. ***Mater. Sci. Forum***, v. 727-728, p. 1317-1322, 2012.

SINTERABILITY EVALUATION OF DOPED CERIA MATERIALS APPLIED AS SOLID OXIDE FUEL CELL

ABSTRACT

Doped ceria ceramics are used as electrolyte and anode support of solid oxide fuel cells operated near 700°C due to their high ionic conductivity in this condition. In this work the sinterability of commercial ceria – nickel oxide based cermets were evaluated and compared with materials prepared by wet chemical synthesis at laboratory scale. The employed synthesis technique was the hydroxide coprecipitation from metallic chlorides in the presence of Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) followed by solvothermal treatment in butanol and calcination at 600°C. Powders were characterized by granulometric distribution measurements (CILAS), BET surface area analysis, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Samples sintered in the range of 1200 and 1500°C were evaluated by density measurements based on Archimedes principle, SEM for microstructure observation and XRD for identification of crystalline phases. Results show the better sinterability for cermets prepared from powders synthesized by coprecipitation that reached 97.5% TD after sintering at 1300°C for 1 hour. Cermets prepared from commercial powders reached 94.5% TD when sintered at 1400 e 1500°C for 1h.

Key-words: doped ceria, coprecipitation synthesis, sintering