



OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE NiO – 9YSZ POR MISTURA DE PÓS

W.K. Yoshito; E.D. Ribeiro; D.R.R. Lazar; V. Ussui; S.R.H. Mello-Castanho;

J.O.A. Paschoal

Caixa Postal 11049 – CEP 05422-970 – Pinheiros / SP

E-mail: wyoshito@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Atualmente, o grande interesse pelo compósito NiO - YSZ deve-se a sua aplicação como anodo de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC). Neste trabalho, a preparação deste material foi realizada por mistura de pós, em meio aquoso, utilizando como insumos de partida pós de 9YSZ, obtidos por co-precipitação, e óxido de níquel PA. A concentração de dispersante, adequada para cada componente da mistura, foi determinada pela mobilidade eletroforética, para faixa de pH entre 6 e 12 e resistência iônica de 0,001 M de KNO₃. Com base nesses resultados, o comportamento da viscosidade NiO-9YSZ foi avaliado para pH entre 8 e 10. As misturas obtidas, submetidas à moagem e secagem, foram conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1500°C, por 1 hora. As cerâmicas foram caracterizadas por medidas de densidade aparente e avaliação microestrutural por microscopia eletrônica de varredura. Em meio moderadamente alcalino (pH em torno de 8), foi obtida a melhor dispersão dos pós e distribuição homogênea de grãos no corpo cerâmico.

Palavras – chave: compósitos cerâmicos, dispersão, anodo cerâmico, células a combustível, SOFC



INTRODUÇÃO

A possibilidade de geração de energia por meio de reações eletroquímicas, que ocorrem em sistema de células a combustível, representa uma alternativa à produção baseada em processo de combustão, proporcionando baixo impacto ambiental. Neste contexto, uma célula a combustível de óxido sólido, constituída basicamente por dois eletrodos porosos e um eletrólito denso, apresenta como vantagens, em relação a outras células, o fato de todos os seus componentes serem sólidos e a não necessidade de usar metais nobres como catalisador. Os materiais mais freqüentemente utilizados para esta finalidade são a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) como eletrólito, o compósito níquel-zircônia estabilizada com ítria como anodo e manganito de lantânio como catodo ⁽¹⁾.

Entre outras características, os três requisitos de fundamental importância para os materiais anódicos são a ocorrência de condução iônica e eletrônica, microestrutura com porosidade controlada e distribuição homogênea entre grãos de níquel e zircônia, e compatibilidade química e térmica com outros componentes da célula a combustível. O procedimento mais freqüentemente utilizado na fabricação deste componente é a mistura de pós de NiO e YSZ na estequiometria desejada, homogeneização e sinterização, para formação do compósito, e redução “in situ” de NiO-YSZ a Ni-YSZ ⁽²⁻⁴⁾.

Geralmente, quando as misturas de pós são submetidas a técnicas de conformação que envolvem a preparação de suspensões, como por exemplo deposição por aspersão, colagem por barbotinas e colagem em fitas, a diferença de densidade dos pós pode gerar uma distribuição não uniforme das partículas na matriz cerâmica. Portanto, dependendo do tipo de processo utilizado, a dispersão de partículas em um meio líquido é uma etapa crítica do processamento ⁽⁵⁾.

As partículas de óxidos, quando em suspensão em um líquido polar, estão sujeitas a forças de atração e de repulsão superficial devido à interação com o meio. As características das cargas geradas na interface entre o sólido e solução



são determinantes no comportamento das partículas e na estabilidade. A interação de partículas de óxidos de diferentes espécies pode facilitar a ocorrência de heterocoagulação entre as mesmas, resultando em um fator adicional para favorecer a instabilidade da suspensão. A seleção adequada da força iônica do meio (pH), de forma a favorecer a estabilidade simultânea das distintas espécies presentes em uma mistura de pós quando em suspensão em meio polar, requer o controle de cada espécie individualmente para, posteriormente, considerar o sistema como um todo. Este controle pode ser avaliado por meio do comportamento de mobilidade elétrica das espécies em suspensão, quando estas são submetidas a mesma diferença de potencial. Esta mobilidade eletrocinética pode ser expressa calculando-se a variação de potencial zeta para cada condição de pH do meio. Na realidade, as partículas ao moverem-se arrastam consigo uma quantidade de espécies químicas do meio, fortemente ligadas a sua superfície. Este conjunto ao se mover, forma uma interface de cisalhamento com o líquido. O potencial de carga nesta interface recebe o nome de potencial zeta, parâmetro este que avalia a estabilidade dos sistemas em suspensão. A sua determinação permite avaliar quantitativamente a força de repulsão entre as partículas, sendo esta tanto mais intensa quanto maior o valor absoluto deste potencial.

Para região próxima ao ponto isoelétrico as forças atrativas são predominantes e a suspensão atinge o seu estado mais floculado e a suspensão é instável⁽⁶⁻⁸⁾.

Neste trabalho foi realizado um estudo de estabilização das suspensões de óxido de níquel e de zircônia dopada com 9 mol% de ítria, determinando-se o potencial zeta em função do pH e o comportamento reológico da mistura de pós de NiO e YSZ com diferentes concentrações de dispersantes. Visou-se, desta forma, a obtenção de mistura homogênea destes pós, para preparação de cerâmicas a serem empregadas como anodo de células a combustível de óxido sólido.



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pós de 9YSZ, calcinados a 800°C por 1 hora e submetidos à moagem em moinho de bolas por 16 horas, apresentam área de superfície específica de 53,6 m².g⁻¹. O óxido de níquel, por sua vez, foi submetido à moagem de alta energia por 10 horas para maximizar a redução do tamanho de aglomerado. Neste último caso, a área superficial atingida foi de 13,3 m².g⁻¹.

No estudo da mobilidade eletroforética (ZetaPALS- Zeta Potential Analyzer, BrookHaven Corp.), utilizou-se suspensões aquosas de NiO e YSZ com concentrações de sólidos de 2,61 e 2,40 mg.mL⁻¹ respectivamente, para uma resistência iônica de 0,001M de KNO₃ e intervalo de pH entre 6 e 12. O mesmo estudo foi realizado variando a concentração de dispersante (poliacrilato de amônio) de 0,1, 0,4, 0,8 e 1,6 %, em relação ao volume de pó seco. Para ajuste de pH foram preparados suspensões com os pós de interesse e retiradas alíquotas de 50mL. O ponto de partida foi baseado no valor de pH apresentado pela suspensão, sendo que os ajustes foram realizados com adições de HNO₃ e KOH para meio ácido e básico, respectivamente.

Para a avaliação da viscosidade (Reômetro Brookfield de cilindro concêntrico mod. DV-II-V3.1-LV) foram fixadas as seguintes condições: (a) concentração de sólido na dispersão = 30% em massa, (b) relação mássica NiO:9YSZ de 42:58, (c) temperatura de medida: ambiente, (d) concentração de dispersante entre 0,1 e 1,6% em volume para NiO e entre 0,4 e 1,6% para 9YSZ.

A homogeneidade das misturas foi avaliada a partir de amostras de pós secas em estufa a 100°C, desagregadas em almofariz de ágata. Para esta finalidade foram adotadas as técnicas de difração de raios-X (DMAX 2000, Rigaku) e microscopia eletrônica de varredura (XL, Philips). As amostras foram conformadas em forma de pastilhas em prensa uniaxial (100 Mpa) e sinterizadas a 1500 °C por 1 hora. Após sinterização, a microestrutura da superfície polida foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizado um estudo do comportamento eletrocinético individualizado das suspensões dos pós de NiO e 9YSZ variando-se o pH entre 6 e 12. A opção pelo estudo neste intervalo deve-se ao fato de que para pH inferior a 6 ocorre a dissolução do ítrio da superfície do pó, comprometendo a estabilidade da suspensão, bem como a microestrutura após a sinterização ⁽⁹⁾.

Na Fig. 1 é apresentado o comportamento eletrocinético individualizado das suspensões dos pós de NiO e 9YSZ sem a adição de aditivos. Os valores de pH do ponto isoelétrico (p.i.e.) dos pós de NiO e 9YSZ, respectivamente 10,5 e 6,9, mostram que a zircônia estabilizada com ítria apresenta pouca interação com o meio no intervalo de pH entre 7 e 8, em relação à água, enquanto o óxido de níquel apresenta um caráter básico. Na faixa de pH estudada, as partículas de NiO apresentam condição de dispersão estável para valores de pH entre 6,0 e 9,0, atingindo um valor máximo de potencial zeta de 38,4 mV para pH 6,7, enquanto as partículas de 9YSZ são estáveis em pH > 10,0. Pela análise dos resultados obtidos e observação experimental verificou-se que na mistura dos pós houve sedimentação diferencial das partículas, sendo que o NiO sedimentou primeiro devido a maior densidade e tamanho de partícula.

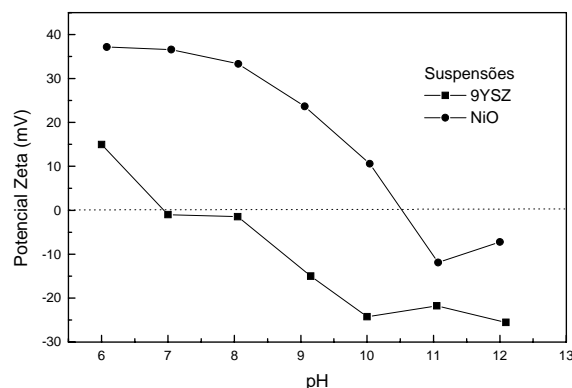


Figura 1 – Potencial zeta de suspensões de NiO e 9YSZ, sem adição de aditivos, em função do pH.

Utilizando-se o poliácrlato de amônio como dispersante estudou-se a estabilidade das suspensões aquosas de NiO e 9YSZ, em função da concentração de dispersante. Na Fig. 2 (a) são apresentados os valores de potencial zeta obtidos para suspensões de NiO com diversas concentrações de dispersantes, em função do pH. A suspensão sem aditivo apresenta um p.i.e. em pH 10,5. Quando é adicionado o poliácrlato de amônio na suspensão ocorre um deslocamento do p.i.e. para região ácida, para um valor de pH de aproximadamente 2,5, para todas as concentrações estudadas. Esta mudança de sinal na carga superficial da partícula indica que houve adsorção de dispersante. Para concentrações maiores de dispersante adicionado, este valor não é alterado. O maior valor de potencial zeta, 65,8 mV em pH 9,0, foi obtido para uma concentração de dispersante de 1,6%. Contudo, em relação a uma adição de 0,8% de dispersante este valor máximo de potencial zeta representa um aumento pouco significativo deste parâmetro. Provavelmente a concentração de 0,8% de dispersante foi suficiente para atingir o ponto de adsorção máximo, para um intervalo de pH entre 8 e 9. No caso das suspensões de 9YSZ, apresentadas na Fig. 2 (b), a melhor condição de dispersão foi alcançada para uma concentração de 0,4% de dispersante em pH 8,0.

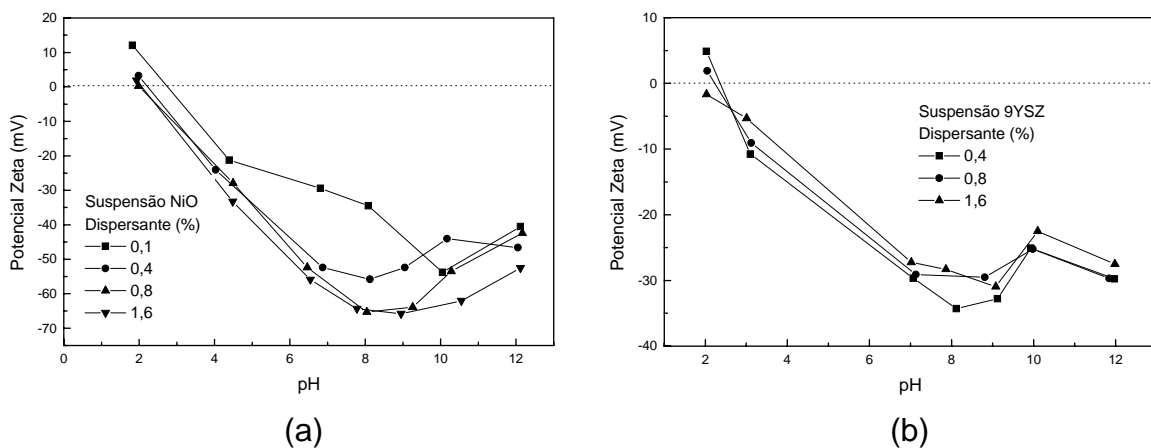


Figura 2 - Potencial zeta em função do pH de suspensões de NiO (a) de 9YSZ (b).



Com a adição de dispersante as partículas de NiO e 9YSZ apresentam cargas negativas em uma ampla faixa de pH, atingindo valores máximo de potencial zeta em pH entre 8 e 9. Baseado nestes resultados, adotou-se a melhor condição de dispersão das partículas de NiO para o estudo do comportamento reológico da mistura de pós NiO e 9YSZ.

A concentração de dispersante, empregada para estabilização de uma suspensão aquosa com 30% em massa de sólidos, foi de 0,8% em relação ao volume de pó seco. Embora nesta concentração de sólidos, a distância entre partículas seja grande, nesta concentração de sólidos ocorre a interação entre as mesmas e a suspensão passa a ter um comportamento não newtoniano. Os valores de pH das suspensões foram ajustados entre 8 e 10 com hidróxido de amônio. Na Fig. 3 (a) é apresentado o comportamento de fluxo dessas suspensões. Observa-se um decréscimo na tensão de cisalhamento, no intervalo de taxa de cisalhamento estudada, com a redução do pH da suspensão. Conforme apresentado na Fig 3 (b), a viscosidade diminui com o aumento do pH da suspensão. Para uma taxa de cisalhamento de 40 s^{-1} , os valores de viscosidade para pH = 8, 9 e 10 foram respectivamente 25,8, 42,6 e 69,2 m Pa.s. Verificou-se que a variação da viscosidade em relação ao pH da suspensão NiO-9YSZ apresenta o mesmo comportamento em relação aos valores de potencial zeta individuais dos pós NiO e 9YSZ, isto é, com o aumento dos valores de pH houve um aumento nos valores da viscosidade. Em pH = 8, para baixas tensões de cisalhamento, observa-se uma flutuação nos valores da taxa de cisalhamento provocada provavelmente pela dificuldade de “zerar” o equipamento utilizado para a medida. Entretanto, os valores foram medidos para um intervalo de 0 a 79 s^{-1} . Uma observação relevante refere-se ao fato de que não houve uma sedimentação diferencial das partículas, no caso, de fácil identificação devido à diferença de cor entre os pós.

Com base nos resultados acima apresentados foram definidas as seguintes condições para preparação de suspensões homogêneas de NiO-9YSZ: pH = 8; [dispersante] = 0,8% em massa; [sólido] = 30% em massa; [NiO]/[9YSZ] = 42/58.

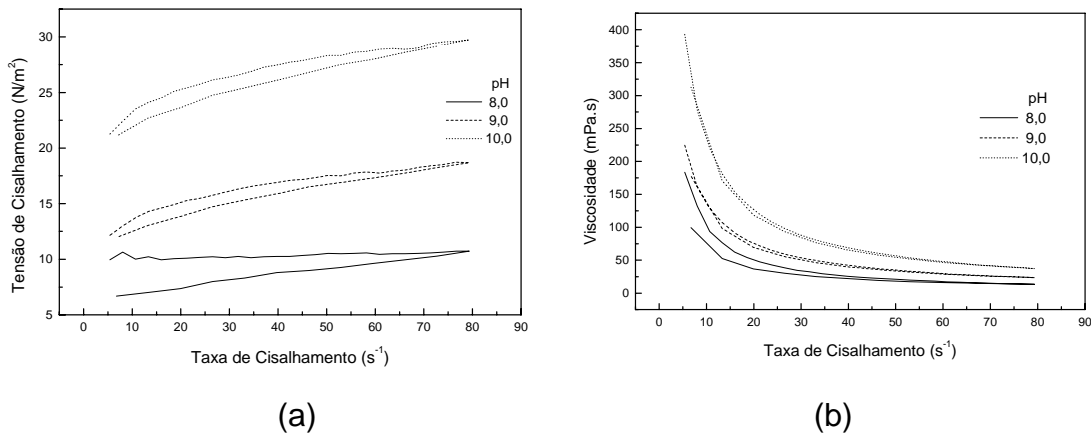


Figura 3 - Tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) em função taxa de cisalhamento, de suspensões de NiO-9YSZ, cujo pH foi ajustado na faixa de 8 a 10.

Na Fig. 4 é apresentado o difratograma de difração de raios-x, onde são identificadas cada uma das fases que constituem a mistura de pós de NiO-9YSZ, obtidas após secagem. Por sua vez, na Fig. 5 observa-se, por microscopia eletrônica de varredura, a homogeneidade desta mistura.

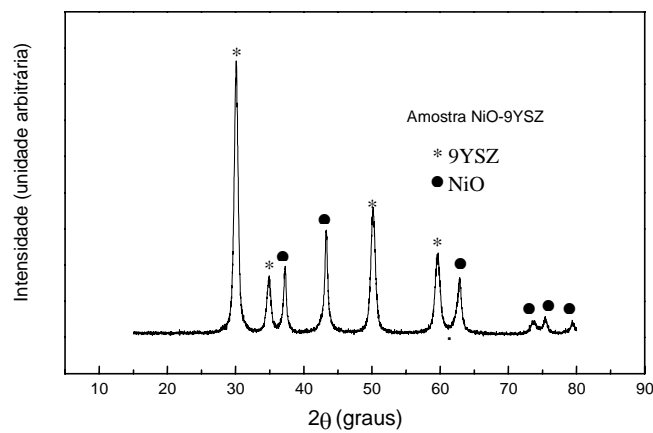


Figura 4 - Difratograma de Raios-X da mistura de pós de NiO-9YSZ

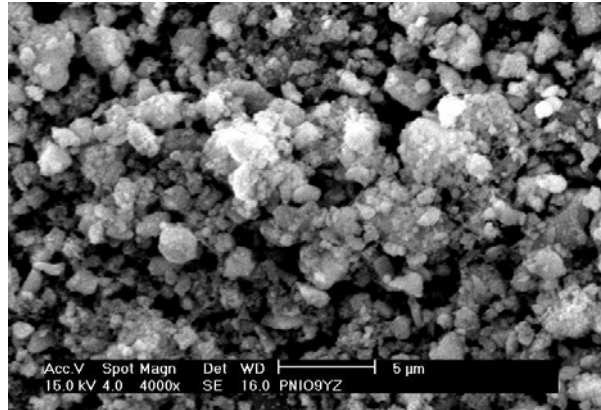


Figura 5 - Micrografia (MEV) da mistura de pós de NiO- 9YSZ

A superfície polida da amostra conformada por prensagem, apresentada na Fig.6 confirma a homogeneidade dos grãos de NiO na matriz cerâmica de 9YSZ.

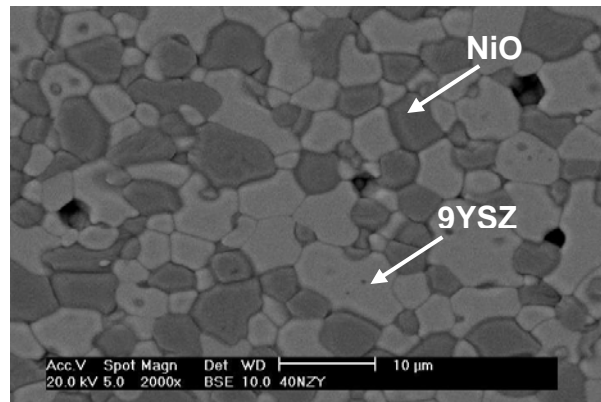


Figura 6 - Micrografia (MEV) da superfície polida de amostra cerâmica de NiO-9YSZ conformada por prensagem uniaxial e sinterizada a 1500°C por 1 hora.



O resultado de densidade aparente deste material obtido pelo princípio de Archimedes, é $5,72 \text{ g.cm}^{-3}$ que corresponde a 90,2% em relação a densidade teórica calculada pela regra da mistura ($6,63 \text{ g.cm}^{-3}$).

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstram que em suspensões, contendo 0,8% em volume de dispersante aniônico, os valores de potencial zeta das suspensões individualizadas de NiO e 9YSZ são elevados, para as suspensões preparadas no intervalo de pH entre 8 e 9. Com base nestes dados, o estudo do comportamento da viscosidade de suspensões de NiO-9YSZ apresenta uma coerência em relação aos valores de potencial zeta em função do pH. A menor viscosidade da mistura de pós é obtida para $\text{pH} = 8,0$, que corresponde ao maior valor de potencial zeta da suspensão de NiO e 9YSZ. Para uma taxa de cisalhamento fixa em 40 s^{-1} , a suspensão contendo 0,8% em volume de dispersante, 30% em massa de sólido e ajustada em pH 8 apresenta viscosidade $25,8 \text{ m Pa.s}$. Nestas condições não foi observado sedimentação diferencial dos pós.

A preparação de suspensões, nas condições otimizadas neste trabalho, é adequada para fabricação de componente anódico de células a combustível do tipo óxido sólido, pela técnica de prensagem uniaxial. Devido às características reológicas esta suspensão pode ser utilizada em outros processos de conformação, tais como por aspersão de suspensão e colagem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e aos colegas Ariane Macena, Celso V. Moraes e Luiz A. Genova pela assistência na caracterização do compósito NiO-9YSZ.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. N. Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, J. Am. Ceram. Soc., 76, 3, (1993), p.563.
2. EG & Services. Fuels cells handbook. US Department of Energy, Morgantown, 2000.
3. Y.M. Park, G.M. Choi, Solid State Ionics 120 (1999), p. 265.
4. F. Tietz, F.J.Dias, D. Simwonis, D. Stöver, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), p. 1023.
5. J.W. Moon, H.L. Lee, J.D. Kim, G.D. Kim, D.A. Lee, H.W. Lee, Mater. Letters 38 (1999), p. 214.
6. Robert J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications, Academic Press (1981).
7. V. Ramakrishnan, Pradip, S.G. Malghan, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 133 (1998), p. 135.
8. H. Mahdjoub, P. Roy, C. Filiatre, G. Bertrand e C. Coddet, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003), p.1637.
9. F. Shojai, A.B.A. Pettersson, T. Mantyla e J.B. Rosenholm, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), p.277.

ABSTRACT

Recently, the great interest in the NiO-YSZ composite is due to their application as anode in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). In this work, this material has been obtained by mixing of powders, in aqueous medium, using as starting materials 9YSZ, obtained by coprecipitation, and nickel oxide PA. The dispersant content was established by electrophoretic mobility measurements at pH range from 6-12 at an ionic strength of 10^{-3} M KNO_3 . According to obtained the results, the rheological behavior of suspension was investigated at pH ranging from 8 –10.



The resulting mixed powders, submitted to ball milling and oven-dried, were uniaxially pressed and sintered at 1500°C for 1 h in air. The ceramics were characterized by densities measurements and microstructural evaluation by scanning electron microscopy. In slightly alkaline medium (pH ~ 8), the powders were dispersed efficiently resulting in homogeneous distribution of grains in ceramic matrix.

Key-words: composite ceramic, dispersion, anode ceramic, fuel cell, SOFC