



ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DOS PÓS NiO-YSZ OBTIDOS POR COMBUSTÃO

W.K.Yoshito, V. Ussui, D. R. R. Lazar, J.O. A. Paschoal
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000 – São Paulo / SP
E-mail: wuyoshito@ipen.br

RESUMO

A síntese de pós por combustão apresenta como uma das vantagens a eliminação da etapa de calcinação na rota de preparação. Entretanto, o excesso de combustível utilizado pode reduzir a reatividade dos pós, prejudicando a sinterabilidade das cerâmicas, e concentrações estequiométricas ou abaixo desta resultam em cerâmicas amorfas. Este comportamento tem sido observado na síntese de pós de NiO-YSZ, empregado como anodo em células a combustível do tipo óxido sólido. A proposta deste trabalho foi calcinar pós de NiO-YSZ com características amorfas visando o controle da área superficial e distribuição de tamanho de partículas e, conseqüentemente, as propriedades do produto sinterizado. Os pós foram caracterizados por difração de raios X, adsorção do gás nitrogênio (BET), análise da distribuição granulométrica por QELS (Quase Elastic Light Scattering). A decomposição térmica dos pós NiO-YSZ foi avaliada por análise termogravimétrica e os voláteis determinados pela análise química elementar. As cerâmicas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e retração linear medida em um dilatometria.

Palavras chaves: compósito, NiO-YSZ, síntese de pós, combustão, calcinação

INTRODUÇÃO

O compósito níquel – zircônia estabilizada com ítria é o material mais utilizado como anodo na célula a combustível de óxido sólido devido a sua alta atividade eletroquímica para oxidação do hidrogênio, alta condutividade elétrica, alta estabilidade termodinâmica e compatibilidade com os demais componentes da célula ⁽¹⁾. A técnica de síntese de combustão tem sido muito utilizada para preparação de pós de NiO-YSZ devido à possibilidade de produção de pós nanocristalinos de alta pureza, sem a introdução de nenhum produto intermediário. Neste método, o grau de cristalização dos pós está diretamente relacionado com a temperatura de reação na qual o material é exposto. Basicamente, a síntese de combustão faz uso da energia liberada na reação química de oxi-redução entre metais e não metais.

Sais de nitratos hidratados são os preferidos por causa de sua solubilidade em água que permite obter uma solução altamente homogênea, possuem nitrogênio em sua composição e fundem a uma temperatura relativamente baixa. Por sua vez, os combustíveis a serem usados podem ser classificados com base em sua estrutura química, isto é o tipo de grupo reativo, por exemplo, grupo amina, hidroxila ou carboxila, ligada a cadeia de hidrocarboneto ⁽²⁻⁴⁾.

Dentre os combustíveis, a uréia é a que apresenta o menor poder redutor (valência +6), gerando também o menor volume de gases (4 mol/mol de uréia). Outros fatores que favorecem a escolha da uréia como combustível está no fato de ser um produto facilmente encontrado no mercado, de baixo custo e gera temperaturas mais baixas em relação aos outros, favorecendo a obtenção de pós menos aglomerados com menor tamanho de partículas e, conseqüentemente, maior área superficial ⁽⁵⁾.

Ringuedé et al.⁽⁶⁾ utilizaram uréia como combustível e obtiveram pós de tamanho nanométrico adicionando o dobro da quantidade estequiométrica de uréia para atingir uma temperatura de reação suficientemente alta em curto espaço de tempo. Em outros estudos de síntese de combustão, a reação é baseada em

soluções de nitratos dos metais de interesse, alterando-se somente o tipo e a concentração de combustível^(7,8).

Shih et al.⁽⁹⁾ analisaram o efeito da temperatura de síntese no processamento de pós de NiO-YSZ, obtido pelo método da gel-combustão, empregando a termogravimetria para avaliar a evolução da decomposição térmica dos precursores até a conversão para NiO-YSZ. Para caracterizar cada evento de decomposição foram empregadas técnicas complementares tais como espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, para identificar ligações químicas, as mudanças de fases e morfologia.

Yoshito et al.⁽¹⁰⁾ estudaram diferentes relações molares de uréia/nitrato e observaram que quando a uréia é adicionada na quantidade estequiométrica ou dobro, o produto final era amorfo e com alta área de superfície específica. Soluções ricas em combustíveis resultaram em pós cristalinos em função da alta temperatura de reação. A área de superfície específica diminui com o aumento da temperatura. Tal comportamento pode ser atribuído a agregação e sinterização de pequenas partículas.

Considerando-se estas observações, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da temperatura de calcinação de pós amorfos NiO-YSZ sintetizados por combustão na microestrutura dos corpos cerâmicos. Os pós de NiO-YSZ precursores para estes estudos foram obtidos a partir da adição de uréia na quantidade estequiométrica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de NiO-YSZ foram obtidos por combustão a partir da mistura de sais de nitrato, dissolvidos em água, juntamente com a uréia, de maneira a obter uma relação em porcentagem de massa entre óxido de níquel e zircônia estabilizada com 8,5 mol% de ítria de 56: 44. Posteriormente esta mistura foi aquecida com o auxílio de manta aquecedora.

A quantidade de combustível correspondeu ao valor estequiométrico, com base na relação estequiométrica, conforme as seguintes reações:



A solução contendo os íons metálicos foi submetida a aquecimento em uma manta até uma temperatura de aproximadamente 400°C, medido com termopar. Neste estágio praticamente todo líquido é eliminado e, com o contínuo aquecimento, começam a serem formados flocos finos, que se expandem com a rápida liberação de grande volume de gases. A partir deste ponto ocorre a combustão, formando-se aglomerados porosos.

Os pós resultantes foram desaglomerados em almofariz de ágata e divididos em partes iguais para estudo do efeito da temperatura de calcinação, entre 700 e 1000 °C. As amostras foram codificadas considerando-se essas temperaturas, de acordo com o seguinte exemplo: CO1 (material obtido após combustão) e CO1-700 (material obtido por combustão e calcinado a 700 °C). A amostra obtida por combustão também foi caracterizada por análise térmica (Setaram Instrumentation – modelo LABSYS S60/51935).

Para análise da microestrutura do corpo cerâmico sinterizado, os pós de NiO-YSZ foram conformados, na forma de pastilhas, por prensagem uniaxial em prensa hidráulica manual, aplicando-se uma pressão de 100MPa. Estas pastilhas foram sinterizadas a 1450°C por uma hora.

Foram preparadas várias amostras do compósito a verde para medir a retração linear em função da temperatura. As amostras foram prensadas uniaxialmente em matriz de 7,0mm de diâmetro, aplicando uma pressão de 50 MPa e sinterizadas em um dilatômetro (Setaram Instrumentation – modelo LABSYS S60/51935) até temperatura de 1400 °C com taxa de 10°C/min, em ar atmosférico.

A análise química elementar do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada nos pós sem calcinação e calcinados a 700°C, utilizando os equipamentos: Elemental Analyser CHN modelo 2400 e Leco modelo CS-400. A caracterização das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios-X

(Rigaku – Multiflex) e microscopia eletrônica de varredura (XL, Philips). A retração linear das amostras foram medidas por dilatometria (Setaram Instrumentation – modelo LABSYS S60/51935)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas TGA / DTA, (Fig. 1) mostram dois picos endotérmicos em 108 °C e 470 °C correspondentes respectivamente, a perda de água e aos nitratos que não reagiram com a uréia ou com os seus produtos de decomposição. A perda de massa entre 300 e 500 °C está relacionada aos produtos de decomposição na forma gasosa de NO_x , NH_3 e HNCO . Este comportamento é confirmado na Tabela 01 pelo resultado de composição percentual dos elementos C, N e H presentes nos produtos de decomposição dos pós, sem tratamento térmico e em pós calcinados a 700°C.

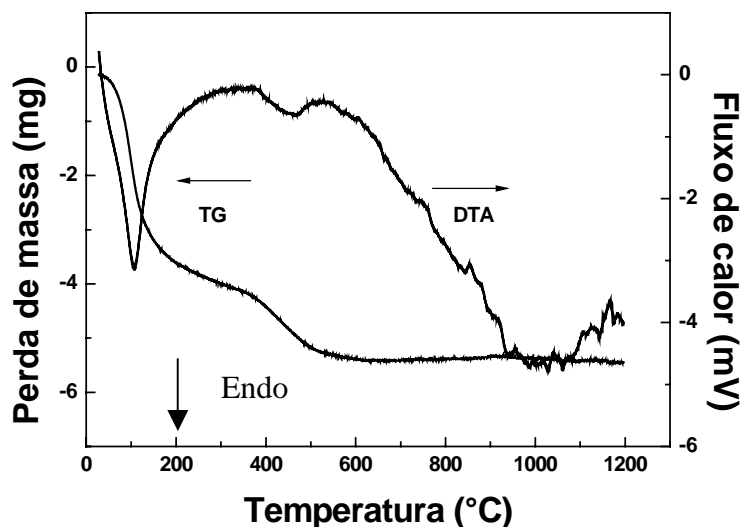


Figura 1 – Curvas TG/DTA dos pós obtidos pelo método da combustão obtidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar comprimido

Tabela 01. Análise química elementar dos pós NiO-YSZ, sem tratamento térmico e calcinados a 700°C

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)
CO1	0,19	0,88	0,37
CO1-700	0,07	0,04	0,06

Os pós obtidos na síntese apresentam área de superfície específica de 120,2 m²/g (Tabela 02) e um tamanho médio de aglomerados de 0,63 μm (Fig. 2), Este valor elevado da área de superfície específica está relacionado à grande quantidade de gases que são liberados que, além de quebrar os aglomerados primários, dissipa o calor de combustão e limita o aumento da temperatura, reduzindo a possibilidade de sinterização das partículas. Contudo, quando este pós é submetido à calcinação, a área de superfície específica sofre uma redução relativamente grande em função da sinterização parcial entre as partículas primárias produzidas durante a combustão. Este processo é mais intenso com o aumento da temperatura de calcinação.

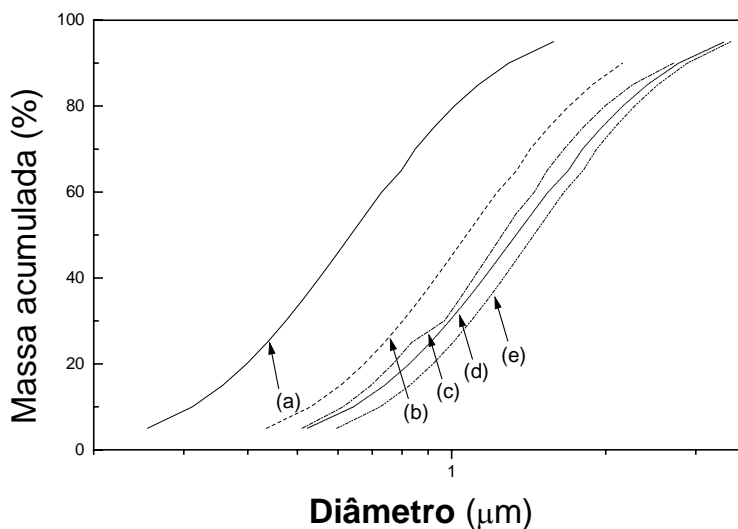


Figura 2 – Distribuição granulométrica dos pós de NiO-YSZ obtidos sem tratamento térmico (a) e após calcinação: 700°C (b), 800°C (c), 900°C (d) e 1000°C (e)

Tabela 02. Tamanho médio dos aglomerados, área de superfície específica dos pós NiO-YSZ, sem calcinação e submetido a calcinação entre 700 e 1000°C.

Pós	Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho médio de aglomerados (µm)	Área de superfície específica (m ² /g)
CO1	-	0,63	120,2
CO1-700	700	1,07	41,9
CO1-800	800	1,25	18,5
CO1-900	900	1,34	9,1
CO1-1000	1000	1,45	7,3

Nesta síntese, a adição de uréia na quantidade estequiométrica não foi suficiente para uma reação completa. Este fato provavelmente está relacionado com a evaporação dos nitratos durante o aquecimento da solução contendo os precursores, que altera localmente a relação entre o combustível e o oxidante. Como consequência, apesar da reação de formação do composto e decomposição da uréia ser altamente exotérmica, a temperatura não é suficientemente alta para provocar a combustão. Esta baixa temperatura de reação e tempo de chama de chama são insuficientes para completa cristalização das fases ^(5,7). No difratograma (a) da Fig. 3, que representa os pós obtidos na síntese e sem tratamento térmico, os picos de baixa intensidade refere-se ao óxido de níquel. Por outro lado, sabe-se que temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação, favorecendo cristalização, fato que é comprovado pelos difratogramas da Fig. 3b a 3e.

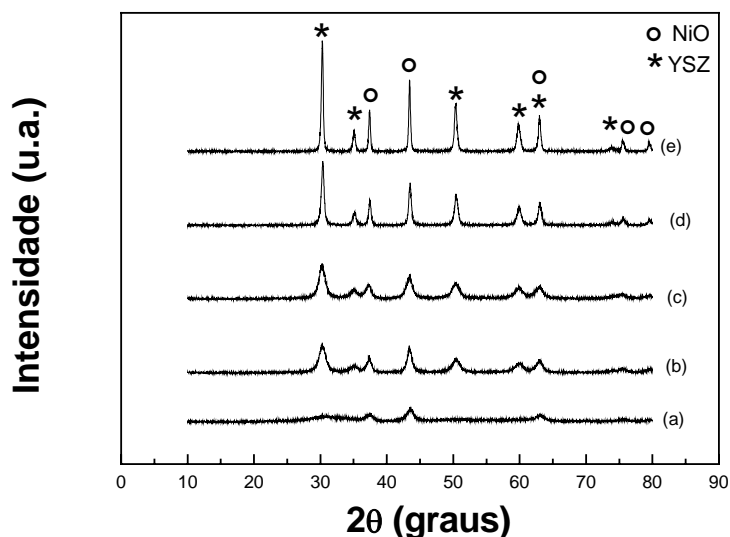


Figura 3 – Difratoogramas de raios-X dos pós NiO-YSZ obtidos sem tratamento térmico (a) e após calcinação: 700 °C (b), 800 °C (c), 900 °C (d) e 1000 °C (e)

Uma comparação da retração linear entre as amostras CO1 (sem calcinação) e das amostras preparadas a partir de pós calcinados a 800 e 1000 °C indicam que o aumento da temperatura de calcinação dos pós inibe a retração (Tabela 03 e Fig. 4). A amostra CO1 apresenta uma curva dilatométrica com várias etapas de retração, sendo que em cerca de 500°C provavelmente esteja ocorrendo a eliminação dos resíduos da reação de combustão. As demais etapas de retração correspondem ao processo de sinterização.

Tabela 03. Máxima taxa de retração e retração linear total para as amostras obtidas a partir de pós NiO-YSZ sem tratamento térmico e calcinados a 800 °C e 1000 °C

Amostra	Temperatura no ponto de máximo de retração (°C)	Retração linear total (%)
CO1	1020	14,2
CO1-800	1008	8,2
CO1-1000	1124	1,34

No caso da amostra CO1-800 a retração passa a ser significativa a partir do momento em que é ultrapassada a temperatura de calcinação dos pós de partida. O baixo valor de retração na amostra CO1-1000 está relacionado à alta temperatura de calcinação do material. Nesta temperatura o material já pode ser considerado como um material pré-sinterizado, fato que pode ser comprovado pela curva da amostra CO1

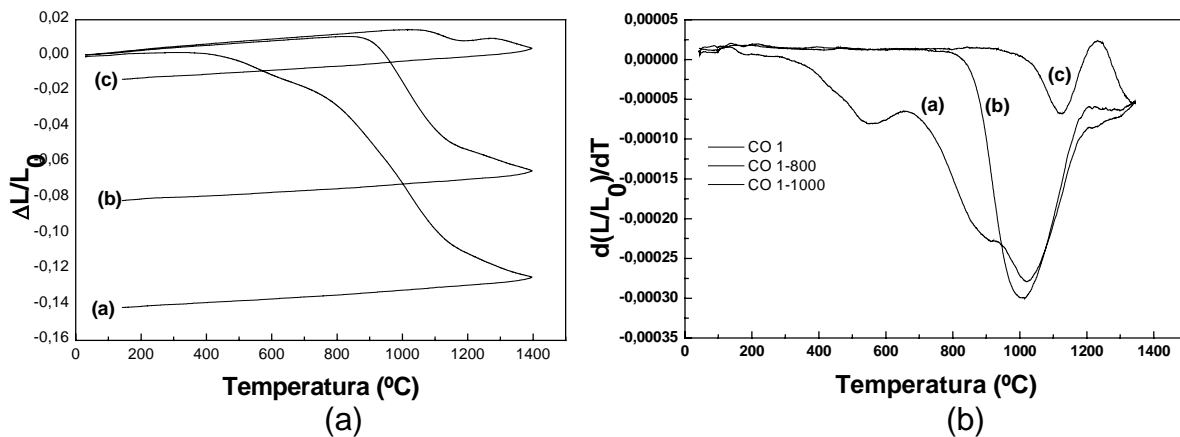


Figura 4 – Curvas de retração linear (a), e de taxa de retração linear (b), obtidas a 10°C/min em fluxo de ar atmosférico para os corpos cerâmicos: CO1 (a), CO1-800 (b) e CO1-1000 (c)

As superfícies polidas e atacada termicamente da secção transversal das amostras conformadas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1450°C por uma hora, apresentadas na Fig. 5, evidenciam a alta porosidade da cerâmica. Este fenômeno está relacionado com a mudança no tamanho de partículas e na energia de ativação, após a calcinação dos pós.

Na amostra CO1 a fase óxido de níquel apresenta uma maior aglomeração e maior tamanho de grãos, em relação à fase de zircônia estabilizada e distribuição não homogênea das fases. Na amostra CO1-800 observa-se que os tamanhos de grãos de ambas as fases são de mesma dimensão. Por sua vez, na amostra CO1-1000 o tamanho dos grãos não apresenta uma uniformidade assim como a distribuição das fases.

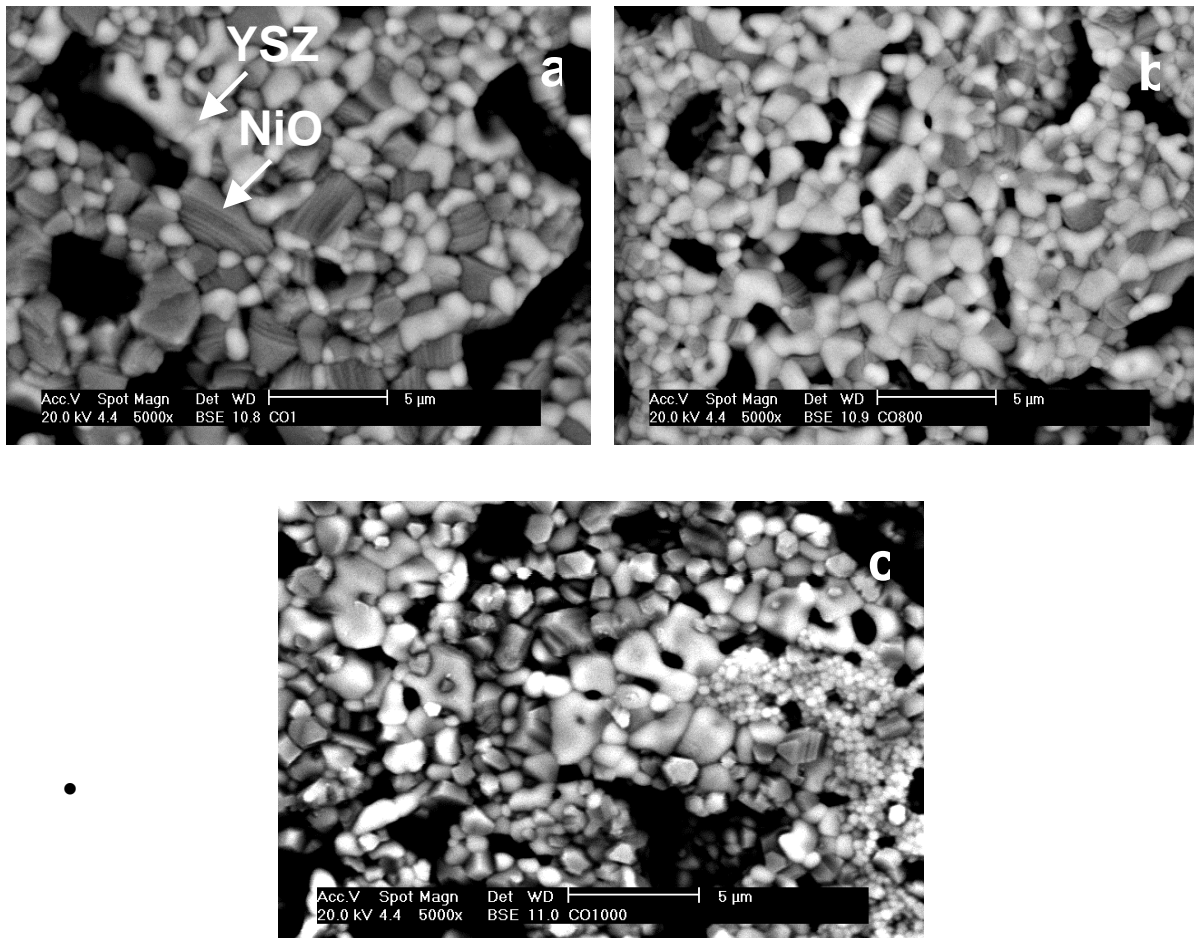


Figura 5 – Micrografias (MEV) das superfícies polidas e tratadas termicamente relativas às amostras cerâmicas NiO-YSZ, em função da temperatura de calcinação dos pós: CO 1 (a), CO 1-800 (b) e CO 1-1000 (c)

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a temperatura de calcinação dos pós amorfos de NiO – YSZ obtidos pela técnica de combustão tem uma influência significativa na microestrutura e na porosidade do corpo cerâmico sinterizado. Pelos resultados apresentados, conclui-se que quanto maior a temperatura de calcinação menor a retração do material. A maior porosidade das amostras está

relacionada com o maior número de poros e não ao tamanho dos poros. Outro aspecto relevante é que o tamanho dos grãos da fase zircônia não sofre influência da temperatura de calcinação enquanto os grãos da fase óxido de níquel sofrem alteração. O baixo valor de retração da amostra CO1-1000 está relacionado à elevada temperatura de calcinação do material, pois nesta temperatura o material já pode ser considerado como pré-sinterizado. Apesar de ser atingido o objetivo de obter um corpo cerâmico poroso, os resultados apontam a necessidade de uma melhor homogeneidade das fases, que pode ser obtidos por alterações em algumas variáveis de processamento, tais como temperatura de calcinação e condições de moagem dos pós.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] San Ping Jiang, Siew Hwa Chan, a review of anode materials development in solid oxide fuel cells. **Journal of Material Science**, 2004, 39, 4405-4439
- [2] Patil, K.C., Aruna, S.T., Ekambaram, S., Combustion synthesis: an update. **Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.** 2, (1997), 158 – 165
- [3] Mukasyan, A.S., Epstein, P., Dinka, P., Solution combustion synthesis of nanomaterials. **Proceeding Combustion Inst.** 31 (2007), 1789 – 1795
- [4] Mckittrick, J., Shea, L.E., Bacalski, C.F., Bosze, E.J., The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. **Displays** 19 (1999), 169 – 172
- [5] Fumo, D.A., Jurado, J.R., Segadães, A.M., Frade, J.R., Combustion synthesis of iron-substuted strontium titanate perovskites. **Mater. Res. Bull.** V.32, N.10 (1997), 1459 – 1470
- [6] Ringuede, A., Labrincha, J. A., Frade, J. R., A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. **Solid State Ionics** 141 - 142 (2001), 549-557
- [7] Aruna, S. T., Muthuraman, M. and Patil, K. C., Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells. **Solid States Ionics** 111 (1998), 45-51
- [8] Kim, S. J., Lee, W., Lee, W. J., Park, S. D., Song, J. S. and E Lee, E. G., Preparation of nanocrystalline nickel oxide-yttrium stabilized zirconia composite powder by solution combustion with ignition of glycine fuel. Preparation of nanocrystalline nickel oxide-yttrium stabilized zirconia composite powder by solution combustion with ignition of glycine fuel. **J. Mater. Res.** Vol. 16 N. 12, (2001), 3621-3627

[9] Kim, S. J., Lee, W., Lee, W. J., Park, S. D., Song, J. S. and E Lee, E. G., **J. Mater. Res.** Vol. 16 N. 12, (2001), 3621-3627

[10] Yoshito, W.K., Scapin, M.A., Ussui, V., Lazar, D.R.R., Paschoal. Combustion synthesis of NiO/YSZ composite. In: Petech 2007- Sixth International Latin American Conference on Powder Technology, Buzios, RJ, 2007. **Anais** São Paulo, Ptech 2007, p.21-32, Ref.21-32. Disponível em: CD

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem aos colegas Joana Domingos de Andrade, Celso Viera de Moraes, Glauson A. F. Machado, Nildemar Aparecido M. Ferreira, René de Oliveira, Dra. Eliana Aricó pelo auxílio na realização do trabalho experimental

ABSTRACT

STUDY OF THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON CHARACTERISTICS OF NiO YSZ POWDERS OBTAINED BY COMBUSTION SYNTHESIS

The combustion synthesis process presents as one of the advantages the elimination of calcination step of preparation route. Meanwhile, the excess of fuel can reduce the reactivity of powders, damaging the sinterability of ceramics. When the concentration of the fuel is stoichiometric or below, the product is an amorphous powder. This behavior has been observed in the synthesis of powders of NiO-YSZ, used as anode in solid oxide fuel cells. The purpose of this study was the evaluation of calcination step of the NiO-YSZ powders with amorphous features, aiming the control of the surface area and the size distribution of particles and, therefore, the properties of the sintered product. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), gas adsorption technique (BET) and laser diffraction to determine the size of agglomerates. The thermal decomposition was investigated by carrying out simultaneous differential thermal analysis and thermal-gravimetric analysis. The composition of gaseous species was determinates by elemental analyzer. The ceramics were characterized by scanning electron microscopy and the dimensional change by dilatometric measurements.

Key words: composite, NiO-YSZ, synthesis of powders, combustion, calcination