

# ESTUDO DE SINTERABILIDADE DO COMPÓSITO DE NiO-YSZ OBTIDO PELA ROTA DE COPRECIPITAÇÃO

W.K.Yoshito, T.A.G. Resitivo, V. Ussui, D.R. R. Lazar, J.O. A. Paschoal  
Av. Prof. Lineu Preste, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-000 – SP  
[wyoshito@ipen.br](mailto:wyoshito@ipen.br)

CCTM, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN)

## RESUMO

*O compósito cerâmico NiO-YSZ é atualmente o material mais utilizado como anodo em célula a combustível de óxido sólido. Visando a definição de condições adequadas de processamento cerâmico, avaliou-se, no presente trabalho, o comportamento de sinterização de pós prensados uniaxialmente, obtidos pela técnica de coprecipitação de hidróxidos. Utilizando-se o método quasi-isotérmico e a equação empírica desenvolvida por Makipirtti-Meng, analisou-se a taxa de retração na faixa de temperatura entre 900 - 1400°C, em função do tempo. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, adsorção gasosa (BET), difração a laser (CILAS) e picnometria de hélio. A caracterização estrutural das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura e a densidade relativa determinada pelo método de Archimedes. A energia de ativação obtida entre 900 - 950°C é de 48,3 kJ.mol<sup>-1</sup> e entre 1000 -1200°C é de 604,83 kJ.mol<sup>-1</sup>. Estes valores correspondem às mudanças que ocorrem na microestrutura e no mecanismo de sinterização durante todo o processo de tratamento térmico. Os mecanismos são discutidos com base nos dados do ajuste matemático dos resultados de dilatometria.*

*Palavras-chave: Óxido de níquel-zircônia estabilizada com ítria, coprecipitação, sinterização, microestrutura, densidade relativa*

## INTRODUÇÃO

Atualmente o material mais utilizado como anodo na célula a combustível de óxido sólido é o compósito níquel – zircônia estabilizada com ítria devido a sua alta atividade eletroquímica para oxidação do hidrogênio, elevada condutividade elétrica, boa estabilidade termodinâmica e compatibilidade com os demais componentes da célula. (1-2).

Para produção deste material com alta pureza, homogeneidade química e física, dimensões nanométricas e estequiometria controlada, características estas necessárias para um melhor controle da microestrutura do componente anódico, a coprecipitação é, dentre os métodos químicos, o mais utilizado devido à simplicidade do processo e a possibilidade de mistura dos precursores em escala atômica. Nesta técnica o agente precipitante mais freqüentemente utilizado é o hidróxido de amônio devido ao baixo custo e pela possibilidade de remoção dos sub produtos de reação por lavagem com água. (3-4)

Outra etapa do processamento que tem uma influência significativa no comportamento da microestrutura é o tratamento térmico do corpo cerâmico a verde. Uma técnica que tem sido utilizado no estudo de cinética de sinterização de pós cerâmicos é o método quasi – isotérmico por passo também conhecido como Stepwise Isothermal Dilatometry (SID). (5-6)

Os dados obtidos nas isotermas são analisados para obter os parâmetros cinéticos de acordo com a equação empírica desenvolvida por Makipirtti-Meng:

$$\frac{dY}{dt} = nk(T).Y.(1 - Y)\left[\frac{(1 - Y)}{Y}\right]^n \quad (A)$$

Onde: Y é a retração relativa durante o processo de sinterização, n é um parâmetro que define o mecanismo de sinterização e k(T) um coeficiente que obedece a equação de Arrhenius. As energias de ativação para sinterização são determinadas pela equação:

$$k(T) = A.\exp\left(-\frac{Q}{R.T}\right). \quad (B)$$

Onde:  $Q$  é a energia de ativação em ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura em Kelvin,  $R$  a constante dos gases e  $A$  uma constante pré-exponencial.

O objetivo deste trabalho é a utilização do método SID para determinação das condições de sinterização para obtenção de cerâmica NiO-YSZ com porosidade de 10 - 20%, condição necessária para uso deste compósito como anodo da célula a combustível.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Pós de NiO-YSZ foram produzidos pelo método da coprecipitação. De acordo com os estudos apresentados em trabalho anterior <sup>(3)</sup>. As quantidades relativas de ítria e zircônia foram calculadas de maneira a produzir uma composição molar final de 8:92. A concentração do cátion níquel no compósito foi fixada em 56% em massa. Os pós obtidos foram submetidos à calcinação a 800°C por uma hora e a moagem em moinho de alta energia por 8 horas.

Os pós de NiO-YSZ foram conformados por prensagem uniaxial em prensa hidráulica manual, aplicando-se uma pressão de 25 MPa, na forma de pastilhas com diâmetro de 5,0mm e altura de 6,0mm. Todas as amostras foram preparadas com as mesmas dimensões e densidade a verde ( $\sim 2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de maneira que este parâmetro não influenciasse na análise da retração linear final.

A cinética de sinterização foi investigada através do método quasi-isotérmico por passo em dilatômetro (Setaram Labsys TMA) sob atmosfera dinâmica de ar sintético. As isothermas foram programadas para duração de 30 minutos a cada 50 °C durante o aquecimento. A faixa de temperatura avaliada foi entre 900 e 1400°C.

Para caracterização estrutural das amostras foram preparadas nas mesmas dimensões do ensaio citado acima e sinterizado em forno com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sem isoterma. A faixa de temperatura final de sinterização foi entre 1000 e 1500°C.

Os pós foram caracterizados por difração de raios-X (Rigaku – Multiflex), microscopia eletrônica de varredura (XL, Philips), microscopia eletrônica de transmissão (JEOL, JEM – 2100), análise granulométrica por difração a laser (granulometer 1064,

Cilas) e área de superfície específica por adsorção gasosa (B.E.T.) (Quantachrome modelo Nova 1200).

A porosidade das amostras sinterizadas foi determinada por imersão em água conforme ASTM standard C20-00 e a microestrutura caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (XL, Philips).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 e Figura 1 são apresentadas as características físicas do pó 56%NiO:YSZ, obtido por coprecipitação, a calcinação 800 °C e moagem. Como pode ser observado na micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura Figura 1a, as partículas encontram-se na forma de aglomerados com tamanho submétrico. Por sua vez, na imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão Figura 1b, observa-se que as partículas apresentam formato arredondado e com dimensões de aproximadamente 15nm.

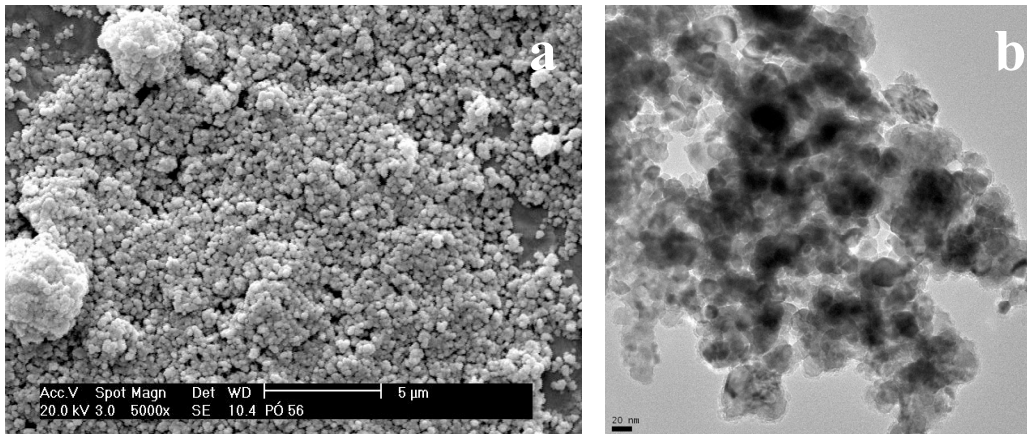


Figura 1 – Micrografias obtidas por MEV (A) e MET (B) de pó de 56% em massa de NiO:YSZ obtidos por coprecipitação, calcinação a 800°C por 1 hora e moagem em moinho de alta energia.

O espectro de difração de raios X da amostra de pó obtida pela rota de coprecipitação (Figura 2) indica à formação de uma mistura de óxido de níquel e zircônia estabilizada com ítria, ambas com estrutura cúbica.

Tabela 1 – Características físicas dos pós de 56% NiO:YSZ obtidos por coprecipitação, calcinação a 800 °C por uma hora e moagem em moinho de alta energia

Tamanho médio de aglomerado (μm)	Área de superfície específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	Tamanho de partícula (nm)
14,47	37,27	6,46	15

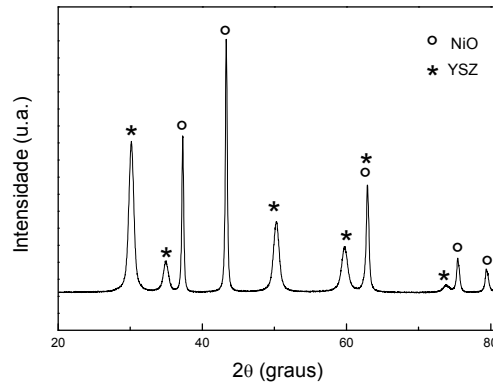


Figura 2 – Difratograma de raios X dos pós (56%NiO:YSZ) obtidos por coprecipitação, calcinação a 800°C por 1 hora e moagem em moinho de alta energia

Utilizando os dados obtidos no ensaio de dilatométrica obteve-se a curva de retração linear em função da temperatura (Figura 3a) para amostras de NiO-YSZ sob diferentes taxas de aquecimento em atmosfera dinâmica de ar sintético. Pode-se observar que o início da retração desloca-se para temperaturas mais altas com o aumento da taxa de aquecimento.

Na Figura 3b os valores de  $\Delta L/L_0$  foram convertidos em densidade relativa utilizando a seguinte relação:

$$\rho(T) = \left( \frac{L_f}{L(T)} \right)^3 \rho_f \quad (c)$$

Onde:  $\rho(T)$  é a densidade,  $L_f$  é o comprimento final,  $L(T)$  o comprimento para a temperatura correspondente e  $\rho_f$  indica a densidade final obtida pelo método de Archimedes.

A maior densidade relativa foi obtida para amostra submetida a menor taxa de aquecimento, este comportamento está relacionado ao maior tempo em que a amostra

é submetida ao processo de aquecimento. Este comportamento também é citado para zircônia estabilizado com itria. (7)

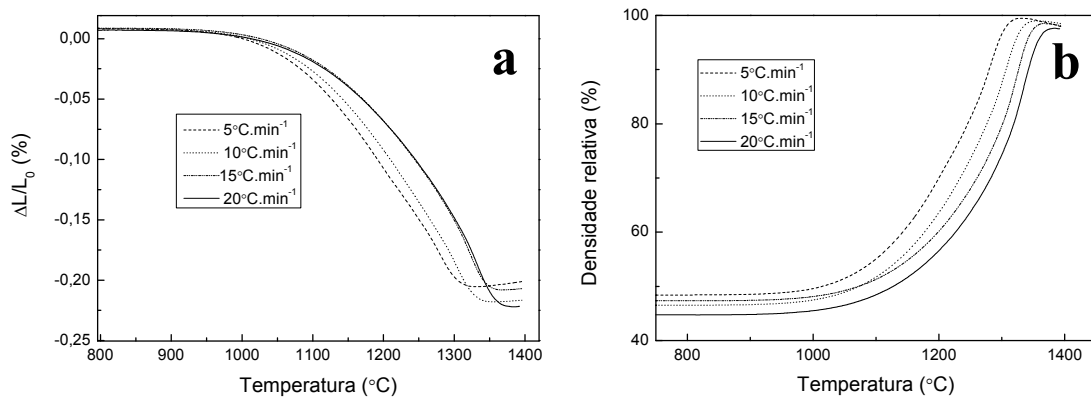


Figura 3 – (a) Retração linear em função da temperatura para amostras de 56%NiO:YSZ submetidas a diferente taxa de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min<sup>-1</sup>) e (b) densidade relativa em função da temperatura de sinterização para amostras de NiO-YSZ

A Figura 4 mostra as micrografias MEV das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. Para a amostra submetida à sinterização a 1200°C, é possível observar uma distribuição relativamente homogênea de poros interconectados, comprovando a baixa densidade relativa (59,3%) e porosidade de 38,6%. O tamanho médio dos poros foram medidos utilizando o programa Image Pro. Na amostra sinterizada a 1300°C a área de contato das partículas aumenta e ocorre uma diminuição na porosidade e são observadas pequenas regiões isoladas de poros interconectados e também a presença de poros isolados com aspecto arredondado. O tamanho médio dos poros da amostra é 0,35  $\mu\text{m}$ , porosidade de 11,34% que corresponde a uma densidade relativa de 86,2%. Nas amostras sinterizadas a 1400 °C a densidade relativa da amostra atinge 98,1% e porosidade de 0,36%. Nesta temperatura de sinterização já se pode observar a presença de grãos com variação tanto na forma como tamanhos dos grãos. O tamanho médio dos grãos é de 0,89  $\mu\text{m}$ . O aumento da temperatura de sinterização para 1500 °C provoca um aumento no tamanho médio dos grãos para 1,53  $\mu\text{m}$ , densidade relativa de 94,4% e porosidade de 0,3%.

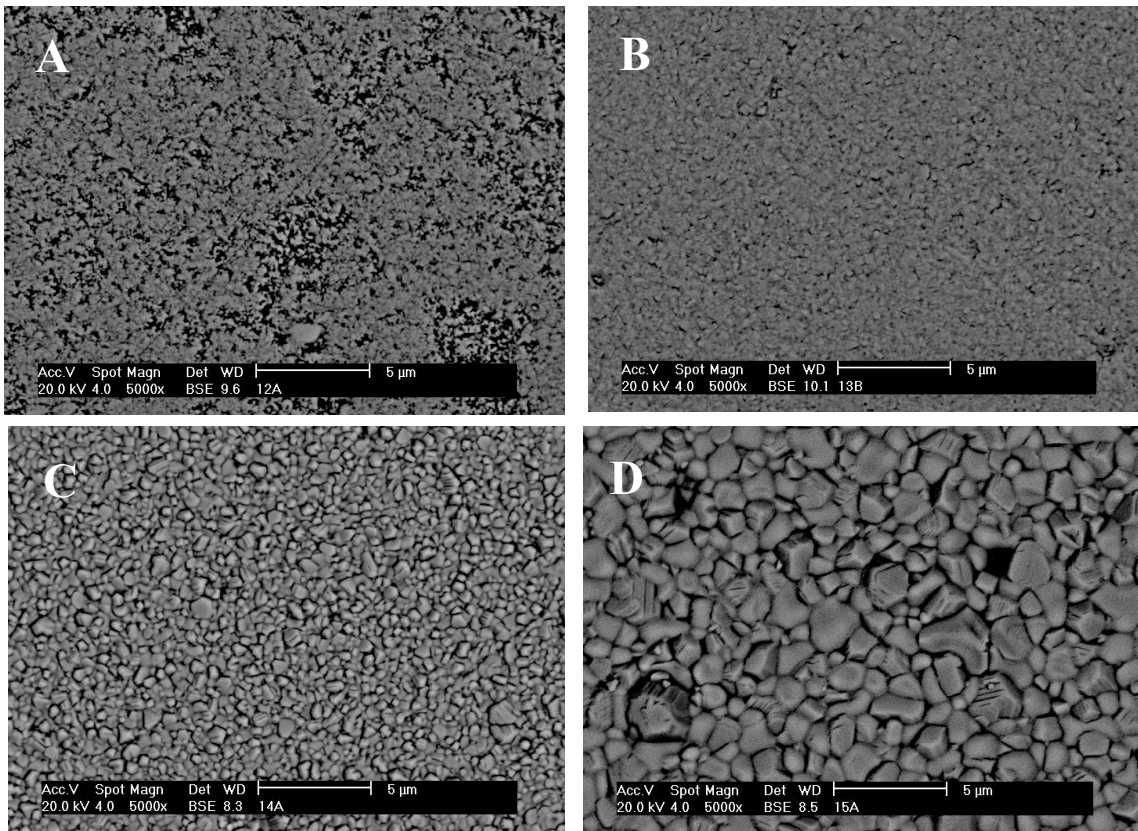


Figura 4 – Micrografias obtidas por MEV da superfície polida de amostras cerâmicas de 56%NiO:YSZ conformadas por prensagem uniaxial e sinterizada a 1200°C (a), 1300°C (b), 1400°C (c) e 1500°C (d)

Para avaliar a correlação entre os mecanismos de densificação e a evolução da microestrutura das amostras foi utilizado o método quasi-isotérmica também chamada de “Stepwise Isothermal Dilatometry” (SID).<sup>(8)</sup>

Para o estudo foi utilizada uma amostra com comprimento inicial de 6398 µm. A curva de retração linear em função do tempo e temperatura é apresentada na Figura 5a. A retração inicia-se a 898 °C e atinge seu valor máximo na isoterma de 1350 °C.

Os dados da curva de retração linear são convertidos em  $\ln\{(dY/dt)/ [Y/(1-Y)]\}$  e  $\ln[(1-Y)/Y]$  e plotados conforme Figura 5b. O comportamento linear para os intervalos de isotermas entre 1000 e 1200 °C indica que a equação de Makipirtti-Meng pode ser aplicada para esta faixa de temperatura. A descontinuidade na linearidade para

isoterma acima de 1200 °C e abaixo de 1000 °C indica uma mudança no mecanismo de sinterização que não pode ser identificado por esta técnica.

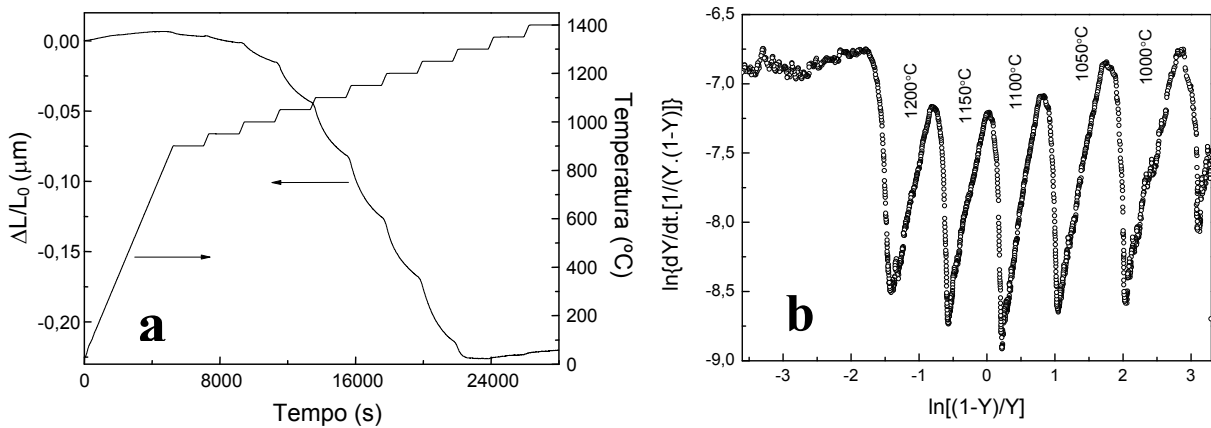


Figura 5 – Retração linear em função do tempo e temperatura (a) e curva de retração linear convertido em  $\ln\{(dY/dt)/ [Y/(1-Y)]\}$  e  $\ln[(1-Y)/Y]$  conforme equação de Makipirtti-Meng (b) .

Do coeficiente angular da reta da isoterma é calculado o valor do expoente  $n$  e na interceptação da reta o valor de  $\ln k$ , os resultados são apresentado na Tabela 2.

Para o estagio inicial de sinterização o mecanismo de transporte de massa sob condições de isoterma é controlado por uma das etapas de difusão que pode ser expresso por <sup>(9)</sup>

Para difusão por volume do contorno de grão:

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = n \cdot \left[ \frac{(5,34\gamma\Omega D_v)}{kTG^3} \right]^n \cdot t^{n-1} \quad (D)$$

onde:  $n = 0,49$

Para difusão por contorno de grãos:

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dt} = n \cdot \left[ \frac{(2,14\gamma\Omega D_v)}{kTG^3} \right]^n \cdot t^{n-1} \quad (E)$$

onde:  $n = 0,33$

Tabela 2 - Dados obtidos da equação de Makipirtti-Meng (B) para análise da cinética de sinterização

T (°C)	$10^3/T$ (K <sup>-1</sup> )	ln(nk)	1/n	n	lnk
900	0,852515	-11,79654	1,18256	0,84562	-11,62886
950	0,817661	-11,60972	1,20123	0,83248	-11,42637
1000	0,785546	-13,00102	2,21789	0,45088	-12,20446
1050	0,755858	-11,39547	2,66977	0,37456	-10,41348
1100	0,728332	-9,54147	3,23528	0,30909	-8,36735
1150	0,702741	-7,14295	2,61546	0,38234	-6,18151
1200	0,678887	-5,39994	2,19005	0,45661	-4,61602
1250	0,656599	-6,76509	0,0349	28,6533	-10,12036

No presente estudo, a grande variação no valor de n no intervalo de temperatura entre 900 e 1000 °C e a 1250 °C indica que estão ocorrendo diferentes mecanismos de sinterização nesta faixa de temperatura. Entre 1050 e 1150 °C o mecanismo dominante é difusão pelo contorno de grãos e na isoterma de 1200 °C o mecanismo dominante é difusão por volume. Nesta etapa a área de contato entre os grãos começam a crescer e com o aumento da temperatura os poros tendem a ficar isolados no interior dos grãos.

Na Figura 6 é apresentado o gráfico de ln k em função de 1/T conforme equação de Arrhenius a partir de dados apresentado na Tabela 2. A curva obtida pode ser dividida em dois segmentos linear na faixa de temperatura de 900 - 950 °C e 1000 - 1200 °C. A energia de ativação foi calculada do coeficiente angular de cada reta. Na primeira etapa (900 - 950 °C, 48,3 kJ/mol), as partículas são rearranjadas e começam a formação dos pescoços e a retração do material é pequena, e a densidade relativa aumenta de 41,3 no estado verde para 51,2%. A segunda etapa (1000 - 1200 °C, 604,83 kJ/mol), pode ser subdividida em dois estágios, (a) entre 1000 e 1050 °C em que ocorre (alteração no valor de n) uma mudança no mecanismo de difusão por volume para difusão por contorno de grão e (b) Entre 1050 - 1200 °C, em que até 1150 °C o mecanismo dominante é a difusão por contorno de grão e a 1200 °C é alterada para difusão por volume. A densidade relativa atinge neste estágio o valor de 59,3%.

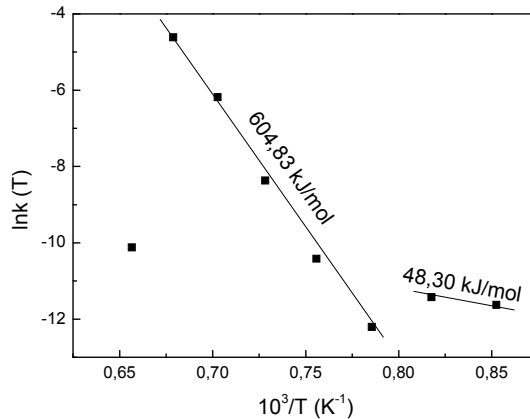


Figura 6 – Constante de Arrhenius  $k(T)$  em função da temperatura ( $1/T$ ) para amostra de NiO-YSZ submetidas a ensaios de dilatometria.

No estudo de sinterização de amostras de NiO-YSZ com uma composição de 40% em massa de NiO apresentado por Giorgi et al<sup>(9)</sup> a energia de ativação obtida foi de  $530 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e o mecanismo dominante foi de difusão por contorno de grão. No estudo apresentado por Tietz et al<sup>(10)</sup> para avaliação de pós comerciais a energia de ativação variou entre  $472$  e  $527 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Esta variação nos valores da energia de ativação está relacionada às características dos pós de NiO e concentração em massa deste óxido, uma vez que no estudo de Tietz foram avaliados pós de NiO de diversas procedências, fixando-se o pó de YSZ.

## CONCLUSÕES

O estudo de sinterabilidade de cerâmicas de NiO-YSZ pelo método não isotérmico, aplicado neste trabalho, indicou que a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  atinge-se a porosidade de 10 - 20% após sinterização, condições esta necessário para aplicação deste material como anodo de célula a combustível de Óxido Sólido. Em temperaturas superiores a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  começa a ocorrer o crescimento dos grãos e uma diminuição na taxa de retração. A análise do comportamento de sinterização das amostras a partir dos resultados obtidos no tratamento de dados da retração linear é confirmada pela caracterização microestrutural. Pelo método quasi-isotérmico por passo (SID), o

mecanismo dominante no intervalo entre 1100 -1200 °C é difusão por contorno de grão e a energia de ativação na etapa de densificação entre 900 -1200 °C é 604,83 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## REFERÊNCIAS

- [1] – Jiang, S.P.; Chan, S.H., A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, **J. Mater. Sci.**, 39, p. 4405-4439, 2004
- [2] – Zhu, W.Z; Deevi, S.C., A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, **Mater. Sci. and Eng. A**, 362, p.228-239, 2003
- [3] – Yoshito, W.K.; Ussui, V.; Lazar, D.R.R.; Paschoal, J.O.A., Synthesis and characterization of NiO-YSZ powder by coprecipitation route, **Mater. Sci. Forum**, Vols. 498-499, p. 612-617, 2005
- [4] – Wang, H.; Liu, X.; Chen, F.; Meng, G. ; Sorensen, O.T., Kinetics and mechanical of a sintering process for macroporous alumina ceramics by extrusion, **J. Am. Ceram. Soc.** 81 [3], p. 781-784, 1998
- [5] - RESTIVO, T.A.G., **Redução carbotérmica de óxidos de urânio assistida por banho solvente**, 2003. 106 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, POLI/USP, Brasil.
- [6] – Yan, R.; Chu, F.; Ma, Q.; Liu, X.; Meng, G., Sintering kinetics of samarium doped ceria with addition of cobalt oxide, **Mater. Lett.**, 60, p.3605-3609, 2006
- [7] – Granger, G.B.; Guizard, C., Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder, **J. Am. Ceram. Soc.**, 90, [4], p. 1246-1250, 2007
- [8] – Restivo, T.A.G.; Capocchi, J.D.T., Estudo da cinética de reações análise quase-isotérmica por passos, **Boletim técnico**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p. 1-21, 2003
- [9] – Grgicak, C.M.; Green, R.G.; Du, W.F.; Giorgi, J.B., Synthesis and characterization of NiO-YSZ anode materials: precipitation, calcination, and the effects on sintering, **J. Am. Ceram. Soc.**, 88, [11], p.3081-3087.2005

[10] – Tietz, F.; Dias, J.D.; Simwonis, D.; Stover, D., Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20, p. 1023-1034, 2000

**AGRADECIMENTOS:** Dra. Eliana Aricó, Celso Viera de Moraes, Nildemar Aparecido M. Ferreira e René de Oliveira

**TITLE:** Sintering study of NiO-YSZ composite obtained by coprecipitation route

**ABSTRACT:** NiO-YSZ composite is a widely used anode material for Solid Oxide Fuel Cell. The main purpose of the present work was the evaluation of the appropriate conditions of ceramic processing, by sintering behavior study of NiO-YSZ pressed powders, synthesized by hydroxide coprecipitation route. Using the empirical rate equation developed by Makipirtti-Meng, it was analyzed shrinkage rate in the temperature ranges of 900-1400°C as function of time. The powders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, gas adsorption (BET), laser diffraction (CILAS) and helium pycnometry. The microstructural characterization of the samples was evaluated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and relative density by the Archimedes method. It was found that activation energy value is 48,3 kJ.mol<sup>-1</sup> in the temperature range of 900-950°C and 604,83 kJ.mol<sup>-1</sup> for 1000-1200°C. These values correspond to the change that occurs in the microstructure during the heat treatment process. The sintering process was evaluated by the dilatometry data treatment.

**Keywords:** Nickel oxide-yttrium stabilized zirconia, coprecipitation, sintering, microstructure, relative density