

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO DE CÉRIA-SAMÁRIA-GADOLÍNIA-ÓXIDO DE NÍQUEL APÓS REDUÇÃO EM ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO

A. R. Arakaki, 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

O compósito de céria-samária-gadolínia-níquel (Ni-SGDC), utilizado como anodo de Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC), foi obtido pela redução “in situ” do NiO-SGDC com composição $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}/NiO$ e proporção em massa de 40:60%. O compósito foi produzido por coprecipitação usando o surfactante CTAB, seguido de tratamento solvotérmico em butanol, calcinação a 600° C, prensagem e sinterização a 1350° C por 1 hora. A cinética de redução dos compósitos foi avaliada em forno tubular sob atmosfera dinâmica de 4% H_2/Ar , fixando-se a temperatura a 900° C e variando-se o tempo entre 10 e 120 minutos. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. As amostras também foram avaliadas por difração de raios X e medidas de densidade pelo princípio de Archimedes. Verificou-se que a fração de NiO reduzido atingiu valores entre 80 e 90% e que a porosidade obtida é aceitável para um bom funcionamento do anodo, cerca de 30%.

Palavras-Chave: Céria-dopada / NiO, coprecipitação, síntese solvotérmica, CTAB, redução.

1. INTRODUÇÃO

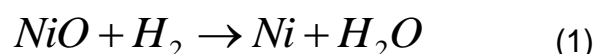
As Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica, pela combinação eletroquímica de um combustível gasoso, geralmente o hidrogênio, e um gás oxidante, como o oxigênio do ar. Os gases são alimentados pelos eletrodos porosos, o ânodo e o cátodo, e há um eletrólito condutor de íons. No processo há a formação e a eliminação apenas de vapor de água como sub-produto e geração de calor, constituindo uma fonte de energia não geradora de gases nocivos ao ambiente. Além disso, as SOFC possuem maior eficiência na conversão de energia em relação aos motores à combustão interna, já que o ciclo de Carnot não é aplicável. Os dispositivos são silenciosos por não possuírem partes móveis e vibração, assim como combustão interna.^{1,2}

Os materiais anódicos mais adequados para as Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (IT-SOFC) são os compósitos de céria dopada com terras raras e níquel, 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. O material a ser utilizado como anodo deve possuir as seguintes propriedades: alta condutividade elétrica para reduzir as perdas ôhmicas; atividade eletroquímica suficiente para reduzir a polarização por ativação, que é relacionada à reação química do anodo; e microestrutura adequada para diminuição de polarização por concentração, relacionada à difusão do reagente ou produto das reações do anodo. A condutividade global da cerâmica é altamente dependente da sua microestrutura, que por sua vez, é definida pelas condições de síntese e processamento.³

A performance eletroquímica dos compósitos depende amplamente da sua microestrutura, a qual se torna mais crítica quando as células utilizam o anodo com o suporte, possuindo a espessura de centenas de microns. A melhor performance eletroquímica do anodo acontece com uma distribuição uniforme e homogênea de pequenos grãos de níquel e também dos poros que permitem a percolação dos gases. A síntese química de pós de NiO-SGDC, como a coprecipitação, permite a obtenção de pós nanométricos com uma distribuição uniforme e homogênea de ambas fases. Os compósitos de Ni-SGDC são obtidos pelo tratamento térmico dos

compósitos NiO-SGDC em atmosfera redutora (comumente por redução “in situ” durante a primeira operação da célula). A redução no volume é convertida em poros dentro da matriz de céria dopada. A microestrutura também é importante para evitar a coalescência dos grãos de Ni no processo de sinterização e durante a operação da célula.^{4,5}

A redução do óxido de níquel pelo H₂ é irreversível, exotérmica e pode ser representada pela equação 1 a seguir:^{6,7}



A redução ocorre na interface entre NiO e o Ni previamente reduzido. A taxa de redução é proporcional à área interfacial, havendo um efeito autocatalítico. No processo existe um período de indução, que depende da natureza da amostra e da temperatura. A adição de água reduz a taxa de redução e aumenta o período de indução. Outras características que influenciam o período de indução são a presença de defeitos ou íons com outras valências na superfície externa dos grãos de NiO. Isto mostra a sensibilidade do início do processo de redução à impurezas, parâmetros de síntese e pré tratamentos.⁶⁻⁹

Os mecanismos da redução envolvem a dissociação do H₂ inicialmente pelo NiO durante o período de indução e depois pelo Ni metálico formado na interface; a difusão superficial dos átomos de hidrogênio para os centros de reação; a ruptura das ligações Ni-O para formar os átomos de Ni⁰; a nucleação dos átomos de Ni⁰ para formar aglomerados metálicos; e o crescimento dos aglomerados na forma de cristalitos. Durante a redução, a interface Ni-NiO se move em direção ao centro do grão, deixando para trás camadas metálicas porosas, pelas quais o H₂ se difunde para o centro e H₂O sai.⁶

A utilização de síntese em meio aquoso, como a coprecipitação, permite a obtenção de materiais cerâmicos compósitos homogêneos em escala atômica, além da formação de partículas com morfologia controlada dependendo do agente precipitante e condições de concentração dos reagentes, pH, temperatura e velocidade de reação.¹⁰

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 em 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 hexadecil trimetil amônio) na precipitação, que atua na nucleação, crescimento da partícula, coagulação e floculação.¹¹

Neste trabalho foram sintetizados pós de óxido de cério dopado com samário e gadolínio - óxido de níquel por coprecipitação de hidróxidos, utilizando o surfactante CTAB (Brometo de Hexadeciltrimetil amônio), seguido pelo tratamento solvotérmico. A cinética de redução dos compostos foi avaliada com aquecimento das amostras em atmosfera redutora de hidrogênio em diferentes intervalos de tempo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

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. Variou-se a relação molar Metal / CTAB em 1, 2 e 3. Para efeito de comparação também foi preparada uma amostra sem a adição de CTAB. Os códigos das amostras em forma de pó encontram-se na Tabela 1. 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 16 h sob pressão autógena de 220 psi (~15 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, calcinados a 600° C por 1 hora, 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 prensa uniaxial em forma de barras com pressão aplicada de 275 MPa, e sinterização a 1350° C por 1 h com taxa de aquecimento de 5° C.min⁻¹. A cinética de redução dos compósitos foi avaliada em forno tubular com aquecimento a uma taxa de 10° C.min⁻¹ em atmosfera inerte de Argônio até 900° C e submetida a atmosfera redutora de 4% H₂ em balanço com Ar em intervalos de tempo entre 10 e 120 minutos.

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

Codificação do pó	Relação Metal / CTAB
GSDC/Ni	Sem CTAB
GSDC/Ni 1	1
GSDC/Ni 2	2
GSDC/Ni 3	3

Os compósitos, após redução, foram analisados por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X (*Rigaku, Multiflex*) e por medidas de densidade por imersão em água (método de Archimedes).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9} / NiO, preparados pela rota de síntese de coprecipitação de hidróxidos e tratados solvotermicamente, encontram-se na Figura 1. 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 µm de diâmetro. Os aglomerados apresentam forma bastante semelhante, embora os pós GSDC/Ni 2 e 3, Figuras 1.c e 1.d, provavelmente sejam constituídos por partículas de menor tamanho. Os valores elevados de área de superfície específica desses pós (cerca de 80 m²/g), apresentados na Tabela 2, indicam que estes são formados por partículas nanométricas, podendo também explicar o maior estado de aglomeração dos mesmos.

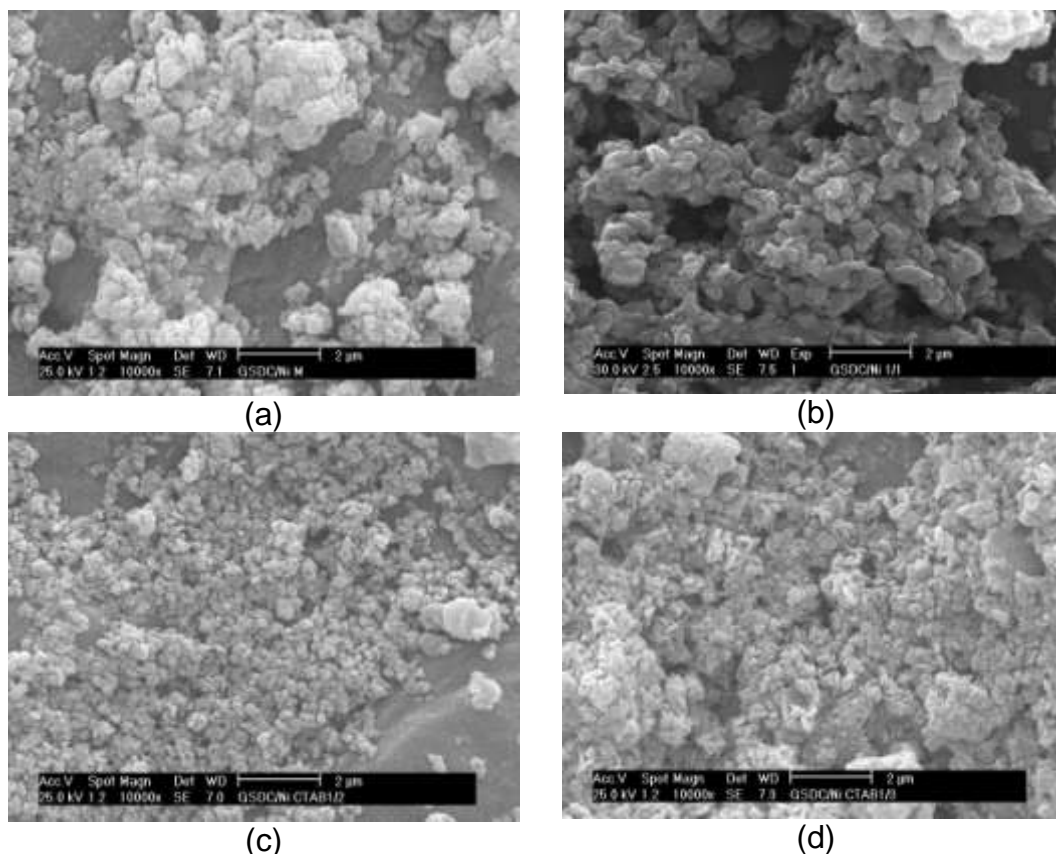


Figura 1. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ obtidos pela rota de síntese de coprecipitação na ausência e presença de CTAB tratados solvotermicamente com butanol (a) GSDC/Ni, (b) GSDC/Ni 1, (c) GSDC/Ni 2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

Tabela 2. Valores de área de superfície específica dos pós de $\text{Ce}_{0,8}(\text{SmGd})_{0,2}\text{O}_{1,9}/\text{NiO}$ em função da relação molar metal/CTAB.

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

As densidades a verde e as densidades hidrostáticas das cerâmicas após sinterização a 1350°C por 1 h são apresentadas na Tabela 3. A densidade teórica do compósito é de $6,9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, calculada pela regra das misturas. Verifica-se que a menor densidade, tanto da pastilha a verde como após sinterizada, foi atingida pela amostra conformada utilizando-se o pó sintetizado sem a presença de CTAB (GSDC/Ni). A maior densificação após a sinterização foi atingida pela amostra GSDC/Ni 2.

Tabela 3. Valores de densidade a verde das amostras prensadas e densidades hidrostáticas das cerâmicas após sinterização a 1350° C por 1 h.

AMOSTRA	Densidade a Verde (g/cm ³)	Densidade da Cerâmica (g/cm ³)
GSDC/Ni	2,18	5,29
GSDC/Ni 1	2,95	6,06
GSDC/Ni 2	2,67	6,39
GSDC/Ni 3	2,75	6,00

Na Figura 2 são apresentadas as imagens de caracterização microestrutural por microscopia ótica das amostras de Ni-SGDC preparadas a partir dos pós coprecipitados usando o surfactante CTAB com relação molar de Metal/CTAB = 2, após redução a 10, 40 e 60 minutos. As extremidades em baixo relevo correspondem à parte reduzida do compósito, enquanto a parte central corresponde à parte não reduzida. Observa-se que em 60 min o níquel apresenta-se totalmente reduzido.

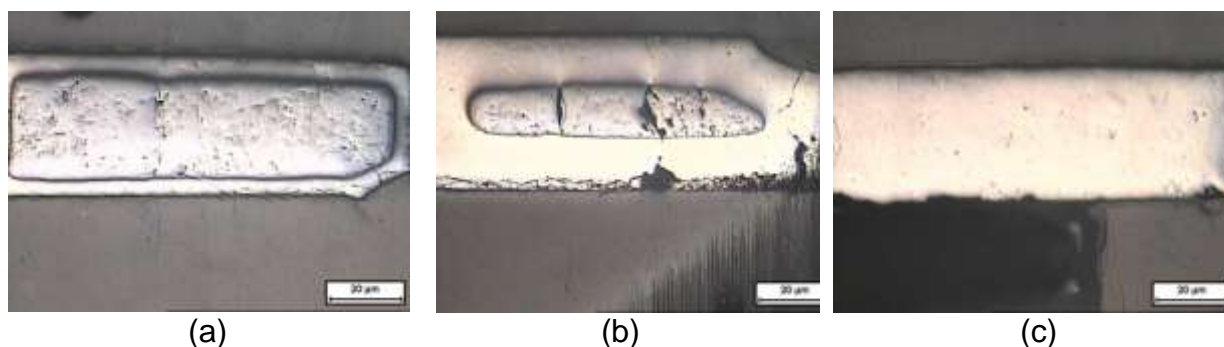


Figura 2. Micrografias óticas das seções transversais do compósito NiO-SGDC (Metal/CTAB = 2) reduzido a 900° C por: (a) 10 min, (b) 40 min e (c) 60 min.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de NiO-SGDC com superfície polida e atacada termicamente s após redução por 40 min são apresentadas na Figura 3, em aumento progressivo na interface de redução com a barra de escala de (a) 200 μm, (b) 100 μm e (c) 20 μm. A fase de SGDC é representada pela cor branca, a fase de óxido de níquel é representada pela cor cinza escuro, o níquel metálico pela cor cinza claro e os poros pela cor preta. Pode-se observar a distribuição homogênea das fases cerâmica e metálica. Os aglomerados de óxido de níquel apresentam-se com maior tamanho de grão.

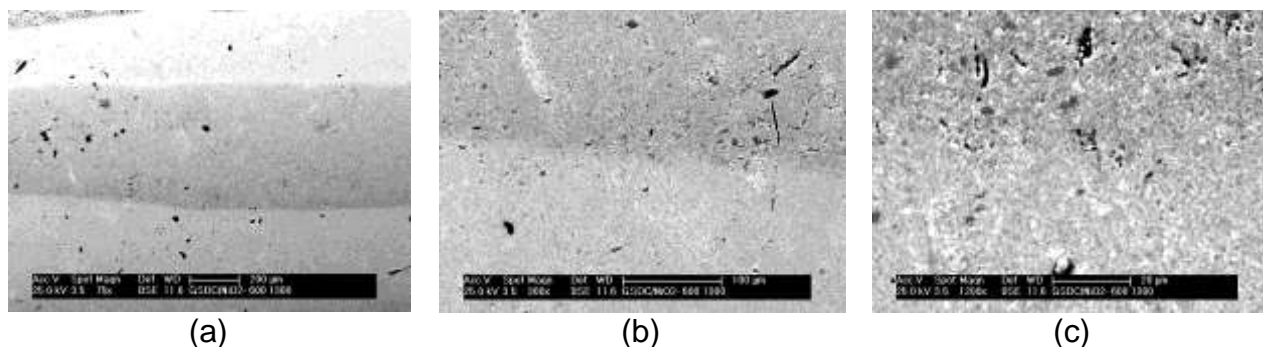


Figura 3. Micrografias MEV das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras cerâmicas de NiO-SGDC sinterizadas a 1350°C, após redução a 900° C por 40min em aumento progressivo na interface de redução com a barra de escala de: (a) 200μm, (b)100μm e (c) 20μm.

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados de SGDC / NiO, após redução por 20, 40, 60 e 120 minutos. Os padrões de difração das cerâmicas de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ / NiO antes da redução mostraram a formação das fases de céria e óxido de níquel apenas. Observa-se que com o aumento do tempo de redução, há o desaparecimento dos picos relativos à fase de NiO e o surgimento dos picos de Ni, sendo os picos de reflexões de maior intensidade no NiO de 43,29° (2θ) e no Ni de 44,50° (2θ). Os planos de reflexão encontram-se no NiO em 2θ: 37,26°, 43,29°, 62,88°, 75,42° e 79,41°, no Ni em 2θ: 44,50°, 51,86° e 76,39° (JCPDS 71-1179). Não houve a formação de fases secundárias na redução.

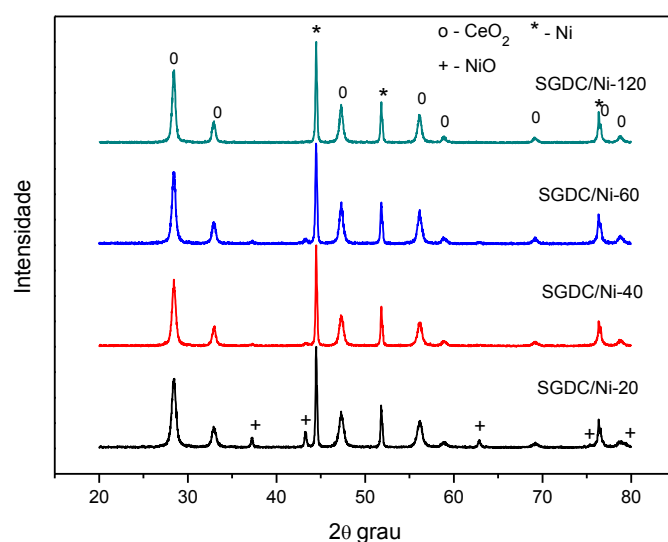


Figura 4. Difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados de SGDC / NiO, após redução a 900° C por 20, 40, 60 e 120 minutos.

O valor da fração de NiO reduzido foi determinado pela diferença entre a massa inicial e final dividida pela massa de NiO estimada na amostra (60% em massa) em função do tempo. A perda de massa das amostras corresponde à massa de oxigênio liberado em forma de água na redução. As curvas apresentadas na Figura 5.a. mostram que a redução inicialmente ocorre em um estágio com elevada taxa de conversão de NiO em Ni⁰. Após 20 min a redução ocorre em uma taxa mais lenta. O valor da fração de NiO reduzido total das amostras SGDC/Ni 1 e SGDC/Ni 3 foi de aproximadamente 94%, enquanto o mesmo para a amostra SGDC-Ni 2 foi de 80% e para a amostra SGDC/Ni foi de 100%. A perda de massa em porcentagem, conforme a Figura 5.b. variou de 10% para a amostra SGDC/Ni 2, cerca de 12% para as amostras SGDC/Ni 1 e SGDC/Ni 3 e 14% para a amostra SGDC/Ni.

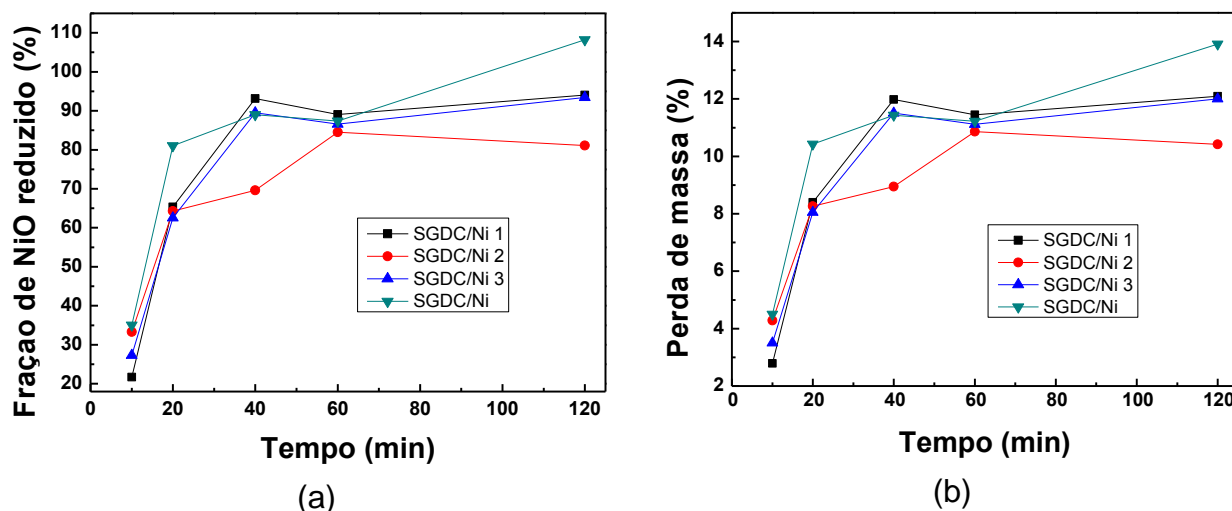


Figura 5. Fração de níquel reduzido na cerâmica SGDC-NiO obtida por coprecipitação (a) e perda de massa em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).

As curvas de densidade hidrostática e porosidade das amostras de NiO/SGDC após redução em função do tempo são apresentadas na Figura 6. a. e b. Observa-se que com o aumento da fração reduzida de níquel a densidade hidrostática das amostras diminui, enquanto a porosidade aumenta. A maior porosidade alcançada foi a da amostra SGDC/Ni, com 38% de porosidade, enquanto a menor porosidade foi encontrada pela amostra SGDC/Ni 2, com 24%.

Os valores de redução da fração de NiO podem ser relacionados à densificação das cerâmicas, conforme verificado na Figura 6. As amostras

sintetizadas sem CTAB, SGDC/Ni, que apresentaram a menor densificação, e maior porosidade, atingiram a redução da fração total de NiO. Entretanto, mesmo sendo densas, as amostras preparadas com CTAB atingiram elevado grau de redução. A utilização de formadores de poros irá permitir que seja atingida porosidade adequada antes da redução e, portanto, propiciar uma maior eficiência na etapa de redução.

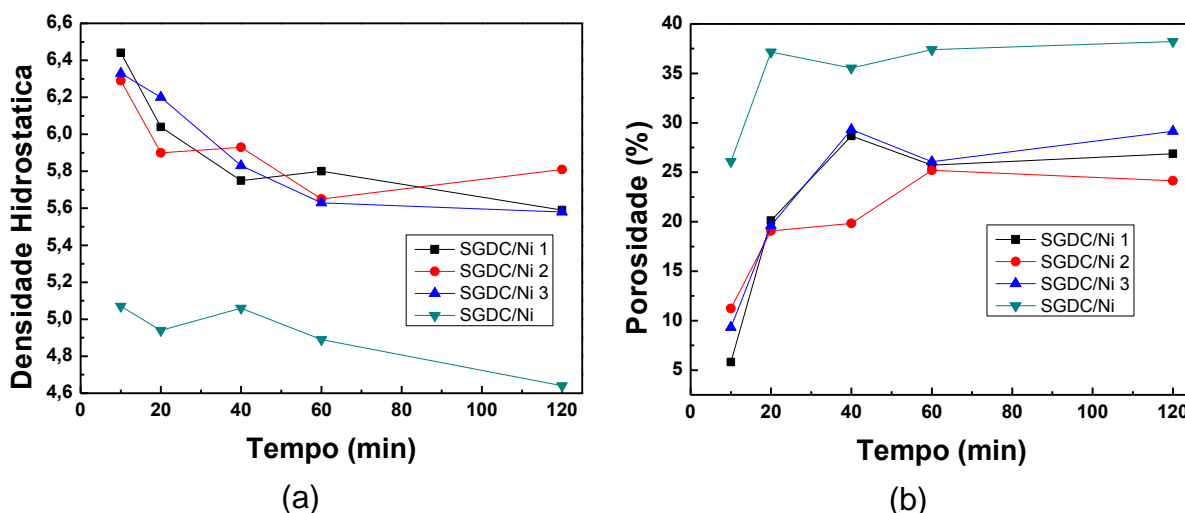


Figura 6. Densidade hidrostática do compósito NiO-SGDC em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (a) e a porosidade do compósito em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).

4. CONCLUSÕES

A redução do NiO nas amostras de SGDC-NiO em atmosfera de hidrogênio, obtidas por coprecipitação utilizando o surfactante CTAB seguido de tratamento térmico em butanol, calcinação e sinterização, foi efetiva na conversão em Ni metálico a 900°C. A eficiência obtida pelo processo foi acima de 80% de NiO reduzido, produzindo valores de porosidade dos compósitos da ordem de 30%, adequadas para utilização como anodo das IT-SOFCs.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de doutorado, à FINEP e ao CNPq pelo auxílio financeiro (Rede PaCOS e projeto de pesquisa Universal - processo

nº474146/2009-0) e aos colegas dos laboratórios de Insumos Cerâmicos, Microscopia Eletrônica e Difração de Raios X, 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. DATTA, P.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Synthesis and reactivity of gadolinia doped ceria-nickel: A potential anode material for solid oxide fuel cell. *J. Alloys Comp.*, v. 455, p. 454-460, 2008.
4. ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R.J.; IRVINE, J. T.S.; MCEVOUY, A. J.; MOGENSEN, M. B.; SINGHAL, S.; VOHS, J.M. Advanced anodes for High Temperature Fuel Cells. *Nat. Mater.*, v.3, p.17-27, 2004.
5. GIL, V.; LARREA, A.; MERINO, R.I.; ORERA, V.M. Behaviour of Gd-doped ceria-nickel oxide composites. *J. Power Sources*, v. 192, p. 180-184, 2009.
6. RICHARDSON, J.T.; SCATES, R. TWIGG, M.V. X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen, *Appl. Catal., A*, v. 246, p. 137-150, 2003.
7. HIDAYAT, T.; RHAMDHANI, M.A.; JAK, E.; HAYES, P.C. The characterization of nickel metal pore structures and the measurement of intrinsic reaction rate during the reduction of nickel oxide in H₂-N₂ and H₂-H₂O atmospheres. *Miner. Eng.*, V.21, P. 157-166, 2008.
8. BENTON, A.F.; EMMETT, P.H. The reduction of nickelous and ferric oxides by hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, V. 46, p. 2728-2737, 1924.
9. LIDA, Y.; SHIMADA, K. Hydrogen reduction of a single crystal of nickel oxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.33, n. 6, p. 790-793, 1960.
10. DJURICIC, B; PICKERING, S. Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly - agglomerates Powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.19, p.1925-1934, 1999.
11. 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.

MICROSTRUCTURAL EVALUATION OF CERIA-SAMARIA-GADOLINIA-NICKEL OXIDE COMPOSITE AFTER REDUCTION IN HYDROGEN ATMOSPHERE

ABSTRACT

The ceria-samarium-gadolinium-nickel composite (Ni-SGDC), used as Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) anode, was obtained by “in situ” reduction of NiO-SGDC, with composition $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}/NiO$ and mass proportion 40:60%. The composite was produced by hydroxides coprecipitation using CTAB surfactant, followed by solvothermal treatment in butanol, calcination at 600° C, pressing and sintering at 1350° C for 1 h. The composite reduction kinetic was evaluated in a tubular furnace under dynamic atmosphere of 4% H_2 /Air, fixing the temperature at 900° C and time between 10 and 120 minutes. The microstructural characterization was performed by optical and scanning electron microscopy. The samples were characterized either by X-ray diffraction and density measurements by immersion technique in water. It was verified that the NiO reduced fraction reached values between 80 and 90% and the achieved porosity (about 30%) is acceptable to a good anode performance.

Key-words: Doped ceria / NiO, coprecipitation, solvothermal synthesis, CTAB, reduction.