

COMPARAÇÃO DA CINÉTICA DE REDUÇÃO DOS COMPÓSITOS DE CÉRIA-SAMÁRIA-GADOLÍNIA - ÓXIDO DE NÍQUEL EM ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

A. R. Arakaki, L.F. Exner, W. K. Yoshito, V. Ussui, D. R. R. Lazar
Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 – SP.
alexander@ipen.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

RESUMO

Os materiais compósitos de céria dopada com óxidos de terras raras e níquel metálico são os mais adequados para utilização como anodos de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (IT-SOFC), 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. Neste trabalho, o compósito de céria-samarita-gadolínia – óxido de níquel foi produzido a partir de pós sintetizados por coprecipitação de hidróxidos usando o surfactante catiônico CTAB, tratamento solvotérmico em butanol e etanol a 150°C por 16h, calcinação a 600°C, moagem, prensagem uniaxial e sinterização a 1350°C por 1 hora. A cinética de redução dos compósitos sinterizados foi avaliada em forno tubular sob atmosfera dinâmica de H₂/Ar em temperaturas de 700 e 900°C por períodos entre 2 e 120 minutos. A microestrutura das amostras foi comparada por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica. As amostras também foram avaliadas por difração de raios X e medidas de densidade relativa e de porosidade. Os resultados obtidos indicaram que a temperatura influenciou significativamente a cinética de redução das amostras, sendo que a fração de NiO reduzido atingiu valores entre 80 e 90%. A porosidade formada foi considerada aceitável para um bom funcionamento do anodo, cerca de 30%.

Palavras Chave: Céria-dopada, óxido de níquel, síntese, coprecipitação, processamento cerâmico, redução.

INTRODUÇÃO

As Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*) são dispositivos eletroquímicos de estado sólido que convertem energia química diretamente em eletricidade, com alta eficiência de conversão e baixa emissão de poluentes. Os anodos convencionais de níquel/zircônia estabilizada com ítria (Ni/YSZ) não são adequados para uso em baixas temperaturas (600 - 800° C) devido à baixa condutividade iônica do YSZ nesta condição. A céria dopada com samária e gadolína (SGDC) por possuir maiores valores de condutividade iônica comparada à YSZ, tem sido, então, indicada para SOFCs de temperatura intermediária ^{1,2,3}.

A síntese química por coprecipitação é um método simples e promissor para a produção de pós homogêneos e nanopartículas de compósitos. Neste trabalho utilizou-se a síntese de nanocompósitos de NiO-SGDC por coprecipitação reversa, que consiste na adição da solução contendo os íons metálicos no agente precipitante. O método solvotérmico oferece numerosas vantagens distintas na síntese de materiais à base de céria, incluindo o controle da forma e tamanho dos cristais, desde partículas esféricas a cúbicas de tamanho nanométrico, até poliedros anisotrópicos e bastões ⁴. O uso de diferentes solventes e aditivos, como o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), permite que se forme um envólucro na superfície das partículas, evitando a formação de agregados ou permitindo a montagem de estruturas hierárquicas complexas ⁵. No tratamento solvotérmico é utilizado um vaso de pressão selado, onde uma mistura heterogênea de reagentes e solventes é aquecida acima do ponto de ebulição do solvente, que potencialmente permite o controle fino de reações resultantes das diversas condições oferecidas, como o tipo de reagente, temperatura, pressão, tempo e outras. Yan et al.⁶ obtiveram nanofios de céria com alta razão de aspecto, com estrutura cúbica tipo fluorita, preparada a 80°C, por meio da rota alcooltermal assistida por surfactante, utilizando etanol como solvente e o CTAB aditivo ⁶. Os compósitos porosos de Ni-SGDC são obtidos pelo tratamento térmico do NiO-SGDC em atmosfera redutora, geralmente “in situ” durante a primeira operação da célula. Durante este processo, o óxido de níquel é convertido em níquel metálico, de acordo com a reação ⁵:



O óxido de níquel contido na matriz de SGDC, desta forma, é convertido em poros e níquel metálico. A microestrutura do compósito é importante para inibir a coalescência dos grãos de Ni durante o processo de sinterização e operação da célula. Os mecanismos de reação da redução são importantes para definir as melhores condições de processamento para se obter uma distribuição uniforme de pequenas partículas metálicas e poros no material ⁵. Neste trabalho, estudou-se a cinética de redução de compósitos de céria dopada com samária e gadolinia – óxido de níquel, cujos pós foram preparados pela síntese química de coprecipitação reversa, seguida de tratamento solvotérmico em butanol e etanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese por coprecipitação foi realizada pela adição da mistura dos cloretos de cério, samário, gadolínio e níquel, nas proporções desejadas para obtenção do $Ce_{0,8}Sm_{0,1}Gd_{0,1}O_{1,9}$, e do 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. Utilizou-se a relação molar Metais / CTAB = 2. 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 (SGDC/NiO-B), e em outro experimento, em etanol (SGDC/NiO-E), a 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, sendo após este procedimento, caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, DRX e determinação de área superficial específica (BET)⁷. A conformação foi realizada em prensa uniaxial em forma de barras com pressão aplicada de 275 MPa, e a 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 700 e 900° C, e posterior injeção de atmosfera redutora de 4% H₂ em balanço com

Ar em intervalos de tempo entre 10 e 120 minutos. A redução também foi estudada por análise termogravimétrica com aquecimento até 700° C em atmosfera de H₂, com taxa de 10° C.min⁻¹ e tempo de patamar de 60 min. 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).

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 em butanol e etanol, encontram-se na Figura 1. Observa-se que os pós tratados solvotermicamente em butanol e etanol encontram-se na forma de aglomerados com tamanho médio superior a 1 µm de diâmetro.

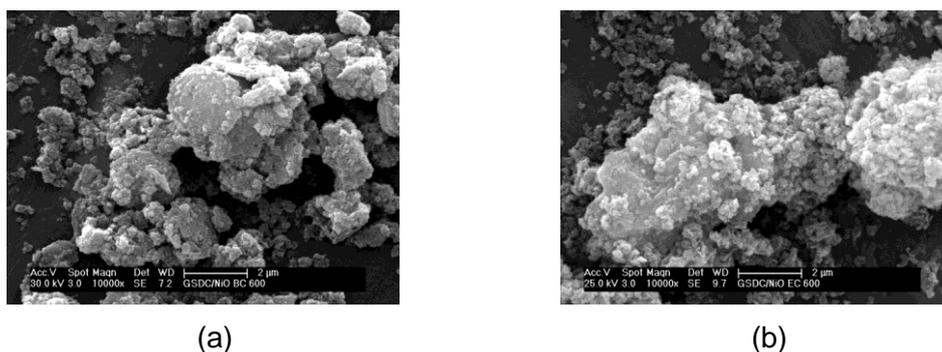


Figura 1. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}/NiO obtidos pela rota de síntese de coprecipitação, tratados solvotermicamente com (a) butanol e (b) etanol, após calcinação a 600°C.

Os valores elevados de área de superfície específica dos pós tratados em butanol (74,3 m²/g), indicam que estes são formados por partículas nanométricas, com área de superfície específica maior que os pós tratados com etanol, (42,6 m²/g). Os difratogramas obtidos a partir da análise de difração de raios x indicou a formação das fases referentes ao óxido de níquel (JCPDS 71-1179) e a estrutura cúbica tipo fluorita do óxido de cério (JCPDS 34-394).

As curvas de perda de massa das amostras sinterizadas a 1350° C obtidas por análise termogravimétrica são apresentadas na Figura 2. Observa-se que a perda de massa para as amostras tratadas solvotermicamente em etanol

inicia-se em temperatura próxima aos 500° C, enquanto que as amostras tratadas solvotermicamente em butanol principiam sua redução apenas em temperatura próxima a 600° C. Observa-se também uma maior perda de massa das amostras tratadas em etanol, cerca de 10%, em relação às amostras produzidas com pós sintetizados e tratados em butanol, com cerca de 5% de perda de massa para o mesmo intervalo de tempo de redução de 120 min. Entretanto, observou-se que o tempo de análise foi insuficiente para a completa redução.

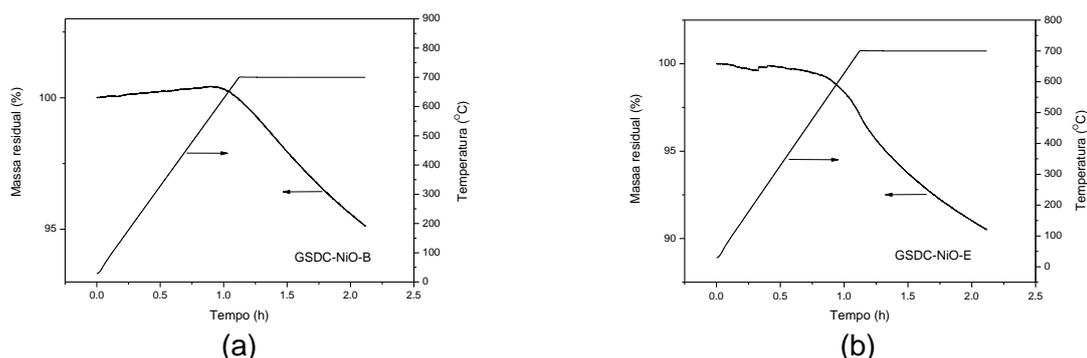


Figura 2. Curvas de perda de massa obtidas por análise termogravimétrica das amostras de SGDC/NiO sinterizadas a 1350° C, produzidas com pós tratados em (a) Butanol e (b) Etanol.

As curvas de densidade hidrostática e porosidade das amostras de NiO-SGDC após redução em função do tempo são apresentadas na Figura 3a e b. Observa-se que com o aumento da fração reduzida de níquel a densidade hidrostática das amostras diminui, enquanto a porosidade aumenta. A porosidade alcançada pela amostra SGDC-NiO-B em temperatura de 900° C foi de 25%. As porosidades das amostras reduzidas a 700° C foi de aproximadamente 20%.

As imagens de caracterização microestrutural por microscopia ótica das amostras de Ni-SGDC-E em temperatura de 700°C, variando-se o tempo em 30, 60 e 120 min são apresentadas na Figura 4. Verificou-se que as amostras produzidas com pós sintetizados em etanol e butanol reduzidas a 700° C, após 120 minutos ainda não apresentavam-se totalmente reduzidas, conforme também observado por análise termogravimétrica. Na Figura 5 são apresentadas as imagens de caracterização microestrutural por microscopia ótica das amostras de Ni-SGDC-B reduzidas em forno tubular sob atmosfera dinâmica de 4%H₂/Ar, fixando-se a temperatura a 900°C e variando-se o tempo em (a) 10 min, (b) 40 min e (c) 60 min. 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 a 900° C.

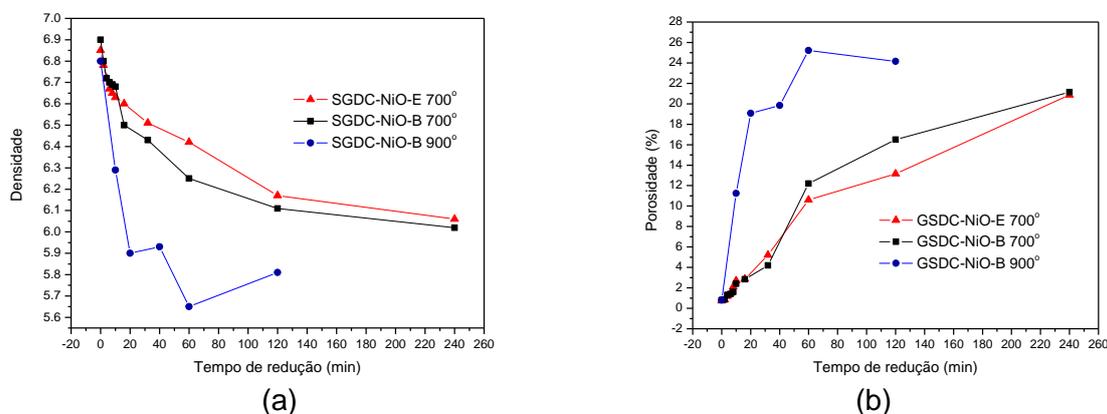


Figura 3. Densidade hidrostática dos compósitos de NiO-SGDC em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (a) e a porosidade do compósito em função do tempo de redução em atmosfera de hidrogênio (b).

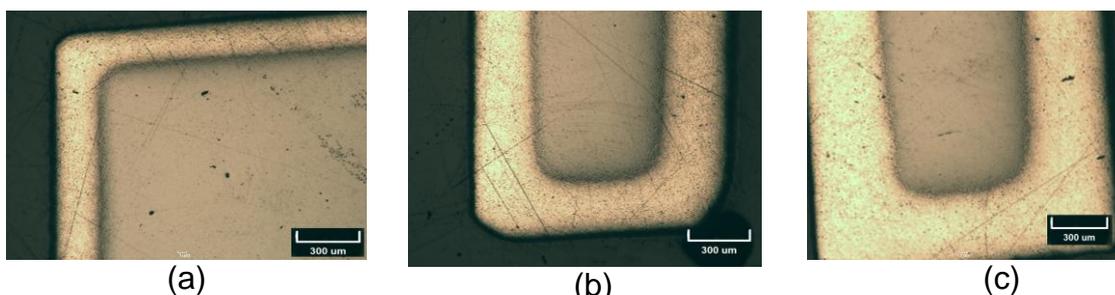


Figura 4. Micrografias ópticas das seções transversais do compósito NiO-SGDC-E reduzido a 700° C por: (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.

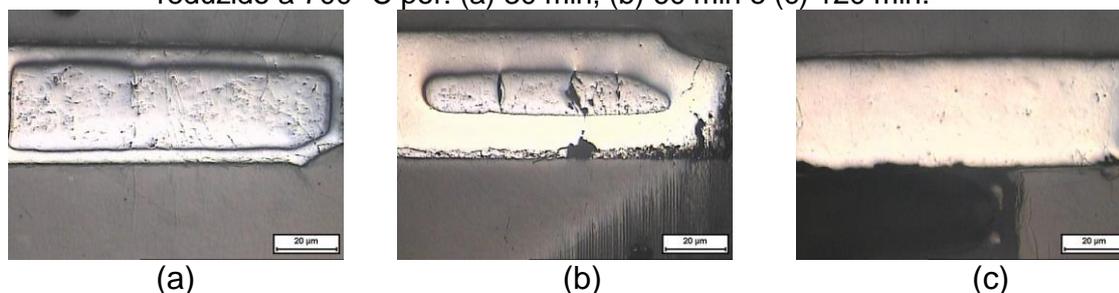


Figura 5. Micrografias ópticas das seções transversais do compósito NiO-SGDC-B reduzido a 900° C por: (a) 10 min, (b) 40 min e (c) 60 min.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras com superfície polida NiO-SGDC-B e NiO-SGDC-E após redução são apresentadas na Figura 6. A fase de SGDC é representada pela cor branca e 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 níquel apresentam-se com maior tamanho de grão.

Na Figura 7 são apresentados os difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados de SGDC/NiO-B, que são similares ao SGDC/NiO-E, após redução a 900°C por 20, 40, 60 e 120 minutos. 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.

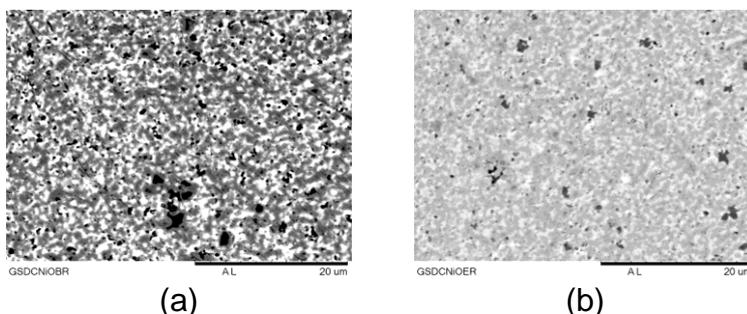


Figura 6. Micrografias MEV das superfícies polidas das amostras cerâmicas de NiO-SGDC-B e NiO-SGDC-R após redução.

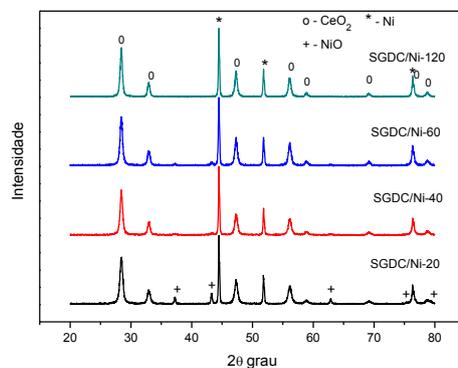


Figura 7. Difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados de SGDC / NiO, após redução a 900°C por 20, 40, 60 e 120 minutos.

CONCLUSÕES

A síntese de pós por coprecipitação possibilita a obtenção de compósitos com microestrutura constituída por grãos com distribuição homogênea de fases. A temperatura influenciou significativamente a cinética de redução das amostras no aumento de 700 para 900° C, com significativo aumento na velocidade de redução. A redução a 900° C foi completa com tempo de 60 min. Após a redução, a fração de NiO reduzido atingiu valores entre 80 e 90% em temperatura de 900° C. A porosidade formada foi considerada aceitável para um bom funcionamento do anodo, cerca de 30%.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de doutorado, à FINEP (Rede PaCOS), ao CNPq pelo

auxílio financeiro do Projeto nº 474146/2009-0 e aos colegas dos laboratórios de Insumos Cerâmicos, CCCH, Laboratórios de DRX e Microscopia Eletrônica 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 potencial anode material for solid oxide fuel cell. *J. Alloys Comp.*, v. 455, p. 454-460, 2008.
4. DING, C.; LIN, H. SATO, K.; HSHIDA, T. Synthesis of NiO – Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders for low-temperature solid state fuel cell anodes by co-precipitation. *Scr. Mater.*, v. 60, p. 254-256, 2009.
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. Yan, L.; XING, X.; YU, R.; DENG, J.; CHEN, J.; LIU, G. Facile acothothermal synthesis of large-scale ceria nanowires with organic surfactant assistance. *Phys. B.*, v. 390, p.59-64, 2007.
7. 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.

KINETICS COMPARISON OF CERIA - SAMARIA - GADOLINIA - NICKEL OXIDE COMPOSITE REDUCTION IN HYDROGEN ATMOSPHERE AT DIFFERENT TEMPERATURES

ABSTRACT

Composites of rare earth doped ceria materials and metallic nickel Composites are the most suitable materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells anodes (IT-SOFC), due to the compatibility with electrolytes based on doped ceria and mixed conductivity behavior, i.e., high ionic and electronic conductivity at temperatures close to 500° C. In this work, the composite of ceria, samaria, gadolinia - nickel oxide was produced from powders synthesized by hydroxides coprecipitation using the cationic surfactant CTAB, followed by solvothermal treatment in butanol and ethanol at 150° C for 16h, calcination at 600° C, milling, uniaxial pressing and sintering at 1350°C for 1 hour. The reduction kinetics of sintered composite was evaluated in a tubular furnace under a dynamic atmosphere of H₂/Ar at temperatures of 700 and 900° C for periods between 2 and 120 minutes. The sample microstructure was compared by scanning electron microscopy and optical microscopy. The samples were also analyzed by X-ray diffraction, density measurements and relative porosity. The results indicated that the temperature affected significantly the kinetics of samples reduction, and the fraction of reduced NiO reached values between 80 and 90%. The porosity formed was considered acceptable for the proper functioning of the anode, approximately 30%.

Key-words: Doped ceria, nickel oxide, synthesis, coprecipitation, ceramic processing, reduction.