

## PREPARAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE CÉRIA-SAMÁRIA POR MEIO DA ADIÇÃO E REMOÇÃO TÉRMICA DE CLORETO DE SÓDIO

R. M. Magaldi<sup>1</sup>, Y. V. França<sup>1</sup>, E. N. S. Muccillo<sup>1</sup>, F. M. B. Marques<sup>2</sup>, R. Muccillo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, S. Paulo, SP, Brasil

<sup>2</sup>Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

rafael.magaldi@usp.br

### RESUMO

*Materiais compósitos inorgânicos baseados em cerâmicas condutoras iônicas e carbonatos alcalinos fundidos são eletrólitos promissores para células a combustível operacionais a temperaturas intermediárias (450-600 °C) e membranas seletivas para separação de CO<sub>2</sub>. O princípio de funcionamento dessas membranas é baseado no transporte conjunto de íons óxidos e carbonatos, que se movem em contrafluxo, resultando em transporte líquido de CO<sub>2</sub>. Membranas cerâmicas compostas de céria-samária e mistura de carbonato de lítio e carbonato de potássio são importantes para a fabricação desses dispositivos. Uma das técnicas de preparação desses compósitos é obter o condutor iônico poroso e efetuar a impregnação sob vácuo dinâmico dos carbonatos fundidos. Nesse trabalho, diversos teores de cloreto de sódio (NaCl) foram misturados com céria-samária (CeO<sub>2</sub>: 20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para compactação e tratamento térmico a 800 °C para fusão do NaCl e a 1450 °C para remoção do NaCl e sinterização da céria-samária porosa. A eliminação do NaCl foi avaliada por análise termogravimétrica. Os compactos sinterizados foram analisados por medidas de espectroscopia de impedância nas faixas de frequências 5 Hz - 13 MHz e de temperaturas 300-600 °C para avaliar o comportamento da resistividade intergranular, dependente da porosidade. As superfícies dos compactos foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostram a possibilidade de se preparar amostras porosas*

*com alta densidade esquelética, portanto com adequada resistência mecânica, para a impregnação sob vácuo dinâmico de eutéticos de carbonatos de lítio e de potássio para a fabricação de membranas cerâmicas para separação seletiva de dióxido de carbono.*

Palavras-chave: membranas cerâmicas, cerâmica porosa, céria-samária.

## INTRODUÇÃO

### Cerâmicas porosas

O teor de poros em uma cerâmica pode ser controlado para proporcionar propriedades interessantes. Cerâmicas porosas são comumente utilizadas na filtração de metais fundidos, isolamento térmico a altas temperaturas, suporte para reações catalíticas, filtração de partículas de gases, como componentes de células a combustível de óxido sólido ou como membranas de separação de gases. Isso ocorre devido ao fato de que tais cerâmicas apresentam ponto de fusão elevado, alta resistência tanto ao desgaste como à corrosão, baixa condutividade térmica, permeabilidade controlada, grande área superficial, baixa densidade, alta resistência específica e baixa constante dielétrica. Porém, é necessário estar atento à resistência mecânica das cerâmicas porosas, a qual pode ser comprometida devido à própria existência dos poros, impossibilitando a cerâmica de suportar esforços mecânicos exigidos pelas condições de operação do dispositivo do qual fará parte. Assim sendo, o estudo dos efeitos da porosidade controlada em cerâmicas é importante, bem como de técnicas para gerar porosidade.<sup>(1)</sup>

Nesse trabalho de pesquisa, buscou-se estudar uma das técnicas mais utilizadas para a produção de cerâmicas porosas, a técnica dos moldes sacrificiais, visando posteriormente a impregnação das amostras com carbonatos para criar o efeito do transporte em contrafluxo de íons óxidos, assim gerando um transporte líquido de CO<sub>2</sub>.

A técnica dos moldes sacrificiais consiste na preparação de um material de duas fases composto pelas partículas da cerâmica juntamente às de um material sacrificial, distribuído homogeneamente, e posteriormente extraído termicamente para geração de poros. O material sacrificial escolhido foi o cloreto de sódio, que pode ser retirado da cerâmica por meio de vaporização durante o processo de

sinterização.

### Células a combustíveis de óxido sólido

Células a combustíveis de óxido sólido (SOFC) são formadas basicamente por um anodo, um catodo e um eletrólito sólido. Elas geram uma corrente contínua ao converter energia química de um combustível em energia elétrica. Para tal, o processo que ocorre é o seguinte: o catodo, em contato com o ar, permite que o oxigênio reaja com elétrons de um circuito externo, fazendo com que o oxigênio seja ionizado e capaz de atravessar o eletrólito em direção ao anodo. Já no anodo, que fica em contato com o combustível gasoso (por exemplo hidrogênio ou gás natural), os íons de oxigênio reagem com o combustível, causando sua oxidação e liberando os elétrons para o circuito externo. Dessa forma, a corrente eletrônica do circuito externo é balanceada pela corrente iônica no eletrólito.<sup>(2)</sup>

Portanto, os eletrólitos sólidos devem possuir condução iônica e não permitir condução eletrônica. A céria-samária é um composto bastante utilizado para essa função em temperaturas entre 600 e 800 °C. Porém, quando se deseja realizar o transporte de íons a temperaturas intermediárias, entre 450 e 600 °C, sua funcionalidade é bastante reduzida e uma possível solução para esse problema seria a adição de carbonatos nos poros das amostras de céria-samária, devido ao transporte conjunto de íons óxidos e carbonatos, os quais se movem em contrafluxo. Uma das aplicações desses eletrólitos sólidos impregnados de carbonatos é como membranas para separação seletiva de gás carbônico.<sup>(3)</sup>

### Céria-samária

No tratamento térmico do óxido de cério a altas temperaturas com óxidos de terras raras, como  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , pode ocorrer a substituição parcial de alguns íons Ce por íons de terras raras na estrutura cristalina, de forma que o cátion aditivo assume a posição do cátion hospedeiro. Como o cátion hospedeiro apresenta valência 4+ e o aditivo 3+, surgem defeitos complementares capazes de manter a condição de neutralidade elétrica, no caso vacâncias de oxigênio positivamente carregadas. A cada 2 cátions hospedeiros substituídos, forma-se uma vacância de oxigênio, de acordo com a equação (A):



na qual, pela notação de Kröger-Vink,<sup>(4)</sup>  $Ce_{Ce}^X$  e  $O_O^X$  são as espécies em seus locais originais na rede,  $Sm_{Ce}$  é o íon  $Sm^{3+}$  substituindo o íon  $Ce^{4+}$ , gerando uma carga negativa, e  $V_O^{\cdot\cdot}$  é o defeito complementar positivamente carregado gerado pela vacância de oxigênio.

### Objetivos

- Preparação de cerâmicas porosas por mistura e remoção de NaCl.
- Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância.
- Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados céria-samária ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  - SDC), e NaCl comercial. Para confecção de amostras de diferentes porosidades, foram pesadas variadas massas de SDC e NaCl em uma balança Mettler AB204, para se obter amostras com diferentes concentrações de NaCl, nominalmente 50 peso% e 75 peso%. Depois de pesados, os pós foram misturados por 15 min em almofariz de ágata para garantir a homogeneidade de cada mistura. Em seguida, a partir de cada mistura, foram pesadas amostras de massa 1,2 g em uma balança Mettler AB204. Essas amostras foram então prensadas uniaxialmente em uma prensa hidráulica com pressão de 1,5 ton/cm<sup>2</sup> durante 15 s, usando uma matriz metálica de diâmetro 14 mm. Enfim, passaram por pressão isostática de ~ 200 MPa.

A sinterização foi feita em um forno resistivo Lindberg-Blue M, de acordo com o processo de duas etapas: aquecimento a 2 °C/min até 800 °C, patamar de 30 min em 800 °C, aquecimento a 2 °C/min até 1450 °C, patamar de 4 h em 1450 °C e resfriamento de 2 °C/min até a temperatura ambiente. É importante notar que o primeiro patamar corresponde ao ponto de fusão do NaCl, permitindo que ele passe pela transformação de estado, atingindo a fusão e molhando as partículas de SDC, e

o segundo patamar está acima do ponto de ebulição do NaCl para ser removido das amostras pelo processo de capilaridade, levando à formação dos poros.

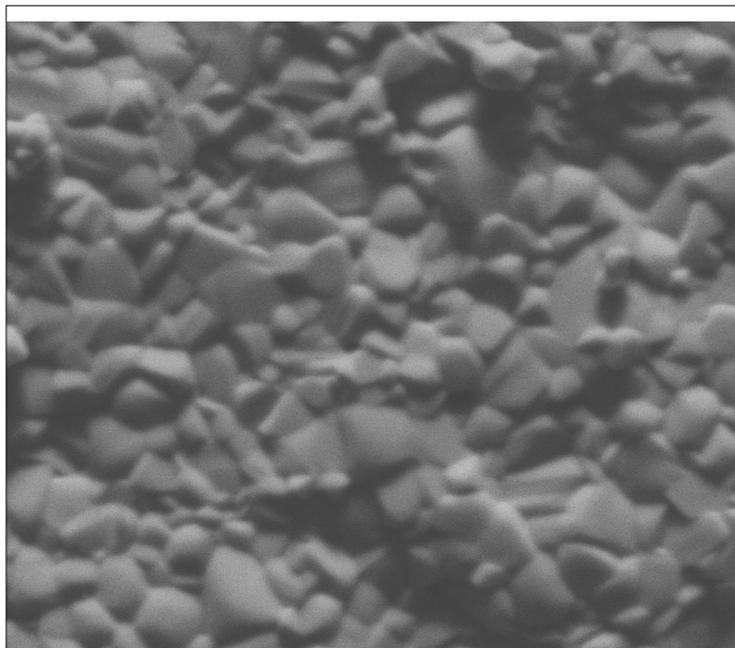
Posteriormente, também foram preparadas pelo mesmo processo amostras de SDC sem NaCl, para obtenção de amostras densas com baixo teor de porosidade, para fins de comparação. As amostras foram sinterizadas a 1450 °C durante 4 h. Após sinterizados, os compactos foram caracterizados segundo seu comportamento elétrico por meio de espectroscopia de impedância. Foram depositados nas faces paralelas das amostras uma solução coloidal de prata Ticon, dissolvida em acetona, sendo então calcinadas a 300 °C por 15 min para remoção do solvente. Então, foram colocadas entre eletrodos de platina em uma câmara porta-amostras de alumina com terminais elétricos de platina, sendo a câmara inserida em um forno tubular programável (EDG), com temperatura aferida com um termopar tipo K. O equipamento para coletar os dados de espectroscopia de impedância foi o analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, ligado a um controlador HP 362 e operado por software desenvolvido no LIESG, Grenoble, França. As medidas foram feitas na faixa de frequências 5 Hz-13 MHz, com temperaturas entre 300 °C e 600 °C.

As amostras também tiveram suas superfícies analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG, FEI Inspect F50).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

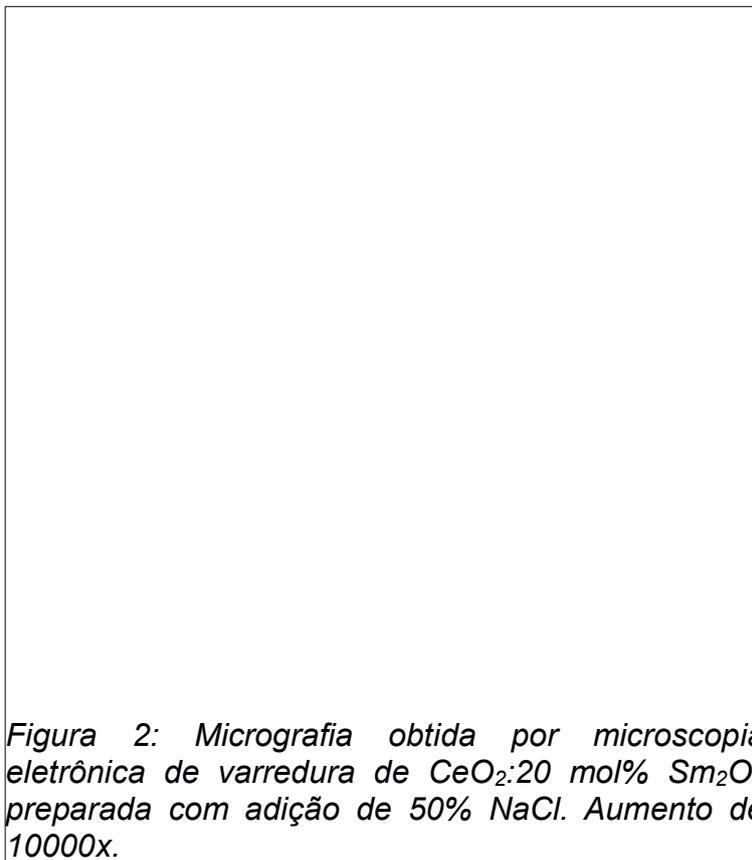
### Microscopia eletrônica de varredura

As superfícies das amostras de cada uma das composições foram observadas em microscópio eletrônico de varredura, com diversos aumentos. As imagens podem ser observadas nas figuras 1 a 5:

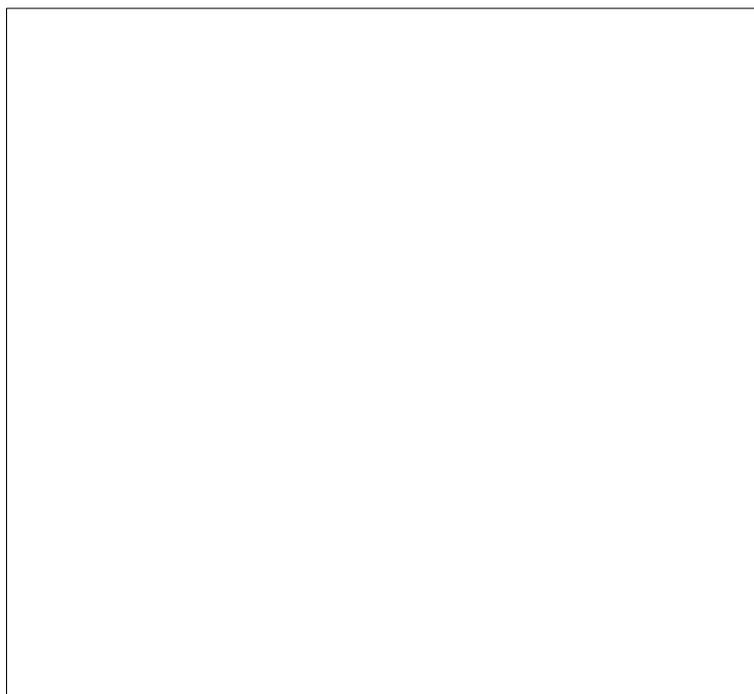


|          |     |      |          |        |           |         |      |
|----------|-----|------|----------|--------|-----------|---------|------|
| HV       | det | spot | mag      | WD     | Integrate | HFV     | 5 μm |
| 10.00 kV | ETD | 3.0  | 20 000 x | 9.7 mm | 128       | 14.9 μm |      |

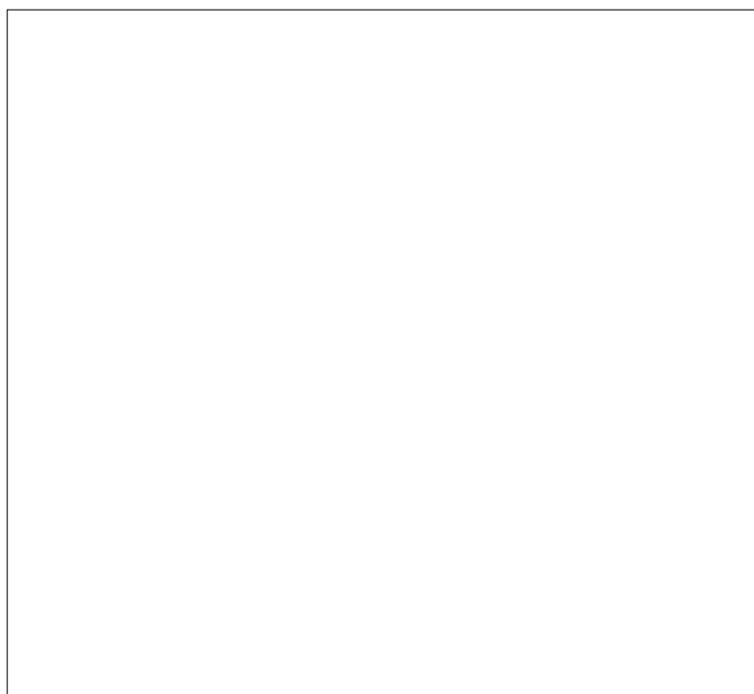
*Figura 1: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada sem adição de NaCl. Aumento de 20000x.*



*Figura 2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada com adição de 50% NaCl. Aumento de 10000x.*



*Figura 3: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada com adição de 50% NaCl. Aumento de 20000x.*



*Figura 4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada com adição de 75% NaCl. Aumento de 10000x.*



*Figura 5: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada com adição de 75% NaCl. Aumento de 20000x.*

As imagens mostram que a remoção de NaCl promove a formação de poros nas cerâmicas de SDC. Além disso, nota-se nas figuras 4 e 5 uma porosidade maior do que a das figuras 2 e 3, indicando assim que maiores concentrações de NaCl na amostra levam ao aumento no teor de porosidade após a sinterização e remoção de NaCl.

#### Espectroscopia de impedância

Na Figura 6 é apresentado o diagrama de impedância de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizada a 1450 °C durante 4 h. Dois semicírculos são detectados: um, próximo à origem, na região de altas frequências, devido à contribuição dos grãos da cerâmica; outro, a baixas frequências, devido às contribuições dos contornos de grão.<sup>(5)</sup> A Figura 7 mostra o diagrama de impedância de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosa por adição e remoção térmica de 50 peso% NaCl, com as contribuições à

resistência elétrica dos grãos e da das interfaces, contornos de grão e poros. O maior valor de resistência elétrica, evidenciado pela intersecção do diagrama com o eixo das abscissas na região de baixas frequências, é devido à porosidade.

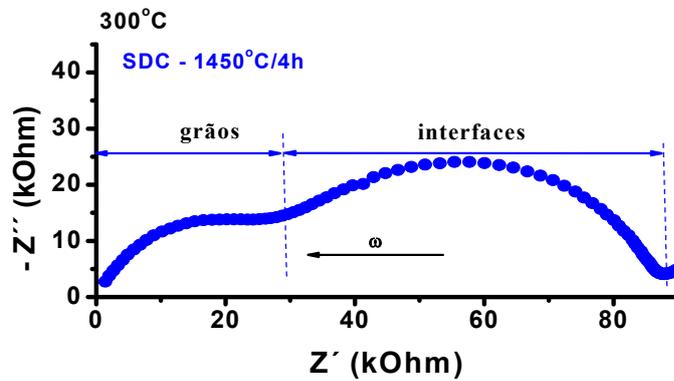


Figura 6: Diagrama de impedância medido a 300 °C na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz em cerâmica densa de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

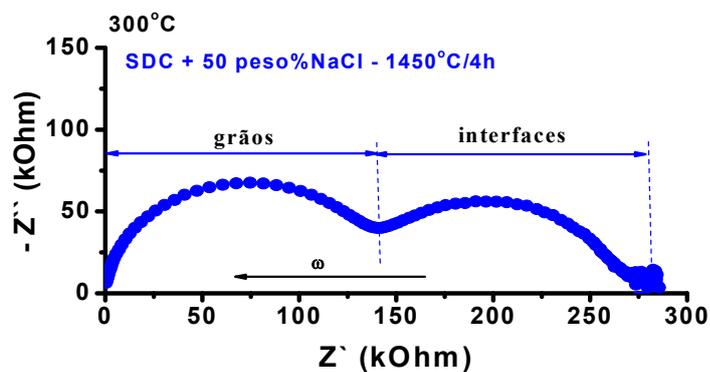


Figura 7: Diagrama de impedância medido a 300 °C na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz em cerâmica porosa de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As medidas de resistência elétrica por espectroscopia de impedância, feitas de ~ 200 °C a ~ 600 °C, evidenciam o comportamento termicamente ativado, tipo

Arrhenius,<sup>(5)</sup> como apresentado na Figura 8.

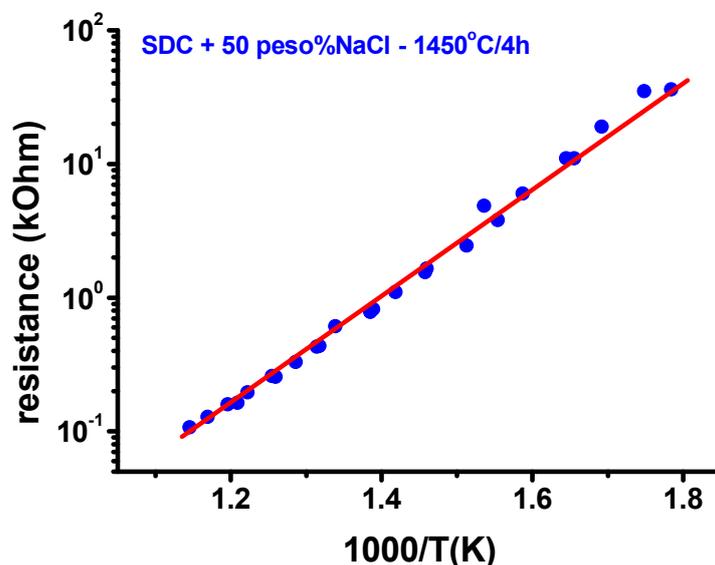


Figura 8: Gráfico de Arrhenius da resistência elétrica total de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosa por adição e remoção térmica de NaCl.

### Conclusões

Cerâmicas porosas de CeO<sub>2</sub>:20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SDC) foram obtidas por meio da incorporação de cloreto de sódio e sua remoção por tratamento térmico. A formação de poros foi verificada por meio de observação em microscópio eletrônico de varredura. Medidas de espectroscopia de impedância mostraram o aumento da resistência elétrica em SDC porosa relativamente à SDC densa, sem adição de formador de poro. O comportamento da resistência elétrica total em função da temperatura é do tipo Arrhenius, os poros provavelmente atuando como bloqueadores do transporte de íons nas amostras porosas de SDC.

### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, Programa Ciência sem Fronteiras Projeto 401174/2012-3, que possibilitou a vinda do Prof. F. M. B. Marques e à FAPESP (Proc. 2013/07296-2).

### REFERÊNCIAS

- (1) CARVALHO, S. G. M. Inclusão e remoção térmica de NaCl, KI e grafite para obtenção de cerâmicas porosas de zircônia estabilizada com ítria. 2013, 65p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
- (2) STEELE, B. C. H., HEINZEL, A., Materials for fuel cell technologies, Nature 414 (2001) 345.
- (3) WANG, X., MA, Y., LI, S., MUHAMED, M., SDC/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposite: New freeze drying based synthesis and application as electrolyte in low-temperature solid oxide fuel cells. Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 1938.
- (4) KROGER, F. A., VINK, H. J., Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, Solid State Phys. 3 (1956) 307.
- (5) MacDONALD J. R., BARSOUKOV, E., Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition, (2005) 616 p.

## **INCLUSION AND THERMAL REMOVAL OF NaCl FOR PREPARING POROUS SAMARIA-DOPED CERIA CERAMICS**

### ABSTRACT

*Inorganic compound materials based on ion conducting ceramics and molten alkaline carbonates are promising electrolytes for fuel cells operational in medium range temperatures (450-600 °C) and selective membranes for CO<sub>2</sub> separation. These membranes work based on the transportation of oxide ions alongside carbonates, which move in counterflow, resulting in transportation of CO<sub>2</sub>. Ceramic membranes based on samaria-doped ceria and a mixture of lithium and potassium carbonates are important to the fabrication of such devices. One of the preparation techniques of these compounds is to obtain the porous ionic conductor and perform the impregnation by molten carbonates under dynamic vacuum. In this work, varying amounts of NaCl were mixed with samaria-doped ceria (CeO<sub>2</sub>: 20 mol% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for compaction and thermal treatment at 800 °C for melting NaCl and at 1450 °C for removal of NaCl and sintering of the porous samaria-doped ceria. Elimination of NaCl*

*was evaluated through thermogravimetric analysis. The sintered compounds were analyzed through the use of impedance spectroscopy in the frequency range of 5 Hz – 13 MHz and temperature range of 300 – 600 °C, in order to evaluate the behaviour of intergranular resistivity at various porosities. The surfaces of the compacts were observed in a scanning electron microscope. Results show the possibility of preparing porous samples with high skeletal density, therefore having adequate mechanical resistance, for impregnation of a eutectic mixture of lithium and potassium carbonates under dynamic vacuum, in order to produce ceramic membranes for selective CO<sub>2</sub> separation.*

Key-words: ceramic membranes, porous ceramics, samaria-doped ceria.