

EFEITOS DO PROCESSAMENTO E DO TEOR DE FORMADOR DE POROS NA MICROESTRUTURA DE CERMETS Ni-CGO

A. J. M. de Araujo^a, A. R. O. de Sousa^b, L. F. A. Campos^{a,b}
F. J. A. Loureiro^c, D. P. Fagg^c, D. A. Macedo^{a,b}

^a Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFPB, 58051-900 João Pessoa, Brasil

^b Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB, 58051-900 João Pessoa, Brasil

^c Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

allanjp1993@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho aborda síntese, processamento e caracterização de cermets níquel-céria dopada com gadolínia (Ni-CGO) como potenciais materiais de anodo para células a combustível de óxido sólido (SOFC). Os materiais particulados foram obtidos por um método de síntese em uma etapa e caracterizados por análise térmica e difratometria de raios X. O processamento cerâmico de amostras contendo de 30 a 70% em massa de NiO foi realizado seguindo dois planejamentos fatoriais. Além do teor de NiO, o teor de material formador de poros (ácido cítrico, usado nas proporções de 0%, 7,5% e 15% em massa) e a temperatura de sinterização (1300, 1350 e 1400 °C) também foram investigados. As porosidades abertas de compósitos NiO-CGO e cermets Ni-CGO (obtidos via redução em atmosfera de H₂ a 800 °C/1h) foram modeladas em função dos fatores (teor de NiO, teor de ácido cítrico e temperatura de sinterização) e interações de fatores.

Palavras-chave: *Síntese em uma etapa, Ni-CGO, microestrutura, formador de poros, planejamento fatorial.*

INTRODUÇÃO

Compósitos cerâmica-metal (cermets) à base de zircônia ou céria e uma fase metálica estão entre os materiais mais estudados para anodos de células a combustível de óxido sólido. Nestes materiais, a incorporação de formadores de poro que se decompõem durante a etapa de sinterização tem sido uma maneira eficaz de criar microestruturas com porosidade controlada (tipicamente entre 20 e 40%) a fim de permitir o transporte do combustível até as regiões de tripla fase (onde a reação eletroquímica ocorre) e a saída dos produtos de reação [1-3]. Ácido cítrico, farinha, amido de arroz e grafite são alguns dos materiais formadores de poros que já foram estudados durante o processamento de cermets à base de níquel

e fases cerâmicas à base de zircônia e céria dopada com terras raras [4-8]. Embora esses exemplos de formadores de poros tenham sido utilizados para produzir diferentes microestruturas de anodo, há pouca informação sobre a influência do teor de formador de poros sobre a microestrutura de compósitos NiO-CGO e cermets Ni-CGO obtidos por rotas químicas como o método de síntese em uma etapa desenvolvido por nosso grupo de pesquisa [9-11].

No presente trabalho, nós usamos a metodologia de planejamento fatorial para estudar os efeitos do teor de ácido cítrico (formador de poros), teor de NiO e do processamento (condições de sinterização) na porosidade aberta de compósitos NiO-CGO e cermets Ni-CGO obtidos por um método de síntese em uma etapa. As propriedades elétricas de um compósito selecionado (porosidade controlada) foram avaliadas por espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de NiO-CGO foram obtidos a partir da mistura das resinas poliméricas precursoras das fases NiO e CGO através do método dos precursores poliméricos. Um único tratamento térmico em baixas temperaturas permite obter um pó precursor do nanocompósito. O mesmo procedimento experimental foi usado para obter pós com diferentes teores de NiO.

Os efeitos de um material formador de poros (ácido cítrico), teor de NiO e temperatura de sinterização sobre a porosidade aberta de compósitos NiO-CGO foram avaliados seguindo um planejamento fatorial do tipo 2^3 , com ponto central e uma réplica, realizado em duas etapas. O planejamento foi realizado através das etapas 1 (30 a 50% de NiO) e 2 (50 a 70% de NiO), respectivamente. O software Statistica foi utilizado para a construção da matriz de planejamento e para a análise dos dados via metodologia de superfície de resposta.

Os pós contendo entre 30 e 70% em massa de NiO foram misturados (em almofariz de ágata) com diferentes teores de ácido cítrico (0; 7,5 e 15% em massa). As misturas resultantes (NiO-CGO + ácido cítrico) foram compactadas por prensagem uniaxial a 62 MPa e sinterizadas em ar a 1300, 1350 e 1400 °C por 4 h.

Para a obtenção de cermets Ni-CGO, os compósitos NiO-CGO foram submetidos a uma etapa de tratamento térmico para redução do NiO a Ni metálico.

O procedimento de redução foi realizado em atmosfera de hidrogênio (fluxo de 20 mL/s) à temperatura de 800 °C por 1 h.

A porosidade aparente (PA) dos compósitos (NiO-CGO) e cermets (Ni-CGO) foi avaliada usando o método de Arquimedes. As medidas de massa foram realizadas à temperatura ambiente, usando água como fluido de imersão. A caracterização morfológica de amostras selecionadas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em um microscópio da FEI, modelo QUANTA 450 FEG. A caracterização elétrica de um compósito NiO-CGO foi realizada por espectroscopia de impedância, em ar, entre 100 e 650 °C, usando um analisador de impedância Hewlett Packard 4284A. A faixa de frequência utilizada foi entre 0,01 Hz e 1 MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos em replicatas foi possível gerar as equações de regressão linear para a etapa 1 (Equações A e C), antes e após a redução, respectivamente, e para etapa 2 (Equações B e D), antes e após a redução, respectivamente, descodificadas, com significância estatística ao nível de 95% de confiança.

$$PA = 159,78_{(\pm 27,43)} - 0,25_{(\pm 0,40)} B - 0,09_{(\pm 0,02)} T + 0,02_{(\pm 0,01)} AB \quad (A)$$

$$PA = 170,14_{(\pm 29,20)} + 0,87_{(\pm 0,10)} A + 1,04_{(\pm 0,14)} B - 0,14_{(\pm 0,02)} T \quad (B)$$

$$PA = 182,49_{(\pm 28,23)} - 0,77_{(\pm 0,41)} B - 0,10_{(\pm 0,02)} T + 0,03_{(\pm 0,01)} AB \quad (C)$$

$$PA = 191,88_{(\pm 32,96)} + 0,73_{(\pm 0,12)} A + 1,12_{(\pm 0,16)} B - 0,14_{(\pm 0,02)} T \quad (D)$$

Onde PA – Porosidade aparente (%); A – Teor de óxido de níquel (%); B – Teor de ácido cítrico (%) e T – Temperatura de sinterização (°C).

É importante mencionar que as Equações A e C são válidas para estimar valores de porosidade aparente apenas em amostras contendo teores mássicos de ácido cítrico entre 0 e 15%, teores de NiO entre 30 e 50% e ainda sinterizadas entre 1300 e 1400 °C por 4 h.

As Equações B e D são válidas para estimar valores de porosidade aparente apenas em amostras contendo teores de NiO entre 50 e 70%, além de quantidades

de ácido cítrico e temperaturas de sinterização similares às usadas para modelar a Equação A e C.

Como os dados de PA foram obtidos em replicatas foi possível avaliar a adequação do modelo fazendo testes para falta de ajuste. Diante desses resultados o modelo ajustado pode ser considerado estatisticamente significativo em todas as etapas e preditivo apenas para etapa 2 (50-70% de NiO).

As Figuras 1 a 4 apresentam as curvas de nível, referentes à projeção das superfícies de resposta, calculadas para os valores de PA nas etapas 1 e 2, respectivamente, para compósitos NiO-CGO (Figs. 1 e 2) e cermets Ni-CGO (Figs. 3 e 4). Nestas Figuras visualiza-se a influência individual de cada parâmetro sobre a propriedade analisada.

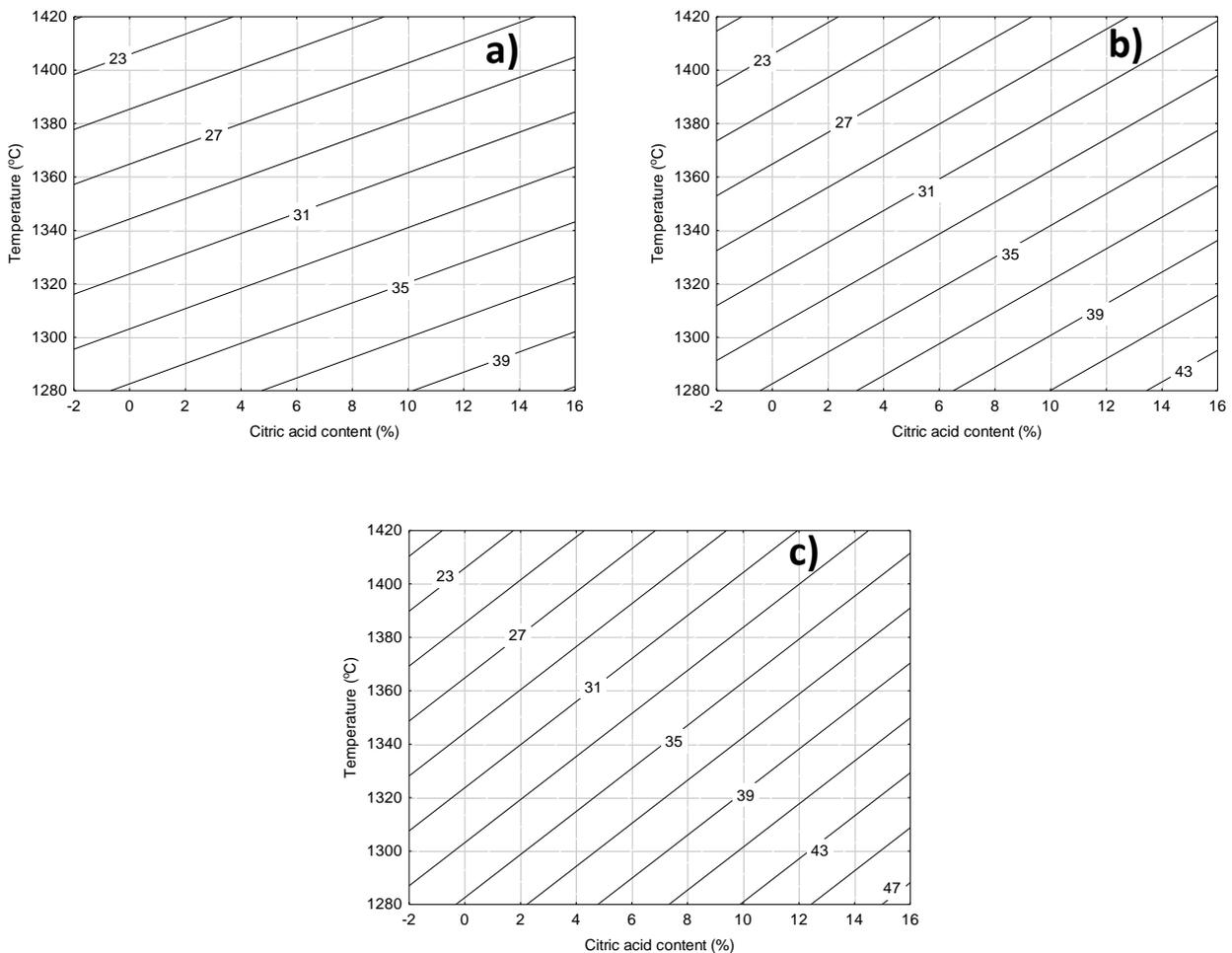


Fig. 1. Curvas de nível obtidas na etapa 1 para PA antes da redução, a partir do modelo linear, em função dos fatores temperatura e teor de ácido cítrico, para um valor fixo de teor de óxido de níquel de a) 30%, b) 40% e c) 50%.

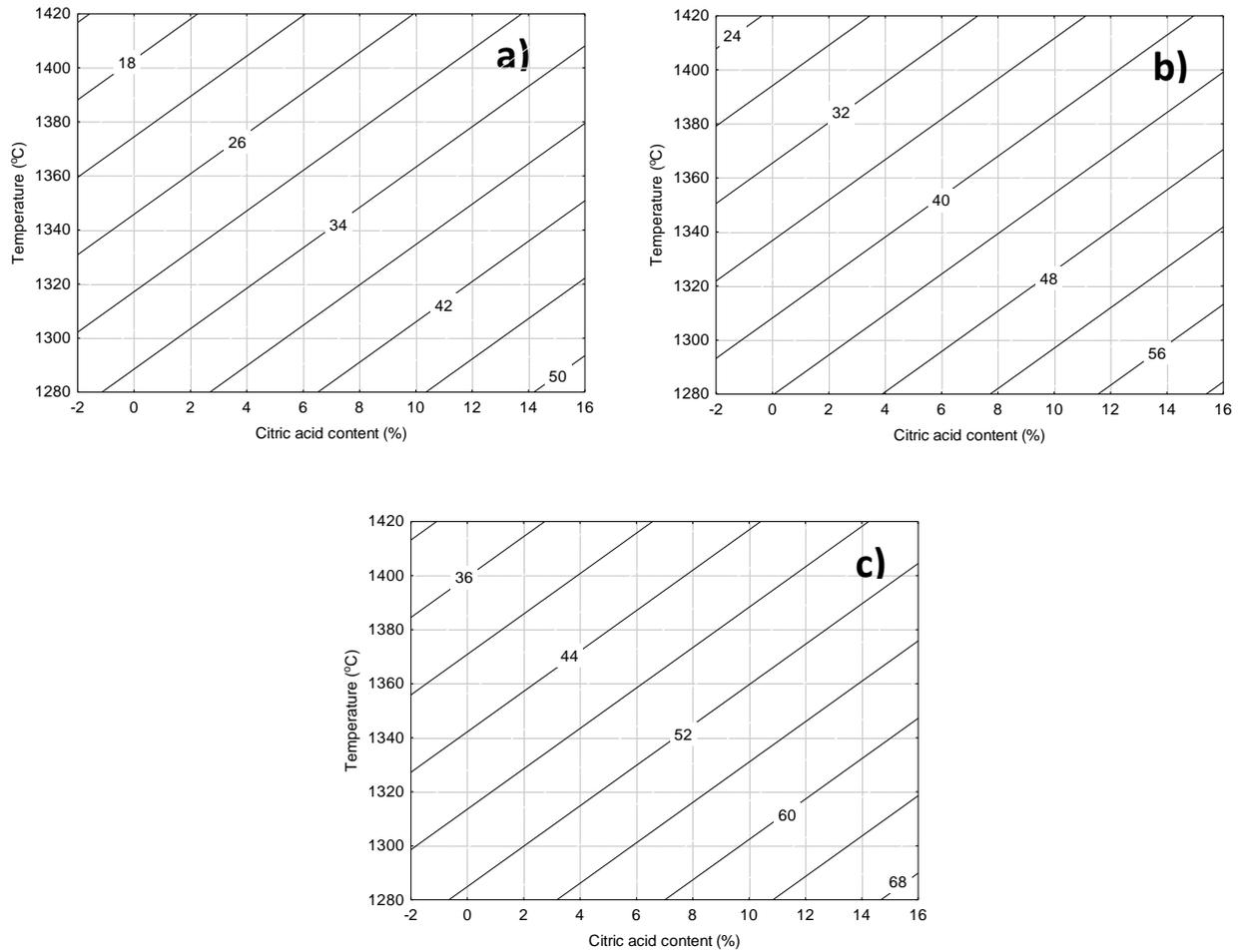


Fig. 21. Curvas de nível obtidas na etapa 2 para PA antes da redução, a partir do modelo linear, em função dos fatores temperatura e teor de ácido cítrico, para um valor fixo de teor de óxido de níquel de a) 50%, b) 60% e c) 70%.

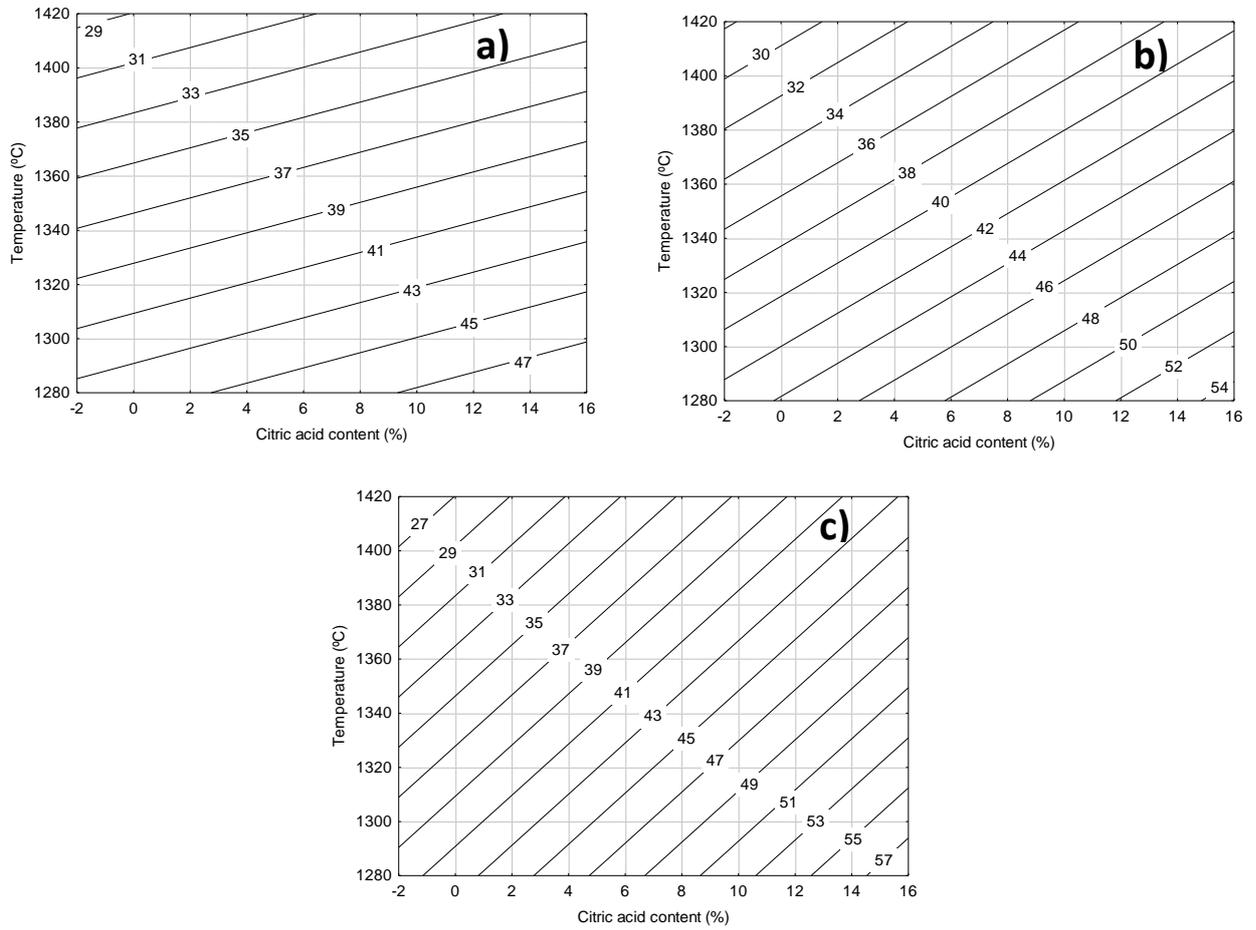


Fig. 3. Curvas de nível obtidas na etapa 1 para PA após a redução, a partir do modelo linear, em função dos fatores temperatura e teor de ácido cítrico, para um valor fixo de teor de óxido de níquel de a) 30%, b) 40% e c) 50%.

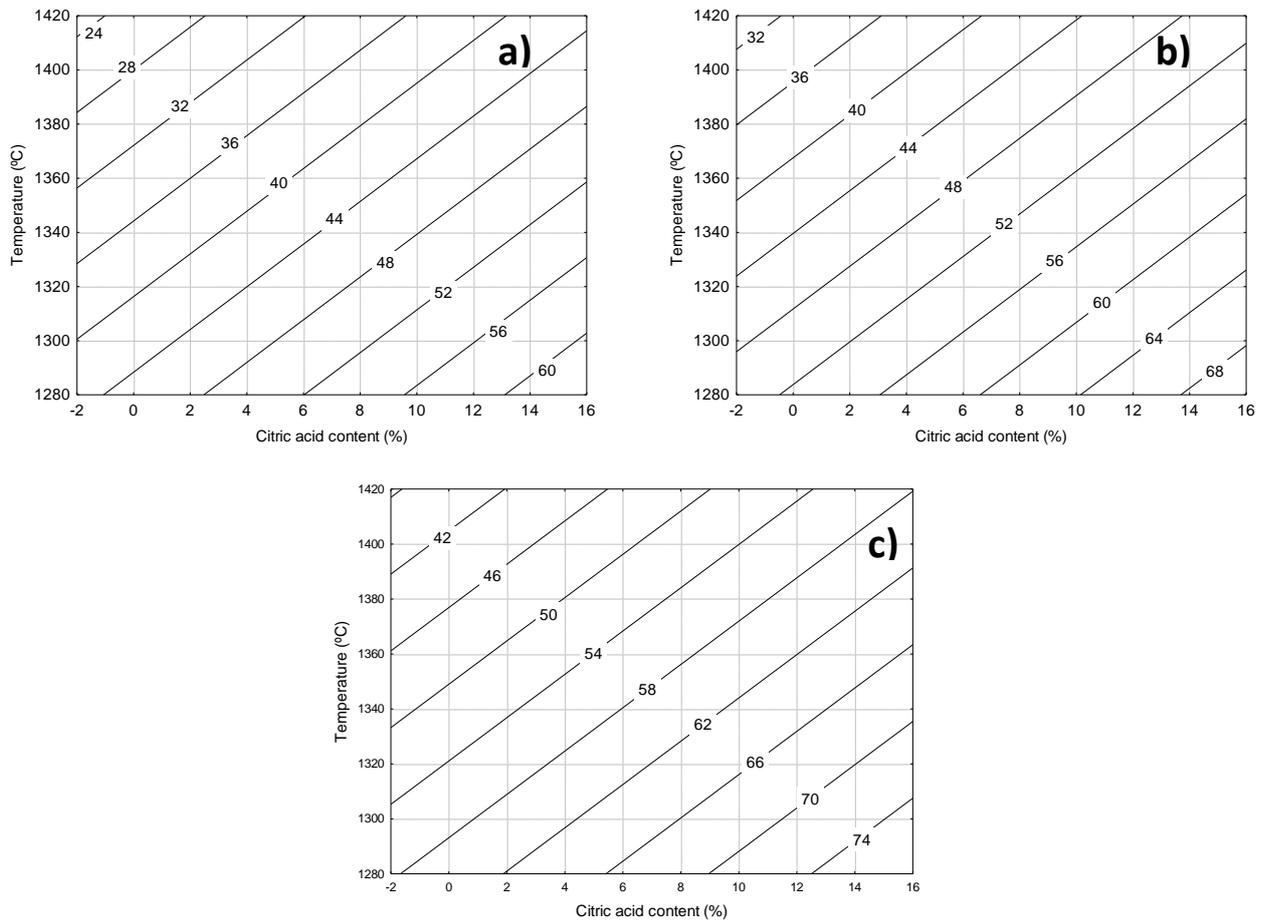


Fig. 4. Curvas de nível obtidas na etapa 2 para PA após a redução, a partir do modelo linear, em função dos fatores temperatura e teor de ácido cítrico, para um valor fixo de teor de óxido de níquel de a) 50, b) 60 e c) 70%.

Analisando as figuras observa-se que independente do teor de NiO para os compósitos ou cermets, amostras porosas podem ser obtidas aumentando o teor de ácido cítrico (formador de poros) e/ou diminuindo a temperatura de sinterização, um comportamento natural para a maioria das cerâmicas. A uma dada temperatura de sinterização e teor de ácido cítrico, verifica-se que adições de NiO proporcionam aumento de porosidade, um comportamento esperado tendo em vista a menor sinterabilidade do NiO em comparação à céria-gadolínia.

Os compósitos NiO-CGO preparados neste trabalho são precursores dos cermets Ni-CGO, obtidos após redução do NiO em atmosfera de hidrogênio. É particularmente importante para aplicações como anodos de células a combustível de óxido sólido, que a porosidade de cermets Ni-CGO não atinja níveis muito elevados (> 50%) a fim de evitar efeitos deletérios sobre a resistência mecânica e a condutividade elétrica. Considerado 20 a 40% como sendo a faixa de porosidade adequada para os processos de difusão (transporte de reagentes e produtos) e transferência de carga (transporte de íons e elétrons) no anodo, e sabendo que o

processo de redução do NiO a Ni metálico proporciona um incremento de porosidade de aproximadamente 10%, acredita-se que os compósitos com até 30% de porosidade aberta sejam fortes candidatos para a preparação de cermets Ni-CGO com potencial aplicação como anodos de células a combustível de óxido sólido. Com isto em mente, observa-se que os compósitos contendo 60 ou 70% em massa de NiO, para quaisquer dos teores de ácido cítrico e condições de sinterização adotadas neste trabalho, diminuem a possibilidade de utilização desses materiais como anodos de células a combustível de óxido sólido. Com base nas curvas de nível apresentadas é possível afirmar que os pós sintetizados pela rota química de síntese em uma etapa usada neste trabalho proporcionam flexibilidade de processamento, permitindo a consolidação mecânica de cermets com larga faixa de porosidade (entre 24 e 59%), sem o uso de agentes formadores de poros e sob condições de sinterização pré-definidas.

A Fig. 5 apresenta as superfícies de fratura de cermets Ni-CGO derivados de compósitos NiO-CGO previamente sinterizados a 1300 °C e contendo o maior percentual de formador de poros (15% de ácido cítrico). Como pode ser observado, o percentual de NiO tem um efeito marcante na porosidade. O aumento do teor de NiO afeta a densificação dos cermets Ni-CGO e contribui para uma maior liberação de oxigênio após tratamento térmico em atmosfera redutora. Isto explica porque os cermets contendo 50 e 70% de NiO têm 50 e 67% de porosidade, respectivamente, em bom acordo com observado nas Figuras 5b e 5c. Para teores de NiO tão elevados quanto 70% não há boa conectividade entre as (nano)partículas de CGO, por esta razão muitas delas estão recobrando a superfície de grãos de Ni com dimensões superiores a 10 microns.

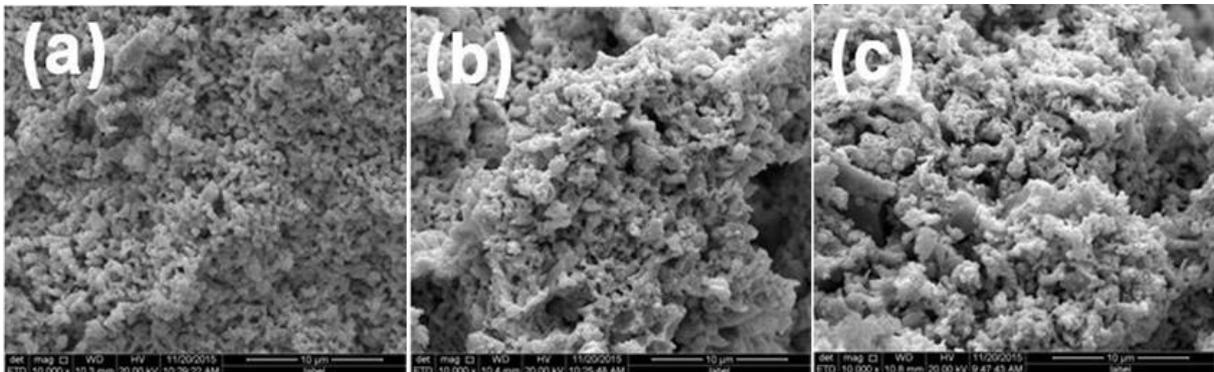


Fig. 5. Micrografias a partir do MEV das superfícies de fratura de cermets Ni-CGO sinterizados a 1300°C, com 15% em massa de formador de poros (ácido cítrico) e teor de NiO de: (a) 30%, (b) 50% e (c) 70%.

A Figura 6 apresenta as microestruturas de cermets Ni-CGO com as menores porosidades medidas: amostras previamente sinterizados a 1400 °C e livres de formador de poros. A evolução da porosidade com o aumento do teor de NiO é claramente observada nas imagens. Quanto maior o teor de NiO menor é a densificação dos compósitos NiO-CGO e maior a liberação de oxigênio no decorrer do processo de redução. Com isso observa-se que embora a amostra com 70% de NiO (40% de porosidade) seja mais porosa que a amostra com 50% de NiO (24% de porosidade), ambas estão aptas para uso como anodo de células a combustível de óxido sólido (porosidade desejável é entre 20 e 40%).

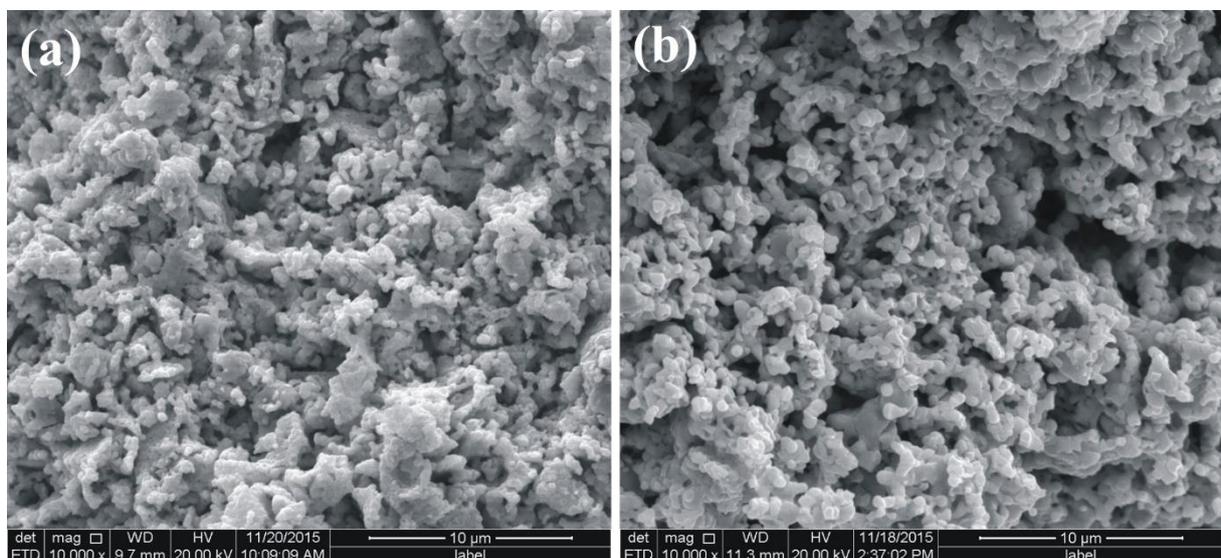


Fig. 6. Micrografias a partir do MEV das superfícies de fratura de cermets Ni-CGO sinterizados a 1400 °C, sem formador de poros e com (a) 50% e (b) 70% de NiO.

A caracterização elétrica do compósito NiO-CGO contendo 50% de NiO, sinterizado a 1400 °C e livre de formador de poros (porosidade aberta de 22%) foi realizada por espectroscopia de impedância, em atmosfera de ar entre 100 e 650 °C.

A Fig. 7 compara os gráficos de Arrhenius das condutividades totais do compósito contendo 50% de NiO e de uma amostra de CGO obtida pelo método Pechini e sinterizada a 1550 °C por 3 h. Em se tratando de um condutor misto (iônico + eletrônico) com elevado teor de NiO (condutor eletrônico), a condutividade total do compósito deveria ser superior à do CGO (condutor iônico). Contudo, a porosidade relativamente elevada do compósito, contribuindo para a existência de poucos contatos NiO-NiO e CGO-CGO, afeta as propriedades elétricas em alta (dominada pela fase CGO) e baixa (dominada pelo NiO) temperaturas. Os gráficos

de Arrhenius apresentam linhas retas para ambas as amostras, sugerindo a existência de um único mecanismo de condução no intervalo de temperatura entre 100 e 650 °C. A energia de ativação para a condução no compósito é próxima à do CGO, indicando que esta fase domina a condutividade total no compósito NiO-CGO.

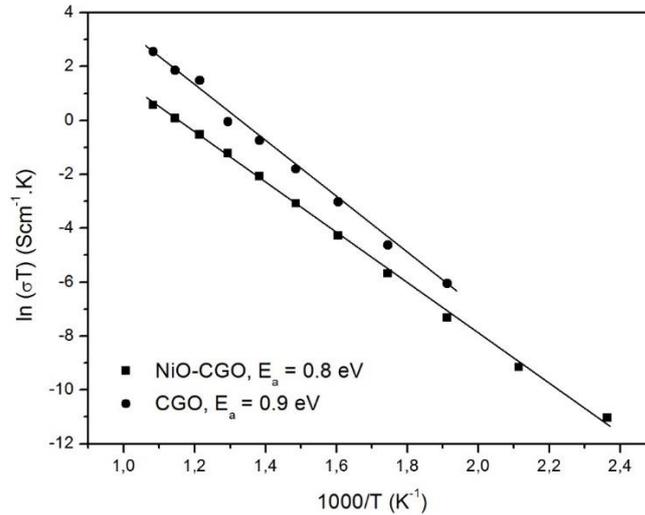


Fig. 7. Gráficos de Arrhenius para CGO e para o compósito NiO-CGO (50% de NiO, sem formador de poros e sinterizado a 1400 °C).

CONCLUSÕES

Pós de NiO-CGO com uma larga faixa de variação do teor de NiO (% em massa) foram satisfatoriamente obtidos por um método de síntese em uma etapa. A porosidade aparente das amostras sinterizadas (NiO-CGO) e reduzidas (Ni-CGO) foram modeladas (usando planejamento fatorial) em função do teor de NiO, ácido cítrico (formador de poros) e temperatura de sinterização. Os resultados indicaram que os três fatores utilizados no planejamento tiveram grande influência na porosidade das amostras NiO/Ni-CGO. Para amostras contendo acima de 50%, em massa, de NiO, para todas as faixas de ácido cítrico e temperatura de sinterização estudadas, a porosidade aparente das amostras de Ni-CGO excederam os valores ideais (aproximadamente 30% de porosidade aparente). As amostras com teores de até 50%, em massa, de NiO foram as que apresentaram os melhores resultados em termos de porosidade aparente para serem utilizados como materiais de anodos em SOFCs.

Os gráficos de Arrhenius das condutividades totais indicaram que a energia de ativação para a condução no compósito é próxima à do CGO, indicando que esta fase domina a condutividade total no compósito NiO-CGO.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PPECM-UFPB, CNPq (Brasil) e FCT PTDC/CTM-ENE/6319/2014 (Portugal) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] S. P. Jiang, S. H. Chan, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J Mater Sci* 39 (2004) 4405 – 4439.
- [2] X. C. Song, J. Lu, T. S. Zhang, J. Ma, Sintering behavior and mechanisms of NiO-doped 8 mol % yttria stabilized zirconia, *J Eur Ceram Soc* 31 (2011) 2621 – 2627.
- [3] T. Talebi, M. H. Sarrafi, M. Haji, B. Raissi, A. Maghsoudipour, Investigation on microstructure of NiO-YSZ composite and Ni-YSZ cermet for SOFCs, *Int J Hydrog Energy* 35 (2010) 9440 – 9447.
- [4] J. H. Lee, H. Moon, H. W. Lee, W. J. Kim, J. D. Kim, K. H. Yoon, Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet, *Solid State Ionics* 148 (2002) 15 – 26.
- [5] A. Sanson, P. Pinasco, E. Roncari, Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs, *J Eur Ceram Soc* 28 (2008) 1221 – 1226.
- [6] E. Arico, F. Tabuti, F. C. Fonseca, D. Z. de Florio, A. S. Ferlauto, Carbothermal reduction of the YSZ-NiO solid oxide fuel cell anode precursor by carbon-based materials, *J Therm Anal Calorim* 97 (2009) 157 – 161.
- [7] J. J. Haslam, A. Q. Pham, B. W. Chung, J. F. Dicarolo, R. S. Glass, Effects of the use of pore formers on performance of an anode supported solid oxide fuel cell, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 513 – 518.
- [8] Y. Li, Z. Y. Fu, B. L. Su, Hierarchically structured porous materials for energy conversion and storage, *Adv Funct Mater* 22 (2012) 4634 – 4667.
- [9] B. Cela, D. A. de Macedo, G. L. de Souza, A. E. Martinelli, R. M. do Nascimento, C. A. Paskocimas, NiO–CGO in situ nanocomposite attainment: one step synthesis, *J Power Sources* 196 (2011) 2539 – 2544.

[10] D. A. Macedo, G. L. Souza, B. Cela, C. A. Paskocimas, A. E. Martinelli, F. M. L. Figueiredo, F. M. B. Marques, R.M. Nascimento, A versatile route for the preparation of Ni-CGO cermets from nanocomposite powders, *Ceram Int* 39 (2013) 4321 – 4328.

[11] D. A. Macedo, F. M. L. Figueiredo, C. A. Paskocimas, A. E. Martinelli, R.M. Nascimento, F. M. B. Marques, Ni-CGO cermet anodes from nanocomposite powders: microstructural and electrochemical assessment, *Ceram Int* 40 (2014) 13105 – 13113.

PREPARATION OF ONE-STEP NiO/Ni-CGO COMPOSITES USING FACTORIAL DESIGN

ABSTRACT

This work deals with the synthesis, processing and characterization of NiO/Ni-CGO composite materials as potential solid oxide fuel cell (SOFC) anodes. The particulate materials were obtained by a one-step synthesis method and characterized by thermal analysis (prior to calcination) and X-ray diffraction (calcined powder). The ceramic processing of samples containing from 30 to 70 wt.% NiO was carried out by factorial design. Besides the NiO content controlled during the chemical synthesis, the impacts of the pore-former content (citric acid, used in proportions of 0, 7.5 and 15 wt.%) and the sintering temperature (1300, 1350 and 1400 °C) were also investigated. The open porosity of NiO-CGO composites and reduced Ni-CGO cermets was modeled as a function of factors (NiO content, citric acid content and sintering temperature) and interaction of factors.

Keywords: *One step synthesis, Ni-CGO, microstructure, pore forming, factorial design.*