

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICA-METAL DE NÍQUEL E ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM GADOLÍNIO

M.L.A. da Silva^{1,2*}, M.C.R.S. Varela².

¹Universidade Salvador – Escola de Engenharia, Arquitetura e TI

² Universidade Federal da Bahia

[*maria.andrade@pro.unifacs.br](mailto:maria.andrade@pro.unifacs.br)

RESUMO

Compósitos de níquel e óxido de cério dopados são materiais anódicos usados em SOFC. Nesse trabalho foi avaliado o efeito da presença de gadolínio nas propriedades dos compósitos de níquel e céria. Os suportes foram sintetizados pelo método sol-gel. A impregnação com o nitrato de níquel foi feita de modo seqüencial, seguida de calcinação. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, medida de área superficial específica, redução a temperatura programada e espectroscopia Raman. A presença do gadolínio conservou a estrutura fluorita do óxido de cério, não influenciando também de forma significativa na área superficial específica do suporte. Por outro lado, observou-se uma diminuição da área nos catalisadores, que pode estar atribuído a sinterização do níquel. Além disso, adição de gadolínio favoreceu a formação de vacâncias intrínsecas e extrínsecas na céria, o que leva a um aumento da condutividade iônica do sólido, propriedade desejável para um catalisador anódico da SOFC.

Palavras chaves: cermet, óxido de cério, SOFC, compósito

INTRODUÇÃO

As células a combustível se destacam, no cenário atual, como dispositivos para geração de energia devido a sua alta eficiência na conversão de energia e redução no impacto ambiental. As células a combustível de óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cell*) têm recebido muita atenção devido a sua elevada eficiência na conversão direta da energia química em eletricidade, além da flexibilidade de combustível. A SOFC pode operar com hidrogênio ou

diretamente com combustíveis, tais como o álcool e hidrocarbonetos sem reforma externa ^(1,2). Os catalisadores que atuam no eletrodo anódico da SOFC devem apresentar algumas propriedades peculiares, tais como atividade eletrocatalítica para oxidação do combustível; condutividade eletrônica e iônica; porosidade adequada; estabilidade em condições de redução em temperatura elevada; compatibilidade química com o eletrólito, além da resistência a envenenamento com enxofre e formação de carbono ^(3,4). Dessa forma, é essencial selecionar apropriadamente os componentes e a estrutura do eletrodo do combustível.

Dentre os materiais estudados, a céria dopada com metais terras raras constitui um material promissor, devido a elevada condutividade iônica do sólido. A dopagem de céria com teor de gadolínio inferior a 30 % em mol garante a formação da solução sólida entre os óxidos, sem a segregação de uma segunda fase. Os materiais baseados em cério são de grande interesse para uso em ânodos de SOFC, devido à alta concentração de vacâncias de oxigênio e sua mobilidade, no condutor misto de cério dopado ⁽⁵⁾. Além disso, o uso da céria desfavorece o depósito de carbono no catalisador, devido a sua capacidade de estocar e liberar oxigênio, além de proporcionar uma forte interação entre o metal e o suporte, que influencia a ação catalítica ⁽⁵⁻⁷⁾. A introdução do níquel em uma matriz de cério dopado pode ser uma maneira de promover condutividade eletrônica suficiente para prevenir perdas elétricas, além de atuar como um material catalítico na ruptura da molécula do metano ⁽⁷⁾.

Os compósitos cerâmica-metal (cermet) de níquel e óxido de cério dopados com metais terras raras são materiais anódicos usados nas SOFCs. Entretanto, não existe ainda um estudo sistemático sobre o efeito do teor do gadolínio sobre as propriedades físico-química desses materiais. Neste trabalho, foram preparados catalisadores de níquel (30% p/p) suportado em céria contendo gadolínio (10 e 20 % mol/mol) visando a obter materiais com propriedades físico-químicas adequadas ao seu uso como ânodo em uma SOFC.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os suportes foram preparados a partir da hidrólise do nitrato de cério (III), $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, com hidróxido de amônio. A temperatura da solução durante a precipitação foi mantida em $60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. O gel formado foi mantido sob agitação, na mesma temperatura, durante 4 h. O pH final da solução foi ajustado para 10. Os suportes de cério dopado com gadolínio (10 e 20 % mol de Gd) foram obtidos seguindo o mesmo procedimento descrito. Os precursores dos suportes obtidos foram secos em estufa por 12 h, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e, posteriormente, calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h sob fluxo de ar sintético ($100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), previamente aquecido a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Os óxidos obtidos foram impregnados com soluções de nitrato de níquel (30 % m), usando um volume de solução de $1,5 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ de suporte. O sistema foi mantido sob agitação durante 6 h, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. O material foi seco em estufa por 12 h, $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, as amostras foram calcinadas a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 h, sob fluxo de ar sintético ($100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Foram obtidos catalisadores contendo 30% em níquel suportado em céria pura (30C) e dopada com 10% (30CG10) e 20% de gadolínio (30CG20).

Os materiais obtidos foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Difração de Raios-X, Medida de Área Superficial Específica, Redução a Temperatura Programada e Espectroscopia Raman.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros do infravermelho do óxido de cério puro e dopado com gadolínio estão apresentados na Figura 1. O perfil do espectro dos sólidos contendo níquel foi bastante similar. Todos os espectros apresentaram bandas associadas à presença de espécies carbonato, mais especificamente referentes à espécie carbonato monodentado ($1049, 1059, 1380, 1516 \text{ cm}^{-1}$)⁽⁸⁾. As espécies carbonato podem ser provenientes da adsorção do dióxido de carbono pelos óxidos que apresentam propriedades superficiais básicas, como o óxido de cério⁽⁹⁾. Esta substância age como um ácido de Lewis, reagindo com íons O^{2-} superficiais, formando espécies carbonato mono ou bidentados, ou com grupos hidroxila básicos superficiais, formando espécies bicarbonato. Além de interagir com os centros $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, formando espécies carboxilato. Além dessas bandas características de carbonato monodentado, as amostras

apresentaram uma banda em 1380 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de grupos NO_3^- ⁽¹⁰⁾. Isto indica que os íons nitratos, provenientes dos materiais de partida, não foram completamente removidos, durante a lavagem dos precipitados na etapa de preparação ou, durante a calcinação, como observado em outros trabalhos ^(11, 12).

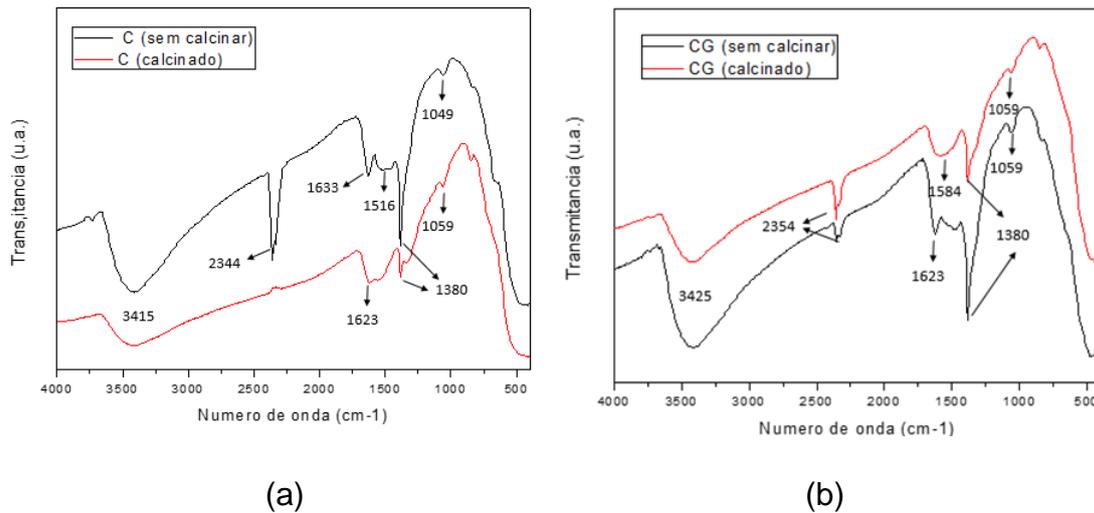


Figura 1. Espectros do infravermelho do óxido de cério (a) e óxido de cério com gadolínio (b)

Entretanto, essa banda também pode ser associada à presença de carbonatos monodentados ⁽⁹⁾. Outra banda, em $1620\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$, comum nos espectros de todas as amostras, foi associada à vibração angular de moléculas de água adsorvida nos sólidos ⁽¹¹⁾. Além disso, os espectros mostraram uma banda larga em números de onda superiores a 3000 cm^{-1} , característica da vibração de grupos hidroxila, provavelmente de moléculas de água adsorvidas nos sólidos, ou de grupos hidroxila superficiais ⁽¹²⁾.

As áreas superficiais específicas e volume de poros dos sólidos são mostradas na Tabela 1. A adição de gadolínio não alterou a área superficial dos sólidos, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental das medidas ⁽⁷⁾.

Tabela 1. Área superficial específica dos suportes e dos compósitos.

| Amostra | Área ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|---------|---|
| C | 60 |
| CG10 | 63 |
| CG20 | 58 |
| 30C | 35 |
| 30CG10 | 45 |
| 30CG20 | 44 |

O volume de poros também não apresentou variação significativa. No entanto, a adição de níquel proporcionou uma diminuição desses valores. Isso pode ser explicado devido às transformações que ocorrem no compósito durante o processo de calcinação, que pode levar a sinterização das partículas de níquel e conseqüente diminuição da área. Por outro lado, pode-se observar que, entre os catalisadores, aquele com ausência de gadolínio foi mais propício a sinterização e conseqüente diminuição da área.

Pelos difratogramas de raios X dos materiais, foi identificada a fase cúbica do óxido de cério, em todos os casos, conforme mostra a Figura 2.

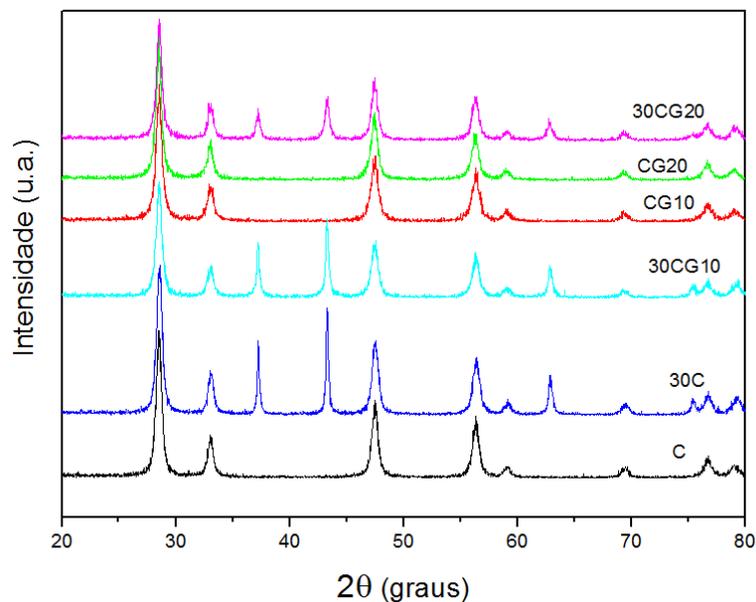


Figura 2. Difratogramas de raios X dos suportes e dos compósitos.

Com a dopagem com o gadolínio, a estrutura fluorita do óxido de cério foi conservada, sugerindo a formação da solução sólida entre os óxidos em concordância com outros trabalhos. Isto pode ser atribuído ao raio iônico do gadolínio (0,938 Å), que é próximo do raio iônico do cério (0,87 Å), permitindo a formação da solução sólida entre os óxidos ⁽⁷⁾. Nos padrões de DRX dos cermets, foram identificados picos referentes ao óxido de cério e óxido de níquel (NiO), sugerindo que não houve formação de solução sólida entre o óxido de níquel e o óxido de cério. Não foram observadas diferenças entre as distâncias interplanares dos sólidos antes e após a incorporação do níquel ^(7, 13, 14).

A Figura 3 mostra os perfis de redução à temperatura programada das amostras. O evento, com máximo em 533 °C, presente nos perfis de TPR dos suportes, está relacionado ao consumo de espécies oxigênio (O²⁻ e/ou O⁻) adsorvidas no sólido, com a subsequente formação de óxidos não-estequiométricos (Ce_yO_x). Esse pico de redução pode estar associado também à redução de espécies Ce⁴⁺ a espécies Ce³⁺ na superfície da céria ⁽⁷⁾. De acordo com a literatura ^(7, 15, 16), acima de 600 °C, as espécies Ce⁴⁺ são reduzidas a espécies Ce³⁺, no óxido de cério, levando à formação de vacâncias de oxigênio e aumentando a sua difusão no material.

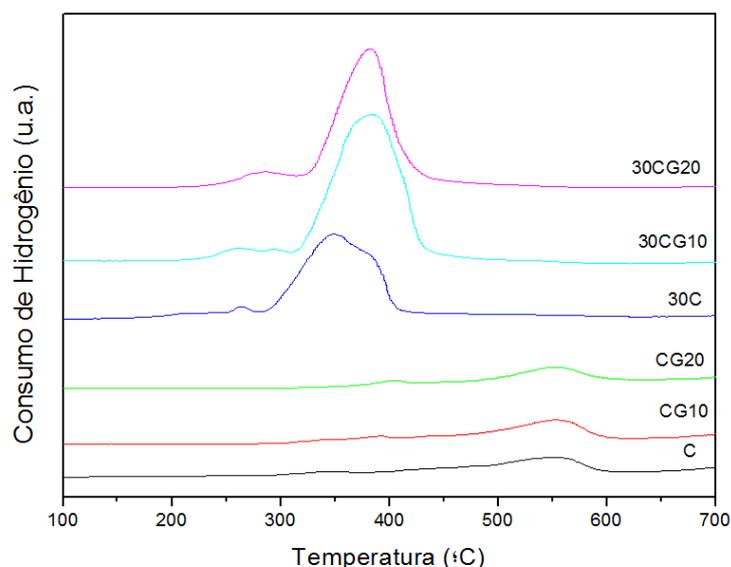


Figura 3. Termogramas de redução dos suportes e dos compostos.

Os eventos de redução que ocorrem em temperaturas elevadas, normalmente acima de 900 °C, estão relacionados à redução do interior do sólido (bulk), com a eliminação de ânions O^{2-} do retículo e a consequente formação do óxido de cério, Ce_2O_3 (7, 15, 17). Essa redução mais intensa que ocorre em torno de 900 °C não pôde ser evidenciada na Figura 2. Os picos que aparecem a temperaturas mais baixas são comumente relacionados com a redução de espécies na superfície (14).

Os perfis de TPR dos catalisadores são similares entre si, independente do teor do dopante. Os picos centrados em 300 °C estão relacionados à redução de espécies NiO que estão localizadas na superfície dos suportes, e que estão interagindo fracamente com eles(13). Observa-se que a adição do gadolínio provocou um deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas, indicando que o gadolínio conduziu a uma maior interação do metal com o suporte. Os picos na faixa de 400 - 500°C presentes em todas as amostras estão relacionados à redução de espécies de Ni que interagem fortemente com o suporte (bulk) (14, 15).

Através dos resultados da espectroscopia Raman (Figura 4), verificou-se que os suportes apresentam uma banda na região de 460 cm^{-1} , característico do modo vibracional (F2g) da estrutura tipo fluorita do óxido de cério. Essa banda está associada a vibração do estiramento simétrico dos átomos de oxigênio que estão ao redor dos íons de cério. Não foi constatada a banda característica da fase cúbica do óxido de gadolínio (em torno de 360 cm^{-1}), indicando a formação da solução sólida entre os óxidos, corroborando os resultados de DRX. Nos catalisadores contendo níquel, essas bandas se deslocam para temperaturas mais baixas (30NC) e mais elevadas (30NCG), sugerindo diminuição e aumento, respectivamente, do tamanho do cristal da amostra. Não foi encontrada banda referente ao NiO, sugerindo que o mesmo deve estar presente na superfície dos compósitos.

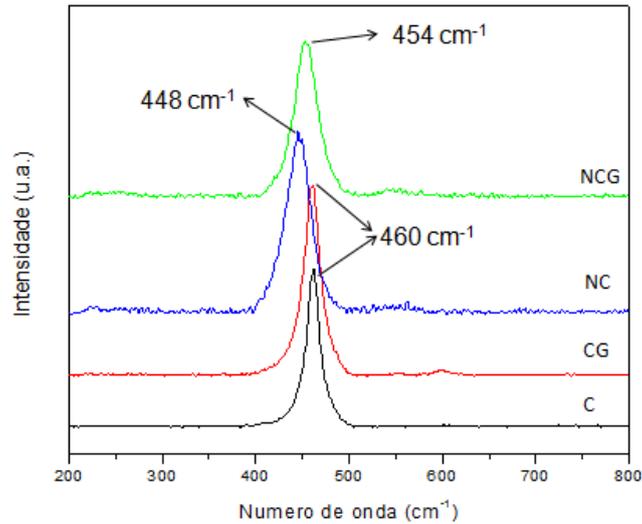


Figura 4. Espectros Raman dos suportes e dos compósitos.

CONCLUSÕES

A presença do gadolínio não afetou a estrutura cristalina do óxido de cério, formando uma solução sólida com o mesmo, não influenciando também de forma significativa na área superficial específica do suporte. Por outro lado, adição de gadolínio favoreceu a formação de vacâncias intrínsecas e extrínsecas no óxido de cério, o que pode levar a um aumento da condutividade iônica do sólido, propriedade desejável para um cermet que atue no ânodo da SOFC. Além disso, a presença do gadolínio proporcionou uma maior interação do metal com o suporte ⁽¹⁸⁾.

REFERÊNCIAS

1. M. Chourashiya, L. Jadhav, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 14984.
2. L. Costa, A. Silva, F. Noronha, L. Mattos International Journal of Hydrogen Energy XXX (2012)
3. B. Shri Prakash; S. Senthil Kumar; S. T. Aruna. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 36, (2014) 149–179.

4. J. W, Yun. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, (2011) 787–796.
5. TAO, Z. et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 663 (2016) 750–754.
6. ROTARU, C. G. et al. *Applied Catalysis A: General*, 494 (2015) 29–40
7. ANDRADE, M. L. et al. *Chemical Engineering & Technology*, 37 (2014) 343–348.
8. ODIER, E.; SCHUURMAN, Y.; MIRODATOS, C. Non-stationary catalytic cracking of methane over ceria-based catalysts: mechanistic approach and catalyst optimization. *Catalysis Today*, v. 127, p. 230–237, 2007.
9. DI COSIMO, J.I.; DÍEZ, V.K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C.R. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 499–510, 1998.
10. NIU, H.; YANG, Q.; TANG, K. A new route to copper nitrate hydroxide microcrystals. *Materials Science and Engineering B*, v. 135, p. 172–175, 2006.
11. KUSTROWSKI, P.; SULKOWSKA, D.; CHMIELARS, L.; RAFALSKA-LASOCHA, A.; DUDEK, B.; DZIEMBAJ, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 78, p. 11–22, 2005.
12. MIGUEL-GARCÍA, I.; PARRÉS-ESCLAPEZ, S.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; BUENOLÓPEZ, A. H₂ assisted decomposition of cerium nitrate to ceria with enhanced catalytic properties. *Catalysis Communications*, v. 11, p. 848–852, 2010.
13. DA COSTA, L. O. O. et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 5930–5939.
14. PRASAD, D. H. et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, (2011) 531–539.
15. BOARO, M. et al. *Journal of Power Sources*, 195, (2010) 649–661.
16. P.S. Querino; J.R.C, Bispo; M.C. Rangel, *Catalysis Today* 107 (2005) 920.
17. ITALIANO, C. et al. *Catalysis Today*, (2016) 1–9.
18. HORNÉS, A. et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, (2012), 96–105.

CHARACTERIZATION OF COMPOSITE METAL-CERAMIC OF NICKEL- OXIDE CERIUM DOPED GADOLINIUM

ABSTRACT

Composite nickel doped cerium oxide are used in SOFC anode materials. In this study we evaluated the effect of the presence of gadolinium on the properties of composite nickel and ceria and. The supports were synthesized by sol-gel method. The impregnation with nickel nitrate was taken sequentially, followed by calcination. The materials were characterized by X-ray diffraction, measurement of specific surface area, temperature programmed reduction, Raman spectroscopy. The presence of gadolinium retained the fluorite structure of ceria by forming a solid solution, also not influencing significantly on the specific surface area of the support. On the other hand, there was a decrease in the area catalysts, which can be attributed to sintering of nickel. Furthermore, addition of gadolinium favored the formation of intrinsic and extrinsic vacancies in cerium oxide, which leads to an increase in the ionic conductivity of the solid, desirable property for an SOFC anode catalyst.

Keywords: cermet, cerium, SOFC, composite