

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CuO/Cu-CGO OBTIDOS POR SÍNTESE EM UMA ETAPA

¹A.R.O. de Sousa, ²A.J. Menezes, ²G.S. Souza, ²C.G.M. de Lima, ²G.S.
Souza, ^{1,2}R.P.S. Dutra, ^{1,2}D.A. Macedo

¹*Departamento de Engenharia de Materiais, LSR, UFPB, 58051-900 João Pessoa,
Brasil*

²*Programa de pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFPB, 58051-
900 João Pessoa, Brasil*

E-mail: angel.r.o.sousa@gmail.com

Telefone: (83) 9.9933-1385

RESUMO

Este trabalho aborda o processamento e caracterização de compósitos CuO/céria dopada com 10% mol de gadolínia (CuO-Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}) obtidos por uma rota química de síntese em uma etapa. Foi variado o teor de CuO em 40, 50 e 60% em massa, resultando em resinas precursoras, as quais foram misturadas às de CGO e então tratadas termicamente à 350°C e posteriormente calcinadas a 1050°C. Os materiais particulados foram caracterizados por difratometria de raios X. Utilizando os pós, foi possível sintetizar e depositar, por serigrafia, filmes dos anodos das três composições em eletrólitos de CGO. A técnica de espectroscopia de impedância permitiu a análise das propriedades elétricas do material, bem como a compreensão de seu comportamento quando submetidas às diferentes atmosferas de hidrogênio e metano.

Palavras chave: *Síntese química, sinterização, Cu-CGO, atmosfera.*

INTRODUÇÃO

Cermets Ni-CGO estão entre os materiais mais usados como anodos de células a combustível de óxido sólido. Entretanto, esses compósitos apresentam uma série de desvantagens, com destaque para a deposição de carbono sobre a superfície do níquel, provocando o envenenamento do eletrodo, que acontece quando o combustível Hidrogênio é substituído por algum combustível composto por hidrocarbonetos. Essa deposição influencia na atividade eletrocatalítica do Ni para oxidação eletroquímica de combustíveis como metano ou gás natural [1]. Esse problema pode ser evitado ou amenizado através da substituição do Ni por outro condutor elétrico com menor potencial para catalisar a formação de carbono. Nesse contexto, o Cobre (Cu) emerge como um pobre catalisador para a formação de ligações de C-C, além de proporcionar uma condutividade elétrica necessária ao anodo.

O cobre pode ser utilizado de forma isolada ou em combinação com o Ni, na obtenção de anodos bimetálicos [2]. Cermets Cu-CGO demonstram comportamento bastante eficaz com uma variedade de combustíveis e hidrocarbonetos, e são altamente resistentes à desativação pela deposição de carbono, mesmo considerando a conversão direta de hidrocarbonetos, sem reforma anterior em CO e H₂ [5]. Estes materiais também têm a vantagem adicional de serem razoavelmente tolerantes ao enxofre [3,4].

Os materiais particulados precursores de anodos são geralmente preparados por mistura mecânica das fases cerâmica e metálica. Este método convencional de mistura resulta em uma distribuição heterogênea de elementos que compromete o desempenho do eletrodo. A utilização de nanopós obtidos por rotas químicas, permitindo uma distribuição homogênea de elementos e um crescimento controlado de grãos na microestrutura final, tem sido uma alternativa eficiente para contornar este problema. Métodos de síntese em uma etapa permitem a obtenção de nanopós com tais características, contribuindo para maximizar o número de contornos de tripla fase e, como resultado, melhorar o desempenho eletroquímico [6,7,8].

Embora muitos estudos relatem a preparação de compósitos CuO/Cu-CGO por rotas químicas e mistura de óxidos, poucos trabalhos reportam a síntese de materiais nanoparticulados por rotas químicas de síntese em uma etapa similares ao

usado por nosso grupo para a obtenção de compósitos NiO-CGO [9]. A escassez destes estudos motiva o presente trabalho de pesquisa. A microestrutura dos materiais particulados e os efeitos da temperatura de sinterização e do teor de CuO na microestrutura de compósitos e cermets foram investigados usando diferentes técnicas de caracterização de materiais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção dos pós

Pós de CuO-CGO foram obtidos através da mistura das resinas precursoras das respectivas fases. Um único tratamento térmico feito em baixas temperaturas permitiu a obtenção dos pós precursores do nanocompósito. Utilizando o método dos precursores poliméricos, as resinas precursoras das fases CGO e CuO foram sintetizadas simultaneamente em recipientes distintos, ambas as sínteses foram iniciadas com a dissolução de ácido cítrico em água destilada à temperatura de 50°C. Em um primeiro recipiente (béquer I) foi preparada uma solução de citrato de cério a 65-70°C, a partir da dissolução do nitrato de cério $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ em água destilada e complexação da solução com o ácido cítrico $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Foi utilizada uma relação molar 1:3,5 (cátion/ácido cítrico). A proporção requerida do nitrato de gadolínio $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ foi adicionada após 30 min. de agitação a 65-70 °C, permanecendo nesta temperatura por mais 1 h para formação dos quelatos de cátions. A temperatura do meio reacional foi aumentada para 75-80 °C, sob constante agitação a fim de promover a reação de esterificação mediante adição de etilenoglicol $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2]$ (Fig. 1) na proporção em massa de 60:40 (ácido cítrico/etilenoglicol).



Figura 1. Síntese de CGO após adição de etilenoglicol.

A solução resultante foi mantida sob agitação e aquecimento a 75-80 °C por 2 h para eliminação do excesso de água e formação da resina polimérica precursora da fase CGO (Figura 2). Em um segundo recipiente (béquero II) foi preparada a resina precursora da fase CuO (Figura 2). Utilizou-se nitrato de níquel $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ como fonte do cátion Cu e as mesmas proporções metal/ácido cítrico e ácido cítrico/etilenoglicol adotadas na síntese do CGO.



Figura 2. Resina polimérica precursora da fase CGO à esquerda e CuO à direita.

O conteúdo do béquer II foi vertido no béquer I e a solução resultante foi misturada à temperatura ambiente, por aproximadamente 5 minutos, resultando em

uma resina homogênea, contendo os cátions Ce, Gd e Cu, precursora do nanocompósito CuO-CGO.

A resina resultante foi tratada termicamente a 350 °C em atmosfera de ar, utilizando taxa de aquecimento de 1°C/min. e patamar de 1 h, permitindo a obtenção do pó precursor do nanocompósito CuO-CGO. O pó precursor foi calcinado a 700 °C, temperatura determinada com base no resultado de termogravimetria e análise térmica diferencial. Os pós calcinados foram caracterizados por difratometria de raios X.

Preparação de filmes por Serigrafia

Os pós do nanocompósito CuO-CGO nos teores variantes de 40, 50 e 60% de CuO foram manualmente misturados a um veículo serigráfico até que fosse alcançada a homogeneidade. Bastante tempo foi gasto na homogeneização da tinta obtida através da mistura a fim de que houvesse a combinação do tamanho de grão de ambas as fases e também para evitar a segregação dos constituintes devido às distintas densidades e tamanho e forma das partículas. Em seguida, a tinta é depositada no eletrólito de CGO para formação da pastilha de célula a combustível com o auxílio da tela de serigrafia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós foram submetidos à análise de difratometria de raios X de forma que foi verificada a formação do nanocompósito CuO-CGO cristalino e livre de fases secundárias, como pode ser observado na Figura 3.

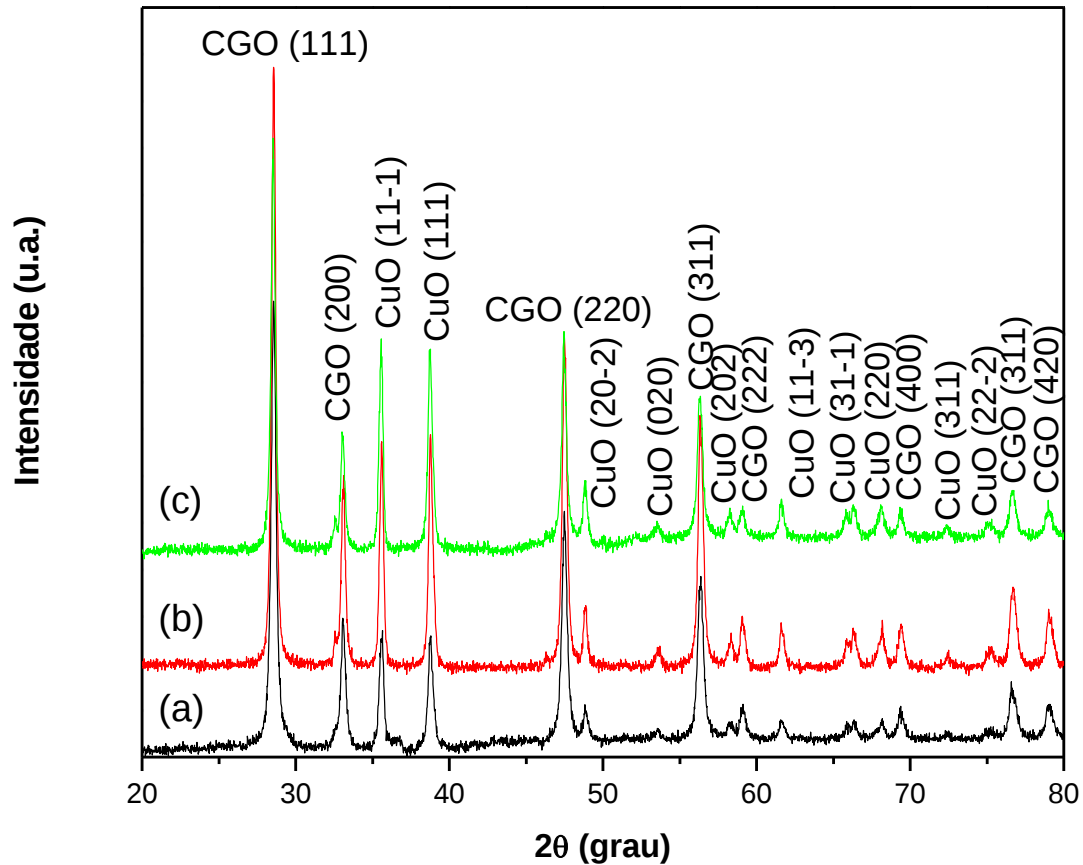


Figura 3. Difratogramas de raios X dos pós de (a) 40CuO-60CGO, (b) 50CuO-CGO e (c) 60CuO-40CGO.

O refinamento Rietveld dos dados de difração, usando o programa Maud, foi realizado para estudo comparativo entre os parâmetros cristalográficos dos pós calcinados. A Tabela 2 apresenta os parâmetros cristalográficos e os índices de refinamento.

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos e índices de refinamento para os pós de CuO-CGO.

		40CuO-60CGO		50CuO-CGO		60CuO-40CGO	
Parâmetros	CGO (JCPDS 75-0161)	CuO	CGO	CuO	CGO	CuO	CGO

a, b, c (Å)	a=b=c 0,54180	a=4,6875 b=3,4272 c=5,1354 $\beta=99,34$	a=b=c 5,4209	a=4,6876 b=3,4251 c=5,1337 $\beta=99,40$	a=b=c 5,4191	a=4,68 66 b=3,42 71 c=5,133 6 $\beta=99,3$ 9	a=b=c 5,4202
Volume (Å ³)	0,15904	----- ---	----- ---	----- ---	----- ---	----- ----	----- ---
Ddrx (Å)	----- ---	1567,27	387,42	924,61	534,03	1276,91	456,09
Rwp (%)	----- ---	4,51		5,91		4,67	
Rexp (%)	----- ---	4,5		5,61		4,65	
χ^2	----- ---						

A Figura 4 apresenta a mapeamento químico dos elementos Ce, Gd e Cu realizado em um micrografia da interface Cu-CGO/CGO. O filme de 50CuO-CGO foi obtido por serigrafia, sinterizado a 1150 °C e reduzido a Cu-CGO em atmosfera de hidrogênio a 800 °C. Como pode ser observado, o filme de Cu-CGO tem espessura homogênea (em torno de 20 microns), está bem aderido ao substrato de CGO e apresenta boa distribuição de fase, com os grãos menores sendo atribuídos à fase CGO.

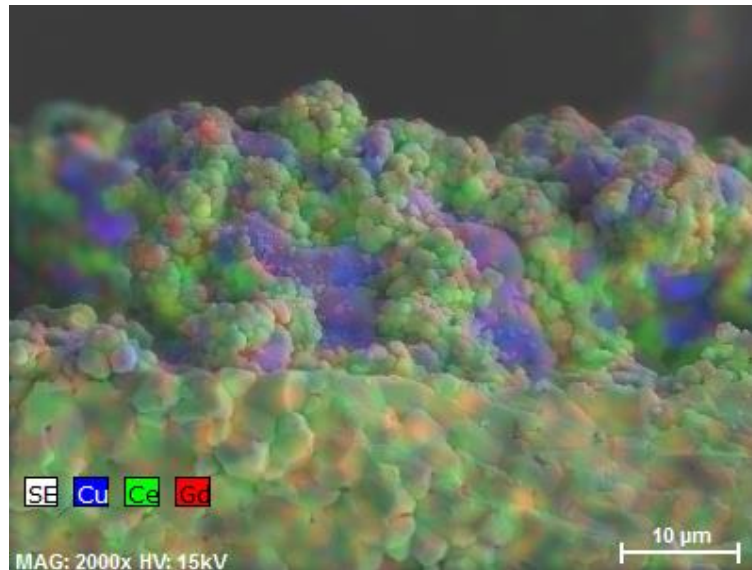


Figura 4. Micrografia (MEV/EDS) da interface Cu-CGO/CGO.

Em seguida, foi realizada a caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância. O espectro de impedância de óxidos policristalinos geralmente descreve uma sequência de semicírculos que de regiões de alta frequências até as de baixa frequência correspondem a efeitos capacitivos e resistivos associados ao grão, contorno de grão e eletrodo. A Figura 5 exibe o resultado referente à espectroscopia de impedância para o cermet Cu-CGO derivado do compósito CuO-CGO com 50% de CuO, obtido a 650°C realizado em atmosfera de H₂. O espectro foi ajustado de acordo com o circuito equivalente $L_1R_1(R_2CPE_2)^{HF}(R_3CPE_3)^{LF}$, onde L_1 é a indutância, R_1 é a resistência ôhmica do eletrólito em série com duas distintas contribuições dos eletrodos em forma de resistências (R_2 e R_3) em paralelo com elementos de fase constantes (CPE_2 e CPE_3). Geralmente o arco de baixa frequência pode ser atribuído a processos de difusão. Os arcos de alta frequência são associados aos processos de transferência de carga. Esse tipo de circuito tem sido amplamente utilizado para descrever o comportamento eletroquímico de eletrodos. O estudo mostra o comportamento referente à resistência total do eletrodo, sem distinção entre grão e contorno de grão. Com isso, o valor de resistência total para cada temperatura foi obtido a partir da intersecção com o eixo Z' na região de baixa frequência.

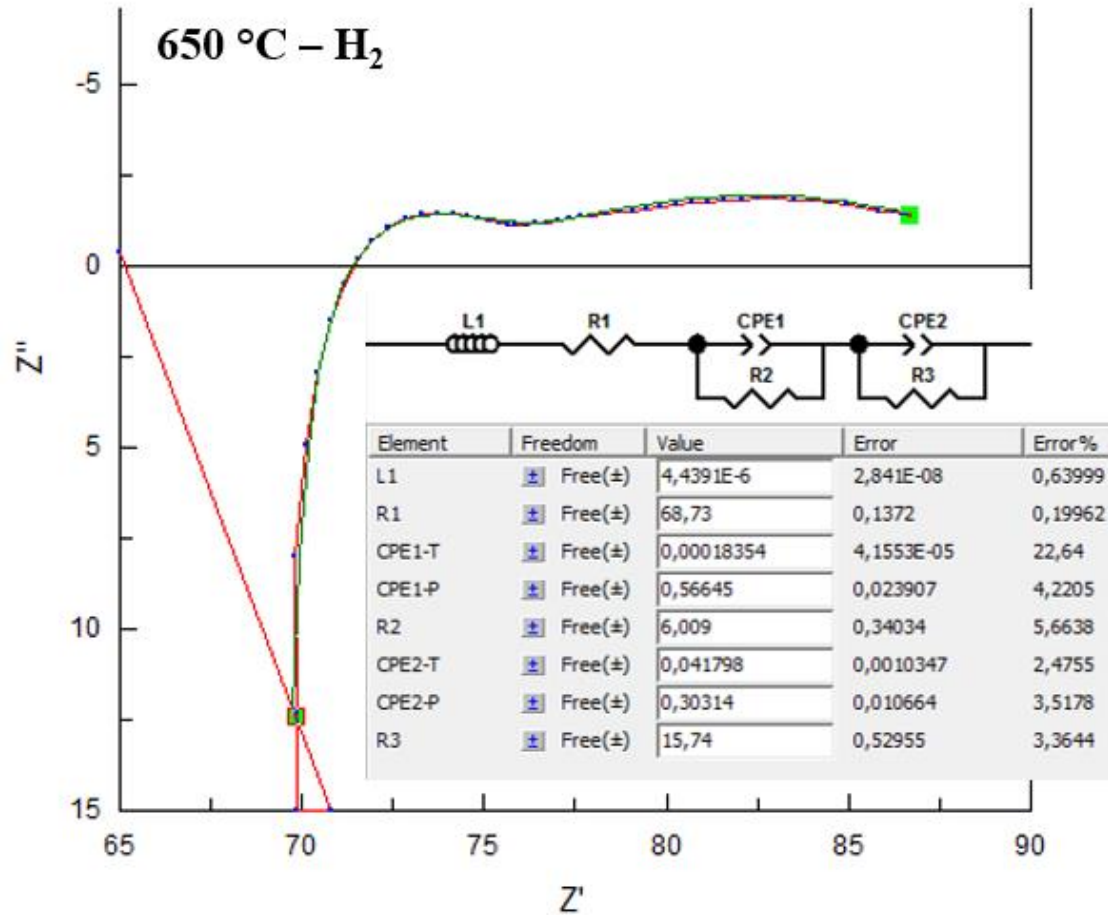


Figura 5. Espectroscopia de impedância feita em atmosfera redutora (H₂) a 650°C.

A resistência específica de área (REA), o que caracteriza o desempenho eletroquímico de cada eletrodo, pode ser obtido a partir da soma da resistência dos componentes que representam os eletrodos ($R_2^{\text{HF}} + R_3^{\text{LF}}$) multiplicados pela área de superfície do eletrodo e dividido por 2 (célula simétrica). Os valores de (REA) exibidos na Tabela 3 obtidos dessa análise de impedância diminuíram com o aumento da temperatura, indicando que a resistência de polarização do eletrodo é, como esperado, termicamente afetada. Os resultados da resistência específica por área estão expressos na tabela 3.

Tabela 3. Resistência específica de área (REA) em função da temperatura de medida.

Temperatura de Operação (°C)	Resistência específica por área (ASR) $\Omega \text{ cm}^2$		
	40Cu-60CGO	50Cu-CGO	60Cu-40CGO
800	0,1509	0,163	0,2175
750	0,3065	0,336	0,4609
700	0,6642	0,804	1,3219
650	1,9768	2,174	3,621

A Figura 6 exibe as curvas de Arrhenius para os valores de REA de diferentes anodos em função do teor de óxido de cobre. Todas as curvas exibem o comportamento de $\ln(\text{REA})$ versus $1/T$, confirmando a performance termicamente ativada para anodos submetidos à atmosfera redutora (H_2).

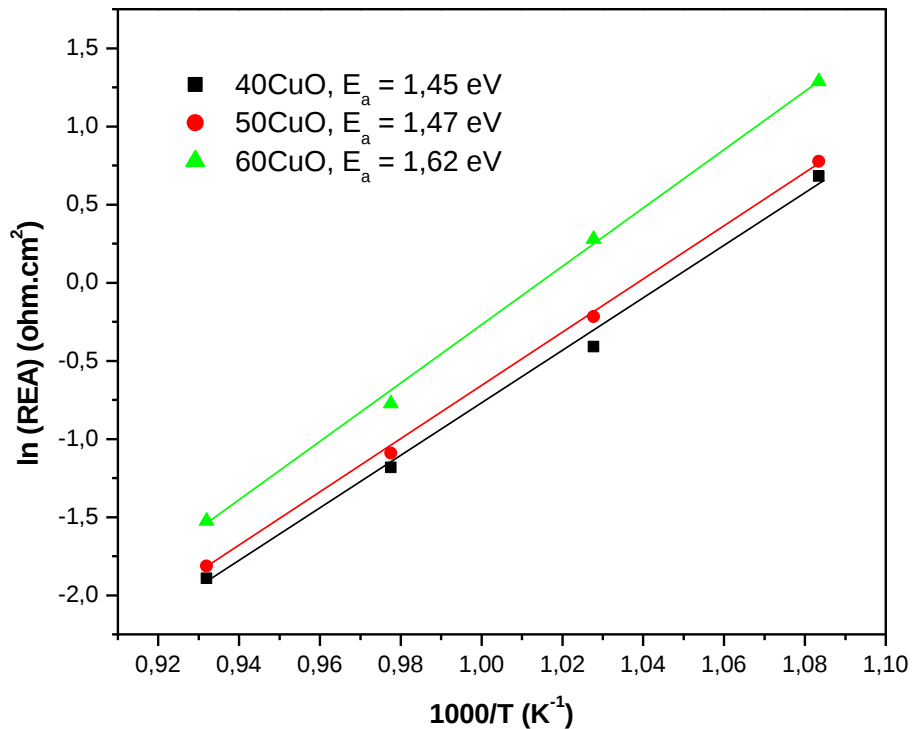


Figura 6. Curvas de Arrhenius para os valores de REA de diferentes anodos em função do teor de óxido de cobre.

CONCLUSÕES

Pós de CuO-CGO e cermets Cu-CGO foram satisfatoriamente obtidos por um método de síntese em uma etapa, seguido de calcinação, sinterização e redução de CuO em atmosfera de hidrogênio. A caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica indicou que os cermets são promissores para uso como anodos de células a combustível de óxido sólido.

REFERÊNCIAS

- [1] SHOUCHEG, H., RUIFENG L., LIN G., HAN C., LUCUN G. **Journal of Alloys and Compounds**, 2013: 242-246.
- [2] AHN, K., LEE S. I., VOHS J. M. (1), E GORTE R. J. **International symposium on solid oxide fuel cells** N°9, 2005: 1992.
- [3] SUN, C., STIMMING, U. **“Recent anode advances in solid oxide fuel cells.”** Journal Power Sources v 171, 2007: 247–260.
- [4] GORTE, R. J., KIM, H., VOHS, J. M. **“Novel SOFC anodes for the direct electrochemical.”** Journal of Power Sources, 2002: 10-15.
- [5] GOLDEMBERG, J. **Ethanol for a sustainable energy future.** Science, v. 315, p. 808-810, 2007.
- [6] GIL V., CAMPANA, R., LARREA, R., MERINO, R.I., ORERA, V.M. **Solid State Ionics** 180, 2009: 784-787.
- [7] DING, C., LIN, H., SATO, K., HASHIDA, T. Scripta Materialia., 2009: 254-256.
- [8] TARTAJ, J., GIL, V., MOURE, A. **Journal of Power Sources**, 2010: 2800-2805.
- [9] MARTINELLI, A. E.; CELA, B.; PASKOCIMAS, C. A.; MACEDO, D. A.; NASCIMENTO, R. M. **Processo de produção de nanocompósito à base de óxido de níquel e céria dopada com cátions trivalentes. Patente de invenção nº PI0903688-1 A2.** Instituição de registro: INPI.

ABSTRACT

This paper deals with the processing and characterization of composite CuO / ceria doped with 10 mol% gadolinia ($\text{CuO-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) obtained by a chemical synthesis route in one step. It was varied CuO content at 40, 50 and 60% by weight, resulting in resin precursor, which was mixed with the CGO and then heat treated at 350 ° C and subsequently calcined at 1050°C. The particulate materials were characterized by X-ray diffractometry using powders, it was possible to synthesize and deposit, by serigraphy, films of the anodes of the three compositions CGO electrolyte. The technique of impedance spectroscopy allowed the analysis of the electrical properties of the material, as well as the understanding of their behavior when subjected to different atmospheres of hydrogen and methane.

Keywords: Cu-CGO, anode, microstructure, impedance spectroscopy.