

TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO COM ETANOL E BUTANOL DE HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO COPRECIPITADO COM 8 MOL% DE ÍTRIA

A.R. Arakaki, W.K. Yoshito, V. Ussui, D.R. R. Lazar
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN,
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM,
Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 - São Paulo.

wyoshito@ipen.br

RESUMO

A zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria (8YSZ) é o material cerâmico mais empregado na fabricação de eletrólitos para células a combustível de óxido sólido. Quando sintetizados por coprecipitação, resultam em pós cerâmicos formados por partículas com reduzidas dimensões e elevada área superficial, que implicam em elevadas taxas de retração durante a sinterização. Visando a diminuição da reatividade dos pós, o hidróxido de zircônio coprecipitado com ítria foi submetido, no presente trabalho, a um tratamento solvotérmico com solventes etanol e butanol cujo procedimento prescinde da etapa de calcinação dos pós. Os pós foram caracterizados por espalhamento de feixes de laser, adsorção de gás N₂, densidade hidrostática por técnica de imersão e microscopia eletrônica de varredura. O tamanho de aglomerados variou entre 6 e 20 micrometros. Os melhores resultados de densidade das cerâmicas atingiram até 98% da densidade teórica e as micrografias MEV mostram que as partículas dos pós têm dimensões submicrométricas e a microestrutura é formada por grãos grandes e apresenta baixa porosidade.

Palavras-chave: zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria; eletrólitos sólidos, coprecipitação, síntese solvotérmica.

1. INTRODUÇÃO

Excluído: ¶

A crescente preocupação mundial pela utilização de fontes energéticas sustentáveis tem posicionado a tecnologia de células a combustível dentre as mais promissoras a serem implantadas no século XXI. Inserida na “Economia do Hidrogênio”, esta tecnologia tem como uma das metas a redução da utilização de combustíveis fósseis pelo emprego de hidrogênio extraído de fontes renováveis (etanol e lixo urbano, por exemplo), opção esta muito interessante para o contexto brasileiro. Em um sistema eletroquímico que constitui a Célula a Combustível, a energia química do hidrogênio é então transformada em energia elétrica e calor ^{1,2,3}.

As células a combustível de óxido sólido destacam-se pela alta eficiência de conversão em energia elétrica, possibilidade de reforma interna de diversos combustíveis, dentre os quais o etanol, e a utilização de eletrólitos sólidos, cujo meio não é corrosivo. Entretanto, elevadas temperaturas de operação (800-1000°C) são necessárias devido ao emprego da zircônia estabilizada na fase cúbica como eletrólito na espessura necessária para que a resistência mecânica do sistema seja adequada. Como consequência, problemas relativos à degradação dos componentes, incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica e de co-sinterização, ainda são críticos para a consolidação desta tecnologia. Este fato justifica o grande número de pesquisas para melhoria nas propriedades mecânicas e eletro-eletrônicas das cerâmicas de zircônia em andamento nesta área⁴.

Visando reduzir a temperatura de operação da SOFC, várias alternativas têm sido sugeridas tais como o desenvolvimento de novos materiais e de técnicas de síntese e de processamento cerâmico que permitam a redução da camada de eletrólito ⁴. No que se refere ao aprimoramento das técnicas de síntese de cerâmicas à base de zircônia, a coprecipitação realizada em meio aquoso requer atenção especial no que se refere ao controle do estado de aglomeração e agregação dos pós obtidos, mesmo que estes apresentem dimensões nanométricas. A aglomeração fraca, decorrente da ação das forças de Van der Waals pode ser eliminada durante a etapa de compactação, enquanto que a aglomeração severa (agregação) formada por pontes de hidrogênio ou de hidroxilas é irreversível, comprometendo a sinterabilidade da cerâmica. A ação da temperatura aplicada para cristalização dos pós na etapa de calcinação também é um fator importante que afeta o processo de

aglomeração/agregação. Para minimizar este inconveniente, tratamentos com solventes orgânicos e etapas de moagem são requeridas⁵. Recentemente, entre as técnicas recomendadas para o controle do estado de aglomeração dos pós, o emprego de tratamento solvotérmico dos precipitados sintetizados tem sido objeto de muitas investigações. Este processo pode ser definido como sendo um tratamento de soluções ou suspensões por um solvente específico, em um sistema fechado (geralmente autoclave) em que, sob aquecimento em temperaturas entre 100 e 250°C, é gerada pressão autógena em torno de 10-30 atm. Nessas condições, propriedades físicas e químicas dos solventes, tais como densidade, viscosidade e coeficientes de difusão, apresentam mudanças significativas, aumentando a reatividade química dos reagentes e permitindo que a formação preferencial de uma estrutura cristalina e a homogeneização da distribuição dos dopantes ocorram em temperaturas menores, relativamente às realizadas em pressão ambiente^{6,7,8}.

Tendo em vista as vantagens do tratamento solvotérmico para a obtenção de pós cristalinos nanométricos, em temperaturas relativamente baixas, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar pós de zircônia estabilizada com 8mol% de ítria para serem aplicados como eletrólitos de células a combustível de óxido sólido, e comparar estes resultados aos de pós cerâmicos processados sem este tratamento, mas calcinados a 600°C por 01 hora.

Excluído: ,5

Excluído: 8

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O hidróxido de zircônio foi preparado por um processo de coprecipitação descrito em detalhes em trabalho publicado previamente⁹. Em descrição sucinta, a síntese de zircônia (ZrO₂) estabilizada com 8 mol% de ítria (Y₂O₃), comumente designada pelo acrônimo de YSZ é realizada a partir de soluções aquosas contendo uma mistura, em proporções controladas, de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂, Ipen – Brasil) e cloreto de ítria preparado a partir de óxido de ítria (Y₂O₃, Aldrich – USA). Essa mistura é adicionada, lentamente e sob forte agitação, a uma solução de hidróxido de amônio diluída a 50%. O precipitado formado é filtrado e lavado sucessivamente com água, etanol e n-butanol e submetido à destilação azeotrópica para eliminação de água residual. Na etapa seguinte o pó é adicionado a um volume prefixado de água ou de solvente orgânico (etanol ou butanol) e tratado 200°C sob agitação de 100 rpm a

Excluído:

330 psi por 16 horas em um reator pressurizado com recipiente de teflon (Model 4566, PARR - USA). Todos os pós preparados foram moídos em moinhos de alta energia tipo Atritor com meios de moagem de zircônia. Na tabela 01 são apresentadas as codificações das amostras estudadas.

Excluído: composições

Tabela 01. Codificação das amostras de YSZ estudadas.

Codificação	<u>Solvente empregado</u>
HZA	<u>água</u>
HZE	etanol
HZB	butanol

Para avaliação da sinterabilidade os pós foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas por prensagem uniaxial e sinterizados a 1500 °C por 01 hora.

Os pós cerâmicos foram observados ao microscópio eletrônico de varredura (XL30, Phillips– Holanda), a área superficial foi determinada por adsorção gasosa de nitrogênio segundo BET (Nova 1200, Quantachrome – USA) e sua distribuição granulométrica foi determinada por espalhamento de Laser (1064, Cilas – França). A densidade das peças cerâmicas foi determinada por um método de imersão¹⁰ baseado no princípio de Arquimedes e as superfícies das cerâmicas, após fratura e ataque térmico, foram observadas em microscópios eletrônicos de varredura (XL30, Philips – Holanda) e de transmissão (JEM 2100, JEOL - Japão).

Excluído: ,

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição granulométrica das amostras na forma de pós cerâmicos é apresentada no gráfico da figura 01 e os resultados de diâmetro médio dos aglomerados são apresentados na tabela 02. Observa-se que as amostras HZA e HZE, apresentam aglomerados com maior diâmetro médio, comparativamente à amostra HZB.

Excluído: ¶

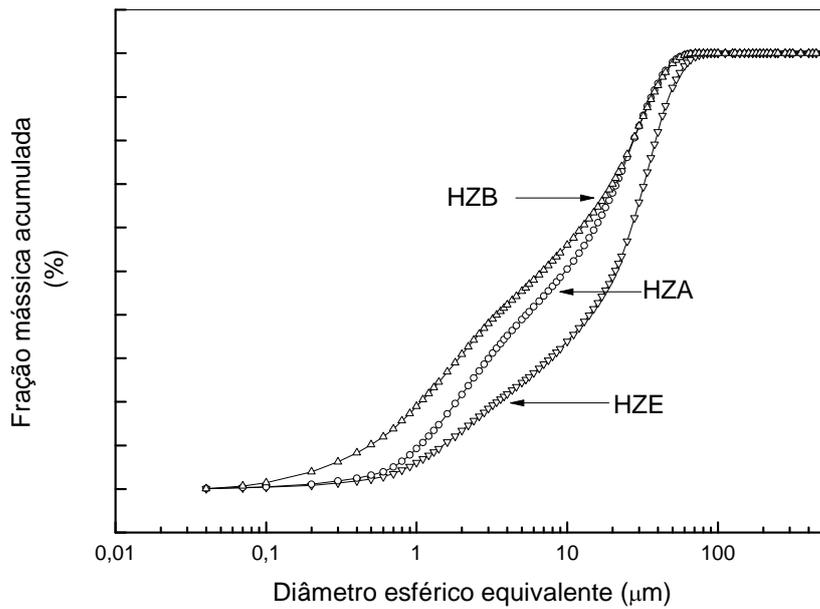


Figura 01. Distribuição granulométrica dos pós cerâmicos.

Tabela 02. Diâmetro médio dos aglomerados dos pós cerâmicos

amostra	Diâmetro médio (µm)
HZA	10
HZE	20
HZB	6

Na figura 02 apresentam-se as micrografias MEV dos pós YSZ com tratamento solvotérmico em etanol e butanol e micrografia MET dos pós obtidos por tratamento hidrotérmico. Observa-se que os pós cerâmicos são formados por aglomerados que são constituídos por partículas de dimensões nanométricas, mesmo após tratamento hidrotérmico em água.

Excluído: ¶

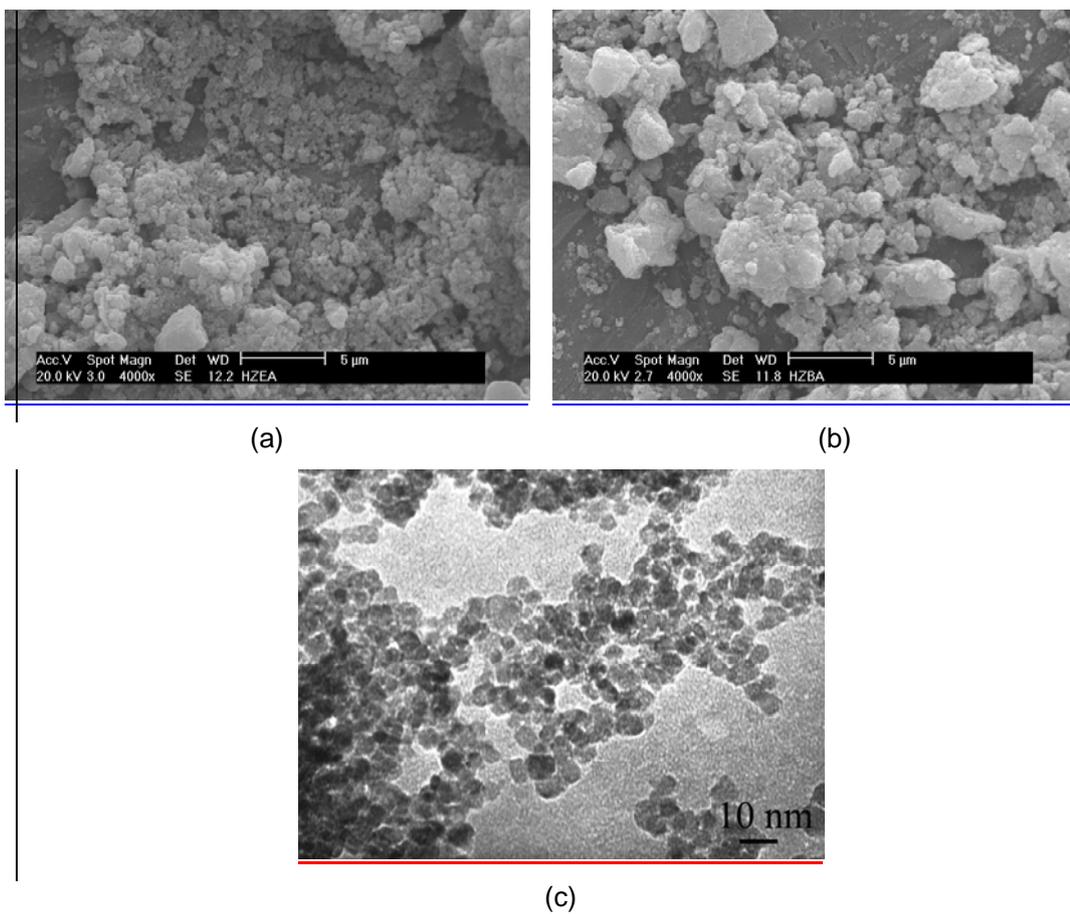


Figura 02. Micrografia MEV dos pós cerâmicos HZE (a), HZB (b) e micrografia MET do pó HZA (c) após moagem em moinho de alta energia.

Os resultados da determinação de área superficial obtidos são apresentados na tabela 03. Observa-se que os resultados para as amostras HZE e HZB são semelhantes entre si, indicando modificação nas características superficiais dos pós com o emprego de solventes orgânicos. Comparativamente aos pós não submetidos à tratamento hidrotérmico ou solvotérmico (HZ), ocorre uma grande redução de área superficial simultaneamente à cristalização da fase cúbica¹¹.

Tabela 03. Área superficial dos pos cerâmicos

Amostra	Área superficial
---------	------------------

	(m ² .g ⁻¹)
HZA	125,0
HZE	159,6
HZB	151,2
HZ *	319,1

* precipitado não submetido à tratamento solvotérmico ou hidrotérmico ¹¹.

Os valores de densidade das pastilhas cerâmicas determinadas após as etapas de prensagem e sinterização são apresentadas na tabela 04. A redução na área superficial e o crescimento do tamanho de partículas das amostras tratadas solvotermicamente não resultaram na diminuição da densidade dos corpos cerâmicos. Pelo contrário, estas amostras apresentaram densidades significativamente maiores. Provavelmente os baixos valores de densidade da amostra HZA são decorrentes da formação de aglomerados fortes devido à ação da água.

Tabela 04. Densidade aparente e porosidade das pastilhas cerâmicas

amostra	Densidade* (g.cm ⁻³)	Densidade relativa** (%)	Porosidade* (%)
HZA	5,26	87,5	11,67
HZE	5,67	94,3	7,36
HZB	5,89	98,0	0,98

* média de 03 amostras

**em relação à densidade da zircônia na fase cúbica (6,01 g.cm⁻³)

Na figura 03 são apresentadas as micrografias MEV das superfícies de fratura das amostras cerâmicas preparadas a partir dos pós HZE e HZB. Pode-se observar que mesmo nas amostras mais densas permanecem porosidades residuais.

Excluído: .

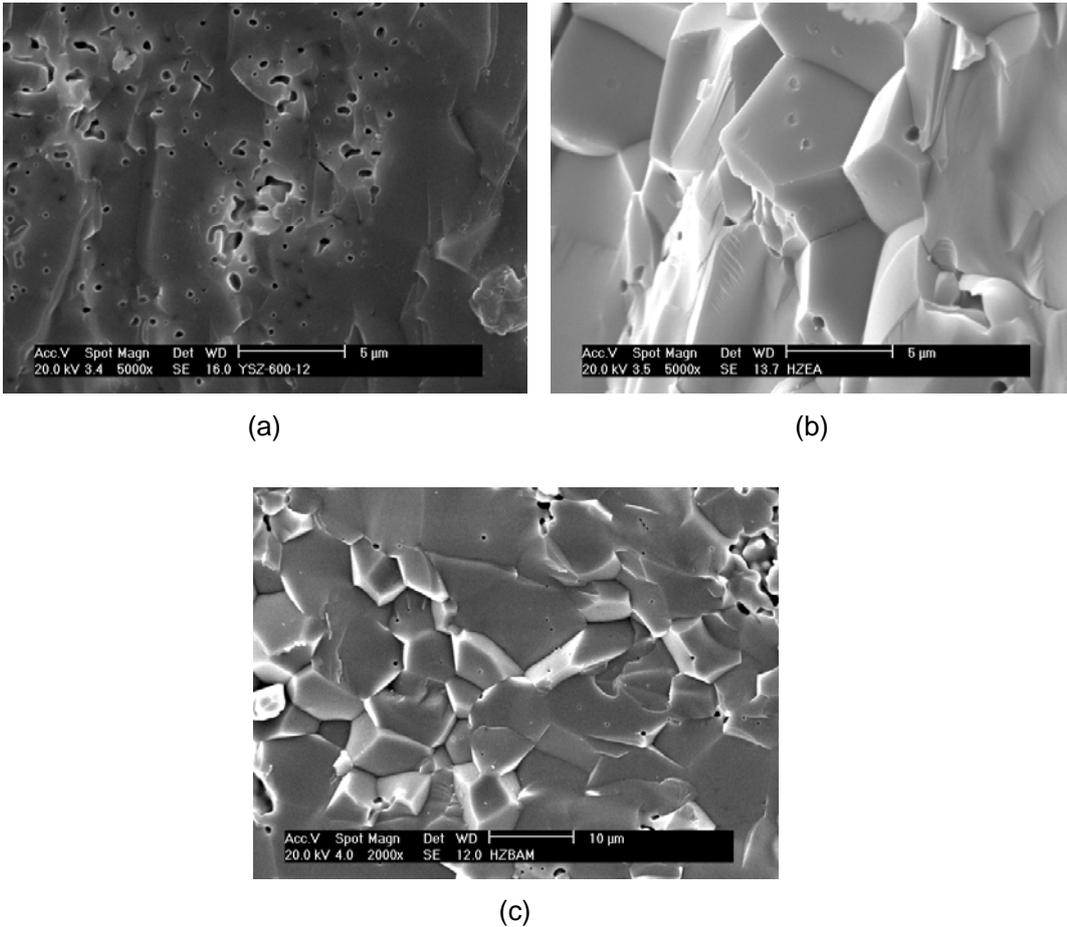


Figura 03. Micrografia MEV da superfície de fratura das cerâmicas sinterizadas a 1500 °C por 01 hora, preparadas a partir de pós calcinados HZA (a) e de pós submetidos a tratamento solvotérmico HZE (b) e HZB (c).

Excluído: ,

Excluído: após sinterização a 1500 °C por 01 hora.

As micrografias MEV das cerâmicas após ataque térmico são apresentadas na figura 04 e observa-se que os grãos das cerâmicas HZE e HZB são maiores que os da amostra preparada a partir de pós calcinados. Este resultado é consequência da mudança nas características dos pós precursores, como partículas maiores e área superficial reduzida. Estas características não afetaram a densificação das cerâmicas, visto que aquelas tratadas solvotermicamente resultaram densas. Contudo as características observadas, como grãos maiores e não isento de poros e defeitos, não são indicadas para aplicações onde sejam requeridas superiores propriedades mecânicas e elétricas.

Excluído: n

Excluído: sem tratamento solvotérmico

Excluído: é

Excluído: mais

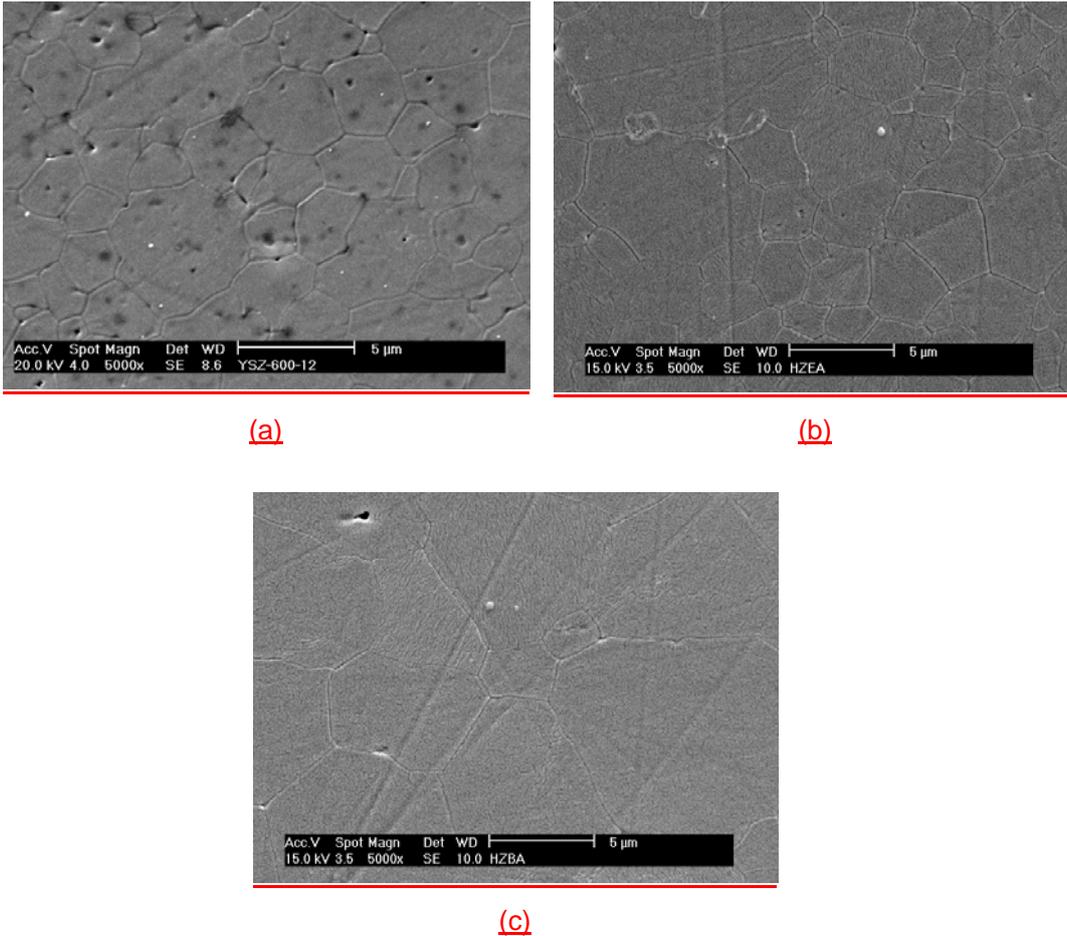


Fig. 04. Micrografia MEV das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas sinterizadas a 1500 °C por 01 hora, preparadas a partir de pós calcinados (a) e de pós submetidos a tratamento solvotérmico HZE (b) e HZB (c). Condições de ataque térmico: 1300°C por 30 minutos.

Excluído: HZA (a), HZE (b) e HZB (c)

Excluído: após

Excluído: a

CONCLUSÕES

A técnica do tratamento solvotérmico para suspensões de hidróxido mistos de zircônio e ítrio mostrou-se efetiva para a modificação de algumas características físicas de pós cerâmicos, como área superficial e tamanho de aglomerados. Estas características têm direta influência nos processos de formação de grãos das

cerâmicas, resultando em crescimento excessivo nas amostras estudadas, possivelmente devido ao tempo de 16 horas de tratamento. As características obtidas não são aquelas almejadas para a melhoria das propriedades mecânicas e elétricas, de maneira que a continuidade deste estudo prevê a realização de ensaios variando-se o tempo de tratamento, bem como uma caracterização da evolução da estrutura cristalina durante este processo.

Excluído:

Excluído:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. LINARDI, M. *Introdução à tecnologia de células a combustível*. Artliber, São Paulo, 2010.
 02. EDWARDS, P.P.; KUZNETSOV, V.L.; DAVID, W.I.F.; BRANDON, N.P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy*, v.36, p. 4356–4362, 2008.
 03. Marbán, G., Valdés-Solís, T. Towards the hydrogen economy? *Int. J Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1625 – 1637, 2007.
 04. DE FLORIO, D.; VARELA, J.A.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxido sólido. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1339-1346, 2007.
 05. LAZAR, D.R.R.; MENEZES, C.A.B.; USSUI, V.; BRESSIANI, A.H.A.; PASCHOAL, J.O.A. The influence of sulphur on the processing of zirconia based ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.22, p. 2913-2820, 2002.
 06. DEMAZEAU, G. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. *J. Mater. Chem.*, v.9, p. 15-18, 1999.
 07. WANG, X. M.; LORIMER, G.; XIAO, P. Solvothermal synthesis and processing of yttria-stabilized zirconia nanopowder. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.88, n.4, p.809-816, 2005.
 08. YANG, H.; OUYANG, J.; ZHANG, X.; WANG, N.; DU, C. Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO₂ nanopowders. *J. Alloys. Comp.*, v. 458, p. 474-478, 2008.
 09. USSUI, V.; LEITÃO, F.; YAMAGATA, C.; MENEZES, C.A.B.; LAZAR, D.R.R.; PASCHOAL, J.O.A., Synthesis of ZrO₂ based ceramics for applications in SOFC *Mater. Sci. Forum*, v.416-417, p. 681-686, 2003
 10. ASTM C20-00 (2005), Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water. Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- ¹¹ ARAKAKI, A.R.; YOSHITO, W.K.; USSUI, V.; LAZAR, D.R.R. Hydrothermal treatment of coprecipitates YSZ powders. In: proceedings of Seventh International Latin American Conference Powder Technology - PTECH 2009, Atibaia, 2009.