

ANÁLISE, POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA, DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADAS COM ÍTRIA POR COPRECIPITAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS

E. N. S. Muccillo, C. Yamagata, R. Muccillo
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 Comissão Nacional de Energia Nuclear
 C. P. 11049 - Pinheiros - CEP 05422-970, S. Paulo, SP, Brasil
 enavarro@usp.br

RESUMO

Cerâmicas de ZrO_2 : x% mol Y_2O_3 ($8 \leq x \leq 10$) foram analisadas por meio de espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz entre 280 °C e 540 °C. As amostras foram sintetizadas pela técnica da coprecipitação dos hidróxidos usando óxido hidratado de zircônio IPEN, óxido de ítrio J. Matthey e concentrado (carbonato) de Ítrio Nuclemon como materiais precursores. Corpos de prova foram preparados por compactação isostática a frio seguida de sinterização a 1400 °C por 2 h ao ar. Diversas técnicas de análise foram utilizadas para caracterizar o material após a calcinação e após a sinterização. Todas as amostras sinterizadas atingiram valores de densidade aparente superiores a 92% da densidade teórica e 100% da fase cúbica. Foram determinados os valores de energias de ativação térmica para os processos de condução intragrão (1,07 - 1,19 eV) e intergrão (1,13 - 1,21 eV). Os valores de condutividade total a 900 °C, temperatura de operação de células de combustível, são $0,229 \text{ S.cm}^{-1}$ e $0,125 \text{ S.cm}^{-1}$ para as cerâmicas preparadas a partir do óxido de ítrio e do concentrado de ítrio, respectivamente.

Palavras chave: espectroscopia de impedância, zircônia estabilizada, coprecipitação.

INTRODUÇÃO

Elétrólitos sólidos cerâmicos são muito estudados devido seu potencial de utilização em dispositivos sensores, células de combustível e outros⁽¹⁾. Para estas aplicações, uma de suas propriedades mais importantes é a condutividade (ou resistividade) elétrica. Nestas soluções sólidas, o processo de condução é predominantemente iônico em amplas faixas de temperatura e de pressão parcial de oxigênio⁽²⁾.

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a síntese destas soluções sólidas. Em geral, estas técnicas podem ser divididas em três categorias, envolvendo reações de estado sólido, reações na fase líquida ou reações na fase vapor⁽³⁾. Uma das técnicas mais utilizadas é a da coprecipitação dos hidróxidos, tanto em escala de laboratório quanto industrial, devido

à relação custo/benefício⁽⁴⁾. Esta técnica de solução, embora seja conceitualmente simples, requer controle rigoroso dos parâmetros envolvidos para que os resultados sejam reproduzíveis.

Neste trabalho, soluções sólidas de zircônia totalmente estabilizada com ítria foram preparadas por esta técnica de síntese. Os principais objetivos foram caracterizar os pós obtidos do ponto de vista químico e físico, e as cerâmicas sinterizadas quanto ao teor de fases, além da obtenção dos parâmetros de resistividade elétrica por meio da técnica de medida de espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Foram utilizados como materiais precursores o óxido hidratado de zircônio (99%) produzido pela Usina Piloto de Produção Experimental de Óxido de Zircônio do IPEN, óxido de ítrio (99.99%) da Johnson Matthey e concentrado (carbonato) de ítrio produzido pela Nuclemon. Para a preparação das soluções sólidas, foi utilizada a técnica da coprecipitação dos hidróxidos. Foram preparadas soluções clorídricas de zircônio e de ítrio (óxido ou carbonato). Após a solubilização, as soluções clorídricas foram misturadas na razão molar desejada. Em seguida, a mistura foi adicionada a uma solução de hidróxido de amônio, sob vigorosa agitação. O precipitado obtido foi separado por filtração à vácuo e lavado com água destilada para a eliminação dos íons cloreto. Testes com nitrato de prata foram feitos para verificar a eficiência da remoção de íons cloreto. Após a lavagem com água o precipitado foi lavado com álcool etílico. A secagem foi feita em estufa à temperatura de 70 °C durante 24 h. Foram utilizados reagentes grau analítico. O material seco foi calcinado a 850 °C por 1 h e, em seguida, moído em meio alcoólico por 8 h com meios de moagem de zircônia.

Foram preparadas amostras cilíndricas por compactação uniaxial a 98 MPa em matriz de aço inox de diâmetro 12 mm com espessuras de 2 mm, e isostática a frio a 206 MPa. A sinterização foi feita ao ar a 1400 °C por 2 h.

As análises feitas nos pós calcinados foram: determinação dos teores de impurezas metálicas e do cátion estabilizante por espectrometria de plasma, distribuição de tamanho de partículas por sedimentação (sedigraph 5100 Micromeritics), retração linear

(dilatômetro Netzsch DIL 402 E/7), e área de superfície específica (BET- Quantachrome Nova 1200, versão 3.0). As amostras sintetizadas foram caracterizadas quanto ao teor de fases por difratometria de raios X (Rigaku Geigerflex PW 3710) e determinação da densidade aparente pela técnica da imersão em água. Medidas de resistividade elétrica por espectroscopia de impedância foram feitas entre 5 Hz e 13 MHz entre 280 °C e 540 °C num analisador de impedância Hewlett Packard 4192A conectado, via HPIB, a um controlador HP série 900. Prata coloidal foi aplicada nas amostras como material de eletrodo, seguida de tratamento térmico para eliminação da resina e fixação das partículas metálicas nas superfícies das amostras, a 550 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de espectrometria de plasma dos materiais precursores mostram que as principais impurezas presentes são Si e Fe. Estes elementos também foram detectados nos pós calcinados, além de Al, Pb e Cu. Entretanto, a concentração total de impurezas é sempre inferior a 1%. Foram preparados três lotes utilizando o carbonato de ítrio. Os teores de Y foram determinados por espectrometria de plasma resultando em: 9,89%, 9,80% e 9,78% em mol de Y_2O_3 . Estes resultados mostram que o processo de síntese é reprodutivo. O material deste último lote foi utilizado para as demais análises. Na solução sólida preparada com o óxido de ítrio, a concentração de Y_2O_3 determinada foi de 8,51% em mol.

A distribuição de tamanho das partículas da amostra preparada com o carbonato de ítrio é mostrada na Figura 1.

A forma da curva (não é uma sigmóide perfeita) sugere a presença de aglomerados, provavelmente formados durante a secagem após o processo de moagem. O tamanho médio de partículas/aglomerados é 2,6 µm.

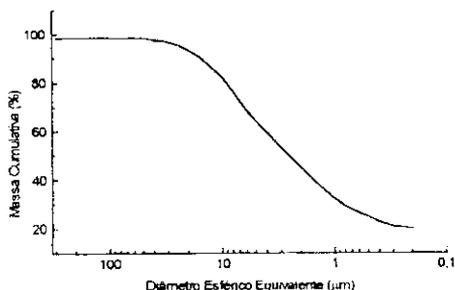


Figura 1: Distribuição de tamanho de partículas da solução sólida preparada a partir do carbonato de ítrio.

A solução sólida preparada com o óxido de ítrio possui partículas muito finas e, por isso, não foi possível obter uma boa dispersão para este tipo de análise. O resultado obtido para a determinação da área de superfície específica deste material foi de $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Assumindo que as partículas possuem formato esférico e que são compactas, isto é, não possuem porosidade fechada, o tamanho médio de partículas estimado é de 25 nm.

Na Figura 2 é mostrada a curva de retração linear obtida para a amostra preparada a partir do óxido de ítrio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

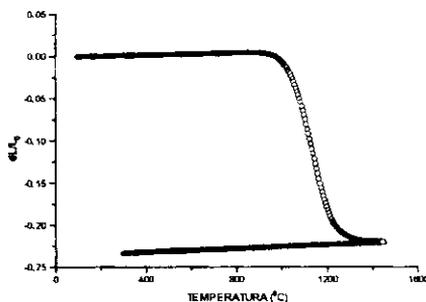


Figura 2: Curva de retração linear da solução sólida preparada a partir do óxido de ítrio.

A curva de retração mostra que esta ocorre entre ~1000 °C e ~1400 °C. Por esta razão, a temperatura escolhida para a sinterização foi de 1400 °C. A retração linear total é de 23%; valor típico encontrado em materiais cerâmicos obtidos por técnicas de solução.

Após a sinterização, todas as amostras apresentaram valores de densidade aparente superiores a 92% do valor teórico. Este resultado mostra que, independentemente do precursor utilizado, a densificação atingida é suficiente para que o material possa ser utilizado em dispositivos sensores.

Na Figura 3 é mostrado o difratograma de raios X obtido após a sinterização da cerâmica preparada a partir do concentrado de ítrio. São observados somente os picos de difração da fase cúbica, mostrando que para esta composição e para o procedimento utilizado no processamento da cerâmica há a estabilização total. Para a amostra preparada com o óxido de ítrio foi obtido um perfil de difração similar.

Resultados de espectroscopia de impedância são similares àqueles obtidos para soluções sólidas à base de zircônia. Na Figura 4 são mostrados os diagramas de impedância obtidos para as cerâmicas sinterizadas preparadas a partir do carbonato (a) e do óxido (b) de ítrio, medidos a 391 °C.

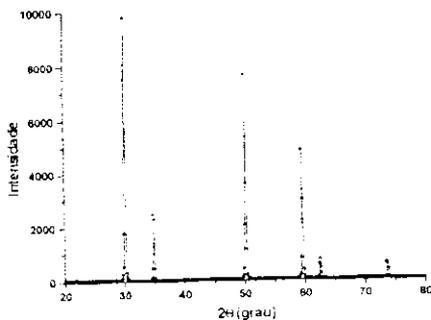


Figura 3: Difratoograma de raios X da amostra preparada com o concentrado de ítrio.

A forma dos diagramas, na região de temperatura de estudo, revela dois semicírculos devidos aos fenômenos de condução através dos grãos (alta frequência) e bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão (frequências intermediárias). Na faixa de baixa frequência ocorrem as reações de interface eletrólito-eletrito, que não foram estudadas.

Os centros dos semicírculos estão abaixo do eixo real, como esperado. O ângulo de descentralização é de 13° para os dois semicírculos. Este valor é típico de amostras policristalinas. Este parâmetro, embora não seja muito bem entendido, é normalmente associado com heterogeneidades do material. Apesar da imprecisão na medida do fator geométrico (razão entre a espessura das amostra e sua área seccional), valores estimados para a constante dielétrica estão entre 50 e 60, também usualmente obtidos em cerâmicas de zircônia⁽³⁾.

Os diagramas da Figura 4 evidenciam a diferença da utilização do estabilizante (íttria) sob a forma de óxido com alta pureza, ou como carbonato da Nuclemon, no qual estão presentes outras terras raras. Este carbonato é composto majoritariamente pelas terras raras pesadas, isto é, com alto número atômico, principalmente disprosio (~4,3%) e hólmio (~0,9%). Do ponto de vista químico, o comportamento das terras raras é similar ao do ítrio e espera-se que parte delas entre em solução sólida e parte se localize nos contornos de grão, após a sinterização. Entretanto, a resistividade elétrica da zircônia estabilizada com terras raras (com exceção do Yb) é superior à da zircônia-íttria. Por essa razão, é esperado um aumento na resistividade do grão e no bloqueio aos portadores de carga na região dos contornos de grão, de acordo com os diagramas da Figura 4.

Os resultados dos gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica destas cerâmicas, entre 280 °C e 540 °C, mostram que, na região de temperatura de medidas, ambas as cerâmicas exibem o mesmo

comportamento, não havendo mudança observável na inclinação dos segmentos de reta.

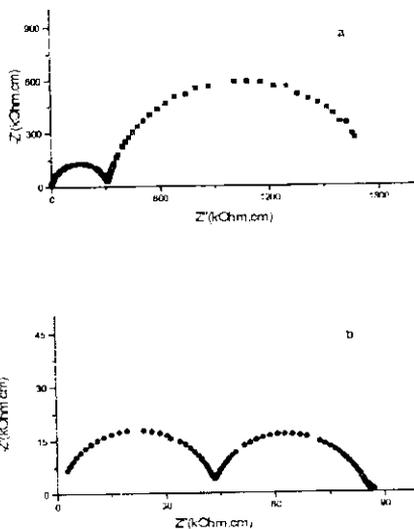


Figura 4: Diagramas de impedância das cerâmicas sinterizadas preparadas com o carbonato (a) e com o óxido (b) de ítrio. Temperatura de medida: 391 °C.

Foram calculadas as energias de ativação para a condução (Tabela I) através dos grãos (E_g) e bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão (E_{cg}). Em todos os casos, foram obtidos coeficientes de regressão linear maiores que 0,999.

Tabela I: Valores calculados para as energias de ativação (eV) e condutividade (σ) a 900°C.

PRECURSOR	E_g (eV)	E_{cg} (eV)	σ ($S \cdot cm^{-1}$)
carbonato Y	1,19	1,21	0,125
óxido Y	1,07	1,13	0,225

Em geral, o bloqueio aos portadores de carga (vacâncias de oxigênio) exercido pelos contornos de grão torna-se desprezível para temperaturas superiores a ~ 900 °C. Por esta razão, costuma-se estimar o valor da condutividade total destes eletrólitos pela extrapolação, no gráfico de Arrhenius, do segmento de

reta devido ao componente intragranular. Na Tabela I são mostrados os valores obtidos para a condutividade total destas cerâmicas na temperatura de operação de células de combustível.

CONCLUSÕES

Foram obtidas soluções sólidas de zircônia estabilizada com ítria pela técnica da coprecipitação dos hidróxidos, com reprodutibilidade considerável quanto ao teor do cátion estabilizante;

Os pós obtidos são finos e aglomerados tomando praticamente inviáveis análises nas quais o requisito fundamental é que estejam dispersos;

Valores de densidade aparente superiores a 92% do valor teórico foram obtidos, independente do precursor utilizado;

Valores das energias de ativação do processo de condução e da condutividade total obtidos para estas cerâmicas são compatíveis com os encontrados na literatura;

Os resultados obtidos mostram o domínio da técnica de síntese de soluções sólidas de zircônia estabilizada com ítria, utilizando matéria-prima nacional e obedecendo os requisitos para possíveis aplicações em dispositivos.

AGRADECIMENTOS

A CNEN, FAPES e CNPq. A M. H. Carvalho e L. A. Gênova.

REFERÊNCIAS

- (1) SUBBARAO, E. C. Zirconia, an overview. In *Advances in Ceramics*, V. 3, Science and Technology of Zirconia I, ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs. Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981, p. 1-24.
- (2) ETSSELL, T. H., FLENGAS, S. N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chem. Rev.*, V. 70, p. 339-52, 1970.

- (3) JOHNSON Jr., D. W. Nonconventional powder preparation techniques. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, V. 60, p. 221-226, 1981.
- (4) JOHNSON Jr., D. W. In *Advances in Ceramics* Vol. 21, *Ceramic Powder Science*, ed. G. L. Messing, K. S. Mazdhyasni, J. W. McCauley, R. A. Haber. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1987, p. 3-19.
- (5) MUCCILLO, E. N. S., KLEITZ, M. Ionic conductivity of fully stabilized ZrO_2 : MgO and blocking effects. *J. Eur. Ceram. Soc.*, V. 15, p. 51-55, 1995.

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF YTTRIA FULLY STABILIZED ZIRCONIA CERAMICS PREPARED BY HYDROXIDE COPRECIPITATION

ABSTRACT

ZrO_2 : x mol% Y_2O_3 ($8 \leq x \leq 10$) ceramics have been analyzed by impedance spectroscopy in the 5 Hz - 13 MHz frequency range between 280 °C and 540 °C. The ceramic powders have been obtained by coprecipitation of hydroxides, using hydrated zirconium oxide (IPEN), J. Matthey yttrium oxide and yttrium concentrate (carbonate from Nuclemon) as starting materials. Ceramic pellets have been prepared by cold isostatic pressing followed by sintering at 1400 °C/2 h in air. Several techniques have been used to analyze the specimens after calcination and sintering. All sintered pellets reached apparent densities higher than 92% T.D. and 100% cubic phase. The activation energies for intragrain conductivity (1.07-1.19 eV) and intergrain conductivity (1.13-1.21 eV) have been determined. The values of the total electrical conductivity at 900 °C - fuel cell working temperature - are $0.229 S.cm^{-1}$ and $0.125 S.cm^{-1}$ for the specimens prepared using yttrium oxide and yttrium concentrate, respectively.

Key words: impedance spectroscopy, fully stabilized zirconia, coprecipitation.