

Síntese e caracterização elétrica e microestrutural do condutor iônico zircônia-ítria

E. N. S. Muccillo, R. Muccillo

Departamento de Engenharia de Materiais
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C. P. 11049 – Pinheiros – S. Paulo,
SP, 05422-970, Brasil

Resumo

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-10% mol ítria foram preparados pela técnica da co-precipitação. Os parâmetros de síntese e de processamento da solução sólida foram ajustados ou selecionados de modo a otimizar as características físicas, químicas e microestruturais da cerâmica sinterizada. O principal objetivo do trabalho é a obtenção de pós de tamanho nanométrico e com elevada sinterabilidade. Diversas técnicas de caracterização de pós e de compactos sinterizados foram utilizadas, como: análises térmicas, adsorção gasosa, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Os principais resultados mostram que pós altamente reativos (área de superfície específica $\sim 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) podem ser obtidos com a escolha adequada do tratamento térmico de calcinação dos géis. A cerâmica sinterizada apresenta densidade relativa superior a 99%. Os espectros de impedância são comparáveis ao de um monocristal de composição química similar.

Palavras-chave: Condutores iônicos, pós nanométricos, espectroscopia de impedância.

Abstract

Zirconia-10 mol% yttria solid electrolytes have been prepared by the coprecipitation technique. In order to optimize the physical, chemical, and microstructural properties of the sintered specimens, the synthesis and processing parameters have been carefully selected. The main purpose of this work is to obtain nanosized powders with high sinterability. Several techniques have been used for powder and compact characterization like thermal analyses, nitrogen adsorption, scanning electron microscopy, and impedance spectroscopy. The main results show that high reactive powder can be obtained by means of a suitable choice of the calcination procedure. Sintered specimens reached relative densities higher than 99%. Impedance spectroscopy spectra are comparable with those of a single crystal of the chemical composition.

Keywords: Ionic conductors, nanosized powders, impedance spectroscopy.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas de $ZrO_2:Y_2O_3$ são utilizadas como eletrólitos sólidos em baterias, células de combustíveis e sensores de oxigênio não-descartáveis [1]. Além disso, algumas de suas propriedades como excelente bio-compatibilidade, resistência ao desgaste, alta resistência química e à corrosão, fazem deste material um dos melhores candidatos para muitos componentes incluindo próteses ortopédicas [2].

Os principais requisitos de um eletrólito sólido para atuar como sensor de oxigênio são: 1 – alta condutividade iônica na temperatura de operação, mesmo em atmosferas altamente oxidantes ou redutoras; 2 – homogeneidades química e microestrutural para evitar a formação, no interior da cerâmica sinterizada, de regiões com baixo número de transferência iônica; 3 – resistência ao choque térmico nas condições de operação, e 4 – densidade aparente suficientemente elevada para impedir a passagem de oxigênio molecular.

O teor de ítria nos dispositivos sensores varia, normalmente, entre 8 e 10% em mol. A microestrutura destas cerâmicas totalmente estabilizadas é, em geral, constituída por grãos relativamente grandes e porosidade quase que exclusivamente intragranular. O diagrama de fases da zircônia-ítria mostra que para temperaturas de sinterização igual ou superiores a 1200 °C já é possível obter a estabilização total da fase cúbica para uma concentração de 10% em mol de Y_2O_3 [3]. Apesar disto, os pós comerciais são geralmente sinterizados a 1400 °C para obter uma alta densificação.

Neste trabalho foram preparadas soluções sólidas de zircônia contendo 10% em mol ítria pela técnica da co-precipitação. Diversos parâmetros de síntese e processamento foram selecionados e/ou ajustados de modo a permitir a obtenção de pós cerâmicos altamente reativos. Os principais objetivos são a obtenção de cerâmicas densas com homogeneidade microestrutural e características elétricas adequadas para aplicação em sensores de espécie química.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados os seguintes precursores: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (> 98%, Vetec) e Y_2O_3 (> 99,9%, USA). Todos os demais reagentes utilizados são de grau analítico. O óxido de ítrio foi dissolvido em ácido nítrico à quente. Antes da sua utilização foi feita a análise gravimétrica para garantir a estequiometria final da solução sólida (10% em mol de ítria).

Para fins comparativos foi utilizado um monocristal de igual composição química (Crysmatec, Gière, França) crescido pelo processo de “skull melting”.

Para a síntese da solução sólida foi utilizada a técnica de solução conhecida como co-precipitação dos hidróxidos, onde subentende-se a precipitação simultânea dos cátions de interesse. Os parâmetros envolvidos na síntese, cerca de 25 a 30, foram cuidadosamente selecionados com base em resultados anteriores, ou ajustados durante os experimentos iniciais. Apesar do número de parâmetros envolvidos ser consideravelmente grande, nem todos exercem alguma influência nas propriedades físicas e estruturais dos pós e cerâmicas produzidas. Entretanto, o controle destes parâmetros assegura a reprodutibilidade do processo.

Os experimentos foram feitos fixando o pH e a temperatura de precipitação, realizada de forma inversa para evitar a segregação de cátions. Após a precipitação, os géis foram lavados com solução amoniacal e, em seguida, alcoólicas. O precipitado foi destilado com *n*-butanol, seco e desaglomerado em almofariz de ágata. Mais detalhes sobre a técnica de síntese podem ser obtidos em [4].

Para algumas caracterizações foram preparados corpos de prova cilíndricos por compactação uniaxial e isostática à frio. A sinterização foi feita ao ar.

Diversas técnicas foram utilizadas para a caracterização dos pós e das cerâmicas sinterizadas. As análises termogravimétrica e térmica diferencial (STA 409, Netzsch) foram utilizadas para a determinação da temperatura ideal de calcinação dos géis. As principais condições utilizadas foram: aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 1000 °C e resfriamento de 15 °C.min⁻¹ sob fluxo de ar sintético. Para a análise térmica diferencial foi utilizada alumina alfa como material de referência. A determinação da área de superfície específica e da distribuição de tamanho de poros foi feita por adsorção gasosa usando N₂ (ASAP 2010, Micromeritics). A retração linear de compactos a verde até 1650 °C foi estudada por dilatometria (DIL 402E/7, Netzsch) com velocidades de aquecimento e resfriamento de 8 e 15 °C.min⁻¹, respectivamente. A determinação da densidade aparente foi feita pela técnica da imersão. Medidas de resistividade elétrica por espectroscopia de impedância entre 300 e 600 °C foram feitas num analisador HP 4192A entre 5 Hz e 13 MHz ao ar, com amplitude de sinal alternativo igual a 0,050 V. Eletrodos de prata (A200, Degussa) foram aplicados por pintura, seguido de cura da resina a 500 °C. A análise dos diagramas de impedância foi feita em modo de impedância utilizando um aplicativo especialmente projetado pelo Dr. M. Kleitz para a Hydro Quebec, que permite obter os parâmetros: resistência, ângulo de descentralização, frequência de relaxação característica e capacitância, para os semicírculos identificáveis dentro da faixa útil do dispositivo experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são mostradas as curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial obtidas para o gel seco. A curva TG mostra que a perda de massa ocorre em dois estágios; o primeiro até ~ 300 °C e o segundo até ~ 450 °C. Estes dois estágios estão relacionados com a perda de álcoois do sistema. A perda de massa total é de 15%. A curva termodiferencial exibe dois eventos exotérmicos, o primeiro com máximo próximo a 300 °C relacionado com a combustão de orgânicos e o segundo próximo a 500 °C relativo à cristalização do gel.

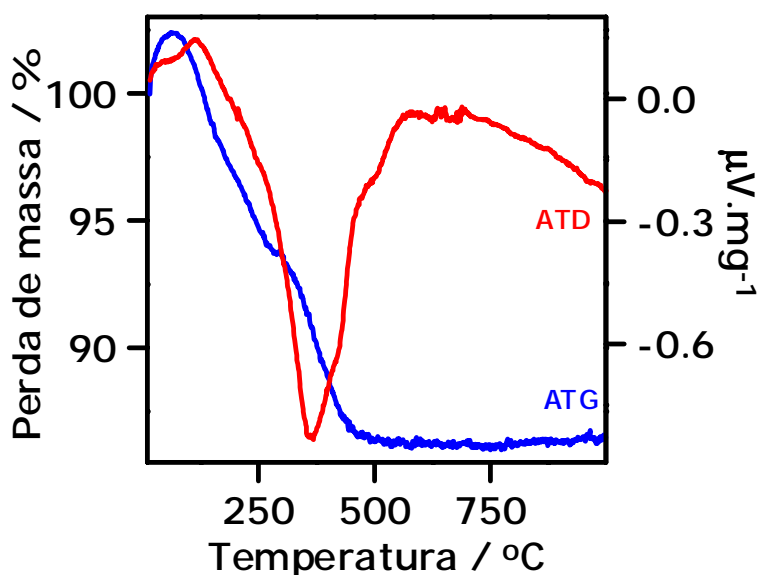


Figura 1: Curvas termogravimétrica e termodiferencial para o gel de zircônia-ítria seco.

Estes resultados mostram que os principais eventos térmicos até 1000 °C neste material são a combustão de solventes utilizados no processamento e a cristalização. Com base nestes resultados foi selecionada a temperatura de calcinação para os géis de 500 °C, ou seja, uma temperatura pouco superior à do pico de cristalização.

As isotermas de adsorção e dessorção são mostradas na Figura 2. Este tipo de isoterma é característico do tipo IV (classificação BDDT [5]) sendo atribuída a sistemas contendo mesoporos (poros com diâmetro entre 2,0 e 50,0 nm). O “loop” de histerese é caracterizado por ramos de adsorção e dessorção que são quase verticais e aproximadamente paralelos em

uma faixa apreciável de P/P_0 . Este tipo de loop é frequentemente obtido com aglomerados de partículas aproximadamente esferoidais e com tamanho e número de coordenação entre partículas uniforme.

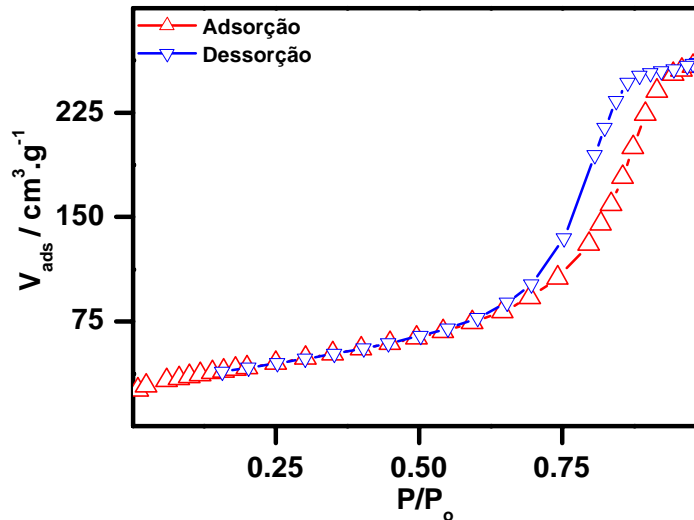


Figura 2: Isotermas de adsorção e dessorção da zircônia-íttria.

A partir destes dados foi determinado o valor para a área de superfície específica do material calcinado, pelo método do BET (Brunauer, Emmett, Teller) de $152 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este valor é bastante elevado para assegurar que os compactos deverão sofrer considerável densificação em temperaturas não muito altas.

A distribuição do tamanho de poros pelo método BJH (Barret, Joiner, Halenda) assumindo um modelo cilíndrico para os poros é mostrada na Figura 3. A distribuição exibe um máximo pronunciado e outro relativamente pequeno e superposto na região de tamanho de poros pequenos, indicando a presença de microporos. Os cálculos realizados resultam num tamanho médio de poros de 8,1 nm. Este valor, entretanto, está abaixo do valor real justamente pela superposição na região de poros de pequenos tamanhos. Esta distorção, por outro lado, não deve alterar muito o valor calculado, pelo que é mostrado na Figura 3.

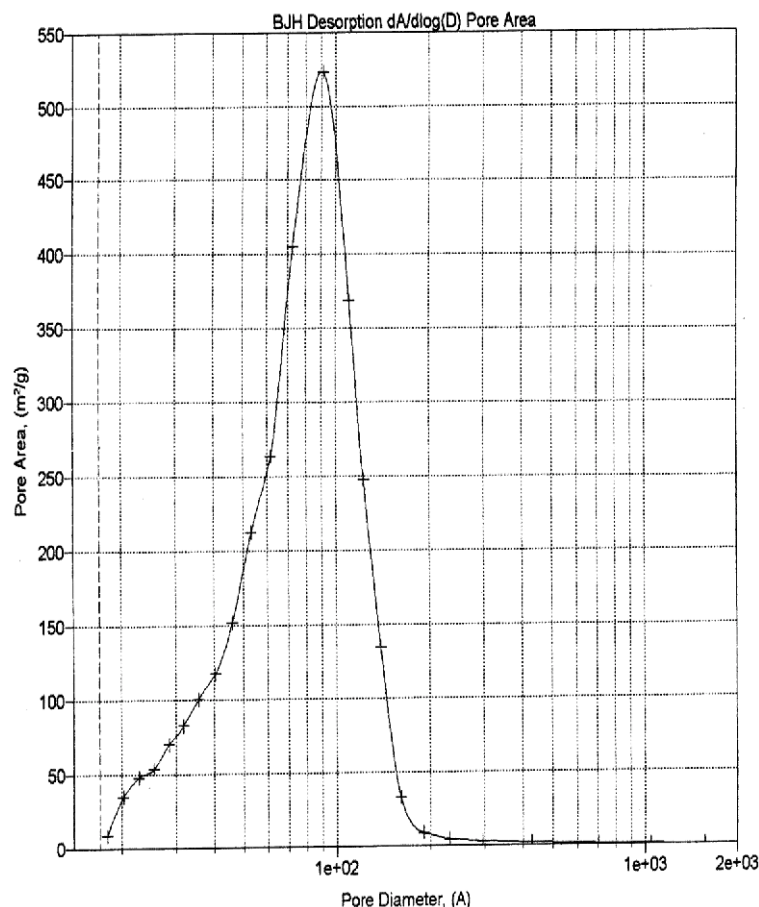


Figura 3: Distribuição de tamanho de poros na zircônia-íttria.

A retração do compacto à verde é mostrada na Figura 4 juntamente com a derivada desta curva. A retração do compacto inicia em temperatura próxima àquela da calcinação (500 °C). Até, aproximadamente, 880 °C a retração é inferior a 5% e está relacionada com o estágio inicial de sinterização, caracterizado pelo rearranjo entre as partículas e formação de pescoço. A retração neste estágio é devida ao rearranjo que permite um melhor empacotamento. Entre ~ 880 °C e ~ 1180 °C observa-se uma retração substancial (> 20%) relacionada com o estágio intermediário de sinterização. A taxa de retração é máxima em 1040 °C. O estágio final de sinterização, quando há predominância do crescimento de grãos com pouca redução na porosidade residual, ocorre para temperaturas > 1180 °C. A retração total do compacto é de ~ 30%, como usual para as zircônias contendo aditivos.

Para fins comparativos, corpos de provas cilíndricos preparados por compactação foram sinterizados a 1400 °C/2 h. A densidade aparente resultante é igual a 5,94 g.cm⁻³. O monocristal de ZrO₂:10% mol Y₂O₃ possui uma densidade igual a 5,95 g.cm⁻³. Isto mostra

que foi obtida densificação quase total do compacto policristalino para o tratamento térmico sugerido na literatura.

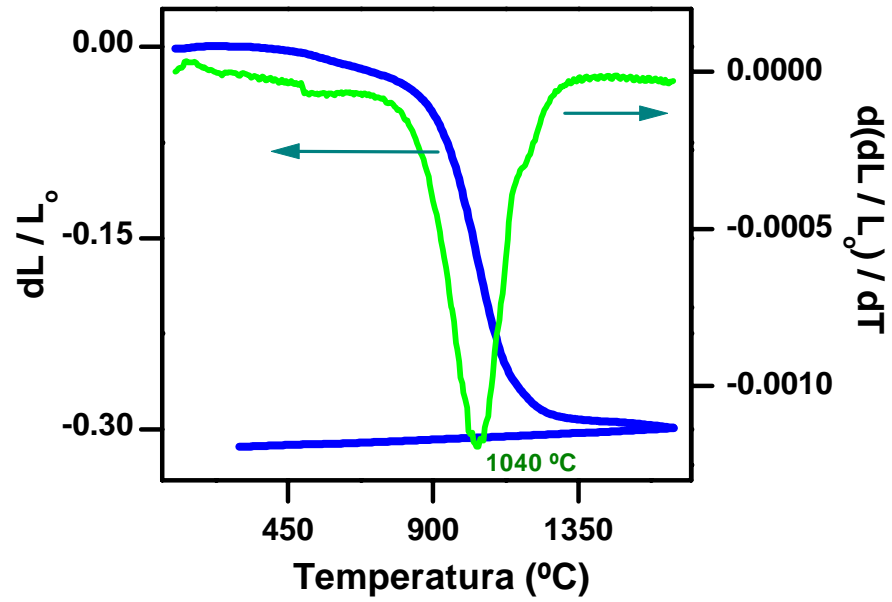


Figura 4: Curva de retração e derivada para o compacto de zircônia-ítria.

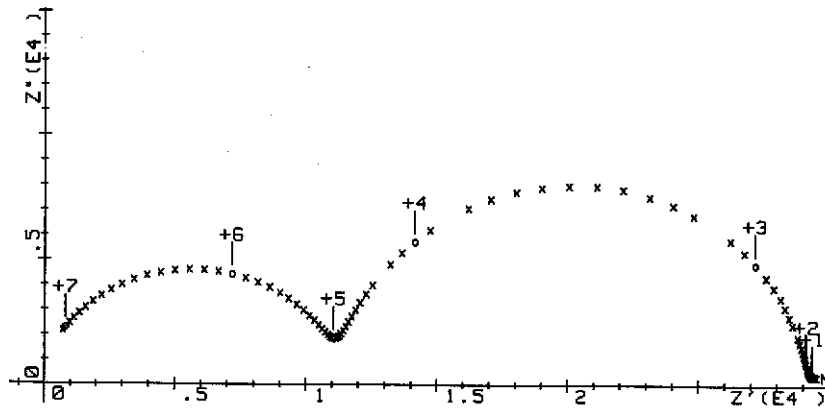


Figura 5: Diagrama de impedância da cerâmica policristalina a 382 °C.

Um diagrama de impedância típico para uma cerâmica policristalina é mostrado na Figura 5. Nesta figura, os valores acima dos pontos experimentais referem-se ao logaritmo decimal da frequência, em Hz. Como demonstrado anteriormente [6], o semicírculo de alta frequência está relacionado com a resistividade reticular, em monocristais, e intragranular em cerâmicas policristalinas, enquanto que o semicírculo que ocorre em baixa frequência se deve ao bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão ou resistividade intergranular. Os diagramas de impedância do monocristal de composição química similar exibem um único semicírculo, como esperado, em altas frequências devido à resistividade reticular. A análise dos espectros de impedância para todas as temperaturas de medida permite obter o gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica, por meio do qual pode ser determinada a energia de ativação para o processo. Os valores de energia de ativação determinados são da ordem de 1 eV, como esperado para condutores iônicos onde o portador de carga são íons oxigênio. A diferença observada para os valores de resistividade intragranular entre o monocristal e a cerâmica policristalina são de ~ 15% e estando, portanto, dentro do erro experimental.

CONCLUSÕES

Foram obtidos pós de zircônia estabilizada com ítria com alta área de superfície específica ($> 150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e pequeno tamanho médio de poros ($< 10 \text{ nm}$). A retração de compactos preparados após calcinação da solução sólida é considerável (~ 30%). Cerâmicas policristalinas com densidades aparentes próximas a 100% da densidade teórica foram obtidas após sinterização em condições convencionais para estes materiais. Resultados de resistividade elétrica mostram que houve estabilização total da fase cúbica.

A principal conclusão deste trabalho é que o aprimoramento da síntese e do processamento de materiais cerâmicos são de fundamental importância para a obtenção de materiais com as características físicas e estruturais desejadas.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP (97/14238-4 e 95/05172-4), CNPq, FINEP/PRONEX, CNEN. Ao Dr. M. Kleitz por permitir a utilização do aplicativo para análise dos espectros de impedância e pelo monocristal.

REFERÊNCIAS

- [1] T. L. Wen, V. Hebert, S. Vilminot, J. C. Bernier, J. Mat.. Sci. **26** (1991) 3787.
- [2] R. Singh, C. Gill, S. Lawson, G. P. Dransfield, J. Mat. Sci. **31** (1996) 6055.
- [3] V. S. Stubican, R. C. Hink, S. P. Ray, J. Am. Ceram. Soc. **61** (1978) 18.
- [4] E. N. S. Muccillo, S. K. Tadokoro, Key Eng. Mater., no prelo.
- [5] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. **57** (1985) 603.
- [6] J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Sol. **30** (1969) 2657.