



## Preparação de cerâmicas de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$ por co-precipitação

V. Ussui, C.A.B. Menezes, D.R.R. Lazar, N.B. Lima, J.O.A. Paschoal

Caixa Postal 11049 – CEP 05422-970 – Pinheiros / SP

e-mail: [vussui@net.ipen.br](mailto:vussui@net.ipen.br)

IPEN – CNEN / SP

### RESUMO

Cerâmicas do sistema  $ZrO_2$  -  $Y_2O_3$  -  $TiO_2$  apresentam condutividade mista, iônica e eletrônica, propiciando aplicações deste material como sensores de gás, membranas permeáveis ao oxigênio, material para catálise e para fabricação de componentes de células de combustíveis. O presente trabalho apresenta os estudos realizados para a síntese de cerâmicas deste sistema, utilizando a técnica de co-precipitação. Os pós produzidos foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas e identificadas as fases cristalinas presentes. Resultados preliminares mostram que a variação da composição das cerâmicas pode resultar na formação de solução sólida. Estes pós foram conformados por prensagem uniaxial e sinterizados a 1500 °C por 1 hora. A superfície de fratura dos produtos foi observada por microscopia eletrônica de varredura e a densidade aparente foi determinada pelo princípio de Arquimedes. Observou-se, nas amostras com 15 mol% de titânia, a formação de um segunda fase cujos principais componentes são zircônio e titânio. Palavras-chaves: cerâmicas, zircônia-ítria-titânia, células de combustíveis, anodo.

### INTRODUÇÃO

Células de combustíveis são dispositivos que convertem energia química, presente em combustíveis como o hidrogênio, em energias elétrica e térmica e água. As suas vantagens, em relação a outros dispositivos conversores de energia são a elevada eficiência na conversão, possibilidade de construção modular, baixa emissão de poluentes, baixo nível de ruídos, produção simultânea de energia elétrica e térmica<sup>1,2</sup>. Entre as diversas configurações existentes, as células de



combustíveis de alta temperatura têm recebido destaque pelo seu uso potencial em sistemas estacionários de produção de energia. Estas células são fabricadas com materiais cerâmicos e destacando-se os compostos à base de zircônio, devido a suas propriedades elétricas.

Cerâmicas fabricadas com zircônia pura apresentam limitadas propriedades mecânicas, baixa resistência ao choque térmico e não apresentam propriedades elétricas significativas. Entretanto, a adição de alguns óxidos de metais di, tri ou tetravalentes, como  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  e  $CeO_2$ , pode contornar este problema, com a estabilização das fases tetragonal e/ou cúbica à temperatura ambiente <sup>3,4</sup>.

A estabilização da fase tetragonal da zircônia tem como efeito uma grande melhoria nas propriedades mecânicas, como resistência e tenacidade à fratura, devido a mecanismos conhecidos como reforço induzido por transformação e formação de microtrincas. Este material, conhecido como zircônia tetragonal policristalina (TZP), tem importantes aplicações como material estrutural, meios de moagem e revestimentos <sup>5,6</sup>.

A adição de dopantes em teores maiores do que aqueles empregados na estabilização da fase tetragonal da zircônia aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio e estabiliza, à temperatura ambiente, a estrutura cúbica tipo fluorita <sup>7</sup>. Em consequência, aumenta a condutividade de íons oxigênio, tornando possível a sua utilização na fabricação do eletrólito sólido e do anodo de células de combustíveis de alta temperatura.

Especificamente no caso do anodo, a zircônia tem sido empregada como componente de um compósito onde é associada a uma fase de níquel metálico. A cerâmica, além de tornar possível a condução do íon oxigênio, constitui uma estrutura porosa para permitir o transporte de gases e suporte para o metal, presente na forma de um filme contínuo condutor de elétrons. Este tipo de anodo apresenta como vantagens o seu custo relativamente baixo de fabricação, processo produtivo simples e a alta atividade catalítica para a oxidação do hidrogênio. As suas desvantagens são a degradação de desempenho, perdas por polarização e a deposição de carbono sobre o eletrodo <sup>8</sup>.

Recentemente, tem sido estudada a utilização de óxidos condutores mistos como alternativa na fabricação do anodo. Materiais pertencentes ao sistema ternário



ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> têm sido propostos para esta finalidade pois a adição de titânia à zircônia estabilizada com ítria causa um aumento na condução eletrônica<sup>9,10</sup>.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um processo de preparação de cerâmicas de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> utilizando técnicas de co-precipitação. Este estudo inclui a preparação de soluções dos sais dos elementos de interesse, nas condições exigidas pelo processo, a definição de um sistema de precipitação e o processamento cerâmico dos pós. Os experimentos realizados prevêem a formação de zircônia estabilizada com 3 e 9 mol% de ítria, com adições de titânia nos teores de 5, 10, 15 e 20 mol%.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas empregadas neste estudo foram:

- (a) oxicloreto de zircônio, preparado a partir da dissolução de hidróxido de zircônio, produzido no IPEN, e purificado por cristalizações fracionadas.
- (b) cloreto de ítrio obtido por dissolução do óxido de ítrio de pureza 99,99% em massa de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, procedência Aldrich.
- (c) cloreto de titânio produzido a partir da fusão alcalina de óxido de titânio PA<sup>11</sup>.

O procedimento empregado na preparação dos pós foi o da co-precipitação de hidróxidos em meio amoniacal, seguida de lavagens com água para a eliminação de íons cloreto, lavagem com álcool etílico e destilação azeotrópica em meio de álcool n-butílico para a remoção de água residual, visando a minimização da presença de aglomerados fortes. O material preparado foi então seco a 80°C por 24 horas, calcinado a 800°C por 1 hora e moído em moinho de bolas por 15 horas. A conformação de cerâmicas na forma de pastilhas foi realizada utilizando-se a técnica da prensagem uniaxial com matrizes cilíndricas. A sinterização destas peças foi realizada a 1500°C por 1 hora.

Foram preparadas duas séries de amostras, contendo zircônia com 3 e 9 mol% de ítria, respectivamente, e a estas foi adicionada titânia em teores de 5, 10,



15 e 20 mol%. Estas amostras foram codificadas como ZYnTm, onde n indica o teor de ítria e m o teor de titânia.

A identificação das fases cristalinas foi realizada por difratometria de raios X, a forma dos pós produzidos e as superfícies de fratura das cerâmicas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, a área específica dos pós foi determinada por adsorção gasosa (BET) e a distribuição granulométrica por difração a laser.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise da área específica dos pós situam-se na faixa de 46,9 a 70,1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> mostrando a sua boa reatividade. Por sua vez, as curvas de distribuição granulométrica, apresentadas na figura 1, resultaram em um diâmetro médio em torno de 1,5 µm.

A figura 2 mostra os resultados da análise por difração de raios X dos pós preparados, utilizando-se radiação K $\alpha$  do Cu. Os difratogramas indicam a predominância das estruturas tetragonal e/ou cúbica da zircônia. A amostra ZY3 apresenta também picos, de pequena intensidade, da fase monoclinica. Não foram identificados picos referentes à titânia, indicando uma provável incorporação deste material à rede cristalina da zircônia, formando uma solução sólida.

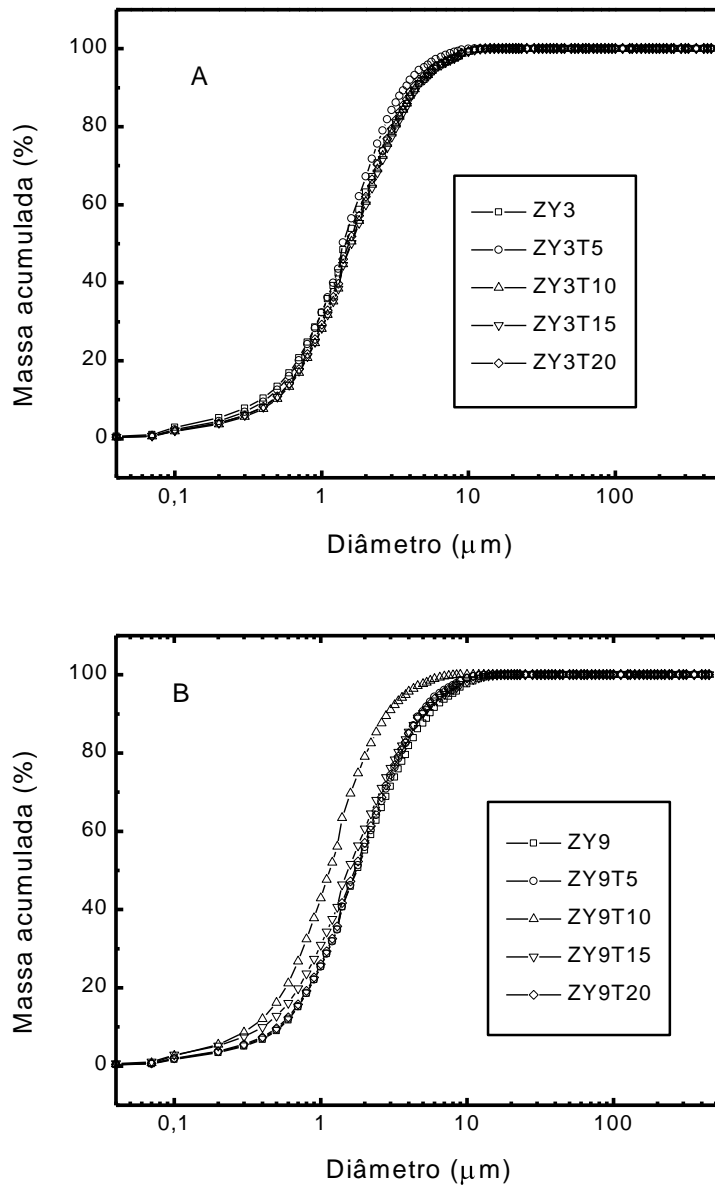


Figura 1. Curvas de distribuição granulométrica dos pós produzidos com (A) 3 mol% de ítria e (B) 9 mol% de ítria.

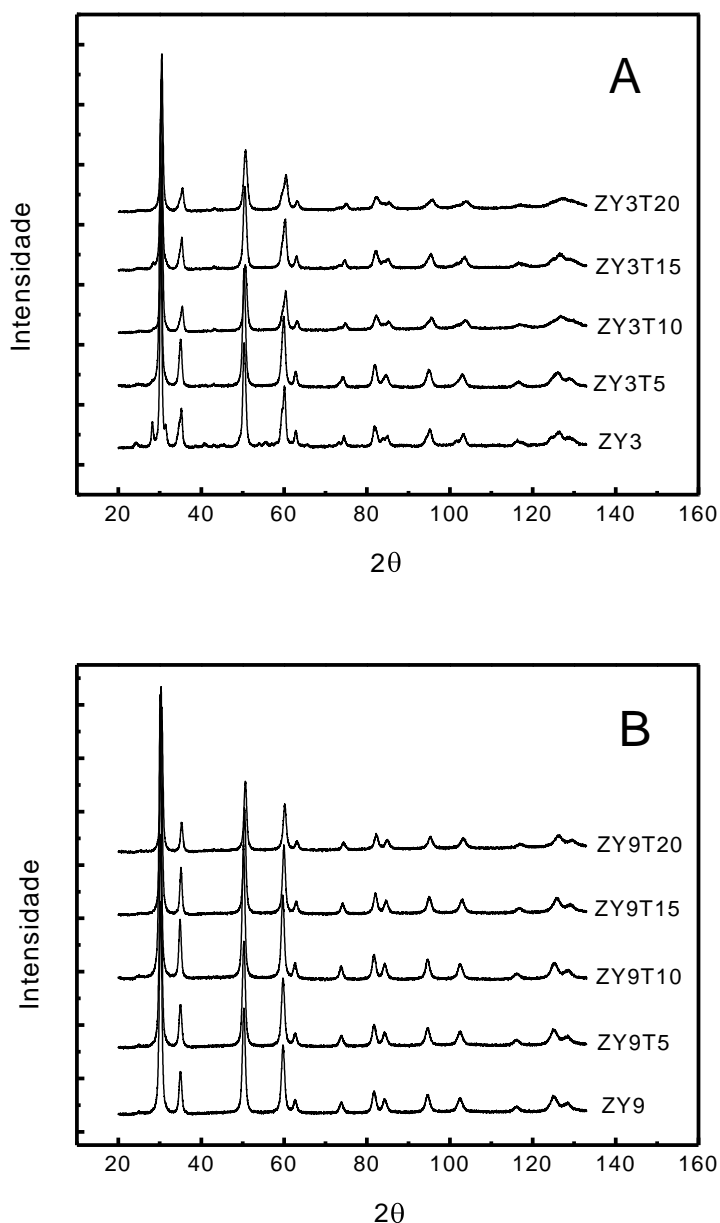


Figura 2. Difratograma de raios X das amostras de zircônia contendo 3 mol% (A) e 9 mol% (B) de  $Y_2O_3$ , variando-se os teores de titânia.

A figura 3 apresenta as micrografias obtidas por MEV das amostras ZY3T5 e ZY9T15. Observa-se que os pós são constituídos por partículas nanométricas formando aglomerados. Todas as amostras produzidas apresentaram características físicas semelhantes, indicando a confiabilidade do processo de preparação por co-precipitação.

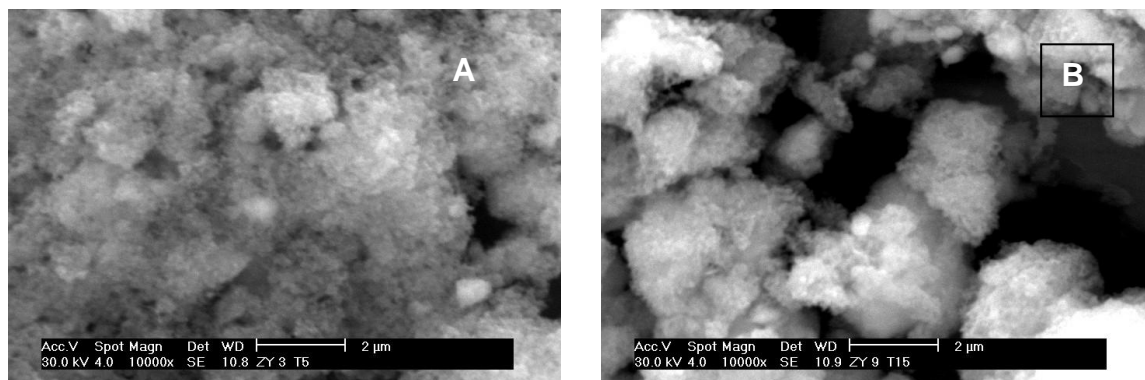


Figura 3. Micrografia obtida por MEV dos pós das amostras ZY3T5 e ZY9T15.

A densidade aparente das pastilhas produzidas são apresentadas na tabela 1. Observa-se que as amostras de zircônia contendo 3 mol% de ítria apresentam densidade mais elevada em comparação aos valores obtidos para aquelas contendo 9 mol% de ítria. Os resultados indicam também uma tendência para a diminuição da densidade nas amostras contendo teores maiores de titânia.

Tabela 1. Densidade aparente das cerâmicas de  $ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2$  após sinterização a  $1500^\circ C$  por 1 hora.

Teor de $TiO_2$ (mol%)	$ZrO_2 : 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$	$ZrO_2 : 9 \text{ mol\% } Y_2O_3$
0	5,97	5,66
5	5,92	5,86
10	5,74	5,63
15	5,85	5,72
20	5,66	5,60

As micrografias das superfícies de fratura das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% e 9 mol% de ítria, designadas ZY3 e ZY9, são apresentadas nas figura 4 (A) e (B), respectivamente. As barras de aumento indicam  $5\mu m$  e observa-se que a amostra ZY3 é formada por grãos com diâmetro inferior a



1 $\mu$ m, apresentando porosidade e fratura intergranular. No caso da amostra ZY9, o diâmetro dos grãos é maior, atingindo a faixa de vários microns, com tendência à formação de superfícies de fratura transgranulares. A porosidade é intragranular.

A figura 5 apresenta as micrografias das amostras ZY3T15 e ZY9T15, respectivamente. As barras de aumento correspondem a 2 $\mu$ m em A e 5 $\mu$ m em B, e observa-se que a primeira apresenta grãos com dimensões consideravelmente maiores do que aqueles isentos de titânio. Em ambas as amostras, existe uma segunda fase, indicada nestas figura pelas setas. A análise desta fase, realizada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), mostrou que são constituídas por uma mistura de zircônio e de titânio. Alguns autores <sup>12</sup> verificaram que esta segunda fase é constituída por titanato de zircônio.

A figura 6 apresenta as micrografias das amostras ZY3T20 e ZY9T20. As barras indicam 5 $\mu$ m, e observa-se que em (A) a tendência de crescimento dos grãos é acentuada, ocorrendo tanto a fratura intergranular como a transgranular. Em (B) a fratura ocorre de modo diverso às amostras com menores teores de titânio, apresentando grãos com superfície plana e também com superfície irregular.

A diferença entre os valores de densidade aparentes das cerâmicas pode ser justificada pela análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que no caso das amostras com 3 mol% de ítria mostram que as cerâmicas são constituídas de grãos de menor tamanho, e com pequena quantidade de poros nos contornos de grãos.

Nas amostras com 9 mol% de ítria, os grãos são maiores, devido à maior velocidade de crescimento dos grãos da fase cúbica da zircônia. Observa-se ainda que existe quantidade considerável de poros intragranulares na cerâmica.

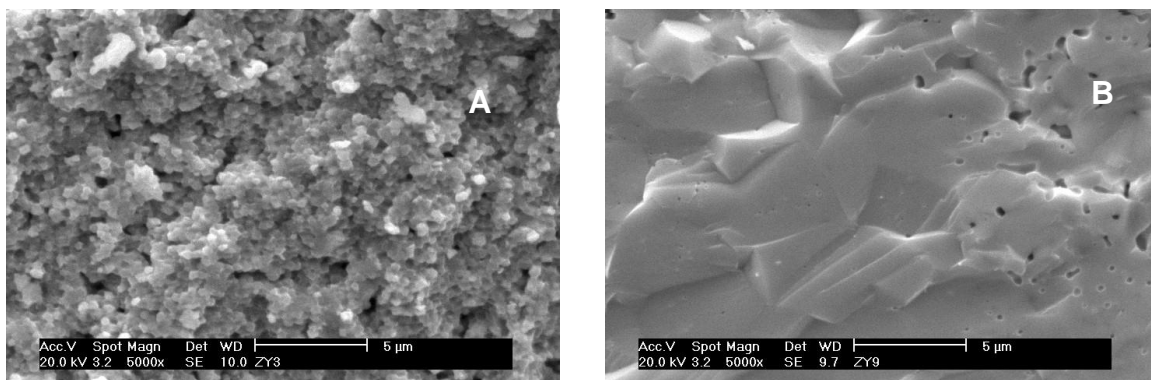


Figura 4. Micrografias obtida por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas ZY3 (A) e ZY9 (B).

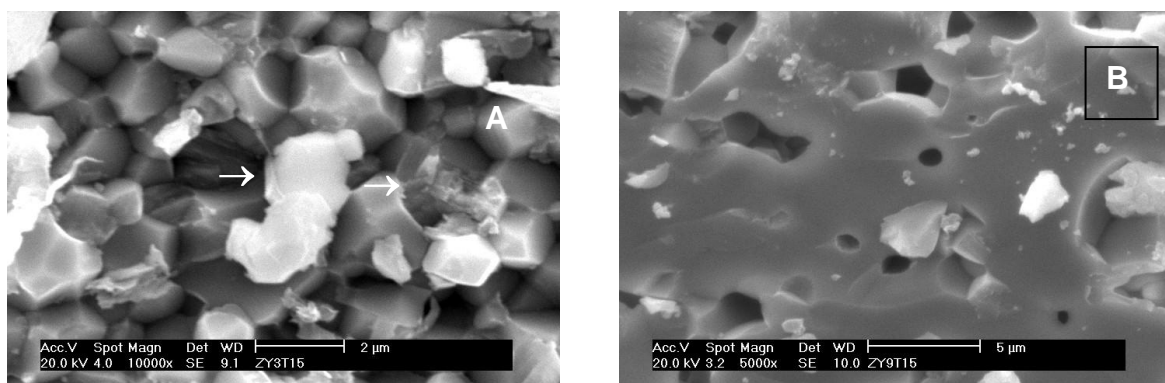


Figura 5. Micrografias obtida por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas ZY3T15 (A) e ZY9T15 (B). As setas indicam a segunda fase constituída por Zr e Ti.

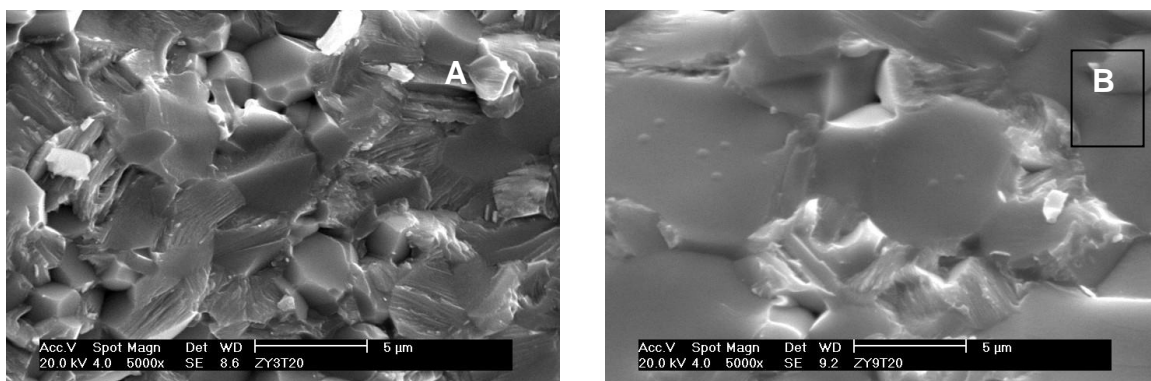


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas ZY3T20 (A) e ZY9T20 (B).



## CONCLUSÕES

O emprego da técnica da co-precipitação propiciou a obtenção de pós de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$  com características semelhantes, as quais mostraram-se adequadas ao processamento cerâmico.

A análise por difração de raios X não detectou a presença do titânio adicionado, indicando que estes foram incorporados à rede cristalina da zircônia, formando uma solução sólida.

As cerâmicas contendo 3 mol% de ítria exibem estrutura composta de grãos com dimensões submicrométricas, fratura intergranular e pequena quantidade de poros residuais nos contornos de grãos. Com a gradual adição de titânia observa-se um aumento no tamanho dos grãos e o surgimento de diferentes modos de fratura. Nas cerâmicas com 9 mol% de ítria, a cerâmica é formada por grãos com diâmetro ao redor de 5  $\mu$ m, apresentando fratura transgranular, com superfície relativamente plana e poros intragranulares.

Com o aumento do teor de titânia, para as cerâmicas com 3% e 9% de ítria, observa-se uma segunda fase, em cuja composição foram identificados como principais componentes, zircônio e titânio.

Como estudos posteriores, estão previstos a comprovação da formação de solução sólida, a determinação das composições das fases formadas e a caracterização das propriedades elétricas e mecânicas das cerâmicas.

Agradecimentos: aos técnicos Joana D. Andrade, Marilene M. Serna, Rene R. Oliveira e Yone V. França pelo apoio nas atividades experimentais.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. N.Q. Minh, Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, n.3, p.563-588, 1993.
2. T.F. Fuller, Is a fuel cell in your future?. *Electrochem. Soc. Interface*, v.6, n.3, p.26-32, 1997.
3. R.C. Garvie; R.H. Hannink; R.T Pascoe, Ceramic steel? *Nature*, v.258, p.703-704, 1975.
4. E.C. Subbarao, Zirconia-an overview. In Heuer, A.H.; *Advances in Ceramics*. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1981, v.3: Science And Technology of zirconia. p.1-24.
5. V. Ussui, F. Leitão, J.O.A. Paschoal, Meios de moagem de  $ZrO_2-Y_2O_3$ . In: 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 19-21 junho 1994, Blumenau, S.C. *Anais...* São Paulo, S.P., 1994, v.3, p.1151-1156.
6. R. Stevens, **Zirconia and zirconia ceramics**: Magnesium Elektron, London, U.K. 1986
7. P. Kountouros, G. Petzow, Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. In BADWAL, S.P.S.; BANNISTER, M.J.; HANNINK, R.H.J. *Science and Technology of zirconia V*. Lancaster-Basel:Technomic, 1993. p.30-48.
8. B.C. Steele, Survey of material selection for ceramic fuel cells. *Solid State Ionics*, v.86-88, p.1223-1234, 1996.
9. M. T. Colomer, L.S.M. Traqueia, J.R. Jurado, F.M.B. Marques, Role of grain boundaries on the electrical properties of titania doped yttria stabilized zirconia. *Mat. Res. Bull.*, v.30, n.4, p.515-522, 1995.
10. L.S.M. Traqueia; T. Pagnier, F.M.B. Marques, Structural and electrical characterization of titania-doped YSZ. *J.Eur.Ceram. Soc.*, v.17, p.1019-1026, 1997.
11. W.G. Palmer, *Experimental inorganic chemistry*. The Cambridge University Press, Cambridge, 1954
12. G. Róg; G. Borchardt,. Electrochemical properties of  $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$  ceramics. *Ceram. Int.*, v.22, p.149-154, 1996.



## Preparation of $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$ ceramics by co-precipitation

V. Ussui, C.A.B. Menezes, D.R.R. Lazar, N.B. Lima, J.O.A. Paschoal

C. Postal 11049–CEP 05422-970–Pinheiros / SP

e-mail: [vussui@net.ipen.br](mailto:vussui@net.ipen.br)

IPEN–CNEN / SP

### SUMMARY

$ZrO_2$  -  $Y_2O_3$  -  $TiO_2$  ceramics present mixed ionic and electronic conductivity, allowing applications of this material as gas sensors, oxygen gas permeable membranes, materials for catalysis and the production of fuel cells components. This work presents the studies carried out to synthesize this material, using the co-precipitation technique. The physical properties of the produced powders were characterized and the crystalline phases were identified by X-ray diffraction. The results show that some compositions lead to the formation of a solid solution.. Powders compacts were prepared by uniaxial pressing and sintered to 1500 °C for 1 hour. The fracture surface of the ceramics was observed by scanning electron microscopy and the apparent density was measured by the Archimedes method. Samples with 15 mol% titania showed a second phase, which main components are zirconium and titanium

Key-words: ceramics, zirconia-yttria-titania, fuel cells, anode.