

Efeito da adição de óxido de európio na composição de fases e na condutividade elétrica da zircônia-10% mol escândia

(Effect of the europium oxide addition in the phase composition and electrical conductivity in the zirconium-10% mol scandia)

J. P. Souza¹; E. N. S. Muccillo¹

¹Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Rua do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária
Caixa Postal 11049, S. Paulo, 05422-970, SP
juliana.pereira.souza@usp.br

Resumo

A solução sólida de zircônia-escândia apresenta alta condutividade iônica e tem potencial para utilização em células a combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias (500-700°C). Entretanto, a transição reversível de fase cúbica-romboédria que ocorre em ~600°C é um fator de impedimento para suas aplicações tecnológicas. Neste trabalho, óxido de európio em baixos teores foi adicionado à zircônia-10% mol escândia para fins de estabilização da fase cúbica à temperatura ambiente. As amostras foram preparadas por reação em estado sólido a 1500°C/5 h e a estabilização da fase cúbica foi investigada por difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia de impedância. A estabilização total da fase cúbica ocorreu para teores a partir de 1% mol Eu_2O_3 , e a condutividade iônica a baixas temperaturas aumentou por ~2 ordens de grandeza.

Palavras chave: eletrólitos sólidos, zircônia, aditivos, transformação de fases.

Abstract

The zirconia-scandia solid solution exhibits high ionic conductivity and is a potential candidate for application in solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures (500-700°C). However, the reversible cubic-rhombohedral phase transition at ~600°C is detrimental for technological application of this solid electrolyte. In this work, small amounts of europium oxide were added to zirconia-10 mol% scandia, as an approach to suppress the deleterious phase transition and to stabilize the cubic phase at room temperature. Sintered specimens were prepared by solid state reaction at 1500°C/5 h and phase stabilization was investigated by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and impedance spectroscopy. Single cubic phase was obtained for compositions containing 1 mol% Eu_2O_3 and the ionic conductivity at low temperatures increased by ~2 orders of magnitude.

Keywords: Solid electrolytes, zirconia, additives, phase transformation.

INTRODUÇÃO

Uma das classes de materiais funcionais com ampla gama de aplicação é a de condutores iônicos. Especificamente, os condutores de íons oxigênio são utilizados em diversas áreas como: sensores de espécies químicas, bombas de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e células a combustível para produção de energia [1, 2].

Os óxidos conhecidos há mais tempo e mais estudados como condutores de íons oxigênio são de estrutura fluorita, que consistem de uma rede cúbica de íons oxigênio com centros alternados ocupados por cátions. Os cátions são arranjados em uma estrutura cúbica de face centrada com ânions ocupando posições tetraédricas. Isto resulta em uma estrutura aberta com amplos espaços vazios [3].

A zircônia estabilizada com escândio (ScSZ) apresenta alta condutividade iônica, e em uma mesma temperatura esse valor pode chegar a 2,5 vezes o valor da condutividade iônica da zircônia-ítria (YSZ) [4, 5]. A ScSZ também apresenta baixa condutividade eletrônica e alta estabilidade química comparada com outros condutores de íons oxigênio [6].

A ScSZ apresenta propriedades químicas e termodinâmicas similares às da YSZ, e suas interações interfaciais com os materiais utilizados nos eletrodos para SOFC podem ser dadas como estudadas. Por esses motivos a ScSZ apresenta alto potencial para aplicação em dispositivos eletroquímicos. Seu custo também será provavelmente reduzido nos próximos anos, com a entrada de diversos países na produção de insumos [7].

O diagrama de fases da solução sólida de zircônia-escândio apresenta uma composição de fases complexas dependendo do teor do escândio e, por isso, diversos estudos com a introdução de um segundo aditivo para auxiliar na estabilização da fase cúbica fluorita, estabilidade química e condutividade iônica estão sendo realizados. Diversos óxidos de terras raras e metais de transição, tais como Gd_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 , Dy_2O_3 e Nb_2O_5 , apresentaram resultados promissores [4, 8-11].

Considerando que um segundo aditivo consistindo de óxido de terras raras frequentemente favorece a estabilização à temperatura ambiente da fase condutora, além de propiciar a manutenção na concentração de vacâncias de oxigênio, neste trabalho o principal objetivo foi verificar o efeito de pequenas adições de Eu_2O_3 na composição de fases e na condutividade iônica da zircônia-10% mol escândio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados são a zircônia-10% mol escândia (10ScSZ, DKKK) e óxido de európio (99,999%, Aldrich Chemicals). Foi utilizado o Eu_2O_3 como aditivo, pois o Eu^{3+} apresenta a mesma valência do Sc^{3+} , além de apresentar alta solubilidade na zircônia. Os teores nominais de Eu_2O_3 utilizados foram 0,25; 0,50; 0,85; 1,00 e 1,25 % mol.

As composições foram preparadas pelo método de mistura de óxidos seguido de reação em estado sólido. Os materiais de partida foram secos, pesados estequiometricamente, em balança analítica (Mettler, H315) e, em seguida, foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata em álcool isopropílico, até o ponto de secagem.

Compactos cilíndricos foram preparados por compactação uniaxial (10 MPa). A sinterização foi feita a 1500°C por 5 h, com taxa de aquecimento de 5°C/min seguido de resfriamento rápido (30°C/min) até ~700°C.

As densidades das pastilhas foram determinadas geometricamente e pelo método de imersão em água destilada empregando o princípio de Arquimedes. A densidade aparente foi comparada com a densidade teórica calculada (fase romboédrica: 5,731 g/cm³, fase cúbica: 5,740 g/cm³ [12]).

As dimensões das amostras foram medidas com um micrômetro analítico (Tesa). Foram feitas 10 medições de diâmetro e 10 de espessura. A massa foi determinada em balança analítica (Mettler, H315), que também foi utilizada para determinar as 10 medições de massas seca, úmida e imersa pelo método de imersão em água.

A porosidade aparente foi determinada a partir dos dados obtidos para as medidas de densidade, de acordo com a norma ASTM C20-00 [13].

As pastilhas sinterizadas foram analisadas por difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) para determinação das fases cristalográficas. O intervalo angular utilizado foi de 20° a 80°, com passo de 0,05° e tempo de exposição de 4 s. Foi utilizada a radiação K_α do Cu ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). A identificação foi feita com o auxílio de fichas PDF (fase romboédrica β PDF: 89-5482 e fase cúbica PDF:89-5483). Foram feitas análises de calorimetria exploratória diferencial (Netsch, Pegasus 404) a fim de determinar a temperatura de transformação de fases cúbica romboédrica no aquecimento e no resfriamento das amostras. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e as análises foram feitas em atmosfera de ar sintético.

A condutividade iônica foi determinada por meio de espectroscopia de impedância. As medidas foram feitas de 345 a 585°C, no intervalo de frequências de 5 Hz a 13 MHz, com tensão de 200 mV. Foi utilizado um analisador de impedância HP 4192A, acoplado a um

controlador HP 362. Para monitorar a temperatura foi utilizado um termopar tipo K (Cromel/Alumel) posicionado próximo às amostras. Para as medidas, foi feita a deposição de eletrodos de prata nas faces das pastilhas. Os dados obtidos nas medidas elétricas foram coletados e analisados por meio de programa computacional [14].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade relativa a verde dos compactos foi medida geometricamente, e foram encontrados valores de aproximadamente 40% para todas as amostras.

A Tabela I sumariza os resultados de densidade geométrica, densidade pelo método de imersão e da porosidade aparente das amostras contendo Eu_2O_3 . A introdução deste aditivo não alterou a densidade relativa ou a porosidade aparente da solução sólida.

Nota-se que a porosidade aparente apresenta valores baixos. Entretanto, observa-se uma diferença entre as densidades medidas pelos dois métodos. Isto pode estar relacionado com a formação de poros fechados, que são característicos da fase cúbica. Finalmente, observa-se que a densidade diminui para a amostra contendo 1,25% mol Eu_2O_3 estabelecendo um teor máximo para este aditivo.

Nesta tabela, os valores de densidade relativa foram calculados em relação à densidade da fase romboédrica para as amostras sem aditivo e com até 0,5% mol do aditivo; e à densidade da fase cúbica para as demais composições. A razão para isto é mostrada a seguir.

Tabela I: Valores relativos de densidade geométrica (ρ_g) e densidade pelo método de imersão (ρ_h), e de porosidade aparente (P_a) das amostras de 10ScSZ sem aditivo e com 0,25; 0,50; 0,85; 1,00 e 1,25 % mol Eu_2O_3 , sinterizadas a 1500°C por 5 h.

| Amostra | ρ_g (%) | ρ_h (%) | P_a (%) |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 10ScSZ | 97,7 | 97,5 | 0,6 |
| 0,25 | 95,0 | 95,0 | * |
| 0,50 | 94,0 | 98,2 | 0,1 |
| 0,85 | 93,9 | 96,5 | 2,0 |
| 1,0 | 94,4 | 97,4 | * |
| 1,25 | 92,4 | 91,2 | * |

* valor desprezível

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de 10ScSZ sem aditivos e com 0,25; 0,50; 0,85; 1,00 e 1,25% mol Eu_2O_3 sinterizadas a 1500°C por 5 h. É possível observar que com o aumento do teor de Eu_2O_3 a fração de fase romboédrica diminui e a da fase cúbica aumenta. A adição de 1,0% mol Eu_2O_3 estabiliza totalmente a fase cúbica, como é possível observar na Figura 1b, que corresponde a ampliação dos perfis de difração na faixa angular de 48 a 55° , enquanto que para a amostra com 0,85% mol Eu_2O_3 , a fase cúbica é majoritária.

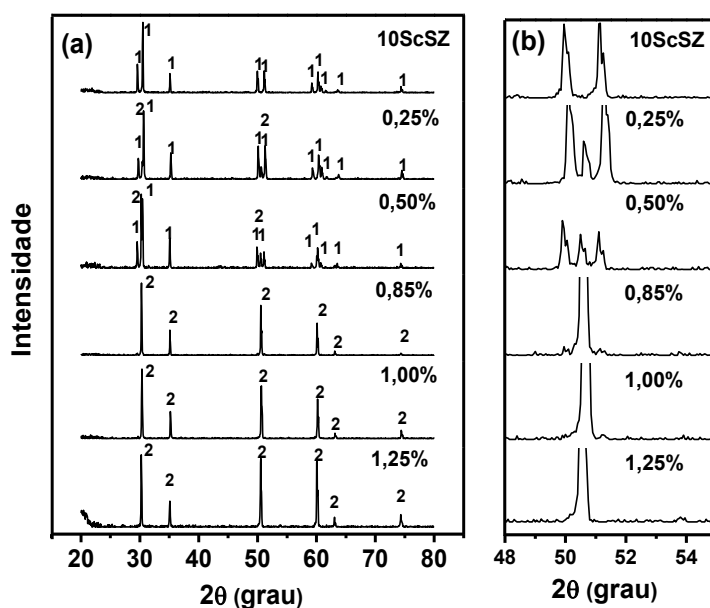


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras de 10ScSZ sem e com 0,25; 0,50; 0,85; 1,00 e 1,25% mol Eu_2O_3 , sinterizadas a 1500°C por 5 h na faixa de (a) 20 a 80° e (b) 48 a 55° .

1: fase β -romboédrica (PDF: 89-5482), 2: fase cúbica (PDF:89-5483).

Foram observados picos associados com a transformação de fases cúbica-romboédrica no aquecimento e no resfriamento na análise de calorimetria exploratória diferencial (Figura 2). O aumento do teor de Eu_2O_3 favoreceu a formação da fase cúbica e a diminuição da temperatura de transição de fases cúbica-romboédrica e vice-versa.

Assim como os resultados observados nos difratogramas de raios X, estes resultados mostram que é possível a estabilização total da fase cúbica à temperatura ambiente com pequenos teores de Eu_2O_3 . A diminuição na intensidade dos picos associados com a transformação de fases cúbica-romboédrica está relacionada com a menor fração de fase romboédrica para maiores teores de aditivos.

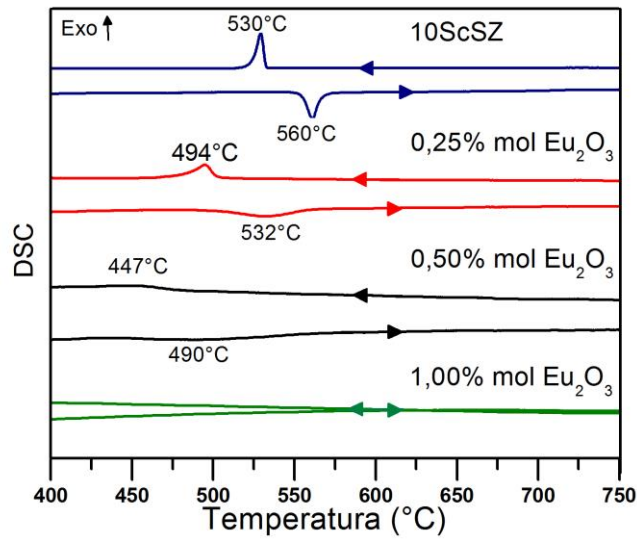


Figura 2: Curvas de calorimetria exploratória diferencial de amostras 10ScSZ sem e contendo diversos teores de Eu_2O_3 sinterizadas a 1500°C.

Os diagramas de impedância das amostras de 10ScSZ contendo diferentes teores de Eu_2O_3 consistem de dois semicírculos com intensidades distintas, como pode ser visto na Figura 3 para a amostra contendo 0,85% mol.

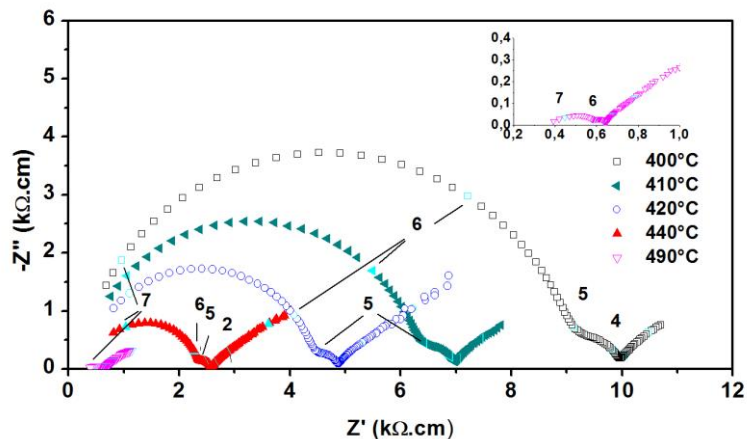


Figura 3: Diagramas de impedância da amostra 10ScSZ contendo 0,85% mol Eu_2O_3 medidos em diversas temperaturas. Inseto: diagrama de impedância ampliado na temperatura mais elevada.

O semicírculo de mais alta frequência refere-se ao processo de condução através dos grãos da cerâmica policristalina, enquanto que o semicírculo de mais baixa frequência está relacionado com o bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão. Em frequências muito baixas observa-se o início de um semicírculo que devido à interações nas interfaces do material com o eletrodo.

A Figura 4 apresenta o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular (ou dos grãos) de amostras 10ScSZ sem e contendo diversos teores de Eu_2O_3 sinterizadas a 1500°C . A condutividade elétrica dos grãos da amostra de 10ScSZ sinterizada a 1500°C é mostrada para fins comparativos. As amostras contendo 0,85; 1,00 e 1,25% mol Eu_2O_3 , onde a fase cúbica é majoritária, apresentaram valores de condutividade muito próximos. A amostra com 0,50% mol Eu_2O_3 , com mistura de fases, apresentou valores intermediários de condutividade, mas ainda assim, superiores aos obtidos para a amostra 10ScSZ.

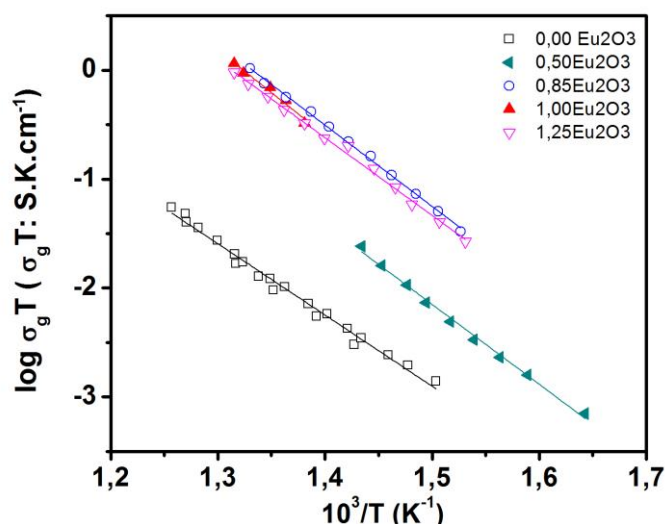


Figura 4: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular de amostras 10ScSZ sem e contendo diversos teores de Eu_2O_3 sinterizadas a 1500°C .

Esses resultados também mostram que houve formação de solução sólida do Eu^{3+} na matriz de zircônia-escândio. Isto também é verificado pelos gráficos de variação da frequência em função da temperatura.

A Figura 5 mostra o gráfico da condutividade elétrica total de amostras 10ScSZ sem e contendo diversos teores de Eu_2O_3 . Nesta figura, para fins comparativos, é também mostrado

o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total da amostra 10ScSZ (sem aditivo) sinterizada a 1500°C.

Todas as amostras apresentam um único segmento de reta, exceto aquela contendo 0,50% mol Eu_2O_3 , que apresenta mudança de inclinação e um pequeno salto na condutividade em torno de 500°C. Este resultado concorda com aquele da análise térmica diferencial (figura 2). A transformação de fases cúbica romboédrica é observada na 10ScSZ em torno de 580-620°C, portanto a adição de Eu_2O_3 favoreceu a diminuição dessa temperatura [15]. Esse resultado é uma evidência adicional que essa amostra apresenta mistura de fases cúbica e romboédrica.

Como pode ser visto, a condutividade elétrica aumenta substancialmente (~2 ordens de grandeza) com a introdução de Eu_2O_3 .

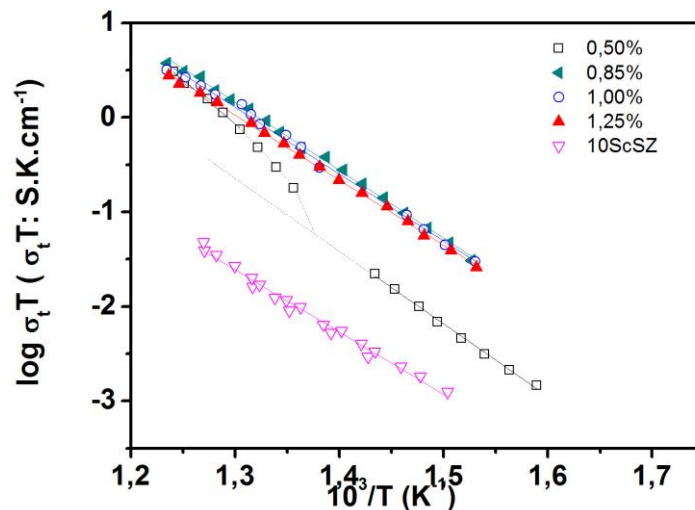


Figura 5: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica total de amostras 10ScSZ sem e contendo diversos teores de Eu_2O_3 sinterizadas a 1500°C.

CONCLUSÕES

Amostras contendo pequenas adições de Eu_2O_3 apresentam baixa porosidade aparente e alta densidade. A diminuição na densidade com o aumento do teor de Eu_2O_3 mostra que existe um limite máximo de concentração para este aditivo.

O aumento do teor de Eu_2O_3 favoreceu a estabilização da fase cúbica à temperatura ambiente, mostrado por difração de raios X e calorimetria exploratória diferencial. A estabilização da fase cúbica aconteceu para teores de Eu_2O_3 próximos a 1,0% mol.

A condutividade elétrica intragranular das amostras contendo Eu_2O_3 é aproximadamente 2 ordens de grandeza superior à da amostra sem aditivos em baixas temperaturas.

A condutividade elétrica total, na faixa de temperaturas de medida, também aumenta consideravelmente com a adição de Eu_2O_3 . Este aditivo se mostrou eficiente para a estabilização da fase cúbica na temperatura ambiente e supressão da transição de fase cúbica-romboédrica na zircônia-escândia.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CNPq e CNEN pelo apoio financeiro e à DKKK pela amostra de 10ScSZ. Um dos autores (J.P.Souza) agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- [1] W. van Gool, *Fast Ions Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, Holanda (1973), p. 738.
- [2] P. Hagenmuller, W. van Gool, *Solid Electrolytes*, New York: Academic Press, (1978), p. 549.
- [3] E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* 54, 330 (2008), pp. 129-144.
- [4] D. Lee, I. Lee, Y. Jeon, R. Song, *Solid State Ionics* 176, 11 (2005), pp. 1021-1025.
- [5] O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Solid State Ionics* 79, C (1995), pp. 137-142.
- [6] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. Milosevic, *Solid State Ionics* 136–137, August (2000) , pp. 91-99.
- [7] J. T. S. Irvine, P. Connor, *Solid oxide fuels cells: Facts and figures: Past, present and future perspectives for SOFC Technologies*, vol. 55., Springer, Londres , Inglaterra (2013), p. 230.
- [8] H. A. Abbas, C. Argirusis, M. Kilo, H. D. Wiemhöfer, F. F. Hammad, Z. M. Hanafi, *Solid State Ionics* 184, 1 (2011), pp. 6-9.
- [9] Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kawate, C. Tamakoshi, *J. Electrochem. Soc.* 148, 5 (2001), p. A520.
- [10] Y. N. Karavaev, A. D. Neuimin, E. G. Vovkotrub, *Inorg. Mater.* 40, 10 (2004), pp. 1224–1229.
- [11] R. L. Grosso, E. N. S. Muccillo, *ECS Trans* 1, 1 (2014), pp. 341-346.
- [12] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (1998), pp. 2885–2893.

[13] ASTM C20-00, vol. 0, no. Reapproved 2015, p. 1–3.

[14] M. Kleitz, J. H. Kennedy, in Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes, ed. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, (1979), pp.185-188.

[15] R. Ruh, H. J. Garrett, R. F. Domagala, V. a. Patel, J. Am. Ceram. Soc. 60, no. 9–10 (1977), pp. 399–403.