

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS CERÂMICOS

R. Muccillo, I. C. Cosentino, D. Z. de Florio, Y. V. França
Departamento de Engenharia de Materiais
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, S. Paulo, S.P.
e-mail: rmuccill@net.ipen.br

RESUMO

A técnica de Espectroscopia de Impedância foi usada para o estudo de eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{ThO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{:La}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$. Os resultados evidenciam a formação de solução sólida nessas cerâmicas, o papel dos contornos de grão como bloqueadores de íons de oxigênio, a correlação fases estruturais/condutividade elétrica e a importância da técnica de espectroscopia de impedância no estudo de transformação de fases em cerâmicas.

Palavras-chaves: espectroscopia de impedância, eletrólitos sólidos, zircônia, tória.

ABSTRACT

The Impedance Spectroscopy (IS) technique has been used to the study of $\text{ThO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{:La}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ solid electrolytes. The results show that solid solution has been attained, grain boundaries act as oxygen-ion blockers, and the importance of the IS technique to study phase transformation in ceramics.

key words: impedance spectroscopy, solid electrolytes, zirconia, thorium.

INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia e de tória são usados em dispositivos sensores de oxigênio por causa da relativamente alta condutividade iônica que apresentam em uma ampla faixa de temperaturas e de pressão parcial de oxigênio⁽¹⁾. As soluções sólidas desses óxidos com óxidos aliovalentes promovem a formação de vacâncias de oxigênio, consideradas responsáveis pelo transporte de carga. A verificação de formação de solução sólida pode ser feita por meio de medidas de condutividade iônica, que está diretamente relacionada à concentração de vacâncias de oxigênio no eletrólito sólido. Cerâmicas policristalinas apresentam contribuições à condutividade devidas aos grãos (condutividade intragrão) e aos contornos de grão (intergrão). A determinação dessas contribuições pode ser feita por meio da técnica de espectroscopia de impedância, que possibilita a separação das contribuições devidas aos grãos, aos contornos de grãos e aos eletrodos⁽²⁾. A separação é possível por meio da variação da frequência do sinal ac aplicado em uma ampla faixa para cobrir as diferentes respostas que portadores de carga apresentam nos grãos, nos contornos de grãos e nas superfícies internas da cerâmica, como por exemplo nas interfaces cerâmica/eletrodos. Essa separação permite o estudo da contribuição dos contornos de grão e, conseqüentemente, o projeto de cerâmicas que tenham essa contribuição minimizada, possibilitando a constru-

ção de melhores (mais sensíveis e reprodutíveis) sensores de espécies químicas. Neste trabalho mostramos o uso da técnica de espectroscopia de impedância no estudo de eletrólitos sólidos de tória-ítria (formação de solução sólida), de zircônia-lantânia (idem e transformação de fases) e de zircônia-ítria (envelhecimento térmico).

EXPERIMENTAL

Eletrólitos sólidos cerâmicos de tória-ítria⁽³⁾ e de zircônia-lantânia⁽⁴⁾ foram preparados a partir de pós obtidos por meio da técnica dos citratos, conformação por prensagens uniaxial (100 MPa - pastilhas cilíndricas, $\phi=6$ a 10 mm e espessura de 2 mm) e isostática (200 MPa) e tratamento térmico de sinterização de 1500 a 1550 °C/ 2h. Eletrólitos sólidos de zircônia-ítria⁽⁵⁾ foram preparados a partir de pós obtidos pela técnica de coprecipitação de hidróxidos e conformados como os de zircônia-lantânia. Os corpos de prova cilíndricos tiveram suas faces paralelas retificadas e foram analisados por meio de espectroscopia de impedância na faixa de frequências 5Hz - 13MHz (analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A) na faixa de temperaturas 300°C-1300°C após colocação de eletrodos de platina por meio de sputtering em atmosfera de argônio ou aplicação de pasta de platina

porta-amostras de alumina e de inonel 600 com eletrodos e terminais de platina foram construídas em laboratório.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eletrólitos sólidos de tória-ítria

Na Figura 1 é mostrado o diagrama de impedância complexa ($-Z'' \times Z'$) de um eletrólito sólido de $\text{ThO}_2:9 \text{ mol\%Y}_2\text{O}_3$ medido a 520°C .

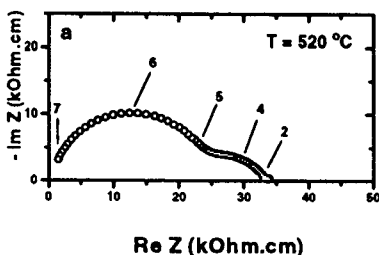


Fig. 1 Diagrama de impedância de $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ medido à temperatura de 520°C . Os números indicam o logaritmo (base 10) da frequência.

O diagrama da Fig. 1 é composto de dois semicírculos, um na região de altas frequências, devido à resistividade intragranular e outro na região de baixas frequências devido à resistividade intergranular. O valor da resistividade total do eletrólito, $\sim 34 \text{ kOhm.cm}$ evidencia a formação de solução sólida no sentido de que a adição de Y_2O_3 ao ThO_2 promove a formação de defeitos responsáveis pela condução elétrica.

Eletrólitos sólidos de zircônia-lantânia

Na Figura 2 é mostrado um diagrama de impedância complexa entre 5 Hz e 13 MHz de uma cerâmica de $\text{ZrO}_2:15 \text{ mol\%La}_2\text{O}_3$ medido a 550°C . Os números representam o logaritmo da frequência da tensão sinusoidal aplicada. Três semicírculos podem ser resolvidos, correspondentes às contribuições à resistividade elétrica dos grãos, dos contornos de grãos e dos eletrodos, na direção das altas para as baixas frequências, respectivamente.

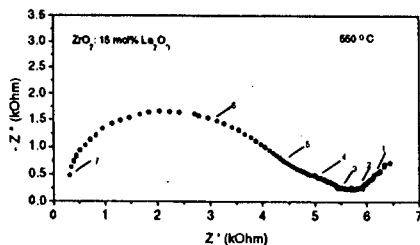


Fig. 2: Diagrama de impedância de eletrólito sólido cerâmico de $\text{ZrO}_2:15 \text{ mol\%La}_2\text{O}_3$ medido a 550°C entre 5 Hz e 13 MHz.

O valor da condutividade dc mostra que foi obtida solução sólida da lantânia na zircônia.

Nas Figuras 3 e 4 são mostrados os gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de $\text{ZrO}_2:15 \text{ mol\%La}_2\text{O}_3$. Os valores foram determinados após medidas de espectroscopia de impedância complexa *in situ*, isto é, os pares de valores (Z' , Z'') foram obtidos na faixa de frequências 5Hz-13MHz durante o tratamento térmico de sinterização desde a temperatura ambiente até 1300°C , com tempo de residência de 6 min para as medidas elétricas. Cada valor plotado é o da resistência dc, isto é, o valor correspondente à intersecção do semicírculo devido ao contorno de grão com o eixo Z' , na região de baixas frequências. Esse é um procedimento usual em análise por espectroscopia de impedância complexa em cerâmicas policristalinas.

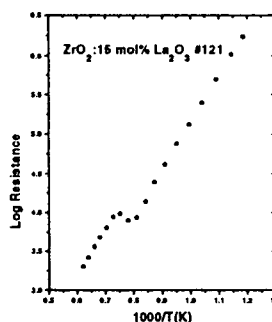


Fig. 3: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de um eletrólito sólido cerâmico $\text{ZrO}_2:15 \text{ mol\%La}_2\text{O}_3$ com valores obtidos por espectroscopia de impedância *in situ*, taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Como se pode ver na Figura 3, a reta correspondente à dependência do logaritmo da resistividade ρ do eletrólito sólido com o recíproco da temperatura absoluta T , usando-se a expressão de Arrhenius

$$\rho = \rho_0 \exp [H / (k \cdot T)] ,$$

na qual H é a entalpia de ativação térmica para a resistividade, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta, tem um desvio na região de temperaturas entre 950°C e 1100°C . Nessa região de temperaturas ocorre a transformação de fase tetragonal \rightarrow pirocloro⁽⁶⁾. Como a fase tetragonal é menos resistiva que a fase pirocloro, por ser essa última uma fase de vacâncias de oxigênio ordenadas, não contribuindo portanto para a condutividade elétrica, é de se esperar um aumento na resistividade com o aumento da relação de fases pirocloro / tetragonal. Essa possibilidade foi confirmada por medidas de espectroscopia de impedância *in situ* isotérmicas (1000°C) em função do tempo nessa temperatura. Os resultados são mostrados no gráfico de Arrhenius na Fig. 4. Mantendo-se o

eletrólito sólido a 1000 °C, a resistividade aumenta, possibilitando o estudo isotérmico da transformação de fase tetragonal → pirocloro a 1000 °C.

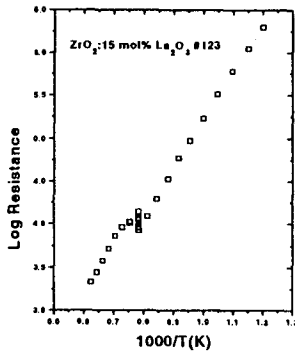


Fig. 4: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de um eletrólito sólido cerâmico de $ZrO_2:15\text{ mol\% } La_2O_3$ com valores obtidos por espectroscopia de impedância *in situ*; taxa de aquecimento: 10 °C / min. Valores a 1000 °C medidos a cada 5 min.

Eletrólitos sólidos de zircônia-ítria

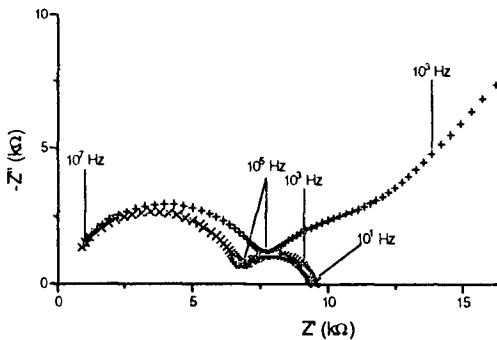


Fig. 5: Diagrama de impedância de $ZrO_2:9\text{ mol\% } Y_2O_3$ usando-se eletrodo de platina (diagrama superior) e prata. Temperatura de medida: 400 °C.

Na Fig. 5 são mostrados dois diagramas de impedância complexa de eletrólitos sólidos cerâmicos de $ZrO_2:Y_2O_3$ preparados pela técnica convencional de mistura dos óxidos, homogeneização em meio líquido, compactação uniaxial e isostática, sinterização e usinagem. Dois tipos de eletrodos são usados: prata e platina.

Os diagramas da Figura 5 evidenciam a vantagem da prata como eletrodo para medidas de impedância, desde que a temperatura de medida não exceda aproximadamente 500 °C: as contribuições intragranular (altas freqüências) e intergranular são facilmente resolvidas.

Na Fig. 6 é mostrado o comportamento da condutividade elétrica do eletrólito sólido de $ZrO_2:9\text{ mol\% } Y_2O_3$ com o tempo à temperatura de 600 °C (que é a temperatura de trabalho do sensor de oxigênio permanente que usa esse eletrólito como transdutor eletroquímico).

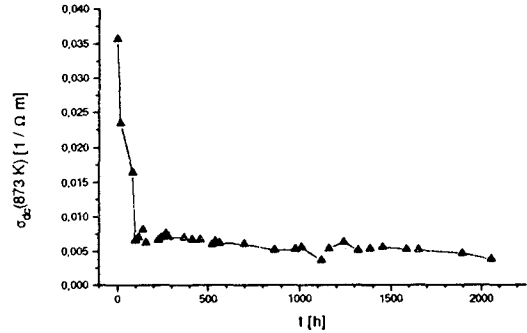


Fig. 6: Comportamento da condutividade elétrica dc do eletrólito sólido cerâmico de $ZrO_2:9\text{ mol\% } Y_2O_3$ à temperatura de 600 °C.

Os resultados da Figura 6 mostram que a condutividade dc do eletrólito sólido de zircônia:9 mol% ítria diminui (aproximadamente 5x) nas primeiras 72 h à temperatura de 600 °C, fenômeno conhecido como envelhecimento térmico. Análises estão sendo feitas para determinar as contribuições relativas das resistividades dos grãos e dos contornos de grão na resistividade dc nesse período de tempo. Do ponto de vista tecnológico, um tratamento térmico a 600 °C durante, por exemplo 80 h, coloca o sensor em condições de medidas elétricas reprodutivas a até, pelo menos, 2000 h de operação contínua.

CONCLUSÕES

Medidas de espectroscopia de impedância permitiram a avaliação da formação de solução sólida em cerâmicas de zircônia-ítria e zircônia-lantânio preparadas com pós obtidos pela técnica química dos citratos. As medidas *in situ* permitiram o estudo da transformação de fases tetragonal → pirocloro em cerâmicas de zircônia-lantânio. As medidas durante o envelhecimento térmico a 600 °C de eletrólitos sólidos de zircônia-ítria usados em sensores de oxigênio permanentes permitiram determinar um tratamento térmico padrão para essas cerâmicas.

AGRADECIMENTOS

CNEN, CNPq, FAPESP, PADCT-Terras Raras.

REFERÊNCIAS

- [1] Solid Electrolytes and their applications, ed. SUBBARAO, E. C., Plenum Press, New York, 1980.
- [2] Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems, ed. J. R. McDonald (Wiley Interscience, New York, 1987).
- [3] I. C. Cosentino, R. Muccillo, "Propriedades de cerâmicas de zirconia-ítria preparadas pelo método dos citratos", 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S. C. (1996)
- [4] R. Muccillo, Y. V. França, "Transição de fases em cerâmicas de $ZrO_2:La_2O_3$ ", 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, S. C. (1996)
- [5] D. Z. de Florio, R. Muccillo, "Thermal ageing of $ZrO_2:8 \text{ mol\% } Y_2O_3$ solid electrolytes", 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Aguas de Lindóia, S.P. (1995)
- [6] BASTIDE, B, ODIER, P., COUTURES, J.P., "Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana-doped zirconia", J. Am. Ceram. Soc. 71, 6 (1988) 449-453.