

Entalpia de formação e estabilidade de fases da zircônia-escândia

(Enthalpy of formation and phase stability of zirconia-scandia)

R. L. Grosso^{1,*}; E. N. S. Muccillo¹; R. H. R. Castro²

¹Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, CCTM
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN
Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, São Paulo, 05508-000, SP Brasil

²Department of Materials Science and Engineering & NEAT ORU
University of California - Davis
One Shields Avenue, Davis, California

*roblopeg@usp.br

Resumo

Soluções sólidas de zircônia-escândia (ScZ) têm atraído atenção para aplicações como eletrólitos sólidos em células a combustível de óxido sólido devido a combinação de suas propriedades elétricas e mecânicas. No entanto, a estabilidade de fases é o principal fator limitante para sua aplicação tecnológica. Cerâmicas policristalinas de ScZ apresentam um número relativamente grande de polimorfos. Contudo, há uma carência de dados termodinâmicos deste sistema para permitir um controle de fase abrangente visando otimizar suas propriedades. Nesse trabalho, a entalpia de formação da ScZ dentro de faixa molar de 0 a 20% de Sc₂O₃ é determinada a partir da combinação de valores de energia de superfície com dados de entalpia de dissolução de óxidos obtidos por calorimetria de dissolução de óxidos em alta temperatura. São reportados valores de entalpia de formação, os quais são fundamentais para o entendimento da estabilidade de fases, para cinco polimorfos: monoclínica (m), tetragonal (t), cúbica (c) e romboédrica (β e γ).

Palavras-chave: zircônia-escândia; entalpia de formação; estabilidade de fases.

Abstract

The scandia-zirconia (ScZ) solid solutions have been attracted attention as solid electrolyte applications in solid oxide fuel cells due to the combination of electrical and mechanical properties. However, the phase stability of ScZ is the main limiting factor to technological applications. Several polymorphs have been found in polycrystalline ScZ ceramics. Notwithstanding, there is a lack of thermodynamic data of this system to allow control of phase aiming optimization of its properties. In this work, the enthalpy of formation of the ScZ system within the range of 0 to 20 mol% Sc₂O₃ is determined by combining the surface energy values with enthalpy of drop solution data obtained from high-temperature oxide melt solution calorimetry. The heats of formation for five polymorphs: monoclinic (m), tetragonal (t), cubic (c), and rhombohedral (β and γ) are determined. The enthalpy of formation is fundamental to understanding phase stability of ScZ solid solutions improving their technological applications.

Keywords: scandia-zirconia; enthalpy of formation; phase stability.

INTRODUÇÃO

Em materiais à base de zircônia, a maior condutividade iônica é encontrada no sistema zircônia-escândio (ScZ) [1]. O ScZ apresenta alta condutividade para íons oxigênio, cerca de 2,5 vezes superior à condutividade da zircônia-ítria, baixa condutividade eletrônica e alta estabilidade química, quando comparada aos demais condutores de íons oxigênio [1]. Devido a essas características, este sistema passou a ser estudado para aplicações que requerem alta condutividade iônica, sendo um candidato promissor para aplicação como eletrólito sólido para a próxima geração de células a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) operando a temperaturas inferiores às das zircônia-ítria, em uma faixa denominada intermediária entre aproximadamente 650 e 850 °C [1].

Desde os primeiros trabalhos abordando as características estruturais e as propriedades elétricas, ficou evidente que o sistema zircônia-escândio é bastante complexo. O diagrama de fases do ScZ é mostrado na Figura 1. Para teores inferiores a 9% em mol de escândio, o ScZ apresenta composição de fases: cúbica (*c*), tetragonal (*t* e *t'*) e monoclinica (*m*) [2-4]. Além disso, outro tipo de fase tetragonal metaestável, denominada *t''*, também foi reportada [3,4]. Três fases tipo romboédrica com estequiometrias diferentes: $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ (β), $\text{Sc}_2\text{Zr}_5\text{O}_{13}$ (γ) e $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (δ) são encontradas para teores molares superiores a 9% [2].

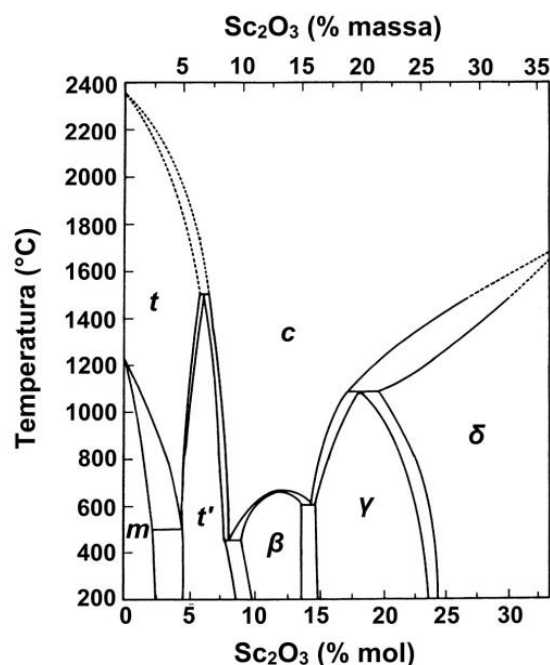


Figura 1. Diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$. Adaptado [2].

Concentrações entre 9 e 13% em mol de Sc_2O_3 promovem a estabilização da estrutura β à temperatura ambiente [1,2]. Na faixa de temperatura entre 500 e 600 °C ocorre a transição de fase reversível $\beta \leftrightarrow c$, promovendo um aumento significativo da condutividade iônica [1]. A fase cúbica do tipo fluorita apresenta a maior condutividade iônica, sendo que os maiores valores foram encontrados para composições próximas a 9%. Entretanto, para essa composição, a taxa de degradação da condutividade iônica é severa devido à precipitação espontânea da estrutura t' na matriz cúbica em condições de operação da SOFC [1,4].

Nos últimos anos, diversos trabalhos têm sido realizados com o objetivo de promover a estabilização da fase cúbica do tipo fluorita no sistema zircônia-escândia [3-9]. De acordo com a literatura, a degradação da condutividade iônica ocorre devido à precipitação de fases secundárias na matriz cúbica em função do tempo. A formação de fases tetragonal ocorre em composições inferiores a 9% [1,4,5], enquanto que a precipitação da fase romboédrica β normalmente ocorre em teores superiores a 9% mol de Sc_2O_3 [6]. Dessa forma, a dificuldade de estabilizar a fase cúbica à temperatura em combinação com a degradação da condutividade iônica implicam na inviabilidade da aplicação de ScZ como eletrólito sólido comercial.

Recentes estudos mostram que a estabilização da fase cúbica no ScZ pode ser obtida pela introdução de um segundo aditivo [4,6,7] ou pela diminuição do tamanho dos cristais à nanoescala [3,8,9]. No entanto, a maior parte dos materiais investigados como segundo aditivo promoveu a diminuição da condutividade iônica de ScZ. O efeito do tamanho dos cristais no polimorfismo em materiais cerâmicos tem sido extensivamente estudado e é atribuído ao efeito da energia de superfície (ES) na energia total do sistema [10,11]. Como exemplo, polimorfos com estrutura cúbica tendem a ter menores energias de superfície devido à sua simetria, permitindo um aumento da estabilidade termodinâmica quando as partículas são da ordem nanométrica [9-11]. De fato, a dependência do tamanho dos cristais na estabilidade dos polimorfos permite a obtenção de partículas com estruturas cristalinas que são instáveis em cristais maiores da ordem micrométrica. O acesso relativamente fácil a essas fases pode, portanto, permitir uma análise termodinâmica mais completa para o desenvolvimento de diagramas de fases mais precisos e completos, uma vez que os clássicos diagramas de fases de temperatura-composição não consideram o efeito do tamanho dos cristais na estabilidade estrutural dos materiais.

Embora a estabilidade estrutural de ScZ seja complexa e tenha sido bastante explorada, ainda há uma carência de dados termodinâmicos de entalpia de formação para prever a estabilidade de fases. Devido aos recentes avanços em microcalorimetria [12,13], foram determinados valores confiáveis de energia de superfície para polimorfos de ScZ [9].

Nesse trabalho, valores de energia de superfície foram combinados com dados de entalpia de dissolução (ΔH_{DS}) obtidos por calorimetria de dissolução de óxidos em alta temperatura para determinar a entalpia de formação à temperatura ambiente ($\Delta H_{f,ox}$) de cinco estruturas polimórficas (monoclínica, tetragonal, cúbica, romboédrica β e γ) do sistema ScZ na faixa molar de 0 a 20% de Sc_2O_3 .

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese

Nanopós de zircônia-escândio ($Sc_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$) na faixa de 0 a 20% em mol de Sc_2O_3 ($0,022 \leq x \leq 0,324$) foram sintetizados pelo método de precipitação simultânea de hidróxidos (coprecipitação). Inicialmente, foram preparadas as soluções aquosas de nitrato de zirconila (99% Sigma-Aldrich) e de escândio (99,9% Alfa Aesar). A concentração de cada elemento foi aferida por gravimetria. Quantidades estequiométricas das soluções foram misturadas e homogeneizadas para preparar uma solução de concentração de cátions igual a 0,5 mol/L. Essa solução foi adicionada a uma outra contendo 5 mol/L em excesso de NH_4OH , onde ocorreu o processo de precipitação simultânea dos cátions. O precipitado gelatinoso foi submetido a processos simultâneos de lavagem e centrifugação, sendo lavado com água deionizada, álcool etílico a 50% e álcool etílico anidro para remover resíduos de amônio e minimizar o teor de moléculas de água da superfície das partículas. A secagem foi feita em estufa a 100 °C por cerca de 50 h e a desaglomeração em almofariz de ágata. Os pós foram calcinados em forno tipo caixa na faixa de temperatura entre 450 a 1500 °C. Detalhes sobre o tamanho dos cristais e a estrutura cristalina encontrada para cada condição de calcinação avaliada foram publicados recentemente [9].

Caracterização

A técnica de difratometria de raios X foi usada para caracterização estrutural de amostras de ScZ usando um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance operando a uma voltagem de aceleração de 40 kV e 40 mA de corrente com radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Os dados foram obtidos na faixa de 2θ entre 20 e 90°, passo de 0,01° e tempo de exposição de 0,4 s. Os parâmetros de rede e o tamanho médio de cristalito (d) foram calculados utilizando o programa computacional JADE, versão 6.1. A identificação das estruturas cristalinas foi realizada por comparação com as fichas *Powder Diffraction File* (PDF) 51-1602 (m), 51-1603 (t), 64-9607 (c), 64-9610 (β) e 61-7752 (γ) de ScZ [2,9].

Os teores de Sc e Zr nos pós produzidos foram determinados por espectroscopia por dispersão de comprimento de onda dos raios X (*wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*, WDS). As microanálises foram realizadas usando microsonda eletrônica (Cameca SX100) a uma voltagem de aceleração de 15 kV, corrente de 10 nA e diâmetro do feixe de 5 µm. Antes das análises, amostras foram compactadas uniaxialmente na forma de pastilhas, polidas e recobertas com carbono. A composição de cada amostra analisada foi calculada usando a média de 10 pontos. As incertezas na composição química foram inferiores a 5%.

A área superficial específica (*AS*) dos pós de ScZ foi medida usando o equipamento Gemini VII sorption (Micromeritics), de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Isotermas de adsorção de nitrogênio foram coletadas na faixa de pressão relativa (p/p_0 , onde p_0 representa a pressão de saturação) de 0,05 a 0,3 a -196 °C. As amostras foram degaseificadas em uma estação de pressão reduzida (Micromeritics, VacPrep 061) a 400 °C por 12 h antes dos experimentos. As incertezas de *AS* são inferiores a 1%.

A energia de superfície de nanopartículas foi determinada pela técnica de microcalorimetria de adsorção de água usando uma combinação de dois equipamentos: de adsorção de água (Micromeritics, ASAP2020) e um microcalorímetro DSC (Setaram, DSC111) calibrado com Ga metálico. Durante os experimentos, o calor de adsorção das moléculas na superfície das partículas foi medido em função da pressão relativa a 25 °C. Foram utilizados cerca de 2 m² de material anidro. Detalhes sobre a técnica de microcalorimetria de adsorção de água podem ser encontrados nas referências [9,11-13].

A técnica de calorimetria de dissolução de óxidos em alta temperatura foi utilizada para a determinação das entalpias de formação dos polimorfos de ScZ. As medidas foram realizadas a 700 °C usando um calorímetro gêmeo do tipo Tian-Calvet [14]. Cerca de 5 mg de amostras ligeiramente compactadas na forma de pastilhas foram pesadas em condições ambientes e introduzidas no calorímetro em solvente de 3Na₂O.4MoO₃ a 700 °C. Gás oxigênio foi introduzido à câmara (40 mL/min) e ao solvente (3,5 mL/min) para manter a atmosfera oxidativa constante no interior do sistema durante o experimento e facilitar a dissolução das amostras. A calibração do calorímetro foi realizada usando cerca de 5 mg de α-Al₂O₃. Antes dos experimentos, todas as amostras foram equilibradas por, pelo menos, 72 h em um ambiente com atmosfera de ar e temperatura controlada e umidade relativa a 50%. O teor de hidratação foi determinado por ensaios de termogravimetria (Setaram, SetSYS Evolution) realizados a partir de 25 °C até 1300 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min. De modo a obter um valor médio preciso, foram analisadas, pelo menos, 8 amostras de cada composição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando que há uma forte influência do tamanho dos cristais na estabilidade de fases para diferentes tipos de materiais [3,6,8-11], foram avaliadas diversas condições de calcinação variando a temperatura e o tempo de patamar com o objetivo de obter amostras monofásicas de ScZ. Foram encontradas cinco estruturas polimórficas (monoclínica, tetragonal, cúbica, romboédrica β e γ) de $\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ na faixa de 0 a 20% mol de Sc_2O_3 ($0,022 \leq x \leq 0,324$). A Tabela I sumariza os valores obtidos experimentalmente.

Tabela I. Valores experimentais encontrados para as amostras de ScZ.

Sc_2O_3 (% mol)	$\text{ScO}_{1,5}$ (% mol)	x	Calcinação (°C/h)	d (nm)	AS (m ² /g)	H_2O (%)	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ES (J/m ²)	ΔH_{DS} (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{f,ox}}$ (kJ/mol)
Monoclínica										
1,1	2,2	0,022	1100/12	30,4	3,60	0,2	-60,7	0,88	$16,9 \pm 1,3$	$1,54 \pm 1,4$
2,1	4,1	0,041	1500/15	33,0	-	0	-	-	$6,7 \pm 0,7$	$10,8 \pm 0,9$
Tetragonal										
1,1	2,2	0,022	450/0	7,1	139,1	7,4	-64,7	0,85	$-6,6 \pm 1,3$	$25,0 \pm 1,4$
2,1	4,1	0,041	500/2	7,8	117,6	6,5	-67,8	0,87	$-11,6 \pm 1,5$	$29,1 \pm 1,6$
3,1	6	0,06	500/2	8,0	114,5	7,1	-73,0	0,85	$-14,9 \pm 2,0$	$31,5 \pm 2,0$
4,2	8,1	0,081	500/2	7,9	124,7	6,1	-73,7	0,88	$-7,5 \pm 2,1$	$23,1 \pm 2,2$
6,3	11,9	0,119	500/2	7,9	119,7	6,2	-71,0	0,83	$-3,3 \pm 1,2$	$17,0 \pm 1,5$
Cúbica										
8,4	15,5	0,155	500/2	7,7	120,3	10,6	-66,7	0,81	$-8,3 \pm 0,3$	$20,3 \pm 1,0$
10,6	19,2	0,192	500/2	7,3	120,6	7,0	-70,5	0,75	$-16,1 \pm 1,8$	$26,3 \pm 2,0$
11,6	20,8	0,208	500/2	6,7	139,7	7,2	-69,3	0,76	$-14,1 \pm 2,2$	$23,5 \pm 2,2$
12,9	22,9	0,229	500/2	5,2	145,6	8,8	-64,0	0,74	$-23,5 \pm 1,2$	$31,9 \pm 1,4$
13,6	23,9	0,239	500/2	5,1	150,2	7,8	-65,6	0,73	$-21,1 \pm 1,5$	$29,0 \pm 1,6$
19,3	32,4	0,324	500/2	4,7	143,9	8,3	-69,9	-	$-31,8 \pm 2,0$	$35,6 \pm 2,1$
Romboédrica β										
10,6	19,2	0,192	1150/12	50,5	1,25	0	-	3,35	$-2,3 \pm 1,2$	$12,5 \pm 1,5$
11,6	20,8	0,208	1000/10	30,8	2,29	0	-	4,35	$2,0 \pm 2,5$	$7,43 \pm 2,5$
12,9	22,9	0,229	1300/24	62,2	0,34	0	-	4,40	$-3,9 \pm 0,2$	$12,3 \pm 0,7$
Romboédrica γ										
13,6	23,9	0,239	900/2	28,5	16,34	0,8	-	2,36	$-2,5 \pm 1,0$	$10,4 \pm 1,1$
14,3	25	0,25	900/2	35,6	4,72	0	-	2,36	$-4,3 \pm 2,5$	$11,7 \pm 2,7$
19,3	32,4	0,324	900/2	24,8	19,05	0,8	-	2,51	$-7,7 \pm 1,0$	$11,5 \pm 1,2$

d = tamanho médio de cristalito (incertezas inferiores a 10%); AS = área de superfície específica; H_2O = teor em massa de água determinado por termogravimetria; ΔH_{ads} = entalpia de adsorção de água (incertezas inferiores a 2%); ES = energia de superfície (incertezas inferiores a 10%); ΔH_{DS} = entalpia de dissolução de óxidos a 700 °C; $\Delta H_{\text{f,ox}}$ = entalpia de formação de óxido a 25 °C.

Os resultados estão separados de acordo com a estrutura cristalina. Os difratogramas de raios X para cada composição e condição de calcinação investigadas podem ser encontrados na referência [9]. Os teores de óxido de escândio estão indicados como: Sc_2O_3 , $\text{ScO}_{1,5}$ e x para facilitar a compreensão.

Elevados valores de área de superfície específica (AS) foram encontrados para pós com estrutura cúbica e tetragonal devido às baixas temperaturas de calcinação. O aumento do tamanho médio de cristalito promoveu a diminuição da área superficial, como esperado, bem como, a transição de fase para a maior parte das composições avaliadas, de acordo com o que já foi reportado para ScZ [3,8].

Devido à elevada área superficial e ao alto grau de hidratação das nanopartículas, os processos de dessorção e evaporação de água, que ocorrem simultaneamente com a dissolução do óxido, devem ser considerados para cálculo da entalpia de dissolução. Dessa forma, após os experimentos de calorimetria de dissolução de óxidos, foi necessário realizar correções de entalpia com base em um ciclo termoquímico apropriado aplicando a lei de Hess. A entalpia de dissolução foi determinada combinando os resultados de termogravimetria, entalpia de adsorção de água (ΔH_{ads}) e dados de área e energia de superfície (Tabela I). O ciclo termoquímico usado para a correção da entalpia de dissolução é apresentado na Tabela II.

Tabela II. Ciclo termoquímico usado para correção dos calores de dissolução (ΔH_{DS}) obtidos experimentalmente a 700 °C.

$\text{ScZ}_{(\text{nano}, 25\text{ °C})} \cdot z\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads}, 25\text{ °C})} \rightarrow \text{ScZ}_{(\text{dissolvido}, 700\text{ °C})} + z\text{H}_2\text{O}_{(\text{g}, 700\text{ °C})}$	$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{DS, nano}}$
$z\text{H}_2\text{O}_{(\text{l}, 25\text{ °C})} \rightarrow z\text{H}_2\text{O}_{(\text{g}, 700\text{ °C})}$	$\Delta H_2 = z(25,0 \pm 0,1) \text{ kJ/mol}$
$z\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads}, 25\text{ °C})} \rightarrow z\text{H}_2\text{O}_{(\text{l}, 25\text{ °C})}$	$\Delta H_3 = -z\Delta H_{\text{ads}}$
$\text{ScZ}_{(\text{nano}, 25\text{ °C})} \rightarrow \text{ScZ}_{(25\text{ °C})}$	$\Delta H_4 = -ES \cdot AS$
$\text{ScZ}_{(25\text{ °C})} \rightarrow \text{ScZ}_{(\text{dissolvido}, 700\text{ °C})}$	$\Delta H_5 = \Delta H_{\text{DS}}$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

z = teor de água total determinado por termogravimetria.

Os valores de entalpia de dissolução a 700 °C e de entalpia de formação a 25 °C obtidos para todas as amostras investigadas são listados na Tabela I. As entalpias de formação foram calculadas a partir dos dados de entalpia de dissolução utilizando o ciclo termoquímico mostrado na Tabela III. Os valores de entalpia de dissolução de ZrO_2 monoclinica e de $\text{ScO}_{1,5}$ com estrutura cúbica tipo *C* (*bixbyite*) usados no ciclo termoquímico foram iguais a $19,5 \pm 0,3$ [9,15] e $-28,9 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$ [15], respectivamente.

Tabela III. Ciclo termoquímico usado para cálculo da entalpia de formação de $\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ a 25 °C ($\Delta H_{f,ox}$).

$\text{ZrO}_2(\text{monoclínica}, 25\text{ °C}) \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{dissolvido}, 700\text{ °C})$	$\Delta H_{\text{DS}}(\text{ZrO}_2)^a$
$\text{ScO}_{1,5}(\text{tipo C}, 25\text{ °C}) \rightarrow \text{ScO}_{1,5}(\text{dissolvido}, 700\text{ °C})$	$\Delta H_{\text{DS}}(\text{ScO}_{1,5})^b$
$\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}(\text{s}, 25\text{ °C}) \rightarrow x\text{ScO}_{1,5}(\text{dissolvido}, 700\text{ °C}) + (1-x)\text{ZrO}_2(\text{dissolvido}, 700\text{ °C})$	$\Delta H_{\text{DS}}(x\text{ScZ})$
$\text{ScO}_{1,5}(\text{tipo C}, 25\text{ °C}) + \text{ZrO}_2(\text{monoclínica}, 25\text{ °C}) \rightarrow \text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}(\text{s}, 25\text{ °C})$	$\Delta H_{f,ox}(x\text{ScZ})$
$\Delta H_{f,ox}(x\text{ScZ}) = x\Delta H_{\text{DS}}(\text{ScO}_{1,5}) + (1-x)\Delta H_{\text{DS}}(\text{ZrO}_2) - \Delta H_{\text{DS}}(x\text{ScZ})$	

^a $19,5 \pm 0,3$ kJ/mol [9,15]. ^b $-28,9 \pm 0,4$ kJ/mol [15].

Os valores de entalpia de formação das cinco estruturas polimórficas de ScZ em função do teor de óxido de escândio são apresentados na Figura 2. Para teores inferiores a 4%, os valores mais exotérmicos indicam que a estrutura monoclínica é a fase termodinamicamente mais estável à temperatura ambiente, o que está de acordo com o reportado na literatura [1,2]. Os valores de entalpia de formação tornam-se menos exotérmicos com o aumento do teor de Sc favorecendo a formação da fase tetragonal.

Entalpias semelhantes foram encontradas para amostras com estruturas cúbica e tetragonal na faixa de 6 a 8% em mol de Sc_2O_3 . As entalpias mais exotérmicas encontradas para as estruturas romboédricas indicam a estabilidade desses polimorfos à temperatura ambiente. Os dados estão de acordo com o diagrama de fases para teores superiores a 9% em mol [2]. As entalpias de formação da fase romboédrica γ estão de acordo com valores já reportados [15].

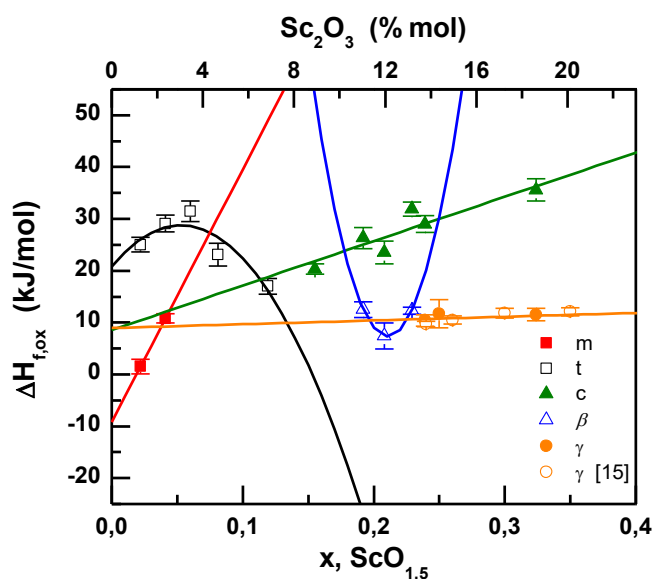


Figura 2. Valores de entalpia de formação para cinco estruturas polimórficas (m = monoclínica, t = tetragonal, c = cúbica, romboédrica β e γ) de ScZ em função do teor de escândio.

A proximidade de $\Delta H_{f,ox}$ para os polimorfos t e c indica que a transição de fase $t-c$ é um processo termodinamicamente favorável, o que explica a formação de estrutura tetragonal na matriz cúbica quando o material é exposto por longos períodos de tempo nas condições de operação das células a combustível (≥ 650 °C) o que promove a diminuição da condutividade iônica [1,4,5]. Assim, a precipitação da fase β na matriz cúbica, para composições superiores a 9% de Sc_2O_3 , também pode ser explicada com base nos valores de $\Delta H_{f,ox}$.

Dessa forma, os resultados de entalpia de formação evidenciam que as precipitações das fases t , t' e t'' (para composições entre 7 e 9% Sc_2O_3) e romboédrica β (para teores superiores a 9%) na matriz cúbica do tipo fluorita são termodinamicamente favoráveis. Portanto, os dados termodinâmicos podem ajudar na compreensão de fenômenos físico-químicos de transição de fase.

Esses resultados evidenciam a necessidade de melhorar o processamento de soluções sólidas de ScZ com a finalidade de aumentar a estabilidade da estrutura cúbica do tipo fluorita e tornar viável a aplicação desse material como eletrólito sólido. A diminuição do tamanho dos cristais é uma das principais alternativas para aumentar a estabilidade da fase de maior condutividade iônica. Os resultados apresentados nesse trabalho indicam que composições próximas a 8% em mol de Sc_2O_3 são as mais promissoras para aplicação tecnológica.

CONCLUSÕES

Os valores de entalpia de formação para cinco estruturas polimórficas (monoclínica, tetragonal, cúbica, romboédrica β e γ) de ScZ foram determinados a partir da combinação de valores de energia de superfície com dados de entalpia de dissolução de óxidos obtidos por calorimetria de dissolução de óxidos em alta temperatura. Os eventos de transições de fase espontâneos em soluções sólidas de ScZ foram explicados com base na entalpia de formação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Nick Botto pelas análises por microsonda eletrônica. Esse trabalho foi financiado pela FAPESP (2014/24022-6) e *National Science Foundation DMR Ceramics* 1609781.

REFERÊNCIAS

- [1] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, *Ionics* 6 (2000) 1.
- [2] R. Ruh, H. J. Garret, R. F. Domagala, V. A. Patel, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 399.
- [3] P. M. Abdala, M. C. A. Fantini, A. F. Craievich, D. G. Lamas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2822.
- [4] W. Araki, T. Koshikawa, A. Yamaji, T. Adachi, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1484.
- [5] S. P. S. Badwal, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 4125.
- [6] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnöller, *Solid State Ionics* 176 (2005) 261.
- [7] R. L. Grosso, A. J. Tertuliano, I. F. Machado, E. N. S. Muccillo, *Solid State Ionics* 288 (2016) 94.
- [8] G. Xu, Y. W. Zhang, C. S. Liao, C. H. Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 5410.
- [9] R. L. Grosso, E. N. S. Muccillo, R. H. R. Castro, *J. Am. Ceram. Soc.* (2017) 1.
- [10] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1238.
- [11] D. Gouvea, R. H. R. Castro, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1105.
- [12] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 164103.
- [13] J. W. Drazin, R. H. R. Castro, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 10131.
- [14] A. Navrotsky, *Phys. Chem. Miner.* 2 (1977) 89.
- [15] P. Simoncic, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2143.