

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA E DA CÉRIA DOPADAS COM GADOLÍNIO E DISPRÓSIO

E. C. C. Souza, R. A. Rocha, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo
Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
R. do Matão, travessa R, 400, Cidade Universitária, 05508-900, S. Paulo, SP
enavarro@usp.br

RESUMO

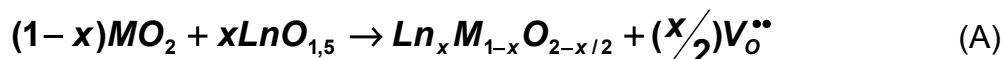
Soluções sólidas de condutores de íons oxigênio à base de zircônia e de céria foram preparadas pela técnica de complexação de cátions utilizando o ácido cítrico como agente complexante. O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de pós cerâmicos reativos, com elevada sinterabilidade e com propriedades físicas adequadas. Diversas técnicas foram utilizadas para a caracterização dos materiais particulados e na forma de compactos sinterizados. Os principais resultados mostram que os pós obtidos apresentam altos valores de área de superfície específica e elevada densificação após sinterização. Medidas de resistividade elétrica foram feitas por espectroscopia de impedância.

Palavras-chave: condutores iônicos, complexação de cátions, espectroscopia de impedância.

INTRODUÇÃO

Os condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita que têm sido mais extensivamente estudados são as soluções sólidas à base de zircônia e de céria ⁽¹⁾. A elevada condutividade iônica destas soluções sólidas é a principal razão para sua utilização como eletrólito sólido em sensores de oxigênio, bombas de oxigênio e como componente em dispositivos como células a combustível de eletrólito sólido óxido ⁽²⁾.

A zircônia e a céria formam soluções sólidas substitucionais com diversos cátions, incluindo os lantanídeos, Ln, trivalentes. Usando a notação de Kröger e Vink ⁽³⁾, a reação de substituição pode ser escrita como:



onde, $M = \text{Zr}$ ou Ce , x é a concentração do dopante, e V_O representa a vacância de oxigênio introduzida para efeito de compensação de carga. As vacâncias de oxigênio apresentam alta mobilidade nestas soluções sólidas e, por isso, são os portadores de carga responsáveis pela alta condutividade iônica nas cerâmicas sinterizadas.

A estrutura cristalina e a condutividade iônica das soluções sólidas de zircônia e de céria dependem da concentração e do tipo de cátion dopante, além dos métodos empregados na sua preparação ⁽⁴⁾. Foi mostrado ⁽⁵⁾, por exemplo, que a zircônia contendo de 2 a 8% em mol de Gd_2O_3 pode conter 0% ou 100% de fase tetragonal, caso a técnica de preparação utilizada seja, respectivamente, a mistura convencional de óxidos ou a co-precipitação.

Dentre as diversas técnicas que podem ser empregadas na preparação destas soluções sólidas, a da co-precipitação tem sido a mais utilizada ⁽⁶⁾.

Neste trabalho, soluções sólidas de zircônia e de céria contendo Gd_2O_3 ou Dy_2O_3 foram preparadas pela técnica de complexação de cátions ⁽⁷⁾. Os principais objetivos do trabalho são a obtenção de pós nanométricos com alta sinterabilidade; verificar a estabilização de fases com o tipo e a concentração de cátion de substituição, e o estudo da condutividade iônica por espectroscopia de impedância.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados o óxido hidratado de zircônio (> 99%) e o nitrato de cério hexahidratado (> 99,9%), ambos preparados no IPEN. Gd_2O_3 (99,9%, Alpha Ventron) e Dy_2O_3 (99,9%, Merck) foram utilizados como aditivos. Os demais reagentes utilizados, ácido cítrico e ácido nítrico, são de grau analítico.

A preparação das soluções sólidas de ZrO_2 contendo 10% mol Gd_2O_3 e 3% mol Dy_2O_3 , e de CeO_2 contendo 10% mol Gd_2O_3 e 10% mol Dy_2O_3 foi feita pela técnica de complexação de cátions.

Foi preparada uma solução estoque de nitrato de zircônio por dissolução do material precursor em uma solução de ácido nítrico a quente. A solução estoque de nitrato de cério foi preparada por dissolução do material precursor em água deionizada. As concentrações das soluções estoque foram determinadas por gravimetria. Os óxidos de gadolínio e de disprósio foram dissolvidos em uma solução de ácido nítrico à temperatura ambiente. Estas soluções foram, em seguida, aquecidas para assegurar a total dissolução dos óxidos iniciais. Foram preparadas soluções dos nitratos mistos nas composições desejadas. À solução de nitratos mistos foi adicionada uma solução de ácido cítrico, para efetuar a complexação dos cátions. A razão molar metal:ácido cítrico foi fixada em 12,5:1 e 1:2 para as soluções à base de zircônia e céria, respectivamente, afim de assegurar a complexação de todos os cátions presentes em solução. A solução dos citratos mistos foi aquecida a 80 °C por várias horas sob forte agitação, para remover o excesso de água, convertendo-a num gel transparente. Aumentando a temperatura, a solução tornou-se gradativamente mais viscosa com a evolução simultânea de vapores de NO_x. Finalmente, a solução gelificou sem apresentar turbidez ou precipitação. Com o prosseguimento do aquecimento, ocorreu o aumento da viscosidade do gel com a conseqüente formação de uma resina de coloração branca.

Os materiais particulados calcinados foram utilizados na preparação de amostra cilíndricas por compactação uniaxial a 98 MPa em matriz de aço inox. A sinterização dos compactos foi feita ao ar a 1500 °C por tempos de 1 e 3 h.

A caracterização dos materiais particulados foi feita por análise termogravimétrica, TG, e térmica diferencial, DTA, (STA 409, Netzsch), para o estudo da decomposição térmica do precursor obtido. A determinação da área de superfície específica, S, foi feita pela técnica de adsorção gasosa (ASAP 2010, Micromeritics), empregando o método de Brunauer, Emmett e Teller, BET. A distribuição de tamanho de partículas e aglomerados foi feita por espalhamento laser (Granulômetro modelo 1064, Cilas). A composição de fases foi determinada por difração de raios X (D8 Advance, Bruker-AXS). Os compactos sinterizados foram caracterizados quanto à densidade aparente pelo método de imersão em água destilada. A medida da resistividade elétrica foi feita por espectroscopia de impedância (4192A, Hewlett Packard), utilizando a prata como material de eletrodo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão mostrados resultados representativos para todas as amostras estudadas. Em todos os casos, o rendimento obtido na síntese foi superior a 80% mas, foi mais elevado (> 95%), para as soluções sólidas de céria.

Na figura 1 são mostradas as curvas TG e DTA da resina de zircônia-gadolínia, entre temperatura ambiente e 1200 °C. As curvas foram obtidas em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento igual a 10 °C. min⁻¹.

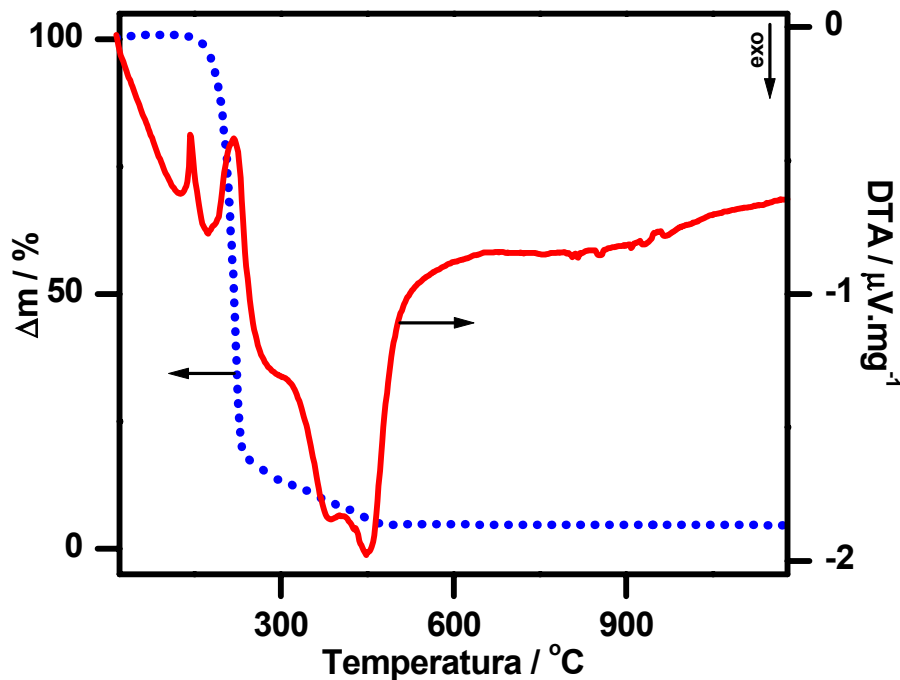


Figura 1: Curvas TG e DTA para a zircônia-gadolínia.

A curva TG apresenta uma perda de massa em duas etapas. A primeira etapa (até ~ 250 °C), onde ocorre a perda de massa mais significativa, está relacionada com a eliminação de água e com a evaporação de compostos orgânicos. A segunda etapa de perda de massa (entre ~ 250 e 450 °C) está associada com a decomposição do citrato metálico. A perda de massa para temperaturas acima de 500 °C é desprezível. A curva DTA correspondente apresenta picos endotérmicos relacionados com a eliminação de água e exotérmicos devidos à decomposição do complexo metálico e à cristalização. Estes resultados de análise térmica mostram que é possível obter um material particulado a baixa temperatura.

A figura 2 mostra as curvas de distribuição de tamanho de partículas obtidas para duas soluções sólidas de céria contendo gadolínio ou disprósia, calcinadas a 600 e 700 °C, respectivamente.

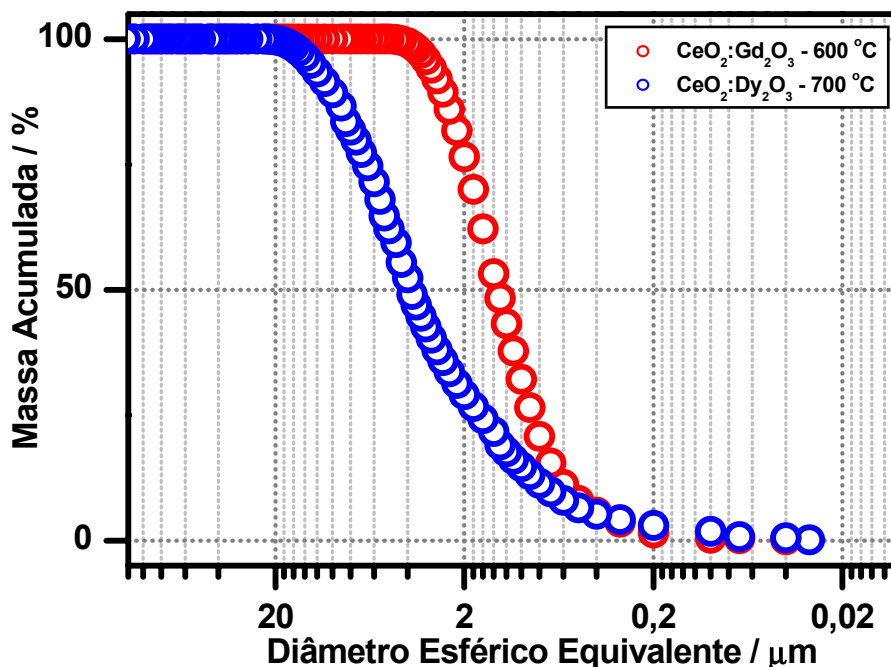


Figura 2: Curvas de distribuição granulométrica para as amostras de céria dopadas com gadolínio e disprósia.

Como pode ser visto nesta figura, ambas as curvas apresentam um comportamento típico de uma sigmóide. Os valores de tamanho mínimo de partícula são similares para as duas soluções sólidas. Entretanto, o valor de tamanho máximo de partícula apresenta uma dependência com o tipo de cátion dopante e com a temperatura de calcinação. A distribuição é mais estreita para o dopante gadolínio. Um aspecto comum a ser ressaltado é que ambas as curvas mostram que a distribuição de tamanho de partícula é relativamente estreita. Este resultado sugere que os pós preparados por esta técnica podem apresentar elevada sinterabilidade⁽⁸⁾.

Outra propriedade física destas soluções sólidas que indicam uma alta reatividade é a área de superfície específica. Para todas as amostras estudadas foram obtidos altos valores pela técnica do BET. No caso das soluções sólidas de zircônia e céria contendo gadolínio, por exemplo, os valores obtidos foram 63,8 e 44,4 m².g⁻¹. A solução sólida de zircônia foi calcinada a 700 °C, enquanto que a de

céria foi calcinada a 600 °C. Isto mostra que a diferença nos valores de área de superfície específica observada, para o mesmo cátion dopante, deve estar relacionada com a interação deste com a matriz.

As fases cristalinas das amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X. Quase todas as amostras estudadas apresentaram estrutura cristalina cúbica tipo fluorita, como exemplificado no difratograma de raios X da zircônia-gadolínia da figura 3.

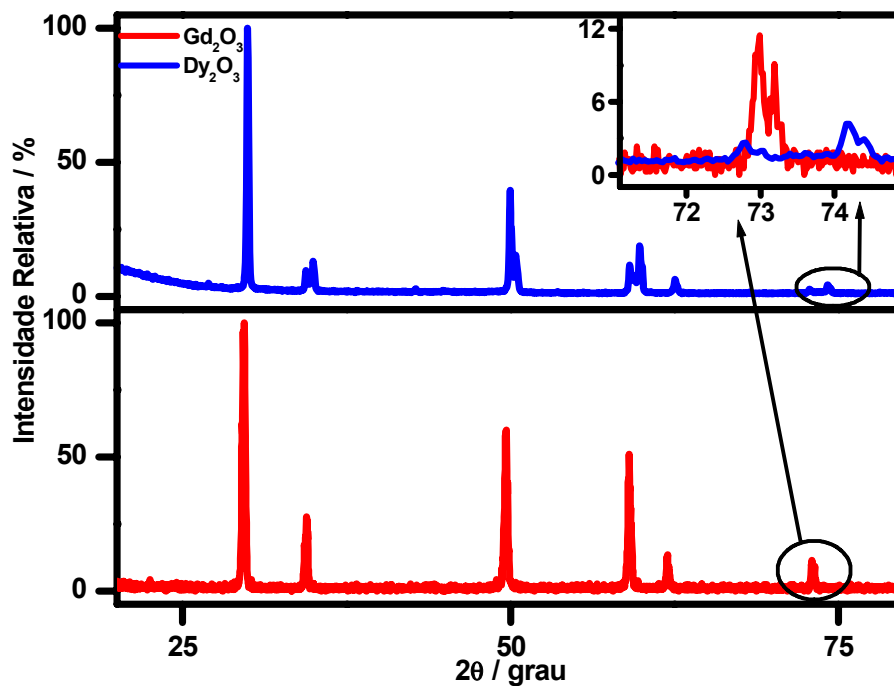


Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas de zircônia-gadolínia e disprósia. Em destaque: região de altos ângulos dos dois difratogramas.

No caso da zircônia contendo 3% em mol de disprósia (figura 3), o difratograma evidencia a fase tetragonal não transformável, típica desta composição⁽⁹⁾. Esta diferenciação é observada em altos ângulos, como mostrado na figura 3 (figura inserida na parte superior à direita).

A superfície de fratura das amostras sinterizadas foi observada em microscópio eletrônico de varredura. Como exemplo são mostras as micrografias obtidas para as amostras de zircônia-disprósia e céria-gadolínia, na figura 4.

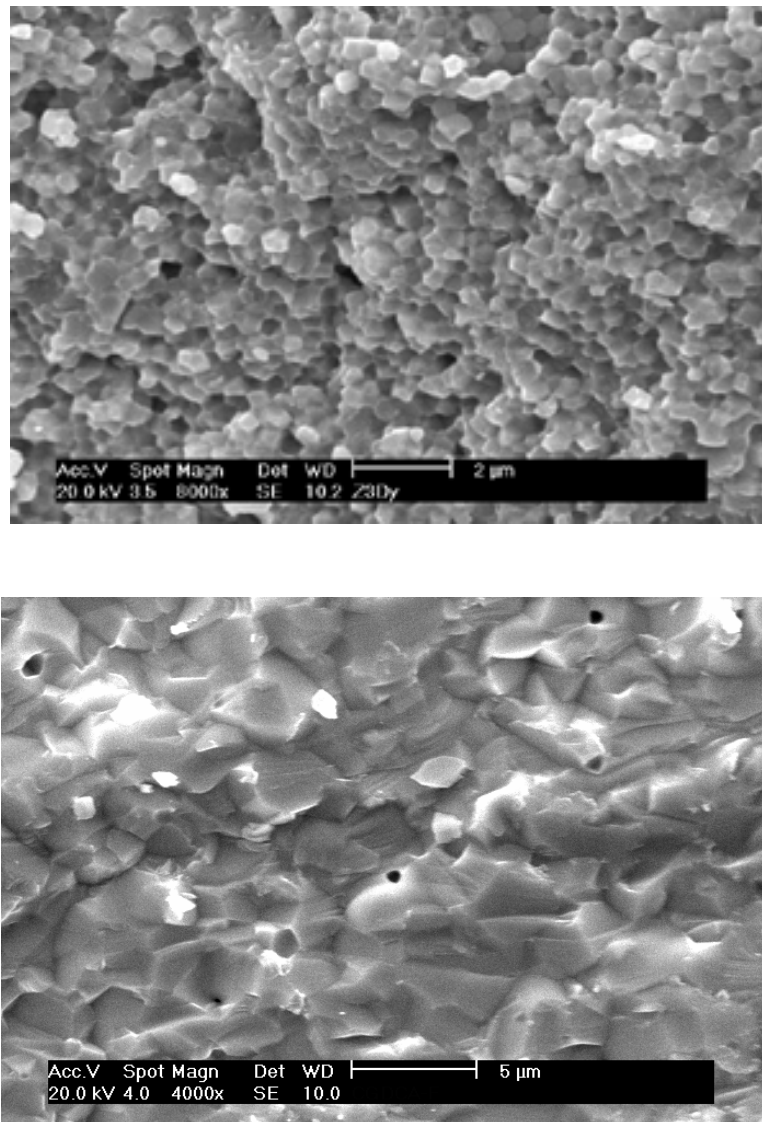


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura para as amostras de $ZrO_2:Dy_2O_3$ (superior) e $CeO_2:Gd_2O_3$ (inferior).

A zircônia-disprósia (figura 4 superior) apresenta uma microestrutura contendo grãos de tamanho submicrométrico e com pouca porosidade. O tipo predominante de fratura é intergranular. No caso da céria-gadolínia (figura 4 inferior), a fratura é preferencialmente transgranular, e apresenta também pouca porosidade. Isto mostra que foram obtidas amostras sinterizadas com elevada densificação. Para todas as amostras estudadas as densidades relativas obtidas foram superiores a 96%, com as condições de sinterização empregadas.

Os resultados de espectroscopia de impedância mais representativos são mostrados nas figuras 5 e 6. Na figura 5 são mostrados os gráficos de Arrhenius da

resistividade elétrica de cerâmicas sinterizadas de zircônia contendo gadolína (ZrGd) ou disprósia (ZrDy) após a separação dos semicírculos correspondentes às resistividades intra (g) e intergranular (ig). Os valores de resistividade intergranular dependem do tamanho de grãos nas amostras sinterizadas. Quanto maior for o tamanho de grãos menor será a resistividade intergranular. Assim, os resultados desta figura mostram que a densidade de contornos de grão (inversamente proporcional ao tamanho dos grãos) na zircônia-disprósia é maior que na zircônia-gadolína. Isto é uma consequência da concentração de dopante utilizado. Para a zircônia contendo 3% mol de disprósia a estrutura cristalina típica é tetragonal, que já se sabe apresenta grãos pequenos quando comparados com o tamanho de grãos da fase cúbica na zircônia.

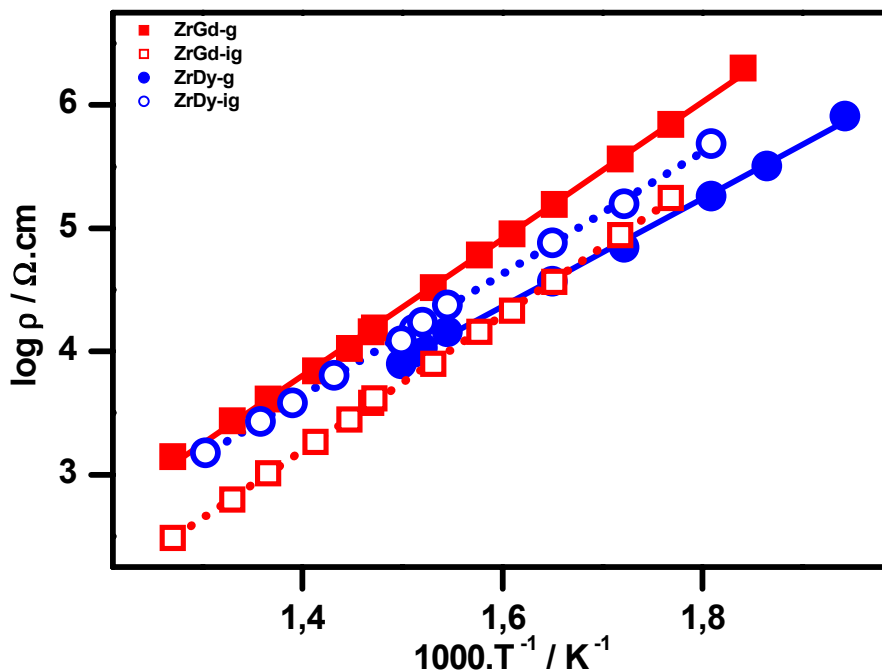


Figura 5: Curvas de Arrhenius para as amostras sinterizadas de zircônia contendo gadolína ou disprósia.

Para a céria dopada mesmo com teores de 10% em mol, o tamanho de grãos das amostras sinterizadas é relativamente grande (da ordem de micrometros). Entretanto, a contribuição dos contornos de grão é mais significativa do que na zircônia, devido à presença de impurezas, tais como a sílica, que formam uma fase de alta resistividade segregada nos contornos de grão.

Na figura 6 são mostrados os gráficos de Arrhenius da resistividade intragranular das amostras sinterizadas estudadas.

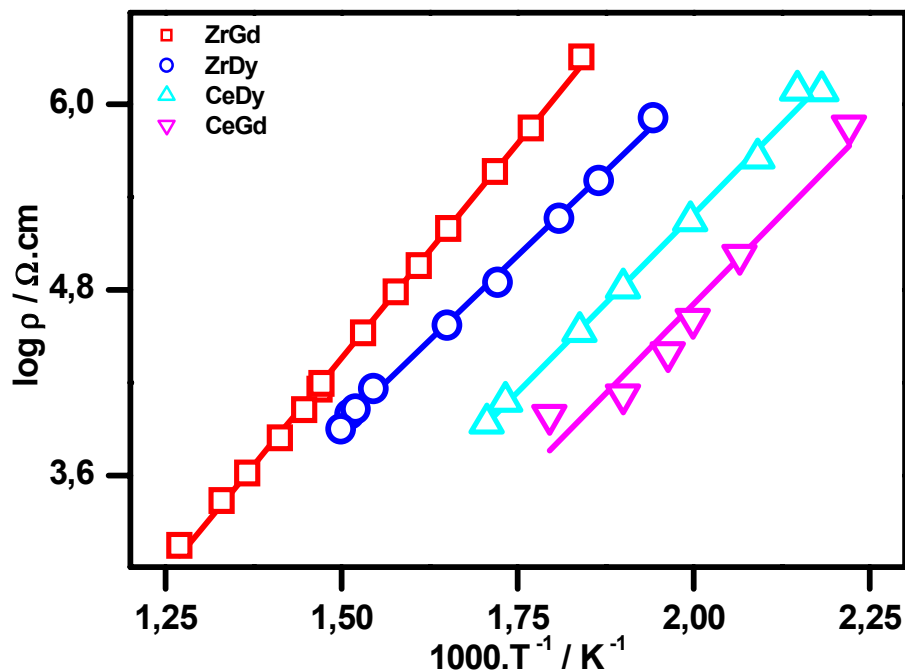


Figura 6: Curvas de Arrhenius da resistividade intragranular para as amostras sinterizadas.

Como mostrado na figura 6, as amostras de zircônia apresentam maior resistividade comparativamente às amostras de céria, concordando com dados da literatura ⁽¹⁰⁾. A céria-gadolínia é a cerâmica que apresenta menor resistividade elétrica, como esperado. Os valores de energia de ativação para o processo de condução para o componente intragranular da resistividade são da ordem de 0,9 e 1,1 eV nas soluções sólidas à base de céria e zircônia, respectivamente. Estes valores são típicos para condutores de íons oxigênio ⁽¹⁰⁾.

CONCLUSÕES

Foram preparadas soluções sólidas de zircônia e céria contendo gadolínio ou disprósio pela técnica de complexação de cátions. A decomposição térmica do complexo precursor ocorre a baixas temperaturas (até aproximadamente 500 °C). Os materiais particulados obtidos apresentam distribuição estreita de tamanho de

partículas e altos valores de área de superfície específica. As cerâmicas sinterizadas preparadas por esta técnica de síntese apresentam alta densificação. A morfologia das cerâmicas sinterizadas depende da matriz e da concentração do cátion dopante. Os resultados de resistividade elétrica obtidos concordam com aqueles da literatura. A principal conclusão deste trabalho é que a técnica de síntese que envolve a complexação de cátions é ideal para a preparação de materiais particulados com características favoráveis para a obtenção de cerâmicas sinterizadas com elevada densificação.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CNPq, e CNEN pelo apoio financeiro. Ao Centro de Processamento de Pós Metálicos e Cerâmicos do IPEN pelas análises de adsorção gasosa. Ao Dr. C. A. S. Queiroz pelo nitrato de cério.

REFERÊNCIAS

1. KUMAR, R.V. Application of rare earth containing solid state ionic conductors in electrolytes. **J. Alloys and Compounds**, v. 250, p. 501-509, 1997.
2. ETSSELL, T. H.; FLENGAS, S. N. The electrical properties of solid oxide electrolytes. **Chemical Reviews**, v. 70, p. 339, 1970.
3. KROEGER, F. A.; VINK, H. J. In: SEITZ, F., TURNBULL, D. (Ed.) **Solid State Physics**, v. 3, Academic Press, New York, 1956.
4. EGUCHI, K. Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel cells. **J. Alloys and Compounds**, v. 250, p. 486-491, 1997.
5. BHATTACHARYYA, S.; AGRAWAL, D. C. Preparation of tetragonal ZrO₂-Gd₂O₃ powders. **J. Materials Science**, v. 30, p. 1495-1499, 1995.
6. JOHNSON Jr., D. W. Innovations in Ceramic Powder preparation. In: MESSING, G. L., MAZDIYASNI, K. S., McCAULEY, J. W., HABER, R. A. (Ed.) **Adv. Ceram., v. 21, Ceramic Powder Science**, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1987, p. 3-19.
7. COURTY, P.; DELMON, B.; MARCILLY, C.; SUGIER, A. Patente Francesa nº 1.604.707, 1968.

8. LANGE, F. F. Powder processing science and technology for increased reliability. **J. American Ceramic Society**, v. 72, p. 3-26, 1989.
9. LOG, T.; CUTLER, R. A.; JUE, J. F.; VIRKAR, A. V. Polycrystalline t' -ZrO₂ (Ln₂O₃) formed by displacive transformations. **J. Materials Science**, v. 28, p. 4503-4509, 1993.
10. SUBBARAO, E. C. **Solid Electrolytes and their applications**, Plenum, New York, 1980.

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF
GADOLINIUM AND DYSPROSIUM DOPED ZIRCONIA AND CERIA CERAMICS

ABSTRACT

Solid ionic conductors with the fluorite structure of the type: MO₂: NO_{1,5} with M=Zr, Ce and N=Gd, Dy were synthesized by the cation complexation technique using citric acid. The main purpose of this work was the preparation of reactive ceramic powders, with high sinterability and with suitable physical properties. Several characterization techniques were used to study particulate materials and sintered specimens. The main results show that powders with high specific surface area may be obtained with this preparation technique. These powders may be sintered to high density. Electrical resistivity measurements were carried out by impedance spectroscopy.

Key-words: ionic conductors, cation complexation, impedance spectroscopy.