

Efeito da adição do Co_3O_4 na densificação da zircônia estabilizada com 8% mol de ítria

J. P. F. Grilo¹; P. P. B. Neto¹; G. L. Souza²; D. A. Macedo³
C. A. Paskocimas^{1,3}; R. M. Nascimento^{1,3}

¹Curso de Graduação em Engenharia de Materiais

²Curso de Graduação em Engenharia Química

³Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, CP 1524

Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN, 59072-970

grilo.jpf@gmail.com

RESUMO

A zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (ZEI8) é o material mais utilizado como eletrólito em células a combustível de óxido sólido. Nos últimos anos, muitos esforços de pesquisa têm se concentrado na tentativa de reduzir a sua temperatura de sinterização com vistas na possibilidade de co-sinterização da interface anodo/eletrólito. Neste contexto, o uso de aditivos de sinterização é uma das principais rotas tecnológicas usadas para aumentar a densificação da ZEI. Neste trabalho, pós de Co_3O_4 obtidos pelo método Pechini foram utilizados como aditivos de sinterização na ZEI8. O efeito da adição do Co_3O_4 (entre 0,075 e 1% em massa) na densificação da ZEI8 foi investigado por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica e medidas de densidade. Os resultados indicaram que a temperatura ótima de sinterização diminui com o aumento do teor de Co_3O_4 . O melhor teor do aditivo de sinterização foi 0,25% em massa, para este teor obteve-se densidades relativas acima de 90% após sinterização a temperaturas tão baixas quanto 1350°C.

Palavras-chave: Zircônia estabilizada com ítria, aditivo de sinterização, densidade relativa, microestrutura.

INTRODUÇÃO

A zircônia (ZrO_2) é um material que tem se destacado nos últimos anos pela sua vasta possibilidade de aplicação em altas temperaturas. Dentre as suas quatro formas polimórficas bem definidas (monoclínica, tetragonal, ortorrômbica e cúbica), apenas a fase monoclínica é estável à temperatura ambiente. As fases tetragonal e cúbica, ou uma mistura destas fases, podem

ser obtidas à temperatura ambiente mediante a adição de dopantes apropriados [1]. As cerâmicas a base de zircônia não apenas encontram aplicações estruturais (fase tetragonal) ou elétricas (fase cúbica) a altas temperaturas, mas também têm suas sinterabilidades melhoradas quando da adição de óxidos estabilizantes. A zircônia estabilizada totalmente na fase cúbica é um condutor puramente iônico em amplas faixas de temperatura e pressão parcial de oxigênio [2]. Em virtude disso, a zircônia totalmente estabilizada é empregada em diversas áreas como eletrólito sólido e suas aplicações mais importantes são em sensores de oxigênio e em células a combustível de óxido sólido. A zircônia estabilizada com ítria (ZEI), por exemplo, é até o momento o material cerâmico mais popular para uso em células a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) que operam a alta temperatura (800 – 1000 °C). Características como baixa condutividade eletrônica, alta condutividade iônica e excelente estabilidade química em atmosferas redutoras e oxidantes a altas temperaturas consagraram a forma cúbica da ZEI como o eletrólito preferido para SOFCs [3].

Como a simples adição de elementos estabilizantes não é suficiente para obter densidades adequadas a temperaturas abaixo de 1400 °C, uma prática comumente desenvolvida tem sido a adição de aditivos de sinterização a fim de permitir a co-sinterização de materiais de eletrólito e anodo, reduzindo os custos de fabricação de uma SOFC. Diversos aditivos podem, por exemplo, ser utilizados como auxiliares de sinterização, para evitar o crescimento de grãos ou para promover a densificação em temperaturas mais baixas que as usuais [4-5]. É importante mencionar que o aditivo de sinterização não deve alterar a estrutura cristalina do eletrólito. Uma grande variedade de óxidos de Fe, Cu, Mn, Bi, Nb e Al têm sido extensivamente estudados como aditivos de sinterização. Embora estes materiais sejam eficientes para reduzir a temperatura de sinterização da zircônia dopada, problemas como redução das condutividades do grão e do contorno do grão da ZEI e desestabilização de fase têm sido observados [6-7]. Estudos realizados com a zircônia- 8% mol ítria comercial mostrou que a densificação produzida pelo aditivo é significativa, para sinterização a 1450°C e altos teores de Co. Contudo, a condutividade diminuiu para todas as composições [8].

Neste trabalho, cerâmicas a base de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (ZEI8) e óxido de cobalto (Co_3O_4) foram estudadas em função do teor de Co_3O_4 usado como aditivo de sinterização. O efeito do óxido de cobalto no comportamento de sinterização e na microestrutura das cerâmicas foi investigado por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e medidas de densidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (8YSZ – *Sigma Aldrich*) foi caracterizado por difratometria de raios-X (DRX). A análise das fases cristalinas foi realizada em equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com varredura angular 2θ entre 10° e 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,6 s por passo usando radiação monocromática K_α do Cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 30 mA. O equipamento utilizado para a análise de distribuição de tamanho de partícula foi o granulômetro da marca Cilas modelo 1064 ($0,3\text{ }\mu\text{m}$ – $400\text{ }\mu\text{m}$), com tratamento ultra-sônico por 180 s. Nesta análise o pó foi previamente disperso em álcool etílico por meio de agitação magnética. O óxido de cobalto (Co_3O_4) utilizado como aditivo de sinterização foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) usando nitrato de cobalto, ácido cítrico e etilenoglicol como materiais de partida. O pó precursor da fase Co_3O_4 foi calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h para posterior utilização como aditivo de sinterização. Seis formulações de 8YSZ contendo 0,075; 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00% em massa de Co_3O_4 foram preparadas por moagem em moinho de bolas durante 24 h, prensadas em matriz de 15 mm de diâmetro e então sinterizadas entre 1300 e $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. O efeito do teor de Co_3O_4 na microestrutura das cerâmicas foi avaliado por DRX, MEV e medidas de densidade usando o método de Arquimedes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o difratograma de raios-X do pó 8ZEI comercial. É possível observar uma predominância de picos de difração referentes à

zircônia cúbica e uma pequena quantidade de zircônia monoclinica. A análise quantitativa das fases cristalinas foi realizada utilizando o software MAUD, tendo sido encontrado 94,6% de zircônia estabilizada na fase cúbica.

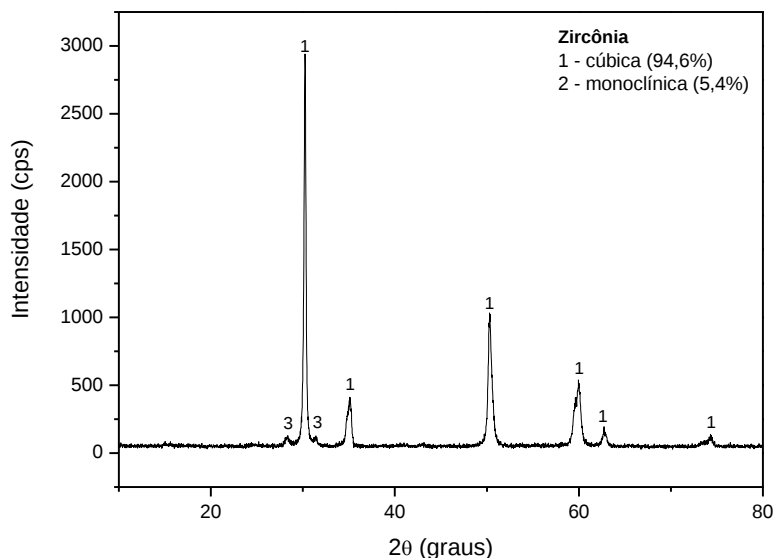


Figura 1. Difratoograma de raios-X do pó comercial de zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (8ZEI).

A curva de distribuição granulométrica para o pó de 8ZEI pode ser observada na Figura 2. Como pode ser observado, o tamanho médio de partícula/aglomerado a 50% (d_{50}) é de apenas 0,32 μm , indicando se tratar de um material particulado extremamente fino.

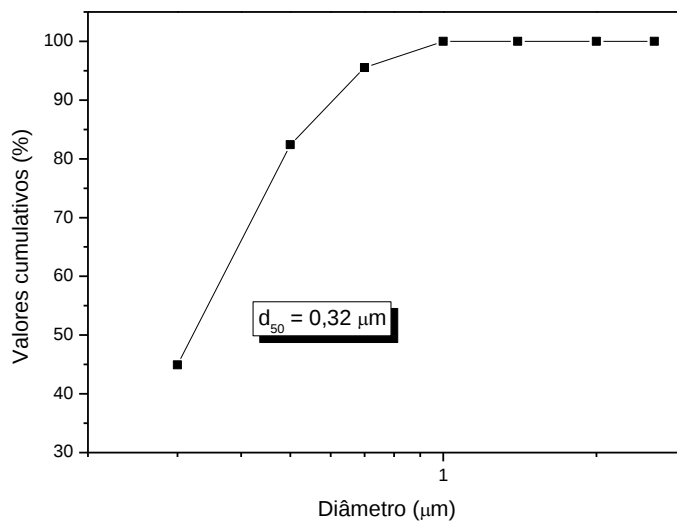


Figura 2. Curva de distribuição granulométrica para o pó de 4YSZ.

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam a caracterização estrutural das amostras sinterizadas entre 1300 e 1400°C, contendo desde 0 até 1 % em massa de Co_3O_4 . De acordo com a Figura 3, a adição de apenas 0,075% em massa de Co_3O_4 é suficiente para eliminar os picos de zircônia monoclinica da ZEI sinterizada a 1300°C. O aumento do teor de cobalto até 0,25% proporciona a obtenção de cerâmicas contendo apenas zircônia cúbica. A partir de 0,5% em massa do aditivo de sinterização surge o primeiro pico de difração associado à zircônia monoclinica ($2\theta = 28,3^\circ$). O limite de solubilidade do Co_3O_4 na estrutura cristalina da 8ZEI é excedido para teores do aditivo entre 0,75 e 1% em massa. Desta forma, do ponto de vista estrutural, o máximo teor de Co_3O_4 aceitável em cerâmicas de 8ZEI sinterizadas a 1300°C, com vistas a aplicações como eletrólito sólido em SOFC, é 0,25%. Considerações a respeito da microestrutura dessas amostras serão dadas a seguir.

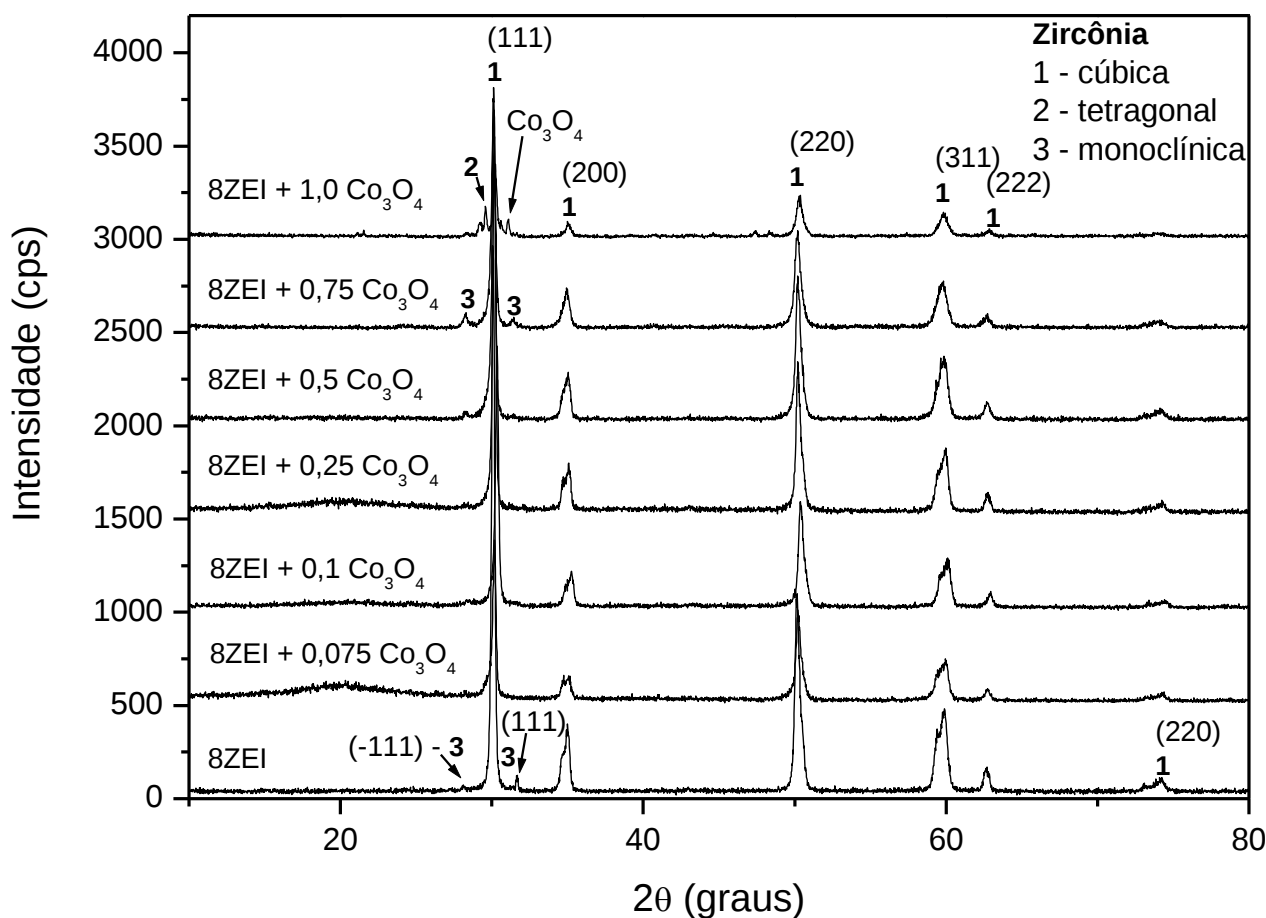


Figura 3. Difratomogramas de raios-X de cerâmicas sinterizadas a 1300 °C por 2h.

Para sinterização a 1350°C (Figura 4), o limite de solubilidade do Co_3O_4 foi obtido a partir do menor teor deste óxido.

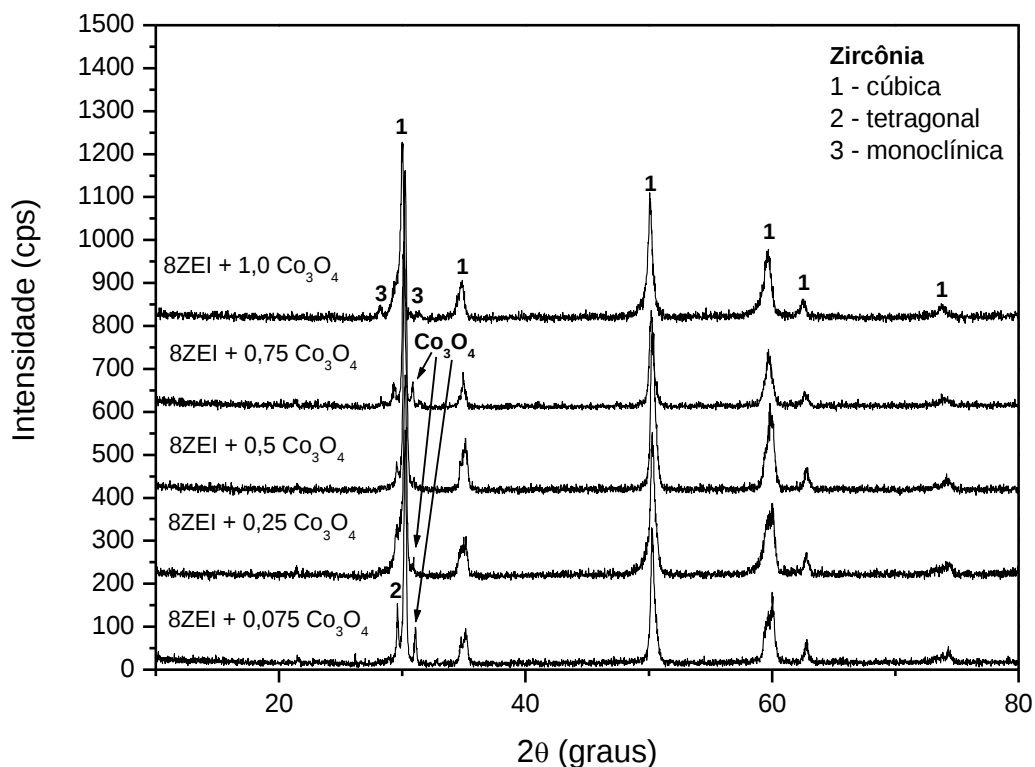


Figura 4. Difratomogramas de raios-X de cerâmicas sinterizadas a 1350 °C por 2h.

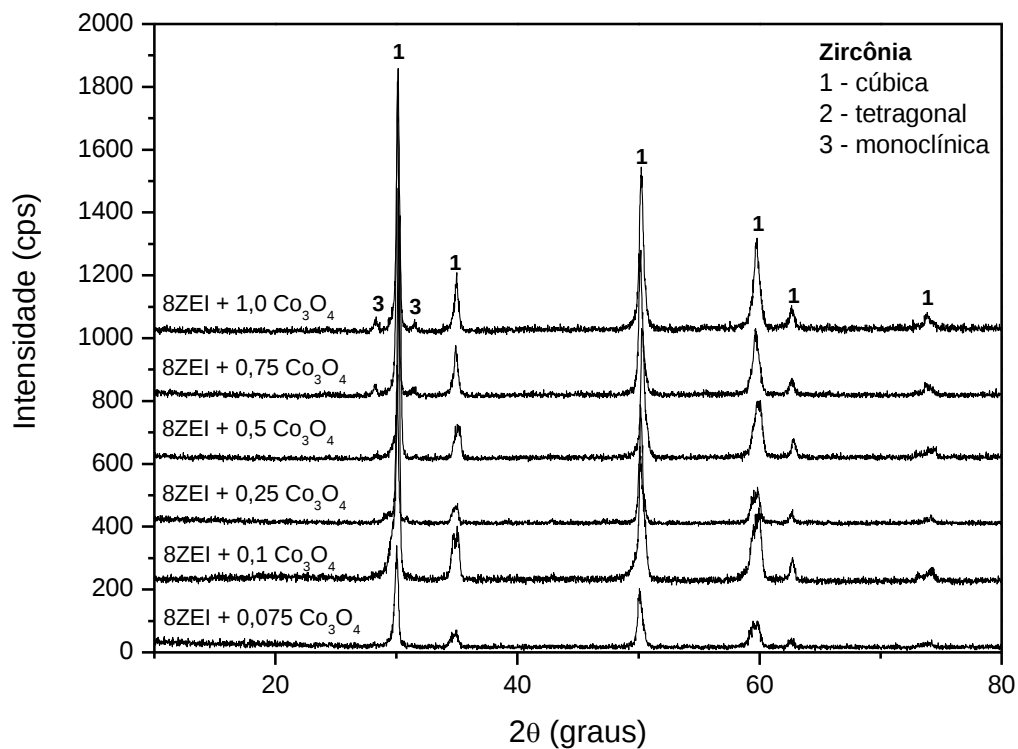


Figura 5. Difratomogramas de raios-X de cerâmicas sinterizadas a 1400 °C por 2h.

O comportamento estrutural para as amostras sinterizadas a 1400°C (Figura 5) é similar àquele observado para as amostras sinterizadas a 1300°C, em que também foram obtidas amostras monofásicas até 0,25% em massa do aditivo de sinterização.

Os valores de densidade (g/cm^3) obtidos em função do teor de Co_3O_4 e da temperatura de sinterização podem ser visualizados na Figura 6. Para o cálculo das densidades relativas assumiu-se uma densidade teórica de $5,95 \text{ g/cm}^3$ para a 8ZEI. A partir dos resultados da caracterização estrutural por difratometria de raios-X, ficou pré-determinado o teor máximo de 0,25% em massa do aditivo a fim de evitar o surgimento de fases indesejáveis. Com base nesta informação, focou-se na determinação das densidades relativas para este teor de aditivo, tendo sido encontrado 93% de densidade relativa para a amostra sinterizada a 1400°C. De acordo com a literatura, este é um valor aceitável para uma cerâmica de 8YSZ atuar como eletrólito sólido condutor de íons O^{2-} .

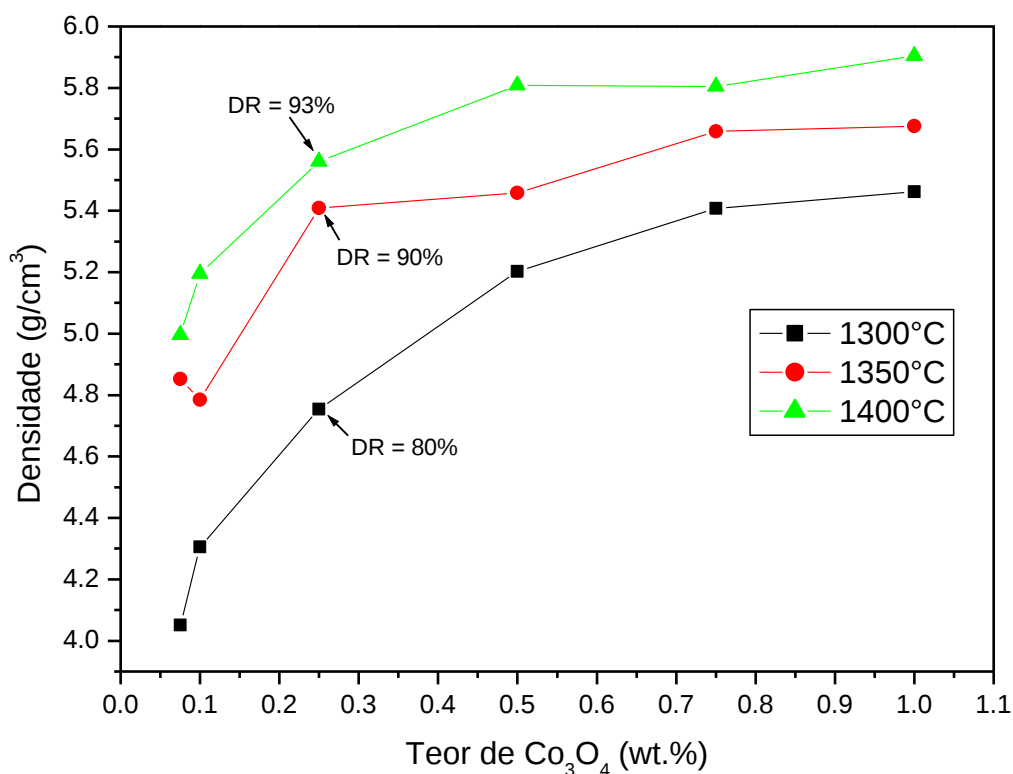


Figura 6. Valores de densidade em função do teor de aditivo e da temperatura de sinterização.

De acordo com a Figura 7, há uma progressiva redução de porosidade com o aumento da temperatura de sinterização das cerâmicas, em acordo com os resultados de densidade mostrados anteriormente.

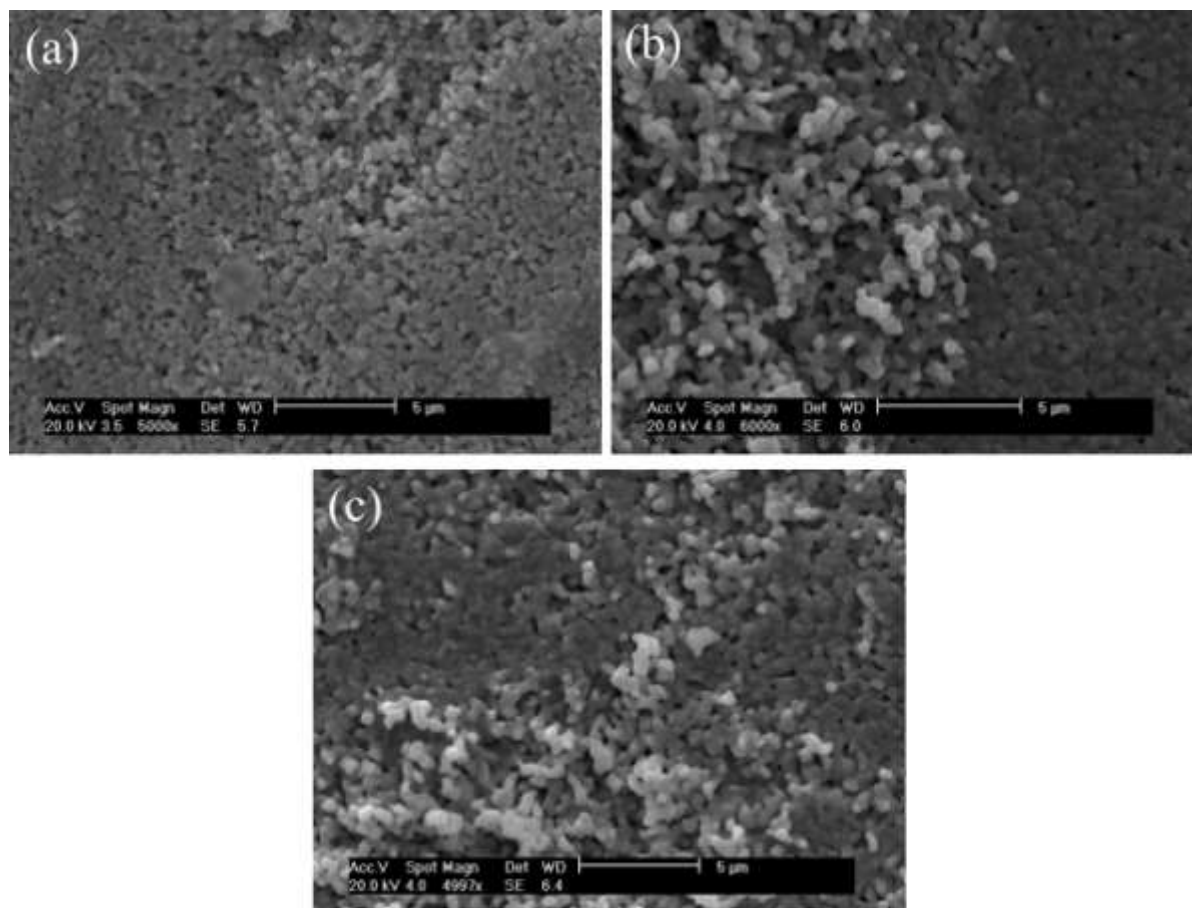


Figura 7. Seção de fratura de cerâmicas contendo 0,25% em massa de Co_3O_4 e sinterizadas a (a) 1300, (b) 1350 e (c) 1400°C.

CONCLUSÕES

A potencialidade do óxido de cobalto (Co_3O_4), obtido pelo método dos precursores poliméricos, como aditivo de sinterização para pós comerciais de zircônia estabilizada com 8% em mol ítria foi satisfatoriamente demonstrada. Com base nos resultados de difratometria de raios-X e densidade, o melhor teor do aditivo de sinterização foi 0,25% em massa, para este teor obteve-se densidades relativas acima de 90% após sinterização a temperaturas tão baixas quanto 1350°C. Embora o processo de densificação das cerâmicas seja

favorecido para maiores teores de Co_3O_4 , tal procedimento deve ser evitado a fim de preservar a fase cristalina de interesse (cúbica) para aplicações em célula a combustível de óxido sólido.

REFERÊNCIAS

- [1] FOSCHINI, C. R.; FILHO, T. O.; JUIZ, S. A.; SOUZA, A. G.; OLIVEIRA, J. B. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A. **Journal of Materials Science**, v. 39, 1935 – 1941, 2004.
- [2] **Solid Electrolytes**; ED. P. HAGENMULLER, W. VAN GOOL; ACADEMIC PRESS; NEW YORK; 1978.
- [3] MORI, M.; ABE, T.; ITOH, H.; YAMAMOTO, O.; TAKEDA, Y.; KAWAHARA, T. **Solid State Ionics**, v. 74, 157-164, 1994.
- [4] LEE, J. H.; YOSHIMURA, M. **Solid State Ionics**, vol. 139, 197, 2001.
- [5] FLORIO, D.Z. DE; MUCCILLO, R. **Materials Research Bulletin**, 39 (2004) 1539.
- [6] SHI, J. L.; YEN, T. S.; SCHUBERT, H. **Journal of Materials Science**, vol. 32, 1341, 1997.
- [7] BOWEN, C., RAMESH, S.; GILL, C.; LAWSON, S. **Journal of Materials Science**, vol. 33, 5103, 1998.
- [8] LEWIS, G. S.; ATKINSON, A., STEELE, B. C. H.; **JOURNAL OF MATERIALS Science Letters**, 20 (2001) 1155.

EFFECT OF Co_3O_4 ADDITION ON DENSIFICATION OF 8 MOL% YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA

ABSTRACT

8 mol% yttria stabilized zirconia (8YSZ) is the most common material used as electrolyte in solid oxide fuel cells (SOFC). In recent years, many research efforts have been focused on trying to reduce its sintering temperature with a view of the possibility of co-sintering of the anode/electrolyte interface. In this context, the use of sintering aids is a major technological routes used to enhance the densification of YSZ. In this work, Co_3O_4 powders obtained by the Pechini method were used as sintering aids for 8YSZ. The effect of the addition of Co_3O_4 (between 0.075 and 1 wt.%) in the densification of 8YSZ was investigated by X-ray diffraction, electron microscopy and density measurements. The results indicated that the optimum temperature sintering decreases with increasing content of Co_3O_4 . The best content of the sintering aid was 0.25 wt.%, for this content was obtained value of relative density above 90% after sintering at temperatures as low as 1350 ° C.

Keywords: yttria stabilized zirconia, sintering aid, relative density, microstructure.