

SINTESE, CARACTERIZAÇÃO E CONDUTIVIDADE IÔNICA DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA OBTIDA A PARTIR DE ESTRUTURAS DO TIPO CORE-SHELL.

R.A. Muñoz¹; P.C. Cajas¹; J.E. Rodríguez²; A.C. Rodrigues³; C.R.M da Silva¹

¹Universidade de Brasília- Brasília- DF- Brasil

²-Universidad del Cauca-Popayán Colômbia. .

³ Universidade Federal de São Carlos- São Carlos-Brasil

Campus Universitário Darcy Ribeiro- Brasília DF. CEP: 70910-900

ramunoz@unb.br

Propõe-se neste trabalho a completa estabilização da zircônia a partir de compostos do tipo core-shell (casca- coração) utilizando como core a zircônia hidratada comercial da Aldrich e como Shell óxidos mistos de terras raras os quais foram obtidos a partir de um carbonato de terras raras rico em ítrio. O método de síntese utilizado para gerar as estruturas core-shell foi a precipitação heterogênea dos hidróxidos. Tendo pronta a matéria prima na forma desejada, foram conformados corpos de prova (CP) fazendo uso da pressão uniaxial a frio (~187 Mpa) e sinterizados em forno resistivo na temperatura de 1500 °C por duas horas. Logo após a sinterização a completa estabilização da zircônia cúbica foi avaliada por difratometria de raios X e refinamento Rietveld. Densidades relativas foram superiores aos 93 % da densidade teórica. Diagramas de impedância evidenciam um comportamento Arrheniano na faixa de temperatura utilizada (300 a 600 °C). Finalmente, energias de ativação são apresentadas e comparadas com a literatura, estando em completa concordância com os valores característicos de eletrólitos sólidos usados em sensores de oxigênio e células a combustível de oxido sólido.

Palavras chave: condutividade iônica, Core-Shell, energia de ativação, sensores de oxigênio, zircônia cúbica.

INTRODUÇÃO

A zircônia estabilizada na sua fase cúbica tem sido estudada em aplicações como eletrólito sólido há muito tempo pelas suas propriedades elétricas como condutora de íons oxigênio, o que fazem dela uma excelente candidata a ser utilizada em aplicações como sensores de oxigênio e ou células combustíveis de oxido sólido [1], [2]. Contudo a zircônia pura não é apropriada para ser usada nestas aplicações devido a que a fase termodinamicamente estável na temperatura ambiente é a fase monoclinica [3]. Para viabilizar seu uso como eletrólito sólido é adicionado intencionalmente, à zircônia pura, outros óxidos para formar solução sólida substitucional e assim promover a formação de defeitos pontuais, vazios de oxigênio, promovendo a estabilização da fase cúbica da zircônia à temperatura ambiente [4]. Normalmente estes óxidos estabilizantes são de elevada pureza, mas tem-se mostrado que concentrados de terras raras ricos em ítria também promovem a estabilização parcial e ou total da zircônia [5], [6], estes trabalhos usam como técnica de síntese a coprecipitação homogênea dos hidróxidos. Neste trabalho propõe-se a completa estabilização da zircônia para utilização como eletrólito sólido utilizando um concentrado de óxidos mistos de terras raras rico em ítria (75 %wt) e a zircônia hidratada da Aldrich. Como método de síntese propõe-se a coprecipitação heterogênea para favorecer a criação de partículas do tipo *core-shell*, as quais garantem uma mistura homogênea dos óxidos com características reprodutíveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ Zircônia hidratada $ZrO_2 \cdot \eta H_2O$, Aldrich
- ✓ Carbonato de terras raras ($Re_2(CO_3)_3$), $Re = Y, Dy, Er, Ho$. Fornecido pelo IPEN;
- ✓ Ácido nítrico (HNO_3), grau analítico;
- ✓ Álcool isopropílico, grau analítico;
- ✓ Água destilada.

Os materiais utilizados como precursores na obtenção da zircônia totalmente estabilizada da forma $ZrO_2 \cdot 10\% Mol Re_2O_3$ foram a zircônia hidratada da Aldrich e

o carbonato de terras raras rico em ítria ($\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$) fornecido pelo *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)*. Estes reagentes foram usados para a obtenção de estruturas tipo *core-shell* conforme descrito Muñoz et al [7]. Foi usada a microscopia eletrônica de varredura MEV para avaliar visualmente as estruturas do tipo *core-shell* além do grau de aglomeração do pó. A moagem mecânica de alta energia foi necessária para homogeneizar o pó antes do conformado dos corpos de prova e assim favorecer a acomodação das partículas na compactação. Corpos de prova de aproximadamente 10 mm de diâmetro foram conformados em matriz metálica aplicando pressão uniaxial a frio de 187 MPa durante 30 s em prensa Marcon MPH-10. Os compactados foram sinterizados em forno resistivo Naberttherm LHT407GN6 na temperatura de 1500°C por duas horas ao ar. Fases cristalinas foram avaliadas com a difratogramas de raios X com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å). Logo após a sinterização a completa estabilização da zircônia cúbica foi avaliada por difratometria de raios X e refinamento Rietveld. Cálculos de densidade aparente das amostras sinterizadas foram realizados utilizando-se o princípio de Arquimedes, com a imersão do corpo de prova em água destilada. Densidades relativas foram calculadas usando como densidade teórica a densidade da zircônia cúbica estabilizada com ítria (5.958 gr/cm³ PDF 30-1468).

Finalmente, a resposta elétrica das amostras sinterizados foi avaliada através da espectroscopia de impedância. A impedância das amostras em estudo foi coletada numa faixa de frequência de 1 MHz até 1 Hz e uma tensão de 1000 mV foi usada, utilizando o equipamento *Solartron 1260* da universidade federal de São Carlos. A faixa de temperatura utilizada foi de 300 - 600 °C. Eletrodos de pasta de platina *Pt-paste Demetron 308-A* foram depositados nas faces paralelas das amostras e curadas a 1100 °C por 20 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV. A figura 1 (a) apresenta as partículas da zircônia hidratada com tratamento térmico a 100 °C, para eliminação de água superficial, sendo possível notar aglomerados de tamanhos micrométricos e partículas esféricas de diâmetro aproximado de 1µm. A figura 1 (b) apresenta a formação de partículas*

submicrométricas (*shell*) de óxidos mistos de terras raras Re_2O_3 em torno dos núcleos (*core*) da zircônia hidratada, dando origem a uma estrutura do tipo *core-shell*. Não foi possível estimar a espessura do recobrimento usando esta técnica, mas podemos concluir que foi possível promover o crescimento de capas sobre a superfície da zircônia proporcionando uma mistura de óxidos homogênea. Das duas micrografias é evidente o grau de aglomeração do pó, por tal motivo, tornou-se necessária incluir a moagem antes do conformado de corpos de prova.

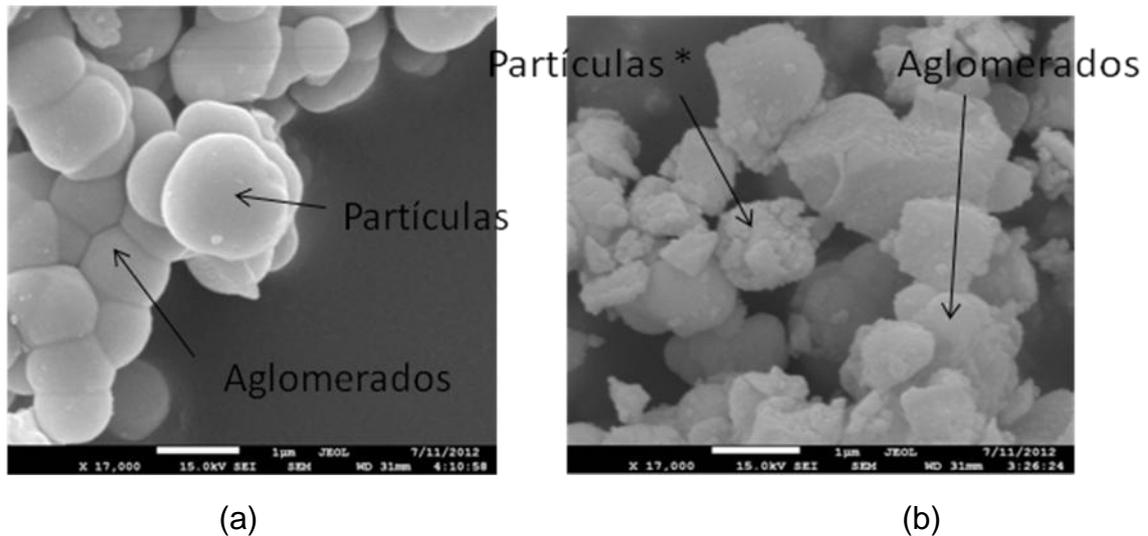


Figura 1. Micrografias obtidas por MEV de: (a) a zircônia sem aditivo de estabilização e (b) estrutura do tipo *core-shell* formada a partir da zircônia hidratada e os óxidos mistos de terras raras

Difratogramas de raios X para amostras tratadas a 600 °C por duas horas com e sem recobrimento são apresentados na figura 2. É evidente a formação das fases monoclinica como reportado na literatura [8], com reflexões de seus picos principais em 28,24° e em 31,42° PDF 37-1484, e tetragonal metaestável da zircônia [9], com reflexão de seu pico principal em 30,30° PDF 80-784, para amostras sem aditivo. A formação da zircônia tetragonal metaestável é devido a o tamanho reduzido de partícula o qual inibe a transformação de fase para a mais estável termodinamicamente, entretanto com tratamento a temperaturas maiores, no caso 1100 °C, irá prevalecer a estrutura monoclinica da zircônia, conforme pode ser apreciado na figura 2(a). A figura 2 (b) ilustra de forma clara a influencia que tem o óxido estabilizante na estrutura cristalina. Podemos apreciar que para um tratamento a 600 °C os picos característicos da fase monoclinica são de menor intensidade, e

aparece a mistura de fases tetragonal e cúbica da zircônia, estando os seus picos de difração superpostos devido a proximidade da reflexão do pico de difração localizado ao redor de $2\theta = 30^\circ$, dificultando sua análise [10].

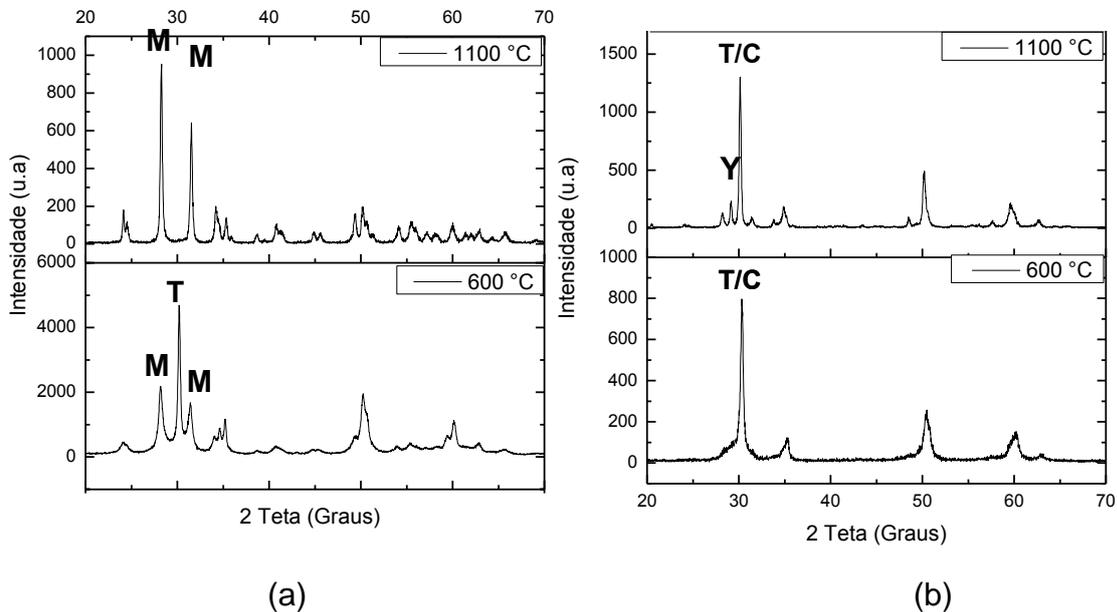


Figura 2. Difratogramas de raios X de amostras tratadas a 600 e 1100 °C (a) zircônia hidratada e (b) estrutura do tipo *core-shell*

O tratamento térmico a 1100 °C por duas horas, facilitou a identificação e quantificação de fases cristalinas presentes, encontrando a coexistência de quatro fases referentes à zircônia monoclinica (20 %wt), tetragonal (27 %wt), cúbica (39 %wt) PDF 30-1468 e o óxido de ítrio (14 %wt) PDF 74-1828 que foi identificado pelo pico de difração localizado em $2\theta = 29,30$. Esta avaliação foi possível pela utilização do método Rietveld que é uma técnica adequada para análise quantitativa de fases [11]. A figura 3 apresenta o espectro de raios X da amostra em estudo com o seu refinamento Rietveld. Podemos observar da figura uma boa aproximação dos padrões experimental e calculado inferindo uma boa aproximação no resultado qualitativo e quantitativo de fases.

Amostras sinterizadas foram analisadas também por DRX e refinamento Rietveld, encontrando que a temperatura de sinterização utilizada, 1500 °C por duas horas, foi suficiente para induzir a completa estabilização da zircônia, esta avaliação por ser confirmada pela análise da figura 4 onde podem ser apreciada a boa concordância dos perfis experimental e calculado. Densidades dos corpos de prova

foram calculadas para amostras com e sem moagem encontrando valores de 5,34 e 3,65 gr/cm³ respectivamente.

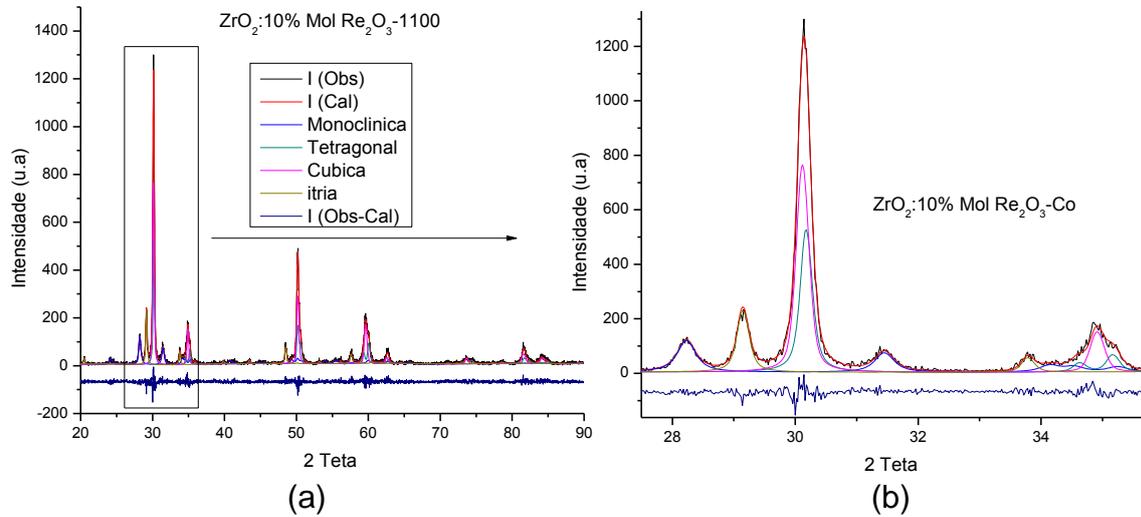


Figura 3. (a) Difratoograma de raios X da amostra tratada a 1100 °C mostrando a coexistência de quatro fases cristalinas. (b) Ampliação de zona de interesse.

Este resultado é de grande interesse neste estudo por que é notável o ganho em densidade dos corpos de prova quando submetidos à moagem, aprimorando assim as suas propriedades mecânicas e elétricas, que segundo a literatura, são diretamente afetadas pela porosidade, que poderia ser considerada como fator concentrador de tensões [12] e além do mais uma fase isolante obstaculizando o movimento dos íons oxigênio [13].

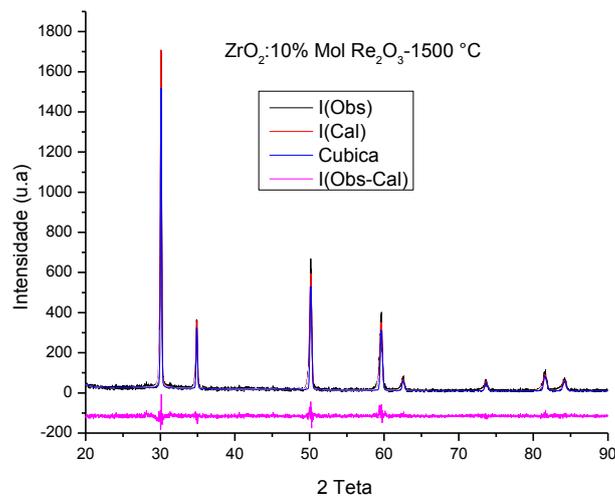


Figura 4. Difratoograma de raios X do eletrólito sólido sinterizado a 1500 °C por duas horas.

Foi possível quantificar também a porosidade aparente [14] encontrando que esta tem uma redução de 34,51% para 1,76% no seu valor quando o pó passa por moagem antes do conformado do corpo de prova, corroborando a importância desta etapa no processamento cerâmico. A figura 5 apresenta imagens da superfície dos corpos de prova sinterizados obtidas por MEV. Na figura é evidente o grau de porosidade das amostras com e sem moagem de alta energia, concordando com os valores já apresentados de densidade relativa. Estes resultados sugerem a técnica de obtenção da matéria prima na forma de *core-shell* com ajuda da moagem mecânica favorecem a obtenção da zircônia cúbica com densidade superior aos 93% da densidade teórica, resultado superior ao obtido em trabalhos anteriores usando a técnica tradicional de mistura de óxidos no qual foi alcançada uma densidade relativa de 76% [15].

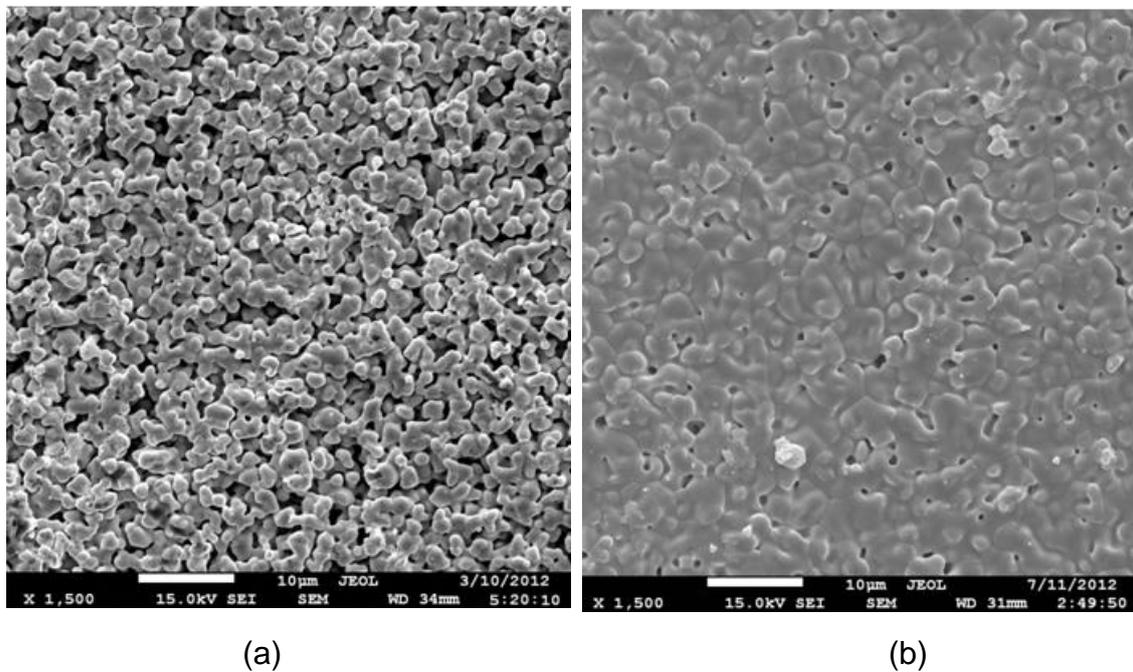


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV da superfície de corpos de prova (a) sem moagem (b) com moagem de alta energia.

Um Diagrama típico de impedância da amostra em estudo é mostrado na figura 6 tomado a 325 °C. Como esperado são observados dois semicírculos os quais contem informação das diferentes regiões da cerâmica, resistividades do grão (R_G) e contorno de grão (R_{CG}) [16]. Valores de resistência R_1 e R_2 de cada semicírculo são calculados tomando os interceptos de cada semicírculo como o eixo real da impedância (Z'), conforme indica a figura 6. Os valores da capacitância C_1 e

C_2 também devem ser calculados admitindo que no valor máximo de cada semicírculo se cumpre $\omega_{max}RC=1$, sendo ω_{max} a frequência angular máxima. Considerando estas implicações, os valores calculados para o presente espectro foram: $R_1 = 51786 \Omega$; $C_1 = 2,03 \times 10^{-11} F$ e $R_2 = 70875 \Omega$; $C_2 = 1,21 \times 10^{-8} F$.

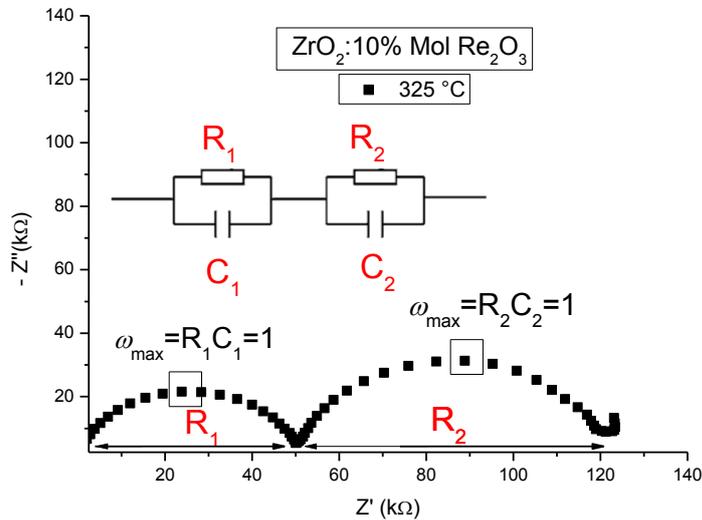


Figura 6. Diagrama de impedância da amostra em estudo tomado na temperatura de 325 °C, evidenciando dois semicírculos, adaptado de [16].

Podemos notar que o valor de resistência R_1 ou R_2 não é suficiente para atribuí-lo a uma região da cerâmica (grão ou contorno de grão), a responsabilidade desta atribuição é dada à capacitância encontrada, sendo já estabelecido que valores de capacitâncias da ordem de 1×10^{-12} a $10^{-11} F$ são característicos dos processos capacitivos do interior do grão (C_G) e da mesma forma capacitâncias da ordem de 1×10^{-11} a $10^{-8} F$ são característicos dos processos capacitivos do contorno do grão (C_{CG}) [8]. Considerando que a maioria de eletrocerâmicas é modelada como circuitos RC paralelo conectados em série [17] (ver figura 6), fica fácil agora atribuir os valores numéricos de resistência às diferentes regiões da cerâmica. Este procedimento foi repetido para cada temperatura de ensaio, conseguindo avaliar o caráter termicamente ativado das diferentes regiões da cerâmica. Com os valores de resistência nas diferentes temperaturas, foi possível calcular as resistividades do grão, contorno de grão e total da cerâmica, para depois calcular as respectivas condutividades, lembrando que a condutividade é o inverso da resistividade. Valores de condutividade nas temperaturas de 500 e 600 °C foram respectivamente $3,048 \times 10^{-4}$ e $1,65 \times 10^{-3} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$, que quando comparadas com valores reportados na literatura para zircônia dopada com ítria estão na mesma ordem de grandeza [18].

Gráficos de Arrhenius foram ilustrados na figura 7 na forma de $(\log(\text{condutividade}) \text{ Vs. } 1000/T)$ dos quais foi possível calcular a energia de ativação para a condução do grão, contorno de grão e total da cerâmica.

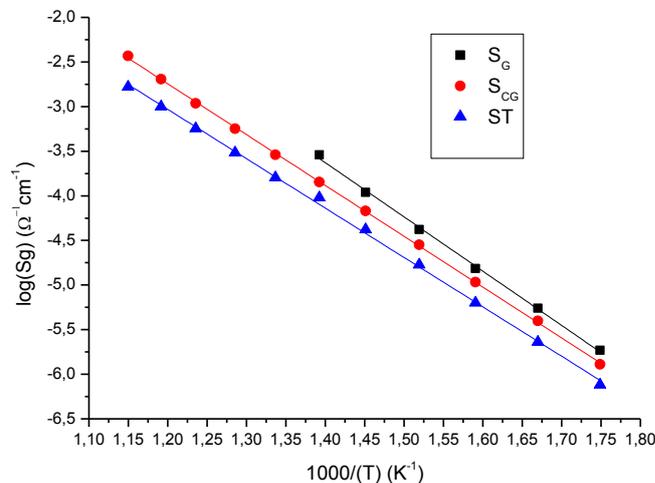


Figura 7. Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão (S_G), contorno de grão (S_{CG}), e total (S_T) das cerâmicas.

Os valores de energia de ativação foram calculados considerando a inclinação de cada reta [18] sendo 1.20, 1.13 e 1.09 eV, as energias de ativação para o grão, contorno de grão total, respectivamente. Estes valores estão em completa concordância com valores reportados para eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio baseados em zircônia [19]. Outro aspecto que é importante resaltar da figura 7 é o caráter linear dos ajustes feitos aos pontos experimentais na faixa de temperaturas estudada, indicando que os mecanismos de condução não são alterados.

CONCLUSÕES

Do presente trabalho podemos concluir que a mistura de óxidos na forma de estruturas do tipo *core-shell* promoveu uma mistura homogênea dos óxidos de terras raras com a zircônia hidratada para ser usados como matéria prima na obtenção de zircônia totalmente estabilizada.

A moagem de alta energia favorece a densificação das cerâmicas, sendo comprovado um aumento nesta grandeza de 3,65 para 5,34 gr/cm³. Este resultado é de grande interesse, pelo fato da porosidade ser considerada uma fase que obstaculiza o transporte dos íons oxigênio.

A difratometria de raios X com ajuda do refinamento Rietveld, confirmou a completa estabilização da zircônia à temperatura ambiente para amostras sinterizadas a 1500 °C por duas horas. Resultado de importância pelo fato de ser utilizando como aditivo de estabilização o concentrado de terras raras com 75% em peso de ítria, que quando comprado com o óxido de ítrio, é de custo menor.

O comportamento elétrico das cerâmicas foi avaliado, encontrando que os diagramas de impedância evidenciaram dois semicírculos que foram atribuídos às contribuições do grão e contorno de grão. Desta análise foi possível comprovar o caráter termicamente ativado das cerâmicas e também foi possível calcular a energia de ativação total do processo de condução, sendo este de 1,09 eV, resultado característico dos condutores de íons oxigênio.

Finalmente podemos concluir que este trabalho propõe o uso de um método de síntese alternativo e econômico, portanto viável, para a obtenção de zircônia estabilizada ao reportado na literatura, comumente a coprecipitação homogênea dos hidróxidos. O método apresentado resulta em uma mistura de óxidos homogênea, corpos de prova densos (densidade superior ao 93% da teórica) quando usada a moagem de alta energia, e comportamento elétrico comparável ao encontrado no sistema zircônia-ítria com energias de ativação de 1,09 eV.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. RIEGEL, H. NEUMANN, and H. WIEDENMANN, "Exhaust gas sensors for automotive emission control," *Solid State Ionics*, vol. 153, pp. 783–800, 2002.
- [2] S. C. SINGHAL, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 405–410, 2002.
- [3] A. PEIXOTO, G. da SILVA, and M. da SILVA, "Efeito da temperatura na síntese de óxidos hidratados de nióbio e zircônio e adsorção de íons Ag + e Pb 2+," *Cerâmica*, vol. 52, pp. 249–254, 2006.

- [4] F. C. FONSECA, E. N. S. MUCCILLO, and R. MUCCILLO, "Analysis of the formation of ZrO₂:Y₂O₃ solid solution by the electrochemical impedance spectroscopy technique," *Solid State Ionics*, vol. 149, pp. 309–318, 2002.
- [5] D. R. R. LAZAR, "Avaliação Da Influência De Elementos De Terras Raras Pesadas Na Microestrutura E Nas Propriedades Mecânicas E Elétricas De Cerâmicas De Zircônia - Ítria," *Tese de Doutorado*, 2002.
- [6] D. de FREITAS, "Desenvolvimento De Uma Cerâmica À Base De Zircônia Dopada Com Concentrado De Óxidos De Ítrio E De Terras Raras Para Aplicação Em Sensores De Oxigênio," *Tese de Doutorado*, p. 119, 2000.
- [7] R. A. MUÑOZ, J. E. RODRÍGUEZ, and C. R. M. SILVA, "Synthesis of ZrO₂: η wt% Re₂O₃ Powders by the Heterogeneous Coprecipitation Technique," *Materials Science Forum*, vol. 727–728, pp. 1375–1380, Aug. 2012.
- [8] L. J. MASCHUIO, R. E. SILVA, L. A. RODRIGUES, M. LÚCIA, and P. CCAETANO, "Estudo De Adsorção De Íons Fosfato Em Óxido De Zircônio Hidratado (ZrO₂.nH₂O).," *VIII congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2009.
- [9] VANDERLEI S. B, "Influência de parâmetros de precipitação nas características físicas e químicas do carbonato de zircônio," *Dissertação de Mestrado*, 2000.
- [10] A. C. DE CASTRO, "Determinação Quantitativa De Fases Em ZrO₂-MgO-Y₂O₃ Utilizando O Método Rietveld," *Dissertação de Mestrado*, 2007.
- [11] L. M. ACUÑA, D. G. LAMAS, R. O. FUENTES, I. O. FÁBREGAS, M. C. A. FANTINI, A. F. CRAIEVICH, and R. J. PRADO, "Local atomic structure in tetragonal pure ZrO₂ nanopowders," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, no. 2, pp. 227–236, Feb. 2010.
- [12] J. WILLIAM D. CALLISTER, *Materials science and engineering: An introduction*, vol. 94. 1987, pp. 266–267.
- [13] E. N. S. MUCCILLO, "Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão (Oxygen-ion conductors - a brief review)," *Cerâmica*, vol. 54, pp. 129–144, 2008.
- [14] R. E. DROESCHER, "Obtenção e caracterização Microestrutural e elétrica de cerâmicas PZT-PMN," *Dissertação de Mestrado*, 2009.
- [15] R. A. M. MENESES, "Efeito Da Adição De Óxidos De Terras Raras Na Condutividade Iônica De Cerâmicas A Base De ZrO₂:3% Mol Y₂O₃ Para Aplicações Em Sensores De Oxigênio," *Dissertação de Mestrado*, 2010.
- [16] J. T. S. IRVINE, D. C. SINCLAIR, AND A. R. WEST, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy," *Advanced Materials*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, Mar. 1990.

- [17] E. J. ABRAM, D. C. SINCLAIR, AND A. R. WEST, "A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate," *Journal of Electroceramics*, vol. 10, no. 3, pp. 165–177, Jul. 2003.
- [18] C. ZHANG, C.-J. LI, G. ZHANG, X.-J. NING, C.-X. LI, H. LIAO, AND C. CODDET, "Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 137, no. 1–3, pp. 24–30, Feb. 2007.
- [19] D. MÆLAND, C. SUCIU, I. WÆRNHUS, AND A. C. HOFFMANN, "Sintering of 4YSZ (ZrO₂ + 4mol% Y₂O₃) nanoceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs), their structure and ionic conductivity," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 12, pp. 2537–2547, Sep. 2009.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND IONIC CONDUCTIVITY OF FULLY STABILIZED ZIRCONIA OBTAINED FROM CORE-SHELL TYPE STRUCTURES

ABSTRACT

In this work we propose the synthesis and characterization of stabilized zirconia obtained from core-shell type structures using as core a hydrated zirconium oxide Sigma-Aldrich and as Shell, mixed oxides of rare earth elements which were obtained from a rare earth carbonate. The synthesis method used to generate the core-shell structure was heterogeneous precipitation technique. With the raw material into the desired shape, samples were conformed using cold uniaxial pressure (~187 Mpa) and sintered in resistive furnace at a temperature of 1500 °C for two hours. After sintering the full stabilization of zirconia was evaluated by X-ray diffraction and Rietveld refinement. Relative densities were higher than 93% of theoretical density. Impedance diagrams show arrhenius-type behavior in the temperature range used (300 a 600 °C). Finally, activation energies are presented and compared with the literature agreeing with the values characteristic of solid electrolytes used in oxygen sensors and fuel cell solid oxide.

Key words: activation energy, Core-shell type structures, cubic zirconia, fuel cell solid oxide, ionic conductivity, oxygen sensors, Rietveld refinement.