

# EFEITOS PRODUZIDOS PELOS PARÂMETROS DE SÍNTESE QUÍMICA NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E NA MICROESTRUTURA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE $ZrO_2$ : 8% MOL MgO

D. M. Ávila e E. N. S. Muccillo  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
CP 11049, Pinheiros, S. Paulo, SP  
05422 - 970, Brasil

## RESUMO

*Medidas de resistividade elétrica seguidas de observação em microscópio eletrônico de varredura foram feitas em amostras de  $ZrO_2$  contendo 8% em mol de MgO. O principal objetivo foi verificar quais as variáveis da síntese química que influenciam as características elétricas e microestruturais da cerâmica sinterizada. Os pós de zircônia foram preparados sob diferentes condições de pH e temperatura de precipitação, e meios de lavagem. Os resultados obtidos mostram que muitas das diferenças estruturais dos pós calcinados são "perdidas" durante o processo de sinterização, resultando em corpos cerâmicos com propriedades elétricas similares, apesar de pequenas diferenças na microestrutura final. A variável de processamento que mais afeta estas características é o meio de lavagem, que pode até alterar o mecanismo de transporte de massa predominante durante a sinterização.*

palavras-chaves: resistividade elétrica, zircônia

## ABSTRACT

*Electrical conductivity measurements and scanning electron microscope observations have been done in  $ZrO_2$  - 8 mol% MgO solid electrolytes. The main purpose was to investigate to what extent some processing variables can influence the electrical behavior and microstructural characteristics of the sintered ceramic. Zirconia powders have been prepared under different pH and temperature of precipitation, and washing media conditions. The results show that many structural characteristics of the calcined powders are "lost" during sintering, giving rise to ceramics with similar electrical properties, besides minor differences in the final microstructure. The washing media play the major role on both microstructural development and electrical conductivity.*

key words: electrical conductivity, zirconia

## INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia são comumente preparados por diversos métodos. Os métodos químicos de processamento que se baseiam no uso de soluções são os mais utilizados por sua simplicidade e razão custo-benefício<sup>(1)</sup>. Uma das características mais estudadas nos pós obtidos por via química é o estado de aglomeração<sup>(2-6)</sup>. Os pós preparados por métodos químicos apresentam-se na forma de aglomerados, que é uma característica comum e deletéria. A aglomeração influencia as taxas de densificação e de crescimento de grão e, conseqüentemente, o desenvolvimento da microestrutura<sup>(7)</sup>. Neste contexto, duas estratégias têm sido utilizadas: evitar a formação de aglomerados "densos", e quebrá-los uma vez que estes tenham se formado. Geralmente, no primeiro caso, introduz-se alguma etapa especial no processamento, antes da calcinação. As etapas de lavagem e secagem foram as mais estudadas para este fim. A lavagem de precipitados com líquidos orgânicos é normalmente empregada, dando origem a pós cerâmicos "soltos" e

finamente divididos<sup>(8-11)</sup>. No caso de cerâmicas à base de zircônia, este procedimento resultou em alta densificação.

Este trabalho descreve o comportamento elétrico e o desenvolvimento microestrutural de pastilhas sinterizadas preparadas com pós finos de zircônia, obtidos pela técnica da precipitação sob diferentes condições de pH e temperatura de precipitação, e meios de lavagem. Soluções sólidas de zircônia com a adição de magnésia como estabilizante foram utilizadas. O principal objetivo deste trabalho foi investigar a influência de algumas variáveis de processamento na condutividade elétrica e na microestrutura da cerâmica sinterizada.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de zircônia foram preparados pela técnica da precipitação. Soluções aquosas com concentração igual a 0,6 M de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (99,5% Riedel de Häen) foram adicionadas a um agente precipitante sob agitação vigorosa. O precipitado gelatinoso resultante foi lavado e coletado por filtração

à vácuo várias vezes. As amostras foram secas a 110 °C por 24 h e calcinadas a 600 °C por 30 min. Maiores detalhes sobre a preparação dos pós podem ser encontrados em (12). A tabela I relaciona as condições específicas da síntese. Para estabilização da zircônia utilizou-se o óxido de magnésio (Carlo Erba, P.A.), que foi adicionado por mistura em meio alcoólico, com uma concentração nominal fixa de 8% em mol. Corpos de prova cilíndricos, com diâmetro de 12 mm e espessura de 2 mm, foram preparados por compactação uniaxial a 196 MPa, seguido de sinterização a 1450 °C por 4 h ao ar.

Tabela I: Parâmetros específicos da síntese de pós de zircônia

amostra #	pH	Temperatura (°C)	meio de lavagem
1	6	TA	w+e
2	10-11	TA	w+e
3	13	TA	w+e
4	13	40	w+e
5	10-11	TA	a+e
6	10-11	TA	w+e+ATA

TA, temperatura ambiente; w, água; e, etanol; a, solução 0,2 N de amônia, e ATA, acetona-tolueno-acetona.

A densidade aparente das amostras foi determinada pelo método hidrostático. Perfis de difração de raios X foram obtidos com um difratômetro Rigaku usando a radiação  $K_{\alpha}$  do Cu. A fração volumétrica de cada fase (cúbica, tetragonal e monoclinica) foi estimada pela razão das intensidades dos principais picos de difração (13). Superfícies fraturadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JXA 6400). Medidas de resistividade elétrica dc entre 400 °C e 700 °C foram feitas usando-se uma câmara porta-amostras de alumina com conexões de Pt e um termopar de Pt-Pt10%Rh, para monitorar as variações de temperatura próximo à amostra; tudo inserido num forno tubular com controlador de temperatura. Foi utilizado um eletrômetro Keithley 616 digital. Eletrodos de platina foram aplicados por sputtering nas faces maiores das pastilhas. Medidas de impedância foram feitas com um analisador HP 4192A na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. Os dados foram coletados durante os ciclos de aquecimento e de resfriamento, entre 300 °C e 500 °C. Eletrodos de prata foram aplicados por pintura, neste caso.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela II mostra valores de densidade aparente, retração diametral e de fração volumétrica da fase monoclinica ( $m$ ) das amostras sinterizadas. Assumindo uma densidade teórica igual a 5,83 g cm<sup>-3</sup> para esta composição (14), e 5,56 g cm<sup>-3</sup> para a fase monoclinica (amostra 6), todas as amostras sinterizadas atingiram densidades entre 90% e 96% da densidade

teórica (DT). Valores maiores de retração diametral são obtidos quando os pós de zircônia são lavados com uma solução diluída de amônia ou com a seqüência ATA (acetona-tolueno-acetona). A lavagem com estes líquidos resulta numa melhor remoção da água dos precipitados, evitando a formação de aglomerados densos. Mesmo após a calcinação os pós 5 e 6 apresentavam um aspecto mais solto e maiores valores de área de superfície específica (12), comparados com outras amostras. Considerando os pós obtidos por precipitação em diferentes pH, a fração de fase monoclinica é mais elevada para altos valores de pH (amostra 3). Apesar desta amostra apresentar apenas a fase tetragonal após a calcinação, o tamanho médio de cristalito é duas vezes maior que os da mesma fase nas amostras 1 e 2 (12). Com relação à temperatura de precipitação (amostras 3 e 5), o teor da fase monoclinica é mais elevado para experimentos realizados à temperatura ambiente. Estes resultados estão relacionados com o crescimento do tamanho médio de cristalito durante a sinterização além do valor limiar para a transformação de fase tetragonal-monoclinica. O efeito produzido pelo meio de lavagem (amostras 2, 5 e 6) é o aumento considerável na fração de fase monoclinica para a amostra tratada com a seqüência ATA. Este resultado mostra que, neste caso, a formação de solução sólida não foi efetivada, ou que durante a sinterização houve crescimento dos grãos suficiente para provocar a transformação de fase tetragonal para monoclinica.

Tabela II: Valores de densidade hidrostática ( $d_h$ ), retração diametral (RD) e fração volumétrica da fase monoclinica  $V_m$  das amostras sinterizadas.

AMOSTRA #	$d_h$ (g cm <sup>-3</sup> )	RD (%)	$V_m$ (%)
1	5,63	22,3	50
2	5,23	21,7	45
3	5,53	20,0	75
4	5,62	23,3	55
5	5,40	27,3	37
6	5,16	31,2	100

As micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura mostram que as amostras lavadas com água e etanol exibem grãos angulares com distribuição de tamanho uniforme e poucos grãos comparativamente grandes. O tamanho médio de grão é maior para a amostra precipitada à temperatura ambiente em pH 13. Amostras tratadas com amônia ou com a seqüência ATA, apresentam grãos maiores e arredondados. No primeiro caso, os grãos são pequenos, enquanto que no segundo, são relativamente grandes e de formato mais irregular. A figura 1 mostra a micrografia da amostra tratada com a seqüência ATA.

Em geral mais de um processo de transporte de massa intervém durante a sinterização. Foi mostrado (15,16) que o transporte de vapor pode se tornar predominante dependendo da atmosfera de sinterização

ou da presença de uma fase que produza vapor dentro do corpo compactado. Se este mecanismo predominar nos primeiros estágios de sinterização, espera-se uma retração reduzida e crescimento de grão. No estágio

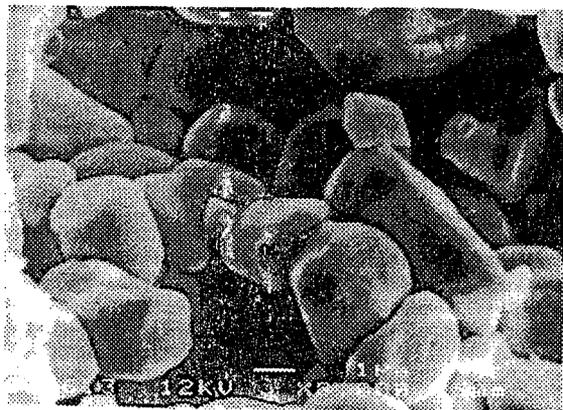


Figura 1: Micrografia de varredura da superfície fraturada da amostra 6.

final de sinterização, entretanto, a densificação pode ocorrer. Os resultados de densidade aparente e microscopia eletrônica sugerem que o transporte de vapor é um dos mecanismos mais importantes do estágio final de sinterização para os pós lavados de acordo com a seqüência ATA.

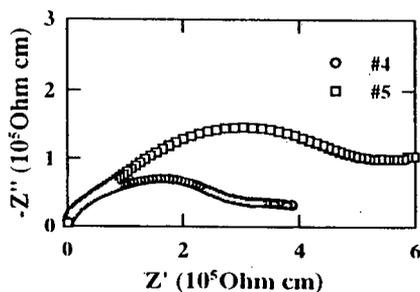


Figura 2: Diagramas de impedância das amostras 4 e 5 a 460 °C.

A figura 2 mostra diagramas de impedância das amostras sinterizadas 4 (○) e 5 (□), medidos a 460 °C. A forma geral dos diagramas é típica de cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com magnésia, consistindo de três semicírculos atribuídos aos grãos (alta frequência), contornos de grão (baixa frequência), e ao bloqueio dos portadores de carga pelos grãos com estrutura monoclinica e/ou poros (frequência intermediária)<sup>(17)</sup>. Estes semicírculos são parcialmente

superpostos e a resolução dos diagramas de impedância torna-se muito difícil.

Os gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica das amostras sinterizadas preparadas em diferentes pH, temperatura de precipitação e meios de lavagem são mostrados nas figuras 3a, 3b e 3c, respectivamente. A principal diferença observada está

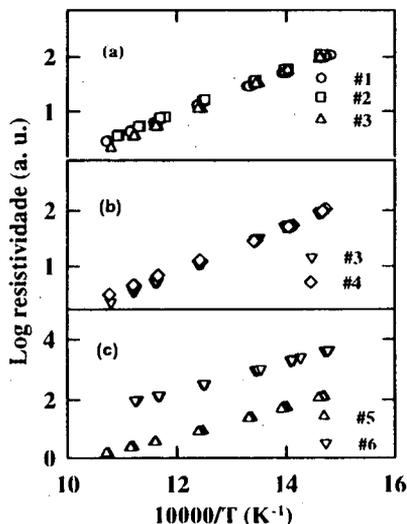


Figura 3: Gráficos de Arrhenius das resistividades das amostras preparadas sob diferentes condições.

relacionada com as amostras obtidas sob diferentes condições de lavagem. As amostras tratadas com a seqüência ATA exibem valores de resistividade elétrica duas ordens de grandeza superiores aos das outras amostras. Este resultado seria já esperado pois a fase monoclinica é muito mais resistiva que as fases tetragonal e cúbica. O valor de energia de ativação do processo de condução para as amostras 1 até 4 é aproximadamente 0,80 eV, enquanto que para as amostras 5 e 6 é 0,96 eV. A energia de ativação deste processo é um parâmetro dependente da composição, no caso da zircônia-magnésia<sup>(17)</sup>. Para a amostra 5, o aumento neste valor pode ser atribuído a uma melhor formação de solução sólida como consequência do alto grau de dispersão dos aglomerados após serem tratados com a solução de amônia. Por outro lado, para a amostra 6, a formação de solução sólida não foi favorecida mesmo com a desaglomeração, ou o crescimento dos grãos foi tal que provocou a transformação de fase tetragonal para monoclinica, como foi verificado por difratometria de raios X. Neste caso, o valor calculado para a energia de ativação está entre aqueles da fase monoclinica nas zircônias "pura" (1,22 eV) e dopada (0,70 eV)<sup>(17)</sup>.

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS DO TIPO $\text{LnCp}_{3-x}(\text{R-SO}_3)_x$

Eliana M. Aricó e Elisabete J. Pessine

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN  
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN  
Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais - MMM  
C.P. 11049, CEP 05422-970, São Paulo, Fax : (011) 816 9370

## RESUMO

Os compostos organometálicos de lantanídeos apresentam, de maneira geral, propriedades térmicas muito diversas das de seus sais puramente inorgânicos. Os compostos  $\text{LnCp}_3$ , por exemplo, fundem em temperaturas que variam de 300 a 400 °C ao longo da série lantanídica. Esta propriedade nestes compostos pode ser potencialmente explorada em substituição dos sais anidros de lantanídeos na obtenção de lantanídeos metálicos, em meio de sais fundidos, pois o abaixamento da temperatura do processo pode representar uma considerável economia de energia. Compostos do tipo  $\text{LnCp}_{x-3}(\text{R-SO}_3)_x$  (com  $\text{Ln} = \text{Yb}$  e  $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  e  $\text{C}_6\text{H}_5$  e  $\text{Ln} = \text{Lu}$  e  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) foram preparados através da reação, em meio de THF, entre o  $\text{KCp}$  e os respectivos sais lantanídicos  $\text{Ln}(\text{R-SO}_3)_3$  aquecimento a 150°C, dos sais hidratados. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e infravermelho distante, espectroscopia de absorção eletrônica determinação do teor de Ln.

Palavras-chaves: organolantanídeos, sulfonatos

## ABSTRACT

*The organometallic compounds of the lanthanide present, generally, thermal properties very diverse from that of their purely inorganic salts. The compounds  $\text{LnCp}_3$ , for example, melt at temperature range varying between 300 and 400°C along the lanthanide serie. This property of these class of compounds can be potentially explored employing organolanthanides in substitution of the anhydrous lanthanides salts in metal winning from melt salts, since lowering the process temperature permits considerable save of energy. Compounds like  $\text{LnCp}_{x-3}(\text{R-SO}_3)_x$  (with  $\text{Ln} = \text{Yb}$  and  $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  and  $\text{C}_6\text{H}_5$  or  $\text{Ln} = \text{Lu}$  and  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) were prepared through the reaction, in THF, of  $\text{KCp}$  and the respective anhydrous  $\text{Ln}(\text{R-SO}_3)_3$  salts, which were obtained by heating the hydrated salts at 150°C. The characterization was performed by IR and FIR spectroscopy, electronic absorption spectroscopy and metal analyze.*

Key-words: organolanthanides, sulfonates

## INTRODUÇÃO

Compostos organometálicos de lantanídeos vêm despertando interesse tanto na pesquisa fundamental, em estudos estruturais, como na área aplicada, no estudo de seu emprego em síntese orgânica e em catálise<sup>(1)</sup>. Dentre os ânions orgânicos mais apropriados para a síntese destes compostos está o ciclopentadieneto,  $\text{Cp}^-$ , que satisfaz tanto requisitos eletrostáticos como favorece a saturação da esfera de coordenação do íon  $\text{Ln}(\text{III})$ .

Sais do tipo  $\text{LnCp}_3$  ou  $\text{LnCp}_{3-x}\text{X}_x$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ) apresentam propriedades térmicas muito diversas daquelas dos compostos puramente inorgânicos. Os  $\text{LnCp}_3$ , por exemplo, fundem a temperaturas que variam de 300 a 400°C, dependendo do centro metálico<sup>(1)</sup>.

Do ponto de vista de sua estabilidade térmica e baixo ponto de fusão, compostos organolantanídicos podem ser potencialmente explorados em relação ao seu emprego em processo de redução eletrolítica em meio de sais fundidos.

Os sais lantanídicos com ânions sulfonatos, por outro lado, apresentam uma vantagem muito grande em relação aos cloretos, visto que podem ser desidratados diretamente por aquecimento a ~150 °C permanecendo estáveis na forma anidra.

Entre os sais mistos com ânions inorgânicos e o ânion  $\text{Cp}^-$  são conhecidos os do tipo  $[\text{LnCp}_2\text{X}]_2$  que tem estruturas diméricas formadas por pontes entre os ânions X, por exemplo  $\text{Cl}^-$ <sup>(2)</sup> e  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ <sup>(3)</sup>, com o cátion lantanídico envolvido em um arranjo tetraédrico.

Compostos do tipo  $\text{LnCpX}_2$  são conhecidos também com os ânions acima citados<sup>(4,5)</sup> porém apresentam estrutura monomérica. A saturação da esfera de coordenação do centro metálico, neste caso, ocorre pela presença de três moléculas de THF coordenadas ao  $\text{Ln}(\text{III})$ , conferindo a estes compostos a estequiometria  $\text{LnCpX}_2(\text{THF})_3$ , com o íon lantanídico envolvido em um arranjo pseudo octaédrico.

## PARTE EXPERIMENTAL

Todas as etapas de síntese e purificação dos compostos foram realizadas sob atmosfera de argônio com técnicas de Schlenk. O solvente THF foi purificado