



CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS CERÂMICOS DE ZIRCÔNIA:CÁLCIA

E. Caproni, R. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

CCTM - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, S. Paulo, SP, 05508-900

ecaproni@net.ipen.br

RESUMO

Eletrólitos sólidos de zircônia estabilizada com cálcia foram preparados por mistura de pós - óxido de zircônio e carbonato de cálcio, compactação e sinterização a 1500 ° C. O comportamento elétrico foi estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica e o teor de fases por difração de raios X. As componentes inter e intragranular da resistividade elétrica foram analisadas em amostras com diferentes teores de óxido de cálcio. Eletrólitos sólidos de óxido de zircônio estabilizado com 12,5 mol% de óxido de cálcio na fase cúbica do tipo fluorita apresentaram o maior valor de condutividade iônica total. A adição de 1 mol% de óxido de boro melhora a condutividade intergranular. Quantidades maiores promovem a transformação cúbica-monoclínica, desestabilizando o óxido de zircônio e conseqüentemente acarretando uma diminuição no valor da condutividade iônica total.

Palavras-chave: Eletrólitos sólidos, zircônia, espectroscopia de impedância eletroquímica.

INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio (ZrO_2) apresenta três formas estruturais, cúbica de face centrada (2680 a 2370 °C), tetragonal (2370 a 1150 °C) e monoclínica (<1150 °C). Para evitar a formação de trincas decorrente da transformação de fase tetragonal-monoclínica é necessário que ocorra a formação de solução sólida substitucional,



com a introdução de cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , ou Y^{3+} no lugar do zircônio Zr^{4+} , promovendo a formação de vacâncias de oxigênio, responsáveis pelo transporte de carga e pela estabilização total ou parcial da fase cúbica ⁽¹⁾, ⁽²⁾.

Cerâmicas condutoras iônicas apresentam contribuições à condutividade elétrica devidas aos grãos (condutividade intragranular) e aos contornos de grão (condutividade intergranular). A técnica de espectroscopia de impedância permite a separação dessas contribuições por meio da variação da frequência do sinal ac aplicado em uma ampla faixa, para cobrir as diferentes respostas que os portadores de carga apresentam nos grãos, nos contornos de grãos e na interface cerâmica-eletrólito ⁽³⁾.

As cerâmicas à base de zircônia são utilizadas como eletrólitos sólidos devido a sua alta condutividade iônica em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio, permitindo o seu uso em dispositivo como sensores de oxigênio e células de combustível ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾.

EXPERIMENTAL

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia

Eletrólitos sólidos ZrO_2 : x mol% CaO (x = 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20) foram preparados por meio de mistura de pós em meio líquido (álcool etílico) utilizando como materiais de partida ZrO_2 (Alfa Aesar) e CaCO_3 (B. Herzog). Os pós foram compactados uniaxialmente (100 MPa) e isostaticamente (200 MPa). Os compactos obtidos foram tratados termicamente a 850 °C/24h seguidos de sinterização a 1500 °C/5h. Análises de difração de raios X (Difratômetro Bruker-AXS D8 Advance), para determinação do teor de fases cristalinas, foram feitas na faixa de $2\theta = 20^\circ$ a 65° com radiação $\text{CuK}\alpha$. As medidas elétricas foram feitas em câmara porta-amostras de inonel inserida em forno resistivo, em atmosfera ambiente. A temperatura foi medida com termopar tipo K (cromel-alumel). O equipamento utilizado foi o analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, acoplado a controlador HP, sendo as análises realizadas na faixa de 300 a 500 °C.

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia com adição de óxido de boro

Eletrólitos sólidos de ZrO_2 : 12,5 mol% CaO + x mol% B_2O_3 (x = 0; 0,3; 0,5; 1; 2; 5 e 10) foram preparados por meio de mistura de pós, utilizando como materiais de



partida ZrO_2 :12,5 mol% CaO estabilizado na fase cúbica (obtido por mistura de ZrO_2 e $CaCO_3$ em meio líquido, seguido de tratamento térmico de sinterização) e B_2O_3 (Alfa Aesar). Os pós foram compactados uniaxialmente (100 MPa) e isostaticamente (200 MPa). Os compactos obtidos foram sinterizados a 1500 °C/1h. Análises de difração de raios X, para determinação do teor de fases cristalinas, foram feitas na faixa de $2\theta = 20^\circ$ a 65° . A superfície de fratura das amostras sinterizadas de ZrO_2 :12,5 mol% CaO + x mol% B_2O_3 (x = 0; 1; 5 e 10) foram observadas em microscópio eletrônico de varredura Modelo LEO 440I da Oxford. As medidas elétricas foram feitas nas mesmas condições que as feitas nos eletrólitos sólidos de zircônia:cálcia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os eletrólitos sólidos de zircônia:cálcia na forma de pó, após trituração das amostras. Verifica-se que a mudança de fase monoclinica/cúbica é dependente da porcentagem de CaO adicionado na matriz de zircônia. Para baixos teores de CaO observa-se as fases monoclinica (m) e cúbica (c). A partir de 12,5 mol% CaO não se detecta a fase monoclinica. Dentro do limite de detecção do difratômetro, operando com 1,6 kVA (40kV, 40 mA), não foram detectadas raias de difração referentes ao CaO, indicando a formação de soluções sólidas de zircônia:cálcia.

A composição com 12,5 mol% CaO apresenta o maior valor de condutividade iônica, entre as composições estudadas. A Figura 2 mostra o diagrama de impedância desta amostra medido próximo a 440 °C. Os números que substituem os pontos em cada diagrama referem-se ao logaritmo decimal da frequência em Hz. Observam-se dois semicírculos: um na região de altas frequências (AF), que se refere à resistividade intragranular e outro na região de baixas frequências (BF), atribuído às propriedades interfaciais, relacionado à resistividade devida aos efeitos de bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão, a segundas fases isolantes (ZrO_2 , CaO) e outros defeitos microestruturais como poros ou trincas ⁽⁶⁾.

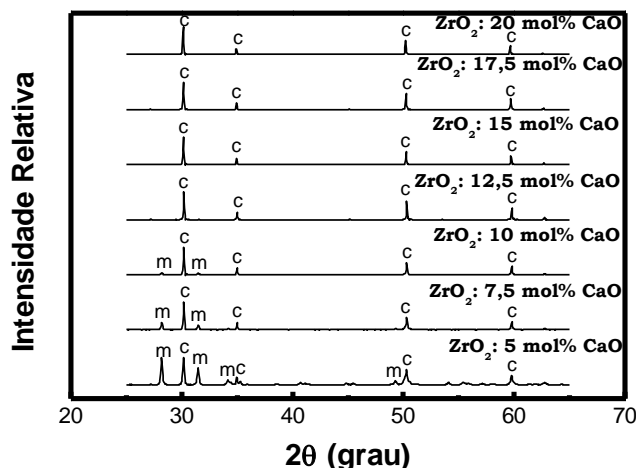


Figura 1: Difratogramas de raios X de ZrO_2 : x mol% CaO
 (x = 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20).

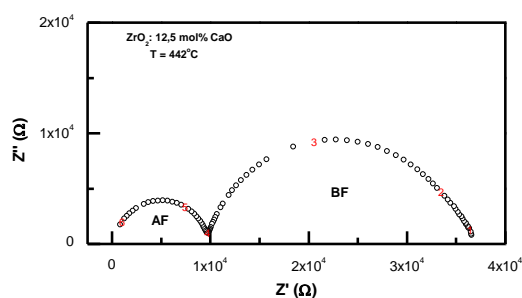


Figura 2: Diagrama de impedância de ZrO_2 :12,5 mol% CaO.

Os diagramas de impedância das amostras com 12,5 e 15 mol% CaO foram analisados com o intuito de se construir os gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica, para a determinação da energia de ativação térmica (E) para o processo de condução de íons oxigênio via vacâncias de oxigênio, para as componentes intragranular e intergranular, por meio da equação (A).

$$\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{E}{kT} \right)$$

(A)

ρ é a condutividade elétrica a uma temperatura absoluta T,

ρ_0 o fator pré-exponencial da resistividade elétrica,

k a constante de Boltzmann, e

T a temperatura absoluta.

Na Tabela I são apresentados os valores da energia de ativação térmica (E) para as componentes intragranular (E_{AF}) e intergranular (E_{BF}) calculados a partir das



curvas de Arrhenius e, para comparação, os parâmetros de resistividade reportados para ZrO₂: 8 mol% Y₂O₃⁽⁷⁾.

Tabela I: Parâmetros de resistividade elétrica obtidos para zircônia.

Composição	E _{AF} (eV)	E _{BF} (eV)
ZrO ₂ :12,5 mol% CaO	1,15	1,17
ZrO ₂ :15 mol% CaO	1,31	1,23
ZrO ₂ :8 mol% Y ₂ O ₃ ⁽⁷⁾	1,00	1,12

A energia de ativação térmica para o processo de condução está relacionada com a mobilidade dos portadores de carga: quanto menor for a energia de ativação, maior será a mobilidade do portador de carga responsável pelo processo de transporte elétrico. A mobilidade dos portadores de carga nos eletrólitos sólidos de zircônia:ítria é maior que a determinada em eletrólitos de zircônia:cálcia.

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia:cálcia com adição de óxido de boro

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X do ZrO₂:12,5 mol% CaO com adição de diferentes teores de B₂O₃. Verificam-se picos referentes à fase cúbica (c) para as amostras com 0 e 5 mol% B₂O₃, indicando que as amostras permaneceram totalmente estabilizadas na forma cristalográfica cúbica. As amostras com adição de x mol% B₂O₃ (x = 0,1; 0,3; 0,5; 1 e 2) apresentaram resultados semelhantes, porém a adição de 10 mol% B₂O₃ promoveu o desestabilização parcial da zircônia, com o aparecimento de picos referentes às fases monoclinica e cúbica, em concordância com a desestabilização reportada em eletrólitos sólidos de zircônia-ítria⁽⁸⁾.

As micrografias das superfícies de fraturas das amostras sinterizadas a 1500 °C/1h são apresentadas na Figura 4. Observa-se que não houve crescimento anormal de grãos devido a adição de B₂O₃. A amostra sem B₂O₃ apresenta morfologia de grãos poligonais, com presença de poros fechados e poros abertos interconectados. Com o aumento do teor de B₂O₃, há uma diminuição de porosidade, e os grãos apresentam morfologia esférica, típico de sinterização por fase líquida, resultado esperado pela fusão do óxido de boro a baixas temperaturas (~ 500 °C).

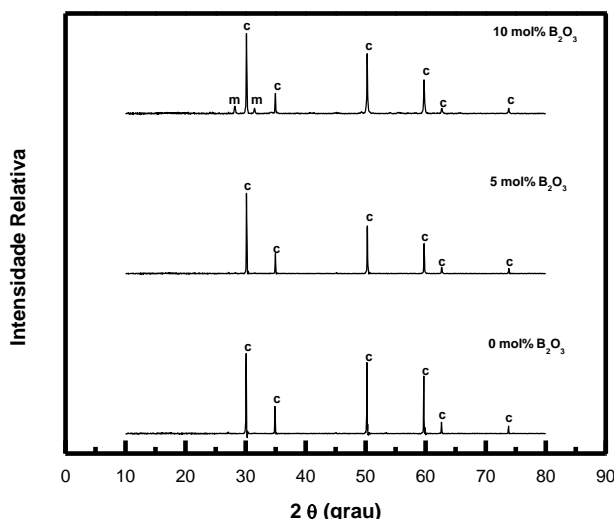


Figura 3: Difratoogramas de raios X de $ZrO_2:12,5 \text{ mol\% CaO} + x \text{ mol\% B}_2O_3$ ($x = 0, 5 \text{ e } 10$).

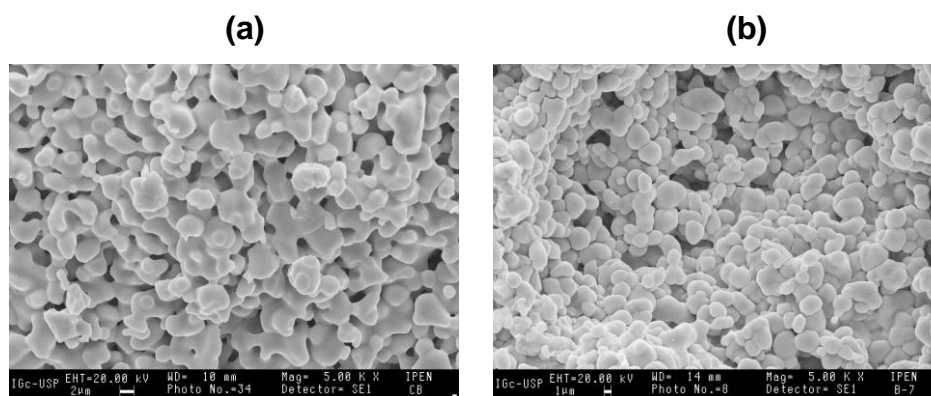


Figura 4: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de fratura de $ZrO_2:12,5 \text{ mol\% CaO} + x \text{ mol\% B}_2O_3$ (a) 0 mol% B_2O_3 e (b) 10 mol% B_2O_3 .

A Figura 5 apresenta os diagramas de impedância das amostras de $ZrO_2:12,5 \text{ mol\% CaO} + x \text{ mol\% B}_2O_3$ ($x = 0, 1 \text{ e } 5$) obtidos a temperaturas próximas de 480 °C. Como esperado, a resistência elétrica dc, determinada por meio da intersecção do semicírculo BF com o eixo dos reais na região de baixas freqüências, diminui com o aumento da temperatura. Para as composições sem óxido de boro e com 1 mol% B_2O_3 dois semicírculos bem definidos são detectados, um a altas freqüências (AF-resistividade intragranular) e outro a baixas freqüências (BF-resistividade intergranular). Para a composição com 5 mol% B_2O_3 , o diagrama de impedância



apresenta um semicírculo deformado devido a superposição dos semicírculos AF e BF. Os diagramas de impedância das amostras com 0,1; 0,3; 0,5 e 2 mol% B₂O₃ são semelhantes ao das amostras sem óxido de boro e com adição 1 mol% B₂O₃, isto é, apresentam dois semicírculos bem definidos. Uma comparação do diagrama de impedância de eletrólitos sólidos de zircônia:cálcia sem uso de aditivos com o diagrama do eletrólito com 1 mol% de óxido de boro como aditivo de sinterização evidencia uma diminuição do valor da resistência intergranular (de 48 kOhm para 38 kOhm) determinado em amostras com mesmo fator geométrico. O óxido de boro atua como aditivo de sinterização via fase líquida e deve promover a remoção de poros intergranulares e melhorar a junção grão-grão, com conseqüente aumento na mobilidade dos portadores de carga. Já a adição de maiores teores de óxido de boro deve levar a resíduos de segundas-fases nos contornos de grão, com conseqüente deterioração da região intergranular e aumento da resistividade intergranular.

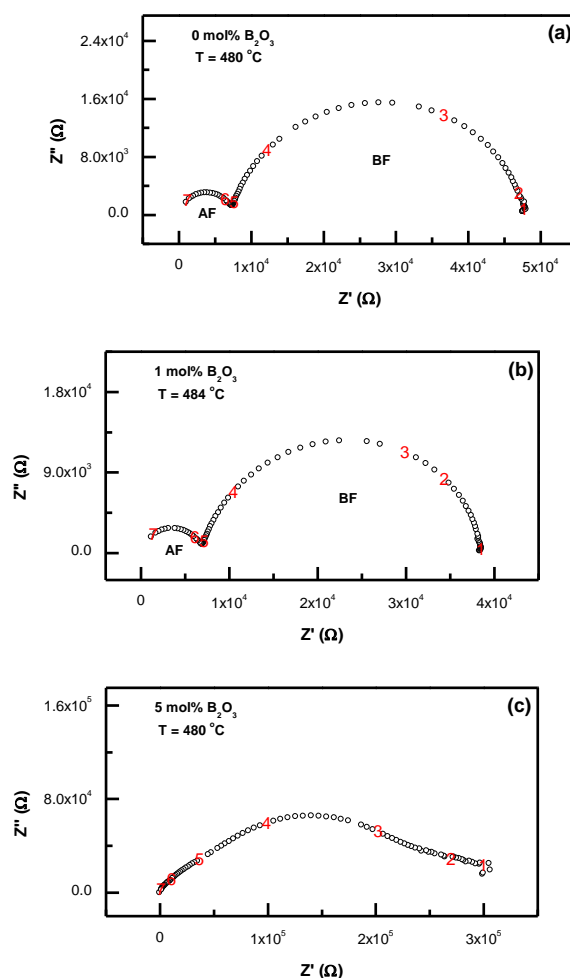




Figura 5: Diagramas de impedância das amostras ZrO_2 : 12,5 mol% CaO + x mol% B_2O_3 medidos próximos a 480 °C (a) 0 mol% B_2O_3 , (b) 1 mol% B_2O_3 e (c) 5 mol% B_2O_3 .

CONCLUSÕES

Eletrólitos sólidos de ZrO_2 :12,5 mol% CaO apresentam o maior valor de condutividade iônica na faixa entre zero e 20 mol%. O uso de óxido de boro como aditivo de sinterização favorece a formação de grãos esféricos na matriz de zircônia, típicos de materiais cerâmicos cuja sinterização é via fase líquida. Além disso, promove a desestabilização da fase cúbica por meio da transformação cúbica-monoclínica. Baixos teores de óxido de boro como aditivo de sinterização levam a uma melhoria na condutividade elétrica total.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processos 96/09604-9, Equipamentos Multiusuários - Difratorômetro de Raios X, Projeto Temático 99/10798-0). Um dos autores (E.C.) agradece à FAPESP pela bolsa de mestrado (Proc. 01/08029-0). À CNEN, ao PRONEX, ao CNPq e ao CEPID-FAPESP.

REFERÊNCIAS

1. R. Stevens, An Introduction to Zirconia, Magnesium El. Publ. 113 (1986)
2. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Science and technology of zirconia, Advances in ceramics - vol. 3, The Am. Ceram. Soc. (1981).
3. J. R. McDonald, Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems, Wiley Interscience, New York (1987).
4. Solid Electrolytes, eds. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Acad. Press, New York (1978).
5. C. B. Chowdary, H. S. Maiti, E. C. Subbarao, in Solid Electrolytes and their Applications, Ed. E. C. Subbarao, Plenum Press (1980).
6. F. C. Fonseca, Relação microestrutura-propriedades elétricas de compósitos cerâmicos à base de zircônia, Tese de Doutorado, IPEN-USP (2001) 26.
7. D. Z. Florio, Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia-ítria por espectroscopia de impedância, Dissertação de Mestrado, IPEN-USP (1998) 60.



8. X. Guo, J. Mater. Sci. Letters 15, 1 (1996) 38-39.

ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF ZIRCONIA:CALCIA CERAMIC SOLID ELECTROLYTES

ABSTRACT

Calcium-stabilized zirconia solid electrolytes were prepared by pressing a mixture of zirconium oxide and calcium carbonate powders and sintering at 1500 ° C. The electrical behavior was studied by electrochemical impedance spectroscopy and the phase content by X-ray diffraction. The intra and intergranular components of the electrical resistivity were analyzed in specimens with different calcium oxide content. Zirconium oxide stabilized with 12.5 mol% of calcium oxide in the cubic fluorite phase had the highest value of total ionic conductivity. The addition of up to 1 mol% of boron oxide improves the intergranular conductivity. Larger amounts of boron oxide lead to the cubic-to-monoclinic phase transformation, destabilizing the zirconium oxide and consequently decreasing its ionic conductivity.

Keywords: Solid electrolytes, zirconia, impedance spectroscopy.