

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS NANOCRISTALINOS DE ZIRCONATO DE BÁRIO DOPADO COM ÍTRIO

E. N. S. Muccillo, M. D. Gonçalves, R. L. Grosso R. Muccillo  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN  
R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000,  
SP, Brasil; e-mail: enavarro@usp.br

### RESUMO

*O estudo de eletrocerâmicas policristalinas envolve principalmente a síntese, a consolidação e a análise do comportamento elétrico, além da caracterização de sua microestrutura. A síntese de pós cerâmicos com características controladas é uma das etapas mais importantes no estudo de materiais cerâmicos com propriedades otimizadas. De acordo com a técnica de síntese escolhida, os materiais podem apresentar propriedades distintas, em função da homogeneidade química e de fases, e de distribuição de tamanho das partículas. Neste trabalho, o condutor protônico zirconato de bário dopado com ítrio foi sintetizado pelo método de pirólise por aspersão e caracterizado por fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão visando correlacionar estas propriedades com os parâmetros utilizados na síntese, especificamente, o fluxo de gás de arraste e a temperatura do forno. Pós nanocristalinos sintetizados em temperatura de 600-700°C apresentaram a estrutura cúbica única do zirconato de bário. Dependendo dos parâmetros utilizados foram obtidas nanopartículas esferoidais e porosas ou cúbicas e sólidas.*

Palavras-chave: síntese de pós, pirólise por aspersão, zirconato de bário, microestrutura.

### INTRODUÇÃO

As características desejáveis para um material cerâmico, tendo em vista seu processamento, sinterização e aplicação, são que possua propriedades físicas e químicas otimizadas, tais que permitam obter uma cerâmica densa e com propriedades também otimizadas<sup>(1,2)</sup>. Dentre estas características, pós nanocristalinos que exibam alta sinterabilidade são importantes para as etapas de processamento. Assim, embora o método convencional de mistura dos materiais de partida seguida de reações em estado sólido a altas temperaturas seja o mais utilizado, é frequente a busca por novos métodos que possibilitem obter

propriedades das partículas mais adequadas. Dentre os diversos métodos conhecidos a pirólise por aspersão (*spray pyrolysis*) se sobressai por sua versatilidade quanto à possibilidade de permitir alterações significativas nas características das partículas, simplesmente por modificações de alguns poucos parâmetros de síntese <sup>(3)</sup>.

A técnica de pirólise por aspersão permite a síntese de óxidos complexos em temperaturas relativamente baixas com tamanho médio de partículas, em geral, submicrométrico e com formato homogêneo <sup>(4)</sup>. Na maioria dos casos, os materiais sintetizados por esta técnica não apresentam fase amorfa, mas exibem homogeneidade química e estequiometria similar à da solução precursora <sup>(5, 6)</sup>. Esta técnica vem sendo utilizada para a síntese de diversos materiais <sup>(7-9)</sup>.

Na pirólise por aspersão a solução precursora contendo os cátions de interesse é atomizada em um reator no qual as pequenas gotas formadas passam pelas etapas de evaporação do solvente, secagem e tratamento térmico originando partículas microporosas para formar uma partícula densa. Partículas com morfologias distintas podem ser obtidas por esta técnica <sup>(10)</sup>. Um dos requisitos para a obtenção de partículas densas e sólidas é a seleção de parâmetros do processo que levam à precipitação em volume. Entretanto, as partículas denominadas como sólidas e densas são nanoporosas, devido à porosidade entre os cristais de sal precipitado e a subsequente decomposição <sup>(10)</sup>.

A principal desvantagem desta técnica de síntese é o difícil controle sobre a morfologia das partículas. Por isso, os parâmetros de síntese mais adequados devem ser determinados e controlados em cada caso.

Cerâmicas policristalinas à base de zirconato de bário têm sido extensivamente investigadas para aplicações em células a combustível, para a separação e geração de hidrogênio e em sensores de umidade <sup>(11)</sup>. O zirconato de bário contendo ítrio, BZY, com composição  $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  é preferencialmente preparado por meio do método convencional de mistura dos materiais de partida, seguida de reação em alta temperatura. Uma das características desta cerâmica policristalina é sua baixa sinterabilidade, que se reflete nas elevadas temperaturas que são normalmente empregadas para sua densificação, em geral, igual ou superior a 1700°C <sup>(11)</sup>.

Bucko e Oblakowski <sup>(12)</sup> reportaram a síntese do zirconato de bário puro pela técnica de pirólise por aspersão variando a concentração da solução de cátions.

Obtiveram partículas esféricas com tamanho médio dependente da concentração da solução precursora. Para solução precursora com concentração fortemente diluída (0,001 M) e temperatura de decomposição do aerossol de 1200°C o tamanho das partículas variou entre 90 e 500 nm. Stuart e colaboradores <sup>(13)</sup> sintetizaram a composição  $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta}$  partindo de uma solução precursora de nitratos com concentração de 2,5 mmol.L<sup>-1</sup> obtendo partículas aglomeradas com aproximadamente 250 nm em diâmetro, que resultaram em pastilhas com densidade relativa de ~ 91% após sinterização a 1500°C por 1 h. Dahl e colaboradores <sup>(14)</sup> também sintetizaram o BZY pela técnica de pirólise por aspersão ultrassônica partindo de solução precursora com concentração de 0,2 M. O pó produzido foi calcinado a 1000°C por 24 h ao ar e a 1100°C por 6 h em N<sub>2</sub>. Na sequência o pó foi moído em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia, seguido de secagem e peneiramento. Amostras densas (~ 98% da densidade teórica) foram obtidas após prensagem a quente a 1550°C.

Neste trabalho o zirconato de bário contendo ítrio com composição  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ , BZY20, foi sintetizado pela técnica de pirólise por aspersão visando identificar os principais parâmetros que permitem obter partículas com morfologia homogênea e estequiometria controlada. Os parâmetros estudados foram o fluxo de gás, a temperatura do forno e a tensão aplicada no coletor de corrente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do  $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ , BZY20, foram utilizados os nitratos de bário, zircônio e ítrio de alta pureza (> 99,9%). A concentração da solução precursora foi fixada em 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> aferida por gravimetria. Os parâmetros variados foram: fluxo do gás de arraste (2,5 a 5,0 L.min<sup>-1</sup>) e temperatura do forno (400, 500 e 700°C). O forno, de três zonas, foi programado tal que a temperatura inicial (T<sub>1</sub>) fosse 100°C inferior à temperatura das demais regiões (T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub>). O gás de arraste utilizado foi o argônio. Para fins comparativos a composição BZY20 foi também preparada por meio de reação em estado sólido.

A técnica de pirólise por aspersão consiste das etapas de precipitação e calcinação de forma contínua. Basicamente, a solução contendo os cátions de interesse é atomizada em um reator que separa a solução em pequenas gotas dando origem a uma névoa. As gotas são transportadas pelo gás de arraste e

atravessam um forno com regiões de temperaturas diferentes. Nesta etapa ocorre a evaporação do solvente, secagem e calcinação das gotas dando origem a pequenas partículas microporosas e aglomeradas <sup>(4, 7)</sup>. A coleta das partículas é feita por um coletor eletrostático após a passagem pelo forno.

A caracterização dos pós produzidos foi feita por espectroscopia de fluorescência de raios X (Shimadzu, EDX600), difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEI, Inspect F50) e de transmissão (Jeol JEM2100).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de fluorescência de raios X revelou a composição real como  $Ba_{1,84}Zr_{0,76}Y_{0,14}O_{3-\delta}$ . Este resultado serviu como base para a correção da composição dos pós sintetizados, por meio de mudança na concentração da solução precursora. Na fase inicial do trabalho foram também feitos testes, não mostrados aqui, por meio de análises térmicas, que serviram para mostrar as temperaturas de decomposição térmica da solução precursora.

Após testes iniciais onde o fluxo de gás e a temperatura do forno foram variados, foram realizados experimentos com fluxo de  $3,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e temperaturas  $T_1 = 600^\circ\text{C}$  e  $T_2 = T_3 = 700^\circ\text{C}$ . A Fig. 1 mostra o difratograma de raios X resultante. Para fins comparativos o difratograma de raios X da amostra preparada pelo método convencional também é mostrado.

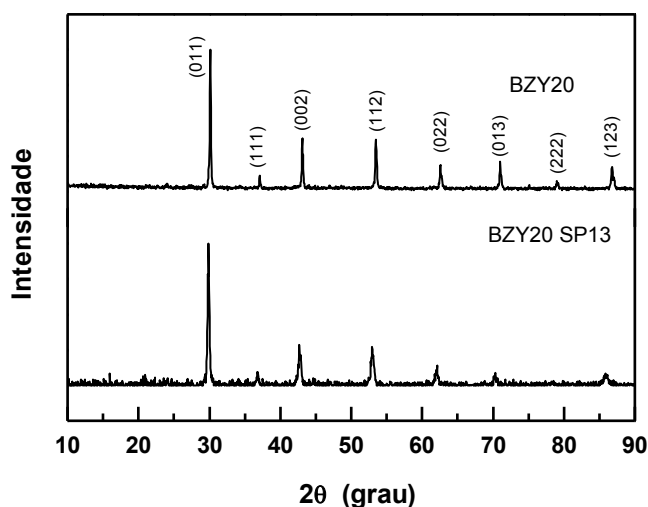


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras preparadas por pirólise por aspersão (BZY20 SP13) e pelo método convencional (BZY20).

Observa-se que os difratogramas das amostras de BZY20 preparadas por ambas as técnicas apresentam fase única. Esta é a primeira vez que o BZY20 foi produzido com fase única pela técnica de pirólise por aspersão em temperatura abaixo de 800°C. Em geral, as temperaturas utilizadas na síntese do BZY são de 800°C ou superior porque o nitrato de bário se decompõe em torno de 600°C. Neste caso, embora a temperatura do forno seja relativamente baixa é provável que o emprego de um forno de três zonas tenha sido determinante para a decomposição do precursor de bário, uma vez que o tempo de residência no interior do forno é elevado, comparativamente aos trabalhos reportados na literatura.

Diversos experimentos foram realizados variando alguns parâmetros de síntese. Alguns destes de interesse são listados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros utilizados na síntese do BZY20 por pirólise por aspersão.

Lote #	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> =T <sub>3</sub> (°C)	Fluxo de gás (L.min <sup>-1</sup> )	Tensão (kV)
2	500	600	~ 2	1,5
7	400	500	~ 2	1,5
13	600	700	3,5	2,8
14	400	500	3,5	2,8

Com o aumento do fluxo de gás foi possível aumentar a tensão aplicada no coletor de corrente e, como consequência, o rendimento aumentou.

A Fig. 2 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo exemplificando as morfologias das partículas sintetizadas em diferentes condições.

Independentemente das condições utilizadas as partículas produzidas são de tamanho nanométrico e submicrométrico, com formato distintos desde esferoidais até cúbicas. É importante ressaltar que para a observação em microscópio eletrônico de varredura os pós não sofreram nenhum tratamento térmico ou químico adicional e também não foram recobertas.

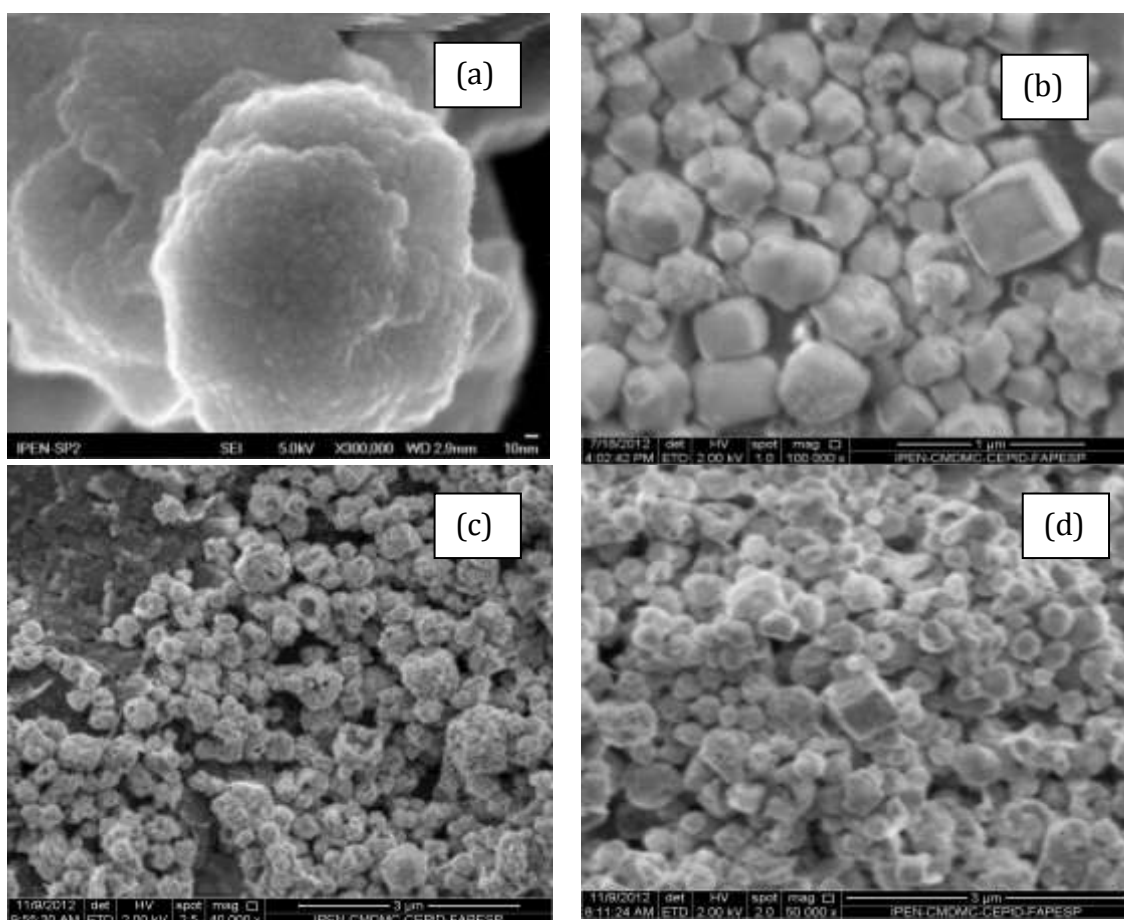


Figura 2: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo dos pós sintetizados por pirólise por aspersão. Lotes: (a) 2, (b) 7, (c) 13, (d) 14.

A micrografia da Fig. 2a mostra partículas com formato esferoidal e com tamanho inferior a 5 nm formando aglomerados. A imagem da Fig. 2a foi obtida para o pó produzido no lote 2 e as partículas são do tipo sólidas e não porosas. As partículas mostradas na Fig. 2b são preferencialmente cuboides e com tamanhos que atingem 500 nm (lote 7). A principal diferença entre os lotes 2 e 7 está na temperatura do forno. Na literatura existem alguns trabalhos que discutem em que situações partículas sólidas foram obtidas, mas essas características aparentemente dependem do sistema em estudo. Leong <sup>(15)</sup>, por exemplo, afirma que a obtenção de partículas sólidas está relacionada com o emprego de sais altamente solúveis e com baixas taxas de secagem. Por outro lado, Zhang, Messing e Borden <sup>(16)</sup> afirmam ser interessante o uso de soluções muito diluídas para tal finalidade. Kanno e Suzuki <sup>(17)</sup>

afirmaram que produziram partículas sólidas e não ocas utilizando um sistema com vários fornos, mas não especificaram as temperaturas. Gardner e Messing <sup>(7)</sup> sugeriram que o tipo de precursor (acetato, nitrato, cloreto) também influencia a morfologia das partículas. Ortega e colaboradores <sup>(18)</sup> obtiveram partículas esferoidais e sólidas com pouca aglomeração por meio do uso de altas temperaturas com tempo de residência no forno suficiente para a partícula se solidificar. Stuart <sup>(13)</sup> obteve partículas de  $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  com tamanho, distribuição de tamanho e forma irregulares.

A Fig. 2c mostra a morfologia das partículas produzidas com maior fluxo de gás e temperatura e tensão no coletor mais elevadas (lote 13). Neste caso, a maior fração das partículas forma uma estrutura de esponja e verifica-se a ocorrência do fenômeno conhecido como explosão. A explosão consiste no rompimento da camada externa da partícula expondo o interior da mesma. Durante a pirólise assume-se que a concentração de sal nas gotas fica uniformemente distribuída durante a evaporação. Isto é verdadeiro desde que a taxa de evaporação do solvente seja lenta. Quando a temperatura do forno for elevada e/ou o tempo de residência das gotas no interior do forno for pequeno, a taxa de evaporação do solvente é relativamente rápida. Nesta situação o sal precipita e forma uma crosta na superfície tão logo a solução se torne supersaturada. Após a formação da crosta, a parte da solução no interior da mesma continua a evaporar aumentando a pressão interna devido à permeabilidade limitada do sal precipitado <sup>(16)</sup>.

A redução na temperatura do experimento deu origem a partículas cuboides novamente, como mostrado na Fig. 2d (lote 14). A forma cuboide mostra que o sistema está em equilíbrio termodinâmico e não em situação metaestável.

A Fig. 3 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra do lote 2.

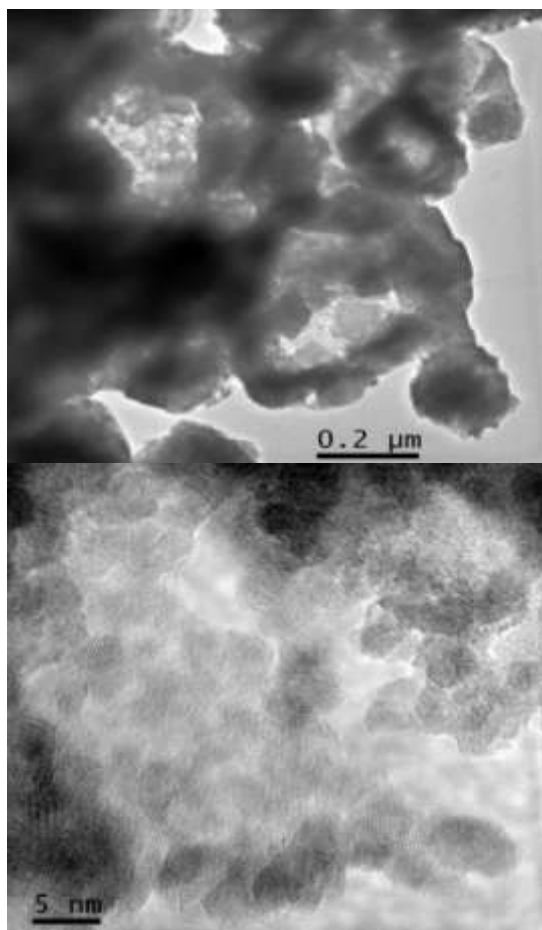


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão de pós de BZY20 preparados por pirólise por aspersão. Lote 2.

As imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão confirmam o estado de aglomeração das partículas. A imagem em alta resolução na Fig. 3 (inferior) revela que as partículas preparadas a uma temperatura relativamente baixa (600 °C) são cristalinas com regularidade e uniformidade nos planos cristalinos, quando comparadas aos dados da literatura. Este resultado é explicado como consequente do uso de um forno com três zonas que permite um tempo de residência maior dos que aqueles utilizados por outros autores.

## CONCLUSÕES

Foi modificado e utilizado um arranjo experimental para a produção de partículas cerâmicas de zirconato de bário dopado com ítrio por pirólise por aspersão. Constatou-se que as variáveis que influenciaram o rendimento do processo de síntese foram (i) temperatura das zonas do forno, (ii) fluxo de gás e (iii) tensão aplicada ao coletor de corrente. As temperaturas das zonas do forno  $T_1 =$



600°C e  $T_2 = T_3 = 700^\circ\text{C}$  promoveram a formação de um material cristalino e monofásico. O melhor fluxo de gás utilizado foi de 3,5 L/min, pois promoveu a formação de maior quantidade de material. Devido à natureza isolante do BZY20 à temperatura ambiente, à medida que ocorre a deposição das partículas no tubo coletor é possível aumentar gradativamente a tensão da fonte. O valor da tensão aplicada depende da quantidade de material depositado e parece ser limitado pelo tamanho das partículas produzidas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão mostram que as partículas sintetizadas têm tamanho médio submicrométrico, mas se apresentam em estado aglomerado. Os resultados mostraram que foi possível obter fase única em temperatura relativamente baixa, o que pode ser atribuído à combinação dos parâmetros experimentais empregados.

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do CCTM-IPEN. À Dr<sup>a</sup> R. A. Rocha (UFABC) pelo apoio na montagem do sistema de pirólise por aspersão.

## REFERÊNCIAS

- [1] GLEITER, H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* v. 48, 1-29, 2000.
- [2] BOWEN, H. K. Basic research needs on high-temperature ceramics for energy applications. *Mater. Sci. Eng.* v. 44, 1-56, 1980.
- [3] FLAGAN, R. C. in *Aerosol Science: Industry, Health and Environment* v. 1 (Ed) MASUDA, S., TAKAHASHI, K., New York, Pergamon Press, 1990.
- [4] BOULCH, F., DJURADO, E. Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution. *Solid State Ionics* v. 157, 335-340, 2003.
- [5] GAUDON, M., DJURADO, E., MENZLER, N. H. Morphology and sintering behavior of yttria-stabilized zirconia (8-YSZ) powders synthesized by spray pyrolysis. *Ceram. Int.* v. 30, 2295-2303, 2004.
- [6] ISHIZAWA, H., SAKURAI, O., MIZUTANI, N., KATO, M. Homogeneous  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  powder by spray pyrolysis method. *Am. Ceram. Soc. Bull.* v. 65, 1399-1404, 1986.

- [7] GARDNER, T. J., MESSING, G. L. Magnesium salt decomposition and morphological development during evaporative decomposition of solutions. *Thermochim. Acta* v. 78, 17-27, 1984.
- [8] RUDIN, T., WEGNAER, K., PRATSINIS, S. E. Uniform nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis (FASP) of low cost precursors. *J. Nanoparticle Res.* v. 13, 2715-2725, 2011.
- [9] VERGES, M. A., MIFSUD, A., SERNA, C.J. Microstructure evolution with temperature of spherical zinc oxide microcrystals produced by spray pyrolysis. *Mater. Lett.* v.8, 115-119, 1989.
- [10] MESSING, G. L., ZHANG, S. C., JAYANTHI, G. V. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 76, 2707-2726, 1993.
- [11] STEEL, B. C. H., HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 414, 345-352, 2001.
- [12] BUCKO, M. M., OBLAKOWSKI, J. Preparation of BaZrO<sub>3</sub> nanopowders by spray pyrolysis method. *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 27, 3625-3628, 2007.
- [13] STUART, P. A., UNNO, T., ROCHA, R. A., DJURADO, E., SKINNER, S. J. The synthesis and sintering behaviour of BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> powders prepared by spray pyrolysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* v. 29, 697-702, 2009.
- [14] DAHL, P. I., LEIN, H. L., YU, Y., TOLCHARD, J., GRANDE, T., EINARSRUD, M.-A., KJOLSETH, C., NORBY, T., HAUGSRUD, R. Microstructural characterization and electrical properties of spray pyrolyzed conventionally sintered or hot-pressed BaZrO<sub>3</sub> and BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>. *Solid State Ionics* v. 182, 32-40, 2011.
- [15] LEONG, K. H. Morphology of aerosol-particles generated from the evaporation of solution drops. *J. Aerosol Sci.* v. 12, 417-435, 1981.
- [16] ZHANG, S.-C., MESSING, G. L., BORDEN, M. Synthesis of solid, spherical zirconia particles by spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 73, 61-67, 1990.
- [17] KANNO, Y., SUZUKI, T. Estimation of formation mechanism of spherical fine ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Mater. Sci.* v. 23, 3067-3072, 1988.
- [18] ORTEGA, J., KODAS, T. T., CHADDA, S., SMITH, D. M., CIFTCIOGLU, M. Formation of dense Ba<sub>0.86</sub>Ca<sub>0.14</sub>TiO<sub>3</sub> particles by aerosol decomposition. *Chem. Mater.* v. 3, 746-751, 1991.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF YTTRIUM DOPED BARIUM ZIRCONATE NANOCRYSTALLINE POWDERS

### ABSTRACT

*The study of polycrystalline electroceramics involves mainly the synthesis, the consolidation and the analysis of the electric behavior along with the characterization of their microstructure. The synthesis of ceramic powders with controlled characteristics is one of the most important steps for studying of ceramics with optimized properties. Several materials properties such as chemical and phase homogeneities and particle size distribution depend on the technique of synthesis. In this work, yttrium-doped barium zirconate was synthesized by spray pyrolysis and characterized by X-ray fluorescence and X-ray diffraction analyses, and scanning and transmission electron microscopy aiming to correlate the resultant properties with the parameters used during synthesis, specifically the gas flow and the temperature. Nanocrystalline powders synthesized between 600-700°C exhibited a single cubic phase characteristics of barium zirconate. Different particle morphologies were obtained according to the parameters of the synthesis varying from porous and spheroids to cuboid and solids.*

Key-words: powder synthesis, spray pyrolysis, barium zirconate, microstructure.