

EFEITO DA ADIÇÃO DO DIÓXIDO DE MANGANÊS NA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ESCÂNDIA

E.Z. Santos, R. Muccillo

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Travessa R 400, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-900

zangerolame@usp.br

RESUMO

Zircônia estabilizada com 8-12 mol% escândia é um eletrólito sólido promissor para aplicações em dispositivos eletroquímicos, tais como células a combustível de óxido sólido, pois possui a mais alta condutividade iônica entre os óxidos à base de zircônia. Neste trabalho, amostras de 10ScSZ foram sinterizadas a 1500 °C/4 h após adição de vários teores de MnO₂ (1, 2 e 2,5 mol%). Os efeitos da adição de MnO₂ na estrutura cristalina e na sinterização foram analisados por meio das técnicas de difração de raios X e dilatométrica. O comportamento elétrico foi analisado por meio da técnica de espectroscopia de impedância na faixa de frequências 5 Hz - 13 MHz entre 300 e 500 °C. Os principais resultados mostram que a adição de 2 mol% de MnO₂ promove a formação da fase única cúbica, a diminuição da temperatura de retração máxima na sinterização e o aumento no valor da condutividade iônica.

Palavras-chave: zircônia-escândia, óxido de manganês, espectroscopia de impedância.

INTRODUÇÃO

Célula a combustível de óxido sólido (*Solid oxide fuel cell – SOFC*) é um sistema eletroquímico para gerar eletricidade com alta eficiência, sem poluição e emissões nocivas. A alta condutividade do íon oxigênio na zircônia estabilizada em amplas

faixas de temperaturas e pressão parcial de oxigênio faz com que esse seja um material adequado para eletrólito em SOFC ⁽¹⁾.

Soluções sólidas de zircônia contendo ítria, escândia e alcalinos terrosos (cálcio e magnésio) têm sido reportados como os eletrólitos sólidos mais adequados para sensores de oxigênio e SOFC's. O mais estudado desses compostos, o óxido de zircônio estabilizado com ítria, é usado como eletrólito sólido em SOFC, operando na faixa 800 – 1000 °C. A estabilização, isto é, a formação de fase cúbica estável em temperaturas mais baixas do que aquelas encontradas para o óxido de zircônio puro, pode ser alcançada em soluções sólidas destes óxidos com cátions aliovalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}). Todas essas substituições de íons promovem formação de vacâncias de O^{2-} para compensação de carga, e a zircônia estabilizada com escândia (ScSZ) contendo 8-12 mol% de escândia é o eletrólito sólido à base de zircônia com a mais alta condutividade iônica devido à baixa entalpia de associação da vacância de O^{2-} com os íons Sc^{3+} e à menor diferença entre os raios iônicos do Sc^{3+} e Zr^{4+} ⁽²⁾.

Diversos trabalhos sobre condutividade iônica e análise de fases do sistema zircônia-escândia indicam que o mesmo é complexo devido a presença de várias fases para a maioria das composições de interesse para SOFC's (sete fases na faixa de composição 0 – 25 mol% Sc_2O_3) e deterioração da condutividade na faixa de temperatura 700 – 1000 °C ⁽³⁻⁶⁾. As composições onde os teores de Sc_2O_3 estão acima de 5 mol% apresentam estrutura tetragonal, com a tetragonalidade decrescendo com o aumento do teor de Sc_2O_3 ⁽⁷⁾. Em cerca de 9 mol% Sc_2O_3 a estrutura é predominantemente cúbica ⁽⁶⁾. Uma fase beta ordenada $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ tem sido reportada para 11 – 13 mol% Sc_2O_3 . Entretanto, dependendo das condições de preparação das amostras, da homogeneidade do material e da temperatura, esta fase está presente em composições contendo um teor muito menor de Sc_2O_3 ⁽⁵⁾. Nesses materiais, a fase beta, descrita como fase cristalina romboédrica, é estável em baixas temperaturas (<400 °C) e apresenta uma transformação para a fase cúbica em aproximadamente 600 °C ⁽⁸⁾. A condutividade dessa fase é muito menor do que a da fase cúbica. Essa transição de fase pode ser inibida pela adição de outros óxidos, tais como CeO_2 ⁽⁹⁾, Gd_2O_3 ⁽¹⁰⁾, Al_2O_3 ⁽¹¹⁾, Y_2O_3 ⁽¹²⁾ e Bi_2O_3 ^(13,14). O óxido de manganês tem uma solubilidade relativamente grande na $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) cúbica, para teores acima de 12 mol% de $\text{MnO}_{1.5}$, formando uma solução sólida de fase única ^(15,16). Além disso, uma pequena quantidade de Mn_2O_3 usado como aditivo

de sinterização em eletrólitos de CeO_2 dopado com Gd (GDC) ou ZrO_2 dopado com CeO_2 , pode facilitar a sinterização^(17,18). No entanto, há uma falta de dados sobre a influência da adição do óxido de manganês na estrutura e propriedades do ScSZ.

Neste trabalho, pós da mistura de ZrO_2 : 10 mol% Sc_2O_3 + MnO_2 foram preparados por meio de reação em estado sólido. Os efeitos da adição de MnO_2 na estrutura cristalina e sinterabilidade foram investigados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação do compósito (ZrO_2 : 10 mol% Sc_2O_3) + x mol% MnO_2 foram ZrO_2 : 10 mol% Sc_2O_3 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo – DKKK) e MnO_2 (Alfa Aesar 99,9%).

Inicialmente, os compostos de partida foram tratados termicamente para eliminação de umidade e pesados em uma balança analítica Mettler AB204. As amostras foram preparadas por mistura de quantidades estequiométricas de 10ScSZ e MnO_2 em forma de pó em almofariz de ágata. O pó resultante foi compactado uniaxialmente em matriz metálica de 10 mm de diâmetro e depois isostaticamente sob uma pressão de aproximadamente 138 MPa.

A fim de investigar a transição de fase cúbica-romboédrica, os compactos foram sinterizados a 1500 °C/4 h, com taxas de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min.

Foram feitas medidas de difração de raios X em amostras de ZrO_2 :10 mol% Sc_2O_3 com e sem adição de óxido de manganês, obtidas por mistura a seco, após o tratamento térmico, em difratômetro de raios X Bruker-AXS D8 Advance, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540600 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A identificação das fases nas amostras foi feita por comparação dos máximos de difração obtidos nos experimentos com os arquivos ICDD (International Center for Diffraction Data).

A análise dilatométrica de compactos cilíndricos obtidos dos pós preparados por meio de reação em estado sólido foi feita em dilatômetro Anter 1161. As medidas foram feitas com taxa de aquecimento de 10 °C/min entre 25 °C e 1500 °C, ao ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de $10\text{ScSZ} + x \text{ mol\% MnO}_2$ ($x = 1, x = 2,0$ e $x = 2,5$) estão todos na estrutura cúbica, assim como o 10ScSZ sem a adição de MnO_2 , conforme reportado ⁽⁶⁾. No entanto, a composição 10ScSZ pura geralmente se transforma para a fase romboédrica após a sinterização em temperaturas acima de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Portanto os compactos de $10\text{ScSZ} + x \text{ mol\% MnO}_2$ foram sinterizados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ para examinar o efeito do teor de MnO_2 na estrutura cristalina. Como mostrado pelo padrão de difração de raios X na Fig. 1, a estrutura cúbica é mantida em $10\text{ScSZ} + x \text{ mol\% MnO}_2$ quando $x = 2,0$, indicando que a adição de uma quantidade adequada de MnO_2 pode inibir a transição de fase cúbica-romboédrica.

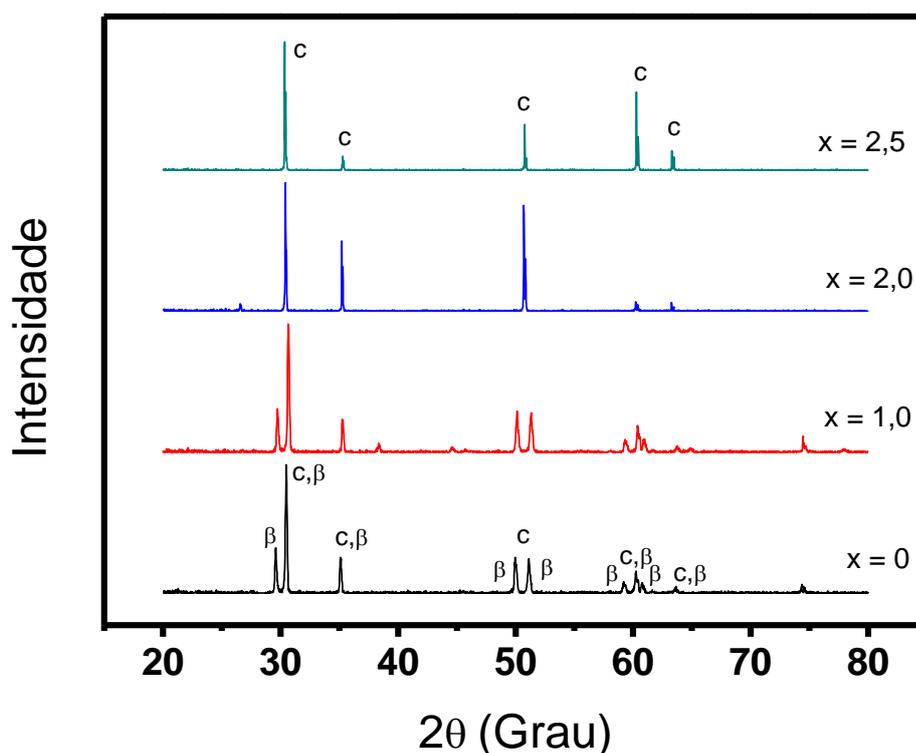


Figura 1 - Difratoogramas de raios X de 10ScSZ com adição de vários teores de MnO_2 , sinterizados a $1500 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$, onde β representa a fase romboédrica e c a fase cúbica.

A Figura 2 mostra a retração linear, obtida por dilatometria, em função da temperatura das amostras (ZrO_2 :10 mol% Sc_2O_3) + x mol% MnO_2 , para x = 0, 1,5 e 2,5.

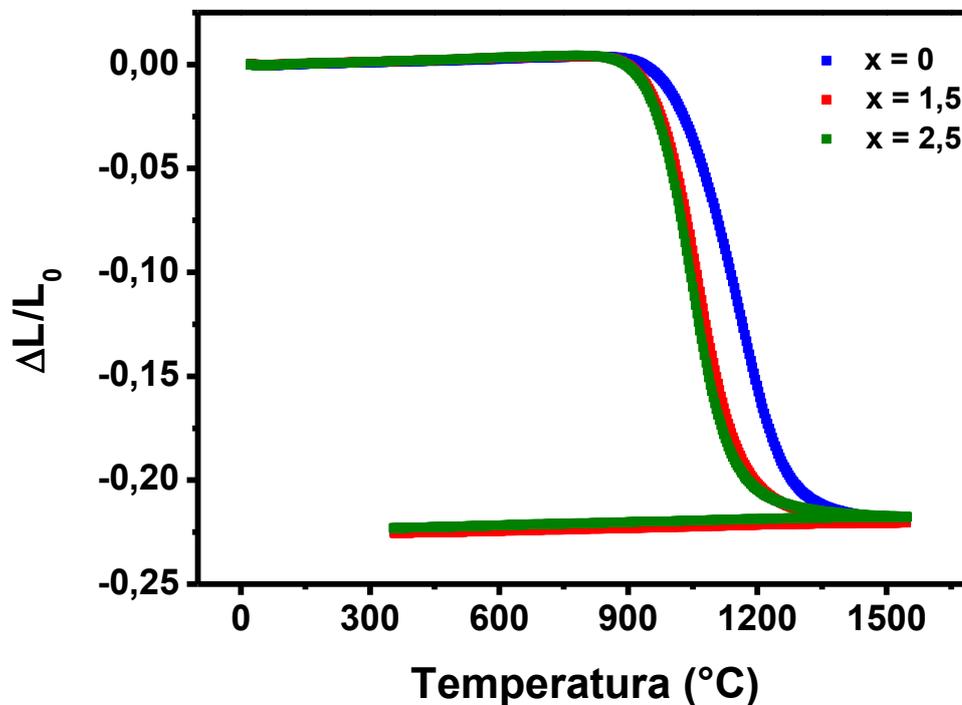


Figura 2 – Curvas de retração de (ZrO_2 :10 mol% Sc_2O_3) + x mol% MnO_2 (x = 0, 1,5 e 2,5).

O início da densificação para todas as amostras é em aproximadamente 900 °C. As amostras apresentaram retração máxima em aproximadamente 1400 °C. A retração total das amostras é de 22%.

As figuras abaixo apresentam os diagramas de impedância das amostras 10 ScSZ + x mol% MnO_2 sinterizadas a 1500 °C /4 h e medidas a 500 °C.

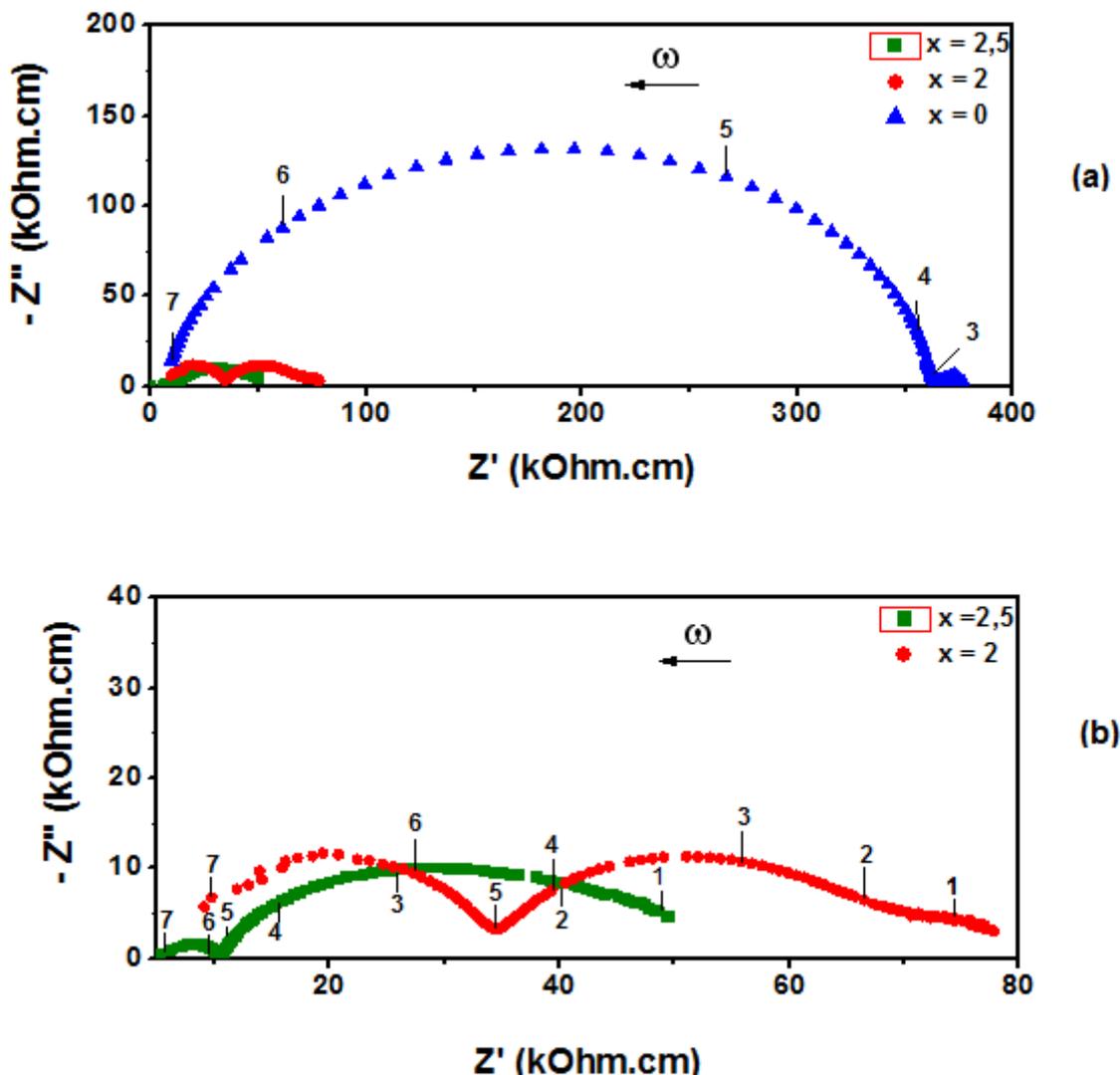


Figura 3 - Diagramas de impedância de $(\text{ZrO}_2: 10 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3) + x \text{ mol\% MnO}_2$ medidas a 500 °C. O gráfico em (b) é a ampliação para a região $Z' < 80 \text{ kOhm.cm}$.

Os diagramas são compostos por dois semicírculos: um a altas frequências devido à contribuição intragranular (grãos) e outro a baixas frequências devido à contribuição intergranular (contornos de grão). As componentes intergranular e intragranular diminuem com o aumento do teor de manganês. Para as mostras sem adição de óxido de manganês é identificado apenas um semicírculo. A resistividade total é menor para os eletrólitos sólidos com adição de 2,5 mol% MnO_2 .

Na Figura 4 estão os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras de $10\text{ScSZ} + x \text{ mol\% MnO}_2$ sinterizadas a 1500 °C/4h. Os

valores da energia de ativação são 1,8 eV para a amostra sem adição de manganês e 1,4 eV para as amostras com adição de 2 e 2,5 mol% MnO₂.

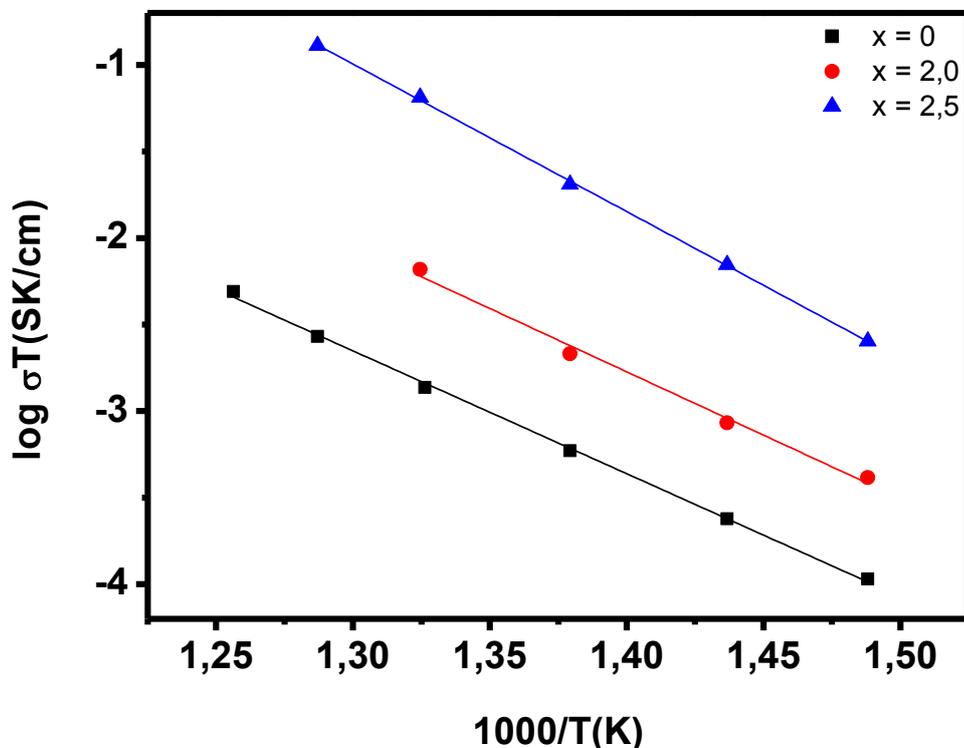


Figura 4 - Gráficos de Arrhenius da condutividade do grão de (ZrO₂: 10 mol% Sc₂O₃)+ x mol% MnO₂ obtidos após sinterização a 1500 °C/4 h.

Nas amostras com teores de 2,0 e 2,5 mol% MnO₂ a diferença na condutividade é relativamente pequena. Os valores obtidos para a energia de ativação nesse trabalho estão de acordo com os reportados⁽¹⁹⁾.

A condutividade elétrica da 10ScSZ com adição de 2 mol% MnO₂ sinterizada a 1500 °C/4 h, mostrada como função da temperatura na Figura 5, é menor se comparada aos eletrólitos 8YSZ e 10ScSZ reportados na literatura.

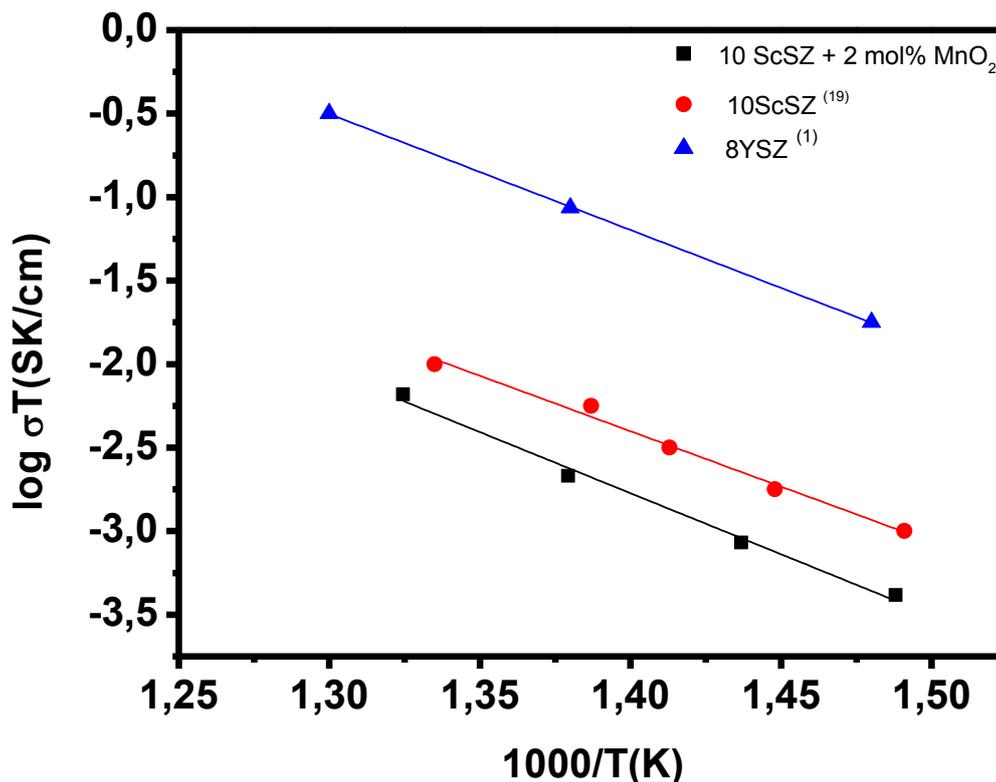


Figura 5 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade do grão.

CONCLUSÕES

Amostras de 10ScSZ com adição de vários teores de MnO₂ foram preparadas por meio de reação em estado sólido. A adição de 2,0 mol% de MnO₂ inibe a transição de fase cúbica-romboédrica. O aditivo MnO₂ contribui para diminuir a temperatura de retração máxima na sinterização de 10ScSZ, com início de densificação em aproximadamente 900 °C. A análise dilatométrica mostrou que a temperatura de retração linear máxima diminui com a adição de MnO₂ sem modificar o valor da retração final. As medidas de espectroscopia de impedância mostraram que os eletrólitos sólidos 10ScSZ com adição de 2,5 mol% de MnO₂ apresentam os menores valores de resistividade elétrica a 500 °C.

REFERÊNCIAS

- (1) V. V. Lakshmi, R. Bauri, A. S. Gandhi, S. Paul, *Int. J. Hydro Energy* 36 (2011) 14936.
- (2) G. C. C. Costa, R. Muccillo, *J. Alloys Compd.* 503 (2010) 474.
- (3) M. R. Thornber, D. J. M. Bevan, E. Summerville, *J. Solid State Chem.* 1 (1970) 545.
- (4) R. Ruth, H. J. Garret, R. F. Domagala, V. A. Patel, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 399.
- (5) S. P. S. Badwal, J. Drennan, *Solid State Ionics* 53 – 56 (1992) 769.
- (6) S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, R. Rajendran, J. Drennan, *Solid State Ionics* 109 (1998) 167.
- (7) M. J. Bannister, P. F. Skilton, *J. Mater. Sci. Lett.* 2 (1983) 561.
- (8) C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnoller, *Solid State Ionics* 176 (2005) 262.
- (9) Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2579.
- (10) T. Ishii, T. Iwata, Y. Tajima, A. Yamaji, *Solid State Ionics* 57 (1992) 153.
- (11) Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* 72 (1994) 271.
- (12) T.I. Politova, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* 168 (2004) 153.
- (13) M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1336.
- (14) M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, *Solid State Ionics* 158 (2003) 215.
- (15) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics* 53–56 (1992) 418.
- (16) J.H. Kim, G.M. Choi, *Solid State Ionics* 130 (2000) 157.
- (17) S.H. Park, H.I. Yoo, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1485.
- (18) C.R. Foschini, D.P.F. Souza, P.I.P. Filho, J.A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1143.
- (19) S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. Milosevic, *Solid State Ionics* 136 – 137 (2000) 94 – 97.

EFFECT OF THE ADDITION OF MANGANESE DIOXIDE IN SCANDIA STABILIZED ZIRCONIA

ABSTRACT

Zirconia stabilized with 8 – 12 mol% scandia is a promising solid electrolyte for applications in electrochemical devices such as solid oxide fuel cell and oxygen sensors because it has the highest value of ionic conductivity among zirconia-based oxides. However, there is a decrease in ionic conductivity associated with the cubic-rhombohedral phase transition, which can be inhibited by the addition of other oxides. In this work, samples of zirconia stabilized with 10 mol% scandia and sintered at 1500 °C for 4 hours after addition of various amounts of MnO₂ (1, 2 and 2.5 mol%) were prepared. The effects of the addition of manganese dioxide in crystalline structure and sintering were analyzed by X-ray diffraction and dilatometry. The electrical behavior was studied by impedance spectroscopy in the frequency range 5 Hz – 13 MHz from 300 to 500 °C. The results show that the addition of 2.0 mol% of manganese dioxide leads to the formation of single cubic phase, to the reduction of the maximum shrinkage temperature and to an increase in the value of the total ionic conductivity.

(CNEN, FAPESP, CNPq)

Keywords: zirconia-scandia, manganese dioxide, impedance spectroscopy.