



CORRELAÇÃO ENTRE TENACIDADE À FRATURA E CONDUTIVIDADE IÔNICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE ZIRCÔNIA E ALUMINA

R. H. L. Garcia, V. Ussui; E. N. S. Muccillo, D. R. R. Lazar

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo - SP

rlgarcia@ipen.br

RESUMO

Cerâmicas à base de zircônia estabilizada na fase cúbica possuem propriedades elétricas adequadas para a aplicação como eletrólito em células a combustível do tipo óxido sólido. Entretanto, esse material possui baixa tenacidade à fratura, o que dificulta a sua aplicação na forma de camada delgada, condição esta que eleva a eficiência do sistema. Visando-se melhorar as propriedades mecânicas do eletrólito, correlacionou-se, no presente trabalho, a tenacidade à fratura e condutividade iônica de cerâmicas de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria contendo 0 a 20% em massa de alumina. Os pós cerâmicos foram obtidos pela rota de co-precipitação e os compactos sinterizados foram caracterizados por DRX, MEV, medidas de densidade, impressão Vickers e espectroscopia de impedância. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que a adição de até 5% em massa de alumina contribui para o aumento da condutividade total e eleva a tenacidade do compósito.

Palavras-chave: Co-precipitação, SOFC, compósito, alumina, zircônia, tenacidade à fratura, condutividade iônica.



INTRODUÇÃO

Células a combustível (CaC), são dispositivos que produzem energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica do combustível com o oxigênio. Dessa maneira, a energia pode ser produzida sem a emissão de gases tóxicos, de forma silenciosa, a partir de combustíveis renováveis, como hidrogênio ou etanol. Possuem eficiência teórica significativamente maior que os motores a combustão. No entanto, para que sejam viáveis para a maioria das aplicações comerciais, esses dispositivos ainda precisam atingir maturidade tecnológica suficiente, para superar limitações como custo e confiabilidade, frente aos sistemas atualmente empregados ⁽¹⁾.

Dentre os diversos tipos de células a combustível, destaca-se a de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell). Esta possui como características principais a maior eficiência teórica na conversão da energia química para elétrica, elevada temperatura de operação (superior a 700°C), construção exclusivamente com materiais sólidos e flexibilidade de combustível. Nesse dispositivo, o eletrólito funciona como condutor dos íons oxigênio, que são gerados no catodo e caminham para o anodo. Assim, o desempenho da célula depende diretamente da capacidade do eletrólito conduzir esses íons, característica esta maximizada em elevadas temperaturas de operação e utilização de eletrólito de espessura reduzida. Além disso, o material empregado deve ser estável quimicamente em elevadas temperaturas, em atmosferas oxidantes e redutoras, e ter coeficiente de expansão térmica compatível com os outros componentes da célula ⁽²⁾.

Considerando-se tais restrições, as cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria na fase cúbica (CSZ – Cubic Stabilized Zirconia) têm sido os materiais mais estudados para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível do tipo SOFC. No entanto, cerâmicas desse tipo apresentam acentuada fragilidade, o que compromete sua aplicação na forma de camada delgada, o que poderia elevar a eficiência da célula. Nesse sentido, estudos apresentados na literatura têm sugerido a adição de alumina na matriz de zircônia, a fim de melhorar algumas propriedades mecânicas tais como tenacidade à fratura e dureza ⁽³⁾.

A concentração na qual a alumina apresenta melhor compromisso entre propriedades mecânicas e elétricas é, todavia, função das rotas de síntese e processamento cerâmico adotado, sendo ainda um parâmetro controverso.



Adicionalmente, os mecanismos de condutividade iônica do compósito ainda não foram totalmente elucidados ⁽⁴⁾.

Frente a essas considerações, neste trabalho procurou-se estudar a síntese de compósitos com diferentes estequiometrias de de zircônia-alumina, pela rota de co-precipitação, e caracterizar as cerâmicas, visando atingir propriedades ótimas para a aplicação desse material em uma célula a combustível do tipo óxido sólido.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A preparação dos pós contendo 1 a 20% em massa de alumina, em matriz de zircônia estabilizada com 9 mol % de ítria, foi realizada a partir das seguintes soluções: (a) oxiclreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio, com pureza 99,5% em massa de ZrO_2 , (IPEN, Brasil); (b) cloreto de ítrio, preparado pela dissolução do respectivo óxido de pureza 99,9% em massa (Aldrich, EUA), (c) cloreto de alumínio hexaidratado, preparado pela dissolução do reagente de pureza 99% em massa (Synth, Brasil). Os demais reagentes, hidróxido de amônio, etanol e n-butanol são de grau analítico.

Para a síntese dos pós, utilizou-se a rota de co-precipitação, descrita em trabalhos anteriores ⁽⁵⁾, com temperatura de calcinação de 800°C por uma hora. Os pós foram compactados e sinterizados a 1500 e 1620°C. Para a identificação dos compactos foi adotada a seguinte codificação: xACZ, onde “x” representa a porcentagem de alumina, em massa, na matriz de 9Y-CSZ obtida experimentalmente. Como referência, foi preparada uma cerâmica proveniente de pó comercial de 8YSZ (Tosoh, Japão), denominada CCZ neste trabalho.

As técnicas de caracterização dos pós incluíram: determinação da área superficial específica pela técnica de adsorção gasosa - BET (QuantaChrome, modelo Nova 1000), microscopia eletrônica de varredura (PHILLIPS XL30), microscopia eletrônica de transmissão (MET) (JEOL 200-C) e difração de raios-X (RIGAKU Multiflex) utilizando-se radiação de $Cu-K\alpha$, na potência de 40kW e 20mA.

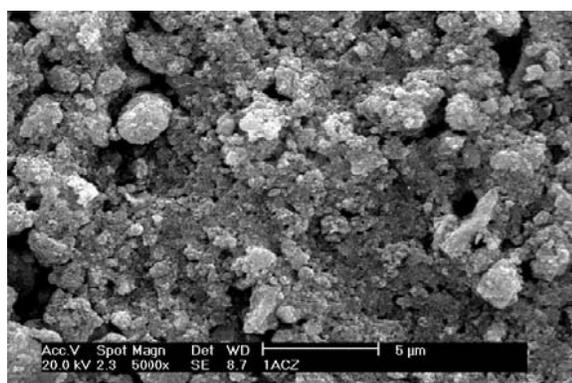
Por sua vez, as amostras sinterizadas foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, baseadas no princípio de Archimedes, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X com refinamento de Rietveld (com 0,5 segundos por



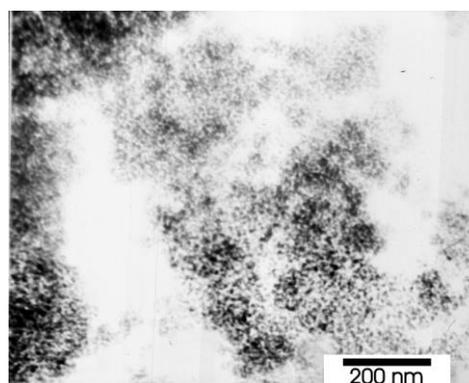
passo), impressão Vickers (durômetro VMT-7 e MMT-3, Buehler) e espectroscopia de impedância (analisador HP4192) realizadas em atmosfera de ar, entre 200 e 550°C e faixa de frequência de 5HZ a 13 MHz, em amostras previamente recobertas com pasta de prata (Cerdec PO2008), seguidas de cura a 400°C. Para revelação os contornos de grão, as amostras foram aquecidas por cerca de 30 min. a 50°C abaixo da temperatura de sinterização, mantidas nessa temperatura por 15 min., e rapidamente resfriadas ao ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós da série ACZ são semelhantes quanto ao estado de aglomeração das partículas, como representado na micrografia exibida na figura 1a, correspondente à amostra 1ACZ. Na figura 1b, que exibe uma microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20ACZ, pode-se observar o tamanho nanométrico das partículas.



(a)



(b)

Figura 1 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (a) e transmissão (b), dos pós cerâmicos 1ACZ (a) e 20ACZ (b).

Observando-se, na figura 2, difratogramas de raios-X obtidos para pós cerâmicos CCZ, e relativos à série ACZ, verifica-se a diminuição expressiva da cristalinidade da zircônia com a elevação da concentração de alumina no compósito, apesar da mesma temperatura de calcinação (800°C). Assim, espera-se que seja necessário um tratamento térmico mais energético do que empregado normalmente nas cerâmicas monofásicas, para se atingir resultados equivalentes de densidade e cristalinidade.

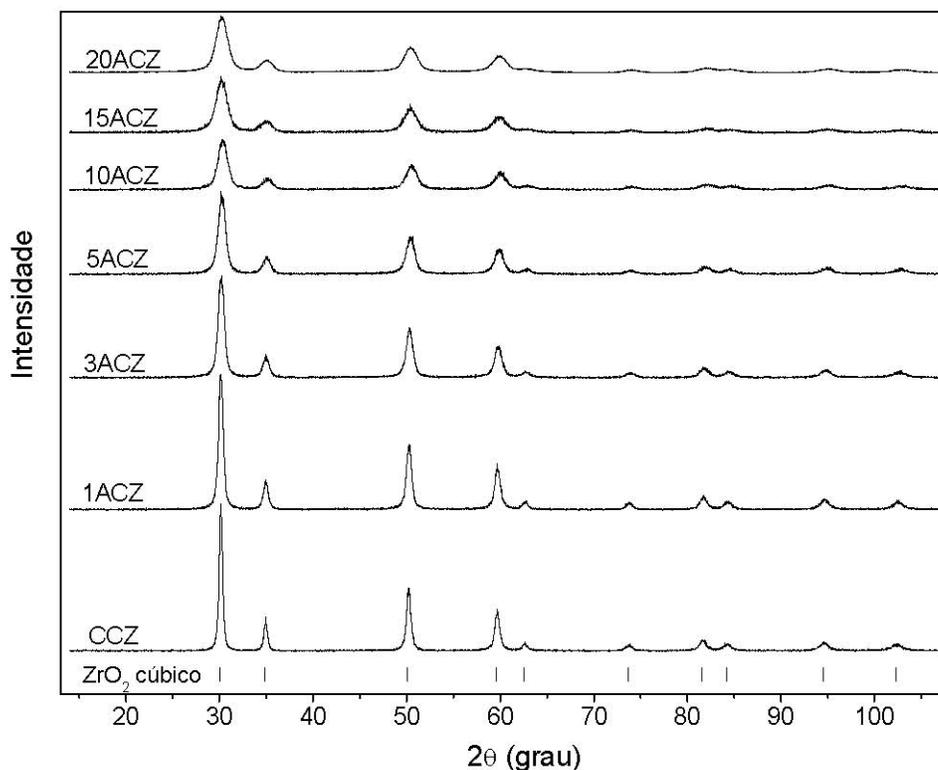


Figura 2 Difratogramas de raios-X dos pós à base de zircônia, conforme nomenclatura adotada.

A partir dos resultados de análise de área superficial específica pode-se notar a significativa influência da alumina na elevação deste parâmetro (figura 3). Considerando que a presença dos íons Al³⁺ inibe a cristalização da zircônia (figura 2), e que o processo de cristalização de um pó normalmente reduz a área superficial específica do material, a elevação da concentração de alumina tende a aumentar a área superficial específica do compósito. Vale ressaltar que os valores elevados obtidos, para todos os compósitos sintetizados, (superiores a 40m²/g), representam uma boa reatividade dos pós.

Os valores de densidade, relativa à teórica, das cerâmicas à base de zircônia estão representadas na figura 4. A fim de se definir a melhor condição de densificação para cada composição, os pós cerâmicos relativos às amostras 1ACZ, 3ACZ e 5ACZ foram sinterizados em duas temperaturas distintas, 1500 e 1620°C. Essas condições foram selecionadas com base no fato de que as cerâmicas de zircônia estabilizada, provenientes de pós sintetizados por co-precipitação, podem ser densificadas a 1500°C ⁽⁶⁾, enquanto as referentes ao compósito de zircônia com 20% em massa de



alumina requerem temperaturas mais elevadas ⁽⁵⁾. Desse modo, para as cerâmicas que foram sinterizadas em duas temperaturas (1ACZ, 3ACZ e 5ACZ), somente as que atingiram maior densidade foram submetidas às demais caracterizações.

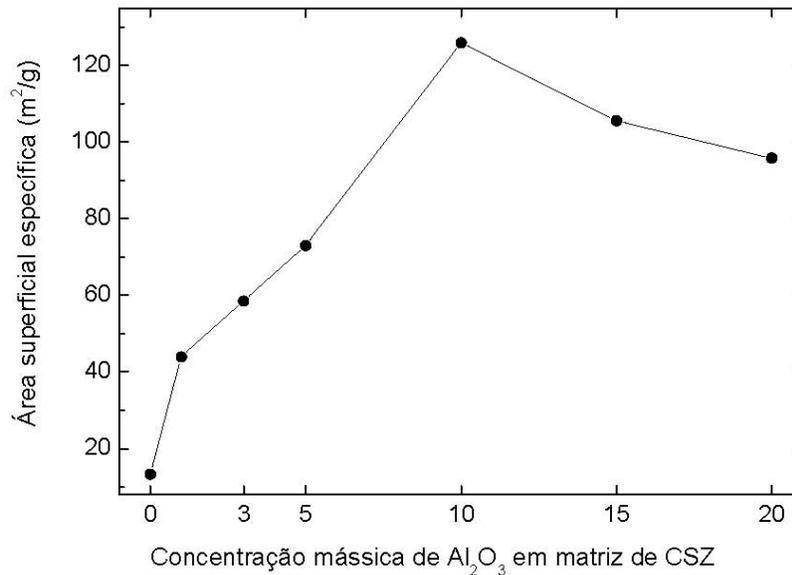


Figura 3 Área superficial específica do pó de zircônia estabilizada, de procedência comercial, e de pós obtidos experimentalmente, contendo 1 a 40 % de alumina em matriz de zircônia estabilizada.

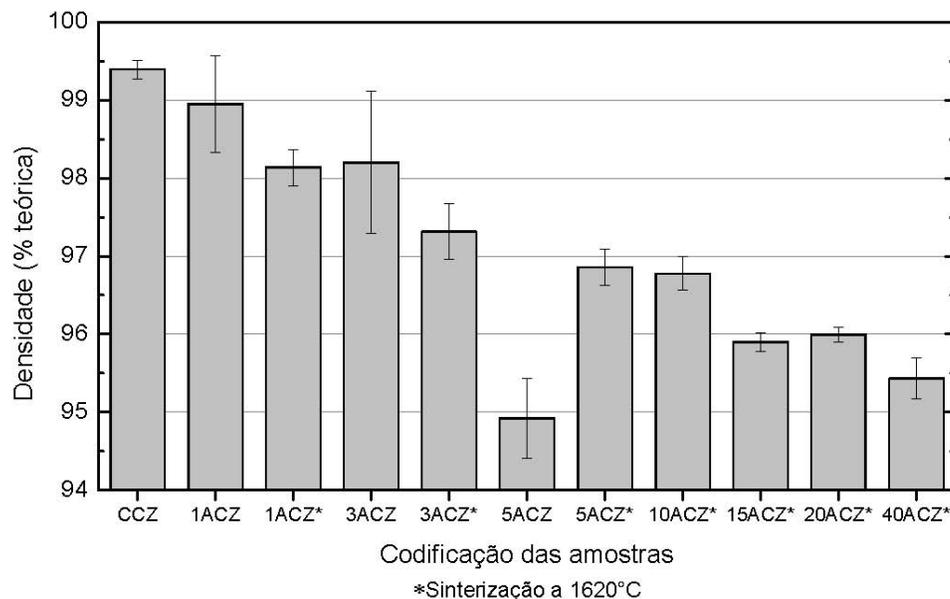


Figura 4 Densidade, relativa à teórica, dos compactos CCZ e da série ACZ, sinterizados a 1500 e 1620°C (*).



A figura 5 exhibe micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura referente às superfícies, polidas e atacadas termicamente, das amostras cerâmicas CCZ (a) e 20ACZ (b). É notável o efeito da alumina na redução do tamanho dos grãos da zircônia, apesar da maior temperatura de sinterização da amostra 20ACZ. Verifica-se a presença dos grãos de alumina (mais escuros), menores, intra e intergranulares em relação aos de zircônia.

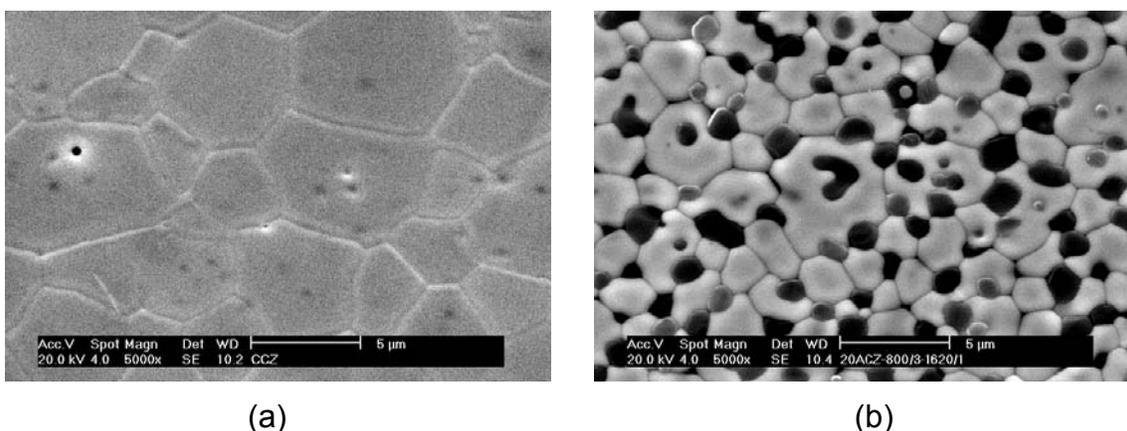


Figura 5 Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de superfície polida e atacada termicamente, das amostras cerâmicas CCZ (a) e 1ACZ (b).

Observando-se a figura 6, que exhibe os difratogramas de raios-X das composições estudadas, nota-se a evolução do aumento de concentração de alumina no compósito em detrimento da diminuição dos picos referentes à zircônia. A partir do refinamento dos dados desses difratogramas, pela técnica de Rietveld, foram determinadas as concentrações mássicas das fases no compósito. As concentrações de alumina- α encontradas foram, respectivamente: 0,5, 3,0, 5,8, 11,5, 18,1 e 20,5% (em massa), em matriz de zircônia cúbica. Os resultados referentes à dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas são apresentados na figura 7. Verifica-se a elevação da dureza com o aumento de concentração de alumina, para todos os compósitos. No entanto, a cerâmica CCZ apresenta maior dureza que as amostras 1ACZ e 3ACZ, fato provavelmente devido à melhor densificação (99,5% da teórica) e, principalmente, menor concentração de ítria no pó precursor (8 mol %, ao invés de 9 mol % adotada nas composições sintetizadas), o que permite estabilizar uma pequena concentração dos

grãos de zircônia na fase tetragonal, possibilitando uma pequena elevação na dureza do material. Em relação à tenacidade a fratura, a adição de alumina, provocou aumento da tenacidade a valores superiores ao da Y-CSZ (que se situa, aproximadamente, entre 1,3 a $2,05 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) (7),(8).

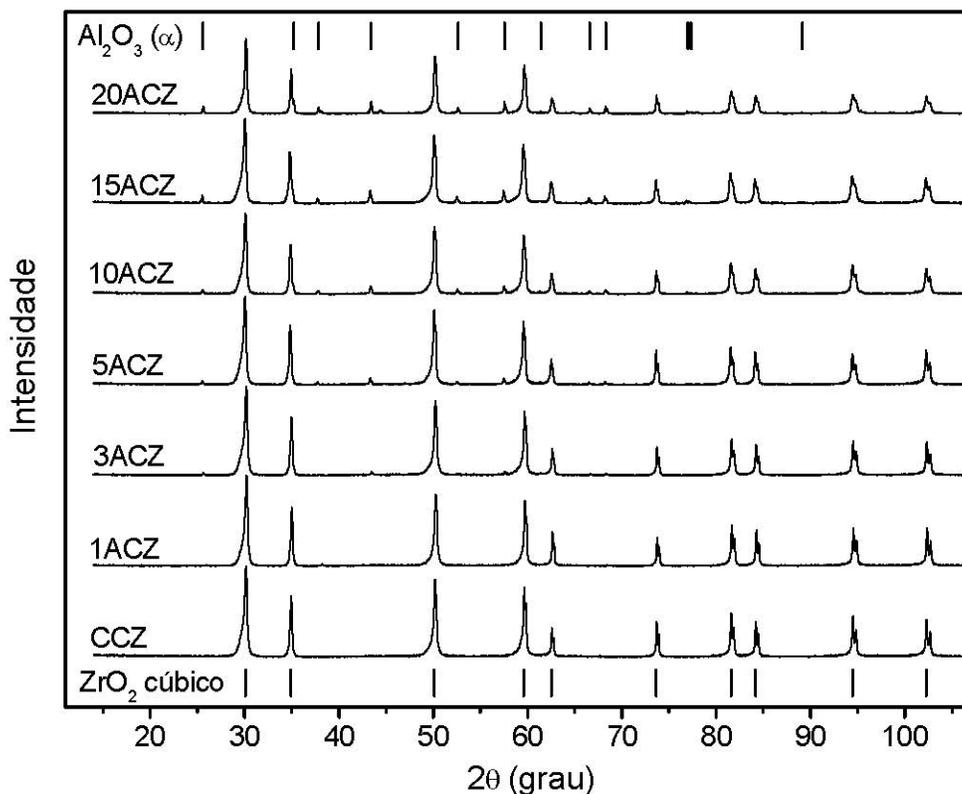


Figura 6 Difratogramas das cerâmicas de zircônia-alumina, conforme nomenclatura adotada.

Nas figuras 8 e 9 são exibidos gráficos relacionados à condutividade iônica dos compósitos. A contribuição relativa ao grão e o contorno de grão pode ser verificado na figura 8. A expressiva melhora na condutividade iônica dos contornos de grão pode ser creditada ao efeito “scavenger”, associado à mudanças na microestrutura (4),(9). No gráfico de Arrhenius (fig. 9) foi incluída a composição 0ACZ, referente à cerâmica de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, proveniente da mesma rota adotada no trabalho, isenta de alumina, com dados extraídos de trabalhos anteriores realizados pelo grupo. No intervalo de temperatura analisado, verifica-se o melhor desempenho da



composição 1ACZ, seguido da CCZ. No entanto, ao se analisar a inclinação das retas de ajuste linear dos dados, pode-se inferir que, em temperaturas superiores, a condutividade iônica da amostra CCZ deve ser inferior à alcançada pelas demais composições. Assim, verifica-se a expressiva melhora, na condutividade iônica, em função da adição de alumina nas cerâmicas obtidas pela rota adotada no presente trabalho.

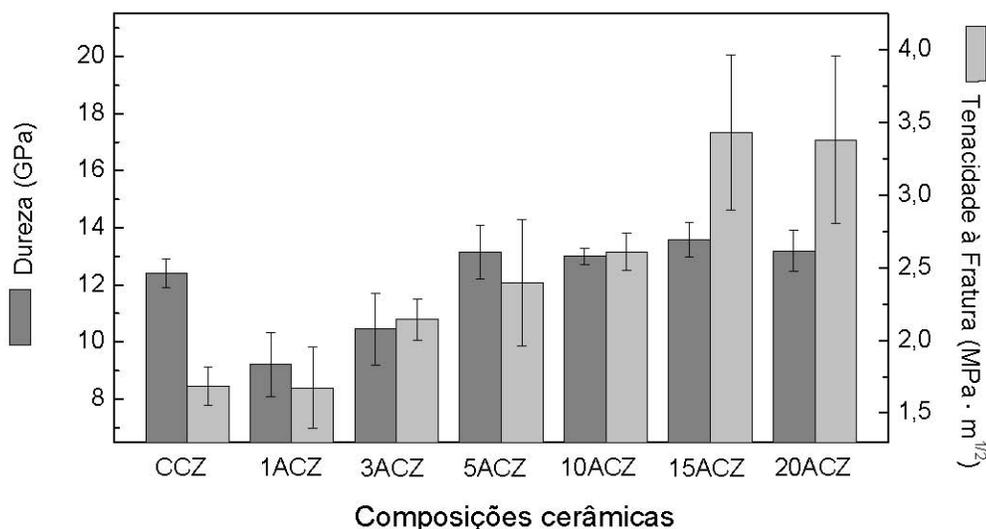


Figura 7 Dureza e tenacidade à fratura das cerâmicas de zircônia-alumina, conforme nomenclatura adotada.

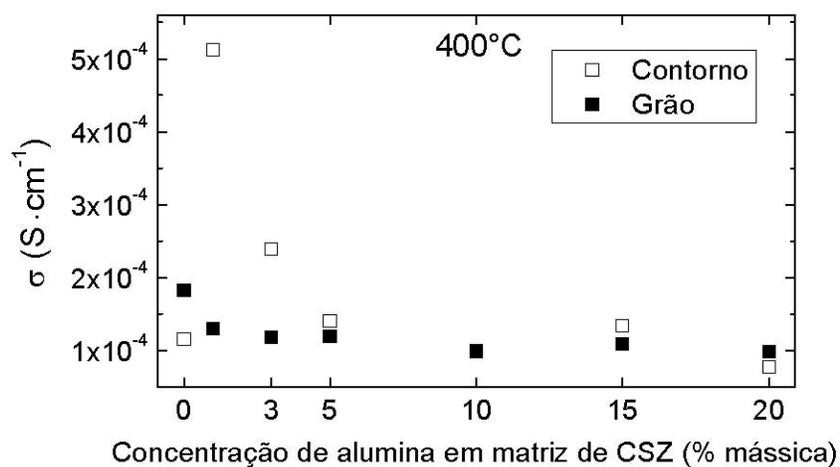


Figura 8 Condutividade iônica a 400°C das cerâmicas de zircônia-alumina, conforme nomenclatura adotada.

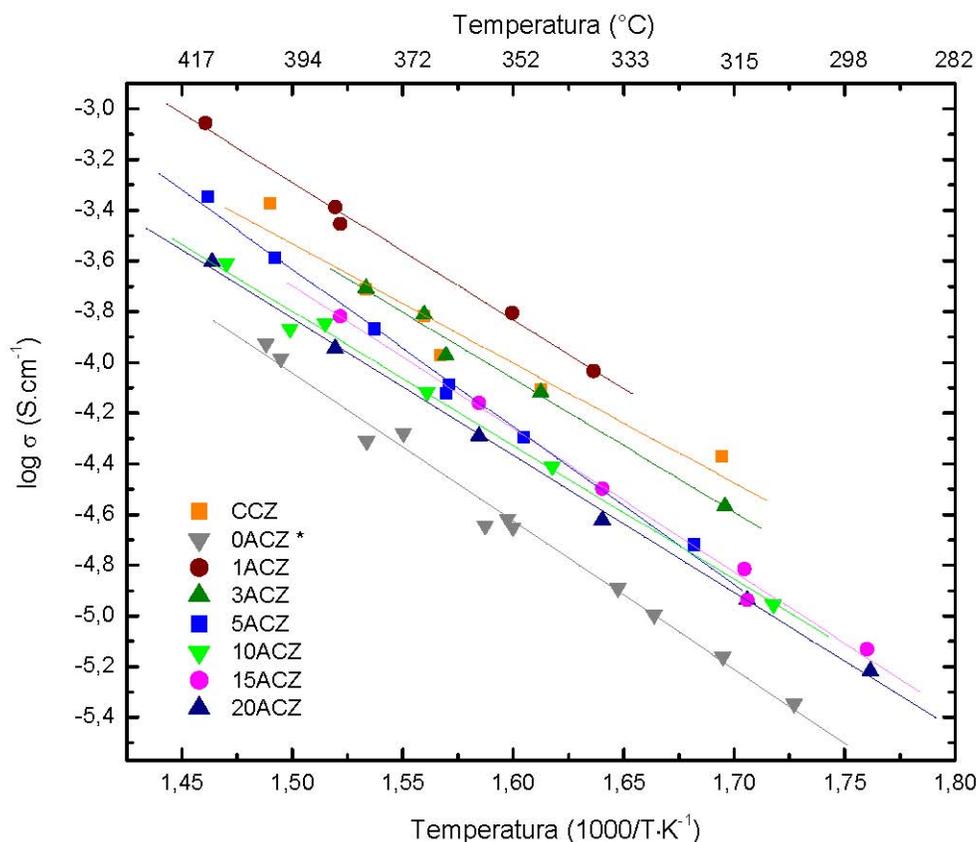


Figura 9 Gráfico de Arrhenius relacionando a condutividade total das cerâmicas de zircônia cúbica, segundo nomenclatura adotada (* - adaptado da referência 6).

CONCLUSÕES

A rota de síntese dos pós adotada mostrou-se eficiente para a obtenção de pós altamente reativos de zircônia-alumina. A adição de alumina promove a elevação da área superficial específica e redução da cristalinidade dos pós calcinados. Por sua vez, as cerâmicas estudadas apresentaram boa densificação (acima de 95% da densidade teórica), microestrutura homogênea e boa cristalinidade. Entretanto, a adição de alumina reduziu o valor de densidade relativa das cerâmicas, o que sugere a necessidade de tratamentos térmicos mais energéticos, para a elevação desse parâmetro.

A partir dos resultados de caracterização mecânica, sugere-se que a presença de alumina promove elevação da dureza e tenacidade à fratura do composto, de maneira diretamente proporcional à quantidade de alumina adicionada. Concluiu-se, a partir dos resultados de condutividade iônica, que a adição de alumina em matriz de Y-CSZ tem



efeito deletério para o grão, provavelmente devido à fração de alumina solubilizada na zircônia. Entretanto, a presença dessa segunda fase é favorável à condutividade dos contornos de grão. Em relação à condutividade total, verificou-se que a adição de até 5 % de alumina é favorável ao desempenho desse material como eletrólito sólido.

Assim, o presente trabalho mostra que o compósito estudado é um material adequado para aplicação em células a combustível de óxido sólido, na forma de camadas delgadas, com maximização das propriedades elétricas e mecânicas, em relação à 9Y-CSZ, comumente utilizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . LI, X. Principles of fuel cells. New York, N.Y.: Taylor & Francis, 2006.
- 2 . MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. J. Am. Ceram. Soc, v.76, n.3, p.563-88, 1993.
- 3 . CHOI, S. R.; BANSAL, N. P. Mechanical behavior of zirconia/alumina composites. Ceram. Int., v. 31, p. 39-46, 2005.
- 4 . GUO, X. Roles of Alumina in Zirconia for Funcional Applications. J. Am. Ceram. Soc., v.86, p.1867-1873, 2003.
- 5 . GARCIA, R.H.L.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A.; LAZAR, D.R.R. Compósito 9YSZ-Al₂O₃: correlação entre síntese, processamento e microestrutura. In: 49^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro - SP, 2005.
- 6 . LAZAR, D.R.R. Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 7 . OE, K.; KIKKAWA, K.; KISHIMOTO, A.; NAKAMURA, Y.; YANAGIDA, H. Toughening of ionic conductive zirconia ceramics utilizing a non-linear effect. Solid State Ionics, v.91, p.131-136, 1996.
- 8 . KWON, N., KIM, G., SONG, H.S., LEE, H. Synthesis and properties of cubic zirconia-alumina composite by mechanical alloying. Mater. Sci. Eng., v.A299, p.185-194, 2001.
- 9 . BUTLER, E.P.; DRENNAN, J. Microstructural Analysis of Sintered High-Conductivity Zirconia with Al₂O₃ Additions. J. Am. Ceram. Soc., v.65, n.10, p.474-478, 1982.



CORRELATION BETWEEN FRACTURE TOUGHNESS AND IONIC CONDUCTIVITY OF ALUMINA ZIRCONIA ELECTROLYTES

ABSTRACT

Yttria-stabilized cubic zirconia ceramics have good properties to be used as an electrolyte for solid oxide fuel cells. However, its low fracture toughness difficult its application as a thin layer, what could lead to an improvement of cell efficiency. In order to improve the mechanical properties of the electrolyte, this work shows the relationship between the fracture toughness and ionic conductivity of composites containing up to 20 wt % of alumina, in a 9 mol % yttria-stabilized zirconia (9Y-CSZ) matrix. The ceramic powders were obtained by the coprecipitation route, and the sintered compacts were characterized by XRD, SEM, density measurements, Vickers indentation and impedance spectroscopy. The results show that the addition up to 5 wt % of alumina contributes to the improvement of fracture toughness and ionic conductivity of the composite.

Keywords: coprecipitation, SOFC, composite, alumina, zirconia, fracture toughness, ionic conductivity.