

SÍNTESE, MICROESTRUTURA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO COMPÓSITO $ZrO_2 : Y_2O_3/Al_2O_3$

R. H. L. Garcia; V. Ussui; N. B. de Lima; E. N. S. Muccillo; D. R. R. Lazar
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 - São Paulo - SP - Brasil
rlgarcia@ipen.br

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - São Paulo - SP

RESUMO

A zircônia estabilizada na fase cúbica (Cubic Stabilized Zirconia - CSZ) é o material mais estudado para aplicação como eletrólito em células a combustível do tipo óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC). No entanto, a CSZ apresenta reduzida tenacidade à fratura, o que pode levar à formação de trincas e comprometimento do rendimento da célula. Para contornar esse problema, pode ser adicionada alumina à matriz, melhorando propriedades mecânicas, e influenciando propriedades elétricas. Este trabalho tem como objetivo a correlação entre o teor de alumina na condutividade iônica desse material. Para esta finalidade, compósitos de alumina em matriz de 9Y-CSZ foram preparados pela rota de co-precipitação. As técnicas de caracterização incluíram MEV, DRX e espectroscopia de impedância. Com os resultados, verificou-se boa dispersão de alumina- α no interior e nos contornos dos grãos de zircônia cúbica, acompanhada de ótima densificação. A elevação da concentração de alumina promove alterações significativas na condutividade iônica do compósito cerâmico.

Palavras-chave: zircônia, alumina, co-precipitação, microestrutura, espectroscopia de impedância

INTRODUÇÃO

Células a combustível do tipo óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC), são dispositivos que geram eletricidade pela reação eletroquímica de oxidação de um combustível. Têm como características principais o maior índice de eficiência teórica

no que diz respeito à conversão energética química / elétrica, baixos níveis de ruído e emissão de poluentes, e possibilidade de emprego de diversos combustíveis, porém ainda possuem elevado preço para a maioria das aplicações ¹.

Em uma célula a combustível do tipo óxido sólido, a reação ocorre a temperaturas elevadas (700 a 1000°C), restringindo a seleção dos materiais empregados. O funcionamento consiste, basicamente, na dissociação dos átomos do gás oxigênio no catodo, transporte dos íons pelo eletrólito, dissociação dos átomos de hidrogênio do combustível no anodo e recombinação dos íons oxigênio e hidrogênio no anodo. Nessa reação, os elétrons resultantes da dissociação do combustível no anodo percorrem, até o catodo, um caminho externo à célula, aonde é aproveitado seu potencial elétrico. Os produtos obtidos são: potencial elétrico, água e calor ¹.

Para a aplicação como eletrólito, o material mais estudado é a zircônia estabilizada na fase cúbica (*Cubic Stabilized Zirconia - CSZ*), por conta de características como boa condutividade iônica, estabilidade química em atmosferas redutoras e oxidantes e baixa condutividade eletrônica. Para maximizar o rendimento da célula, este eletrólito deve ser aplicado na forma de camada delgada, assim são reduzidas as perdas ôhmicas por polarização do eletrólito. No entanto, a CSZ apresenta reduzida tenacidade à fratura, o que pode levar à formação de trincas e comprometimento do rendimento da célula, pela combinação direta dos gases reagentes. Para contornar esse problema, pode ser adicionada alumina à matriz, o que melhora propriedades mecânicas da cerâmica como dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura ²⁻⁵. Nesse sentido, são necessários estudos para elucidar a correlação entre o teor de alumina e as características elétricas desse material, uma vez que os resultados dos diversos trabalhos publicados são controversos ⁶⁻¹⁰. É consenso, porém, que a rota de síntese das cerâmicas tem papel fundamental na definição da microestrutura e, conseqüentemente, das propriedades elétricas.

Dentre vários métodos químicos de obtenção dos precursores cerâmicos ¹¹, a rota de co-precipitação permite a obtenção de pós de alumina em matriz de zircônia estabilizada com excelentes características físicas e químicas, sem a necessidade de equipamentos ou procedimentos complexos e onerosos. Esse método consiste em preparar uma solução dos cloretos metálicos, com composição bem definida, e precipitar os metais na forma de hidróxidos, a partir da reação com uma base. Com

isso, os insumos são misturados em escala atômica, garantindo elevada homogeneidade, além de alta pureza e estequiometria bem definida ^{11, 12}. A otimização das condições de calcinação e sinterização dos produtos de síntese também é fundamental para a definição da microestrutura da cerâmica. Se por um lado, uma baixa temperatura de calcinação promove a obtenção de pós altamente reativos, a elevação da temperatura é necessária para a eliminação de resíduos orgânicos e formação dos óxidos.

A zircônia pode ser estabilizada nas fases tetragonal e cúbica em função da temperatura e concentração do dopante. Por sua vez, a alumina pode se apresentar na fase estável alfa (α) ou em diversas formas metaestáveis registradas na literatura, que provêm da decomposição térmica de sais ou hidróxidos de alumínio de diversas procedências, pela influência da presença de outros íons ^{13,14}. Os processos de cristalização dos óxidos de alumínio e de zircônio ocorrem em etapas distintas e são inibidos mutuamente quando se encontram em mistura ^{12,15-17}.

Com o objetivo de avaliar a influência da alumina na condutividade iônica dos compósitos à base de zircônia estabilizada na fase cúbica, neste trabalho foram preparados compósitos de 1 a 40% (em massa) de alumina em matriz de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria, a partir de pós sintetizados pela rota de co-precipitação de hidróxidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação dos compósitos de zircônia estabilizada com 9 mol% de ítria – x% alumina, com $1 \leq x \leq 40$ (% em massa) foi realizada a partir das seguintes soluções: oxicloreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio, com pureza 99,5% em massa de ZrO_2+HfO_2 , (IPEN, Brasil); cloreto de ítria, preparado pela dissolução do respectivo óxido de pureza 99,9% em massa (Aldrich, EUA), e cloreto de alumínio hexaidratado, preparado pela dissolução do reagente de pureza 99% em massa (Synth, Brasil). Os reagentes hidróxido de amônio, etanol e n-butanol são de grau analítico.

A rota adotada foi a co-precipitação de hidróxidos mistos, seguida de destilação azeotrópica. Em trabalhos anteriores foram otimizadas as condições de síntese e processamento do pó cerâmico ¹⁶, e sinterização ¹⁷. Tais etapas compreendem calcinação ao ar, a 800°C, moagem dos pós, conformação por prensagem uniaxial a 100 MPa e sinterização a 1500 e 1620°C, ambos por uma hora. Como referência, foi

preparada uma cerâmica proveniente de pó comercial de 8YSZ (Tosoh, Japão). Para a identificação dos compactos foi adotada a seguinte codificação: CCZ (cerâmica proveniente de pó comercial 8YSZ) e xACZ, aonde “x” representa a porcentagem de alumina, em massa, na matriz de 9Y-CSZ obtida experimentalmente.

As técnicas de caracterização dos pós incluíram: determinação da área superficial específica pela técnica de adsorção gasosa - BET (Micromeritics ASAP 2000), distribuição granulométrica dos aglomerados por difração a laser (Beckman-Coulter LS 13 320 acoplado ao módulo seco Tornado DPS), microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30), microscopia eletrônica de transmissão (JEOL 200-c) e difração de raios X (Rigaku Multiflex) utilizando-se radiação de Cu-K α .

Por sua vez, as amostras sinterizadas foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, baseadas no princípio de Arquimedes, microscopia eletrônica de varredura para observação das superfícies de fratura e difração de raios X para verificação das fases presentes nas cerâmicas. Utilizou-se o refinamento pelo método de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X para quantificação das fases das cerâmicas, sendo esta varredura realizada com 8 segundos por passo angular de 0,02°. A determinação da resistividade elétrica das amostras cerâmicas foi realizada por espectroscopia de impedância (analisador HP4192). As medidas foram realizadas ao 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figura 1) é possível notar o estado de aglomeração das partículas. Esse comportamento se apresentou semelhante para todos os pós analisados, com exceção do pó referente à amostra CCZ, de origem comercial, que se apresenta na forma de grânulos (figura 1c). A partir da figura 1d, que apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão, pode-se verificar a natureza nanométrica das partículas que constituem o pó.

Observando-se, na figura 2, os difratogramas de raios X obtidos para pós cerâmicos CCZ, e da série ACZ, verifica-se a diminuição expressiva da cristalinidade da zircônia com a elevação da concentração de alumina no composto, apesar da

mesma temperatura de calcinação (800°C). Assim, é necessário um tratamento térmico mais energético do que empregado normalmente nas cerâmicas constituídas unicamente por zircônia estabilizada, para se atingir resultado equivalente de grau de cristalinidade.

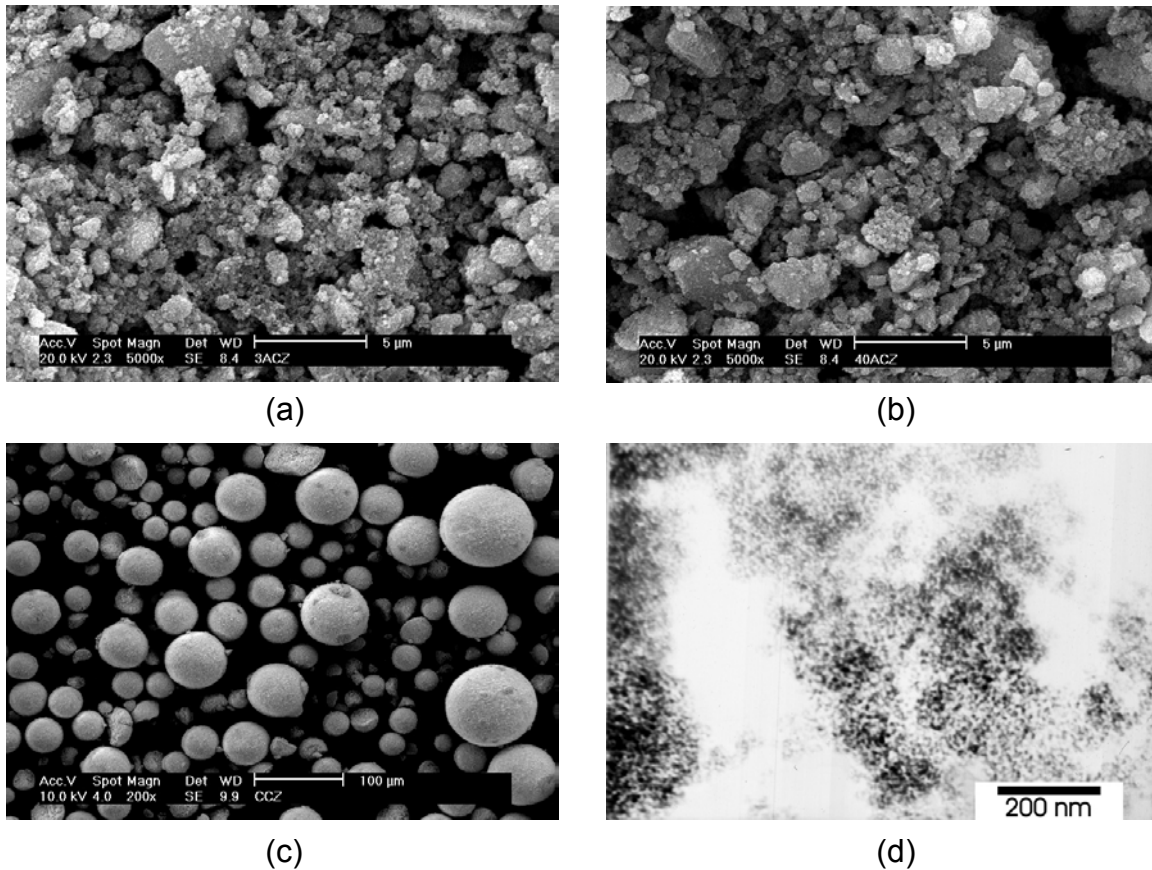


Figura 1: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (a, b, c) dos pós de zircônia-alumina: (a, b) sintetizados nesse trabalho, (c) 8YSZ comercial e (d) micrografia eletrônica de transmissão da amostra 20ACZ.

De acordo com os resultados de análise de área superficial específica da figura 3a pode-se notar a significativa influência da alumina na elevação deste parâmetro. Como o processo de cristalização tende a reduzir a área superficial específica de pós pelo fechamento de microporos, este resultado pode estar associado à inibição da cristalização da zircônia devido à presença dos íons Al^{3+} . Por sua vez, a redução do tamanho dos aglomerados, com o aumento da adição de alumina, verificada pela análise granulométrica dos pós (figura 3b), pode ser explicada pela presença de partículas de diferente composição, que diminui a ocorrência dos fenômenos de aglomeração típicos de pós de zircônia estabilizada obtidos por co-precipitação¹⁶. O

pó de zircônia comercial CSZ é formado por aglomerados maiores devido ao processamento de secagem por atomização. Vale ressaltar que os valores elevados obtidos, para todos os compósitos sintetizados (superiores a $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), representam uma boa reatividade dos pós.

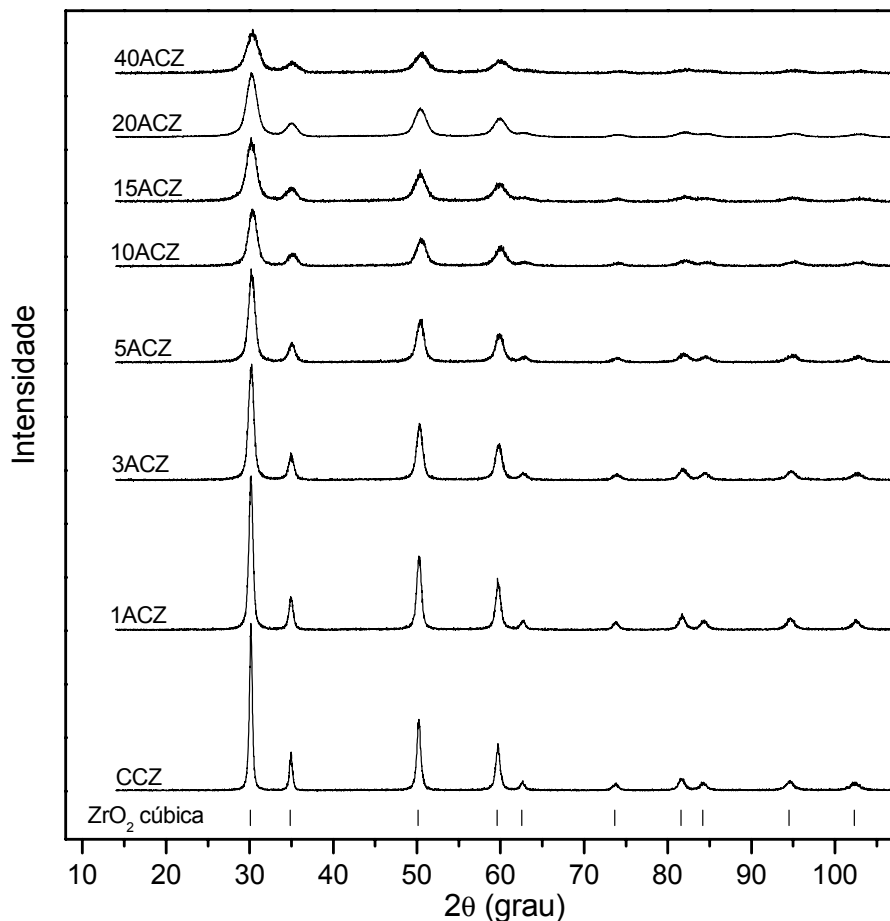


Figura 2: Difratogramas de raios X dos pós à base de zircônia, contendo de 0 a 40% de alumina (em massa).

Os valores de densidade relativa das cerâmicas à base de zircônia são apresentados na figura 4. A fim de definir a melhor condição de densificação para cada composição, os pós cerâmicos relativos às amostras 1ACZ, 3ACZ e 5ACZ foram sinterizados em duas temperaturas, 1500 e 1620°C. As amostras 1ACZ e 3ACZ obtiveram maior densidade sinterizadas na temperatura inferior, ao contrário da 5ACZ. Assim, as cerâmicas 1ACZ e 3ACZ sinterizadas a 1620°C e a 5ACZ sinterizada a 1500°C não foram submetidas às demais análises.

Na figura 5 são exibidas as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, referentes às superfícies de fratura dos compactos cerâmicos. Observa-se a baixa concentração de poros e a boa homogeneidade microestrutural,

sobretudo em relação à dispersão dos grãos de alumina. Observando-se a figura 6, que exibe os difratogramas de raios X das mesmas composições, nota-se o surgimento e a evolução dos picos referentes à alumina no compósito, em detrimento da diminuição dos picos referentes à zircônia. Verifica-se excelente a cristalinidade dessas amostras.

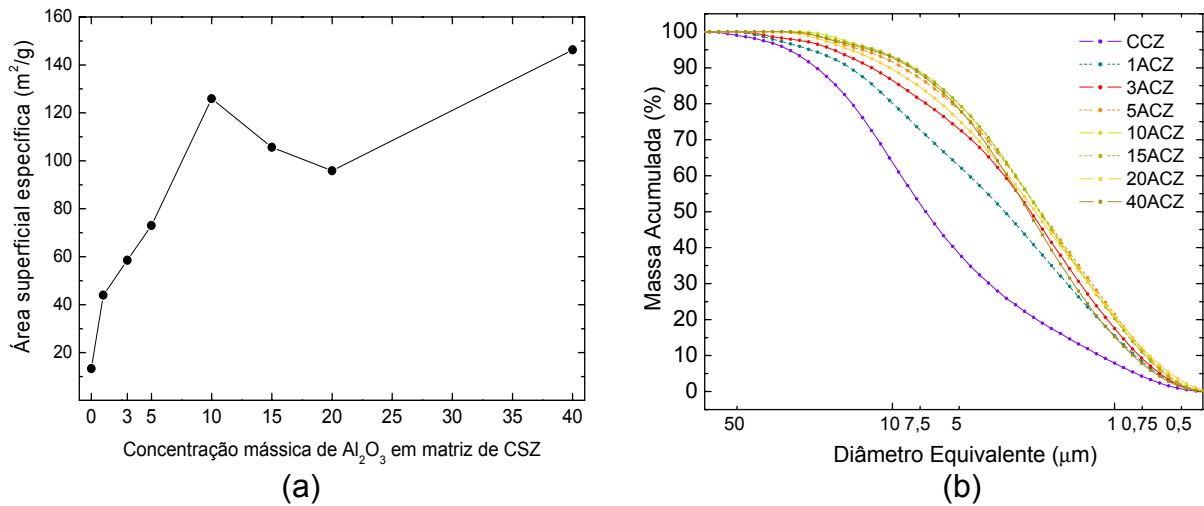


Figura 3: Área superficial específica (a) e distribuição granulométrica (b) dos pós a base de zircônia, com 0 a 40% em massa de alumina.

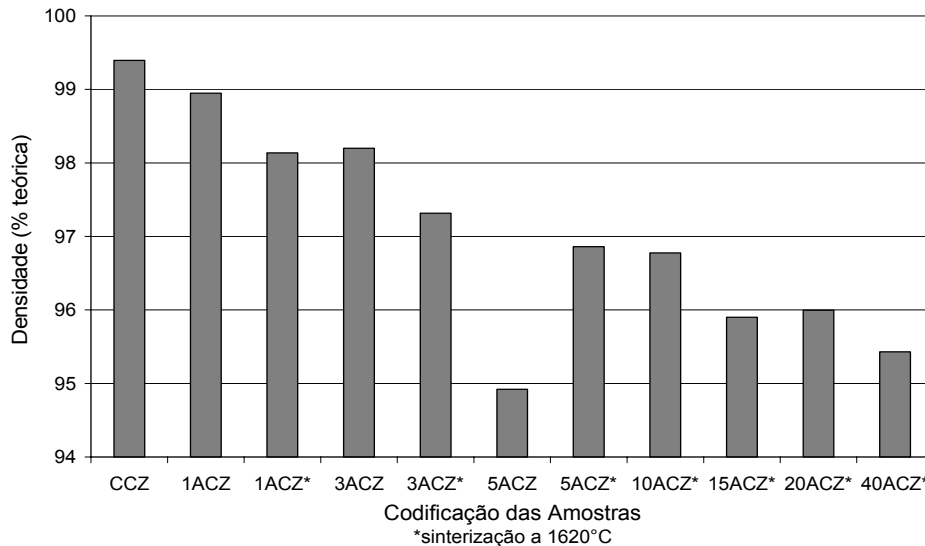


Figura 4: Densidade, dos compactos de CCZ e ACZ, sinterizados a 1500 e 1620°C.

A partir do refinamento dos dados de DRX pela técnica de Rietveld, determinou-se a concentração das fases em cada amostra da série ACZ como 0,5%, 3,0%, 5,8%, 11,5%, 18,5%, 20,5% e 39,0% (valores em massa) de alumina α , em matriz de 9Y-CSZ.

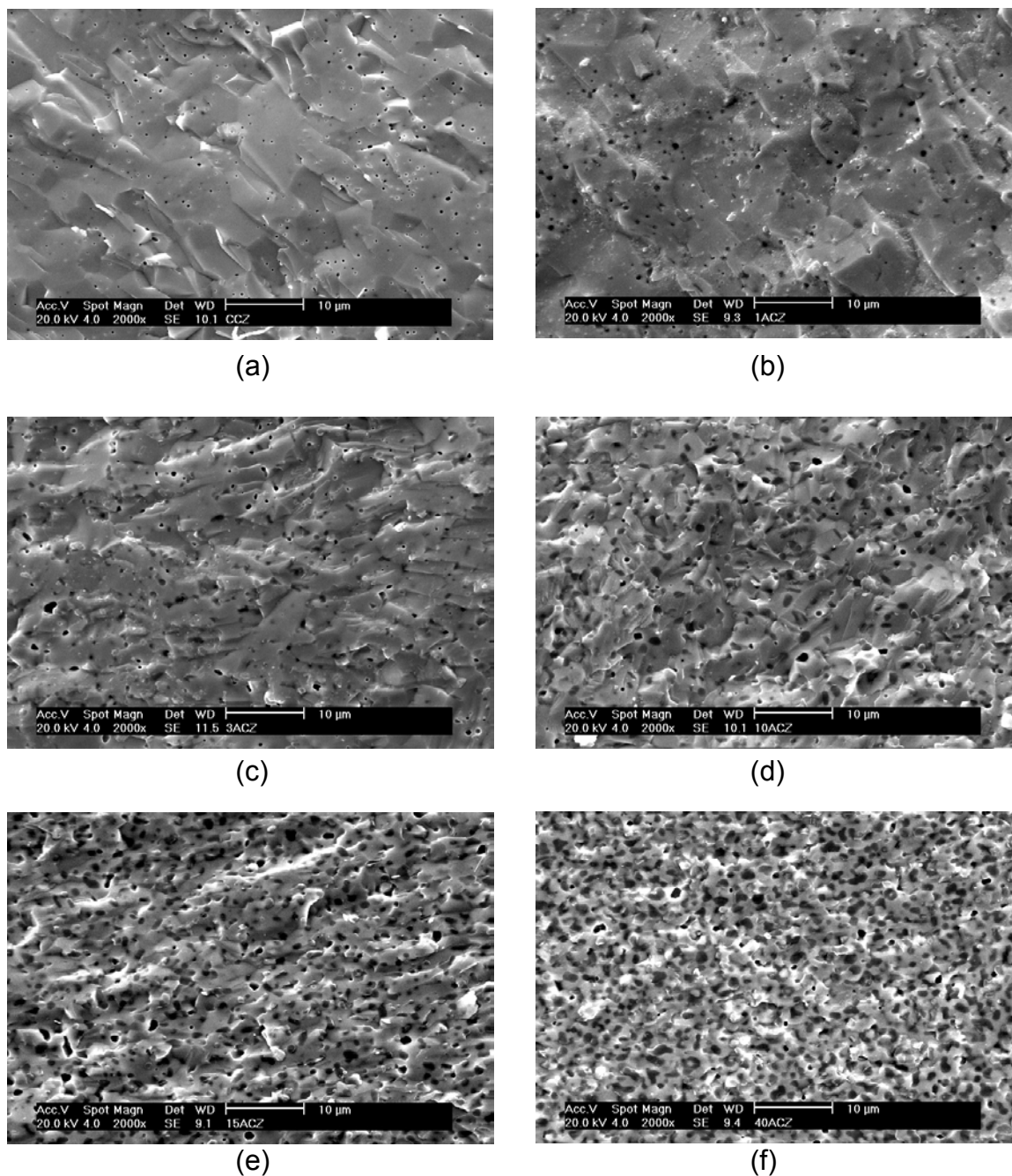


Figura 5: Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies de fratura, das seguintes amostras cerâmicas: (a) CSZ, (b) 1ACZ, (c) 3ACZ, (d) 10ACZ, (e) 15 ACZ e (f) 40 ACZ.

Na figura 7 são apresentados os resultados de condutividade iônica dos grãos e contornos de grão das cerâmicas avaliadas neste trabalho, em função do teor de alumina na matriz de zircônia estabilizada na fase cúbica. Nota-se que a adição de alumina sempre diminui a condutividade no grão, principalmente a 300 e 400°C. Segundo Guo⁸, esse efeito é devido à fração de alumina solubilizada nos grãos de

zircônia, associada à formação de defeitos que diminuem a mobilidade dos íons, e a presença de grãos de alumina, não condutores. Por outro lado, baixas concentrações de alumina (1 e 3%) elevam expressivamente a condutividade do contorno de grão da cerâmica para temperaturas superiores a 300°C. Essa elevação pode ser explicada por três fatores: (1) efeito “scavenger”, que consiste no arraste do SiO₂, normalmente disperso nos contornos de grão, para pontos triplos com grãos de alumina, diminuindo o efeito deletério desse componente¹⁸. (2) a presença de alumina restringe o crescimento dos grãos de zircônia, elevando a densidade de contornos de grão¹⁷ e aumentando a contribuição destes na condutividade da cerâmica¹⁹. (3) os grãos de alumina promovem uma elevação na concentração de vacâncias nos contornos de grão da zircônia⁷.

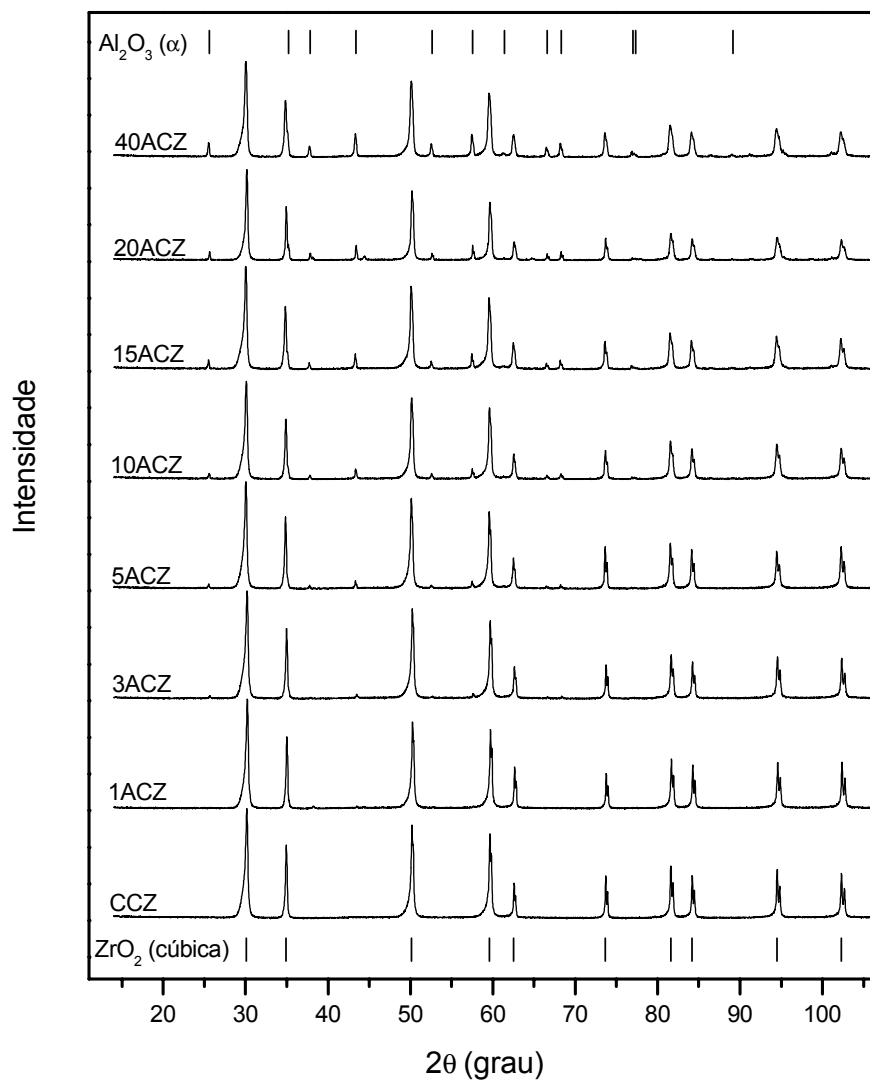


Figura 6: Difratogramas das amostras cerâmicas de zircônia cúbica comercial e relativas ao composto de zircônia-alumina

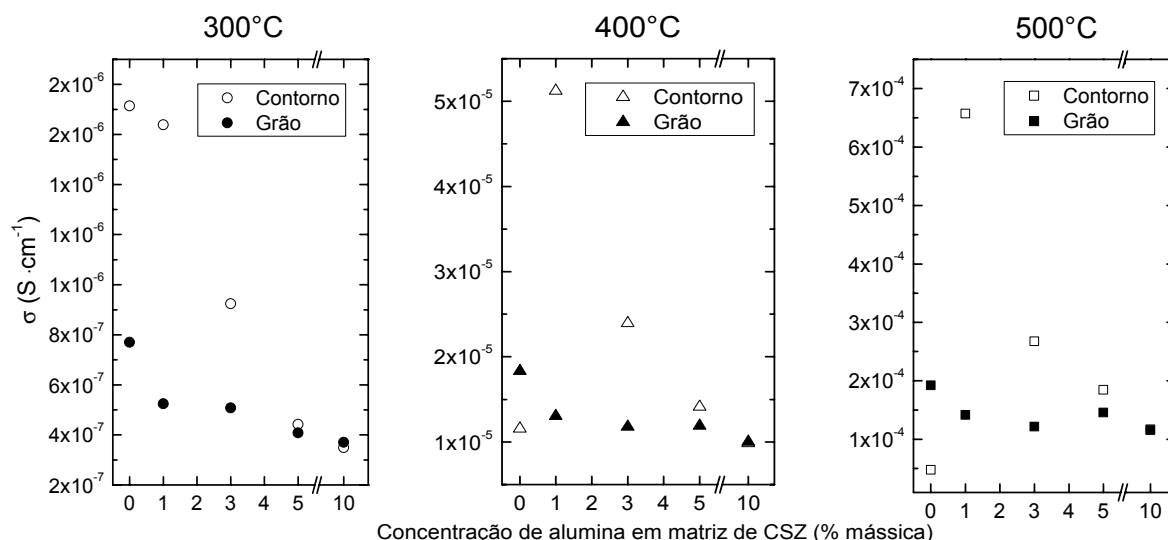


Figura 7: Condutividade iônica em função da concentração de alumina

CONCLUSÕES

A rota de co-precipitação adotada mostrou-se eficiente para a obtenção de pós altamente reativos de zircônia-alumina. Estes apresentaram características semelhantes, tais como tamanho nanométrico e estado de aglomeração. A adição de alumina elevou a área superficial específica e reduziu a cristalinidade dos pós. Por sua vez, as cerâmicas possuem densidade elevada, microestrutura homogênea e boa cristalinidade. A elevação da concentração de alumina inibe a densificação, e na condutividade iônica tem efeito deletério para o grão, mas favorável aos contornos de grão nas temperaturas acima de 300°C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os colegas Joana D. Andrade, Sandra M. Cunha, Rene R. de Oliveira, Nildemar A. M. Ferreira e Celso V. de Moraes pelo auxílio no trabalho experimental e ao LAMI (Laboratório Associado Micronal-IPT) pelas medidas de granulometria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MIHN, N. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. ***Solid State Ionics***, v. 174, p. 271-277, 2004.
2. TEKELI, S. The flexural strength, fracture toughness, hardness and densification behavior of various amount of Al₂O₃-doped 8YSCZ/Al₂O₃ composites used as an electrolyte for solid fuel cell. ***Materials and Design***, v.27, p.230-235, 2006.

3. CHOI, S. R.; BANSAL, N. P. Mechanical behavior of zirconia/alumina composites. ***Ceramics International***, v.31, p.39-46, 2005.
4. KWON, N.H.; KIM, G.H.; SONG, H.S.; LEE, H.L. Synthesis and properties of cubic zirconia-alumina composite by mechanical alloying. ***Materials Science and Engineering A***, v.299, p.185-194, 2001.
5. SZUTKOWSKA, M. Fracture resistance behavior of alumina-zirconia composites. ***Journal of Materials Processing Technology***, v.153-154, p.868-874, 2004.
6. 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.
7. GUO, X.; YUAN, R. Roles of alumina in zirconia-based solid electrolyte. ***Journal of Materials Science***, v.30, p. 923-931, 1995.
8. GUO, X. Roles of Alumina in Zirconia for Funcional Applications. ***Journal of the American Ceramic Society***, v.86, p.1867-1873, 2003.
9. NAVARRO, L. M.; RECIO, P.; JURADO, J.R.; DURAN, P. Preparation and properties evaluation of zirconia-based/ Al_2O_3 composites as electrolytes for solid oxide fuel cell systems - Part III Mechanical and electrical characterization. ***Journal of Materials Science***, v.30, p. 1949-1960, 1995.
11. JOHNSON Jr., D. W. Nonconventional Powder Preparation Techniques. ***Ceramic Bulletin***, v.60, p.221-224, 1981.
12. SHI, J. L.; LI, B. S.; RUAN, M. L.; YEN, T. S. Processing of Nano-Y-TZP/ Al_2O_3 Composites. I: Preparation and Characterization os Nano-Y-TZP/ Al_2O_3 Composite Powders. ***Journal of the European Ceramic Society***, v.15, p.959-965, 1995.
13. HART, L.D. ***Alumina chemicals: Science and technology handbook***. Westerville, Ohio. The American Ceramic Society, 1990.
14. OSAWA, M.; NISHIO, Y. Thermal stabilization of gamma-alumina with modification of lanthanum throught homogeneous precipitation. ***Journal of Alloys and Compounds***, v.374, p.397-400, 2004.
15. BHATTACHARYYA, S.; PRATIHAR, S. K.; SINHA, R. K.; BEHERA, R. C.; GANGULY, R. I. Preparation of alumina-high zirconia microcomposite by combined gel-precipitation. ***Materials Letters***, v.53, p.425-431, 2002.

16. GARCIA, R.H.L.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; LIMA, N.B. Polimorfismo em pós de 9YSZ-Al₂O₃ sintetizados pela rota de co-precipitação. In: XVI CBECIMAT, 2004, Porto Alegre - RS, 2004.
17. GARCIA, R. H. L.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A. H.A. Compósito 9YSZ-Al₂O₃: Correlação entre síntese, processamento e microestrutura. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro - SP, 2005.
18. BUTLER, E.P.; DRENNAN, J. Microstructural analysis of sintered high-conductivity zirconia with Al₂O₃ additions. *Journal of the American Ceramic Society*, v.65, n.10, p.474-478, 1982.
19. MacMCDONALD, J.R. *Impedance Spectroscopy – emphasizing solid materials and systems*. New York, N.Y. John Wiley & Sons, 1987.

SYNTHESIS, MICROSTRUCTURE AND ELECTRIC CONDUCTIVITY OF
ZrO₂ : Y₂O₃/Al₂O₃ COMPOSITE

ABSTRACT

The cubic stabilized zirconia (CSZ) is the most studied material for SOFC (solid oxide fuel cell) application as electrolyte. However, the CSZ has low fracture toughness, and that could lead to the formation of cracks, compromising the efficiency of the cell. To avoid this problem, alumina can be added to the matrix, enhancing mechanical properties, although shifting electrical properties. The aim of this work is to correlate alumina addition with the ionic conductivity of the material. In this sense, ceramic composites of alumina in a zirconia stabilized with 9mol% of yttrium were synthesized by the coprecipitation route. Various characterization techniques were employed, including SEM, XRD and impedance spectroscopy. Based on the results, it was possible to confirm the excellent dispersion of α -alumina in cubic zirconia grains and grains boundaries, accomplished with good densification. The increase of alumina concentration promotes significant changes in the ionic conductivity of the ceramic composite.

Keywords: zirconia, alumina, coprecipitation, microstructure, impedance spectroscopy