

E. N. S. Muccillo e D. M. Ávila

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, C. P. 11049, Pinheiros, 05422-970, São Paulo, S. P.

RESUMO

Cerâmicas de $ZrO_2 \cdot x CeO_2$ ($x = 8, 10, 12, 15$ e 20% mol) foram preparadas por processamento cerâmico convencional, com o objetivo de estudar a condutividade elétrica em função do teor de céria. Foram feitas medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância entre 380 e 550 °C. Os diagramas de impedância apresentam os semicírculos intra e intergranular característicos. A condutividade intragrão diminui com o aumento do teor de céria, enquanto que o efeito de bloqueio nos contornos de grão é praticamente inalterado. A energia de ativação para a condução intragranular é constante e igual a $1,04$ eV.

INTRODUÇÃO

Óxidos com a estrutura fluorita como a zircônia e a céria têm sido muito estudados nos últimos trinta anos, devido principalmente ao seu potencial de aplicação para fins tecnológicos.

Do ponto de vista de propriedades elétricas, a zircônia nominalmente pura é um semicondutor para temperaturas ≥ 600 °C. Para temperaturas inferiores, a condução é majoritariamente iônica, devido a baixa concentração de portadores de carga eletrônicos intrínsecos. Este fato aliado às impurezas normalmente presentes tornam a maioria das zircônias "puras" comercializadas condutores iônicos.

A céria nominalmente pura é preferencialmente um condutor eletrônico, principalmente em altas temperaturas onde a condutividade é devida a desvios de estequiometria, gerando o movimento de elétrons entre os íons Ce^{4+} e Ce^{3+} [1].

Para aplicações tecnológicas a zircônia é geralmente dopada com cátions dos tipos Me^{3+} ou Me^{2+} , formando soluções sólidas condutoras de íons oxigênio, numa ampla faixa de temperatura e de pressão parcial de oxigênio [2].

A céria também pode ser utilizada para a estabilização da fase tetragonal na zircônia. Quando a céria é o constituinte majoritário, mais de 50% da condutividade é eletrônica em temperaturas superiores a 800 °C. Para composições próximas ou superiores a 75% em mol de céria, a condução é totalmente eletrônica. Por outro lado, soluções sólidas contendo até, aproximadamente, 20% em mol de céria são condutores iônicos [3].

O principal objetivo deste trabalho é verificar a influência do aumento da concentração de céria nas condutividades intra e intergranular, por espectroscopia de impedância, na faixa de composição que apresenta caráter eletrolítico.

PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais de partida utilizados neste trabalho foram óxido de zircônio, tipo DK-1 da Zirconia Sales, óxido de cério, produzido no IPEN a partir de um concen-

trado de terras raras da Nuclemon, com pureza superior a 99% , e óxido de magnésio, Merck, P.A.

As amostras de zircônia dopadas com céria nas proporções nominais $8, 10, 12, 15$ e 20% em mol foram preparadas pelo método convencional de mistura de pós. Esta técnica envolve as etapas de mistura dos óxidos em meio alcoólico, compactação dos corpos de prova na forma de pastilhas, tratamento térmico pré-sinterização a 1000 °C/ 2 h e sinterização a 1500 °C/ 1 h.

Foram preparadas da mesma forma amostras de composição ZrO_2 : 12% mol CeO_2 : $8,64\%$ mol MgO . O objetivo é verificar o efeito da adição do óxido de magnésio na condutividade elétrica do eletrólito sólido de ZrO_2 : 12% mol CeO_2 . Escolheu-se a concentração de $8,64\%$ em mol de MgO pois sabe-se que esta é a concentração otimizada para a formação de solução sólida nas amostras de zircônia-magnésia. Além disso, acima dessa proporção, o valor da condutividade iônica cai devido em parte às interações defeito-defeito e à formação de segunda fase por causa do limite de solubilidade da magnésia na zircônia [4].

Nos corpos de prova foram feitas medidas de densidade pelo método de imersão em água para a determinação da densidade aparente.

Pelo método de difração de raios X, foi verificada a formação de solução sólida e as fases cristalinas formadas. Para o cálculo da porcentagem de fase tetragonal utilizou-se a equação proposta por Adam e Cox [5], que relaciona as intensidades das principais reflexões das fases monoclinica (m) e tetragonal (t).

Medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância foram feitas entre 380 e 550 °C, ao ar, utilizando-se um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, na faixa de frequência de 5 Hz a 10 MHz, comandado por um controlador Hewlett Packard 9000/340. Acoplado a esse sistema, encontra-se um forno turbular com controlador de temperatura. A câmara porta-amostras permite a medida de três corpos de prova simultaneamente.

Para as medidas foram aplicados eletrodos de platina, por sputtering, nas faces maiores das amostras.

Os resultados foram analisados por programas computacionais [6].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de densidade teórica foram calculados a partir dos parâmetros de rede, obtidos por difração de raios X, e cálculo do volume da célula unitária para cada uma das composições. Neste trabalho, para a amostra contendo 12% em mol de céria, os valores dos parâmetros a e c obtidos foram 5,1277 e 5,2201 Å, respectivamente. Tsukuma e Shimada [7] obtiveram os valores 5,1250 e 5,2200 Å e Duh, Dai e Hsu [8], 5,1216 e 5,2238 Å [8] para os parâmetros a e c , respectivamente. Desta forma, os parâmetros de rede obtidos experimentalmente mostram uma boa concordância com os da literatura

Tabela 1. Propriedades físicas das amostras de zircônia-céria.

Teor de céria (% em mol)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade teórica (%)	Fases cristalinas
8	5,433	91,4	100%am
10	5,884	97,7	49%t+51%am
12	5,850	94,8	58%t+42%am
15	5,861	90,5	100% t
20	6,071	92,3	100%(t+c)

Na tabela 1 observa-se uma variação não linear da densidade aparente com o aumento do teor de céria. Por outro lado, observa-se uma melhoria na estabilização de fases, partindo-se de uma amostra contendo 100% de fase monoclinica até atingir 100% de fase tetragonal.

Os difratogramas mostram que as amostras com 8, 10 e 12% em mol de céria exibem as reflexões das fases monoclinica e tetragonal, enquanto que as amostras com 15 e 20% em mol apresentam as fases tetragonal, e tetragonal e cúbica, respectivamente.

A figura 1 mostra os diagramas de impedância obtidos a 515 °C para as amostras de ZrO₂: 12% mol CeO₂ com 8,64% mol MgO (a) e sem MgO (b). Ambos apresentam dois semicírculos relacionados com a condução intragranular (alta frequência), e bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão (baixa frequência). As pastilhas contendo 10, 15 e 20% em mol de céria apresentam diagramas semelhantes ao da figura 1(b). Na amostra com 8% em mol de céria, o diâmetro do semicírculo relacionado com a condução intragranular é muito pequeno, dificultando a sua separação do semicírculo de baixa frequência que possui um diâmetro consideravelmente grande, escapando dos limites de detecção do dispositivo de medidas.

Os semicírculos mostrados na figura 1 possuem seus centros localizados abaixo do eixo real, analogamente ao que ocorre em outras soluções sólidas à base de zircônia. Os ângulos de descentralização são, respectivamente, 6 e 18° para os semicírculos de alta e baixa frequência, nas amostras que não contêm magnésia. Nestes diagramas são plotados os componentes imaginário (ordenada) e real (abscissa) do vetor impedância.

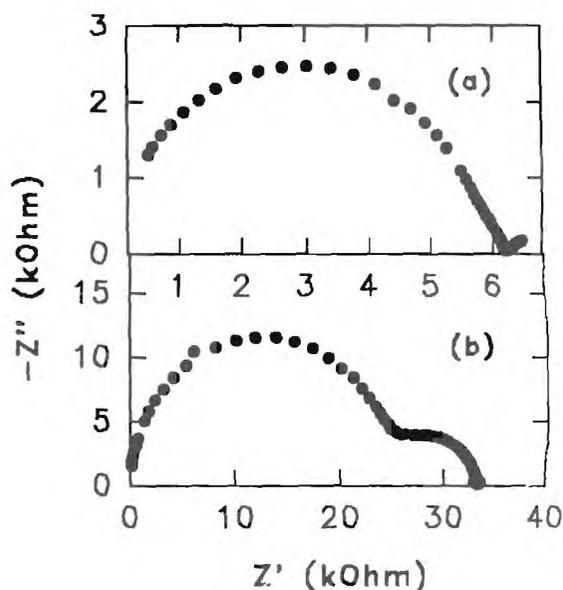


Figura 1. Diagramas de impedância obtidos a 515 °C de amostras de ZrO₂ contendo 12% em mol de CeO₂: (a) com 8,64% mol MgO e (b) sem MgO.

A figura 2 mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade intragranular para as composições estudadas. Observa-se que a condutividade específica diminui com o aumento do teor de céria. O valor máximo de condutividade elétrica é obtido para a amostra contendo 10% em mol de céria, a qual apresentou maior valor de densidade aparente.

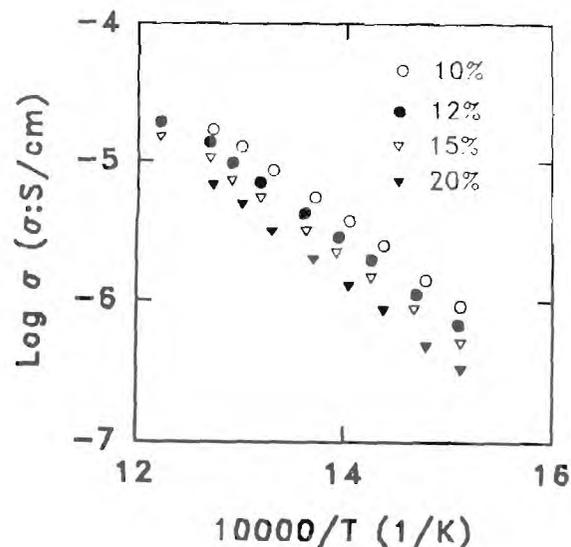


Figura 2. Condutividade intragranular de amostras contendo diferentes teores de céria.

Na figura 3 tem-se o gráfico da condutividade intergranular destes mesmos corpos de prova. As amostras com teores de 10, 12 e 15% em mol apresentam condutividades muito próximas. Este resultado indica que o bloqueio aos portadores de carga, na região dos contornos de grão, praticamente independe do teor do estabilizante, nesta faixa de composição.

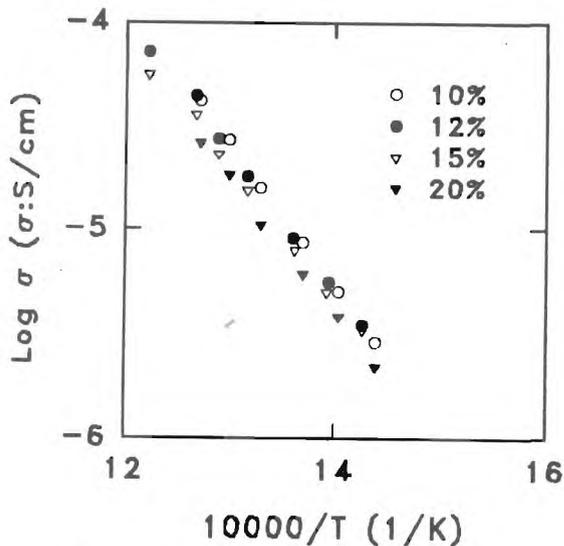


Figura 3. Condutividade intragranular de amostras contendo diferentes teores de céria.

A figura 4 mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade intragranular de corpos de prova contendo 12% em mol de céria. Em um deles foi adicionado 8,64% em mol de magnésia.

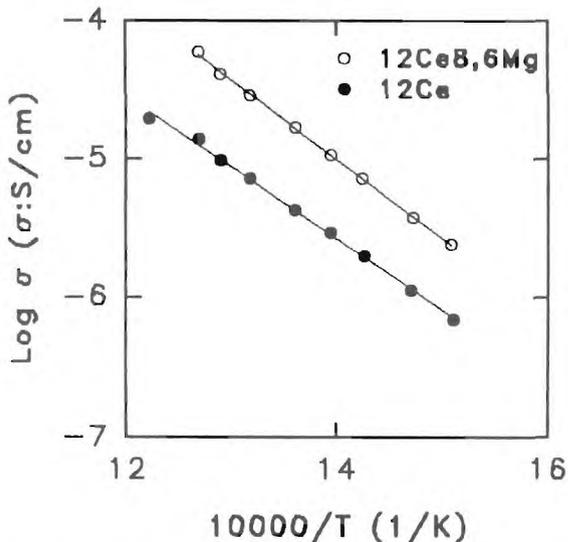


Figura 4. Condutividade intragranular de amostras contendo 12% em mol de céria: \circ com 8,64% em mol de magnésia e \bullet sem magnésia.

O aumento observado na condutividade específica mostra que o cátion Mg^{2+} , em solução sólida, promove um aumento na concentração de portadores de carga.

Na figura 5 é mostrada a variação, com a temperatura, da condutividade intergranular nestas amostras. Analogamente ao que ocorre com a condução intragranular, observa-se um aumento na condução intergrão, quando o óxido de magnésio é adicionado. Este fato mostra que a introdução da magnésia ocorre não somente no interior dos grãos, mas que parte desta atua nos contornos de grão, reduzindo o bloqueio aos portadores de carga nesta região.

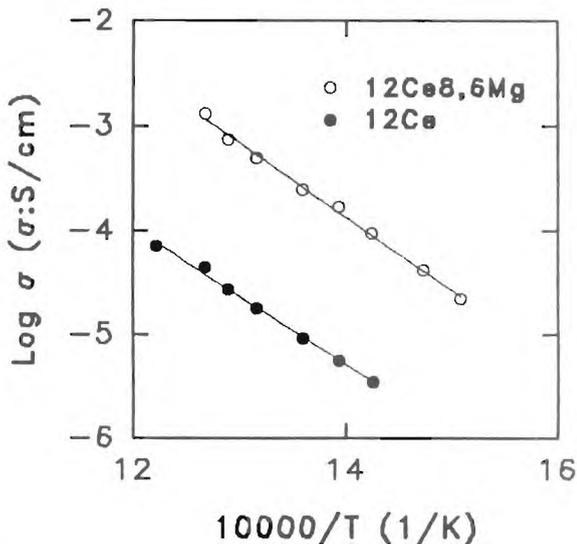


Figura 5. Condutividade intergranular de amostras contendo 12% em mol de céria: \circ com 8,64% em mol de magnésia e \bullet sem magnésia.

Na tabela 2 são mostradas as energias de ativação para os componentes intra (E_g) e intergranular (E_{ig}), além dos valores estimados para as condutividades intra (σ_g) e intergranular (σ_{ig}) a 500 °C, para as amostras de zircônia-céria e zircônia-céria-magnésia (12 + MgO).

Tabela 2. Valores das energias de ativação intra (E_g) e intergranular (E_{ig}) calculadas a partir dos respectivos gráficos de Arrhenius. σ_g e σ_{ig} são os valores estimados para as condutividades a 500 °C.

Teor de céria (% mol)	E_g (eV)	E_{ig} (eV)	σ_g (10^{-5} S.cm $^{-1}$)	σ_{ig} (10^{-5} S.cm $^{-1}$)
10	1,04	1,38	1,38	2,97
15	1,03	1,24	0,73	2,24
20	1,08	1,28	0,53	1,92
12	1,02	1,31	0,94	2,63
12+ MgO	1,14	1,41	4,14	79,7

Nas soluções sólidas de zircônia-céria os valores de energia de ativação para a condução intragrão são praticamente constantes, enquanto que para a condução intergrão, a energia de ativação diminui gradativamente com o aumento do teor de céria. Os valores de condutividade a 500 °C mostram que a zircônia-céria é pouco condutora.

CONCLUSÕES

Os resultados das análises de difração de raios X das amostras contendo de 8 a 20% em mol de céria mostram que, aumentando o teor de céria, eleva-se o teor de fase tetragonal até atingir 100% na amostra com 15% em mol de céria.

A céria, apesar de estabilizar a fase tetragonal na zircônia, induz uma condutividade elétrica relativamente pequena, quando comparada com outros estabilizantes.

Dentro da faixa de composição onde a condutividade é predominantemente iônica, a condutividade mais elevada é obtida para a solução sólida contendo 10% em mol de céria.

O cátion cério atua preferencialmente no interior dos grãos, produzindo uma diminuição na condutividade.

A introdução de magnésia beneficia a condutividade como um todo, mas de forma mais acentuada na região dos contornos de grão.

AGRADECIMENTOS

À Zirconia Sales pelo óxido de zircônio, ao Msc. C. A. S. Queiróz pelo óxido de cério e à M. M. Serna pelas análises de difração de raios X.

REFERÊNCIAS

- [1] CALÈS, B e BAUMARD, J. F., Mixed conduction and defect structure of $ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3$ solid solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2407
- [2] HAGENMULLER, P. e VAN GOOL, W., *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, 1978;
- [3] PATIL, D. S.; VENKATRAMANI, N. e ROHATGI, V. K., Electrical conductivity of $(ZrO_2)_{0,85}(CeO_2)_{0,12}(Y_2O_3)_{0,03}$, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 3367;
- [4] MUCCILLO, R., Eletrólitos sólidos à base de zircônia, *Anais do 9º CBECIMAT* (1990) 565;
- [5] ADAM, J. e COX, B., The irradiation-induced phase transformation in zirconia solid solutions, *J. Nucl. Energy, Part A*, 11 (1959) 31;
- [6] KLEITZ, M. e KENNEDY, J. H., Fast Ion Transport in Solids, *Electrodes and Electrolytes*, eds P. Vashishta, J. N. Mundy e G. K. Shenoy, North Holland, New York, 1979, 185;
- [7] TSUKUMA, K. e SHIMADA, M., Strength, fracture toughness and Vickers hardness of ceria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Ce-TZP), *J. Mater. Sci.*, 20 (1985) 1178;
- [8] DUH, J. G., DAI, H. T. e HSU, W. Y., Synthesis and sintering behavior in CeO_2-ZrO_2 ceramics, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 2786;
- [9] REIDY, R. F. e SIMKOVICH, G., Electrical conductivity and point defect behavior in ceria-stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, 62 (1993) 85.

SUMMARY

$ZrO_2: x CeO_2$ ($x= 8, 10, 12, 15$ and $20 mol\%$) have been prepared by conventional ceramic processing method to study the effect of ceria content on electrical conductivity. Apparent density has been determined by the hydrostatic method, and phase content by X-ray diffraction. Electrical conductivity measurements have been made by impedance spectroscopy in the 380-550 °C temperature range. Relative densities are 90 to 97% of the theoretical density for sintering at 1500 °C. The monoclinic phase content decreases with increasing the ceria concentration. Typical impedance diagrams showing intra- as well as intergranular arcs have been measured. The intragrain conductivity decreases with increasing ceria content, and the blocking effect of charge carriers at grain boundaries remains almost the same throughout the studied composition range. The intragrain activation energy for conduction is approximately constant and equal to 1,04 eV.