

ELETRÓLITOS SÓLIDOS CERÂMICOS DE $ZrO_2 \cdot La_2O_3$

Yone V. França, R. Muccillo

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

RESUMO

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-lantânio foram preparados a partir de pós sintetizados por meio da técnica dos citratos. Os pós cerâmicos foram calcinados a 1000 °C / 1 h, compactados uniaxialmente a 150 MPa e isostaticamente a 200 MPa, e sinterizados a 1500 °C e a 1650 °C ao ar. Os pós foram analisados por sedigrafia de raios X e os eletrólitos sólidos por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de impedância na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz entre 300 °C e 700 °C. Foram obtidos pós cerâmicos com diâmetro médio de partículas de 0,8 µm e eletrólitos sólidos com mistura de fases monoclinica e cúbica/tetragonal. O aumento de valor de condutividade iônica, determinado por meio de espectroscopia de impedância, evidenciou a estabilização parcial do óxido de zircônio.

INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos são materiais cristalinos ou amorfos com estruturas que permitem o transporte de íons [1]. O eletrólito é o principal componente de células combustíveis para a produção de energia elétrica e também de sensores para a determinação de concentração de espécies químicas, tais como oxigênio, flúor, lítio, sódio, potássio e prata [2]. Destes, os mais estudados são os eletrólitos sólidos cujos portadores de carga são os íons O^{2-} . Já se dispõe mesmo comercialmente de sensores de oxigênio, utilizando eletrólitos sólidos cerâmicos à base de óxido de zircônio, para determinação de teor de oxigênio em aço líquido, em gases industriais, em caldeiras, em canos de escapamento de gases em veículos automotores, etc. O mecanismo básico responsável pelo uso de eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio é o transporte de carga via vacâncias de oxigênio em uma região de temperaturas chamada faixa eletrolítica, resultando em um valor de condutividade iônica relativamente alta em se tratando de um óxido cerâmico. A operação desses sensores de oxigênio envolve a passagem de oxigênio molecular através de um primeiro eletrodo poroso reativo (Pt), a quebra da molécula de oxigênio por meio da captura de quatro elétrons, a condução dos íons de oxigênio via vacâncias até um segundo eletrodo, e a cessão dos quatro elétrons ao circuito externo, gerando uma força eletromotriz que é expressa pela equação de Nernst-Einstein [3].

$$E = (RT/4F) \cdot \ln (p_1/p_2)$$

na qual F e R são as constantes de Faraday e dos gases, respectivamente, T a temperatura absoluta e p as pressões parciais de oxigênio nos dois meios.

Compostos que exibem predominantemente condução de íons de oxigênio são encontrados principalmente entre os óxidos de cátions tetravalentes que cristalizam em estrutura do tipo fluorita distorcida, como por exemplo ZrO_2 . Eletrólitos sólidos à base de ZrO_2 possuem valores de condutividade iônica maiores que a da maioria de outros óxidos [4].

O óxido de zircônio exibe três formas cristalográficas bem definidas: cúbica de face centrada do ponto de fusão (~ 2680 °C) até ~ 2370 °C, tetragonal desta temperatura até ~ 1150 °C e monoclinica para temperaturas inferiores a ~ 1150 °C. A formação de solução sólida substitucional com a introdução de cátions aliovalentes Me^{2+} e Me^{3+} no lugar de Zr^{4+} promove a formação da fase cúbica à temperatura ambiente, conhecida como estabilização da zircônia [5]. A fase cúbica tipo fluorita em $ZrO_2 \cdot La_2O_3$ já foi observada, bem como o composto $La_2Zr_2O_7$ com estrutura cúbica do tipo pirocloro [4].

A zircônia estabilizada pode ser obtida por meio de vários métodos, tais como a sinterização de mistura de óxido de zircônio com óxidos aliovalentes ou por métodos químicos. Entre esses, os mais conhecidos são o da precipitação simultânea e coprecipitação, o de sol-gel, o da síntese hidrotérmica, o da decomposição evaporativa de soluções, e o dos citratos.

O objetivo principal deste trabalho é a preparação de ZrO_2 estabilizado com La_2O_3 [6,7] por meio do método dos citratos, também conhecido como método Pechini [8] ou técnica da mistura líquida [7]. O teor de fases dos pós obtidos foi analisado por difratometria de raios X, a morfologia e o tamanho médio de grãos por meio de microscopia eletrônica de varredura de corpos sinterizados fraturados, o teor de lantânio por meio de análise por ativação neutrônica, e a formação de solução sólida por meio de medidas de condutividade intragranular por espectroscopia de impedância.

EXPERIMENTAL

Para a obtenção de pós de $ZrO_2 \cdot La_2O_3$ pela técnica dos citratos foram utilizados oxicloreto de zircônio IPEN e Merck-PA, carbonato de lantânio Nucléon, ácido cítrico Merck-PA e etileno glicol Real Química de pureza comercial. Foram feitas análises espectrográficas para a determinação do conteúdo de impurezas no oxicloreto de zircônio IPEN e do carbonato de lantânio NUCLEON.

Foram preparadas amostras de ZrO_2 com adições de 10, 15 e 20 mol% de La_2O_3 a partir do método dos citratos. Esse método consiste na preparação de complexos entre cátions metálicos com ácidos carboxílicos (geralmente ácido cítrico) em um meio de um poliálcool (etileno glicol), seguida de polimerização e eliminação de água por meio de aquecimento da solução, e eliminação da parte orgânica e formação dos óxidos por meio de calcinação. Uma das vantagens do método é a obtenção de pós homogêneos e altamente reativos [7]. Neste trabalho foram preparadas amostras utilizando as relações molares ácido cítrico:metal de 2:1, ácido cítrico:etileno glicol de 60:40% em massa e ácido cítrico : 50% de etileno glicol.



Fig. 1: Fluxograma da sequência experimental para a obtenção de $ZrO_2:La_2O_3$ pelo método dos citratos.

A relação entre as massas de ácido cítrico e de etileno glicol assim como a quantidade de água influenciam a morfologia dos aglomerados. A razão 60:40 permite a formação de uma massa expandida altamente porosa e de fácil desagregação. O fluxograma acima mostra as etapas do método dos citratos.

Análises de difratometria de raios X foram feitas com um difratômetro Rigaku. A determinação de distribuição de tamanho de partículas foi feita com um sedígrafo Micromeritics modelo 5100 na faixa entre 0,1 e 300 μm . A determinação quantitativa do teor de lantânio na matriz de ZrO_2 foi feita por meio de análise de ativação neutrônica, após exposição de 20 mg de amostra a um fluxo médio de $4 \cdot 10^{11} n/(cm^2 \cdot s)$ durante 20 min no Reator IEAR1 do IPEN. Eletrolitos sólidos foram preparados por compactação uniaxial a 150 MPa em matriz metálica de 10 mm de diâmetro, compactação isostática a 200 MPa, pré-sinterização ao ar a 1000 °C/1h e sinterização ao ar a 1500 °C/1h e a 1650 °C/1h. Análises por

Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas em superfícies fraturadas de amostras cerâmicas em um microscópio Philips modelo XL30. Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas com um analisador de impedância Hewlett Packard modelo 4192A, comandado por um controlador HP 9000/340, na faixa de frequências 5 Hz - 13 MHz entre 300 °C e 700 °C. Para as medidas elétricas foi utilizada uma câmara porta-amostras de inonel 600 e alumina com terminais elétricos de platina. A determinação da temperatura foi feita com termopar de Pt-Pt 10%Rh (tipo S) localizado próximo à amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são apresentados os teores de impureza de dois dos principais produtos de partida: oxicleto de zircônio IPEN e carbonato de lantânio Nuclemon. No primeiro, as principais impurezas detectadas são Na, Al e Cu e no segundo são Ca, Sr e Zn. O papel do íon cálcio, um conhecido estabilizante da zircônia, será discutido posteriormente.

Tab. 1: Resultados de análise espectrográfica de alguns elementos em oxicleto de zircônio IPEN e em carbonato de lantânio Nuclemon.

elemento	oxicleto de zircônio	carbonato de lantânio
P	<0,004	<0,15
Fe	0,01	<0,0075
Cr	<0,0005	<0,0045
Ni	<0,0002	<0,0045
Zn	<0,002	<0,015
Si	<0,01	0,06
Al	>0,04	0,006
Mn	0,0025	<0,0015
Mg	0,0002	<0,0045
Ca	-	>4
Sn	<0,00025	<0,003

Os pós cerâmicos de zircônia-lantânio foram submetidos a análise sedigráfica para a determinação da distribuição de tamanho de partículas e do valor de seu tamanho médio. As distribuições cumulativas de tamanho de partículas de dois tipos de pós (nominalmente com 10 mol% e com 20 mol% de lantânio) são mostradas na figura 1. Como se pode observar, os tamanhos médios em ambos pós são menores que 1 μm .

Cerâmicas de $ZrO_2:La_2O_3$, obtidas pelo método dos citratos, foram analisadas por difratometria de raios X. As amostras foram preparadas por meio de trituração e moagem juntamente com silício metálico na proporção em massa zircônia-lantânio:Si::2:1 [9]. A adição de silício permite a calibração do difratograma em 2θ para a determinação de parâmetros de rede. Na figura 2 é

mostrado um difratograma de raios X de uma cerâmica de zircônia-10 mol% lantânia preparada pelo método dos citratos. A principal raia de difração devida à fase cúbica (ou tetragonal) é detetada em $2\theta \approx 30,1^\circ$, juntamente com as raiais devidas à fase monoclinica evidenciando a estabilização parcial da zircônia. Na tabela 2 são apresentados os valores de densidade aparente geométrica dos eletrólitos sólidos após compactação isostática e tratamentos térmicos de sinterização.

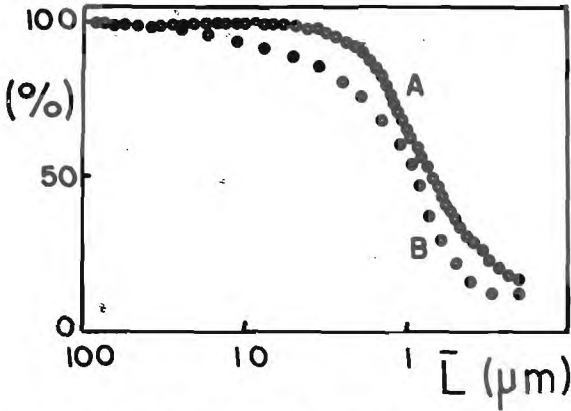


Fig. 1: Distribuição de tamanho de partículas em pós de zircônia-lantânia obtidos pela técnica dos citratos.

Tab. 2: Valores de densidades geométricas aparentes (%DT) a verde e após tratamentos térmicos durante 1h a 1000 °C, a 1500 °C e a 1650 °C de cerâmicas de $ZrO_2:m$ mol% La_2O_3 (m=10, 15 e 20). Última coluna, densidade hidrostática final / densidade teórica.

mol% La_2O_3	%DT verde	%DT 1000 °C/1h	%DT 1500 °C/1h	%DT 1650 °C/1h	%DT hidrostática
10	39,0	29,0	76,5	-	80,8
10	32,1	32,8	75,7	-	78,5
15	44,1	32,9	-	86,2	98,5
15	37,6	34,1	-	89,1	94,8
20	42,4	32,1	77,7	-	85,2
20	44,7	41,7	-	87,1	93,5

As amostras mais densas são as com 15 mol% e com 20 mol% de lantânia sinterizadas a 1650 °C. Lembramos que um dos requisitos para a preparação de eletrólitos sólidos à base de zircônia para a fabricação de sensores de oxigênio é a densidade ser maior que 92 %DT, para impedir a difusão de oxigênio molecular, que evitaria a determinação correta da fem do sensor e, consequentemente, da concentração de oxigênio. A figura 3 mostra uma micrografia de uma superfície fraturada de uma cerâmica de $ZrO_2:10$ mol% La_2O_3 obtida por microscopia eletrônica de varredura. A cerâmica apresenta uma distribuição estreita de tamanho de grão, boa densificação sem praticamente poros intragranulares e tamanho médio de grão menor que 2 µm.

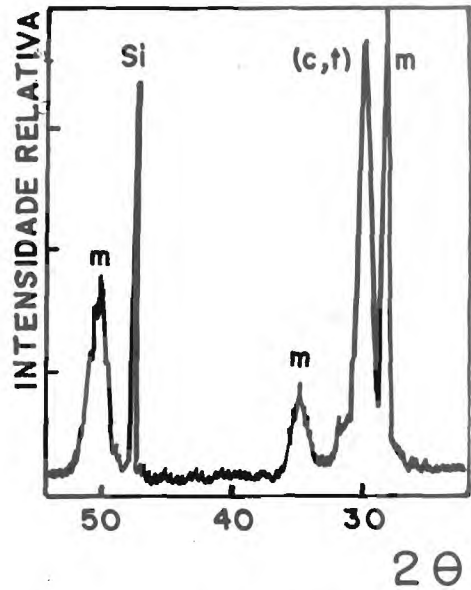


Fig. 2: Difratograma de raios X de uma cerâmica de $ZrO_2:La_2O_3 + Si$.

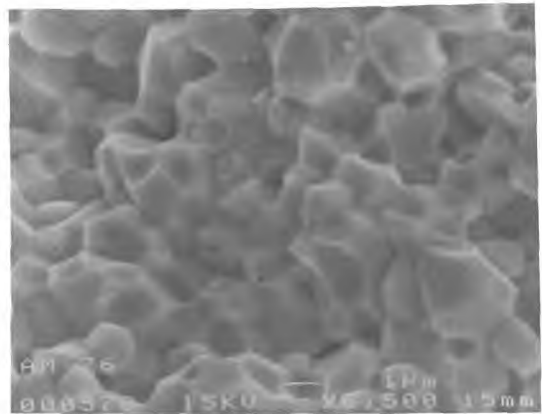


Fig. 3: Micrografia de uma cerâmica fraturada de $ZrO_2:10$ mol% La_2O_3 obtida em microscópio eletrônico de varredura.

As figuras 4A, 4B e 4C são diagramas de impedância ($-Z''$ x Z') de cerâmicas de $ZrO_2:m$ mol% La_2O_3 para valores de m=10, 15 e 20, respectivamente, medidos a 605 °C. A deconvolução dos espectros mostra a existência de três semi-círculos que representam os grãos, os contornos de grão e os eletrodos, da região de altas para baixas frequências. Para m=10, 15 e 20 as resistências dos grãos são 3322 Ω, 1633 Ω e 1569 Ω, respectivamente. Portanto, maior o teor do íon estabilizante, maior o número de vacâncias de oxigênio.

gênio compensadoras de carga e, consequentemente, maior o número de portadores de carga e maior o valor da condutividade do grão. A dependência não linear com a concentração de lantânio se deve, provavelmente, ao limite da solubilidade do lantânio na zircônia. Isto pode ser visto na análise dos valores das resistências inter-granulares: 924 Ω , 444 Ω e 1525 Ω . Com 20 mol% La_2O_3 , parte do óxido de lantânio deve ocupar a região intergranular aumentando o bloqueio de portadores de carga nos contornos de grão. Além disso, os valores de resistência apresentados nessas figuras são da mesma ordem de grandeza que os apresentados por eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ [10], mostrando que houve efetivamente a estabilização da zircônia pela lantânia. A presença de cálcio no carbonato de lantânio pode também contribuir para a estabilização da zircônia. A preparação de cerâmicas com óxido de lantânio de maior grau de pureza permitirá avaliar a participação do íon cálcio nesse processo.

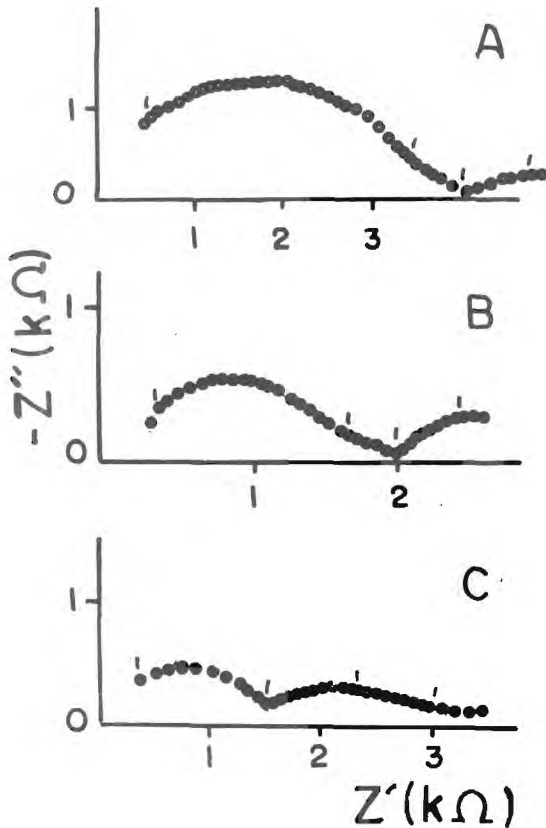


Fig. 4: Diagramas de impedância de $\text{ZrO}_2\text{:m mol\% La}_2\text{O}_3$ a 605 °C (A, m=10; B, m=15; C, m=20). Os traços acima da curva representam valores de frequência 10, 10^2 , 10^3 e 10^4 Hz, da direita para a esquerda.

CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um roteiro experimental para a preparação de cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com lantânia. A estabilização parcial nas estruturas cúbica/tetragonal foi determinada por meio de difratometria de raios X e espectroscopia de impedância.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (processo 92-2962/6), ao PADCT-Terras Raras do IQUSP, ao CNPq, à Usina de Zircônio do IPEN, a Carlos A. S. Queiroz, à Dra. Ana Maria G. Figueiredo e a Celso V. de Moraes.

REFERÊNCIAS

- [1] Relatório Anual do LIESG, França (1990).
- [2] *Solid Electrolytes*, Ed. P. Hagenmuller e W. Van Gool, Academic Press, New York, 1978.
- [3] RICKERT, H., *Electrochemistry of Solids*, Springer-Verlag, Stuttgart, 1982.
- [4] CHOWDARY, C.B.; MAITI, H.S.; SUBBARAO, E.C., in *Solid Electrolytes and their applications*, Ed. E. C. Subbarao, Plenum Press, 1980, p.35.
- [5] STEVENS, R. *An introduction to zirconia*, Magnesium El. Publ. 113, 1986.
- [6] GEORGE, A.M.; MISHRA, N.C.; JAVADEVAN, N.C., *J. Mat. Sci. Lett.* 11,p.404-406, 1992.
- [7] LESSING, P. A., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 68, p.1002-1007, 1989.
- [8] PECHINI, M. P., *US Patent* n. 3.330.657, 1967.
- [9] TORAYA, H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, p. 662-664, 1989.
- [10] SCHOULER, E., Thèse, INPG, França, 1979.

SUMMARY

Zirconia-Lanthania solid electrolytes have been obtained by the citrate route. The ceramic powders have been calcined at 1000 °C/1h, uniaxially pressed at 150 MPa and isostatically at 200 MPa, and sintered at 1500 °C and 1650 °C. The powders have been analysed by sedimentation and the solid electrolyte pellets by X-ray diffractometry, SEM and impedance spectroscopy (5-13 MHz frequency range) in the 300 °C to 700 °C temperature range. Powders with 0.8 μm average particle size of partially stabilized zirconia have been obtained. The enhancement of the ionic conductivity along with the X-ray results show that the stabilization of zirconia has been attained.