

EVOLUCIÓN TÉRMICA DE LA ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LAS FASES DE POLVOS DE $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

THERMAL EVOLUTION AND PHASE STABILITY OF Yb_2O_3 DOPED ZrO_2 POWDERS

S.A. Barolin^{1*}, E.A. Ghioldi² And O.A. de Sanctis¹

1 Lab. Materiales Cerámicos, FCEIyA - IFIR, Universidad Nacional de Rosario, Argentina
2 FCEIyA Universidad Nacional de Rosario, Argentina
Av. Pellegrini 250 - (2000) – Rosario - Santa Fe - Argentina
e-mail: sbarolin@fceia.unr.edu.ar

Recibido 30/03/2012; aprobado 17/12/2012

Se obtuvieron polvos del sistema Ytterbia-Circona ($\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) con distintas concentraciones de dopante (8, 9 y 10% molar del óxido) a través de precursores líquidos utilizando Acetoin como agente quelante. Las transiciones de fase entre temperatura ambiente y 1300°C, se estudiaron mediante análisis térmico (DTA y TGA), y se estudió la microestructura final obtenida luego del tratamiento térmico, con técnicas de XRD en configuración θ - 2θ . Se encontró que para las tres concentraciones de Yb_2O_3 se consigue estabilizar la fase cúbica a temperatura ambiente, y la temperatura de cristalización es de 500°C

Palabras Claves: ZrO_2 - Yb_2O_3 , polvos, evolución de fases

(Yb_2O_3)_x- $\text{Zr}_{(1-2x)}\text{O}_{2-x}$ (x: 0.08, 0.09 y 0.10) powders were synthesized by Chemical Solution Deposition (CSD) from alcoholic solution using 3-hidroxi-2-butanone (Acetoin) as a chelant agent. The elimination of organic species and phases evolution were studied by means of a thermal and gravimetric DTA/TG analysis in the range of RT - 1300°C. The final structure was observed in the powders by X-ray Diffraction (θ - 2θ configuration). The powder crystallizes at 500°C. In the powder with content of Yb the fluorite-type cubic phase was retained at room temperature.

Keyword: ZrO_2 - Yb_2O_3 , powders, phase evolution

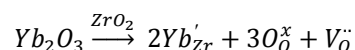
I. INTRODUCCIÓN

El óxido de Circonio, ZrO_2 , es ampliamente conocido, inicialmente debido a propiedades tales como resistencia química, resistencia al desgaste y carácter refractario. La adición de óxidos de cationes aliovalentes al Zr (principalmente Y^{+3}) para evitar la transición de fase monoclinica-tetragonal (1170 °C) ^(1,2) convierte a la circona dopada en un excelente conductor iónico de alta temperatura (~ 800 - 1000 °C) ³ aplicable a dispositivos como celdas de combustibles y sensores de gases ⁽⁴⁾. La necesidad de provisión de energía a dispositivos portables, la búsqueda de una mayor eficiencia y menores costos de fabricación han impulsado la investigación de diferentes dopantes que permitan reducir la temperatura de funcionamiento de tales dispositivos ^(5,6).

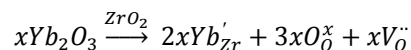
El Yterbio es el lantánido de radio iónico más pequeño ($r_{\text{Yb}^{+3}} = 112,5 \text{ pm}$)⁷ y la relación $r_{\text{Yb}}/r_{\text{Zr}}$ es igual a 1,15. Como la conductividad iónica disminuye cuanto mayor es la diferencia del radio iónico del dopante respecto del radio iónico de *host* ⁽⁸⁾, es de esperar que el sistema circona - ytterbia presente una buena conductividad iónica. Sin embargo, para la utilización del material como electrolito sólido es necesario, en

primer lugar, que no aparezcan fases espurias en el rango de temperatura de trabajo, perjudiciales tanto a la conductividad iónica como a la integridad mecánica del material.

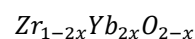
La incorporación de óxidos aliovalentes a la red del ZrO_2 introduce una diferencia de carga eléctrica neta negativa que es compensada por la generación de vacancias de Oxígeno, de acuerdo a



Entonces, para una dada concentración x de óxido dopante, la concentración de vacancias es también x



y el material queda constituido por



El aumento de la concentración x del óxido dopante incrementa la concentración de vacancias de Oxígeno, lo que permite retener la fase cúbica, que es la fase de equilibrio a temperaturas superiores a 2370 °C, como fase metaestable a bajas temperaturas ⁽⁹⁾.

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

II. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se preparó una solución 0,5M de $Zr(OPr)_4$ en propanol, partiendo de $Zr(OPr)_4$ [Zr]=2,2608M. Se agregó Acetoin para obtener una relación Acetoin/Zr de 4. En esta solución se disolvió la cantidad necesaria de nitrato de Yb ($Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) mediante agitación magnética, para conseguir una solución transparente con una relación Yb/Zr de 0,2 de tal modo que el material esté compuesto por 10% molar de Yb_2O_3 en ZrO_2 . Se obtuvieron luego por dilución con $Zr(OPr)_4$ las concentraciones de 8 y 9 % de Yb_2O_3 . Se destinó una fracción de solución $Zr(OPr)_4$ a la obtención de polvo de ZrO_2 puro para compararlo con aquellos de diferentes concentraciones de Yb. Los polvos se prepararon a partir del evaporación del solvente de estas soluciones, en vacío de 40 Torr (~5 kPa), a 70°C, durante 24 hs. El material obtenido fue secado en horno tipo mufla a 200°C durante 3 horas, y finalmente molido en mortero de ágata. Las composiciones estudiadas fueron: $Zr_{1-2x}Yb_{2x}O_{2-x}$ con $X = 0,08; 0,09; 0,10$. Los reactivos que se utilizaron fueron Zirconium (IV) propoxide ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) 70% w/w en propanol), Ytterbium nitrate (III) hexahidrate 99,9 % ($Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 209147 Aldrich) y quelante: Acetoin (3-hydroxy-2-butanone, A1,795-1, Aldrich). Como solvente se usó n-propanol 99,9 de Alfa.

El quemado de los residuos orgánicos, la cristalización y la evolución de las fases fueron estudiados a través de análisis térmicos y gravimétricos DTA/TG con un equipo Shimadzu 50H. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10 °C/min. La

estructura cristalina presente a temperatura ambiente, luego del tratamiento a 1300 °C, fue caracterizada por difracción de RX en un equipo Philips X'Pert Pro MP provisto de lente convergente de rayos X en la fuente y colimador de placas paralelas en el detector. Se utilizó una geometría Bragg Brentano θ -2 θ , con paso $\Delta 2\theta=0,02^\circ$ y 1 s por paso. Los difractogramas fueron sometidos a análisis de Rietveld utilizando el programa MAUD⁽¹⁰⁾.

III. RESULTADOS

Los termogramas (Figs. 1 y 2) muestran un primer pico endotérmico centrado en 100°C acompañado por una pérdida de masa, debido a la evaporación del agua adsorbida por el polvo (pto. 1 Fig. 1). Entre 250 °C y 400 °C se desarrollan reacciones exotérmicas de pequeña magnitud, centradas alrededor de los 360 °C y asociadas a pérdidas de masa de un 25 %, que son atribuidas a eliminación de agua ligada químicamente y a la descomposición de los grupos alcóxidos, grupos acetatos y el Acetoin en grupos menores (pto.2 Fig. 1). El quemado de los residuos orgánicos que comienza alrededor de los 400 °C y se centra en 450 °C se superpone con el inicio de la cristalización de la fase cúbica (pto.3 Fig. 1). Los dos efectos están superpuestos para las tres concentraciones, pero son particularmente distinguibles en el análisis térmico diferencial de la muestra con 8 % de Yb_2O_3 (Fig. 1). El máximo de los picos de quemado/cristalización es independiente de la concentración y está centrado alrededor de los 490 °C.

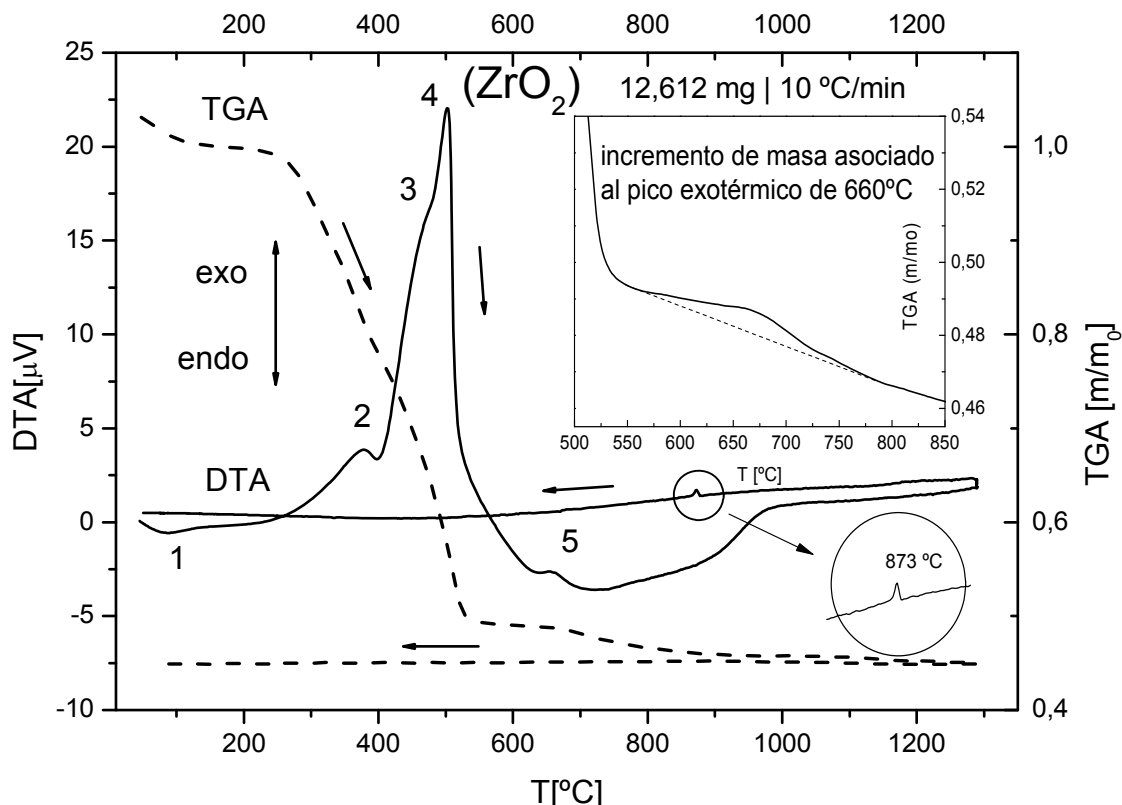


Figura 1. DTA/TG del polvo de ZrO_2 sin dopante. Las flechas indican el sentido de la evolución temporal del análisis.

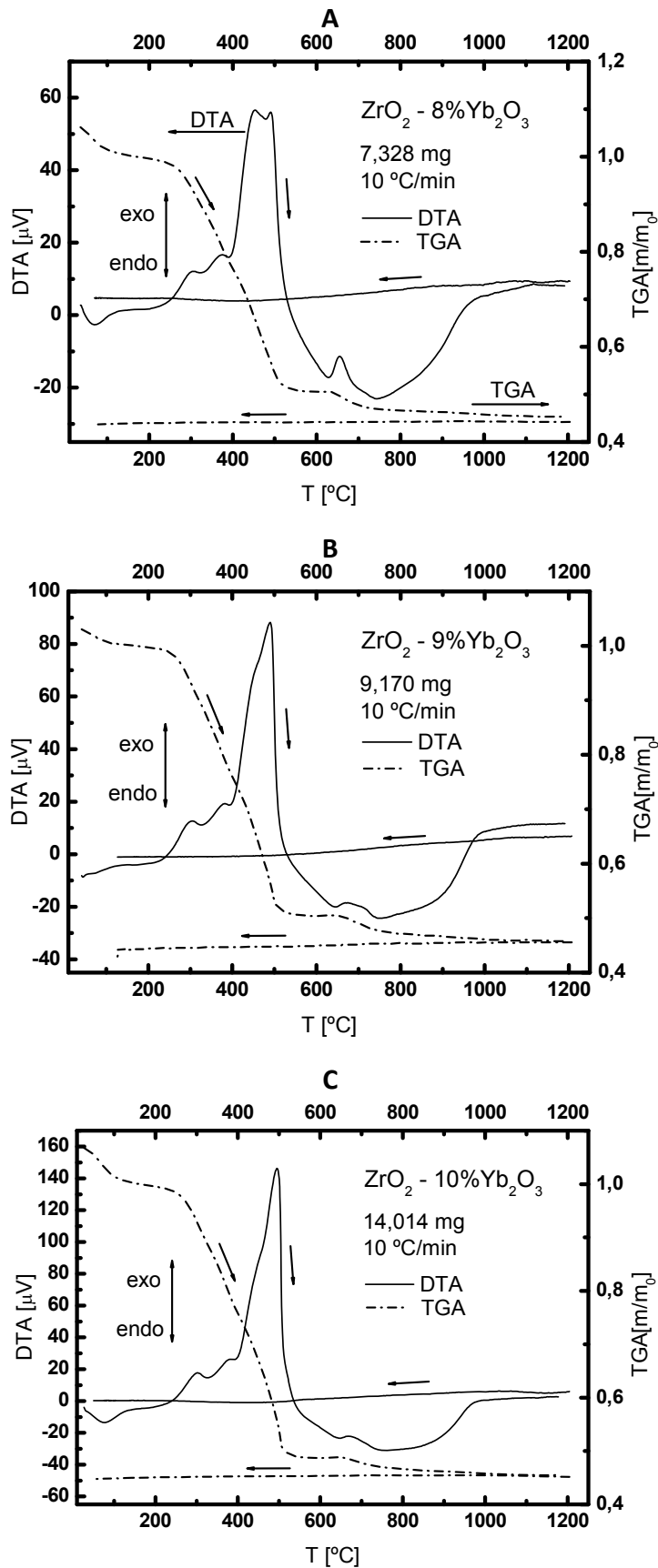


Figura 2. DTA/TG de polvos con de ZrO₂ con 8, 9 y 10% de Yb₂O₃, A, B y C respectivamente.

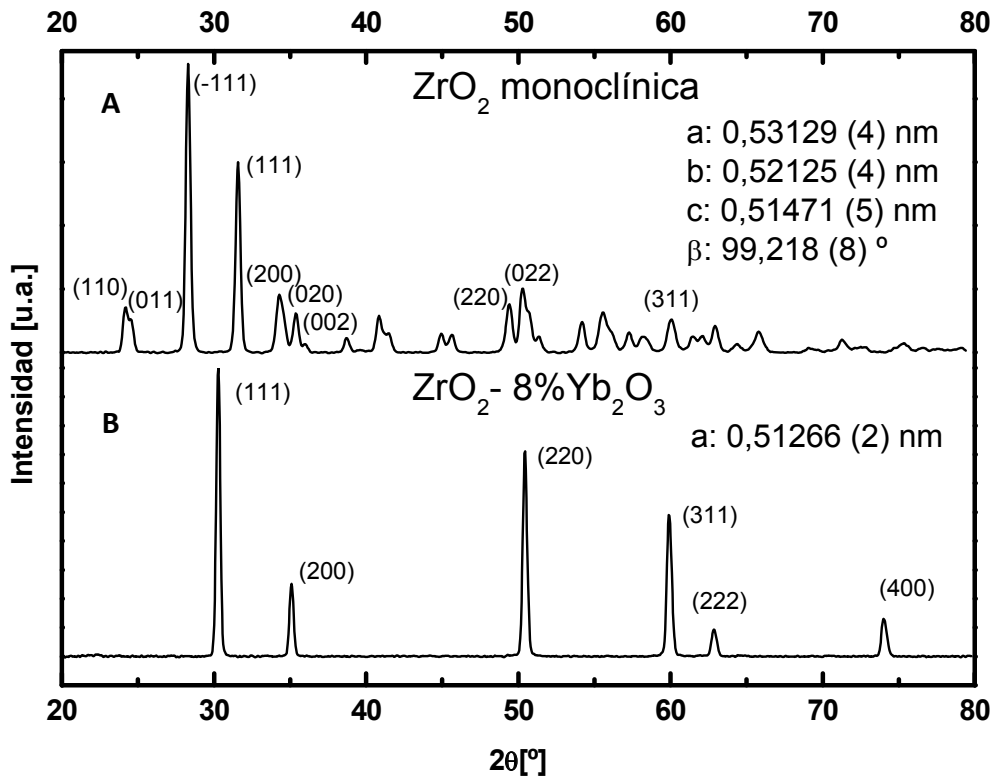
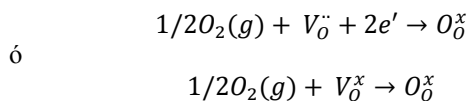


Figura 3. DRX de polvos con de ZrO_2 pura (A) y con 8% de Yb_2O_3 (B)

A partir de 500 °C ya no se registran variaciones de masa apreciables, indicando que se han eliminado completamente los grupos orgánicos y que comienza la cristalización del material. Entre los 600 °C y los 800 °C, centrado alrededor de los 660°C, se aprecia un pequeño pico exotérmico, (pto. 5 en la Fig. 1), asociado a lo que a primera vista parece una disminución de masa luego de una breve meseta. Observando en detalle el intervalo de temperaturas del TGA comprendido entre 500 °C y 800 °C se aprecia una incorporación de masa (recuadro de la Fig. 1), difícil de distinguir debido a que está superpuesto con una disminución de masa extendida, probablemente debida a la eliminación gradual de hidroxilos. El incremento de masa mencionado se observó anteriormente⁽¹¹⁾ y fue atribuido a la remoción de vacancias de oxígeno residuales generadas durante el proceso de síntesis. A temperaturas donde se activa el mecanismo de difusión de las vacancias, el material incorpora iones Oxígeno de la atmósfera hasta alcanzar la neutralización de carga eléctrica en la red, lo cual, descrito en la notación de Kröger-Vink, se escribe:



Las vacancias originadas como defectos estructurales en el proceso de síntesis son independientes del contenido de dopante, no están compensadas eléctricamente por el mismo, y por lo tanto se observa su eliminación tanto en polvos de ZrO_2 pura como en todas las concentraciones de Yb_2O_3 . En el enfriamiento del ZrO_2 sin dopar se

aprecia un pico exotérmico alrededor de los 875 °C, sin variación de masa asociada (indicado con un círculo en la Fig. 1) correspondiente la transformación tetragonal-monoclinica de la circona. Este pico no fue observado en los termogramas de la circona dopada, indicando que el material se mantiene en la fase de cristalización inicial (cúbica) tal como pudo constatarse a través de difracción de RX.

En la Figura 3A se muestra el difractograma obtenido para el polvo de ZrO_2 sin dopar tomado a temperatura ambiente luego de haberlo sometido al análisis termogravimétrico. Se observa un 100% de fase monoclinica, en contraposición a las muestras dopadas, en donde la única fase presente es cúbica ($Fm\bar{3}m$) (Fig. 3B). No se muestran aquí los difractogramas de las concentraciones restantes, ya que no presentan diferencias significativas respecto al obtenido para 8% de Yb_2O_3 .

TABLA 1: Parámetros de red a , tamaños de grano TG , y estado de microtensiones rms estimados del análisis de Rietveld de los difractogramas para cada concentración de dopante.

	a (nm)	TG (nm)	rms
8%	0,51266(2)	272(12)	$4,1 \times 10^{-4}$ (7)
9%	0,51286(2)	272 (5)	$4,4 \times 10^{-4}$ (5)
10%	0,51319(2)	277 (6)	$4,0 \times 10^{-4}$ (5)

Los parámetros de red obtenidos (ver Tabla 1), utilizando todos los picos de los difractogramas siguen una evolución levemente creciente con el aumento de concentración de óxido de Yterbio. El tamaño de grano es prácticamente el mismo para las tres concentraciones, al igual que las microtensiones. Éstas presentan valores bajos, y teniendo en cuenta que el tamaño de grano es mucho mayor que el tamaño crítico de Garbie⁽¹²⁾, se puede decir que la totalidad del material posee fase cúbica y que no existen otras fases en regiones lo suficientemente pequeñas que imposibiliten su detección por DRX.

IV. CONCLUSIONES

Se prepararon polvos de ZrO₂ dopados con Yb₂O₃ a partir soluciones de organometálicos usando Acetoin como modificador químico. El quemado de los residuos orgánicos se produce antes de los 500 °C, superponiéndose con el inicio de la cristalización, que se centra en 500°C. Luego de la cristalización la única fase presente en todo el rango de temperatura es la fase cúbica (Fm $\bar{3}$ m) tipo fluorita.

REFERENCIAS

- 1 - P. Duwez, F. H. Brown, Jr., Francis Odell, J. Electrochem. Soc., **98**, 9, 356-362 (1951).
- 2 - A. Rouanet, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 267 [23] 1581-84
- 3 - D.W. Strickler, W.G. Carlson, J. Am. Ceram. Soc. 47 122 (1964).
- 4 - S.P.S. Badwal, K. Foger and M.J. Murray. Proceeding from the Gippsland Basin Symposium on Energy, Economics and the Environment, 269 (1992).
- 5 - A. Evans, A Bieberle-Hütter, H Galinski, J L M Rupp, T Ryll, B Scherrer, R Tölke, L J Gauckler, Monatsh Chem 140 975-983 (2009).
- 6 - A. Kundu, JH Jang, JH Gil, CR Jung, HR Lee, SH Kim, B Ku, YS OH, Journal of Power Sources 170 67-68 (2007).
- 7 - www.webelements.com.
- 8 - R.G. Anderson, A.S. Nowick, Solid State Ionics 5 547-550 (1981).
- 9 - C.Bergeron, S.Risbud, "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics", The American Ceramic Society, Inc., Ohio, (1984).
- 10 - Lutterotti L., Matthies S. and Wenk H.-R., ICOTOM 12, Montreal 1999.
- 11 - R. Caruso, E. Benavidez, O. de Sanctis, M.C. Caracoche, P.C. Rivas, M. Cervera, A. Caneiro, A. Serquis, J. Mater. Res. 12 10 2594-2601 (1997).
- 12 - R.C.Garbie, M.F. Goss Journal of Materials Science 21 1253-1257 (1986)