

Caracterización eléctrica de electrolitos sólidos basados en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO

F. CAPEL, P. DURÁN Y J.R. JURADO

Departamento de electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)
28500 Arganda del Rey Madrid

Se han seleccionado varias composiciones dentro del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO con objeto de utilizarlas como materiales alternativos de los electrolitos sólidos basados en Y-PSZ. Se han estudiado tres composiciones variando el porcentaje molar del CaO entre 2 y 6 % y del Y_2O_3 entre 2 y 3 %.

Las muestras se han preparado a partir de polvos ultrafinos obtenidos por el método sol-precipitación a partir de sales solubles de los cationes Y^{3+} , Ca^{2+} y Zr^{4+} que intervienen en las mismas. Los polvos, una vez calcinados, se prensaron isostáticamente y posteriormente se sinterizaron a la temperatura correspondiente al campo de formación de la solución sólida cúbica. Las muestras sinterizadas fueron tratadas térmicamente a 1400 °C durante distintos periodos de tiempo. Sobre las muestras tratadas térmicamente se estudiaron sus propiedades mecánicas (K_{IC} , H_V).

Los valores de conductividad eléctrica de las muestras sinterizadas y envejecidas, durante largos periodos de tiempo, nos ha permitido conocer su idoneidad para ser utilizadas como electrolitos sólidos en sistemas SOFCs.

Palabras clave: Células de combustible, Sistema Ca-PSZ, Espectroscopía de impedancia.

Mechanical and Electrical Characterization of solid electrolytes in the System ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO

Selected compositions of the system ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO were studied as an alternative to the solid electrolytes based in Y-PSZ. Three compositions were designed changing the CaO mol % between 2 and 6, and for Y_2O_3 mol % between 2 and 3.

Samples were prepared from ultrafine powders obtained by sol-precipitation method from soluble salts of all cations Y^{3+} , Ca^{2+} , Zr^{4+} involved. The powders were calcined and isostatically compacted. The sintering was performed at the cubic solid solution temperature. Then the sintered samples were heat treated at 1400 °C for different periods of time. The mechanical properties (K_{IC} , H_V) was also studied.

Electrical conductivity results obtained by impedance measurements of all the sintered samples and heat treated during long time indicated that these samples can be used as solids electrolytes in SOFCs system.

Key Words: Fuel cell, Ca-PSZ system, Impedance spectroscopy.

1. INTRODUCCION

El óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (Y-FSZ) es un buen conductor aniónico a alta temperatura y constituye, hoy en día, uno de los mejores electrolitos sólidos para su aplicación en pilas de combustible tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), que incorporan un conductor iónico cerámico como electrolito y un conductor electrónico, de tipo cerámico, como electrodo (1). Se considera a la composición nominal: ZrO_2 (92 moles %)- Y_2O_3 (8 moles %) la solución sólida de este sistema como el mejor candidato de electrolito sólido en pilas de combustible y hasta ahora no se ha encontrado ningún otro material que consiga tener las prestaciones eléctricas y electroquímicas para conseguir un grado de rendimiento idóneo en el funcionamiento de una pila de combustible (2)(3)(4). Sin embargo su alto coeficiente de expansión térmica y sus bajas propiedades mecánicas ($K_{IC}=2$ MPam^{1/2} y $\sigma_f=100$ MPa), disminuyendo aún más a las temperaturas de utilización de 800 y 1000 °C, hace que su aplicación en dispositivos reales sea muy complicada.

Una de las varias alternativas que existen para mejorar las propiedades mecánicas, sin alterar sus propiedades eléctricas, es la precipitación de una fase tetragonal en la superficie de un material con estructura fluorita (5). Esto se consigue sustituyendo parte del porcentaje molar de Y_2O_3 por CaO o bien por MgO. Se sabe que los valores de conductividad en estos sistemas son menores que en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 (6) (7). Se puede decir que los sistemas ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 -CaO y ZrO_2 -MgO están muy estudiados desde un punto de vista eléctrico, sin embargo, los sistemas ternarios ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 -MgO no lo están (8). En la mayoría de las composiciones de estos sistemas se obtienen valores de K_{IC} suficientes para ser utilizados como electrolito sólido cerámico en una pila de combustible. El objetivo de este trabajo es estudiar, mediante la espectroscopía de impedancia compleja, las contribuciones a la conductividad de las correspondientes fases implicadas, el interior de grano y borde de grano en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO. Y conocer, por tanto, las posibilidades de estos materiales como candidatos a electrolito sólido en las Pilas de Combustible.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Procesado

Se han preparado tres composiciones del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO, cuyos porcentajes molares vienen dados en la tabla I

TABLA I: COMPOSICIONES ESTUDIADAS

COMPOSICION	%MOL Y_2O_3	%MOL CaO
Zr3Y4Ca	3	4
Zr3Y5Ca	3	5
Zr2Y6Ca	2	6

Como precursores se han utilizado los siguientes compuestos:

$(CH_3COO)_2Ca \times H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $(CH_4O)_4ZrC_4H_9OH$, que presentan una alta solubilidad en agua.

Para la preparación de los materiales se ha utilizado el método de la coprecipitación de los cationes correspondientes que permite obtener óxidos de estequiometría controlada, de gran pureza y fácilmente sinterizables.

En la figura 1 aparece el esquema de las operaciones seguidas para la obtención de los materiales correspondientes de dicho sistema. La coprecipitación de todos los cationes se llevó a cabo mediante el goteo de una solución acuosa de amoniaco al 50% manteniendo un pH entre 10 y 11 durante todo el proceso de coprecipitación. Después de los lavados correspondientes a través de un filtro hasta conseguir un pH neutro, el gel se secó en una estufa a 70 °C durante 24 horas. Los aglomerados se disgregaron en un mortero de ágata y después se tamizó a 100 μm .

El proceso de calcinación se llevó a cabo calentando el polvo a 1 °C/min hasta los 900 °C, manteniendolo a dicha temperatura durante dos horas. El producto calcinado se molió en un molino de atricción en medio isopropanol utilizando bolas de óxido de circonio. Una vez evaporado el alcohol el polvo se volvió a tamizar a 60 μm . Las muestras se conformaron a partir de los polvos por prensado isostático a 200 MPa.

La sinterización de las muestras a las distintas temperaturas se llevó a cabo en un horno eléctrico vertical, calentando las mismas a una velocidad de 5 °C/min y manteniendo la temperatura durante dos horas y enfriandolas en el interior del horno. La densidad aparente de las muestras sinterizadas se midió por el método de Arquímedes con una balanza de precisión de ± 0.0002 g.

2.2 Caracterización de las muestras

La distribución de tamaño de los polvos calcinados fue estudiada usando un *Sedigraf* y el área de la superficie específica fue medida por BET.

El estudio dilatométrico de las muestras se llevó a cabo en un dilatómetro *Adamel L homargy DI-24* con una subida de temperatura de 5 °C/min hasta los 1500 °C, y posterior enfriamiento en el horno.

Para la determinación de las fases presentes y el análisis microestructural de las muestras sinterizadas se utilizaron las técnicas de DRX y MEB.

Para la caracterización mecánica se midió el factor crítico de

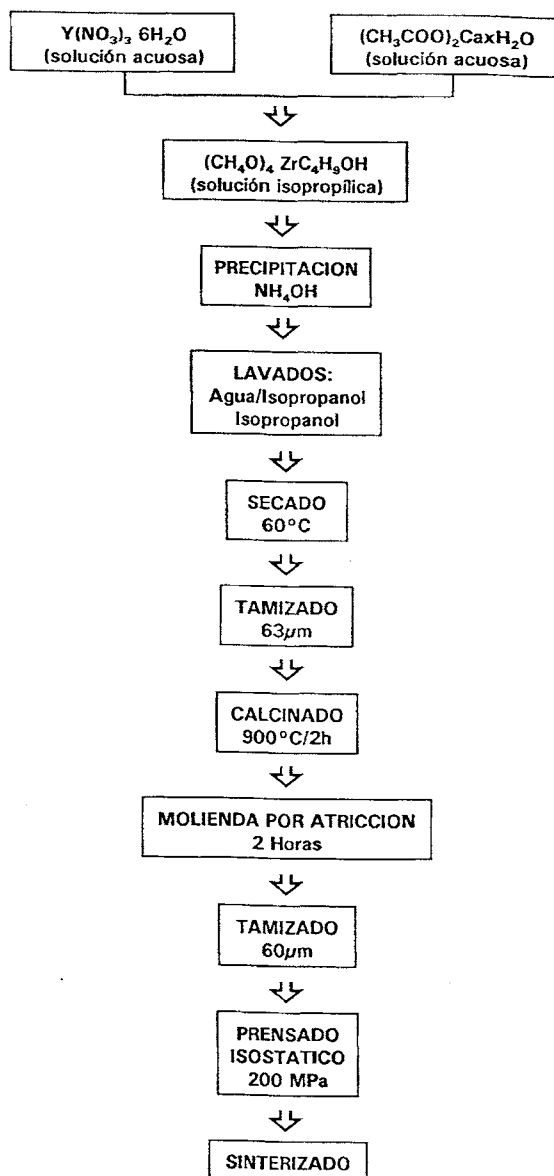


Fig. 1: Esquema de las operaciones seguidas en el procesamiento de las muestras.

intensidad de tensiones K_{IC} y la microdureza H_v , empleando la técnica de indentación.

Para la caracterización eléctrica de las distintas composiciones de ambas series de muestras se utilizó la técnica de impedancia compleja dentro de un amplio rango de frecuencias comprendido entre 5 Hz y 13 MHz en el intervalo de temperatura de 300 a 1000 °C con electrodo de platino.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 2 representa el diagrama de fases ternario tentativo del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 -CaO trazado con los correspondientes diagramas binarios ZrO_2 - Y_2O_3 (9) ZrO_2 -CaO (5).

Las características de los polvos calcinados aparecen en la tabla II.

La densidad relativa de las muestras en función de la temperatura de sinterización se muestra en la fig. 3. Como puede observarse, en el intervalo de 1300-1400 °C, aparece un máximo de densifi-

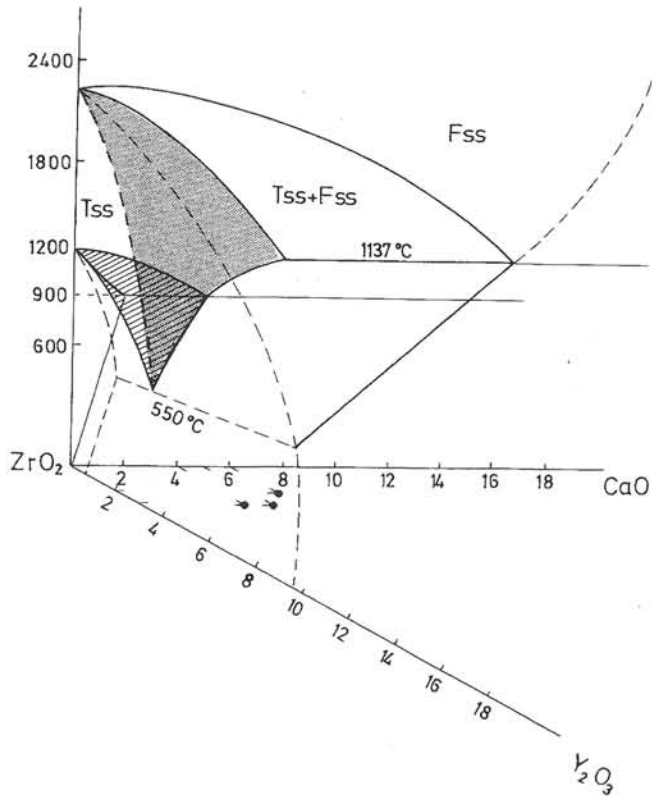


Fig. 2: Diagrama de fases ternario tentativo del sistema $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}CaO$.

TABLA II: CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS ESTUDIADOS

COMPOSICIÓN	FASES PRESENTES	S. ESPECÍFICA(*)
Zr4Ca3Y	c	47
Zr5Ca2Y	c	38
Zr6Ca2Y	c	43

cación del 98% para la muestra Zr5Ca3Y. A partir de esta zona, cuando la temperatura de sinterización aumenta la densidad disminuye debido a una reacción de partición con la formación de fases tetragonal+cúbica con eliminación de oxígeno y, por tanto, aumento de la porosidad.

Como es conocido, los materiales policristalinos de circona tetragonal dopados con óxido de itrio presentan una alta resistencia mecánica y una buena tenacidad a la fractura (10). Sin embargo una incontrolada transformación de fase tetragonal (t) a monoclínica (m) disminuye dramáticamente la resistencia mecánica a baja temperatura cuando se expone a una atmósfera húmeda (11). Comparativamente con los sistemas Mg-PSZ y CaPSZ, dichos materiales policristalinos presentan una resistencia mecánica más baja, sin embargo, tienen una tenacidad a la fractura más alta (12,13). La fig. 4 muestra la variación de la dureza y de la tenacidad a la fractura en función de la temperatura de sinterización. Se observa un comportamiento muy similar en todas ellas, obteniéndose los mejores valores de K_{IC} para las muestras sinterizadas a 1400 °C.

En la tabla III aparece las medidas de conductividad del interior y del borde de grano de las muestras a las distintas temperaturas de sinterización. Y en la tabla IV se muestran los valores de ental-

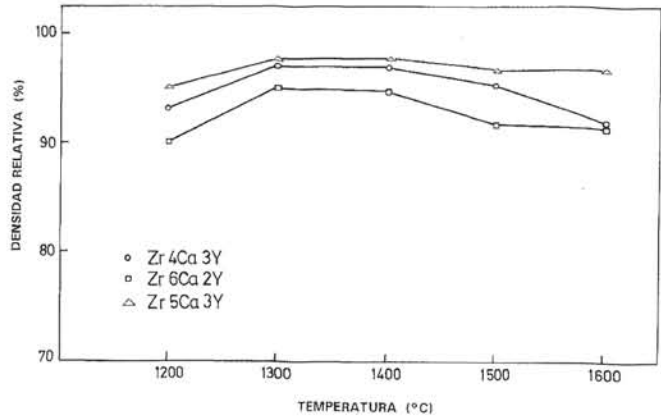


Fig. 3: Variación de la densidad relativa con la temperatura de sinterización.

TABLA III: VALORES DE CONDUCTIVIDAD DEL INTERIOR Y BORDE DE GRANO

MUESTRA	σ_i (Scm ⁻¹)	σ_{BG} (Scm ⁻¹)	Temp. Sint. (°C)
Zr4Ca3Y	1.22×10^{-5}	4.09×10^{-6}	1300
	1.08×10^{-5}	2.64×10^{-6}	1400
	3.46×10^{-5}	2.97×10^{-6}	1500
	8.85×10^{-6}	3.58×10^{-7}	1600
Zr5Ca3Y	9.20×10^{-6}	1.14×10^{-5}	1300
	1.36×10^{-5}	0.97×10^{-5}	1400
	1.31×10^{-5}	1.05×10^{-5}	1600
Zr6Ca2Y	9.58×10^{-6}	9.45×10^{-7}	1300
	4.42×10^{-6}	3.75×10^{-7}	1400
	6.65×10^{-6}	2.97×10^{-7}	1500
	8.38×10^{-6}	6.36×10^{-7}	1600

Valores de σ_i y σ_{BG} medidos a 350 °C

TABLA IV: VALORES DE ENTALPIA Y CONDUCTIVIDAD TOTAL A 1.000 °C

MUESTRA	ΔH_a (ev)	$\sigma_{T(1000^\circ C)}$
Zr4Ca3Y	1.04	9.37×10^{-2}
Zr5Ca3Y	1.17	1.40×10^{-1}
Zr6Ca2Y	1.14	6.99×10^{-2}

pía del interior de grano así como los de la conductividad total a 1000 °C.

Para el análisis de las propiedades eléctricas se ha elegido la temperatura de sinterización de las muestras a 1400 y 1600 °C. Los espectros de impedancia se estudian a 350 °C ya que es la temperatura en donde aparecen normalmente los dos arcos del interior y borde de grano.

Los espectros de impedancia de todas las muestras investigadas indican la presencia de dos arcos debido a las contribuciones de interior y borde de grano respectivamente y que tienden a solaparse entre sí. De todas las composiciones estudiadas, la Zr5Ca3Y es la que presenta mejores resultados.

En la figs. 5a y 5b aparecen los arcos de impedancia compleja para las distintas muestras sinterizadas. Como se puede observar, cada muestra se comporta a la sinterización de forma diferente en función de sus propiedades eléctricas. Así vemos que para la muestra Zr4Ca3Y la conductividad del borde de grano varía fuertemente de 2.64×10^{-6} a 1400 °C a 3.58×10^{-7} a

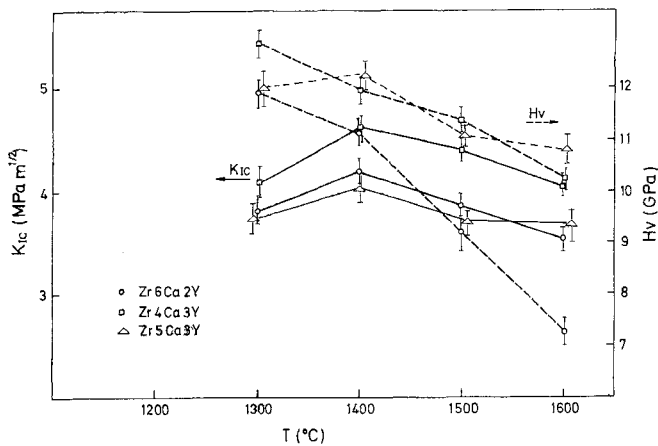


Fig. 4: Variación el factor K_{IC} y de la dureza H_V con la temperatura de sinterización.

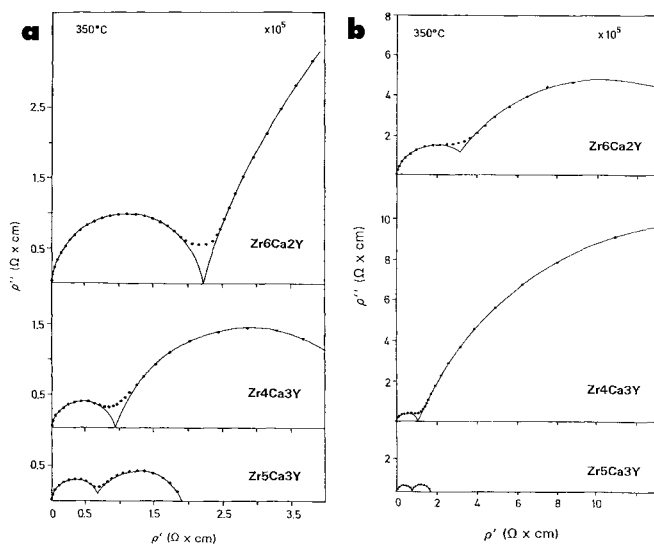


Fig. 5: a. Semicírculos de impedancia compleja de las muestras sinterizadas a 1400 °C. b. Semicírculos de impedancia compleja de las muestras sinterizadas a 1600 °C.

1600 °C. Sin embargo esta situación no se da en la muestra Zr5Ca3Y, en donde se observa valores de conductividad muy similares, 0.97×10^{-5} para 1400 °C y 1.05×10^{-5} para 1600 °C. En el caso de la muestra Zr6Ca2Y tampoco se observan grandes desviaciones de la conductividad de borde de grano, fijándose esta en 3.75×10^{-7} a 1400 °C, no habiendo diferencias entre las conductividades de borde de grano en función de la temperatura de sinterización.

Por consiguiente, salvo en el caso de la muestra Zr4Ca3Y, no se observan cambios significativos de la conductividad en función de la temperatura de sinterización. Sin embargo, sí se observan cambios significativos en relación con el contenido en óxido de ytrio. Se comprueba claramente que las muestras con mayor contenido en Y_2O_3 presentan mayores conductividades y para igual conteni-

do en óxido de ytrio, la conductividad es mayor en aquellas muestras con mayor contenido en óxido de calcio. Este resultado puede explicarse por la estructura de defectos de las muestras implicadas. Así vemos que la que genera más concentración de vacantes es la muestra Zr5Ca3Y, mientras que la que posee menor concentración es la Zr6Ca2Y. Los valores de conductividad a más alta temperatura confirman estos hechos así como las entalpías de activación del proceso de saltos. En la Tabla III se observa un incremento de ΔH_a a medida que aumenta el contenido en CaO, cuando el contenido de Y_2O_3 es constante, por lo que el proceso de activación térmica de saltos de vacantes está gobernado por el contenido en CaO. Los valores de conductividad a 1000 °C son lo suficientemente altos para que dichas muestras puedan ser aplicadas en Pilas de Combustible.

CONCLUSIONES

La conductividad a 1000 °C de las composiciones estudiadas permite su aplicación en sensores de oxígeno y en pilas de combustible.

La concentración de dopante, situada entre 7 y 8 moles % para todas las composiciones tiene poca influencia en los valores de conductividad.

La estructura cúbica FSZ de las muestras también influye en los valores de la conductividad.

Los valores de tenacidad a la fractura son los suficientemente altos para su aplicación en células de combustible. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. K.K. Ushiba. Chemtech., 41, 300-307 (1984).
2. B.C.H. Steele. «Status of Ceramic Components for Fuel Cells». Euro-Ceramics II Edit. G.Ziegler, and H. Hausner Vol. 3, 2073-2083 Augsburg (1991)
3. N.Q.Minh. «Ceramic Fuel Cell», J. Am. Ceram. Soc. 76 [3] 563-88 (1993).
4. B.C.H. Steele. «Materials for Electrochemical Energy». Ceramics International 19, 269-277 (1993).
5. P.Durán, P.Rerio y J.R. Rodríguez. «Low Temperature Phase Equilibria and Ordering in the ZrO₂-rich region of the system ZrO₂-CaO». J.Mat.Sci., 22, 4348-4356 (1987)
6. D.W. Strickler and W.G. Carlson. «Ion Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO-Y₂O₃-ZrO₂». J. Am. Ceram. Soc. 47, [3] 122-127 (1964).
7. R. Zacarias. «Propriétés électriques et électrochimiques de zircons fortement dopés» Thèse. Grenoble (1988).
8. F.Capel, C.Moure y P.Durán. «Procesado y Caracterización de electrolitos sólidos del sistema ZrO₂-Y₂O₃-MgO». Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr. 30,[6],484-488 (1991).
9. C. Pascual y P.Durán. «Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO₂-Y₂O₃». J.Am.Ceram.Soc., 66 (1) 23-27 (1983).
10. K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate. «Thermal and mechanical Properties of Y₂O₃-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals», in Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics Vol 12, N. Claussen, M. Rühle, and A.H. Heuer. Edit. Columbus, Ohio, USA: The American Ceramic Society Inc., 382-390 (1984).
11. T. Masaki. «Mechanical Properties of Y-PSZ After Aging at Low Temperature.» Int. J. High Tech. Ceram., 2, 85-98 (1986).
12. R.H.J. Hannink. «Microstructural Development of Subeutectoidly Aged MgO-ZrO₂ Alloys.» J.Mat. Sci., 18, 457-470 (1983).
13. N.Claussen. «Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics», in Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics Vol 12, N. Claussen, N. Rühle and A.H.Heuer eds, Columbus Ohio, USA. The American Ceramic Society Inc., pp325-361 (1984).