



CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA CONTENDO ADIÇÕES DE Co

G. C. T. Silva, E. N. S. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CMDMC
R. do Matão, Trav. R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP

RESUMO

A zircônia estabilizada com ítria é um material com diversas aplicações tecnológicas. Uma de suas aplicações é como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido que opera a altas temperaturas. Neste tipo de dispositivo o eletrólito sólido está em contato direto com os materiais que compõem os eletrodos e, devido às altas temperaturas de operação, interação entre estes constituintes da célula pode facilmente ocorrer. Dentre os diversos materiais que podem constituir o catodo estão as cobaltitas de lantânio ou bário e estrôncio. Neste trabalho a condutividade elétrica da zircônia-estabilizada com ítria é estudada visando determinar o efeito da adição de Co. A espectroscopia Raman permitiu identificar o Co_3O_4 como fase predominante após a sinterização. A condutividade elétrica diminui com a adição de Co para teores $\geq 1\%$ mol, mas apresenta pequeno aumento para teores de 0,025% mol.

Palavras-chave: zircônia, condutividade elétrica, aditivos cerâmicos.

INTRODUÇÃO

A zircônia tanto pura quanto contendo aditivos é um material que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido suas múltiplas aplicações em diversas tecnologias. A zircônia totalmente estabilizada com ítria na fase cúbica apresenta valores de condutividade iônica elevados, sendo uma cerâmica adequada para

aplicação em sensores de oxigênio, bombas de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido ^(1, 2). Entretanto, os pós de zircônia estabilizada com ítria disponíveis comercialmente densificam a temperaturas superiores a 1400 °C. Redução na temperatura de sinterização da zircônia seria muito útil, pois permitiria a realização da sinterização simultânea (“co-firing”) do eletrólito sólido e do anodo, implicando em redução de custo do processo.

Uma das abordagens utilizadas para a diminuição da temperatura de sinterização em materiais cerâmicos consiste no uso de aditivos que promovam a densificação. Neste contexto, é importante que o aditivo esteja em pequenos teores de tal forma a não interferir com as propriedades macroscópicas e microscópicas da cerâmica sinterizada. Além disso, é também importante que o aditivo esteja homogeneamente disperso na matriz.

Relativamente poucos trabalhos foram realizados utilizando o Co como aditivo de sinterização. Adições em teores relativamente pequenos de Co_2O_3 à zircônia-12% mol ítria promoveu a densificação da cerâmica com aumento da condutividade para teores de Co até 0,5% em massa, com máximo de condutividade em 0,08% ⁽³⁾. Estudos anteriores utilizando 5% em mol de Co revelaram aumento da condutividade da zircônia-8% mol ítria. Os autores, contudo, propuseram que isto se deveu ao aumento na condução eletrônica ⁽⁴⁾. O estudo mais recente, realizado com a zircônia-8% mol ítria comercial mostrou que a densificação produzida pelo aditivo é significativa, para sinterização a 1450 °C e altos teores de Co. Contudo, a condutividade diminuiu para todas as composições ⁽⁵⁾.

Neste trabalho, o efeito de adições de Co na densificação e na condutividade elétrica da zircônia-8% mol ítria foi sistematicamente estudado por dilatométrica e pela medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância. Além de verificar o efeito do Co nestas propriedades, este trabalho também teve como objetivo estudar possíveis interferências do aditivo na condutividade elétrica da zircônia estabilizada, uma vez que, em células a combustível de óxido sólido, o eletrólito sólido está em contato direto com os eletrodos, sendo que pelo menos um deles pode conter em sua composição o Co.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como materiais de partida foram empregados o carbonato de cobalto (99%,

Alfa Aesar) e a zircônia totalmente estabilizada com ítria (TZ-8Y, Tosoh Co.), doravante denominada 8YSZ. Os materiais de partida foram misturados para fornecer composições 8YSZ + x% mol Co com $0 \leq x \leq 10$, em misturador mecânico (Túrbula, modelo T2C) em meio alcoólico e usando esferas de moagem de zircônia. Amostras cilíndricas foram preparadas por compactação uniaxial seguida de sinterização.

A morfologia da mistura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (Philips, modelo XL30), e espectroscopia por energia dispersiva, EDS. A retração linear dos compactos cerâmicos foi avaliada por dilatometria (Setaram, modelo Labsys) desde a temperatura ambiente até 1400 °C com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia Raman (Renishaw Raman microscope 3000 system) na faixa espectral entre 200 e 700 cm^{-1} empregando um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) para excitação. A medida da condutividade elétrica foi feita utilizando um analisador de impedância (Hewlett Packard, modelo 4192A) entre 5 Hz e 13 MHz, na faixa de temperatura entre 200 e 500 °C. Para estas medidas foi utilizada a prata como material de eletrodo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura de uma amostra de 8YSZ contendo 10% mol Co.

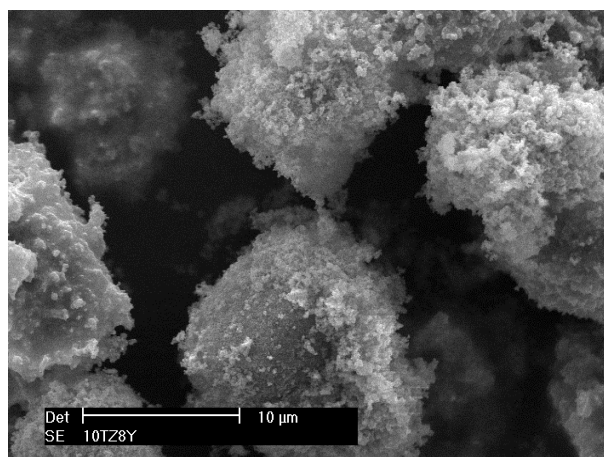


Figura 1: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da mistura 8YSZ + 10% mol Co.

Como pode ser visto, o processo de mistura produziu aglomerados de tamanhos relativamente grandes ($\geq 10 \mu\text{m}$). Nos aglomerados são identificadas regiões escuras e claras. A análise de EDS de uma região escura revelou excesso de Co, como mostrado no espectro da figura 2.

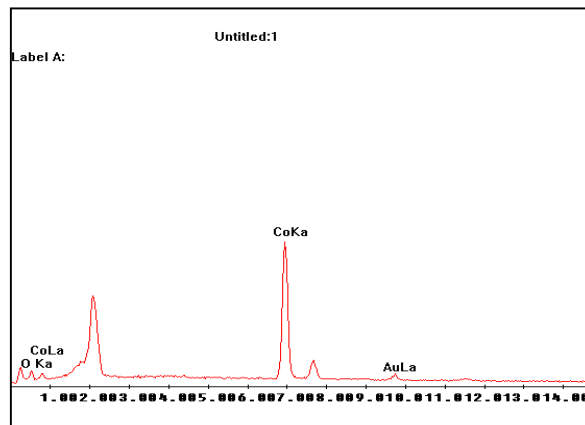


Figura 2: Espectro de raios X por energia dispersiva da região mais escura do aglomerado de 8YSZ + 10,0% mol Co.

Este resultado mostrou que o processo empregado para a mistura dos materiais de partida não foi efetivo para promover uma dispersão homogênea dos dois componentes.

Os resultados de retração linear obtidos para os compactos de 8YSZ + x% mol Co com $x = 0; 0,1; 0,25; 0,5$ e 1 são mostrados na figura 3 e os valores de temperatura de início da retração e de retração máxima são listados na Tabela I.

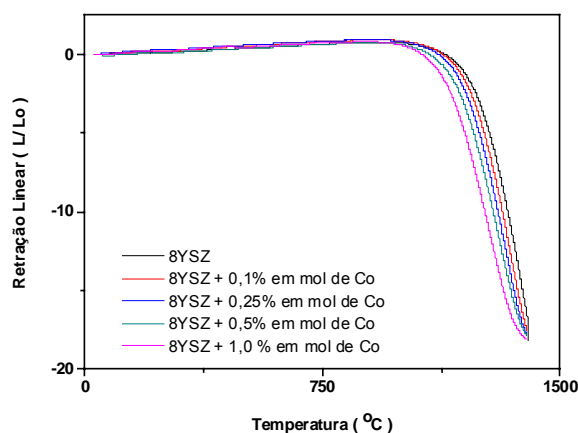


Figura 3: Curvas de retração linear em função da temperatura das amostras 8YSZ +

x% mol Co, onde x= 0; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0.

TABELA 1 – Valores de temperatura de início da retração e da temperatura na qual a retração é máxima, obtidos das curvas de retração das amostras 8YSZ + x% mol Co, com x= 0; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0.

| Teor de Cobalto (% em mol) | T. início da retração (°C) | T. máxima retração (°C) |
|---------------------------------------|--|-------------------------------------|
| 0 | 1208 | 1377 |
| 0,1 | 1210 | 1345 |
| 0,25 | 1186 | 1333 |
| 0,5 | 1157 | 1309 |
| 1 | 1115 | 1272 |

Os resultados da figura 3 e da Tabela I mostram que aumentando o teor de Co adicionado à 8YSZ há redução gradativa na temperatura de início da retração. Assim, por exemplo, 1% mol Co reduz a temperatura de início da retração por ~ 100 °C. A temperatura na qual a retração é máxima também diminui correspondentemente. Entretanto, como mostram as curvas da figura 3, para a temperatura de 1400 °C ainda ocorre retração nos compactos. Isto mostra que para reduzir de forma significativa a temperatura de sinterização na zircônia estabilizada com ítria seria necessário um teor mais elevado do aditivo, o que poderia comprometer outras propriedades do eletrólito sólido.

A figura 4 mostra micrografias de superfícies de fratura de amostras 8YSZ (superior), 8YSZ + 5% (centro) e 8YSZ + 10% (inferior) mol Co. Nestas amostras com o aditivo, o tipo predominante de fratura é transgranular, assim como na 8YSZ. Observa-se também que o Co promove aumento no tamanho de grãos, embora a quantificação deste efeito não possa ser feita por essas imagens.

Na figura 5 são mostrados os espectros Raman das amostras 8YSZ e 8YSZ + 10% mol Co sinterizadas a 1300 °C/0,5 h e 1200 °C/0,5 h, respectivamente. O espectro Raman da amostra 8YSZ, já reportado na literatura ⁽⁶⁾ consiste de uma única banda Raman centrada em ~ 616 cm⁻¹, atribuída ao modo F_{2g} triplamente degenerado e característico da estrutura cúbica tipo fluorita.

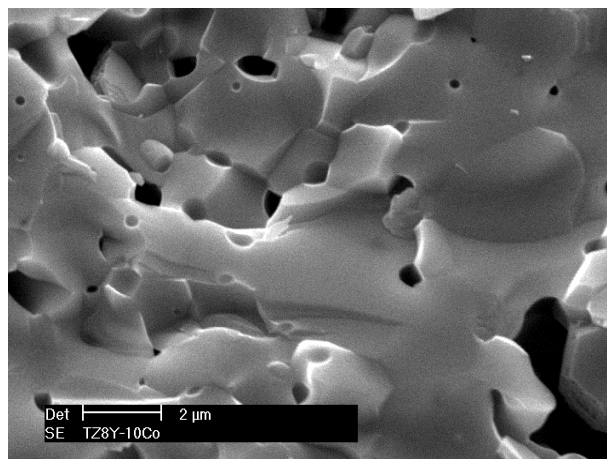
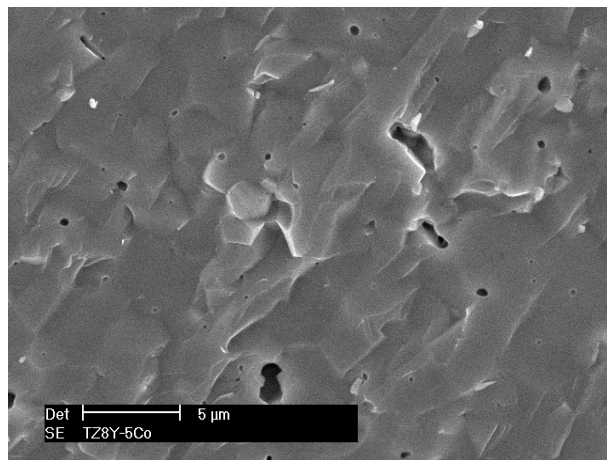
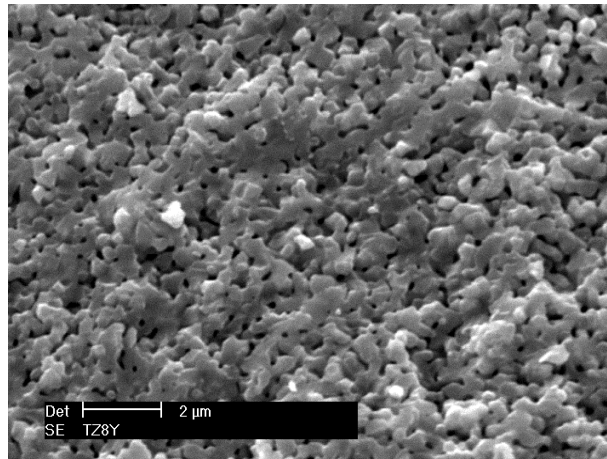


FIGURA 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura das amostras: 8YSZ (superior), 8YSZ + 5,0% mol Co (centro) e 8YSZ + 10,0% mol Co (inferior), sinterizadas a 1300 °C/0,5 h.

Entretanto, neste caso como em outros trabalhos, observam-se bandas Raman adicionais de baixa intensidade e baixos números de onda, que são freqüentemente associadas com a fase tetragonal, fase esta de impureza e que não foi detectada por difração de raios X ⁽⁷⁾.

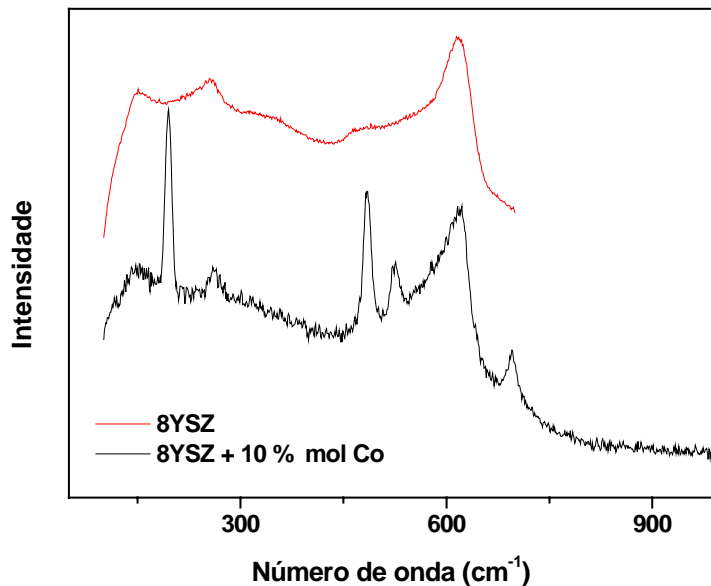
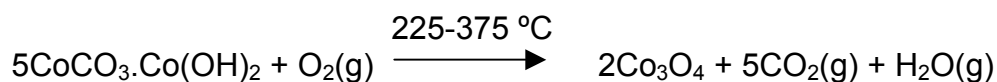


Figura 5: Espectros Raman das amostras 8YSZ sinterizada a 1300 °C/ 0,5 h e 8YSZ + 10% mol Co sinterizada a 1200 °C/ 0,5 h.

O espectro da amostra 8YSZ + 10% mol Co mostra que houve um deslocamento da principal banda Raman para ~ 622 cm⁻¹ e, portanto, há uma certa solubilidade do Co na matriz de zircônia. Nesse espectro podem também ser observadas bandas adicionais em ~ 196, 485, 523 e 696 cm⁻¹, que são características do Co₃O₄ ^(6, 8). O CoO apresenta bandas Raman em 484 e 691 cm⁻¹ ⁽⁶⁾.

Sabe-se da literatura ⁽⁹⁾ que a decomposição térmica do carbonato de cobalto ocorre de acordo com a reação:



sendo que o Co₃O₄ permanece estável até 850 °C. Para temperaturas superiores ocorre a seguinte reação:



Entretanto, o CoO formado em altas temperaturas tem tendência de re-oxidação durante o resfriamento resultando novamente no Co_3O_4 . Dessa forma, os resultados de espectroscopia Raman confirmam que quando o Co é adicionado na forma de carbonato em teores que excedem o limite de solubilidade na 8YSZ, a fase preferencialmente formada é Co_3O_4 .

A figura 6 mostra diagramas de impedância registrados a 362 °C nas amostras 8YSZ e 8YSZ + 0,05% e 0,5% mol Co sinterizadas a 1400 °C/0,5 h.

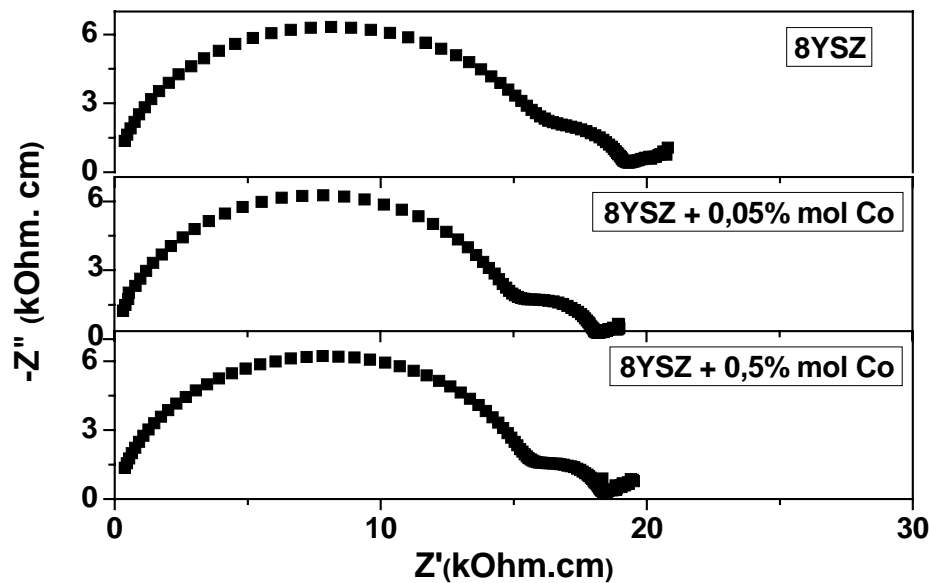


Figura 6: Diagramas de impedância de amostras 8YSZ e 8YSZ + x% mol Co com x = 0,05 e 0,5 sinterizadas a 1400 °C/0,5 h. Temperatura de medida = 362 °C.

Os diagramas apresentam dois semicírculos na faixa de freqüência utilizada, que estão relacionados com o processo de condução através dos grãos (alta freqüência) e dos contornos de grão (baixa freqüência). O teor do aditivo é relativamente pequeno para produzir alguma alteração na forma dos diagramas de impedância. A análise das medidas na faixa de temperatura entre 250 e 450 °C permitiu construir os gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular (figura 7a) e intergranular (figura 7b).

A condutividade dos grãos (ou intragranular) apresenta aumento pequeno para a composição contendo 0,025% mol Co, permanecendo praticamente constante para as composições com x = 0,05; 0,25 e 0,5. Para x = 1 a condutividade diminuiu.

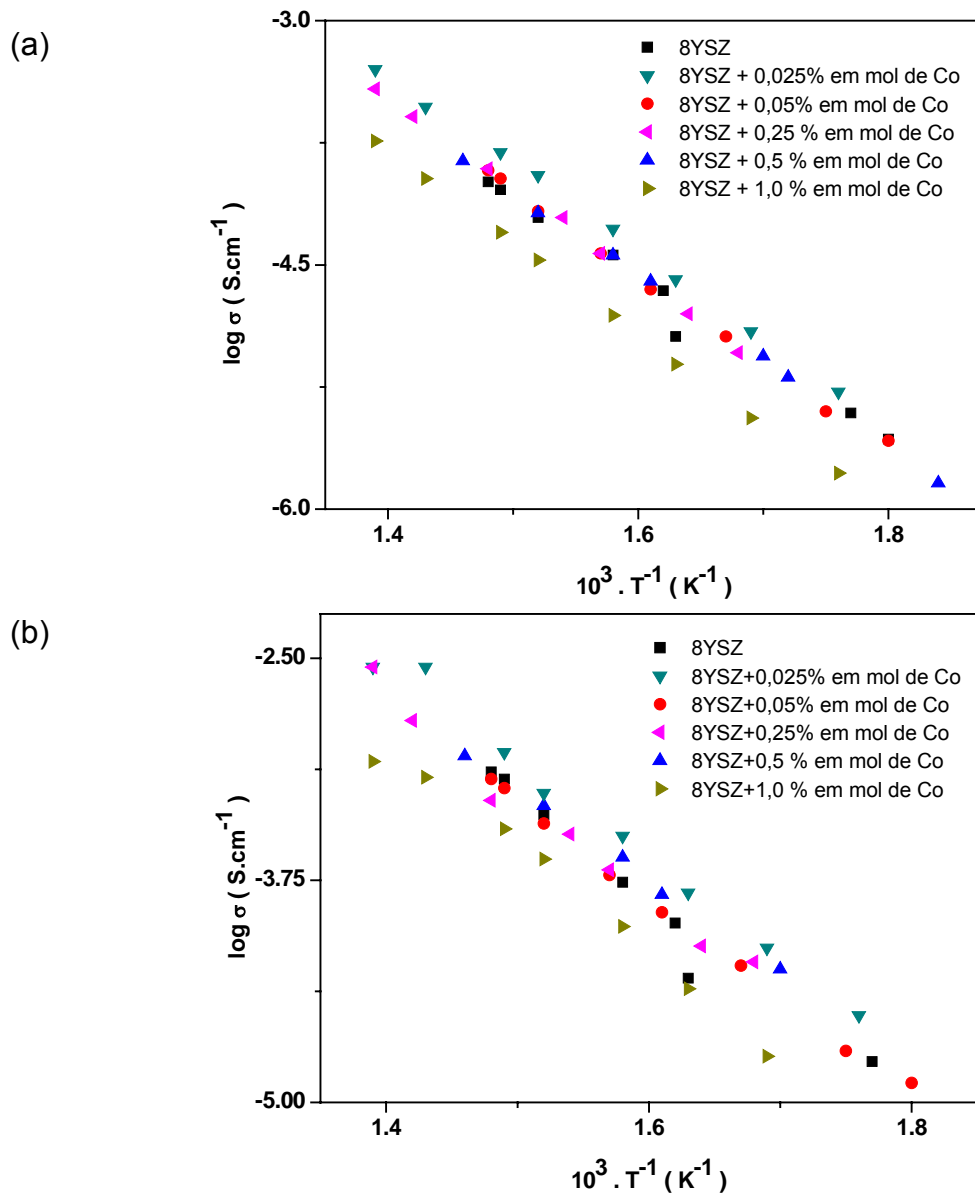


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular (a) e intergranular (b) de amostras 8YSZ e 8YSZ + x% mol Co sinterizadas a 1400 °C/0,5 h.

Comportamento similar foi observado para a condutividade dos contornos de grão. Este resultado indica que o processo de condução deve continuar sendo predominantemente iônico para pequenos teores de Co. Assim, o aumento da condutividade pode estar relacionado com aumento na concentração vacâncias de oxigênio devido à incorporação do aditivo na estrutura cristalina, que consiste de uma mistura de Co^{3+} e Co^{4+} . Portanto, parte do aditivo incorporado pode aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio disponíveis para a difusão.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os da literatura pode-se

dizer que a condutividade elétrica da 8YSZ contendo Co não depende apenas do teor do aditivo, mas também das condições de processamento e de sinterização.

Os resultados principais deste trabalho mostram que o Co é efetivo para a densificação da 8YSZ em baixos teores, quando também promove pequeno aumento da condutividade elétrica da cerâmica. Entretanto, a melhoria na densificação não é suficiente para reduzir a temperatura de sinterização de forma considerável.

CONCLUSÕES

O Co como aditivo promove densificação limitada na 8YSZ para teores até 1% mol. A forma predominante como o aditivo é encontrado após a sinterização e em teores acima do limite de solubilidade é Co_3O_4 . A condutividade elétrica da 8YSZ tem pequeno aumento para teores de 0,025% mol Co e diminui para teores igual ou superiores a 1% mol Co.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP, CNEN e CNPq pelo auxílio financeiro ao trabalho. Ao PROCEL pelas medidas de dilatométrica. Ao laboratório de espectroscopia molecular do Instituto de Química da USP/SP pelas medidas de espectroscopia Raman. G. T. Silva agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

- [1] SUBBARAO, E. C.; Zirconia – an overview. In HEUER, A. H.; HOBBS, I. W. (Eds.) **Advances In Ceramics v. 3: Science and Technology of Zirconia I**. Columbus, OH, The American Ceramic Society, 1981, p.1-24.
- [2] MCCOLM, I. J. **Ceramic science for materials technologists**. New York: Chapman and Hall, 1983.
- [3] HARTMANOVÁ, M.; HANIC, F.; TUNEGA, D.; PUTYERA, K. Structural and electro-optical properties of Co-doped yttria-stabilized zirconia. **Chem. Papers**, v. 52, p. 12-15, 1998.
- [4] STOCHNIOL, G.; NAOUMIDIS, A.; NICKEL, H.; WIPPERMANN, K.; RUSCHEWITZ, U. Characterization of Ca-, Mn- and Co- containing Y_2O_3 -stabilized zirconia. In: 23rd International Conference on Microelectronics and 31st Symposium

on Devices and Materials; **Proceedings**, ed. Midem – Soc. Microeletron. Electron. Components & Mater., p. 245-250, 1995.

[5] LEWIS, G. S.; ATKINSON, A., STEELE, B. C. H. Cobalt additive for lowering the sintering temperature of yttria-stabilized zirconia. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 20, P. 1155-1157, 2001.

[6] GALLANT, D.; PÉZOLET, M.; SIMARD, S. Optical and physical properties of cobalt oxide films electrogenerated in bicarbonate aqueous media. **J. Phys. Chem.**, v. B110, P. 6871-6880, 2006.

[7] SILVA, G. C. T.; MUCCILLO, E. N. S. Effect of Co addition on sintering and electrical properties of yttria-stabilized zirconia. In: 6th International Latin-American Conference on Powder Technology, Búzios, RJ, 2007. **Proceedings**, S. Paulo, ref. 15-07. Disponível em www.metallum.com.br/ptech.

[8] HADIEV, V. G.; ILIEV, M. N., VERGILOV, I. V. The Raman spectra of Co_3O_4 . **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 21, P. 1199-1201, 1988.

[9] EL-SHOBAKY, G. A.; AHMAD, A. S.; AL-NOAIMI, A. N.; EL-SHOBAKY, H. G. Thermal decomposition of basic cobalt and copper carbonates. **J. Thermal Anal.**, v. 46, p. 1801-1808, 1996.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA CONTAINING Co ADDITION

Yttria-stabilized zirconia is currently used as solid electrolyte in high-temperature solid oxide fuel cells (SOFC). At high-temperatures interaction among the SOFC components may occurs, masinly with the electrode materials to which the solid electrolyte is in intimately contact. Several ceramic compositions have been studied to be used as cathode including lanthanum, strontium and barium cobaltites. In this work, the effect of Co additions to yttria-stabilized zirconia was systematically studied. The main phase of the excess additive after sintering was identified as Co_3O_4 by Raman spectroscopy. The electrical conductivity decreases with Co additions greater than 1 mol%, whereas it experiences a slight increase at ~ 0.025 mol% Co.

Keywords: zirconia, electrical conductivity, ceramic additives.