

EFEITOS DA ADIÇÃO DO NiO NA DENSIFICAÇÃO E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA COM ÍTRIA

R. M. Batista e E. N. S. Muchillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM

R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP

morgadoph@gmail.com; enavarro@usp.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência do teor de NiO na densificação e na condutividade elétrica da zircônia totalmente estabilizada com ítria. Teores de NiO variando entre 0,46% e 5% em mol foram adicionados à zircônia totalmente estabilizada com 8% em mol de ítria comercial. O aditivo foi introduzido por mistura partindo de diferentes precursores de níquel. Os precursores utilizados foram o nitrato, o acetato e o carbonato de Ni e estes mostraram diferenças significativas na etapa de decomposição térmica. A temperatura de sinterização necessária para promover a densificação da 8YSZ foi diminuída com o aumento da concentração do NiO. A solubilidade do NiO à 8YSZ a 1350°C foi estimada em aproximadamente 1,65% em mol. A condutividade dos grãos não foi substancialmente influenciada pela incorporação do NiO à rede cristalina, mas diminuiu drasticamente quando o NiO foi adicionado em teores acima do limite de solubilidade à 8YSZ.

Palavras-Chave: densificação, condutividade elétrica, zircônia.

INTRODUÇÃO

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica e que tem atraído grande interesse devido as suas características. As SOFC possuem eficiência não limitada pelo ciclo de Carnot, são silenciosas, emitem baixa quantidade de poluentes, são livres de movimentos vibracionais e ainda possuem flexibilidade quanto ao combustível utilizado [1]. Os dispositivos são constituídos essencialmente por dois eletrodos sólidos porosos (anodo e catodo) separados por um denso eletrólito sólido, condutor de íons oxigênio.

Usualmente o eletrólito sólido, o anodo e o catodo são respectivamente compostos pela zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8YSZ), por um compósito Ni/8YSZ e pelo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [2]. Nas temperaturas de operação das células a combustível ($\sim 1000^\circ\text{C}$) a interação entre o anodo e o eletrólito sólido ainda não é totalmente conhecida. Sendo assim, o estudo dos efeitos da adição do Ni à 8YSZ torna-se de crucial importância tanto para a compreensão da interação anodo – eletrólito quanto para a otimização das propriedades do anodo.

A adição do NiO acima do limite de solubilidade à 10YSZ provocou a diminuição do crescimento dos grãos durante a sinterização [3]. Ainda em concentrações acima do seu limite de solubilidade foi verificado que a retração linear do material diminuiu com o aumento da concentração do NiO adicionado [4]. Linderoth e colaboradores [5] verificaram que a condutividade elétrica da 8YSZ com aditivo de níquel em concentrações inferiores ao limite de solubilidade diminuiu por cerca de 60% quando o NiO foi reduzido para Ni metálico. Foi verificado ainda que a condutividade elétrica inicial do material é função decrescente do conteúdo de NiO adicionado. Tais resultados foram verificados parcialmente por Van Herle e Vasquez [6] em estudos complementares. Uma diminuição de aproximadamente 50% da condutividade elétrica inicial foi observada novamente durante a redução do NiO para o Ni metálico, porém não se verificou qualquer diminuição da condutividade elétrica inicial do material pela adição do NiO à 8YSZ.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é o de complementar os resultados encontrados na literatura determinando os efeitos nas propriedades elétricas e na

condutividade elétrica da 8YSZ pela adição do NiO em concentrações inferiores ao seu limite de solubilidade.

EXPERIMENTAL

Os materiais precursores utilizados foram zircônia contendo 8% mol ítria (8YSZ, Tosoh, Japão), nitrato, carbonato e acetato de Ni comerciais, todos com pureza superior a 99%. Amostras sinterizadas foram elaboradas pela mistura mecânica (Túrbula, modelo T2C) dos materiais de partida seguida de sinterização ao ar. Os teores de NiO adicionados variaram de 0,46 até 5% mol. A sinterização foi feita entre 1150 e 1350 °C por tempos de 0,1 a 15 h.

A decomposição térmica dos precursores de Ni foi estudada por análise termogravimétrica (Shimadzu, TGA – 50) em atmosfera de ar sintético até 700°C. Difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) dos precursores de níquel calcinados foi realizada para verificação de fase dos mesmos. Análises de retração linear (Setaram, modelo Labsys) foram realizadas para investigar a densificação dos materiais. Para as demais análises, amostras foram elaboradas pela mistura do 8YSZ com o 3- hidróxycarbonato de níquel. A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo método geométrico. Difração de raios X com radiação K_{α} do cobre foi usada para verificação da fase dos materiais e para determinação do limite de solubilidade no 8YSZ: NiO. Um padrão interno de Si foi utilizado em todas as medidas realizadas. Microscopia eletrônica de varredura de amostras selecionadas foi realizada em superfícies fraturadas e polidas para observação de alguns aspectos da microestrutura. O comportamento elétrico das amostras foi analisado por espectroscopia de impedância (HP 4192A). Os experimentos foram conduzidos entre a faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz utilizando eletrodos de prata. Amostras foram analisadas no intervalo de temperatura entre 200°C e 400°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são mostrados os resultados da análise termogravimétrica dos precursores de níquel. As curvas das derivadas da termogravimetria (b) de todos os materiais analisados exibem dois picos. O de menor temperatura é atribuído à eliminação de água e o de maior temperatura se deve à decomposição dos precursores de níquel em óxidos de níquel. As temperaturas dos picos associados com a eliminação da água variam desde ~ 80°C para o carbonato de níquel até ~ 290°C para o nitrato de níquel. As temperaturas aproximadas verificadas para a decomposição dos precursores de níquel em óxidos de níquel foram respectivamente 319°C, 365°C e 380°C para o carbonato, nitrato e acetato de níquel. É verificado ainda para o acetato de níquel um ganho de massa a partir aproximadamente dos 518°C devido à oxidação do NiO para formação do Ni₂O₃.

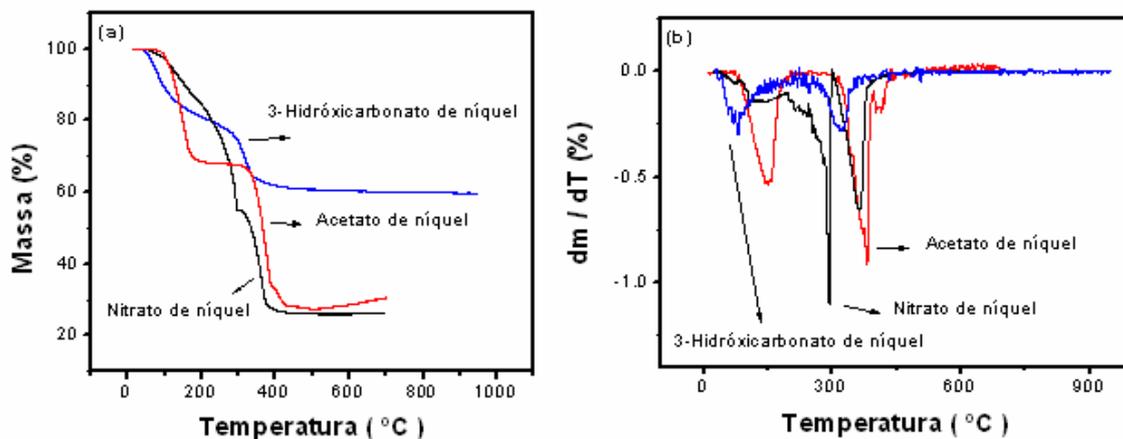


Figura 1: (a) Termogravimetria e (b) termogravimetria diferencial dos materiais precursores de níquel.

Somente a fase cúbica do óxido de níquel foi verificada nos difratogramas dos precursores de níquel calcinados. Isto indica que somente uma pequena fração (inferior ao limite de detecção) do NiO obtido pela calcinação do acetato transforma-se em Ni₂O₃.

Os resultados mostraram que a densidade a verde de todas as amostras alcançaram aproximadamente 44,4% da densidade teórica da 8YSZ.

Os difratogramas das amostras sinterizadas foram analisados utilizando o programa Search Match. O procedimento de análise consistiu na eliminação do "background", seguido de eliminação do componente K_{β} do cobre e ajuste dos picos por minimização dos resíduos. Somente picos com confiabilidade maior ou igual a 95% foram aceitos. O parâmetro de rede de cada composição foi determinado pelo método de extrapolação versus $\cos^2\theta$ utilizando o método dos mínimos quadrados [07]. Os resultados são mostrados na figura 2. O resultado obtido consiste de dois segmentos de reta, como esperado, sendo o limite de solubilidade obtido pela intersecção destas.

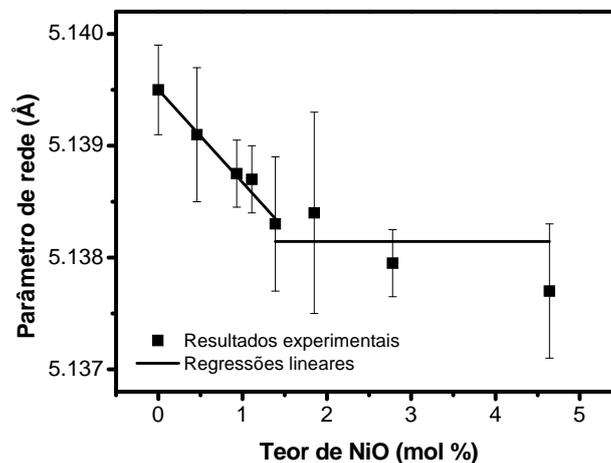


Figura 2: Parâmetros de rede da zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria em função da concentração adicionada de NiO.

O limite de solubilidade foi estimado em 1,65% em mol de NiO e concorda com valores determinados anteriormente [8].

As densidades teóricas de todas as composições estudadas foram calculadas. Para concentrações abaixo do limite de solubilidade, as densidades foram calculadas segundo a variação do parâmetro de rede da 8YSZ encontrada pela adição do NiO. O parâmetro de rede de referência da 8YSZ pura adotado foi de $5,971 \text{ g/cm}^3$ [9]. Para concentrações acima do limite de solubilidade a densidade teórica foi calculada pela regra da mistura, segundo a proporção de cada óxido.

Nestes cálculos foi considerado que o NiO não solubilizado formava a fase cúbica do NiO [10].

Com a finalidade de facilitar a análise e a discussão dos resultados, as amostras analisadas por dilatométrica serão denominadas como Y2, H2, HC2, A2 e N2 sendo estas respectivamente:

- Y1: Amostra de 8YSZ sem aditivo.
- H1: Amostra de 8YSZ + 0,5% em mol de Ni. O NiO foi obtido pela decomposição do 3- hidróxido de níquel durante a análise de dilatométrica.
- HC1: Amostra de 8YSZ + 0,5% em mol de Ni. O NiO foi obtido pela calcinação do 3 – hidróxido de níquel anteriormente a análise.
- A1: Amostra de 8YSZ + 0,37% em mol de Ni. O NiO foi obtido pela calcinação do acetato de níquel.
- N1: Amostra de 8YSZ + 0,39% em mol de NiO. O NiO foi obtido pela calcinação do nitrato de níquel.

As curvas de retração linear obtidas pelas análises de dilatométrica e as derivadas das curvas de densificação são mostradas na figura 3. A densificação do material foi calculada conforme proposto na referência [11].

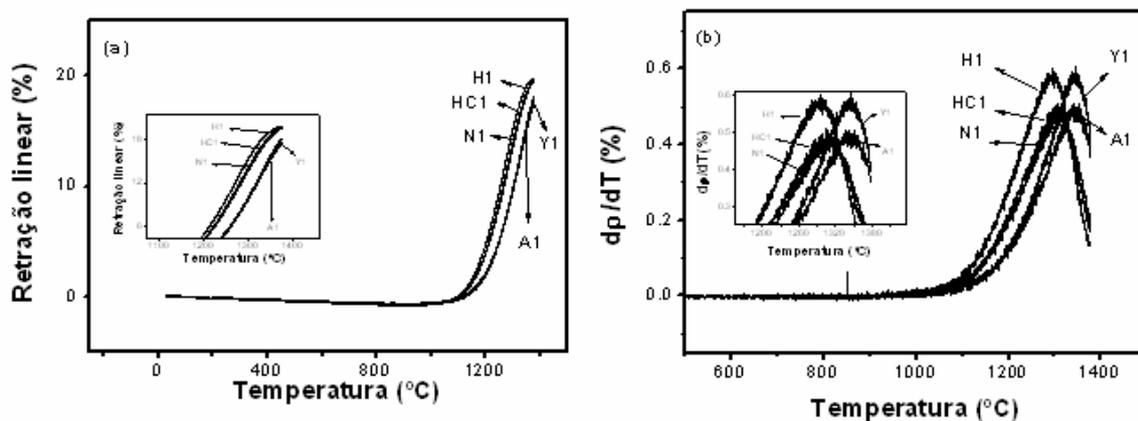


Figura 3: *Retração linear e derivada das curvas de densificação em função da temperatura para as amostras estudadas por dilatométrica.*

É observado que a adição do NiO não produz qualquer alteração na temperatura de início de retração do material. Todas as curvas apresentaram dilatação linear até aproximadamente 850°C quando então a retração linear começa a ocorrer. Isto indica que o mesmo mecanismo de sinterização atua durante o início da retração linear para todas as amostras, independente do precursor de Ni e das quantidades de Ni adicionadas. As temperaturas de máxima de retração e de densificação das amostras H1, HC1 e N1 foram aproximadamente 50°C inferiores à da amostra sem aditivo. A taxa de densificação máxima das amostras contendo o óxido de níquel não variou em relação a amostra 8YSZ. As energias de ativação da difusão dos cátions pelo mecanismo de difusão por contorno de grão foi calculada pelo método proposto por Wang e Raj [12]. Os resultados obtidos para a amostra H1, HC1, N1, A1 e Y1 foram respectivamente 307,7; 299,3, 284,2; 289 e 274,4 kJ/mol. É verificado que a energia de ativação para a difusão dos cátions via contorno de grão tem um pequeno aumento com a adição do NiO. Verifica-se também que a temperatura de máxima densificação diminui com o aumento da concentração de NiO sendo esta proporcional a energia de ativação para difusão dos cátions pela rede [12].

A figura 4 mostra alguns dos resultados mais significativos das densidades aparentes das amostras normalizadas pelas densidades teóricas calculadas. É verificado que a adição do NiO à 8YSZ em concentrações inferiores ao seu limite de solubilidade auxilia a sinterização do material. Temperaturas inferiores e em tempos menores de sinterização são necessários para obtenção de altas densidades relativas. É verificado também que a adição do NiO à 8YSZ em concentrações superiores ao seu limite de solubilidade produz uma diminuição na densificação do material.

Algumas das micrografias obtidas pelas análises das superfícies de fratura e pela análise das superfícies polidas das amostras são mostradas na figura 6.

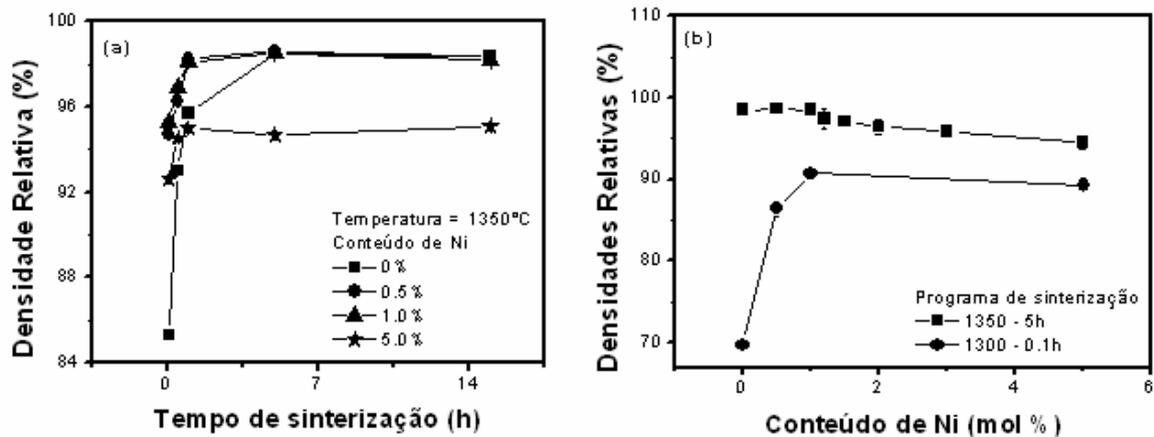


Figura 5: (a) Densidade relativa do material contendo diferentes concentrações de aditivo à 1350°C em função do tempo de sinterização. (b) Densidade relativa em função do conteúdo de NiO para diferentes temperaturas de sinterização.

As superfícies de fratura foram analisadas quanto a porosidade existente utilizando o programa de análise ImageJ. Os tamanhos médios de grãos foram determinados pela análise das superfícies polidas por meio do método dos interceptos. Os resultados são mostrados na figura 7. Observam-se na micrografia da figura 6(d) regiões escuras. Análises de energia dispersiva por raios X destas regiões mostraram que estas possuem alta concentração de níquel. Tais regiões foram verificadas em todas as amostras analisadas cuja concentração do aditivo excedeu o limite de solubilidade.

A porosidade diminui com a concentração de NiO até a concentração de 1,0% em mol e se mantém aproximadamente estável em 5,0%.

Isto reflete o fato de que a adição do NiO à 8YSZ não prejudica a densificação da fase formada pela solução sólida 8YSZ: NiO, e sim, que a fase NiO prejudica a densificação do composto NiO - 8YSZ: NiO. Os resultados mostram também que a adição do NiO à 8YSZ promove o crescimento dos grãos em concentrações inferiores ao limite de solubilidade. Após tal limite não foram observadas alterações no crescimento de grão do material.

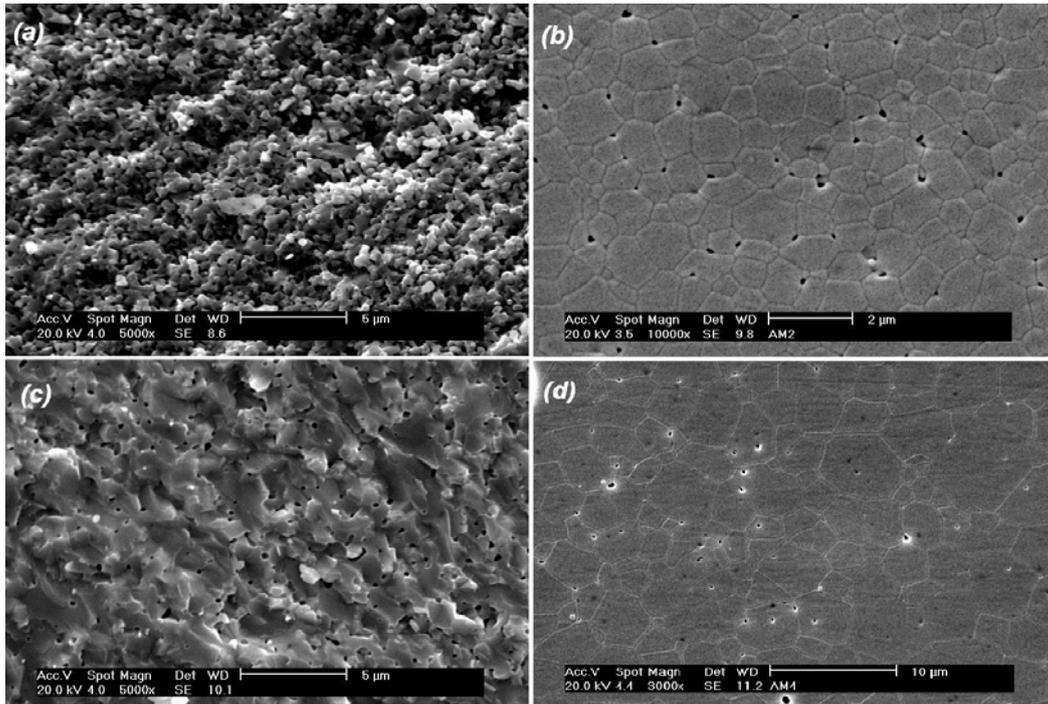


Figura 6: Micrografias das superfícies de fratura (a, c) e das superfícies polidas (b, d) de amostras selecionadas sinterizadas à 1350°C. (a) 8YSZ; (b) 8YSZ contendo 1,0% em mol de NiO; (c) 8YSZ contendo 0,5% em mol de NiO e; (d) 8YSZ contendo 5,0% em mol de NiO. Em (a), (b) e (d) as amostras foram sinterizadas por 0,1 hora enquanto em (c) a amostra foi sinterizada por 5 horas.

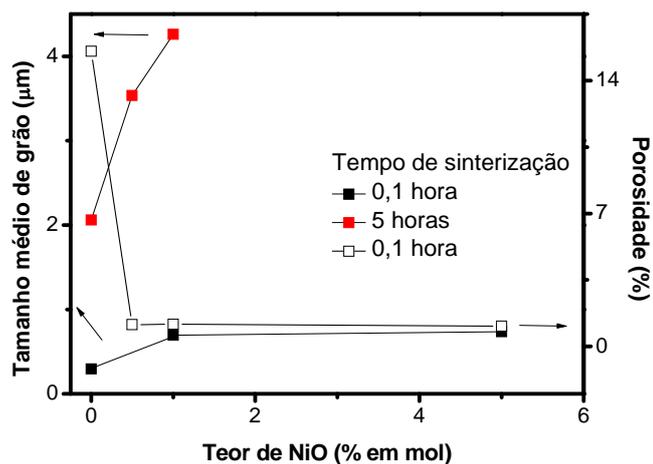


Figura 7: Porosidade (símbolos vazios) e tamanho médio de grão (símbolos cheios) obtido por análises de MEV em função do teor de NiO.

Curvas de Arrhenius da condutividade elétrica foram obtidas para as amostras estudadas e são mostradas na figura 8. Foi observado que a condutividade intragranular do material não sofreu qualquer influência pela adição do NiO em concentrações inferiores ao seu limite de solubilidade. A condutividade intergranular macroscópica teve uma pequena diminuição com o aumento da concentração de NiO.

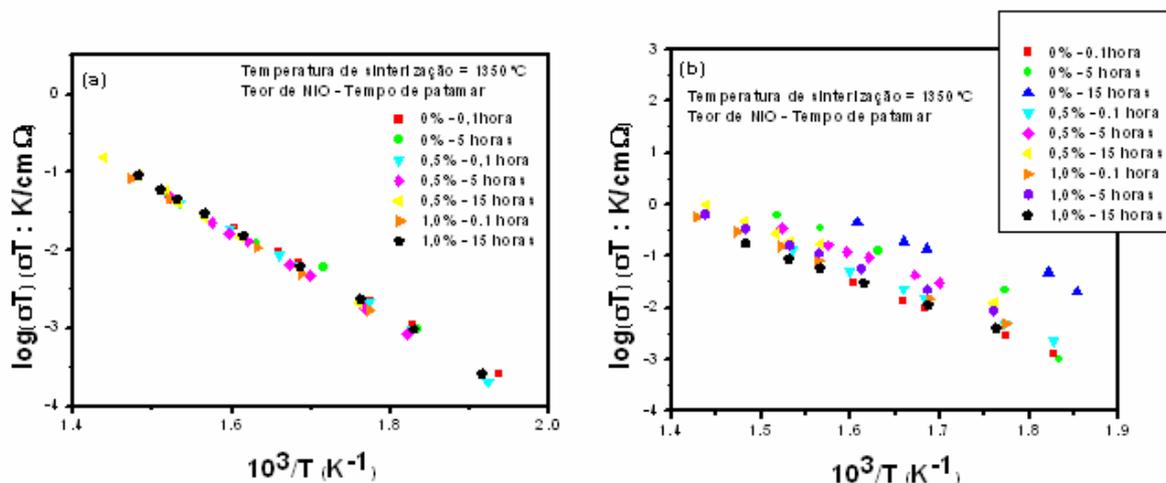


Figura 8: Curvas de Arrhenius da condutividade (a) intragranular e (b) intergranular para o material sinterizado à 1350°C por diversos tempos de sinterização e contendo diferentes concentrações do aditivo.

Dois comportamentos distintos são verificados nas propriedades da 8YSZ pela adição do NiO dependendo do teor de aditivo. O limite de solubilidade do NiO à 8YSZ marca a transição destes comportamentos. Foi verificado que a adição do NiO acima de seu limite de solubilidade à 8YSZ produz a diminuição da densidade máxima alcançada pelo material conforme resultados obtidos por Matsushima e colaboradores [4]. Porém, os resultados de dilatometria mostraram e foram comprovados pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura que a adição do NiO auxilia a sinterização da fase 8YSZ: NiO. Resultados de espectroscopia de impedância mostraram que os valores de condutividade intergranular e intragranular diminuem com a adição do NiO acima do seu limite de solubilidade. A adição do NiO abaixo do limite de solubilidade não produziu variação significativa na condutividade intragranular microscópica e produziu uma pequena diminuição na condutividade

intergranular macroscópica das amostras sinterizadas à 1350°C conforme trabalho de Linderoth e colaboradores [5].

CONCLUSÕES

A adição do NiO à 8YSZ auxilia a sinterização do material quando em concentrações inferiores ao limite de solubilidade do NiO e prejudica a densificação do material quando em concentrações acima do limite de solubilidade. O NiO não solubilizado à 8YSZ concentra-se de modo heterogêneo dentro do material.

A condutividade intragranular não sofre qualquer influência pela adição do NiO em concentrações inferiores ao seu limite de solubilidade, porém a condutividade intergranular diminuiu com o aumento da concentração do NiO. Tanto a condutividade intragranular quanto a condutividade intergranular são prejudicadas pela adição do NiO acima do seu limite de solubilidade.

REFERÊNCIAS

- [1] S.C. Singhal; *Solid State Ionics* **135** (2000) 305.
- [2] F. Tancret e D.M. Schleich; *Key Eng. Mat.* **280 – 283** (2005) 419.
- [3] S. Chen, W. Deng e P. Sen; *Mater. Sci. Eng.* **B22** (1994) 247.
- [4] A. Kuzjukevics e S. Linderoth; *Mater. Sci. Eng.* **A232** (1997)163.
- [5] S. Linderoth, N. Bonanos, K. Vels Jensen e J.B. Bilde– Sorensen; *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2652.
- [6] J. van Herle e R. Vasquez, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 1177.
- [7] A.J.C. Wilson ; *J. Sci. Instrum.* **27** (1950) 321.
- [8] A. Kuzjukevics e S. Linderoth; *Solid State Ionics* **93** (1997) 255
- [9] R.P. Ingel e D. Lewis III, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 325.

[10] R.M. Batists e E.N.S. Muccillo; *Electrochem. Cera. Soc. Trans.* **13** (2008) 47.

[11] R.M. German; *Sintering Theory and Practice*; (1996) John Wiley and Sons.

[12] J. Wang e W. Raj; *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1992) 1172.

EFFECT OF NiO ADDITION IN THE DENSIFICATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA

ABSTRACT

The effects of NiO addition, from 0.46 up to 5 mol%, to 8 mol% yttria-stabilized zirconia was investigated to verify its influence on the densification and on the electrical conductivity of the zirconia matrix. The additive was introduced by mixing followed by solid state sintering using different nickel precursors. The thermal decomposition of each precursor material revealed significant differences in temperature for reaction completion. The sintering temperature necessary to promote the densification of 8YSZ was reduced with NiO addition. The solubility limit estimated was 1.65 mol% of NiO. The grain conductivity is not influenced by NiO additions below the solubility limit, whereas for higher additive contents it is drastically reduced.

Keywords: densification, electrical conductivity, zirconia.