

## MICROESTRUTURA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA ZIRCÔNIA-ÍTRIA COM ADIÇÃO DE Li

C. S. Campos, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

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

enavarro@usp.br

### RESUMO

*A zircônia estabilizada com ítria é um material cerâmico singular com diversas aplicações tecnológicas. A combinação de suas propriedades físicas é responsável pelo seu uso como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido. Para esta e outras aplicações altas densidades são necessárias. Assim, a sinterização deste eletrólito sólido ainda é objeto de intensa investigação. com o objetivo de reduzir a temperatura de sinterização deste material, o uso de aditivos é uma abordagem efetiva. Neste trabalho o efeito da adição de lítio na microestrutura e na condutividade elétrica da zircônia-8% mol ítria foi estudado por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Amostras cilíndricas foram preparadas por compactação seguida de sinterização a 1200°C de amostras contendo 1 e 2% mol de lítio. Foram utilizados o carbonato e o fluoreto de lítio como fonte do aditivo. As principais características microestruturais foram correlacionadas com os dados de condutividade elétrica.*

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

### INTRODUÇÃO

Cerâmicas policristalinas à base de zircônia têm sido extensivamente estudadas por apresentarem destacadas propriedades elétricas, mecânicas, químicas, térmicas e ópticas. Cerâmicas de zircônia contendo  $Y_2O_3$ , CaO ou MgO como aditivos, em teores específicos, são reconhecidas como as que apresentam altos valores de condutividade iônica, resistência mecânica e ao choque térmico e

tenacidade à fratura. Estas propriedades possibilitam o uso deste material em dispositivos eletroquímicos, revestimentos cerâmicos, catalisadores, meios de moagem, biomateriais e outros <sup>(1, 2)</sup>.

Os aditivos cerâmicos mais utilizados nas zircônias comerciais são o MgO, que confere altas resistência ao choque térmico e condutividade iônica, sendo amplamente utilizado como sensor descartável na indústria metalúrgica, para a determinação de oxigênio em aço líquido; o CaO, com o qual são confeccionados tubos de vários centímetros de comprimento, normalmente utilizados em células eletroquímicas, para a determinação de parâmetros termodinâmicos no estudo de materiais; e o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que para teores de ~2,5 a 3,0% em mol apresenta altas resistência mecânica e tenacidade à fratura, sendo especialmente indicado para aplicações estruturais, enquanto que para teores entre ~ 7,5 e 10% em mol apresenta altos valores de condutividade iônica, sendo empregado como eletrólito sólido em transdutores eletroquímicos <sup>(1, 2)</sup>.

O principal objetivo deste trabalho é verificar o efeito produzido pela adição de Li na densificação e na microestrutura de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria. Pretende-se também, verificar o efeito do precursor deste aditivo na condutividade elétrica, por meio de medidas de espectroscopia de impedância. A principal motivação para este estudo reside no fato deste eletrólito sólido atingir alta densificação somente para temperaturas de sinterização superiores a 1450°C <sup>(3, 4)</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Como materiais de partida foram utilizados a zircônia-8% mol ítria (Tosoh, 99,6%), carbonato de lítio (Alfa Aesar, 99%) e fluoreto de lítio (Alfa Aesar, 99,9%). Os aditivos foram introduzidos nas concentrações de 1, 2 e 3% mol de Li por mistura dos pós de partida seguida de reação em estado sólido. Corpos de prova cilíndricos foram preparados por compactação uniaxial em matriz de 10 mm de diâmetro. A sinterização foi feita ao ar em forno resistivo com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento ao natural.

A densidade aparente foi determinada pelo método da imersão. Difração de raios X (D8 Advance, Bruker-AXS) foi empregada para a caracterização estrutural. Observação da microestrutura foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (XL30, Philips). A condutividade elétrica foi determinada por espectroscopia de impedância utilizando eletrodos de prata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a sinterização de diversas amostras foi escolhida a temperatura de 1200°C para as demais caracterizações. A Fig. 1 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras sinterizadas a 1200°C/2 h.

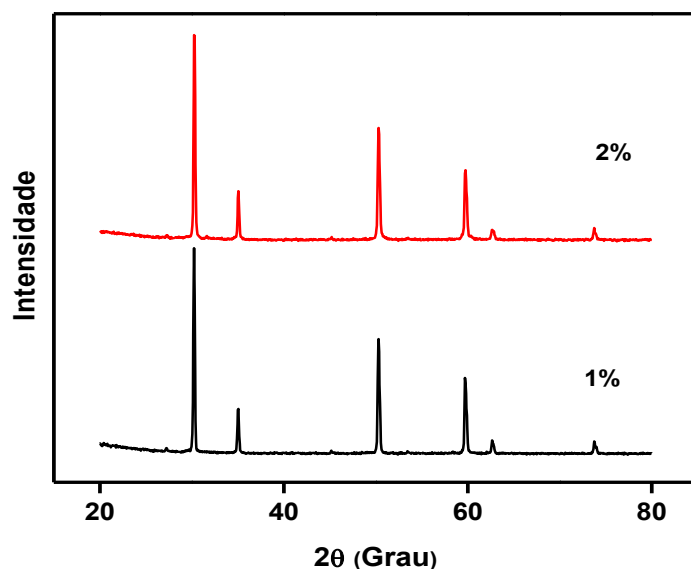


Fig. 1: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas de 8YSZ contendo 1 e 2% mol do aditivo preparadas a partir do carbonato de Li.

Os difratogramas revelaram os picos de difração da estrutura cúbica tipo fluorita da zircônia estabilizada com ítria. Não são observados picos do material precursor de Li. Resultado de difração de raios X similar a este foi obtido para as amostras preparadas a partir do fluoreto de lítio.

As densidades sinterizadas das amostras preparadas com o carbonato de Li são: 96,5% (1% mol), 93,2% (2% mol) e apenas 81,4% (3% mol) da densidade teórica. Portanto, o efeito densificante acontece apenas para pequenas concentrações do aditivo. Resultados similares foram obtidos para as amostras preparadas a partir do LiF.

Resultados de microscopia eletrônica são mostrados na Fig. 2. Para a amostra contendo 1% mol Li (Fig. 2 superior) observa-se grãos com distribuição de tamanho homogênea e pouca porosidade, preferencialmente intragranular, similarmente à zircônia estabilizada com ítria sem aditivos. Para as amostras contendo 2 e 3% mol Li os resultados são similares. Na Fig. 2 inferior é mostrada uma micrografia típica

para a amostra contendo 3% mol do aditivo. Observa-se diminuição considerável no tamanho dos grãos. Paralelamente observam-se grãos de tamanhos pequenos entre os grãos maiores. Estes grãos pequenos são atribuídos ao  $\text{Li}_2\text{O}$  segregado nos contornos de grão. A fase secundária segregada evita o crescimento dos grãos e o aprisionamento de poros no interior dos grãos. Desta forma, as amostras com maiores teores de aditivos apresentam uma distribuição bimodal de tamanho de grãos aliada a porosidade intergranular. Este resultado evidencia também a pequena solubilidade do Li na matriz de zircônia.

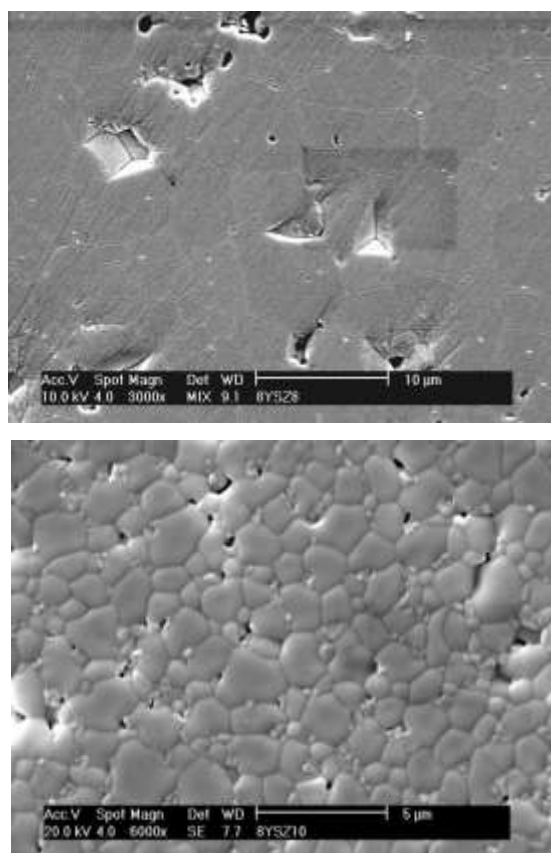


Fig. 2: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura das amostras: (superior) 8YSZ com 1% e (inferior) 3% mol Li preparada a partir do carbonato.

A Fig. 3 mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica (superior) e o gráfico das frequências de relaxação (inferior) da amostra preparada com o LiF em concentração de 1% em mol. A frequência de relaxação é obtida no ponto de máxima amplitude do semicírculo em cada espectro de impedância.

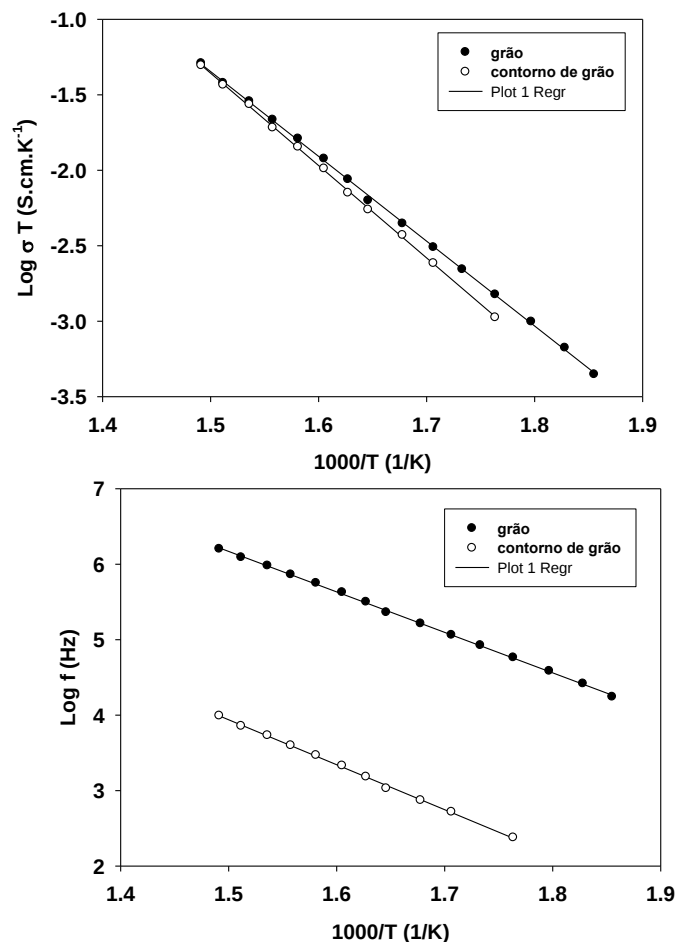


Fig. 3: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica (superior) e das frequências de relaxação (inferior) da amostra contendo 1% mol Li preparada a partir do LiF.

Na faixa de temperaturas de medida, a condutividade elétrica é constituída por um único segmento de reta evidenciando um mecanismo único de condução. Para todas as amostras analisadas os comportamentos da condutividade e da frequência de relaxação são similares. A diferença, superior a duas ordens de magnitude, nos gráficos das frequências, mostra que os semicírculos são perfeitamente separáveis.

Na Fig. 4 é mostrado o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica da amostra contendo 2% mol Li preparada a partir do LiF.

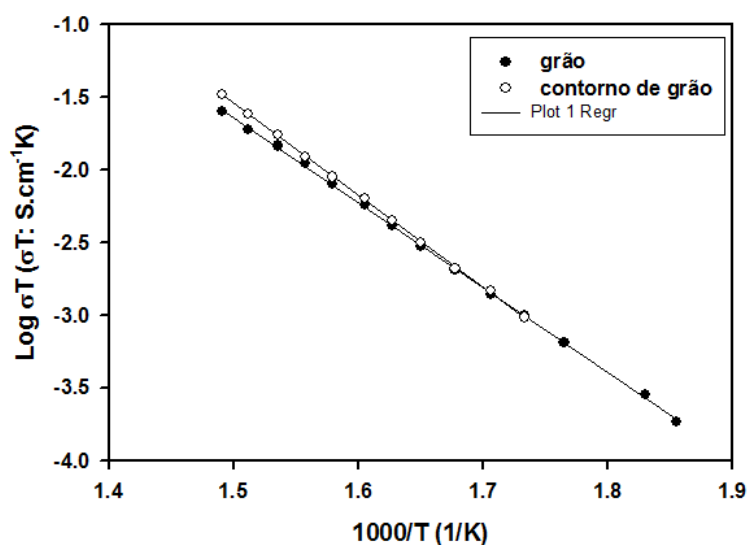


Fig. 4: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos e contornos de grão da amostra contendo 2% mol Li preparada a partir do LiF.

A dependência da condutividade elétrica na amostra contendo 2% mol do aditivo é similar ao da amostra com 1% mol (Fig. 3 superior). Pode ser observada maior inclinação no segmento de reta correspondente à condução intergranular (contornos de grão).

A Fig. 5 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica da amostra contendo 1% mol Li preparada a partir do carbonato de lítio.

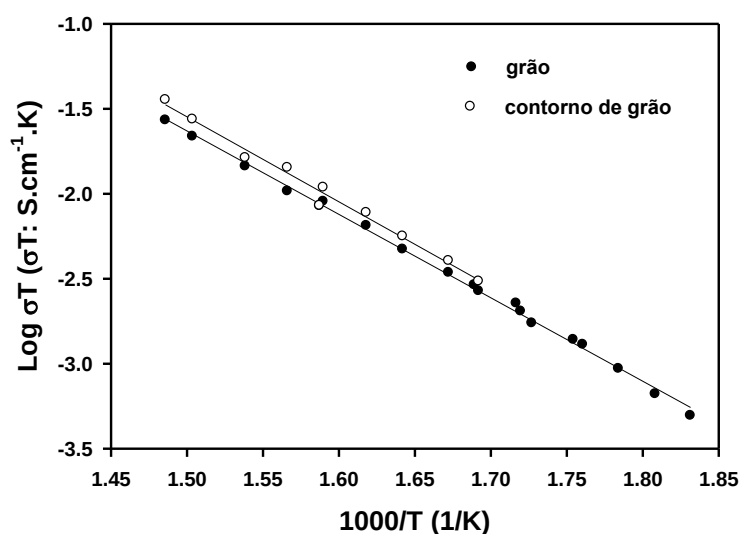


Fig. 5: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos e contornos de grão da amostra contendo 1% mol Li preparada a partir do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Neste caso (Fig. 5), os segmentos de reta são aproximadamente paralelos indicando que a diferença nos valores de energia de ativação é também pequena.

A dependência da condutividade elétrica com a temperatura para a amostra contendo 2% mol Li preparada a partir do carbonato de lítio é mostrada na Fig. 6.

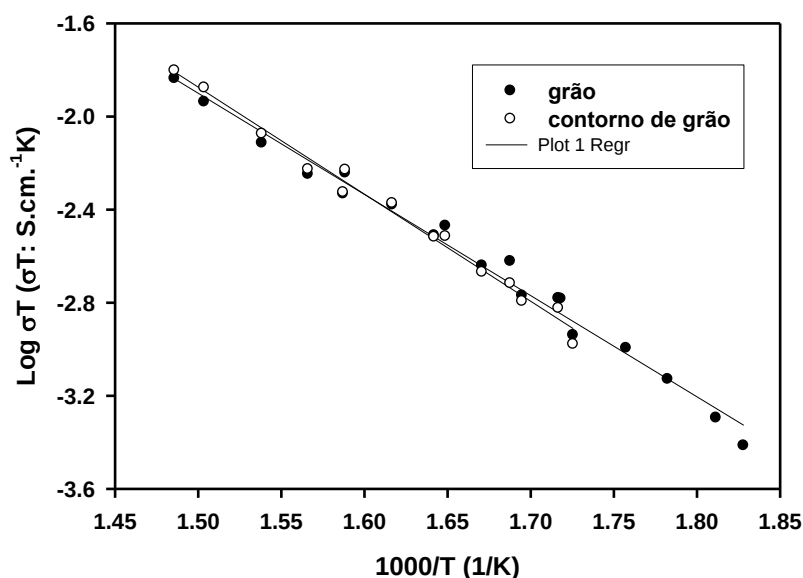


Fig. 6: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos e contornos de grão da amostra contendo 2% mol Li preparada a partir do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Como pode ser visto, as condutividades intra- e intergranular aparentemente apresentam a mesma magnitude. Comparando com o resultado da amostra de 1% Li preparada a partir do carbonato, verifica-se que a aproximação nos segmentos de reta que representam a condutividade elétrica é resultante da diminuição da condutividade intragranular. Assim, embora o lítio favoreça a densificação da zircônia-ítria, seu efeito é prejudicial à condutividade elétrica tanto dos grãos quanto dos contornos de grão, exceto em teores até 1% mol, aproximadamente.

As energias de ativação do processo de condução são da mesma ordem de grandeza ( $\sim 1$  eV), com pequenas variações e concordam com o esperado nos condutores de íons oxigênio <sup>(2)</sup>.

## CONCLUSÕES

Foram preparadas por reação em estado sólido amostras de zircônia-ítria com adição de lítio. Após sinterização a 1200°C por 2 h as amostras apresentaram densidades superiores a 95% da densidade teórica. A difração de raios X não revelou a formação de fases secundárias em teores significativos. Acima de 1% mol do aditivo houve formação de fase secundária nos contornos de grão. A condutividade elétrica dos grãos não é alterada pela introdução do aditivo até teores de 1% mol. A condutividade elétrica dos contornos de grão diminui devido à fase secundária formada pelo aditivo.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPESP e CNEN pelo suporte financeiro. Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica de C. S. Campos.

## REFERÊNCIAS

1. SUBBARAO, E. C., Zirconia – an overview. In: HEUER, A. H. (Ed.). Advances in ceramics v. 3: Science and technology of zirconia I. Columbus, OH; The American Ceramic Society, 1981. p.1-24.
2. HAGENMULLER, P.; GOOL, W. VAN. Solid electrolytes - general principles, characterization materials, applications. New York: Academic Press, 1978.
3. GIBSON, I. R., DRANSFIELD, G. P., IRVINE, J. T. S. Sinterability of commercial 8 mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity. J. Mater. Sci., v. 33, p. 4297-4305, 1998.
4. DE FLORIO, D. Z., MUCCILLO, R. Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy. Solid State Ionics, v. 123, p. 301-305. 1999.

## **MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA WITH Li ADDITION**

### ABSTRACT

Yttria-stabilized zirconia is a ceramic material with a number of technological applications. The combination of its physical properties is responsible for the

application as solid electrolyte in solid oxide fuel cells. For most of these applications high density is a common requirement. The use of additives is an effective approach to increase the sinterability of ceramic materials. In this study, the effect of lithium addition on the microstructure and electrical conductivity of zirconia-8 mol% yttria is investigated. Cylindrical specimens of zirconia-yttria containing 1 and 2 mol% Li were prepared by pressureless sintering at 1200°C. The type of precursor materials was also studied. The microstructure characteristics were correlated with the electrical conductivity.

Key-words: zirconia, additives, microstructure, electrical conductivity.