

Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de eletrólitos compósitos baseados em BICUVOX.1+ZrO₂

R. H. Piva^{1*}, D.H. Piva², M.R. Morelli¹

¹Universidade Federal de São Carlos, PPG-CEM, São Carlos, SP, Brasil

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PPGE3M, Porto Alegre, RS, Brasil

* rogerh.piva@gmail.com

RESUMO

Deficiências do vanadato de bismuto dopado com cobre (BICUVOX.1) como: alto coeficiente de expansão térmico e baixa resistência mecânica são obstáculos para aplicação tecnológica deste material. Neste estudo, foi analisado como estas propriedades no BICUVOX.1 são modificadas pela introdução de 3, 13 e 26 %p. de zircônia tetragonal. Com 26 %p. ZrO₂, houve redução do coeficiente de expansão para $9,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e aumento em 144% na resistência mecânica. Também, foi observada uma dependência entre a condutividade elétrica e o teor de zircônia. Todas as melhorias foram atribuídas ao dual efeito da localização preferencial das partículas de ZrO₂ nos contornos de grão e redução do tamanho médio de grãos. Portanto, os compósitos apresentaram estabilidade térmica e propriedades mecânicas superiores ao BICUVOX.1.

Palavras-chave: condutores iônicos, compósitos, zircônia, BICUVOX.1.

INTRODUÇÃO

Condutores iônicos baseados em vanadato de bismuto têm sido considerados como candidatos para uso em membranas para separação de oxigênio e sensores, devido sua alta condutividade por O²⁻ em baixas temperaturas⁽¹⁻⁴⁾. A fase estabilizada tetragonal $\gamma\text{-Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ (BICUVOX.1) é o membro mais importante da família dos condutores iônicos baseados em vanadato de bismuto, exibindo condutividade iônica de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 300 °C⁽⁵⁾, valor duas ordens de grandeza maior que qualquer condutor de íons de oxigênio nesta temperatura. No entanto, algumas deficiências do BICUVOX.1, como baixa resistência mecânica e elevado coeficiente

de expansão ainda são obstáculos na aplicação deste material⁽⁶⁻⁹⁾. O aumento da resistência mecânica depende de avanços no controle de crescimento de grão. A adição de partículas insolúveis para redução da mobilidade dos contornos de grão durante a sinterização têm sido apresentada como uma alternativa⁽¹⁰⁻¹²⁾.

O desenvolvimento de filmes finos com BICUVOX.1 precisa de melhoramento na resistência mecânica, além de maior estabilidade térmica. Neste trabalho, foram desenvolvidos compósitos com matriz de BICUVOX.1 e alta concentração (3 a 26 %p.) de partículas de zircônia tetragonal estabilizada com ítria como aditivo.

EXPERIMENTAL

A fase $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ tetragonal foi sintetizada por fusão de óxidos precursores⁽¹³⁾ usando concentrações estequiométricas de Bi_2O_3 (98,0%, Vetec), V_2O_5 (99,5%, Vetec) and CuO (99,8%, Mallinckrodt). Pó comercial de zircônia tetragonal estabilizada com 3 mol.% Y_2O_3 (3Y-TZP) foi adquirida por meio da Tosoh Corp. Antes da mistura com o BICUVOX.1, o pó de 3Y-TZP foi desaglomerado por vibração ultrassônica. Só então, quantidades de 3, 13 e 26 %p. de 3Y-TZP foram adicionadas. Os compósitos foram homogeneizadas em moinho com bolas e revestimento de zircônia em meio aquoso por 24 h, posteriormente secas e prensadas com pressão uniaxial de 45 MPa. A temperatura de sinterização foi determinada experimentalmente para obtenção da máxima densificação, sendo de 750, 755, 780 e 780 °C para o BICUVOX.1, 3, 13 e 26%p. 3Y-TZP, respectivamente, por 2 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas em superfícies tratadas termicamente 100 °C abaixo da temperatura de sinterização por 30 min, usando 10 mm de distância de trabalho e tensão de aceleração de 25 kV (MEV, FEI Inspect S 50). O tamanho médio de grão foi obtida pelo *software* ImageJ⁽¹⁴⁾. As fases presentes foram determinadas por difração de raios X (DRX, Siemens modelo D5005) usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$, 2θ de 20 a 65° com passo de 0,02°. O coeficiente de expansão térmica (α) foi determinado com um dilatômetro NETZSCH modelo DIL402C, entre 150-700 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Dados de resistência a tração foram obtidos pelo método de compressão diametral⁽¹⁵⁾, em um equipamento INSTRON serie 5500R, com célula de carga de 500 kg e taxa de aplicação de carga de 0,5 mm/min. A condutividade elétrica foi obtida por espectroscopia de impedância⁽¹⁶⁾. Eletrodos de platina foram usados como contatos

elétricos. Os espectros de impedância foram obtidos por um Solartron SI 1260 *impedance analyzer*, na faixa de temperatura de 100 - 650 °C em ar, de 1 a 10⁶ Hz e amplitude do sinal de 0,1 V.

RESULTADOS

Os difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados são exibidos na Fig.1. Em todas as composições a fase tetragonal de alta temperatura do Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35} foi detectada na temperatura ambiente. Apenas foi observado picos relativos à zircônia tetragonal nos compósitos com 13 e 26 %p. 3Y-TZP. Além do mais, não foram detectados produtos de reações entre as fases tetragonais Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35} e ZrO₂, indicando que estão presentes na microestrutura sem formação de fases secundárias.

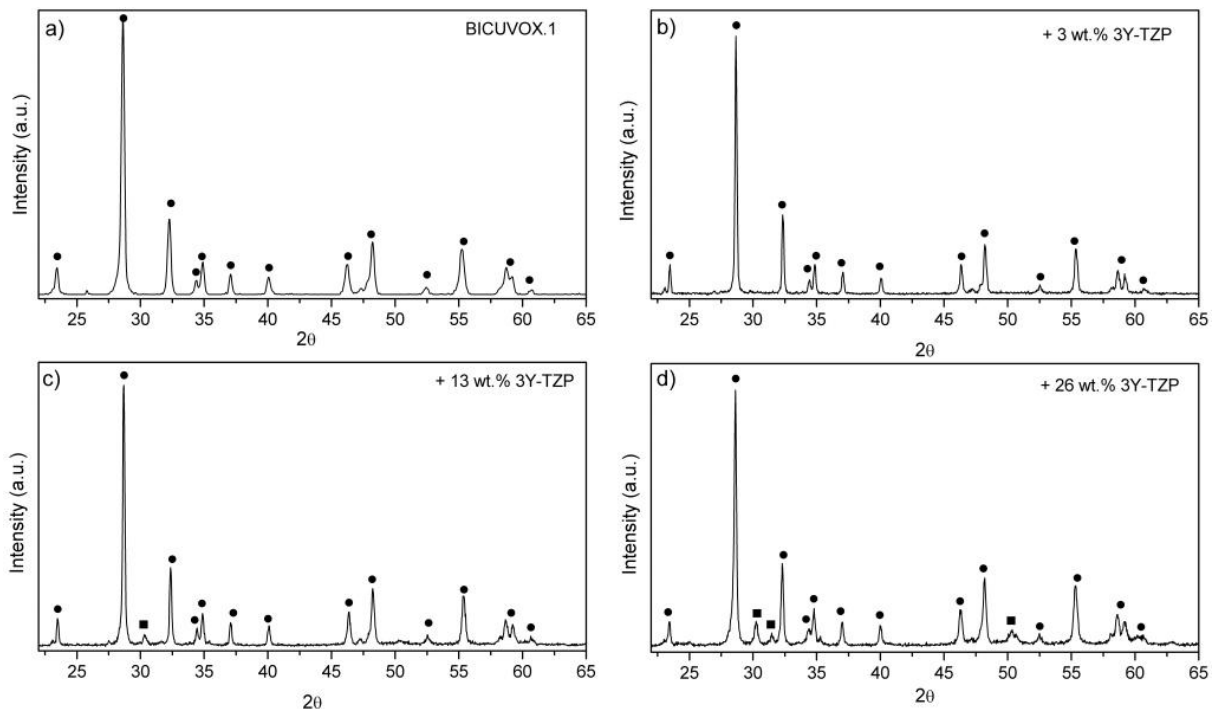


Figura 1: Difratogramas dos compósitos, (●)Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35} e (■) t- ZrO₂.

Imagens de MEV para o BICUVOX.1 e o compósito com 26 %p. 3Y-TZP são exibidas na Fig. 2. Na Fig. 2 (b), a adição de 26 wt.% 3Y-TZP leva à localização preferencial de zircônia ao longo dos contornos de grão na matriz de Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}, visualizada pelo contraste na imagem com sinal de elétrons retro-espalhados. Além do mais, o tamanho médio de grãos na matriz de Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35} é reduzido com o progressivo aumento da concentração de zircônia. O tamanho

médio de grãos de 8,0 μm sem adição é reduzido para valores de 4,0, 2,3 e 2,0 μm para os compósitos com 3, 13 e 26 %p. 3Y-TZP, respectivamente. Está redução no tamanho médio de grãos reflete em modificação nas propriedades dos compósitos como exibido nas Fig. 3. Em relação ao α (150-700 $^{\circ}\text{C}$), Fig. 3 (a), para 3%p. 3Y-TZP o coeficiente de expansão térmica não é reduzido, sendo aproximadamente igual ao valor de $12,3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ do BICUVOX.1. Adicional aumento na concentração para 13%p. 3Y-TZP leva a redução do α para $10,0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. O valor de $9,6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ com adição de 26%p. 3Y-TZP é menor que o valor reportado por Yaremchenko et al.⁽¹⁸⁾ para o BICUVOX.1. Outra característica melhorada pela presença de zircônia é a resistência mecânica. Na Fig. 3 (b), o BICUVOX.1 exibe um valor médio de resistência à tração igual a $10,59 \pm 2 \text{ MPa}$. Para apenas 3%p. 3Y-TZP, já é obtido uma resistência a tração de $15,28 \pm 5 \text{ MPa}$. O contínuo aumento na concentração de zircônia converge tendencialmente para um máximo até o compósito com 26 %p. 3Y-TZP, levando a uma resistência a tração para $25,82 \pm 6 \text{ MPa}$, valor 144% maior que o BICUVOX.1, além de equivaler a 42% do valor medido neste trabalho para o 3YTZP.

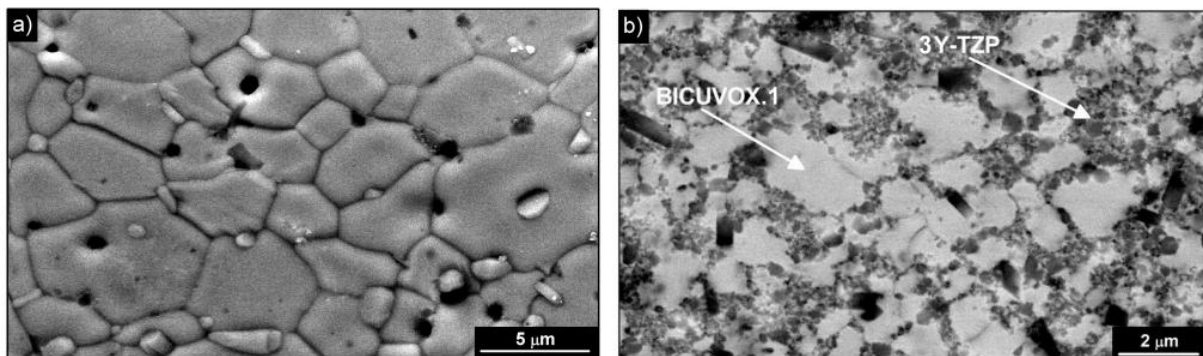


Figura 2: Micrografias BSE do (a) BICUVOX.1 e (b) compósito com 26%p. 3Y-TZP.

Apesar das melhorias apresentadas, a Fig. 4 exibe o aumento do fator bloqueante com a concentração de zircônia. A 100 $^{\circ}\text{C}$, para o BICUVOX.1, o fator bloqueante é de 0.18 com uma resistividade de contornos de grão de $5,5 \times 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Adição de 3%p. 3Y-TZP eleva o fator bloqueante para 0.40 e a resistividade de contornos de grão para $1,9 \times 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Nos compósitos com 13 e 26%p. 3Y-TZP, o fator bloqueante também aumenta progressivamente, chegando a 1 para a maior concentração de zircônia. O aumento do fator bloqueante leva a redução da condutividade de contornos de grão. Por exemplo, a 150 $^{\circ}\text{C}$, os compósitos com 3, 13 e 26%p. 3Y-TZP apresentam condutividade de contornos de grão de $6,5 \times 10^{-6}$,

$8,4 \times 10^{-7}$ e $5,7 \times 10^{-8}$ S.cm⁻¹, respectivamente. Reduzindo uma ordem de grandeza para cada incremento de zircônia nos compósitos.

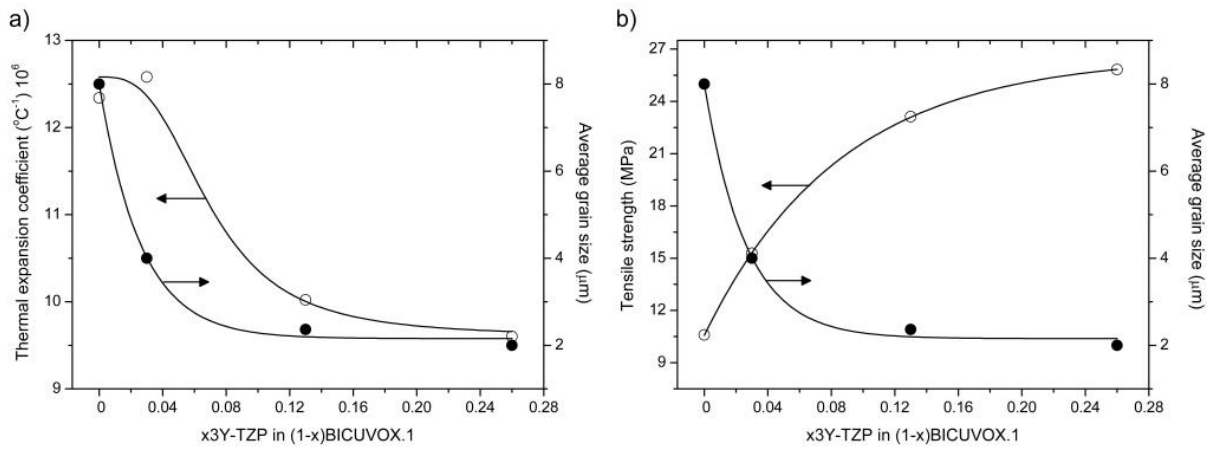


Figura 3: Efeitos do tamanho médio de grão sobre; (a) coeficiente de expansão (Thermal expansion coefficient) e (b) resistência mecânica a tração (Tensile strength).

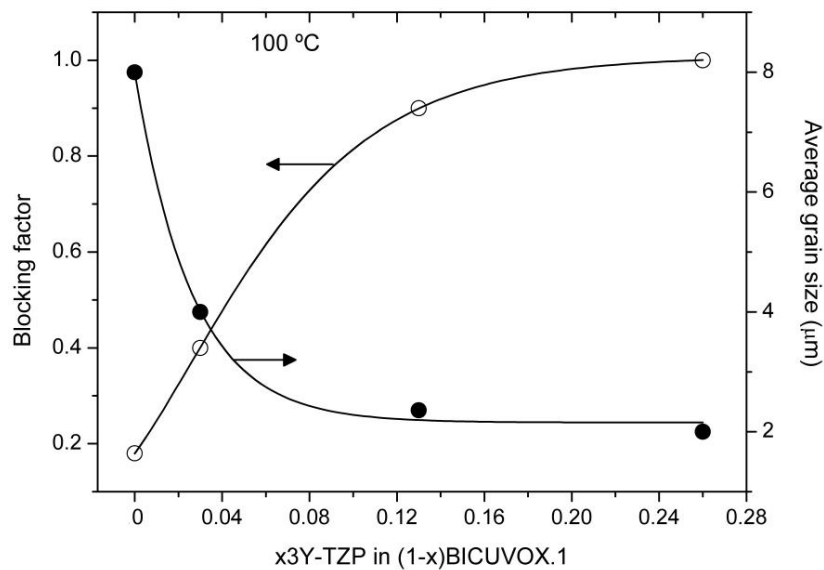


Figura 4: Alteração do fator bloqueante (blocking fator) $(R_{cg}/R_{cg}+R_g)^{(17)}$ em função da concentração de 3Y-TZP. R_{cg} : resistência elétrica dos contornos de grão, R_g : resistência elétrica dos grãos.

Também, foi observado aumento da energia de ativação de contornos de grão com a presença de zircônia, em concordância com os trabalhos de M.H. Paydar et al.^(11,12). No entanto, a condutividade total no compósito com 26%p. 3Y-TZP foi bastante inferior às outras composições. Este fato indica a existência de outro aspecto microestrutural resistivo além da resistência de contornos de grão com

adição de 26 %p. 3Y-TZP. Como exibido no espectro da resistividade complexa para a amostra com 26%p. 3Y-TZP, Fig.5, existe três semicírculos, associados a diferentes componentes resistivos e capacitivos (RC). A constante de tempo (τ) de 1 μ s com capacitância de ~ 20 pF relacionada ao semicírculo RC1 no compósito com 26 %p. 3Y-TZP também é encontrado no BICUVOX.1 e com 3 %p. 3Y-TZP, Fig.5 (b). RC2, existente nos compósitos com 3 e 26%p. 3Y-TZP, possui uma constante de tempo de 10 μ s com capacitância de 9 nF. Além de RC1 e RC2, o compósito com 26 %p. 3Y-TZP exibe um semicírculo RC3 com alta constante de tempo de 10 ms e capacitância de 3 nF, que não foi observado em nenhuma outra composição. Outro aspecto sobre RC3 é sua elevada energia de ativação de para condução elétrica de 0,83 eV. O surgimento de cada componente RC é exibido na Fig. 5 (c). Progressivo aumento na concentração de zircônia nos compósitos leva primeiro a formação do componente RC2, com máximo em Z imaginário a $\approx 10^3$ Hz e, apenas com 26 %p. 3Y-TZP ocorre à formação de RC3 com máximo em Z imaginário a 63 Hz.

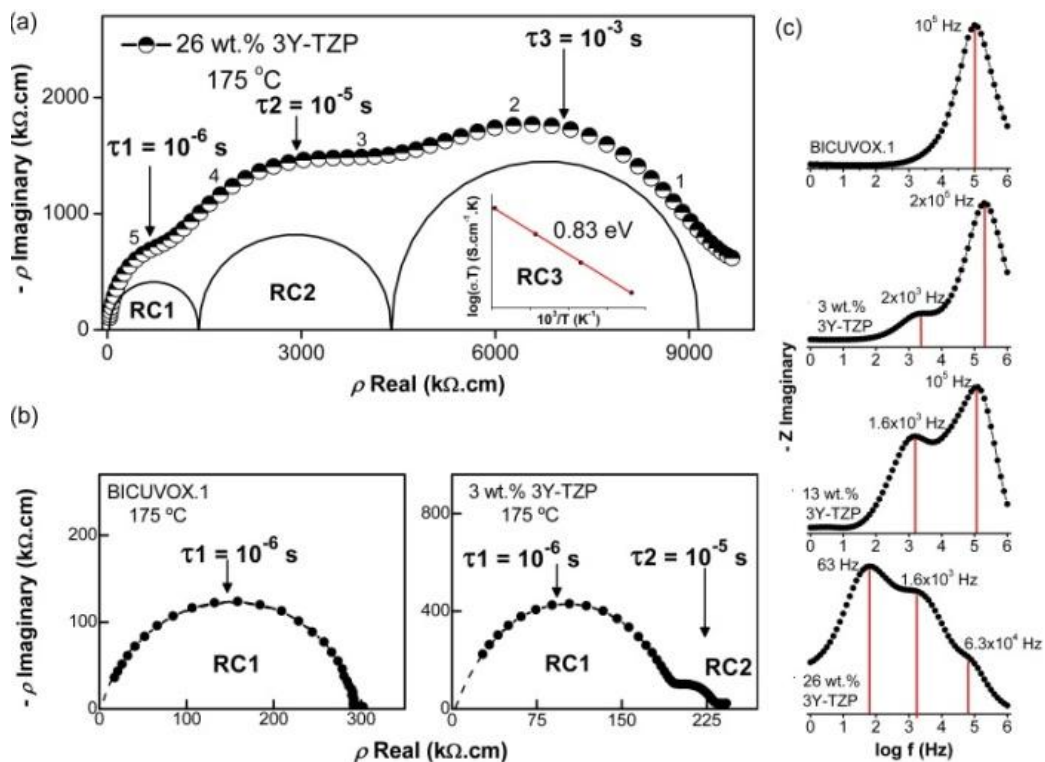


Figura 5: Resistividade elétrica complexa (a) compósito com 26 %p. 3Y-TZP e (b) para o BICUVOX.1 e compósito com 3 %p. 3Y-TZP. Também, são apresentados semicírculos esquemáticos que representam os componentes RC, onde $\tau = (2\pi f_{max})^{-1}$. Os números próximos aos dados do espectro (a) indicam o logaritmo da frequência.

Em (c) é exibido à parte complexa da impedância versus o logaritmo da frequência. As retas verticais indicam f_{max} de cada componente RC.

DISCUSSÃO

A redução do tamanho médio de grãos de 8,0 para 2,0 μm com adição de 26 %p. 3Y-TZP está de acordo com o efeito de Zener^(19,20), como também reportado por E.M. Sabolsky et al.⁽¹⁰⁾ e M.H. Paydar et al.^(11,12). A microestrutura exibida na Fig. 2 (b), no qual a zircônia fica localizada nos contornos de grão da matriz de BICUVOX.1, demonstra que a teoria de Zener é compatível e comprova que durante a sinterização, partículas insolúveis e imóveis de ZrO_2 são efetivas na restrição da mobilidade dos contornos de grão.

Ambos os aspectos de redução do tamanho médio de grãos e localização das partículas de zircônia nos contornos de grão são responsáveis pela modificação das propriedades do BICUVOX.1 como exibido na Fig. 3. No caso do coeficiente de expansão, a diminuição se deve ao efeito aditivo do aumento na concentração de ZrO_2 , uma vez que é um componente de menor coeficiente de expansão comparativamente a matriz de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$. No entanto, a redução do tamanho médio de grãos é também um fator relevante. O aumento em 144% na resistência a tração do BICUVOX.1 com adição de 26 %p. 3Y-TZP ocorre pelo fato de que tenacidade à fratura nos contornos de grão é superior a dos grãos^(21,22). Durante a propagação, uma trinca no BICUVOX.1 irá sofrer apenas a tenacidade de alguns poucos contornos de grão. Porém, no caso dos compósitos com alta concentração de zircônia, a propagação da falha é dificultada, pois ocorre grande exposição à elevada densidade e tenacidade dos contornos.

Conforme Fig. 4, o fator bloqueante demonstra que a resistência elétrica de grãos é negligenciável frente à resistência elétrica de contornos de grão para elevados teores de ZrO_2 . Embora a redução do tamanho médio de grãos esteja atuando no aumento da resistividade total, o efeito desta característica microestrutural resistiva não é única. Foi encontrada a formação de três componentes RC com adição de 26 %p. 3Y-TZP, fenômeno não documentado em cerâmicas BICUVOX.1. O modelo de resistência paralela⁽²³⁾ pode ser aplicado para explicar a influência das partículas de ZrO_2 na matriz de $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$. Neste modelo, os grãos do BICUVOX.1 apresentam uma resistência ao fluxo de íons de oxigênio R_1 , que na Fig. 5 foi encontrado no componente RC1, onde a capacitância

de ~20 pF é comumente associada ao bulk em condutores iônicos⁽²⁴⁾. Como a zircônia não forma uma camada resistiva que encapsula completamente os grãos, íons O^{2-} podem fluir por dois caminhos paralelos. Em um caminho, existe uma resistência de contornos de grão R_2 associado ao componente RC_2 , com a capacitância de 9 nF característica de contornos de grão⁽²⁴⁾. Por outro lado, partículas de ZrO_2 estão presentes como uma segunda fase isoladora que recobre parcialmente os contornos de grão, bloqueando os íons de oxigênio e introduzindo a estes portadores de carga uma resistência adicional R_3 . Isto explica o surgimento do componente RC_3 com 26 %p. 3Y-TZP, além de que a capacitância de 3 nF em RC_3 corrobora com a ideia de ser um fenômeno que ocorre nos contornos de grão. Não obstante, a energia de ativação 0,83 eV de RC_3 é próximo ao valor encontrado para zircônia tetragonal estabilizada com ítria⁽²⁵⁾. Este componente resistivo R_3 adicionado pela zircônia leva a redução na condutividade total no compósito com 26 %p. 3Y-TZP.

CONCLUSÕES

Algumas das principais limitações das cerâmicas BICUVOX.1 foram melhoradas com adição de alta concentração de zircônia. A adição de 26 %p. 3Y-TZP reduziu o coeficiente de expansão térmica para $9,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Ainda, foi observado uma resistência a tração 144% maior que o valor para o BICUVOX.1. Todas estas melhorias ocorrem devido o efeito da localização preferencial das partículas de ZrO_2 nos contornos de grão e redução do tamanho médio de grãos da matriz. Porém, os aspectos microestruturais responsáveis pelas melhorias afetaram negativamente a condutividade elétrica dos compósitos. Portanto, membranas desenvolvidas com até 26 %p. 3Y-TZP apresentaram estabilidade térmica e são mecanicamente superiores ao BICUVOX.1. No entanto, a otimização na concentração de zircônia é necessária para reduzir os efeitos prejudiciais à condutividade elétrica da matriz.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem; CNPq (nº 830793/1999-2-), FAPESP (nº 2013/14189-8) e CAPES pelo apoio financeiro para esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- (1) JIBO, W.; BAOFENG, J.; XUEFENG, Z. et al. Effects of synthesis methods of BICUVOX.10 membranes on oxygen permeation at moderate temperatures. Chinese J. Catal., v.30, p.926-932, 2009.
- (2) STEIL, M.C.; RATAJCZAK, F.; CAPOEN, E. et al. Thermal stability and preparation of dense membrane ceramics of BIMEVOX. Solid State Ionics, v.176, p. 2305-2312, 2005.
- (3) STEIL, C.M.; FOULETIER, J.; KLEITZ, M. et al. Process for preparing a composite electrolyte based on BIMEVOX and the use of said compound in separating oxygen from a gas mixture. US Patent 6,207,038 B1, 2001.
- (4) LERAT, Y.J.; MARTIN, D.J.; PONCELET, O.J. et al. Atmosphere control device for ink reservoir applied to ink jet printing. US Patent 6,312,118 B1, 2001.
- (5) ABRAHAM, F.; BOIVIN, J.C.; MAIRESSE, G. et al. The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors, Solid State Ionics, v.40/41, p. 934-937, 1990.
- (6) SIMNER, S.P.; SANDOVAL, D.S.; MACKENZIE, J.D. et al. Synthesis, densification, and conductivity characteristics of BICUVOX oxygen-ion-conducting ceramics, J. Am. Ceram. Soc. v.80, p.2563-2568, 1997.
- (7) WATANABE, A.; DAS, K. Time-dependent degradation due to the gradual phase change in BICUVOX and BICOVOX oxide-ion conductors at temperatures below about 500 °C, J. Solid State Chem. 163:224-230, 2002.
- (8) Reiselhuber, K.; Dorner, G.; Brjziter, M.W. Studies of BICUVOX.10 by conductivity measurements and differential thermal analysis, Electrochim. Acta. v.38, p.965-973, 1993.
- (9) STEIL, M.C.; RATAJCZAK, F.; CAPOEN, E. et al Thermal stability and preparation of dense membrane ceramics of BIMEVOX, Solid State Ionics. v.176, p.2305-2312.
- (10) SABOLSKY, E.M.; RAZMYAR, S.; SABOLSKY, K. Nano-ceria enhancement of $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$ (BICUVOX) ceramic electrolytes, Mater. Lett. v.76, p.47-50, 2012.
- (11) PAYDAR, M.H.; HADIAN, A.M.; SHIMANOE, K. et al. The effects of zirconia addition on sintering behavior, mechanical properties and ion conductivity of BICUVOX.1 material, J. Eur. Ceram. Soc. v.21, p.1825-1829, 2001.

- (12) PAYDAR, M.H.; HADIAN, A.M.; SHIMANOE, K. et al. Microstructure, mechanical properties and ionic conductivity of BICUVOX-ZrO₂ composite solid electrolytes, *J. Mater. Sci.* v.37, p.2273-2278, 2002.
- (13) GHENO, S.M.; PIMENTEL, V.L.; MORELLI, M.R. et al. Analysis of influence of voltage on potential barrier on BiCuVOX and BiTiVOX ceramics, *Microsc. Microanal.* v.19, p.688-692, 2013.
- (14) MARCOMINI, R.F.; SOUZA, D.M.P.F. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens ImageJ, *Cerâmica*, v.57, p.100-105, 2011.
- (15) MAHIR, H.; SAHEB, E.; ALBEDAH, A. et al. Diametral compression test: validation using finite element analysis, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* v.57, p.501-509, 2011.
- (16) DYKAS, J.R.; KROK, F.; BOGUSZ, W. et al. Impedance study of BICUVOX ceramics, *Solid State Ionics.* v.70/71, p.239-247, 1994.
- (17) OBAL, K.; PEDZICH, Z.; BRYLEWSKI, T. et al. Modification of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics, *Int. J. electrochem. Sci.* v.7, p.6831-6845, 2012.
- (18) YAREMCHENKO, A.A.; KHARTON, V.V.; NAUMOVICH, E.N. et al. Physicochemical and transport properties of BICUVOX-Based ceramics, *J. Electroceram.* v.4, p.233-242, 2000.
- (19) NES, E.; RYUM, N.; HUNDERI, O. On the Zener drag, *Acta. Metall. Mater.* v.33, p.11-22, 1985.
- (20) LOUAT, N. The inhibition of grain-boundary motion by a dispersion of particles, *Philos. Mag. A.* v.47, p.903-912, 1983.
- (21) CASELLAS, D.; ALCALÁ, J.; LLANES, L. et al. Fracture variability and R-curve behavior in yttria-stabilized zirconia ceramics, *J. Mater. Sci.* v.36, p.3011-3025, 2001.
- (22) RICE, R.W. Review: Effects of environment and temperature on ceramic tensile strength–grain size relations, *J. Mater. Sci.* v.32, p.3071-3087, 1997.
- (23) VERKERK, M.J.; MIDDELHUIS, B.J.; BURGGRAAF, A.J. Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity Y₂O₃-ZrO₂ ceramics, *Solid State Ionics.* v.6, p.159-170, 1982.
- (24) IRVINE, J.T.S.; SINCLAIR, D.C.; WEST, A.R. Electroceramics : Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.* v.2, p.132-138, 1990.

(25) RYU, J.H.; KIL, H.S.; SONG, J.H. et al. Glycothermal synthesis of 3 mol% yttria stabilized tetragonal ZrO₂ nano powders at low temperature without mineralizers, Powder Technol. v.221, p.228-235, 2012.

Mechanical, thermal and electrical properties of composite electrolytes based on BICUVOX.1 + ZrO₂

ABSTRACT

Despite its high ionic conductivity, BICUVOX.1 ceramics suffers from several major drawbacks, such as; low mechanical strength and elevated thermal expansion coefficient. In this work composite electrolytes were prepared with the addition of 3, 13 and 26 wt.% ZrO₂ to a matrix of BICUVOX.1. The study focused on the relationships between zirconia concentration and tensile strength, thermal expansion, and electrical conductivity. When compared to pristine BICUVOX.1, the addition of 26 wt.% zirconia leads to an increase of 144% in tensile strength and a reduction of the thermal expansion coefficient to $9.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Such improvement stems from grain growth inhibition due to ZrO₂ particles. Nevertheless, the electrical conductivity has been continuously reduced with a progressive increase in the amount of zirconia. These composites are potential candidates for applications in oxygen sensors and membranes for oxygen separation.

Keywords: ion conductors, composites, zirconia, BICUVOX.1.