

A INFLUENCIA DA ADIÇÃO DE TiO₂ EM PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE CERÂMICAS DE ZrO₂-Y₂O₃.

Valter Ussui, Dolores R. R. Lazar, Eliana N.S.Muccillo, José O.A. Paschoal.

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000, vussui@ipen.br

IPEN-CNEN/SP.

RESUMO

Cerâmicas de ZrO₂-Y₂O₃ apresentam excelentes propriedades mecânicas e elétricas. A adição de titânia a este sistema é proposta como meio de promover o surgimento de condutividade mista, iônica e eletrônica, visando aplicações como anodo em células a combustível e dispositivos eletroquímicos. Este trabalho apresenta os estudos realizados para verificar a influência da titânia nas propriedades elétricas de cerâmicas de ZrO₂-Y₂O₃, na fase cúbica (9 mol% Y₂O₃) e tetragonal (3 mol% Y₂O₃), preparadas por co-precipitação em meio amoniacal. Após sua síntese, os pós foram compactados na forma de pastilhas, sinterizadas em duas diferentes condições: a 1400 °C por 5 horas e 1500 °C por 01 hora. A caracterização das propriedades elétricas foi realizada por espectroscopia de impedância(EIS). Os resultados mostram que com a adição de titânia, as propriedades elétricas das cerâmicas com 3 e 9 mol% de Y₂O₃ tornam-se semelhantes e observam-se indícios do surgimento da condutividade mista.

Palavras-chave: zircônia, ítria, titânia, propriedades elétricas.

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia são amplamente estudadas por apresentarem destacadas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas e químicas. Algumas cerâmicas de zircônia estabilizada são reconhecidas como as de maior

resistência e tenacidade à fratura, entre aquelas com uma única fase (Hannink et al, 2000), e outras estão entre os condutores iônicos mais utilizados (Ramamoorthy et al, 1999). O conjunto dessas propriedades possibilita aplicações como meios de moagem, refratários, opacificantes, revestimentos em turbinas, catalisadores, dispositivos eletroquímicos e outros (Stevens, 1986).

A zircônia na sua forma pura, no entanto, não é indicada para as citadas aplicações, pois sofre transformações de fases cristalinas ao ser submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento, que resultam em colapso estrutural da cerâmica. A melhoria das propriedades mecânicas e da condutividade iônica está associada à incorporação de óxidos de metais, na forma de dopantes. A presença destes promove transformações estruturais que acomodam tensões e permitem a estabilização, à temperatura ambiente, das fases normalmente estáveis somente em altas temperaturas (Li et al, 1994).

Entre os aditivos, a ítria, que forma solução sólida com a zircônia em uma ampla faixa de concentrações, é um dos mais empregados, pela sua disponibilidade comercial, sua eficácia na estabilização e versatilidade de aplicação de acordo com a sua composição. Para aplicações estruturais emprega-se a zircônia estabilizada na fase tetragonal, também denominada zircônia tetragonal policristalina (*TZP – tetragonal zirconia polycrystals*), com cerca de 3 mol% de Y_2O_3 , e, para aplicações eletro-eletrônicas, utiliza-se a zircônia estabilizada na fase cúbica (*YSZ – yttria stabilized zirconia*) com cerca de 9 mol% de Y_2O_3 (Subbarao, 1981). De fato, estas aplicações são determinadas pelas propriedades específicas de cada composição, visto que a zircônia tetragonal se destaca pelas suas excelentes propriedades mecânicas, enquanto a cúbica mostra superior condutividade iônica. Alguns autores provaram, no entanto, que a condutividade intrínseca de ambas as formulações são semelhantes, e que a diferença na condutividade se deve à resistência devida à presença de contornos de grãos, muito mais elevada na estrutura tetragonal, constituída de grãos com dimensões comparativamente menores (Badwal-1985).

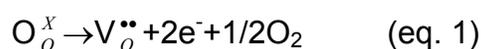
A expansão do campo de aplicações da zircônia-ítria mostrou também algumas limitações, como a degradação, em ambiente úmido a baixa temperatura (Sato et al, 1985), e o elevado custo dos óxidos de alta pureza (Ricci et al, 1992). A

busca de soluções para estas limitações, assim como para o desenvolvimento de novas aplicações, indicaram a necessidade da investigação de sistemas ternários, onde são considerados os efeitos da adição de mais de um dopante.

Como consequência, sistemas cerâmicos como $ZrO_2-Y_2O_3-R_2O_3$ (onde R são elementos de terras raras), $ZrO_2-Y_2O_3-MgO$, $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$ e $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ têm sido objeto de estudo em muitas investigações (Lazar , 2001; Hirano et al, 2000; Jones et al, 1996). Uma das propriedades de interesse, desenvolvidas a partir destes sistemas, é a condutividade mista, iônica e eletrônica, reportada, inicialmente, para o sistema $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ (Calès , 1984), e, posteriormente, para o sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ (Liou et al, 1989).

Este último sistema tem despertado interesse pelo seu potencial de aplicação em uma variedade de dispositivos, como membranas para separação de oxigênio, eletrocatalisadores para oxidação parcial de hidrocarbonetos, anodo para células a combustíveis (Beatrice et al, 2000), material estrutural (Haberlo et al, 1993), catálise e biocerâmica (Miao, 2004).

O óxido de titânio é um condutor eletrônico e forma solução sólida, dentro de uma faixa limitada, com a zircônia. Em baixas pressões parciais de oxigênio, a seguinte reação ocorre em cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria e titânia.



O excesso de elétrons produzido não constitui uma banda de condução, mas são aprisionados pelo íon Ti^{4+} alterando seu estado de valência, como se segue:



O elétron aprisionado pode saltar entre íons titânio adjacentes em um mecanismo de condução eletrônica conhecido como “*small polaron*” (Arashi et al, 1992), que ocorre quando elétrons ou vacâncias podem ser aprisionados em um

sítio, devido a uma polarização e a conseqüente distorção de rede induzida pela carga. Os elétrons com o campo de polarização podem ser considerados uma quase-partícula, que é comumente chamada de polaron. Se as dimensões do polaron são menores que o parâmetro de rede, ele é chamado de “*small polaron*”. Alguns autores sustentam que no sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ não há evidência clara para este mecanismo, enquanto outros propõem o mecanismo conhecido como “*large polaron*”.

A condutividade iônica nas cerâmicas do sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ diminui com o aumento dos teores de titânia. Esta diminuição é atribuída ao efeito da diluição causado pela adição de titânia que, no entanto, só poderia justificar uma pequena parte desta diminuição. Entre as hipóteses para justificar o decréscimo global da condutividade, alguns autores o atribuem à formação de regiões de domínios tetragonais em cerâmicas de zircônia na fase cúbica, ao aprisionamento de vacâncias de oxigênio pelo dopante e à formação associações complexas entre o titânio e as vacâncias.

Alguns autores comprovaram, recentemente, a condutividade mista no sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ e propõe a adição de escândia (Sc_2O_3) para manter elevada a condutividade iônica. Outros trabalhos compararam o sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ com outros sistemas semelhantes ($ZrO_2-Y_2O_3-Nb_2O_5$, $ZrO_2-CaO-Nb_2O_5$, $ZrO_2-CaO-TiO_2$ e $ZrO_2-Gd_2O_3-TiO_2$), concluindo que o sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ apresenta o melhor desempenho para condução mista. Avaliaram também a adição de NiO e TiO_2 à zircônia estabilizada com ítria, concluindo que as cerâmicas do sistema $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ apresentam o conjunto de propriedades elétricas mais indicado para utilização como no anodo e que apresenta superiores propriedades mecânicas, que possibilitam a construção de células suportadas pelo anodo.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta os estudos realizados para verificar a influência da adição de titânia em propriedades elétricas de cerâmicas do sistemas $ZrO_2-Y_2O_3$, sintetizadas por co-precipitação.

Procedimento Experimental

As principais matérias-primas empregadas foram soluções de oxiclreto de zircônio, cloreto de titânio e cloreto de ítrio. A preparação da solução de oxiclreto de zircônio foi desenvolvida a partir da abertura do minério zirconita, implantada na Usina Piloto de Zircônio do IPEN. Para a preparação da solução de cloreto de ítrio, foi empregada a dissolução do óxido de ítrio PA, da Aldrich. A preparação da solução de cloreto de titânio foi adaptada a partir de um método analítico (Palmer, 1954) e aprimorado neste trabalho, constituindo uma etapa fundamental para que o processo de co-precipitação pudesse ser empregado.

O processo de co-precipitação, a caracterização dos pós produzidos, bem como a o estudo de sinterização destes materiais estão descritos em trabalhos anteriormente publicados (Ussui, 2003). Foram preparadas cerâmicas com 3 mol% de ítria, aqui denominadas ZY3 e 9 mol% de ítria, para cuja identificação adotou-se ZY9, e com os teores de titânia variando de 0 a 20 mol%. A codificação empregada é ZY_nT_m , onde n e m são as concentrações molares do ítrio e do titânio, respectivamente.

Os pós cerâmicos foram conformados em matriz cilíndrica utilizando uma prensa uniaxial e pressão de 100 MPa. As sinterizações foram realizadas ao ar a 1400°C por 05 horas e a 1500°C por 01 hora. As cerâmicas produzidas foram cortadas no sentido longitudinal, e polidas.

A análise microestrutural das superfícies de fratura e polidas foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura Philips, modelo XL 30, e a distribuição dos elementos químicos determinada por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medidas de tamanho médio de grãos foram realizadas utilizando o programa Quantikov. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas, cortadas no sentido longitudinal sendo a superfície desbastada e polida com suspensões de diamante de 30, 15, 06 e 01 μm . Para a revelação dos contornos de grãos, foi realizado tratamento térmico a 1450 °C por 30 minutos.

A resistividade elétrica de dois grupos de amostras de cerâmicas TZP e YSZ, o primeiro sinterizado a 1400 °C por 05 horas e outro a 1500 °C por 01 hora, foi medida em um analisador de impedância 4192A e um controlador 9000, da Hewlett Packard. As amostras consistiram de pastilhas cilíndricas cujas faces foram polidas e eletrodos de prata foram aplicados por pintura. A cura dos eletrodos foi feita por um tratamento térmico com taxa de aquecimento de 05 °C.min⁻¹ até 400 °C, mantida por 15 minutos. As medidas foram realizadas ao ar entre 247 a 560°C, e faixa de frequências entre 5 Hz e 13 MHz. As medidas de impedância foram analisadas utilizando-se um aplicativo específico (Kleitz et al, 1979).

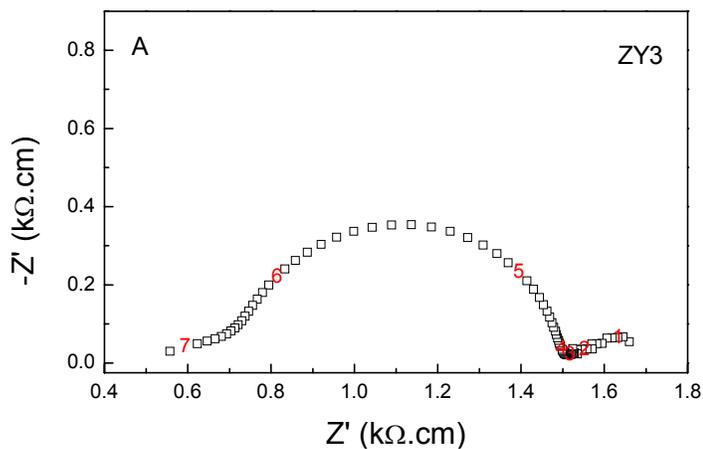
Resultados e discussão

A resistividade da amostra ZT50, constituída quase na íntegra por titanato de zircônio, é excessivamente elevada e não permitiu o registro do seu espectro de impedância, o que indica a atividade do titanato de zircônio no bloqueio da condutividade.

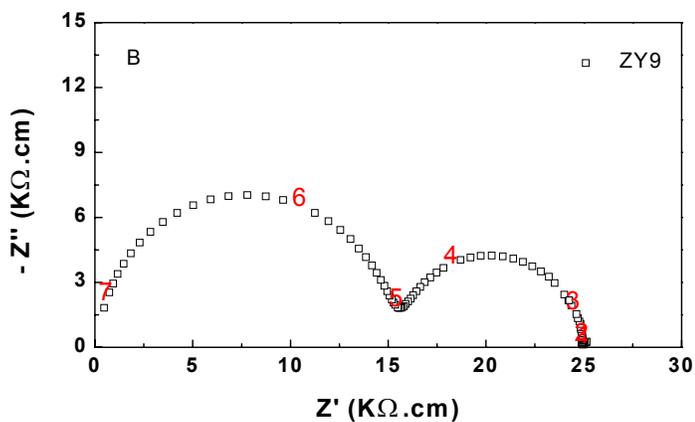
Na Figura 1 (a) apresenta-se o diagrama de impedância da parte real (Z') contra a parte imaginária ($-Z''$), obtido a 535°C para a amostra ZY3, sinterizada a 1500°C por 01 hora. Os números nos diagramas correspondem ao logaritmo decimal da frequência. Os valores apresentados foram normalizados para a geometria das amostras. Na temperatura em que foi realizada a análise, o semicírculo correspondente à resistividade intragranular não está claramente definido, observando-se então o semicírculo devido à resistividade provocada pela presença dos contornos de grão e o arco relativo à interação eletrodo/eletrólito. Este último é atribuído, assumindo-se que não existe condutividade eletrônica significativa, ao bloqueio das espécies iônicas na interface eletrodo/eletrólito, quando a medida é realizada em temperaturas suficientemente elevadas (Thangadurai et al, 2002).

Na Figura 1 (b) apresenta-se o diagrama, obtido a 375 °C, da amostra ZY9, sinterizada a 1500 °C. A relação entre os semicírculos correspondentes à

resistividade intragranular (g) e devido à presença de contornos de grãos (cg) é 1,5, semelhante aos valores publicados em literatura para amostras com a mesma composição e analisadas na mesma faixa de temperatura.



(a)



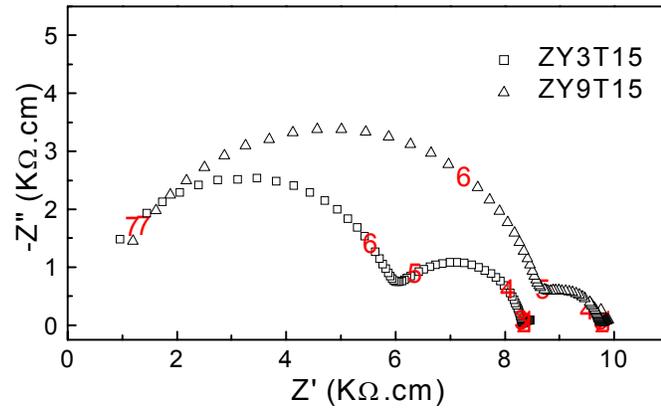
(b)

Figura 1. Diagramas de impedância, de amostras cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 sinterizadas a 1500°C por 01 hora: (a) amostra ZY3, obtido a 535 °C, e (b) amostra ZY9, obtido a 375°C.

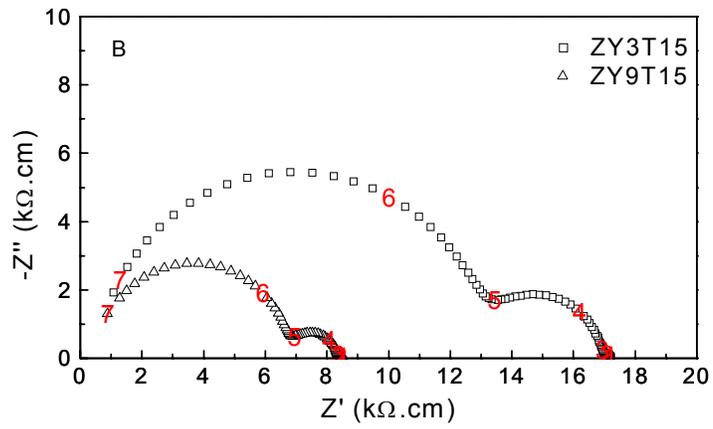
Na Figura 2 (a) os diagramas obtidos a 375°C correspondem às amostras ZY3T15 e ZY9T15, sinterizadas a 1500°C por 01 hora. A adição de titânia provoca um aumento na resistividade intragranular nas duas amostras, e a resistividade total da amostra com ZY9T15 é comparativamente maior à da amostra ZY3T15. A substituição do zircônio pelo titânio, que deveria provocar um aumento da condutividade pelo aumento do raio livre, pois o raio iônico do Zr^{4+} é 0,084 nm e o do Ti^{4+} é de 0,074 nm, promove um efeito inverso, devido principalmente aos seguintes fatores:

- formação de associações entre vacância e titânio (clusters), que são prejudiciais à condução iônica por aprisionar as vacâncias,
- ordenação local na forma de camadas, formando domínios tetragonais e dificultando a migração do íon oxigênio que ocorre preferencialmente em regiões desordenadas,
- formação do titanato de zircônio, quando a concentração do dopante é suficientemente elevada ^{4,25}.

Na figura 2 (b) os diagramas de impedância, determinados a 527°C, comparam as amostras ZY9T15 e ZY3T15, após sinterização a 1400°C por 05 horas. Neste caso, observa-se que a resistência intragranular apresenta a maior contribuição; que ambos os diagramas apresentam proporções semelhantes; que a resistividade total da amostra ZY3T15 é significativamente maior do que a da amostra ZY9T15 e que na cerâmica com 3 mol% de ítria, a resistividade devido à presença de contornos de grãos é proporcionalmente menor do que o observado na figura 1 (a). Os resultados acima estão de acordo com o esperado, visto que em temperatura abaixo de 400 °C, cerâmicas com teores mais elevados de ítria apresentam maior resistividade do que aquelas com menores teores de ítria, enquanto em temperaturas ao redor de 600 °C, a resistividade se inverte⁵. Outra observação relevante é que na temperatura em que foi realizada a medida, o arco característico da interação eletrodo/eletrólito deveria estar presente. A sua ausência constitui um indício da condução eletrônica nestes materiais.



(a)



(b)

Figura 2. Diagramas de impedância, obtidos a 527°C, de amostras cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 : (a) sinterizada a 1500°C por 01 hora e (b) sinterizada a 1400 °C por 5 horas.

Na figura 3 são apresentados os gráficos de Arrhenius da resistividade, considerando as contribuições intragranular e devido à presença de contornos de grão. Observa-se que o comportamento da resistividade é linear e as inclinações são semelhantes, resultando em retas praticamente paralelas. Este fato mostra que as energias de ativações envolvidas são similares o que permite supor que o mecanismo de condução é o mesmo para as amostras estudadas. A comparação dos gráficos obtidos para as duas condições de sinterização, figura 3(a), mostra que a resistividade devido à presença dos contornos de grãos é menor nas amostras sinterizadas a 1500°C por 1 hora. Este fato pode ser atribuído, principalmente, ao maior crescimento de grãos em temperaturas mais elevadas. Também se observa que a resistividade nas amostras com 9 mol% de ítria é menor nas condições estudadas.

Na figura 3(b) são apresentados os gráficos de Arrhenius da resistividade intragranular das mesmas amostras. Neste caso, nas amostras sinterizadas a 1400°C, o comportamento é semelhante, mas as amostras sinterizadas a 1500°C apresentam uma inversão, com maior resistividade para 9 mol% de ítria, em concordância com a figura 1(a). A observação dos gráficos mostra que nas condições de sinterização em que é favorecida a formação de titanato de zircônio, 1400 °C por 5 horas, a resistividade elétrica é mais elevada

Na figura 4 são apresentados os gráfico de Arrhenius comparando a resistividade elétrica total das amostras. Observa-se que a amostra ZY9 apresenta menor resistividade enquanto a amostra ZY3 a mais elevada. Entre os demais resultados, a amostra ZY3T15, sinterizada a 1400°C por 05 horas, apresenta resistividade maior em comparação às demais. A adição de titânia provoca a diminuição da resistividade elétrica total da série ZY3 e aumento na série ZY9, de tal forma que nas duas séries convergem para valores próximos entre si. Este resultado é justificado pelo aumento da resistividade intragranular, observadas nas amostras analisadas, resultante, principalmente, da interação entre vacâncias de oxigênio e a titânia, da formação dos domínios tetragonais e da diminuição da resistividade intragranular nas cerâmicas da série ZY3 em função do crescimentos de grãos, e conseqüente diminuição da densidade de contornos.

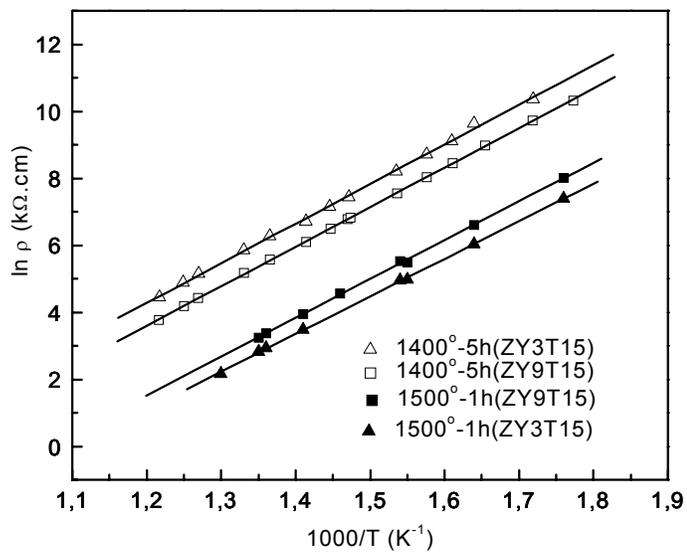
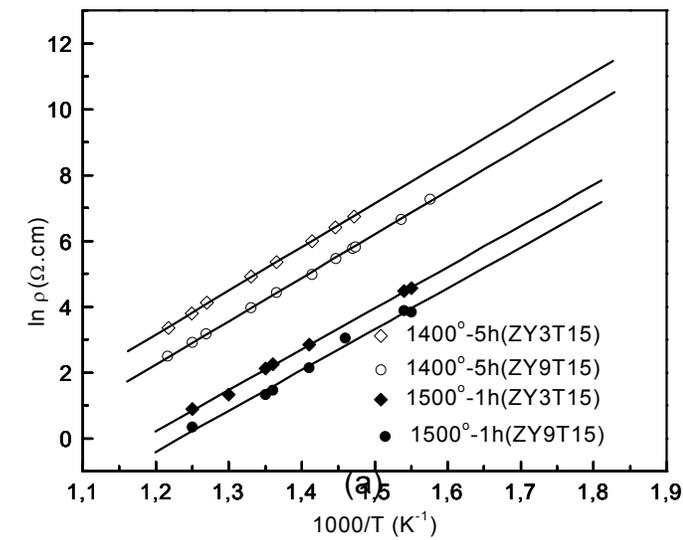


Figura 3. Gráficos de Arrhenius decorrentes: (a) da resistência devido à presença de contornos de grãos e (b) da resistividade intragranular em cerâmicas de ZY3T15 e ZY9T15, sinterizadas a 1400°C por 05 horas e 1500°C por 01 hora.

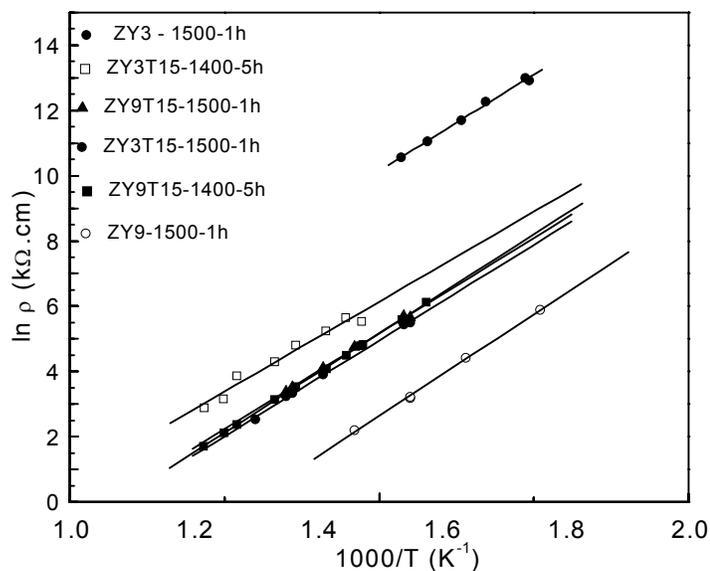


Figura 4. Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica total de cerâmicas de $ZrO_2-Y_2O_3$ e $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$.

Na tabela 1 são apresentadas as energias de ativação (E) e os fatores pré-exponenciais (ρ_0) dos processos de condução. Os resultados apresentados mostram que o tempo e a temperatura de sinterização afetam as propriedades elétricas em decorrência das diferenças na microestrutura e formação de fases secundárias resistivas. Desta forma, sinterizações por menores tempos conduzem a cerâmicas com propriedades mais apropriadas. A comparação dos valores obtidos mostra que a energia de ativação para a condução intragranular é ligeiramente menor nas amostras da série com 3 mol% de Y_2O_3 , mostrando coerência com os resultados publicados na literatura. (Bonano et al, 1984; Badwal et al, 1985). Para a condução através do contorno de grãos, a variação observada nas energias de ativação não permitem determinar uma tendência. A tabela 2 apresenta alguns dados publicados na literatura, mostrando que são semelhantes aos resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 1. Energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (ρ_0) do processo de condução intragranular, através do contorno de grãos e total de cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 e ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2

Amostra	$T_{Sinter.}$	Intragranular		Intergranular		Total	
		E (eV)	ρ_0 (Ωcm)	E (eV)	ρ_0 (Ωcm)	E (eV)	ρ_0 (Ωcm)
ZY3	1500	0,97	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,01	$1,26 \cdot 10^{-4}$	1,022	$7,6 \cdot 10^{-4}$
ZY9	1500	1,08	$6,23 \cdot 10^{-8}$	1,05	$5,88 \cdot 10^{-8}$	1,1	$1,0 \cdot 10^{-7}$
ZY3T15	1500	0,98	$4,32 \cdot 10^{-6}$	1,07	$3,93 \cdot 10^{-7}$	0,95	$2,98 \cdot 10^{-5}$
ZY9T15	1500	1	$4,3 \cdot 10^{-6}$	1,07	$2,24 \cdot 10^{-7}$	1,05	$2,12 \cdot 10^{-6}$
ZY3T15	1400	0,99	$5,54 \cdot 10^{-6}$	1,16	$7,74 \cdot 10^{-6}$	1,01	$4,1 \cdot 10^{-6}$
ZY9T15	1400	1,02	$1,34 \cdot 10^{-7}$	1,13	$2,28 \cdot 10^{-6}$	1,01	$3,14 \cdot 10^{-6}$

Tabela 2. Resultados experimentais publicados na literatura, obtidos em condições similares.

Composição	$E_{intragranular}$ (eV)	$E_{intergranular}$ (eV)	E_{total} (eV)	REF.
ZY3	0,86	1,01	0,90	27
ZY9	1,03*	1,15*	-	37
ZY3T5	0,97	1,17	1,04	27
ZY3T10	1,02	1,16	1,04	27

*média de 6 a 8 resultados.

5. Conclusões

A técnica da co-precipitação mostrou-se efetiva na preparação de pós cerâmicos de ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 variando-se a relação ítria/zircônia em 3 e 9 mol% e a concentração de titânia de 0 a 20 mol%.

No que se refere às propriedades elétricas, verificou-se que, com a adição de titânia, a resistividade intragranular das cerâmicas aumenta em relação àquela decorrente da presença de contornos de grãos. A resistividade total das cerâmicas da série ZY3 diminui com a adição de titânia, provavelmente em consequência da presença de fase cúbica, enquanto a resistividade total da série ZY9 aumenta, devido à formação da fase tetragonal, além das mudanças observadas (fases secundárias, variação do tamanho de grão). Desta forma os resultados obtidos das propriedades elétricas nas duas séries convergem para valores próximos entre si, sendo observados indícios de ocorrência da condutividade mista.

A presença do titanato de zircônio é prejudicial às propriedades elétricas e a sua formação é favorecida por longos períodos de sinterização. Os resultados obtidos mostram que o uso de titânio abaixo do seu limite solubilidade, a utilização de menores tempo e temperatura de sinterização (1 hora, 1400°C), pode contribuir para um melhor desempenho da cerâmica.

Com base nas observações acima, confirma-se que as cerâmicas do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 apresentam um conjunto de propriedades que as tornam candidatas a muitas aplicações, e entre estes, a utilização como anodo em células a combustível. As melhores composições são aquelas da série com 3 mol% de ítria e teor de titânia na faixa de 10 a 15 mol%, visto que possuem propriedades elétricas equivalentes à serie com 9 mol% de ítria, e propriedades mecânicas superiores, fato que permite a construção de células suportadas pelo anodo, com grandes vantagens tecnológicas.

6. Referências Bibliográficas

Arashi, H.; Naito, H. Oxygen permeability in ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃. *Solid State Ionics*, v.53-56, p. 431-435, 1992.

Badwal, S.P.S.; Swain, M.V. ZrO₂-Y₂O₃ electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains. *J. Mater. Sci. Letters*, v.4, p.487-489, 1985.

Beatrice, P.; Pliangos, C.; Worrell, W.L.; Vayenas, C.G. Electrochemical promotion of ethylene and propylene on Pt deposited on yttria-titania-zirconia. *Solid State Ionics*, v.136-136, p. 833-837, 2000.

Bonanos, N.; Slotwinski, R.K.; Steele, B.C.H.; Butler, E.P. High ionic conductivity in polycrystalline tetragonal Y₂O₃-ZrO₂. *J. Mater. Sci. Letters*, v.3, p.245-248, 1984.

Calès, B.; Baumard, J.F. Mixed conduction and defect structure of ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ solid solutions. *J. Electrochem. Soc.*, v.131, p.2407-2423, 1984.

Haberko, K.; Pyda, W.; Piekarczyk, J.; Bucko, M.M. Effect of carbon reduction on the properties of 13 mol% TiO₂-3mol%Y₂O₃-84 mol% ZrO₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, n.5, p.1272-1275, 1992.

Hannink, R.H.J.; Kelly, P.M.; Muddle, B.C. Transformation toughening in zirconia – containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, n.3, p.461-487, 2000.

Hirano, M.; Inagaki, M.; Mizutani, Y.; Nomura, K.; Kawai, M.; Nakamura, Y. Mechanical and electrical properties of Sc₂O₃-doped zirconia ceramics improved by postsintering with HIP. *Solid State Ionics*, v.133, p. 01-9, 2000.

Jones, R.L.; Mess, D. Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia. *Surf. & Coat. Technol.* v.86-87, p. 94-101, 1996.

Lazar, D. R. R., *Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-íttria*. 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo

Li, P.; Chen, I.-W.; Penner-Hahn, J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-Ray absorption study: I, trivalent dopants. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.1, p.118-128, 1994

Liou, S.S.; Worrell, W.L. Electrical properties of novel mixed-conducting oxides. *Appl. Phys. A*, v. 49, p. 25-31, 1989.

Miao, X; Sun, D.; Hoo, P.W.; Liu, J.; Hu, Y.; Chen, Y. Effect of titania addition on yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics sintered at high temperatures. *Ceram. Int.* v.30, n.6, p. 1041-47, 2004.

Palmer, W.G. *Experimental Inorganic Chemistry*, The Cambridge University Press, Cambridge, 1954.

Ramamoorthy, R.; Sundararaman, D.; Ramasamy, S. Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs. *Solid State Ionics*, v.123, p. 271-278, 1999.

Ricci, D.R.; Cunha, S.M.; Silva, S.; Mindrisz, A.C.; Zarpelon, L.M.; Nobre, J.S.M.; Paschoal, J.O.A. Obtenção de concentrado de ítrio por extração com solventes. In: 35^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 7-10 junho, 1992, Caxambú, M.G. *Anais...* São Paulo: ABC, 1992, v.1, p.133-140.

Sato, T.; Shimada, M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n.6, p.356-359, 1985.
Stevens, R. *Zirconia and zirconia ceramics*. London, U.K.: Magnesium Elektron, 1986.

Subbarao, E.C. Zirconia - an overview. In: Heuer, A.H.; Hobbs, L.W. (Eds.) *Advances in Ceramics v.3: Science and Technology of Zirconia*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981. p.01-24.

Thangadurai, V.; Huggins, R.; Weppner, W. Use of simple ac technique to determine the ionic and electronic conductivities in pure and Fe-substituted SrSnO₃ perovskites. *J. Power Sources*, v.108, p. 64-69, 2002.

Ussui, V.; Leitão, F.; Yamagata, C.; Menezes, C.A.B.; Lazar, D.R.R.; Paschoal, J.O.A., Synthesis of ZrO₂-based ceramics for applications in SOFC. *Materials Science Forum*. Switzerland: , v.416-18, p.681 - 686, 2003

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF TiO₂ ADITTIONS IN ELECTRIC PROPERTIES OF ZrO₂-Y₂O₃ CERAMICS

Ceramics of ZrO₂-Y₂O₃ exhibits excellent mechanical and electric properties. Additions of titania is proposed as a form to promote a mixed ionic and electronic conductivity, for applications as anode in solid oxide fuel cells and electrochemical devices. This work shows the study done to verify the influence of the titania in the electrical properties of ZrO₂-Y₂O₃ ceramics, in cubic (9mol% Y₂O₃) and tetragonal (3mol% Y₂O₃) forms, synthesized from coprecipitation in aqueous ammoniacal

solutions. The synthesis of the powders was followed by the compaction in the form of pellets, sintered in two different ways, at 1400 °C por 5 hours and 1500°C for one hour. The electrical characterization were performed by impedance spectroscopy (EIS). The results showed that with the titania additions, the electrical properties of the ceramics with 3 and 9 mol% Y_2O_3 becomes similar and indication of mixed conduction can be seen.

Key-words: zirconia, yttria, titania, electrical properties.