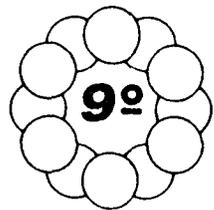




ELETROLITOS SÓLIDOS CERÂMICOS À BASE DE ZIRCÔNIA



cbecimat



R. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
C.P.11049 - Pinheiros CEP 05499, S. Paulo, S.P.

*Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia parcialmente estabilizada com magnésio foram preparados afim de se determinar um roteiro otimizado de processamento cerâmico para se obter transdutores eletroquímicos para uso em sensores de oxigênio. Os principais resultados mostram que 3% de MgO permite obter-se soluções sólidas com valor máximo de condutividade iônica, a adição de até 2% de alumina facilita a densificação sem comprometer o comportamento elétrico, há ocorrência de histerese térmica com adição de alumina, em parte devida a inibição na formação da fase cúbica.*

INTRODUÇÃO

Descoberta há mais de 200 anos e em uso comercial há um século, a zircônia ( $ZrO_2$ ) tem inúmeras aplicações no campo das cerâmicas avançadas tanto como cerâmica estrutural quanto como cerâmica eletrônica. A possibilidade de formação de solução sólida com óxidos de metais aliovalentes (+2 e +3) permitiu o desenvolvimento de eletrólitos sólidos para uso a temperaturas acima de 600°C e, conseqüentemente, para a detecção de teor de oxigênio por meio da relação de Nernst-Einstein [1]. As aplicações mais comuns são no controle de combustão para economia de combustível tanto em caldeiras quanto em veículos automotores e no controle de processos na indústria do aço [2]. Neste trabalho mostraremos os principais resultados obtidos com eletrólitos sólidos de zircônia-magnésia com adições de alumina.

EXPERIMENTAL

Amostras cerâmicas de  $ZrO_2:m$  mol% MgO para valores de m entre 0 e 14 foram preparadas por mistura de pós selecionados mecanicamente, compactação uniaxial a 2 ton/cm<sup>2</sup>, tratamentos térmicos de pré-sinterização e de sinterização a 1000°C e a 1450°C, respectivamente. Foram também preparadas amostras de  $ZrO_2:3\%MgO:p\%Al_2O_3$  para valores de p entre 0 e 9,7, pelo mesmo procedimento acima.

A determinação de teores de fases monoclinica e cúbica foi feita por meio de difratometria de raios-X, usando-se o método de cálculo proposto por Porter e Heuer [3].

A avaliação do grau de homogeneidade da distribuição de magnésio na matriz de óxido de zircônio foi feita por meio de análise por microsonda eletrônica. Amostras para análise foram preparadas por embutimento a frio seguido de sucessivos polimentos até diamante de 1 micron e recobrimento com grafite. A análise foi feita em uma linha por varredura mecânica, que permite a medida simultânea das intensidades das radiações características do magnésio e do zircônio, além da corrente da amostra [4].

As medidas de condutividade iônica foram feitas entre 500°C e 1000°C pela técnica de duas pontas de prova, usando-se uma câmara porta-amostra de alumina com eletrodos de platina inserida em um forno tubular com controle de temperatura, permitindo-se estabilizar a temperatura da amostra com variação menor que 1 grau durante o tempo de medida elétrica. A resistência dos eletrólitos sólidos é medida com um eletrômetro Keithley 616 com chaveamento para injeção de correntes positiva e negativa para a eliminação de f.e.m.s. residuais; a temperatura da amostra é medida por meio de termopares de cromel-alumel e de platina-platina 10% ródio com a junção localizada da próxima à amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 abaixo são apresentados os valores de densidade aparente hidrostática para vários tipos de eletrólitos sólidos cerâmicos à base de zircônia-3% magnésia sem e com adição de diferentes teores de alumina:

peso% alumina	densidade hidrostática (g/cm <sup>3</sup> )	% densidade teórica
0	5,42	93,0
0,5	5,69	97,0
1,1	5,58	96,0
2,1	5,63	97,2
5,1	5,58	97,2
9,7	5,39	95,4

TABELA 1: Valores de densidade aparente de eletrólitos sólidos cerâmicos de  $ZrO_2$ , 3% MgO sem e com adições de  $Al_2O_3$ .

Podemos verificar que, para os teores de alumina adicionados, há uma evidente melhoria na densificação da zircônia-3% magnésia.

As análises por microsonda eletrônica mostraram que a homogeneização em meio líquido produziu eletrólitos sólidos de  $ZrO_2$ , 3% MgO com distribuição de magnésio mais homogênea relativamente aos eletrólitos preparados por simples mistura mecânica dos pós.

Na figura 1 são apresentados os valores de condutividade iônica determinados na temperatura de 700°C, que é a temperatura de funcionamento de muitos sensores de oxigênio comerciais, em função do teor de magnésio no mineral usado na preparação do eletrólito sólido cerâmico. O crescimento no valor da condutividade é esperado por causa do maior número

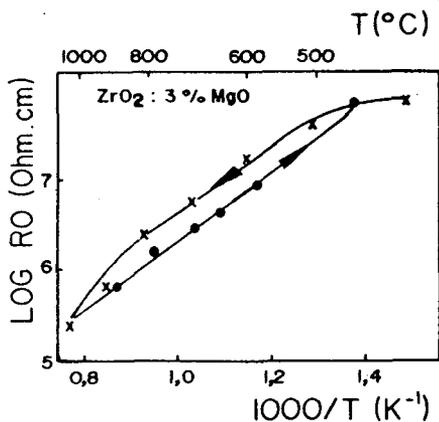


FIGURA 4 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de um eletrólito sólido cerâmico de  $ZrO_2:3\%MgO$  com adição de 5,1% de  $Al_2O_3$ .

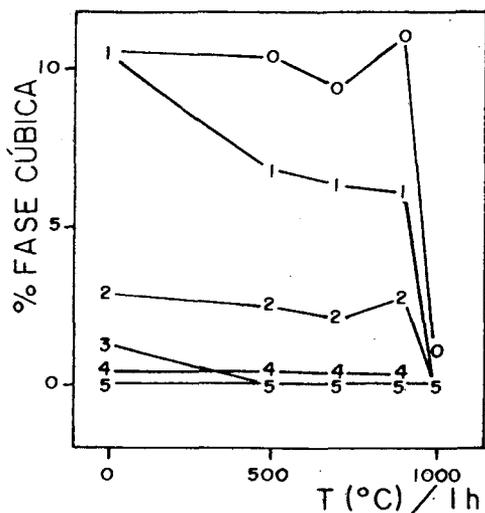


FIGURA 5 - Valores de teor da fase cúbica em função de tratamentos isotérmicos em eletrólitos sólidos cerâmicos de  $ZrO_2:3\%MgO$  sem e com adição de  $Al_2O_3$ ; 1/2/3/4/5 com adição de 0,5/1,1/2,1/5,1/9,7, respectivamente.

Pode-se verificar que adição de alumina até aproximadamente 2,1% não compromete o comportamento elétrico do eletrólito sólido. Na mesma figura podem ser observados os valores de resistividade para amostras sem aditivos. Pode-se ver que a temperaturas em torno de  $700^\circ C$ , que é temperatura de trabalho de vários sensores de oxigênio comerciais, a adição de alumina até 2,1% melhora o comportamento elétrico, enquanto que para temperaturas superiores, as adições de alumina atingem um valor otimizado sem modificação substancial nos valores de resistividade elétrica. Valores tanto inferiores quanto superiores a 2,1% não são considerados convenientes para a fabricação de eletrólitos sólidos, do ponto de vista de sua aplicação como transdutores eletroquímicos para sensores de oxigênio.

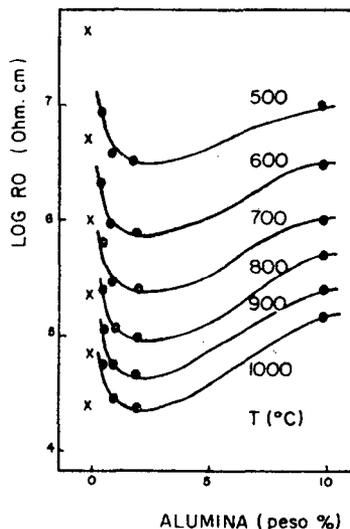


FIGURA 6 - Dependência da resistividade elétrica de eletrólitos sólidos cerâmicos de  $ZrO_2:3\%MgO$  com o teor de  $Al_2O_3$ , extrapolada para 500, 600, 700, 800, 900 e  $1000^\circ C$ .

#### CONCLUSÕES

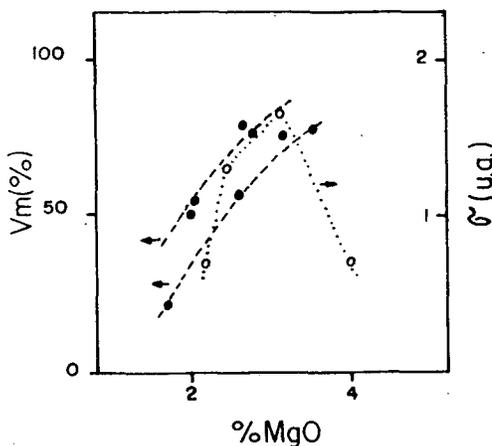
Eletrólitos sólidos cerâmicos podem ser confeccionados por meio de síntese de estado sólido para serem usados como transdutores eletroquímicos em sensores de oxigênio; homogeneização de pós em meio líquido, compactação uniaxial, sinterização a  $1450^\circ C/4h$  são as etapas de preparação mais importantes. 3% em peso foi determinado ser o teor ótimo de óxido de magnésio para a formação de solução sólida  $ZrO_2:MgO$ , do ponto de vista de condutividade iônica. A adição de alumina até 2% melhora na densificação sem comprometer a resposta elétrica do sensor. O uso de alumina como aditivo de sinterização provoca histerese térmica na condutividade elétrica entre  $400^\circ C$  e  $1000^\circ C$ . Essa histerese é causada pela inibição na formação de fase cúbica em amostras com adição de alumina.

AGRADECIMENTOS: A Eliana N.S. Muccillo e Rejane A. Nogueira; a Kleber V. Amedi, Edvaldo C. Mala, Yone Vidotto Franca, Claudio Blanes Jr, Donis Perini e Ricardo Minoru Gibo; a Marlene de Fátima P. Marcelino.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Subbarao, E.C. "Zirconia - an overview", in Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, Vol. 3, Eds. A. H. Heuer e L.W. Hobbs, The Amer. Cer. Soc. (1981) pp. 1-13.
- [2] Subbarao, E.C. (ed) Solid electrolytes and their applications, Plenum Press (1980).
- [3] Porter, D.L. e Heuer, A.H. "Microstructural development in  $MgO$ -partially stabilized zirconia (Mg-PSZ)". J. Amer. Cer. Soc. V. 62, n.5-6 (1986) 298-305.
- [4] Nogueira, R.A. "Determinação de heterogeneidades em  $UO_2-ThO_2$  por meio de microsonda eletrônica", Dissertação de Mestrado, IPEN-USP, S. Paulo (1983).
- [5] Nakamura, H. e Moriya, T. "Study on solid electrolyte for oxygen activity measurement in steel making process", Sol. State Ionics, V.9&10, 1983, pp. 1257-1262.

ro de portadores de carga (vacâncias de oxigênio) com a formação de solução sólida provoca da pela adição de MgO. A partir de aproximadamente 3%, o valor da condutividade iônica cai devido em parte à interação defeito - defeito (defeito: vacância de oxigênio) e à formação de segunda fase que ocorre por causa do limite de solubilidade do óxido de magnésio no óxido de zircônio. Nessa mesma figura são mostrados os valores da relação percentual entre as fases monoclinica e cúbica ( $V_m$ ) em função da quantidade de óxido de magnésio originalmente colocada na mistura com óxido de zircônio. As curvas tracejadas delimitam aproximadamente a faixa de nível de formação de solução sólida para o valor especificado de  $V_m$ . Esse valor deve ser, em primeira aproximação, o que permite submeter-se o eletrólito sólido cerâmico a choque térmico sem provocar o seu rompimento, antes de se aferir o valor da força eletromotriz [5]. Pode ser verificado que o nível otimizado de formação de solução sólida está em torno de 3% em peso.



elétrica.

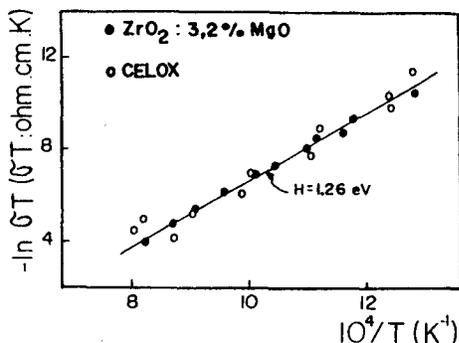


FIGURA 2 - Gráficos de Arrhenius de eletrólitos sólidos cerâmicos  $ZrO_2:3,2\%MgO$  (ponto cheio) e de sensor de oxigênio comercial.

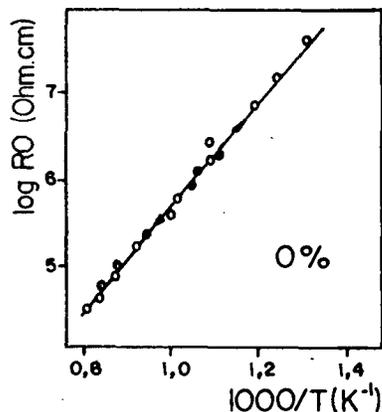


FIGURA 3 - Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de um eletrólito sólido cerâmico de  $ZrO_2:3\%MgO$ .

FIGURA 1 - Valores de teor de fase monoclinica ( $V_m$ ) e de condutividade iônica a  $700^\circ C$  em função da percentagem em peso de MgO em  $ZrO_2$ .

Na figura 2 são mostrados gráficos de Arrhenius da condutividade iônica de um eletrólito cerâmico de  $ZrO_2:3,2\%MgO$  e de um eletrólito sólido cerâmico extraído de um sensor comercial. A reta traçada representa um melhor ajuste obtido por mínimos quadrados; a energia de ativação associada ao processo de condução iônica é de 1,26 eV. Esse resultado mostra que ambos eletrólitos tem comportamento elétrico idêntico na faixa de temperaturas em que foram feitas medidas elétricas ( $500^\circ C - 980^\circ C$ ).

Na figura 3 é mostrada a dependência da resistividade elétrica com a temperatura de eletrólitos sólidos cerâmicos de  $ZrO_2:3\%MgO$  sem aditivos de sinterização. Os pontos claros e os pontos cheios representam os valores obtidos para temperaturas crescentes e decrescentes, respectivamente, evidenciando a não ocorrência de histerese térmica.

Na figura 4 é mostrada a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para um eletrólito sólido cerâmico de  $ZrO_2:3\%MgO$  com adição de 5,1% de  $Al_2O_3$ , com a ocorrência de histerese térmica. Todas as amostras de eletrólitos sólidos com adição de alumina apresentaram a histerese térmica na resistividade

A possibilidade que a permanência dos eletrólitos sólidos a temperaturas acima da ambiente, durante o processo de medida de resistividade elétrica, esteja provocando alterações na relação entre as fases monoclinica e cúbica que, por sua vez, poderiam modificar os valores de resistividade elétrica, foi estudada por meio de difratometria de raios-X. Na figura 5 é mostrada a concentração de fase cúbica em função do tratamento térmico, simulando as medidas de resistividade elétrica a essas temperaturas.

Para o eletrólito sólido sem adição de alumina, somente após tratamento térmico a  $900^\circ C/1h$  ocorre uma diminuição na concentração de fase cúbica. Esses resultados evidenciam a inibição da formação de fase cúbica com a adição de alumina e que, maior o teor de alumina, maior o grau de inibição. Como caso limite, em eletrólitos sólidos de zircônio:3% magnésia com 9,7% de alumina não foram observadas as raia de difração de raios-X devidas à fase cúbica.

Na figura 6 é mostrada a dependência da resistividade elétrica de eletrólitos sólidos cerâmicos de  $ZrO_2:3\%MgO$  com a adição de  $Al_2O_3$ , na faixa de temperaturas de medida de resistividade elétrica de  $500^\circ C$  a  $1000^\circ C$ .

#### SUMMARY

Magnesia partially stabilized zirconia ceramic solid electrolytes have been studied for the design of electrochemical transducers for oxygen detection. The main results show that around 3% MgO is the optimum solid solution level for ionic conductivity maximum, 2% alumina addition enhances densification with no further degradation of the electrical behavior, and that thermal hysteresis of the electrical conductivity in zirconia-magnesia solid electrolytes with alumina additions is due in part to the decrease in cubic phase content.