

**"EFEITO DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE BISMUTO NAS PROPRIEDADES
ELETRICAS DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE ZIRCÔNIA:3% MAGNESIA"**

I.G.Cosentino e R. Muccillo.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05499, São Paulo, S.P.

RESUMO

Medidas de condutividade iônica foram feitas na faixa de temperaturas de 400°C a 700°C em amostras do eletrólito sólido cerâmico ZrO₂:3% MgO com adição de 5% em peso de Bi₂O₃. As amostras foram preparadas por compactação uniaxial e isostática seguida de tratamentos térmicos a 800°C/1h e 1150°C/3h. A caracterização microestrutural das cerâmicas foi feita por meio de difratometria de raios-X, microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura. Os principais resultados mostram que a adição de 5% em peso de Bi₂O₃ em ZrO₂:3% MgO permite atingir 93% da densidade teórica em cerâmicas obtidas por mistura de pós e 98% da densidade teórica em cerâmicas obtidas por coprecipitação, e também promove um aumento de duas ordens de grandeza na condutividade iônica.

**"THE EFFECT OF Bi₂O₃ ON THE ELECTRICAL
PROPERTIES OF ZrO₂:3wt% MgO CERAMIC SOLID ELECTROLYTES"**

ABSTRACT

Electrical conductivity measurements have been carried out in the 400°C-700°C temperature range in ZrO₂:3wt% MgO ceramic solid electrolytes with 5wt% Bi₂O₃ additions. All specimens were prepared by pressing followed by thermal treatments at 800°C/1h and 1150°C/3h. Microstructural characterization have been done by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and electron microprobe analyses. The results show that 5wt% Bi₂O₃ addition improves densification: 93% TD and 98% TD specimens are obtained from zirconia stabilized by powder mixture and by coprecipitation of oxides, respectively. Moreover, electrical conductivity values are found to be two orders of magnitude higher for ZrO₂:3wt% MgO with 5wt% Bi₂O₃ addition.

* FINEP, CNPq

I. INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio (ZrO_2) é um importante material cerâmico, possuindo elevado potencial de aplicação no campo das cerâmicas avançadas, tanto como cerâmica estrutural quanto como cerâmica eletrônica. Neste trabalho estaremos interessados em suas propriedades elétricas, em especial nos valores de resistividade elétrica de eletrólitos sólidos de $ZrO_2:3\% \text{ peso } MgO$, na faixa de temperaturas de $400^\circ C$ a $700^\circ C$, a qual inclui a temperatura típica de funcionamento de um sensor de oxigênio comercial ($600^\circ C$).

Para que um material atue como um bom eletrólito sólido para uso em sensor de oxigênio, é importante alta densidade. Neste trabalho, para a obtenção de cerâmicas com alta densidade, optou-se pelo uso do Bi_2O_3 como aditivo de sinterização. A adição desse óxido ocasiona um considerável aumento na taxa de sinterização a baixas temperaturas, por causa da ocorrência de uma fase reativa, cuja quantidade diminui durante o processo de sinterização.[1]

O objetivo deste trabalho consiste em estudar o efeito da adição do Bi_2O_3 na densificação e nas propriedades elétricas de cerâmicas de $ZrO_2:3\% p \text{ } MgO$ obtidas por coprecipitação e por mistura de pós.

II. EXPERIMENTAL

O material de partida foi óxido de zircônio Fluka (pureza 99%), óxido de zircônio parcialmente estabilizado com 3% em peso de óxido de magnésio por coprecipitação feita no IPEN, óxido de magnésio e óxido de bismuto Riedel de Häen (99,5%).

Foram feitas amostras na forma de pastilhas de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, com composição nominal $ZrO_2:3\% p \text{ } MgO$ e $ZrO_2:3\% p \text{ } MgO + 5\% p \text{ } Bi_2O_3$, seguindo o roteiro: a) mistura dos pós e homogeneização em meio líquido; b) compactação uniaxial e isostática; c) tratamento térmico a $800^\circ C/1h$; e d) tratamento térmico a $1150^\circ C/3h$ em atmosfera de Bi_2O_3 .

Por meio de difratometria de raios-X, verificou-se após o tratamento a $1150^\circ C$, a ocorrência de 100% de fase monoclinica, o que concorda com o diagrama de fases da zircônia-magnésia para essa composição e temperatura.

A avaliação do grau de homogeneidade da distribuição do magnésio na matriz de óxido de zircônio foi feita por meio de análise por microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica. Esta última foi feita em uma linha por varredura mecânica, que permite a medida simultânea das intensidades das radiações características do magnésio e do bismuto, além da corrente na amostra.

As medidas de resistividade elétrica foram feitas pela técnica dc de duas pontas de prova. Eletrodos de platina depositados por sputtering e fios de platina são usados para medidas a altas temperaturas.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IFEL



Fig. II.1: Diagrama de blocos simplificado do sistema de medidas de resistividade elétrica em materiais cerâmicos.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Densificação

composição	d_{v1} g/cm ³	%DT	d_{v2} g/cm ³	%DT	d_{t1} g/cm ³	%DT	d_{t2} g/cm ³	%DT
(ZrO ₂ :3%MgO) _{mp}	2,23	40,5	2,37	43,2	2,57	45,9	4,10	74,0
	2,01	36,6			2,35	42,5	3,78	68,7
(ZrO ₂ :3%MgO) _{cp}	2,87	52,2	3,02	54,9	3,31	60,1	4,89	88,9
	2,67	48,5			3,01	54,6	4,73	85,9
(ZrO ₂ :3%MgO) +5% Bi ₂ O ₃ _{mp}	2,37	41,8	2,60	45,9	2,79	50,7	5,31	93,7
	2,23	39,4			2,61	46,0	5,26	92,6
(ZrO ₂ :3%MgO) +5% Bi ₂ O ₃ _{cp}	2,89	50,9	2,97	52,4	3,00	54,6	5,77	99,1
	2,15	49,1			2,86	50,5	5,60	98,8

Tab.III.1 Densidades geométricas de ZrO₂:3% MgO obtidas por coprecipitação (cp) e por mistura de pós (mp) e compactadas uniaxial e isostaticamente, com e sem a adição de 5% em peso de Bi₂O₃, tratadas termicamente a 800°C/1h e 1150°C/3h. Sendo d_{v1} e d_{v2} densidades a verde após compactação uniaxial e isostática, respectivamente; d_{t1} e d_{t2} densidades após tratamentos térmicos a 800°C/1h e 1150°C/3h, respectivamente.

Na tabela III.1 estão apresentados os resultados de densificação de cerâmicas de ZrO₂:3% MgO obtidas por coprecipitação e mistura de pós, com e sem a adição de 5% em peso de Bi₂O₃ e compactadas uniaxial e isostaticamente.

Pode-se concluir que a adição de 5% em peso de Bi₂O₃ em cerâmicas de ZrO₂:3% MgO aumenta consideravelmente a taxa de sinterização a baixas temperaturas.

Análise microestrutural

No espectro obtido por microsonda eletrônica em ZrO₂:3% MgO verificou-se que a varredura do magnésio é

praticamente constante e muito próxima da varredura de fundo, o que indica a baixa concentração desse elemento na região analisada. Para $ZrO_2:3\%p MgO + 5\%p Bi_2O_3$, a corrente na amostra apresenta menos espalhamento, o que mostra que a adição de 5% em peso de Bi_2O_3 resultou em menos porosidade que a anterior, podendo ser uma indicação de que o óxido de bismuto ocupa regiões intergranulares.

Os resultados (em porcentagem em peso) obtidos por meio de microanálise quantitativa em 5 pontos aleatoriamente escolhidos são: 99,8 de ZrO_2 e 0,2 de MgO para a composição nominal $ZrO_2:3\%p MgO$; 82,7 de ZrO_2 , 2,0 de MgO e 15,3 de Bi_2O_3 , para a composição nominal $ZrO_2:3\%p MgO + 5\%p Bi_2O_3$. Tanto para o óxido de magnésio com para o óxido de bismuto, a composição obtida por microanálise quantitativa difere da composição nominal da cerâmica, o que mostra que esses óxidos estão heterogeneamente distribuídos na matriz de zircônia.

A figura III.1 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura da superfície polida de um eletrólito sólido de $ZrO_2:3\%p MgO$ obtido por coprecipitação, com adição de 5% de Bi_2O_3 .

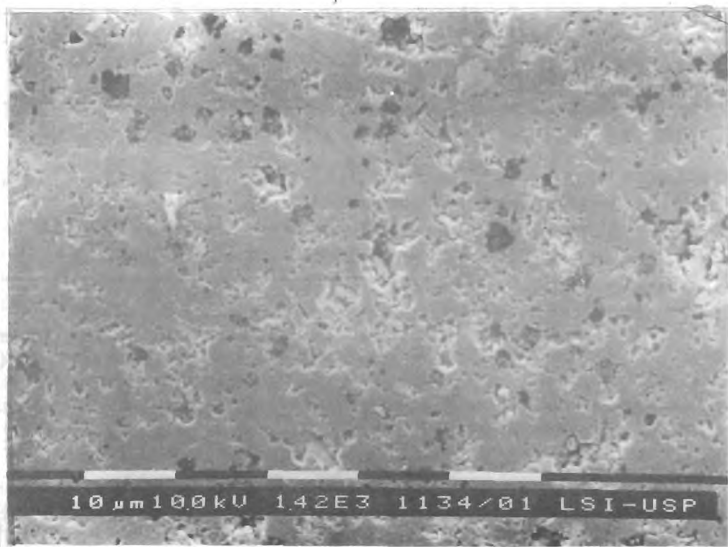


Fig.III.1: Micrografia eletrônica de varredura de superfície polida do eletrólito sólido de $ZrO_2:3\%p MgO$ com adição de 5% em peso de Bi_2O_3 .

As pequenas regiões mais escuras são constituídas de MgO , o que mostra que a distribuição desse óxido é bastante heterogênea, com tamanho médio de heterogeneidades de $2\mu m$.

Resistividade Elétrica

Na figura III.2 são mostrados gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de $ZrO_2:3\%p MgO + 5\%p Bi_2O_3$. A zircônia-magnésia obtida por coprecipitação possui resistividade menor que a obtida por mistura de pós. Isto indica que $ZrO_2:3\%p MgO$ coprecipitada possui uma fração maior de óxido de magnésio em solução sólida (Mg^{2+} no lugar de Zr^{4+}), e por compensação de cargas forma-se uma quantidade maior de vacâncias de oxigênio, que são responsáveis pela condutividade iônica. A cerâmica obtida por mistura de pós, em comparação com a coprecipitada, possui menor energia de ativação. Este resultado demonstra que os íons de oxigênio possuem maior facilidade de locomoção no eletrólito sólido cerâmico obtido por mistura de pós.

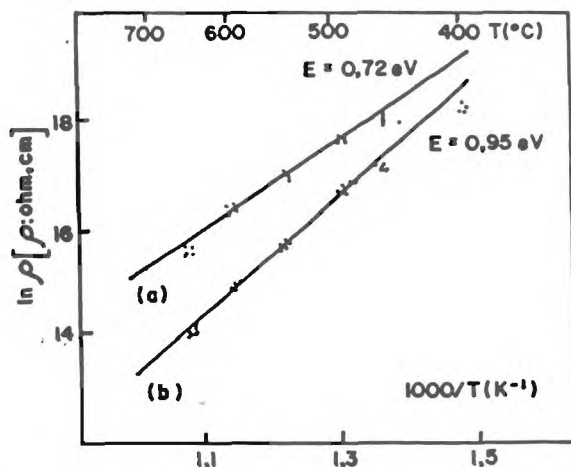


Fig. III.2: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de $ZrO_2:3\%p MgO$ com adição de 5% em peso de Bi_2O_3 : por mistura de pós (a) e por coprecipitação (b); E: energia de ativação.

A figura III.3 apresenta gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de $ZrO_2:3\%p MgO$ com e sem a adição de 5% em peso de Bi_2O_3 . A adição de Bi_2O_3 resulta em um aumento da condutividade elétrica. A 600°C, que é uma temperatura típica de funcionamento do sensor de oxigênio comercial para detecção de gases, os valores de condutividade elétrica são $4,2 \cdot 10^{-9} (\Omega.cm)^{-1}$ e $3,5 \cdot 10^{-7} (\Omega.cm)^{-1}$ para eletrólitos sólidos sem Bi_2O_3 e com adição de 5% de Bi_2O_3 , respectivamente. Neste caso o Bi_2O_3 poderia ter facilitado a condução dos íons de oxigênio nos contornos de grão. Basicamente existem dois modelos para interpretar os resultados de condutividade elétrica em eletrólitos sólidos cerâmicos: em um deles o circuito RC, que representa o diagrama de impedância é em série [2], no

outro modelo o circuito RC é em paralelo [3]. Podemos supor que o mais adequado para os nossos resultados experimentais é o modelo do circuito RC em paralelo, proposto por Schouler, onde a região do contorno de grão contendo Bi_2O_3 não apresenta resistência adicional à passagem dos ions de oxigênio. A confirmação dessa suposição só pode ser feita com medidas de espectrometria de impedância. [4]

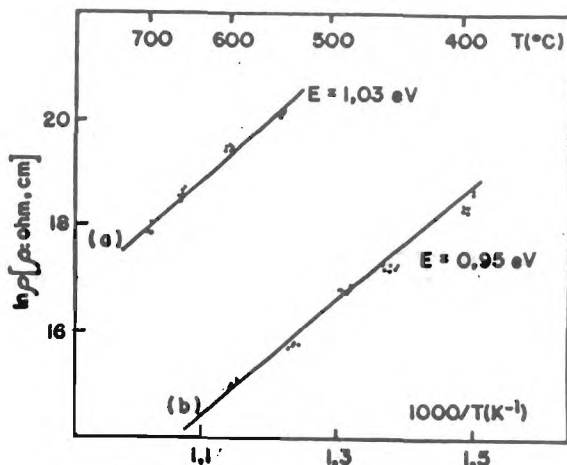


Fig.III.3: Gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica de cerâmicas de $\text{ZrO}_2:3\% \text{MgO}$ sem adição de Bi_2O_3 (a), com adição de 5% de Bi_2O_3 (b); E: energia de ativação.

IV. CONCLUSÕES

1. Foi estabelecido um roteiro experimental para preparação de eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{ZrO}_2:3\% \text{MgO}$ com o uso de Bi_2O_3 como agente densificante: a) mistura de $\text{ZrO}_2:3\% \text{MgO}$ com 5% em peso de Bi_2O_3 ; b) tratamento térmico a 800°C (100°C/h)/1h; e c) tratamento térmico a 1150°C (100°C/h)/3h em atmosfera de Bi_2O_3 . Obteve-se 98% DT e condutividade elétrica de $3,5 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a 600°C .

2. A taxa de sinterização, com adição de Bi_2O_3 , aumenta consideravelmente a baixas temperaturas, resultando em amostras densas. O mecanismo mais provável de densificação durante a sinterização é de formação de fase líquida reativa por parte do óxido de bismuto.

3. A condutividade elétrica dos eletrólitos sólidos cerâmicos contendo 5% em peso de Bi_2O_3 é duas ordens de grandeza maior que a condutividade daqueles sem Bi_2O_3 . O modelo que melhor se adapta aos resultados experimentais obtidos é o do circuito RC em paralelo, com o contorno de grão não representando uma resistência adicional.

4. As medidas de densidade e os resultados em análises por microsonda eletrônica mostraram que os eletrólitos sólidos cerâmicos com adição de Bi_2O_3 contêm menor quantidade de poros que aqueles sem Bi_2O_3 , o que indica que o óxido de bismuto ocupa regiões intergranulares.

5. Para zircônia-magnésia coprecipitada foram obtidos os melhores resultados de densificação e condutividade elétrica, em comparação com a obtida por mistura de pós.

Agradecimentos: A Valter Ussui pelas amostras de zircônia coprecipitada, a Rejane A. Nogueira pelas análises em microsonda eletrônica e a Dra. H. A. Bressiani pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

REFERENCIAS

- [1] K.Keizer, A.J.A.Burggraaf, e G.De With, "The Effect of Bi_2O_3 on the Electrical and Mechanical Properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Ceramics", *J.Mat. Sci.*, 17(1982)1095-1102.
- [2] J.E.Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method", *Phys. Chem. Solids*, 30(1969)2657-2669.
- [3] E.J.Schouler, G.Giroud, M.Kleitz, "Applications selon Bauerle du Tracé des Diagrammes d'Admittance Complexe en Electrochimie des Solides", *J.Chim. Phys.*, 70(1973)1309-1316.
- [4] R.Z.D.Fernandes, "Propriétés Electriques et Electrochimiques de Zircons Fortement Dopés et Etude de Jonctions Ioniques", Tese de Doutorado do Institut National Polytechnique de Grenoble, França (1984).