

ELETRÓLITOS SÓLIDOS CERÂMICOS DE ZIRCÔNIA-CÁLCIA: ESTABILIZAÇÃO DA FASE CÚBICA E CONDUTIVIDADE IÔNICA

E. Caproni, R. Muccillo

*Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
CCTM – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CP 11049, Pinheiros, S. Paulo, SP, Brasil, 05422-970
ecaproni@net.ipen.br*

RESUMO

Cerâmicas de zircônia estabilizada com cálcia foram preparadas por meio de síntese do estado sólido a partir de óxido de zircônio e carbonato de cálcio. A reação de síntese foi estudada por meio de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. Os pós foram compactados e submetidos a tratamento térmico a 850 °C e sinterizados a 1500 °C. Foram determinados a densidade aparente, o teor de fases cristalinas por difração de raios X, e a condutividade iônica por meio da análise de espectroscopia de impedância. Os principais resultados mostram que cerâmicas de zircônia: 12,5 mol% cálcia apresentam a estrutura cúbica do tipo fluorita e o maior valor de condutividade iônica total dentro das composições estudadas. Os resultados de difração de raios X mostraram que adição de óxido de boro promove a desestabilização da zircônia estabilizada com 12,5 mol% cálcia.

Palavras-chave: eletrólitos sólidos, zircônia, espectroscopia de impedância.

INTRODUÇÃO

O óxido de zircônio (ZrO_2) apresenta três formas estruturais, cúbica de face centrada desde seu ponto de fusão de 2680 °C a 2370 °C, tetragonal de 2370 °C a 1150 °C e monoclinica para temperaturas inferiores a 1150 °C. Esse polimorfismo inviabiliza as aplicações do ZrO_2 em elevadas temperaturas, devido à mudança brusca de volume, ocasionada pela mudança de fase tetragonal-monoclinica durante o resfriamento. Portanto é necessário que ocorra a formação de solução sólida substitucional, com a introdução de cátions di ou trivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+}) no lugar da zircônia (Zr^{4+}), promovendo a formação de vacâncias de oxigênio para compensação de cargas elétricas e a estabilização total ou parcial da fase cúbica^(1, 2). Cerâmicas à base de zircônia são utilizadas como eletrólitos sólidos devido a sua alta condutividade iônica em uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio, permitindo o seu uso em dispositivos como sensores de oxigênio e células de combustível^(3, 4). Dentre os principais requisitos de um eletrólito sólido para atuar como sensor de oxigênio podem ser citados: alta condutividade iônica na temperatura de operação, homogeneidade química e estrutural para evitar a formação no interior da cerâmica sinterizada de regiões com baixo número de transferência iônica, e densidade aparente elevada para impedir a passagem do oxigênio molecular.

O objetivo deste trabalho é a caracterização dos eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia estabilizada com cálcia, e o estudo da influência do óxido de boro como aditivo de sinterização.

EXPERIMENTAL

Eletrólitos sólidos cerâmicos de zircônia-cálcia

Eletrólitos sólidos ZrO_2 : x mol% CaO (x = 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20) foram preparados por meio de mistura de pós em meio líquido (álcool etílico) utilizando como materiais de partida ZrO_2 (Alfa