

Pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de zircônia e tória para a fabricação de sensores de oxigênio (*) (**)

R. Muccillo (***)

ABSTRACT

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF ZIRCONIA - AND THORIA-BASED ELECTROLYTES FOR OXYGEN SENSORS

A brief description of the application areas for solid electrolytes including research and development, nuclear technology, energy power sources and industrial technology is presented. The main experimental steps for preparing thoria-calcia and thoria-yttria solid solutions are described. Thoria - 8 mol % yttria solid electrolytes were prepared by cold pressing followed by sintering felding ceramic samples suitable for PO_2 determination. The experimental set up as well as some preliminary results on electrical measurements in thoria-based solid electrolytes are also shown.

INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos cerâmicos, materiais que apresentam condutivida-

de elétrica da mesma ordem de grandeza que os eletrólitos líquidos, tem potencial de aplicação nas seguintes áreas: I. Pesquisa e desenvolvimento: a. determinação de grandezas termodinâmicas de reações químicas; b. estudo da formação de solução sólida em materiais cerâmicos de alto ponto de fusão. II. Tecnologia nuclear: a. determinação de atividade de oxigênio em loops de sódio de reatores experimentais do tipo Reator Regenerador Rápido com Metais Líquidos; b. determinação e controle de atividade de oxigênio em atmosferas de sinterização de combustíveis nucleares para reatores tipo à água pressurizada. III. Fontes energéticas alternativas não-nucleares: a. bateria elétrica para tração automotiva e para nivelamento de carga em usinas hidroelétricas; b. células para a produção de hidrogênio gasoso por meio de eletrólise da água e altas temperaturas, usando-se energia solar ou energia proveniente do calor residual de usinas nucleares, ou mesmo energia hidroelétrica; c. magnetohidrodinâmica. IV. Tecnologia indus-

trial: a. controle e otimização de processos de combustão: controle da razão ar/combustível de veículos automotores, controle de queimadores; b. controle de teor de oxigênio durante a fabricação de aços e de ligas metálicas em geral; c. processos de purificação por meio de membranas seletoras de íons; d. controle atmosférico e análises.

Para cada uma das aplicações acima citadas, tem-se de atender certo número de pré-requisitos para determinado tipo de eletrólito sólido. A faixa de aplicações é muito extensa, não se justificando em um único projeto um envolvimento global mas sim restrito.

Os itens I.a; I.b; II.b; III.a; III.b e IV.b apresentam em comum o tipo de eletrólito sólido: óxidos mixtos de alto ponto de fusão dos tipos tória-cálcia ($ThO_2: CaO$); tória-íttria ($ThO_2: Y_2O_3$), zircônia-cálcia ($ZrO_2: CaO$), zircônia-magnésia ($ZrO_2: MgO$) e zircônia-íttria ($ZrO_2: Y_2O_3$). Assim sendo, elaboramos um projeto de pesquisa e desenvolvimento de processos de preparação de eletrólitos sólidos à base de zircônia e

(*) Parcialmente subvencionado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico — CNPq Processos 40.3320/82 e 40.3621/83 - FA.

(**) Apresentado ao XXVIII Congresso Brasileiro de Cerâmica de 15 a 18 de abril de 1984, em Contagem, BH, MG.

(***) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo, SP.

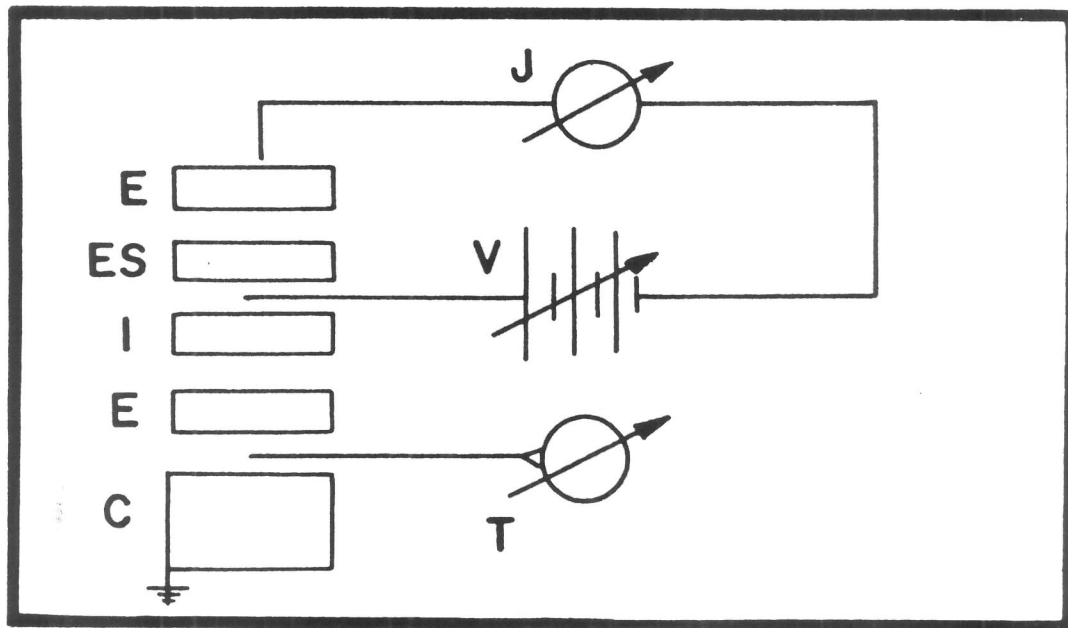


Figura 1: Esquema da montagem experimental para a determinação da condutividade iônica em eletrólitos sólidos (ES).

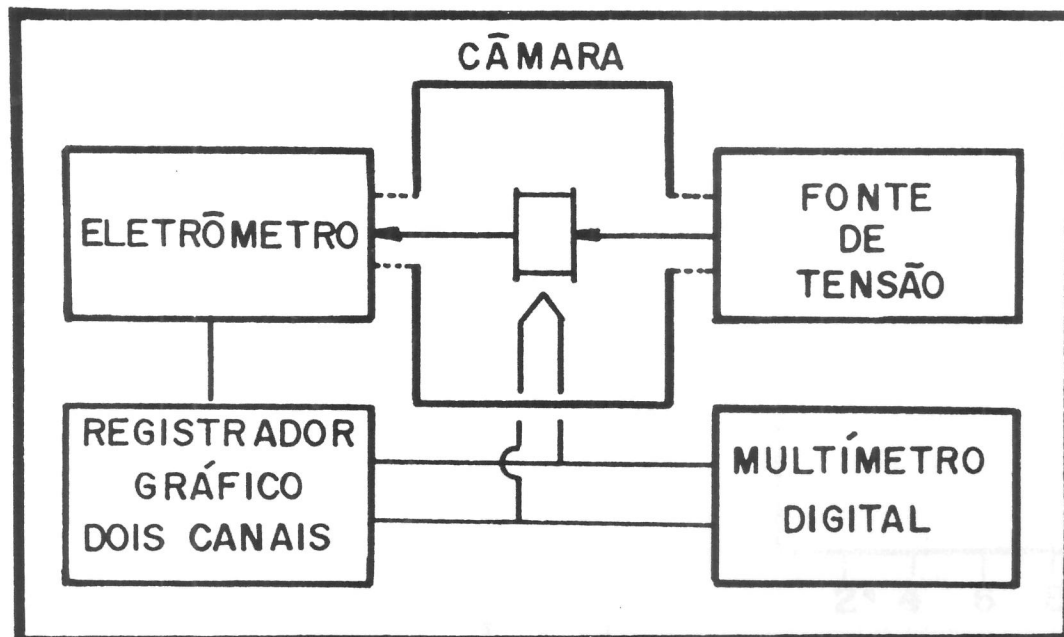


Figura 2: Diagrama de blocos do equipamento para medidas de condutividade iônica em eletrólitos sólidos.

tória com a finalidade de fabricação de sensores de oxigênio (1).

Esse projeto compreende as seguintes principais etapas: I. caracterização micro-estrutural dos pós dos óxidos; II. testes de compactação a frio; III. testes de pré-sinterização e de sinterização; IV. verificação da formação de solução sólida; V. medidas de condutividade elétrica; VI. preparação do eletrodo de referência; VII. montagem do sensor de oxigênio; VIII. teste para aplicação particular: sensor em banhos metalúrgicos ou sensor para determinação de teor de oxigênio em gases, por exemplo. A seguir, descreveremos os principais resultados obtidos

nos trabalhos desenvolvidos para a obtenção de eletrólitos sólidos à base de zircônia e de zircônia.

ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE TÓRIA

Materiais — Foram estudados os processos para a preparação de soluções sólidas de zircônia-cálcia e de zircônia-íttria. Óxido de zircônio foi produzido nos laboratórios da CNEN-SP, sendo de pureza nuclear; cálcia foi obtida a partir da calcinação de carbonato de cálcio P.A.; a ítria utilizada foi do tipo reagente BDH 99,99%. O processo que forneceu os melhores resultados do ponto de

vista cerâmico e eletrônico foi, com algumas modificações, o descrito por Mehrotra, Maiti e Subbarao (2), que consiste basicamente em: a) mistura da zircônia com o dopante (cálcia ou ítria) nas devidas proporções para se obter máxima condutividade iônica (5% CaO e 8% Y_2O_3) (3); b) calcinação a $1100^\circ C$ por 2a fe 16 horas; c) pré-compactação, trituração e compactação; d) pré-sinterização a $1400^\circ C$ por 1 hora seguida de trituração para homogeneização e sinterização a $2000^\circ C$ por 4 horas sob vácuo dinâmico de, aproximadamente, 1 Torr.

Condutividade iônica — As medidas de condutividade iônica

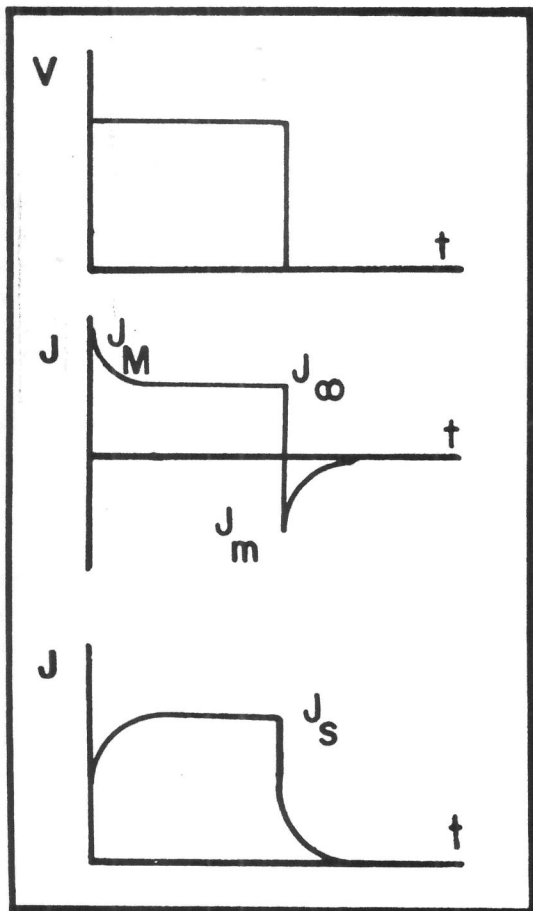


Figura 3: Respostas de um dielétrico e de um eletrólito sólido a um campo elétrico constante.

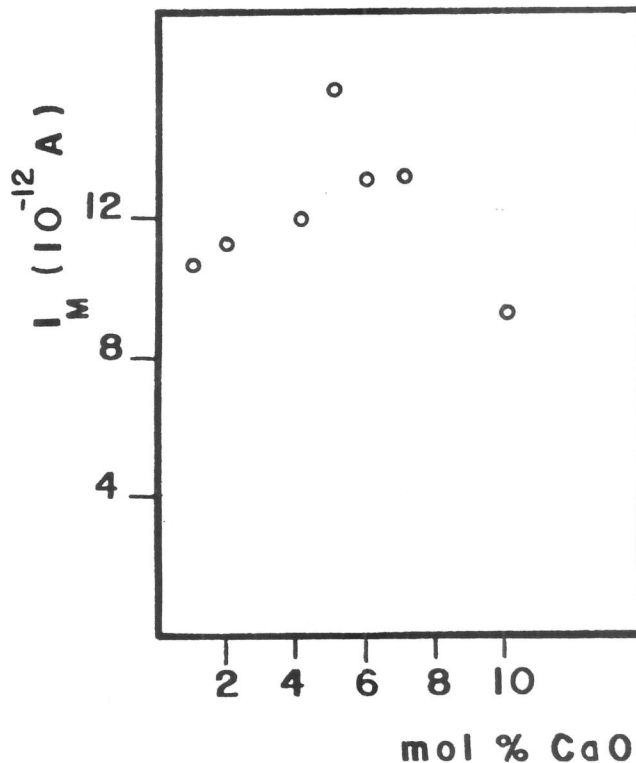


Figura 4: Dependência da condutividade iônica do eletrólito sólido de zircônia-cálcia com a quantidade de cálcia em solução sólida.

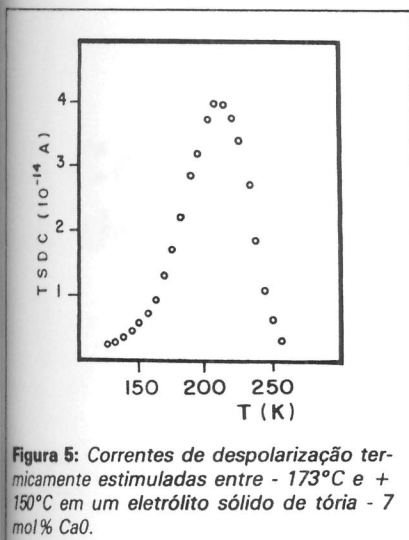


Figura 5: Correntes de despolarização termicamente estimuladas entre - 173°C e + 150°C em um eletrólito sólido de tória - 7 mol % CaO.

são feitas, segundo o esquema mostrado na Figura 1, na faixa de temperaturas entre a ambiente e 500°C. Os eletrodos são de aço inoxidável e o isolante (1) entre o eletrólito sólido e o eletrodo é de alumina sinterizada. A câmara porta-amostra é operada sob vácuo dinâmico de 1 Torr. Na faixa de temperaturas de média D, a resistividade dos eletrólitos sólidos à base de tória é alta o suficiente em relação às dos contatos elétricos e, conseqüentemente, pode ser usado o método das duas pontas (2). Na Figura 2 é mostrado o diagrama de blocos do sistema de medidas de condutividade iônica: câmara metálica porta-amostra, fonte de tensão Keithley modelo 245; multímetro digital Keithley modelo 160; registrador gráfico de duas penas Hewlett Packard, modelo 7100 BM e eletrômetro Keithley, modelo 610C. Na Figura 3 mostramos a dependência da densidade de corrente J com o tempo em dielétricos sob uma voltagem constante V. A figura do meio é típica para sólidos de alta resistividade sob comportamento ôhmico, como, por exemplo, tória-cálcia à temperatura ambiente. J_S é a densidade de corrente em regime quasi-estacionário, que ocorre quando o sólido se comporta como eletrólito, como, por exemplo, tória-cálcia a temperaturas maiores que 300°C (4). Na Figura 4 é mostrada a depen-

dência de I_M com a quantidade de CaO em ThO_2 . Com tória-8 mol % ítria foram feitas medidas de condutividade iônica a 370°C, obtendo-se o valor de $5,0 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, em boa concordância com o valor $5,5 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, extrapolado a partir dos valores de referência (3).

Formação de solução sólida -

A formação de solução sólida substitucional em amostras cerâmicas de tória-cálcia (Ca^{2+} no lugar de Th^{4+} , formando defeitos do tipo $Ca_{Th}V_O$ na notação de Kroger-Vink) e de tória-ítria (Y^{3+} no lugar de Th^{4+} , formando defeitos do tipo $Y_{Th}Y_{Th}V_O$) foi determinado pelo método não convencional de correntes termicamente estimuladas entre 100°K e 300°K. Esse método consiste na detecção de correntes de despolarização durante o aquecimento, desde a temperatura do nitrogênio líquido T_0 até a temperatura ambiente, da amostra cerâmica previamente submetida a um campo elétrico, dc, e congelada, sob a ação desse campo, até a temperatura T_0 . Um exemplo típico é mostrado na Figura 5 para uma amostra cerâmica de Tória-7 mol % Cálcia.

ELETRÓLITOS SÓLIDOS À BASE DE ZIRCÔNIA

Materiais - Foram usados óxidos de zircônio METCO com ítria e Carlo Erba 99% com ítria do tipo reagente BDH 99,99%. A compactação a frio das peças cerâmicas à base de zircônia somente foi possível após mistura com ligante orgânico conveniente. Tratamentos térmicos de pré-sinterização dos compactados, após remoção do ligante orgânico, permitiram atingir 92% da densidade teórica. Estão em andamento os trabalhos experimentais para se determinar as composições ótimas e os tipos de ligante orgânico, defloculante e plastificante, para o processo de fabricação de eletrólitos sólidos de zircônia parcialmente estabilizada na forma de cadinhos e de tubos fechados de um lado, essenciais para a montagem de sondas de oxigênio não-

descartáveis.

COMENTÁRIOS FINAIS

Nos primeiros dois anos, o projeto se concentrou no desenvolvimento de processos para a preparação de eletrólitos sólidos de tória-cálcia e de tória-ítria devido à disponibilidade de tória nos laboratórios da CNEN-SP. Além disso, foram feitas pesquisas no campo de propriedades elétricas desses eletrólitos sólidos com a finalidade de se determinar a dependência da condutividade iônica com a temperatura e com o nível de dopagem (concentração do soluto) da tória, bem como foi elaborado um método para a determinação da formação de solução sólida por meio da técnica de correntes termicamente estimuladas entre 173°C e 150°C.

Os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de zircônia foram iniciados em janeiro p.p., antecipando-se à produção de zircônia nuclearmente pura pela CNEN-SP em fins de 1984. O projeto prevê a montagem do equipamento para medidas de condutividade elétrica em eletrólitos sólidos na faixa de temperaturas entre 500°C e 1.500°C e o desenvolvimento de sondas de oxigênio, usando zircônia estabilizada como eletrólito sólido.

REFERÊNCIAS

- (1) Muccillo, R. - Pesquisa de desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de tória e zircônia - Plano de Trabalho Global para o CNPq, junho de 1983.
- (2) Mehrotra, A.K.; Maiti, H.S. e Subbarao, E.C. - Electrical conductivity of pure and CaO - doped ThO_2 ceramics - Mat. Res. Bull., 8, 899 (1973).
- (3) Dell, R.M. e Hooper, A. in Hagenmuller, P. e Van Gool, W. (eds) - Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications - p. 298, Academic Press, N. York (1978).
- (4) Muccillo, R. - Preparação de eletrólitos sólidos de tória-cálcia - Anais do 5.º Congresso Brasil. Eng. Ciência Mat., Porto Alegre, p. 229, (1982).

Registro na ABC: Trabalho n.º 267