

**ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA DA FORMA ZrO_2 :3% MOL Re_2O_3
(Re-TZP) PARA USO EM SENSORES DE OXIGÊNIO, SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E CONDUTIVIDADE IÔNICA**

R.A. Muñoz¹; P.C. Cajas¹; J.E. Rodríguez²; A.C. Rodrigues³; C.R.M da Silva¹

¹Universidade de Brasília- Brasília- DF- Brasil

²-Universidad del Cauca-Popayán Colômbia. .

³ Universidade Federal de São Carlos- São Carlos-Brasil

Campus Universitário Darcy Ribeiro- Brasília DF. CEP: 70910-900 ramunoz@unb.br

Propõe-se neste trabalho a síntese e caracterização de zircônia tetragonal policristalina para possível uso em sensores de oxigênio, usando como método de síntese o método Pechini. Pós nanométricos foram obtidos com partículas menores aos 50 nm e fase cristalina tetragonal pura segundo os padrões de difração obtidos. Corpos de prova foram confeccionados fazendo uso da pressão uniaxial a frio e sinterizados em forno resistivo na temperatura de 1400 °C por duas horas, com dois cronogramas diferentes de aquecimento. Densidades relativas dos CP foram superiores aos 96 % da densidade teórica em todos os casos, enquanto que o tamanho de grão foi dependente do cronograma de aquecimento usado na sinterização. Os diagramas de impedância evidenciam que o tamanho de grão tem influência direta sobre o comportamento elétrico das cerâmicas, tendo um acréscimo na condutividade iônica total de $1,35E-5$ para $2,15E-5 \Omega^{-1}cm^{-1}$ em 400 °C, quando o tamanho de grão cresce de $280 \text{ nm} \pm 0,04$ para $574 \text{ nm} \pm 0,05$ respectivamente. Finalmente, energias de ativação são apresentadas e comparadas com a literatura, estando em completa concordância com os valores característicos de eletrólitos sólidos usados em sensores de oxigênio.

Palavras chave: condutividade iônica, energia de ativação, sensores de oxigênio, tamanho de grão, zircônia tetragonal policristalina.

INTRODUÇÃO

Condutores de íons oxigênio baseados em zircônia constituem uma classe de materiais com aplicações tecnológicas em diversas áreas de aplicação: sensores de espécies químicas, bombas de oxigênio, células a combustível de óxido sólido, entre outras ¹. Para tais aplicações a zircônia deve possuir a estrutura fluorita, ou próxima dela, sendo conhecido que óxidos com esta estrutura são os clássicos condutores de íons oxigênio ². A estrutura fluorita consiste de uma rede cúbica de íons oxigênio rodeada por cátions. Os cátions são arranjados em uma estrutura cúbica de face centrada com ânions ocupando as posições tetraédricas. Isto leva a uma estrutura aberta com largos interstícios octaédricos vazios. Para a zircônia contendo 3% mol do cátion estabilizante em solução sólida, ou zircônia parcialmente estabilizada, a fase cristalina possui uma distorção da estrutura fluorita anteriormente mencionada, com uma condutividade iônica da mesma ordem de grandeza, quando comparada com a zircônia totalmente estabilizada, na faixa de temperaturas de 250 a 600 °C ³. Foi esta característica que motivou o presente trabalho. Consequentemente, soluções sólidas de zircônia contendo 3% mol Re_2O_3 foram sintetizadas pela técnica de síntese do precursor polimérico Pechini. Foram avaliadas as características microestruturais quando alterada a curva de sinterização e relacionadas com as propriedades elétricas do material utilizando para tal fim a espectroscopia de impedância, técnica que permitiu determinar como a condutividade total foi dependente de parâmetros físicos da amostra, como o tamanho de grão.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ Tetrabutóxido de Zircônio (TBZ) ($\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$)-Merck;
- ✓ Carbonato de terras raras ($\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3$), $\text{Re} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}$. Fornecido pelo IPEN;
- ✓ Ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$), grau analítico;
- ✓ Ácido nítrico (HNO_3), grau analítico;
- ✓ Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), grau analítico;
- ✓ Álcool isopropílico, grau analítico;

✓ Água destilada.

Os precursores do óxido de zircônio (ZrO_2) e do concentrado de terras raras (Re_2O_3) utilizados neste trabalho foram o tetrabutóxido de Zircônio (TBZ) da Aldrich e um carbonato de terras raras ($Re_2(CO_3)_3$) fornecido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Estes reagentes foram usados em proporções adequadas para obter o eletrólito sólido da forma $ZrO_2:3\text{ Mol \% }Re_2O_3$. O método de síntese usado foi o método dos precursores poliméricos Pechini. O procedimento experimental para obtenção de zircônia dopada com o concentrado de terras raras utilizando este método já foi descrito detalhadamente em trabalhos anteriores ⁴. A matéria prima resultante após seguir este procedimento experimental foi caracterizada pelas seguintes técnicas: Análise térmica diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão e de varredura e finalmente espectroscopia de impedância com o intuito de conhecer: temperatura ótima de tratamento térmico para remoção do material orgânico proveniente do processo de síntese, obtenção da fase cristalina de interesse, tamanho e forma de partícula/aglomerado e o seu comportamento elétrico, foco deste estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma das principais particularidades do método Pechini, é que os íons metálicos de interesse ficam presos numa rede orgânica; conseqüentemente faz-se necessária a investigação e compreensão da decomposição térmica deste material para assim definir uma correta temperatura de obtenção do óxido de interesse sem aumento excessivo de tamanho de partícula. O perfil térmico ATD/TG da resina orgânica precursora do óxido de zircônio é mostrado na Figura 1. As análises foram realizadas em amostras pre-calcinadas a 250 °C por 18 horas utilizando cadinhos de platina abertos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, num equipamento Shimadzu DTG-60H do laboratório de polímeros Instituto de química da universidade de Brasília.

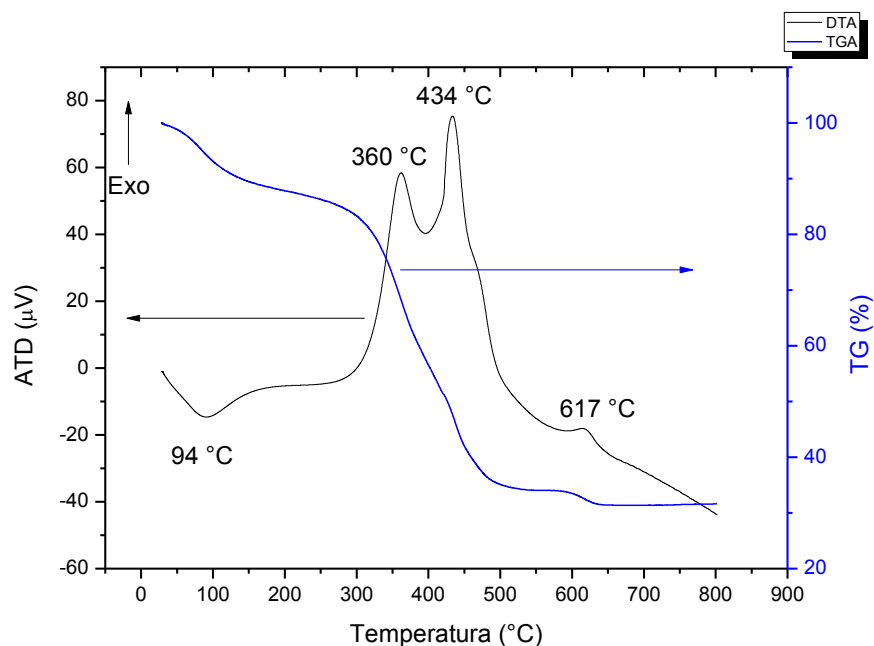


Figura 1. Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina polimérica precalcina a 250 °C por 18 horas.

Como pode ser observado pelas curvas ATD/TG, é evidente um processo endotérmico aos 94 °C referente à vaporização da água residual, processo que está acompanhado de uma perda de massa de aproximadamente 15%. O primeiro pico exotérmico é observado aos 360 °C sugerindo o início da degradação da resina polimérica, com perda de massa de aproximadamente 28% decorrente da decomposição térmica das ligações simples do polímero ⁵. Descarta-se a possibilidade do início da transformação de fase no óxido devido à ausência de picos de difração na amostra com tratamento térmico nesta temperatura (Ver difração de raios X figura 2). Um segundo pico exotérmico é observado aos 434 °C indicando a decomposição térmica de ligações mais fortes do polímero com perda de massa de aproximadamente 23% e ainda, o início da transformação de fase, sólido amorfo para sólido cristalino, do óxido de interesse conforme reportado por Freitas em 2000 ⁶ (óxido amorfo zircônia monoclinica+tetragonal), fato confirmado pela difração de raios X. Finalmente o ultimo evento térmico é observado a 617 °C poderia ser atribuído a uma segunda transformação de fase da zircônia monoclinica para tetragonal. Estes resultados mostram que a reação para a formação do composto $ZrO_2:3 \text{ Mol } \% Re_2O_3$ se completa até 617 °C.

Difratogramas de raios X das amostras em pó e tratadas termicamente foram coletados em um difratômetro de raios X (DRX) *Shimadzu, modelo XRD-600* com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), e uma tensão e corrente de operação de 30 kV e 20 mA, respectivamente. O passo angular utilizado foi de 0,05°, passo na faixa $20 < 2\theta < 90^\circ$. O software utilizado para identificação e comparação da estrutura cristalina como o Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD) foi o Search-Match. A Figura 2 mostra o difratograma de raios X da amostra precalcina e tratada termicamente a 400, 500, 600 e 1100 °C por duas horas. Os difratogramas mostram a formação da fase tetragonal da zircônia característica do composto $\text{ZrO}_2:3 \text{ Mol \% Re}_2\text{O}_3$ a partir dos 650 °C. As larguras à altura média dos diferentes picos de difração sugerem tamanho médio de cristalito nanométrico. O tamanho de cristalito foi calculado segundo a equação de Scherrer (A) ⁷:

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad (\text{A})$$

onde L é o tamanho médio de cristal, λ é o comprimento de onda do raio X, β é a largura de um pico à altura média do pico máximo de difração (FWHM) (medido em radianos), θ é ângulo o Bragg e K é uma constante numérica igual a 0.9. Para o difratograma da Figura 2 (b) e tratado a 600 °C foi calculado o tamanho de cristalito de aproximadamente 24 nm. Na figura 2 (a) podemos apreciar a evolução das fases cristalinas presentes nas amostras, quando é incrementada a temperatura. A amostra pré-calcinada apresenta-se como uma estrutura constituída por arranjos atômicos aleatórios sem ordenamento de longo alcance, comumente denominada amorfa, constituída em sua maioria por material orgânico proveniente do método de síntese. Para o tratamento térmico a 400 °C por duas horas, a amostra apresenta um pico de difração muito largo ao redor dos 30 ° onde é localizado o pico mais intenso da fase tetragonal e cúbica, ainda para esta temperatura de tratamento é evidente o caráter amorfo do material. Aos 500 °C podemos ressaltar uma estrutura mais ordenada, onde são evidentes vários picos de difração, referentes possivelmente às fases da zircônia monoclinica, tetragonal e/ou cúbica, bastante largos. Aos 600 ° C, figura 2 (b), as amostras indicam um incremento considerável em sua ordem estrutural, fazendo possível sua comparação com as bases de dados existentes. Uma comparação direta com a base de dados indica a existência da fase

tetragonal da zircônia, PDF 50-1089, mas os picos de difração da fase monoclinica poderiam estar sobrepostos e com intensidades quase imperceptíveis, fazendo quase impossível sua identificação devido à largura dos picos presentes ⁸, necessitando outros métodos para a identificação das fases.

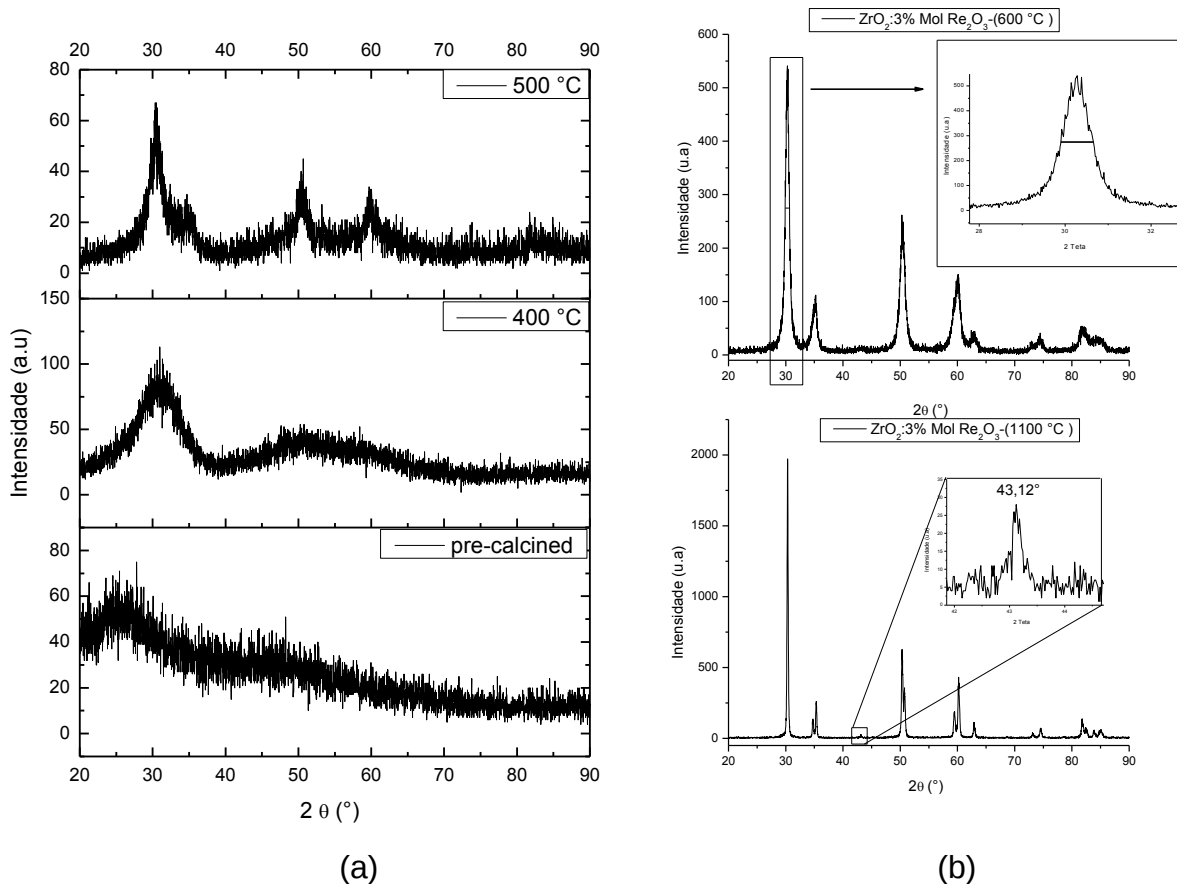


Figura 2. Difratomogramas de raios X para a amostra ZrO₂:3% Mol Re₂O₃ tratada termicamente (a) 400, 500 e (b) 600 e 1100 °C por duas horas.

Finalmente e considerando a ultima temperatura de tratamento, 1100°C, podemos identificar claramente a existência da fase tetragonal da zircônia. Na figura 2 (b) é ressaltado o pico de difração de pouca intensidade localizado em 43,12° característico desta fase cristalina. Os resultados da difração de raios X estão em completa concordância com os resultados obtidos das análises térmicas, evidenciando que é possível obter a estabilização da zircônia tetragonal a uma temperatura baixa, no caso menor que 650 °C com tamanho de cristalito de ~ 24 nm.

Na Figura 3 são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão MET, com aumento de 250 k, e de varredura MEV. Em as

micrografias é possível notar o alto grau de aglomeração do pó fazendo necessária a utilização de moagem antes do conformado dos corpos de prova (CPs), também é possível notar o tamanho nanométrico de partícula (partículas menores que 50 nm) a qual é uma das vantagens do método de síntese utilizado. A moagem foi feita em médio líquido, álcool isopropílico, e agitadas por 1 hora. A haste de agitação e a câmara de moagem foram fabricadas com polipropileno, visando evitar a contaminação. Foram utilizadas bolas de zircônia sinterizada de diâmetro 2 mm como material moedor numa relação 1:4, ou seja, para uma grama de pó foram necessárias 4 gramas de bolas de zircônia.

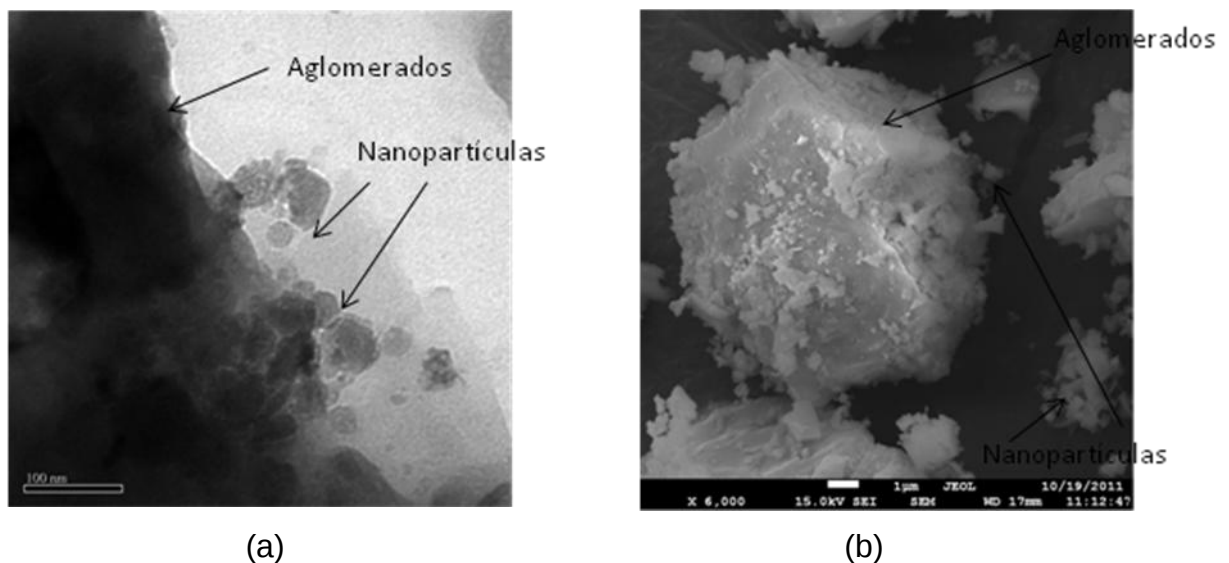


Figura 3. Micrografias obtidas por (a) MET e MEV (b) do material cerâmico obtido após tratamento térmico a 600 °C por duas horas, indicando a presença de nanopartículas e aglomerados de grande tamanho.

Após a moagem, foi efetuada a secagem do material em uma chapa de aquecimento a 100 °C por 24h. Finalmente os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e peneiradas em peneira de malha 0,106 mm. Logo após a etapa de moagem, foram conformados CPs de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura numa matriz cilíndrica aplicando pressão uniaxial a frio de 187 MPa durante 30 s, utilizando uma prensa Marcon MPH-10. Os corpos de prova compactados foram sinterizados em forno resistivo Naberttherm LHT407GN6 na temperatura de 1400°C por duas horas em atmosfera de ar, utilizando dois cronogramas de aquecimento, os quais são apresentados na figura 4.

Curva S1: A curva de sinterização S1 (figura 4 (a)) foi implementada para conseguir CPs densos favorecendo o crescimento de grão⁹. Segundo Callister¹⁰ o crescimento do grão é um resultado do movimento dos contornos de grão, o qual é conduzido através de dois processos: difusão do contorno de grão e migração de contornos de grão. Ambos os processos promovem a densificação, mas a migração do contorno de grão, que é ativado a temperaturas mais altas, favorece o crescimento de grão mais rápido. O objetivo de alcançar uma temperatura alta, no caso 1650 °C, foi ativar o processo de migração do contorno de grão e suprimindo-o rapidamente, mas mantendo a difusão do contorno de grão ativo, foi possível alcançar a sinterização de CPs densos, com crescimento de grão a uma temperatura de sinterização baixa como 1400 °C.

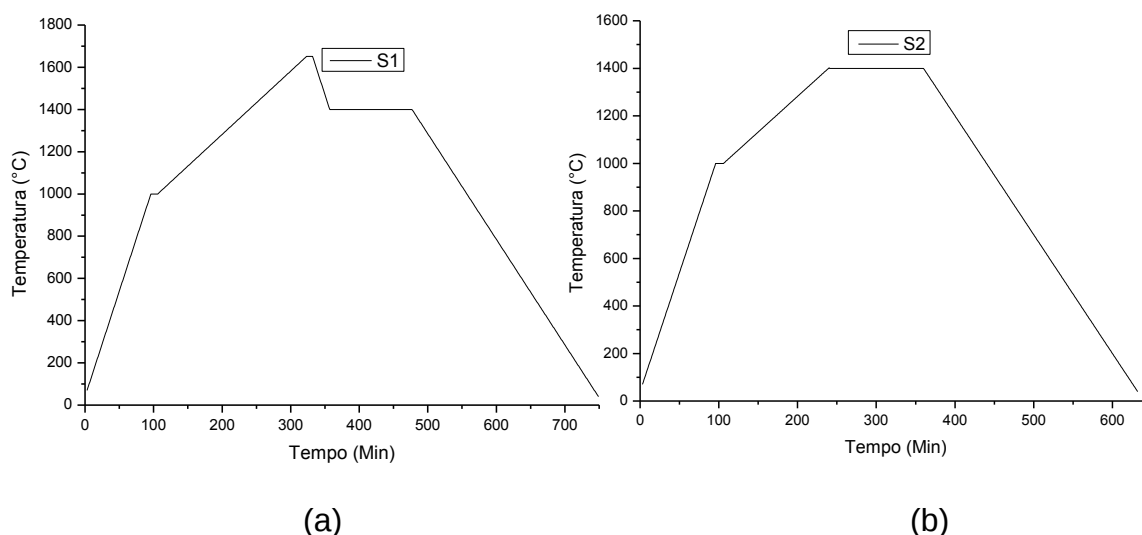


Figura 4. Cronogramas de sinterização utilizados, (a) S1 e (b) S2, com a finalidade de favorecer mudanças microestruturais nos corpos de prova e assim aprimorar as propriedades elétricas dos mesmos.

Curva S2: A curva de sinterização S2 (figura 4 (b)) é a forma “tradicional” de sinterização usada em trabalhos anteriores¹¹. Ela tem uma rampa de aquecimento rápida, 10 °C/min, até uma temperatura de 1000 °C, temperatura mantida por cinco minutos. Posteriormente a velocidade de aquecimento é reduzida a 3 °C/min, para favorecer o mecanismo de difusão do contorno de grão, até alcançar um patamar de 1400 ° mantendo esta temperatura por duas horas, finalmente, uma rampa de resfriamento a uma velocidade de 5 °C/min.

O cálculo da densidade aparente das amostras sinterizadas foi realizado utilizando-se o princípio de Arquimedes, com a imersão do corpo de prova em água destilada. Foram realizadas três medições por amostra em balança de precisão Shimadzu AUY-220. Foram observadas densidades de $5,83 \text{ gr/cm}^3$ para a amostra sinterizada com a curva S2 e $5,89 \text{ gr/cm}^3$ para a amostra sinterizada utilizando a curva S1, resultando assim em densidades aparentes de 96,97 % e 98,08 % da densidade teórica respectivamente. O valor de referência para estas avaliações foi tomada da literatura como sendo $6,01 \text{ gr/cm}^3$ referente à zircônia dopada com 3% Mol de ítria. Podemos notar destes resultados que temos um ganho de 1,1% no valor da densidade aparente dos corpos de prova, resultado de interesse considerando que para aplicações elétricas em sensores de oxigênio a densidade é considerada um parâmetro fundamental na resposta elétrica da cerâmica, sendo considerada a porosidade como uma fase isolante.

A microestrutura dos corpos de prova sinterizados foi avaliada usando a microscopia eletrônica de varredura MEV, num microscópio Jeol JSM-7001F (Scanning Electron Microscope), do instituto de Biologia da UnB. Com ajuda destas imagens, figura 5, foram feitas as medidas do tamanho médio de grão e medidas da área interfacial por unidade de volume ¹², contando o número de interseções existentes entre o contorno de grão e linhas retas com comprimento conhecido, as quais foram traçadas sobre a imagem com a ajuda do programa *imagej* de livre acesso. O número de interseções por imagem foi de mais de 400 visando obter maior precisão na medida.

Para o caso da cerâmica sinterizada com a curva S1, figura 5 (a), o tamanho médio de grão determinado foi aproximadamente 574 nm e a área interfacial por unidade de volume foi $3,48 \times 10^{-3} \text{ nm}^2/\text{nm}^3$, enquanto para a cerâmica sinterizada com a curva S2, figura 5 (b), o tamanho médio de grão determinado foi aproximadamente 280 nm e a área interfacial por unidade de volume foi $7,38 \times 10^{-3} \text{ nm}^2/\text{nm}^3$.

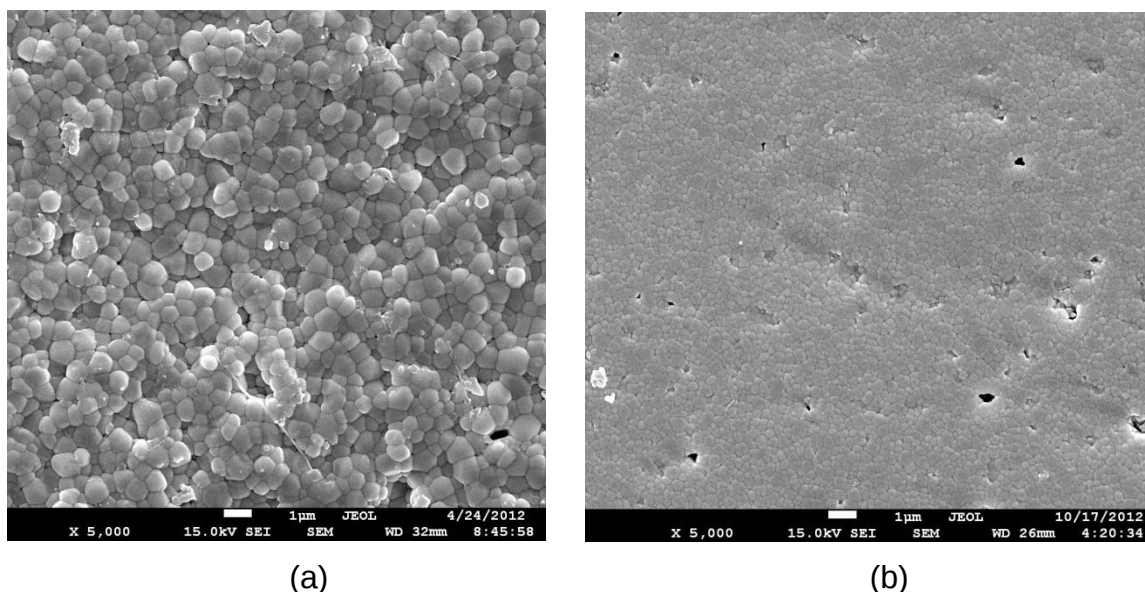


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova sinterizados (a) com a curva de sinterização S1 e (b) usando a curva convencional de sinterização S2.

A análise qualitativa da diferença entre este valor obtido foi atribuído à curva de sinterização, já que os dois tipos de amostras foram processados de forma idêntica. Outros aspectos microestruturais são apreciáveis das micrografias e são: pouca porosidade e o mais importante, uniformidade no tamanho e formato dos grãos. Podemos resaltar desta análise conjunta de tamanho de grão e da área interfacial que estas grandezas apresentam uma boa correspondência e dependência direta da curva de sinterização utilizada. Podemos concluir então, que as diferentes curvas de sinterização utilizadas influenciam o tamanho de grão nas amostras o que significa também uma redução da área interfacial, consequentemente as amostras vão reduzir a densidade de contornos de grão o que poderia incrementar o seu comportamento elétrico.

Finalmente, a resposta elétrica dos eletrólitos sólidos sinterizados foi estudada através da espectroscopia de impedância, pois esta técnica de caracterização permite estabelecer a dependência no comportamento elétrico das diferentes regiões da cerâmica, grão e contorno de grão, com a temperatura. As amostras analisadas possuem densidade aparente superior aos 96,97 % da teórica. Com isto, podemos inferir que os resultados elétricos obtidos fazem referência somente às propriedades e características dos eletrólitos ¹³. A impedância das amostras em

estudo foi coletada numa faixa de frequência de 1 MHz até 1 Hz e uma tensão de 1000 mV foi usada, utilizando um equipamento *Solartron* 1260. A faixa de temperatura utilizada foi de 125 - 400 °C, fazendo medições a cada 25 graus, obtendo assim doze ¹² pontos experimentais para análise. Eletrodos de pasta de platina *Pt- paste Demetron 308-A* forma depositados nas faces paralelas das amostras e curadas a 1100 °C por 20 minutos. A figura 6 mostra um diagrama típico de impedância obtido para as amostras em estudo na temperatura de 300 °C, no qual são diferenciados claramente dois semicírculos que, no estudo de materiais cerâmicos, são atribuídos às contribuições do grão (altas frequências) e às contribuições dos contornos de grão (baixas frequências).

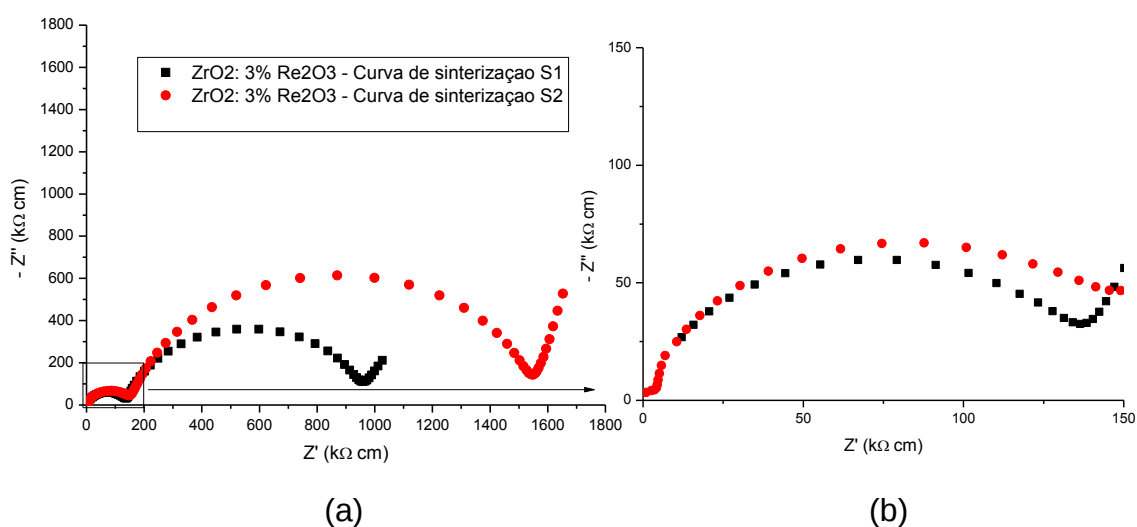


Figura 6. Diagramas típicos de impedância das amostras em estudo tomados na temperatura de 300 °C, (a) evidenciando a diminuição da resistividade na componente atribuída aos contornos de grão, (b) ampliação da zona de altas frequências.

A partir dos diâmetros destes semicírculos foram calculadas as resistividades intragranular e intergranular, respectivamente. Também é evidente da figura 6 (b) que as resistividades intragranulares, são levemente afetadas pelo tratamento térmico de sinterização, enquanto que a resistividade intergranular experimenta uma grande queda no valor, comportamento esperado devido à modificação microestrutural que foi confirmada nos resultados obtidos pelo tamanho de grão e área interfacial por unidade de volume. Desta forma fica claro que a diminuição da densidade de contornos de grão afeta significativamente o comportamento elétrico

das cerâmicas em estudo. Com os valores de resistividade obtidos para cada temperatura de ensaio, foi possível observar o caráter termicamente ativado da condutividade do grão, contorno de grão e total, figura 7 (a), (b) e (c) respectivamente. Esta dependência da condutividade com a temperatura é apresentada na figura 7 onde fica mais detalhado o aumento da condutividade devido à curva de sinterização utilizada.

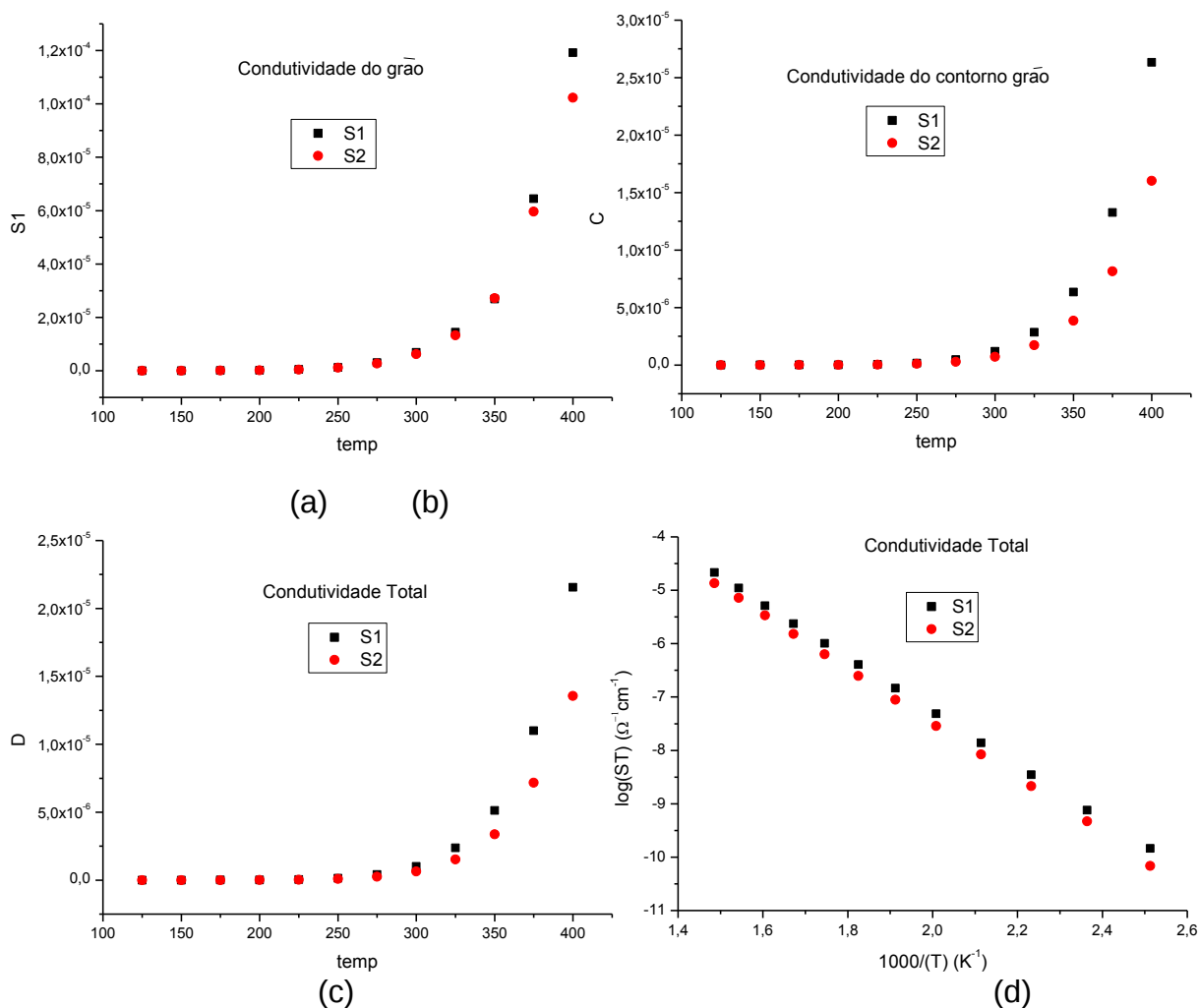


Figura 7. Dependência da condutividade com a temperatura para o grão (a), contorno de grão (b) e condutividade total e (c) Gráficos de Arrhenius para a condutividade total.

Para completar as análises elétricas foram construídos os gráficos de Arrhenius ($\log \sigma$ Vs. $1000/T$) dos quais é possível obter a energia de ativação para o processo de condução figura 7 (d). Foi observado para as duas amostras uma única inclinação no intervalo de temperatura 125 a 400 °C e que elas não apresentam

desvios no comportamento tipo Arrhenius. Destas inclinações foram obtidas as energias de ativação totais sendo de 1.00 e 1,01 eV para as amostras sinterizadas com a curva S1 e S2 respectivamente, estando em completa concordância com os valores encontrados na literatura para condutores de oxigênio à base em óxido de zircônio que estão na faixa de 1 a 1.2 eV¹⁴.

CONCLUSÕES

Foi possível estabilizar a zircônia tetragonal policristalina da forma ZrO₂:3% Mol Re₂O₃ a uma temperatura menor que 650 °C com tamanho de cristalito aproximado de 24 nm. A microscopia eletrônica revelou que o pó cerâmico obtido estava composto por nanopartículas com tamanhos menores aos 50 nm que se encontravam aglomeradas fazendo necessária a etapa de moagem para correta conformação dos corpos de prova.

As cerâmicas desenvolvidas a partir desta matéria prima apresentaram densidades superiores aos 96% da teórica com tamanho de grão dependente do cronograma de sinterização utilizado. O aumento no tamanho de grão de 280 para 574 nm ocasionou uma diminuição na área interfacial por unidade de volume que traduz-se na diminuição na densidade de contornos de grão no material. Este resultado traz efeitos benéficos no comportamento elétrico do material diminuindo a resistividade atribuída aos contornos de grão que provoca um aumento na condutividade total da cerâmica de 1,35E-5 para 2,15E-5 Ω⁻¹cm⁻¹ em 400 °C.

BIBLIOGRAFIA

1. SUBBARAO, E.C. *Solid electrolytes and their applications*. Nova York: Plenum Press, 1980.
2. SOMIYA S.; YAMAMOTO, N.; YANAGIDA, H. *Science and technology of zirconia III*, in *Advances in Ceramics*, v. 24B. American Ceramic Society, 1988.
3. Santos, A. P; Domingues, R. Z; Kleitz, M; Eur, J. *Ceram. Soc.* **18** (1998) 1571.
4. Muñoz, R.A., Rodriguez, J.E., Silva, C. R. M, 2011. *Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by pechini method, using as a stabilizing additive a rare earth elements concentrate for use in oxygen sensors.*

21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering. October 24-28, 2011, Natal, RN, Brazil

5. W. Guo, Z. Lin, X. Wang, G. Song, *Microelectronic Eng.* 66 (2003) 95.
6. Freitas, D. (2000), *Desenvolvimento de uma Cerâmica à Base de Zircônia Dopada com Concentrado de Óxidos de Ítrio e Terras Raras para Aplicação em Sensores de Oxigênio*. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Lorena-SP.
7. J.I. Langford and A.J.C. Wilson, "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size," *J. Appl. Cryst.* **11** (1978) pp 102-113.
8. HOWARD, C.J., HILL, R.J, KISI, E.H., Neutron Diffraction Studies of Phase Transformations between Tetragonal and Orthorhombic Zirconia in MagnesiaPartially-Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [10] 2828-33 (1990).
9. Grzebielucka, E. C. Obtenção e sinterização de nanopartículas de ZrO₂-4,5 % Y₂O₃. Dissertação de Mestrado, Ponta Grossa, 2009.
10. Callister, W. D. (2006), *Materials science and engineering : an introduction / William D. Callister, Jr.—7th ed.* p. cm.
11. Muñoz, R.A.1; Rodrigues, A.C; Santos, C; Silva, C.R.M. *Effect of Rare Earth Addition on Electrical Properties of Zirconia Based Ceramics*. Materials Science Forum Vols. 660-661 (2010) pp 652-657.
12. Semanate, J. L. N. *Obtenção e condutividade elétrica de vitrocerâmica Li AlTi(PO₄) com diferentes microestruturas*. Dissertação de Mestrado. São Carlos: UFSCar, 2010.
13. Muccillo, E. N. S; Buissa Neto, R. C; Tadokoro, S. K; Muccillo, R. *Synthesis, sintering and impedance spectroscopy of calcia-partially stabilized zirconia*. *Cerâmica* 52 (2006) 207-214.
14. Mæland, D; Suci, C; Wærnhus, I; Hoffmann, A. *Sintering of 4YSZ (ZrO₂ + 4 mol% Y₂O₃) nanoceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs), their structure and ionic conductivity*. *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2537–2547

**TETRAGONAL POLYCRYSTALLINE ZIRCONIA OF THE FORM ZrO_2 :3% MOL
 RE_2O_3 (RE-TZP) FOR USE IN OXYGEN SENSOR, SYNTHESIS,
CHARACTERIZATION AND IONIC CONDUCTIVITY**

In this work we propose the synthesis and characterization of tetragonal polycrystalline zirconia for potential applications in oxygen sensors. The synthesis method used was the Pechini method. Particles of mean diameter size less than 50 nm were obtained for this method and pure tetragonal phase according to the diffraction patterns. Samples were prepared using the cold uniaxial pressing and it were sintered in a resistive furnace in air at a temperature of 1400°C for two hours. Two different heating schedules were used. Relative densities greater than 96% of theoretical density were obtained in all cases while grain size was dependent of the heating schedule used for the sintering of samples. The impedance diagram shows how changes in the grain size has a direct influence on the electrical behavior of ceramics, showing an increase in the total ionic conductivity of $1,35E-5$ for $2,15E-5 \Omega^{-1}cm^{-1}$ at 400 °C when the grain size increases from $0,280\mu m \pm 0,04$ for $0,574 \mu m \pm 0,05$ respectively. Finally, activation energies are presented and compared with the literature agreeing with the values characteristic of solid electrolytes used in oxygen sensors.

Key-words: ionic conductivity, activation energy, oxygen sensors, grain size, tetragonal polycrystalline zirconia.