

RODOLFO MORGADO RIBEIRO

**Análise da influência do transporte eletrônico na força eletromotriz
medida por células eletroquímicas de eletrólito sólido comerciais**

São Paulo
2007

RODOLFO MORGADO RIBEIRO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRANSPORTE ELETRÔNICO NA
FORÇA ELETROMOTRIZ MEDIDA POR CÉLULAS ELETROQUÍMICAS
DE ELETRÓLITO SÓLIDO COMERCIAIS**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Professor Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Camargo de Oliveira
Pinto

São Paulo
2007

RODOLFO MORGADO RIBEIRO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRANSPORTE ELETRÔNICO NA
FORÇA ELETROMOTRIZ MEDIDA POR CÉLULAS ELETROQUÍMICAS
DE ELETRÓLITO SÓLIDO COMERCIAIS**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista

São Paulo
2007

Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Eduardo C. O. Pinto pela orientação e pelas excelentes sugestões dadas durante a elaboração do trabalho.

Ao Engº Dr. João Batista Ferreira Neto, por todo o auxílio dado durante as etapas experimentais do trabalho de iniciação científica, bem como ao IPT por disponibilizar suas instalações e funcionários sem os quais não seria possível a realização do mesmo.

Ao Fernando e à Augusta pela revisão minuciosa e aos familiares e demais amigos pela paciência e estímulo durante todo o processo de elaboração do trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi feita uma abrangente revisão teórica sobre os mecanismos de transporte de cargas elétricas nos materiais, destacando aqueles atuantes nas cerâmicas utilizadas como eletrólito sólido de sensores comerciais de oxigênio em aciarias, além de uma revisão bibliográfica dos trabalhos publicados sobre a condutividade elétrica dos eletrólitos sólidos, focando-se principalmente na zircônia parcialmente estabilizada, ZrO_2 , a qual compõe o eletrólito dos sensores citados. Através dessa revisão foi possível concluir que o transporte eletrônico introduz imprecisões nas medições realizadas com os sensores, implicando na necessidade do amplo conhecimento das regiões de predominância de cada mecanismo de transporte se a obtenção de medidas precisas e confiáveis são desejadas. A revisão bibliográfica também indica a existência de um grande campo para pesquisa na área de eletroquímica do estado sólido.

ABSTRACT

In this work, an extensive theoretical review of the electrical transport mechanisms in materials was made, highlighting those acting in ceramic materials employed as solid electrolytes in oxygen sensors in steelmaking. A review of the published works about the electrical conductivity of partially stabilized zirconia, which is the solid electrolyte of commercial oxygen sensors, was also made. The main conclusions drawn through these reviews were that even small electronic contributions to the charge transport can lead to erroneous results in the sensor readings and that, if the achievement of precise results is desired, the conduction domain of the electrolytes must be carefully evaluated. The reviews also indicate a great field for the development of solid state electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sensores comerciais de oxigênio.....	13
Figura 2: Esquema de célula eletrolítica em circuito fechado (4).....	14
Figura 3: Bandas de energia(11).....	21
Figura 4: Bandas de energia(11).....	21
Figura 5: Possíveis estruturas das bandas de energia a 0 K (11).....	22
Figura 6: Excitação de elétrons para o processo de condução nos metais (11)	24
Figura 7: Excitação de um elétron através do gap de energia (11).....	24
Figura 8: Representação do mecanismo de transporte (transposição) dos buracos eletrônicos(9).	26
Figura 9: Representação esquemática de doadores e receptores.....	29
Figura 10: Níveis de energia localizados (8)	29
Figura 11: Classificação dos defeitos em sólidos iônicos.....	30
Figura 12: Defeito de Frenkel(8)	31
Figura 13: Defeito de Schottky(8).....	32
Figura 14: Diagrama de Kröger-Vink.....	35
Figura 15: Estruturas cristalinas da zircônia(8)	36
Figura 16: Diminuição da força eletromotriz lida pela célula eletroquímica em função do aumento da condutividade eletrônica do eletrólito	37
Figura 17: Estrutura fluorítica da Zircônia(8).....	38
Figura 18: Vacância de oxigênio criada pela adição de CaO (10).	38

Figura 19: Variação da condutividade elétrica e da energia de ativação para a condução em função da concentração de dopante(13).	39
Figura 20: Esquema de célula eletrolítica de eletrólito sólido.....	41
Figura 21: Representação esquemática de $\log\sigma_{ion}$, $\log\sigma_e$ e $\log\sigma_h$ sobre a superfície $\log P_{O_2} \times 1T$ (20).....	47
Figura 22: Limites do domínio eletrolítico (20).	49
Figura 23: Domínio eletrolítico da zircônia parcialmente estabilizada com CaO	49
Figura 24: Diferença entre a leitura do sensor e a atividade de FeO determinada por Turkdogan & Pearson.	54
Figura 25: Diagrama de linhas de isoatividade	55
Figura 26: Esquema da montagem experimental.....	56
Figura 27: Registro da temperatura e da força eletromotriz da célula durante o ensaio.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades da Zircônia	36
Tabela 2: Regiões da superfície $\log\sigma T$	48
Tabela 3: Limites práticos da pressão de oxigênio	52
Tabela 4: Limites do domínio eletrolítico	52

SUMÁRIO

1. Introdução	12
1.1. <i>Panorama</i>	12
1.2. <i>Sensores de Oxigênio.....</i>	14
1.3. <i>Objetivos do trabalho.....</i>	16
1.3.1. Objetivos gerais.....	16
1.3.2. Objetivos específicos	16
2. Mecanismos de transporte de cargas nos materiais	18
2.1. <i>Conceitos básicos.....</i>	18
2.2. <i>Bandas de Energia</i>	19
2.2.1. Metais.....	23
2.2.2. Isolantes e Semicondutores	24
2.3. <i>Defeitos Cristalinos</i>	30
2.3.1. Defeitos Pontuais Intrínsecos.....	30
2.3.2. Defeitos Pontuais Extrínsecos.....	32
2.3.3. Diagramas de Kröger-Vink	34
3. Zircônia	36
4. Eletroquímica de estado sólido	41
4.1. <i>Forças eletromotrices de células galvânicas de eletrólito sólido.....</i>	41
4.1.1. Condutores iônicos.....	41

4.1.2. Condutores mistos	43
4.2. Domínios de condução dos eletrólitos sólidos	46
5. Trabalho experimental.....	54
6. Conclusões.....	59
7. Bibliografia	60

1. Introdução

1.1. Panorama

Desde o final da década de 80, devido ao fenômeno da globalização e do avanço tecnológico na produção dos diversos materiais, o processo de produção do aço vem sofrendo diversas mudanças no sentido de se obter uma maior competitividade deste produto frente aos seus concorrentes, dentre eles principalmente o alumínio.

Com este intuito, a busca pelo desenvolvimento de aços com maior valor agregado apresentou grande intensificação nesses últimos anos, resultando no desenvolvimento dos aços ultra-limpos (ultraclean steels), dos aços com interstícios livres (interstitial free – IF), dos aços com ultra-baixo teor de enxofre, entre outros(1).

Para que as rígidas metas de composição desses novos tipos de aço pudessem ser atingidas de maneira competitiva, foi necessário um aumento na eficiência do processo de controle das aciarias, o qual é fortemente governado pelo potencial de oxigênio do aço líquido e da escória.

A falta de controle sobre este parâmetro tem efeito direto sobre a qualidade do aço e produtividade das usinas podendo causar, entre outros efeitos, a inconstância no processo de desoxidação; grande variação no rendimento das adições dos elementos de liga; formação de inclusões não metálicas; dificuldade em se obter baixos teores de enxofre e aumento do consumo dos tijolos refratários da linha da escória, o que implica no alto custo do aço, na perda de qualidade e na consequente perda da competitividade tanto almejada.

O teor de oxigênio no aço era medido tradicionalmente através de técnicas instrumentais que demandavam um tempo da ordem de 5 minutos para a obtenção do resultado, que embora relativamente pequeno, é longo quando comparado com as metas de produção das aciarias, as quais se encontram atualmente em menos de

2 horas desde o carregamento da sucata e/ou gusa no forno de fusão até o lingotamento contínuo (2).

A solução encontrada para este problema foi a utilização de sensores eletroquímicos de oxigênio, os quais permitem a obtenção do resultado do teor de oxigênio do aço em poucos segundos.

Esse teor de oxigênio é função do potencial de oxigênio da escória, o qual é determinado pelo seu teor de FeO. Para a medição deste são utilizados sensores específicos, os quais são baseados na existência de uma relação empírica entre a composição da escória e a força eletromotriz medida por esse sensor, da maneira como especificada no capítulo 5. Na Figura 1 são mostrados os dois sensores de oxigênio utilizados nas aciarias.

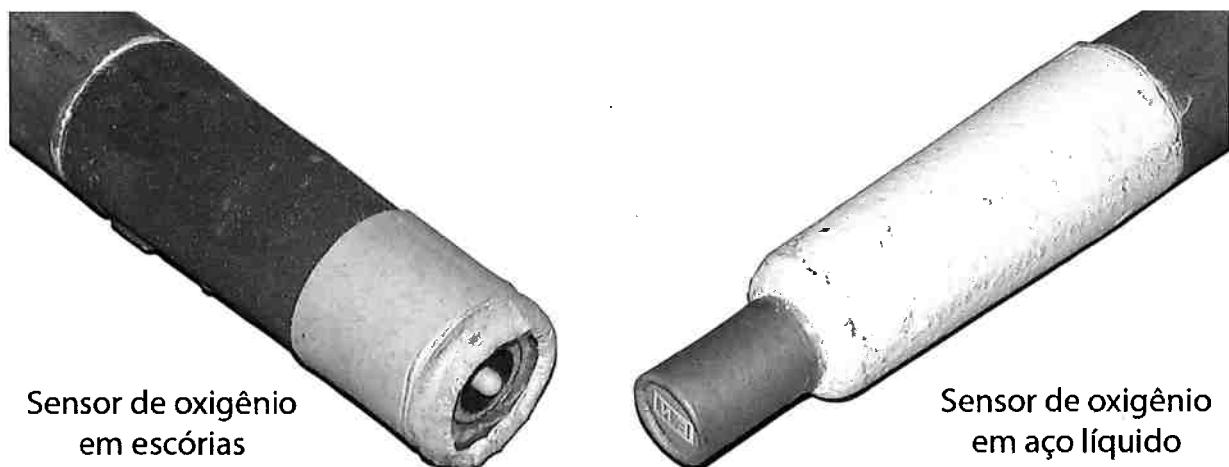


Figura 1: Sensores comerciais de oxigênio

Atualmente os sensores de oxigênio para a medição do teor de oxigênio do aço líquido são utilizados na maioria das aciarias do mundo; dentre os grandes consumidores brasileiros podem ser citadas CSN, CST, Usiminas, COSIPA, Villares, etc. Para se ter uma noção da ordem de grandeza do consumo desses sensores, sabe-se que somente no ano de 1982 foram consumidas cerca de 323.000 unidades deles somente nas grandes siderúrgicas do Japão (3).

1.2. Sensores de Oxigênio

Estes sensores se utilizam de células galvânicas, as quais são capazes de realizar trabalho elétrico a partir de uma reação eletroquímica. Elas são constituídas por um eletrólito sólido, dois eletrodos (um de contato e outro de referência) e seus respectivos contatos elétricos, da forma como é mostrada esquematicamente na Figura 2. Para o caso da medição do potencial de oxigênio em metais também é necessário um termopar para a medição da temperatura.

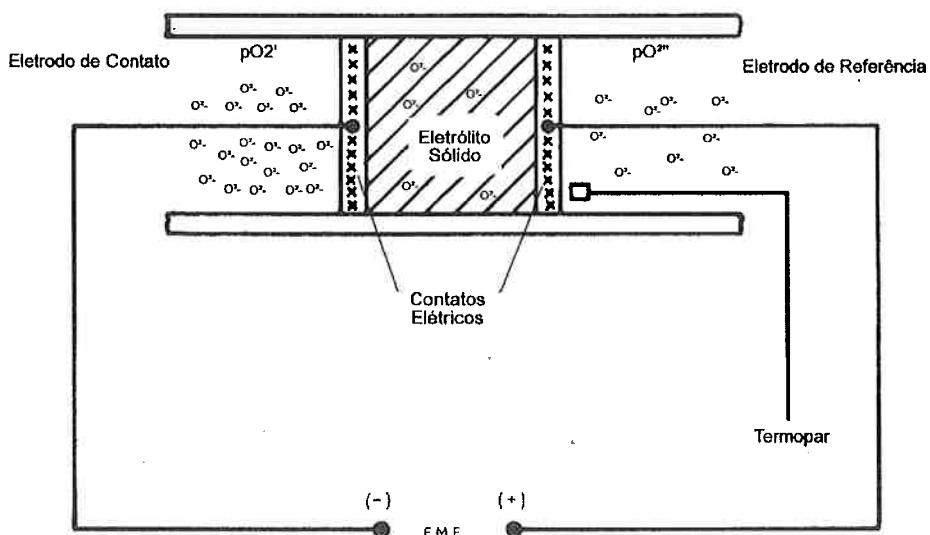


Figura 2: Esquema de célula eletrolítica em circuito fechado (4).

O sinal gerado por esta célula é então amplificado e interpretado por um equipamento adequado, informando automaticamente o teor de oxigênio do meio no qual o sensor foi imerso. Este equipamento realiza os cálculos através da equação 1, cujo desenvolvimento será demonstrado no decorrer do trabalho:

$$E_n = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \frac{\mu'_{O_2}}{\mu''_{O_2}} \quad (1)$$

Nesta equação, E_n é a força eletromotriz da célula; μ'_{O_2} e μ''_{O_2} são os potenciais de oxigênio de cada um dos eletrodos; T é a temperatura absoluta; R é a constante universal dos gases e F é a constante de Faraday.

Estas células eletroquímicas são também conhecidas como células de concentração de oxigênio devido ao fato de que a diferença de potencial medida é gerada pela diferença de potencial químico do oxigênio, ou seja, pela diferença de concentração desse elemento entre os dois eletrodos.

Para que as medidas com esse tipo de sensor sejam confiáveis e reproduzíveis é necessário que os mecanismos atuantes no processo de condução de corrente elétrica através do eletrólito sólido sejam bem conhecidos para as faixas de temperatura e pressão de oxigênio às quais o sensor será exposto (1). Mais ainda, para sua aplicação em sensores de oxigênio é desejável que o mecanismo de condução seja predominantemente iônico.

Além disso, também é necessário que o eletrólito apresente propriedades físico-químicas que permitam seu manuseio e aplicação em altas temperaturas e em contato com outros compostos, tais como:

- Resistência ao choque térmico;
- Não apresentar degradação das propriedades elétricas com o tempo
- Estabilidade termodinâmica sob as condições de aplicação da célula;
- Alta condutividade iônica;

Diversos compostos podem ser utilizados como eletrólitos sólidos, porém, os que obtiveram mais sucesso a altas temperaturas são os baseados em óxidos da família IVB, ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 ou ThO_2 com adições de óxidos de metais alcalino-terrosos, óxidos como Sc_2O_3 , Y_2O_3 ou de óxidos de terras raras (5). Contudo, poucos são os que apresentam uma combinação satisfatória de todas as propriedades físico-químicas necessárias. O dióxido de zircônio, ZrO_2 , parcialmente estabilizado com óxido de magnésio ou de cálcio, MgO ou CaO , é um desses materiais e compõe os eletrólitos sólidos da maioria dos sensores de oxigênio comerciais utilizados atualmente (6).

Dentre os fatores citados acima, o mais crítico é o que diz respeito ao mecanismo de condução elétrica no eletrólito (7). De acordo com a extensa revisão sobre as propriedades elétricas dos eletrólitos sólidos feita por Etsell & Flengas (5), existem

diversos fatores que podem afetar o tipo de mecanismo de condução elétrica predominante em uma dada pressão de oxigênio e temperatura, tais como a composição química, o grau de refino dos grãos, as fases presentes na matriz e presença de determinadas impurezas.

A medição da condutividade elétrica devido a cada um dos mecanismos de transporte é uma medida difícil de ser realizada, pois o seu valor pode apresentar variações significativas através de pequenas alterações nos diversos parâmetros citados acima, implicando em uma grande incerteza nos resultados obtidos.

Do exposto acima pode se depreender que o estudo da condutividade elétrica e dos mecanismos pelos quais isso acontece nos eletrólitos sólidos é de fundamental importância para a avaliação das leituras obtidas pelos sensores de oxigênio.

1.3. *Objetivos do trabalho*

1.3.1. Objetivos gerais

Neste trabalho objetiva-se estudar os conceitos teóricos sobre o transporte de cargas elétricas através dos materiais em geral e, particularmente, realizar uma revisão bibliográfica dos trabalhos publicados sobre a condutividade elétrica dos eletrólitos sólidos, focando-se principalmente na zircônia parcialmente estabilizada, ZrO_2 , a qual compõe o eletrólito sólido dos sensores de oxigênio de açoaria comerciais.

Dessa forma, pretende-se avaliar os efeitos causados pela adoção de determinadas simplificações da teoria, as quais viabilizam a utilização das células galvânicas na medição do teor de oxigênio em metais e escórias líquidos.

Devido à complexidade deste assunto, os aspectos teóricos de profundidade incompatível com o conhecimento do autor, como por exemplo a física quântica, serão tratados sem maior aprofundamento.

1.3.2. Objetivos específicos

Realizar uma primeira análise do efeito da condução eletrônica na zircônia estabilizada quando este material é utilizado como eletrólito sólido em células de oxigênio desenvolvidas para determinação de oxigênio em metais e potencial de oxigênio em escórias de aciaria.

2. Mecanismos de transporte de cargas nos materiais

2.1. Conceitos básicos

Para a compreensão do transporte de cargas nos eletrólitos sólidos é necessária a revisão de alguns conceitos básicos envolvendo os princípios que explicam a condução elétrica em semicondutores e em sólidos iônicos, já que os eletrólitos sólidos são condutores mistos, ou seja, apresentam condução eletrônica e iônica.

A condutividade elétrica, denominada pela letra grega σ , é muitas vezes utilizada para especificar o tipo do material considerado. Ela é definida como sendo o fluxo de carga por unidade de campo elétrico, dado pela equação 2(8), onde J_i é o fluxo da partícula i , z_i é a carga efetiva da partícula, e é o valor do módulo da carga de um elétron e E é a intensidade do campo elétrico. Esta grandeza indica a facilidade com a qual o material é capaz de conduzir corrente elétrica e é expressa em ohm-metros recíprocos, $(\Omega \cdot m)^{-1}$, ou de maneira equivalente, em siemens por metro, S/m.

$$\sigma_i = \frac{J_i z_i e}{E} \quad (2)$$

Uma corrente elétrica resulta do movimento de partículas carregadas em decorrência de um potencial elétrico atuando sobre as mesmas. Essas partículas podem ser elétrons, buracos eletrônicos ou íons; as duas primeiras dão origem à chamada condução eletrônica e a terceira dá origem à condução iônica.

Aqui, os buracos eletrônicos, os quais serão conceituados posteriormente, e os elétrons foram tratados indiscriminadamente como partículas, da maneira como é feito na física quântica, com o intuito de permitir a formulação de equações com formas mais próximas da física clássica. Para permitir tal tratamento é necessária a adoção do parâmetro **massa efetiva**, m^* , o qual incorpora todos os efeitos da mecânica quântica, como explicado por Adler (9).

Conseqüentemente, pode-se escrever a condutividade total como sendo composta pela soma das condutividades parciais de cada uma das partículas que participam do processo, como na equação 3 (10).

$$\sigma_{total} = \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_h \quad (3)$$

Nessa equação σ_{ion} , σ_e e σ_h representam, respectivamente, a condutividade parcial iônica, de elétrons e buracos eletrônicos.

Com a condutividade expressa como na equação 3, pode-se definir o chamado número de transporte como sendo a fração da condutividade total determinada por uma dada partícula “i”, como mostrado na equação 4. Obviamente a soma dos números de transporte de todas as partículas é igual à unidade.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} \quad (4)$$

Como a condução iônica é essencialmente um processo de difusão, os mecanismos pelos quais eles ocorrem não serão descritos em detalhe neste trabalho. Esse processo de transporte será aqui abordado da perspectiva de como os defeitos cristalinos influenciam a difusão dos átomos, deixando mais espaço para a discussão de conceitos mais relacionados ao transporte de carga nos eletrólitos sólidos.

2.2. *Bandas de Energia*

Uma completa explicação desse tópico é complexa, exigindo conhecimento da mecânica quântica. Portanto, apenas uma breve revisão sobre os conceitos básicos será feita de maneira simples e condizente com os conhecimentos do autor.

Esses conceitos encontram-se assim explicados no livro introdutório à ciência dos materiais escrito por William D. Callister (11), do qual foram extraídas as principais idéias desse capítulo.

A matéria em geral é composta por átomos constituídos por um núcleo com carga positiva rodeado por elétrons, porém, nem todos esses elétrons podem ser acelerados pelos potenciais citados anteriormente. O número de elétrons disponível para condução de corrente em um dado material está relacionado com o arranjo dos possíveis níveis de energia de cada átomo e com a maneira pela qual esses níveis são ocupados pelos elétrons.

Sabe-se que, para o caso de um átomo isolado, existem determinados níveis de energia que podem ser ocupados pelos elétrons. Esses níveis são caracterizados pelo número quântico principal ($1, 2, 3, \dots$) e possuem ainda subníveis de energia, os quais são caracterizados pelo número quântico secundário ou azimutal (s, p, d ou f).

Para cada um desses subníveis de energia existem respectivamente um, três, cinco e sete orbitais possíveis que um elétron pode ocupar. Estes orbitais representam a região de maior probabilidade de se encontrar um elétron com aquela determinada quantidade de energia. Os elétrons, na maioria dos átomos, ocupam os orbitais que apresentam energias mais baixas e de acordo com o princípio da exclusão de Pauli, em cada orbital podem existir apenas dois elétrons com spins opostos.

Contudo, nos sólidos, com exceção dos sólidos amorfos, os átomos encontram-se organizados periodicamente em um arranjo tridimensional que pode ser obtido através da translação de uma determinada célula unitária, na qual os átomos apresentam seus núcleos separados pela distância de poucos angstroms uns dos outros devido às ligações interatômicas. Essas ligações ocorrem essencialmente devido às alterações das regiões nas quais os elétrons de cada átomo se movimentam quando da proximidade dos diversos átomos que compõem o material.

Em outras palavras, quando relativamente próximos, os núcleos e elétrons de cada um dos átomos constituintes do material interagem uns com os outros de forma a alterarem os níveis de energia permitidos para os elétrons em relação àqueles dos átomos isolados descritos acima, dividindo-se em uma série de conjuntos de níveis de energia muito próximos uns dos outros. Esses novos conjuntos de níveis de energia constituem as chamadas **bandas de energia** (11).

Se for traçado um gráfico da energia em função da distância interatômica, poder-se-á observar essa divisão dos níveis de energia de cada átomo nas bandas de energia, como mostrado na Figura 3 abaixo.

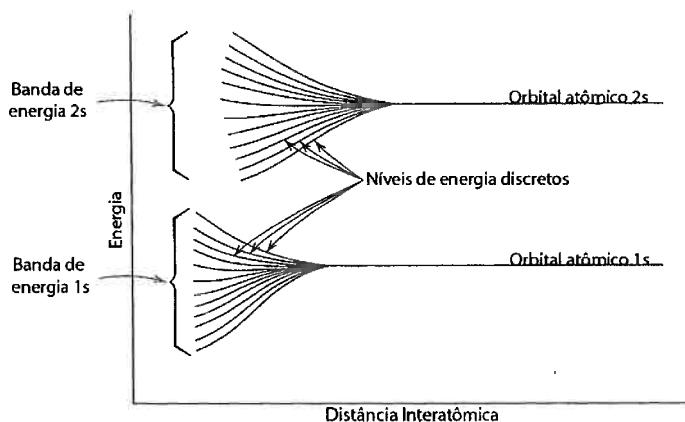


Figura 3: Bandas de energia(11)

Pode-se observar também nessa figura que o grau de divisão dos níveis de energia depende da distância interatômica e inicia-se com as camadas mais externas, visto que elas são as primeiras a serem perturbadas pelos átomos adjacentes. Deve-se ressaltar também que dentro de cada banda os estados de energia são discretos e as diferenças entre cada um dos níveis de energia é extremamente pequena.

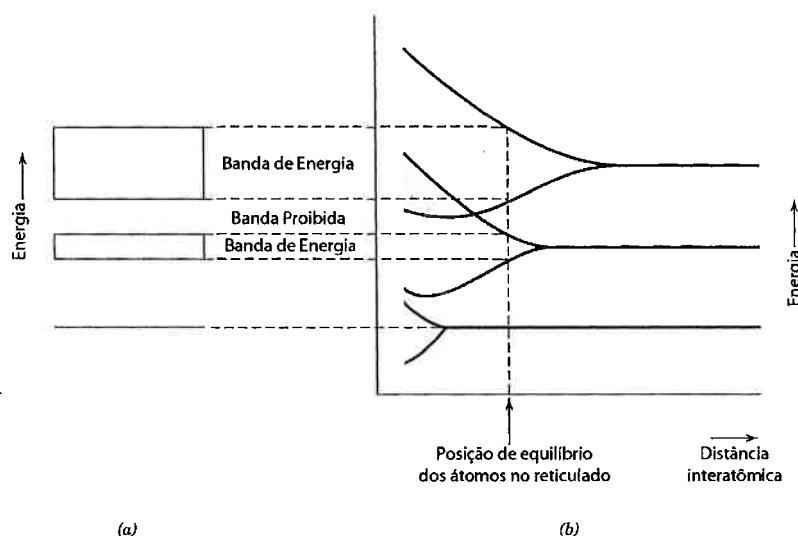


Figura 4: Bandas de energia(11)

Na posição de equilíbrio de um átomo no reticulado cristalino, é possível que não ocorra a formação de bandas de energia nas camadas atômicas mais internas, como pode ser observado na Figura 4. Mais ainda, pode-se observar a possível existência de gaps de energia entre as bandas, o que normalmente implica em estados de energia não permitidos para os elétrons. Essas regiões são chamadas de **bandas proibidas**.

Supondo que o sólido seja composto por N átomos, o número de estados de energia de cada banda será igual ao total de todos os orbitais de cada um dos N átomos que contribuem para sua formação. Por exemplo, para uma banda “s”, ter-se-iam $2N$ níveis de energia, pois existe apenas um orbital s em cada átomo com duas possíveis orientações de spin cada um (12).

Mais ainda, os elétrons contidos nos níveis de energia dos átomos originais estarão contidos nas bandas de energia formadas a partir deles. Conseqüentemente, algumas bandas ficarão incompletas ou até vazias, dependendo da quantidade de níveis de energia gerados a partir dos átomos originais e de elétrons que eles possuíam.

São as bandas de energia mais externas e a maneira em que elas são preenchidas pelos elétrons que determinam em grande parte as propriedades elétricas dos materiais. Sabe-se que a temperatura de 0 K existem quatro estruturas possíveis de bandas de energia, como mostrado na Figura 5.

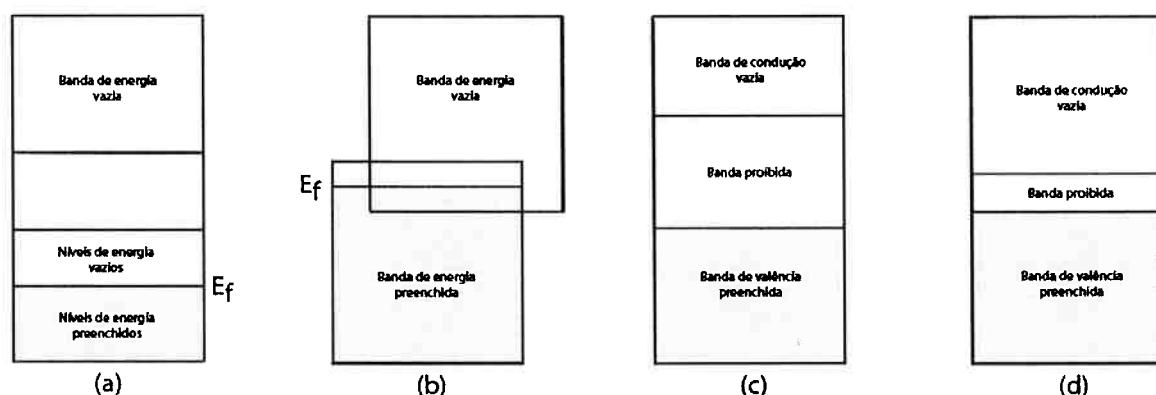


Figura 5: Possíveis estruturas das bandas de energia a 0 K (11).

Na Figura 5 (a) e (b) estão representadas as estruturas de bandas que ocorrem nos metais. No primeiro caso nota-se que a banda de energia não se encontra completamente preenchida, apresentando níveis de energia desocupados; no segundo caso existe uma superposição de uma banda preenchida com outra vazia. Esses níveis de energia desocupados, nesses dois casos, constituirão a chamada **banda de condução**.

Nas duas últimas estruturas, (c) e (d) existe uma banda completamente preenchida, chamada de **banda de valência**, e uma banda vazia, a qual constituirá a **banda de condução**. Entre elas encontra-se a **banda proibida**, cuja largura varia de (c) para (d). Estas duas estruturas são responsáveis pelo comportamento isolante e semicondutor dos materiais, em função da largura da banda proibida.

Ainda na Figura 5, a energia de Fermi é representada por E_f . Ela é definida como sendo o maior nível de energia preenchido à 0K, ou seja, no zero absoluto os níveis de energia das bandas de condução são preenchidos até no máximo o valor de E_f . Para que um elétron fique disponível para o processo de condução é necessário que ele seja excitado a um dos níveis energéticos desocupados superiores à E_f . Nos casos (c) e (d), E_f estaria localizado no centro da banda proibida(8; 11).

2.2.1. Metais

Como os metais apresentam as estruturas (a) ou (b) da Figura 5, nota-se existem níveis de energia desocupados adjacentes aos preenchidos de maior energia. Dessa forma, conclui-se que pouca energia é necessária para promover elétrons à níveis de energia superiores à E_f . Portanto, a temperatura ambiente, é de se esperar que muitos desses elétrons estejam disponíveis para o processo de condução.

Para se ter noção da ordem de grandeza do número de elétrons de condução, pode-se estimar que, se cada átomo possuir um elétron na camada de valência, como é o caso do cobre, um metal possuirá uma densidade eletrônica de 10^{23} átomos por centímetro cúbico (9), justificando a alta condutividade dos metais. A Figura 6 abaixo mostra esquematicamente a facilidade de excitação dos elétrons em um metal.

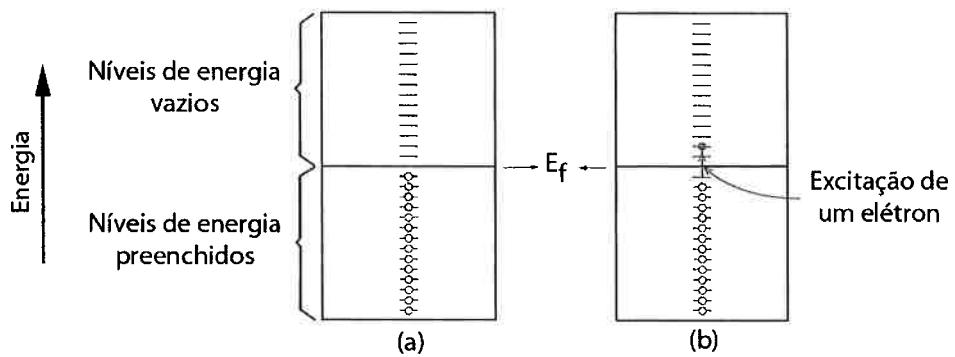


Figura 6: Excitação de elétrons para o processo de condução nos metais (11)

2.2.2. Isolantes e Semicondutores

Para o caso dos isolantes e semicondutores não existem níveis de energia livres adjacentes aos já preenchidos como no caso dos metais. Portanto, para que um elétron se torne disponível para condução nesse tipo de material é necessário que ele seja promovido do topo da banda de valência, através da banda proibida, até o nível de energia mais baixo e não preenchido da banda de condução. Para que isso aconteça é necessário fornecer ao elétron energia suficiente, igual à diferença de energia entre esses dois níveis, ou seja, igual à quantidade de energia da banda proibida, a qual é dada por E_g . A Figura 7 representa o processo de excitação descrito acima.

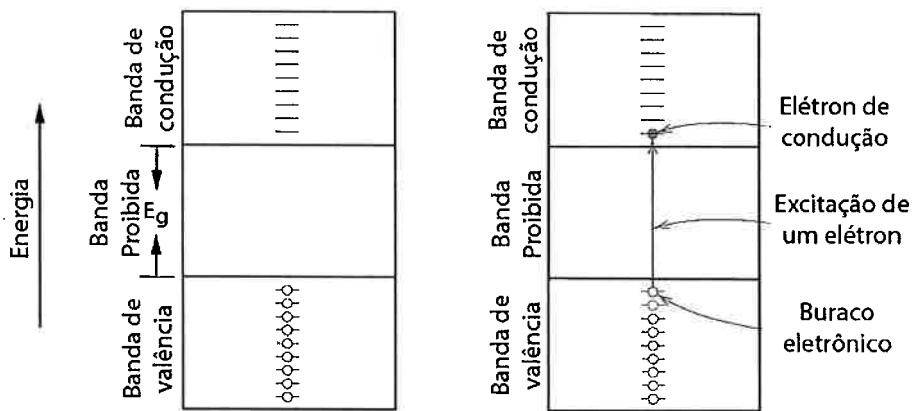


Figura 7: Excitação de um elétron através do gap de energia (11)

A temperatura ambiente, o número de elétrons excitados será função da temperatura e da largura da banda proibida, E_g . Para uma dada temperatura, quanto maior o valor de E_g , menor será a probabilidade de que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução, o que resulta em menos elétrons disponíveis para o processo de condução em comparação com os metais, e consequentemente numa menor condutividade.

O que difere então um semicondutor de um isolante é a largura da banda proibida, ou seja, esta distinção é função do valor de E_g , e é de certa forma arbitrária. Semicondutores bem conhecidos apresentam pequenos valores de E_g entre 1 e 1,5 eV; normalmente são considerados isolantes os materiais que apresentam valores maiores que 3 eV. Assim, quando a temperatura ambiente, os semicondutores já apresentam elétrons de condução enquanto que os materiais isolantes, por terem maior E_g , não.

Este fato também pode ser observado do ponto de vista das ligações interatômicas. Nos semicondutores as ligações entre os átomos apresentam um caráter covalente mais acentuado, enquanto que nos materiais isolantes cerâmicos o caráter iônico é mais forte. Consequentemente, nesse último caso os elétrons encontram-se fortemente ligados ou compartilhados com os átomos do reticulado e de maneira relativamente fraca nos semicondutores, facilitando a remoção dos elétrons.

Observa-se também na Figura 7 que ao ser excitado para a banda de condução o elétron deixa um “buraco” na banda de valência ou, considerando o modelo das ligações interatômicas, um espaço vazio na ligação covalente, ou seja, uma ligação incompleta. Esse buraco se comporta como se fosse uma partícula carregada positivamente com o mesmo módulo da carga de um elétron, chamada de **buraco eletrônico**. Como já mencionado, a mecânica quântica atribui a ele uma determinada massa específica, a qual é comparável à massa de um elétron.

O movimento dos buracos eletrônicos pode ser compreendido como se fosse uma transferência de ionização de um átomo para outro, através da movimentação dos elétrons de valência de cada átomo pelas ligações covalentes incompletas.

É importante ressaltar que os elétrons excitados a níveis de energia superiores se movimentam de maneira independente dos buracos eletrônicos que criaram. A Figura 8 ilustra a idéia de transferência de ionização.

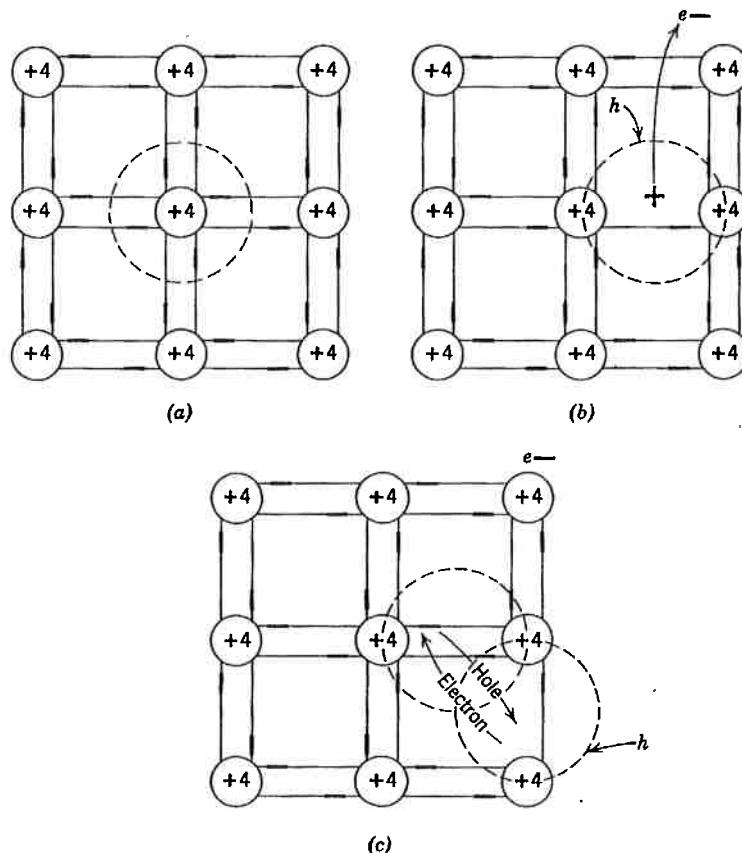


Figura 8: Representação do mecanismo de transporte (transposição) dos buracos eletrônicos(9).

A Figura 8 (a) representa um reticulado de um semicondutor, neste caso o silício, no zero absoluto, no qual todos os elétrons encontram-se na banda de valência. A Figura 8 (b) representa o silício a temperatura ambiente, na qual ocorre a excitação de um dos elétrons à banda de condução, gerando um buraco eletrônico em uma das ligações. Já a Figura 8 (c) representa o mecanismo de transferência de ionização citado acima, no qual um dos elétrons da banda de valência de um átomo com esta banda completa ocupa o espaço vazio na banda de valência deixado pelo elétron excitado no outro átomo.

Essa figura e a idéia de transferência de ionização denotam que os buracos eletrônicos se movimentam através de saltos com a distância máxima de um núcleo atômico. Contudo, um cálculo simples da mecânica quântica, realizado feito por Adler(9) através da aplicação do princípio de incerteza de Heisenberg, mostra que a incerteza associada à posição de um buraco eletrônico é de 60 angstroms, a qual é muito maior do que a distância sugerida pela figura.

Além disso, pelo mesmo argumento utilizado acima, observa-se que a idéia de que o movimento dos buracos eletrônicos seja causado pelo movimento dos elétrons de valência no sentido oposto também é equivocada. Esta figura é apenas uma maneira de auxiliar a visualização e compreensão do mecanismo de movimentação dos buracos eletrônicos e não deve ser tomada de maneira literal.

Pode-se concluir também que o número de buracos eletrônicos será sempre igual ao número de elétrons livres para os semicondutores de alta pureza, pois cada elétron excitado cria um buraco eletrônico. Diz-se então que esse tipo de semicondutor apresenta condutividade intrínseca, uma vez que os elétrons e buracos eletrônicos são provenientes apenas do elemento que compõe o material, o que leva muitas vezes a uma baixa condutividade a temperatura ambiente.

Para que os semicondutores apresentem predominantemente um tipo de partícula condutora ou então uma maior condutividade a temperaturas mais baixas realiza-se no mesmo a adição de determinadas impurezas, chamadas de **dopantes**, gerando a chamada condutividade extrínseca.

Essas impurezas podem se comportar de duas maneiras distintas, o que origina a sua classificação em **doadores** ou **receptores**.

a) Doadores

Doadores são elementos com o número atômico maior do que o do elemento que constitui o cristal. Para o caso do silício ($Z=4$) são utilizados como doadores o astato, o fósforo ou o antimônio, todos com $Z=5$. Assim, ao ser incorporado, esse elemento apresentará um excesso de elétrons livre, ou seja, elétrons que não participam das

ligações covalentes que mantém o cristal unido, necessitando então de menos energia para ser promovido à banda de condução. Os doadores fornecem elétrons de condução sem gerar buracos eletrônicos.

b) Receptores

Já os receptores são elementos com o número atômico menor que o do elemento que constitui o cristal. Novamente para o silício, utilizam-se como receptores o boro e o alumínio, ambos com $Z=3$. Dessa forma, esse elemento não será capaz de satisfazer todas as ligações com os átomos coordenados a ele no reticulado. Como a força das ligações covalentes do cristal é muito superior às forças entre os núcleos e os elétrons, a “vaga” disponível nesse receptor é quase tão atrativa aos elétrons quanto qualquer outra ligação incompleta no reticulado (9). Conclui-se então que os receptores geram buracos eletrônicos sem gerar elétrons de condução.

Esta definição de elementos doadores e receptores é encontrada na referência (9) e é de certa forma superficial. Contudo sua simplicidade auxilia na compreensão dos conceitos básicos e na visualização do fenômeno. Uma explicação um pouco mais profunda, ainda sem detalhar completamente os princípios quânticos dos fenômenos, é dada a seguir.

Apesar da superficialidade, pode-se depreender corretamente da explicação acima que quando dopados com elementos doadores, os semicondutores apresentam um maior número de elétrons de condução do que de buracos eletrônicos, e por essa razão diz-se que possuem condutividade do **tipo n**. Já nos semicondutores dopados com receptores o número de buracos eletrônicos excede o de elétrons de condução e então se diz que o material apresenta condutividade do **tipo p**. Um fato importante é que as adições dessas impurezas não alteram a neutralidade elétrica do cristal.

A Figura 9 representa de maneira esquemática doadores (a) e receptores (b), ajudando a vislumbrar a maneira que eles atuam no material.

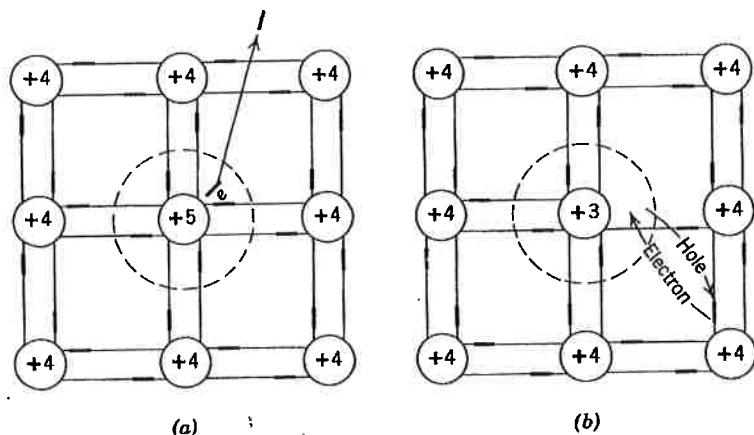


Figura 9: Representação esquemática de doadores e receptores

Os átomos das impurezas, assim como qualquer outro defeito do reticulado, perturbam a estrutura das bandas de condução em relação àquelas mostradas na Figura 5, que estão relacionadas com cristais perfeitos, introduzindo níveis de energia localizados no interior da banda proibida, da maneira que é mostrado na Figura 10.

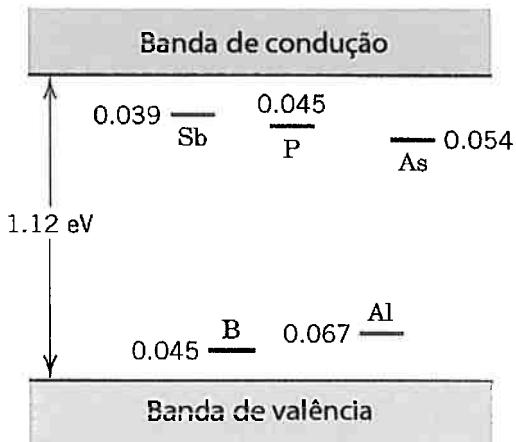


Figura 10: Níveis de energia localizados (8)

Portanto, qualquer átomo ou defeito que introduza um nível de energia localizado próximo à banda de condução pode ser capaz de doar um elétron para a mesma e é considerado um doador. Já os defeitos que introduzem níveis de energia próximos a banda de valência, consequentemente capazes de aceitar elétrons desta, são considerados receptores.

2.3. Defeitos Cristalinos

Nos sólidos iônicos, tais como o ZrO_2 , os defeitos cristalinos citados acima constituem a principal variável na determinação dos mecanismos de condução atuantes.

Os defeitos cristalinos podem ser classificados como pontuais, lineares ou planares, mas aqui o foco será mantido apenas nos defeitos pontuais, devido a sua maior influência no processo de condução.

Esta classe de defeitos pode ainda ser subdividida em defeitos pontuais intrínsecos e extrínsecos. Os primeiros são os defeitos inerentes ao próprio material, provenientes da agitação térmica dos átomos. Já os últimos são originados através da adição de outras substâncias, também chamadas de dopantes. Os defeitos intrínsecos podem ainda ser de dois tipos: defeitos de Frenkel ou defeitos de Schottky. Para melhor visualização dessa classificação pode-se observar a Figura 11.

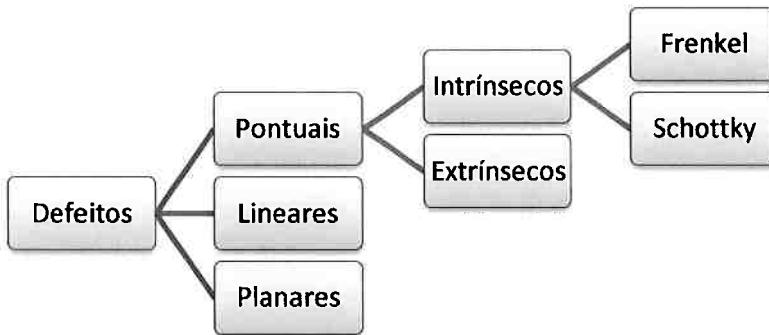


Figura 11: Classificação dos defeitos em sólidos iônicos

2.3.1. Defeitos Pontuais Intrínsecos

a) Defeitos de Frenkel

Os defeitos de Frenkel são formados quando um átomo deixa uma posição normal do reticulado e passa a ocupar uma posição intersticial. Então, os defeitos de

Frenkel sempre ocorrem em pares compostos por um átomo intersticial e uma vacância. Tanto os cátions quanto os ânions do reticulado podem sofrer esse tipo de deslocamento.

b) Defeitos de Schottky

Os defeitos de Schottky ocorrem exclusivamente em cristais iônicos. Eles se dão através do deslocamento de átomos de sua posição normal no reticulado para a superfície do cristal, contudo ainda em posições normais. Esses defeitos ocorrem sempre de maneira estequiométrica, por exemplo, no cristal de NaCl, cada átomo de sódio que se move para a superfície é acompanhado pelo mesmo movimento de um átomo de cloro, cada um deles deixando uma vacância em seu lugar.

Os defeitos de Frenkel e Schottky estão representados respectivamente na Figura 12 e na Figura 13.

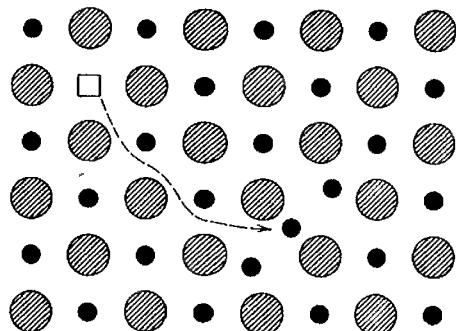


Figura 12: Defeito de Frenkel(8)

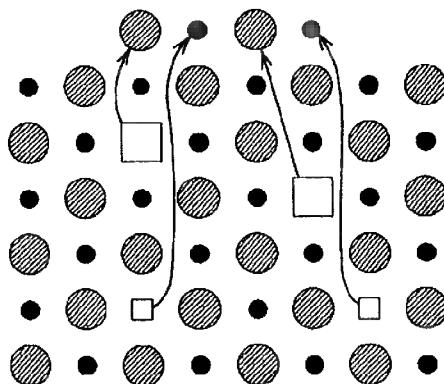


Figura 13: Defeito de Schottky(8)

2.3.2. Defeitos Pontuais Extrínsecos

Os defeitos extrínsecos são formados pela alteração da composição química do cristal, ou seja, pela adição de diferentes substâncias ao mesmo ou por reações de oxidação ou redução.

Quando da adição de novas substâncias, caso o soluto possua uma carga elétrica diferente daquela dos elementos do cristal base, ou seja, caso ele seja aliovalente, é necessário que a diferença de carga seja compensada, o que é feito através da criação de defeitos cristalinos adicionais ou através da liberação de elétrons e buracos eletrônicos.

A criação de defeitos cristalinos é de fundamental importância para a utilização dos eletrólitos sólidos em diversas aplicações, pois através dela, dependendo da substância adicionada ao cristal, vacâncias de oxigênio podem ser criadas em grandes concentrações. Com a presença dessas vacâncias, a difusão de ânions de oxigênio através do reticulado se torna muito expressiva em altas temperaturas, permitindo a condução de corrente elétrica através dessas espécies.

É exatamente esse fenômeno que permite a utilização da zircônia parcialmente estabilizada como eletrólito sólido nos sensores de aciaria, o qual será explicado com mais detalhe em um capítulo individual.

A outra maneira de se formar defeitos extrínsecos é através das reações de oxidação e redução. Isso ocorre através do equilíbrio entre os sólidos iônicos e gases que possuam os mesmos constituintes. Por exemplo, a redução de um óxido pode ser escrita como a remoção de oxigênio para a fase gasosa, deixando no cristal vacâncias de oxigênio, como representado na equação 5 através da notação de Kröger-Vink¹, a qual é utilizada para descrição de defeitos em materiais iônicos.



Nesta notação O_O^x representa um átomo de oxigênio em sua posição normal do reticulado; O_2 representa o gás oxigênio; $V_O^{\cdot\cdot}$ uma vacância de oxigênio no reticulado cristalino e e' elétrons de condução.

As reações de redução e oxidação são o mesmo processo termodinâmico ocorrendo em sentidos opostos, dessa forma pode-se concluir que o potencial de oxigênio do meio contato com o óxido pode tanto gerar como consumir vacâncias de oxigênio.

Além disso, como já citado anteriormente, a presença desses defeitos no reticulado alteram a estrutura das bandas de energia de forma que os mesmos possam atuar como doadores ou receptores.

Defeitos com uma carga efetiva positiva são doadores, pois para possuírem tal carga foi necessário que doassem elétrons, como pode ser visto na equação 5. De maneira análoga, os defeitos que possuem uma carga efetiva negativa são considerados receptores, pois para atingirem tal estado de ionização precisaram receber elétrons(8).

¹ Nesta notação os defeitos são descritos em três partes. No corpo principal identifica-se se o defeito é uma vacância, denominada pela letra V, ou se ele é um íon, denominado pelo símbolo do elemento que o constitui, por exemplo, O, para o caso do oxigênio. O texto **subscrito** indica a posição do reticulado ocupado pelo defeito, representada pelos símbolos dos elementos que compõem o cristal para indicar posições normais de cátions ou ânions, ou pela letra “i” para identificar a posição intersticial. O texto **sobrescrito** indica a carga efetiva do defeito da seguinte forma: pontos (·) indicam cargas positivas; apóstrofes (') indicam cargas negativas e a letra “x” indica a neutralidade.

Isso implica que em um composto iônico, como os óxidos utilizados como eletrólitos sólidos, podem existir doadores e receptores presentes simultaneamente na estrutura. Além disso, a concentração de equilíbrio dessas espécies é função da pressão de oxigênio do meio no qual esse material está imerso.

Do exposto acima, depreende-se que o mecanismo de condução atuante em um óxido é função da pressão de oxigênio, da temperatura e da sua composição, revelando a complexidade do comportamento elétrico dos sólidos iônicos. Contudo, é também essa complexa relação entre os mecanismos de condução que permite a aplicação desses materiais nos mais variados campos.

2.3.3. Diagramas de Kröger-Vink

Foi discutida no item acima uma grande variedade de defeitos que podem ocorrer em um sólido. Todos eles podem ser descritos através da notação de Kröger-Vink na forma de reações, as quais ocorrem simultaneamente nos materiais, de forma que a concentração de cada tipo de defeito será função dos múltiplos equilíbrios dados pelas reações entre eles e das variáveis citadas no item anterior.

Equacionando as reações de todos os defeitos relevantes, considerando a condição de neutralidade elétrica no cristal e utilizando as aproximações de Brouwer, as quais supõem a existência de apenas um tipo de defeito negativo e um tipo de defeito positivo (8), pode-se traçar o diagrama de Kröger-Vink, também chamado de diagrama de Brouwer.

Estes diagramas são uma maneira conveniente de representar as variações nas concentrações de cada um dos tipos de defeito em função da atividade de um componente do composto, normalmente a pressão de oxigênio. Eles são gráficos nos quais um dos eixos apresenta o logaritmo dos valores da concentração dos defeitos e o outro apresenta o logaritmo dos valores da pressão de oxigênio, mostrando assim a variação da concentração de cada um dos defeitos, a temperatura constante. Um desses diagramas encontra-se representado na Figura 14.

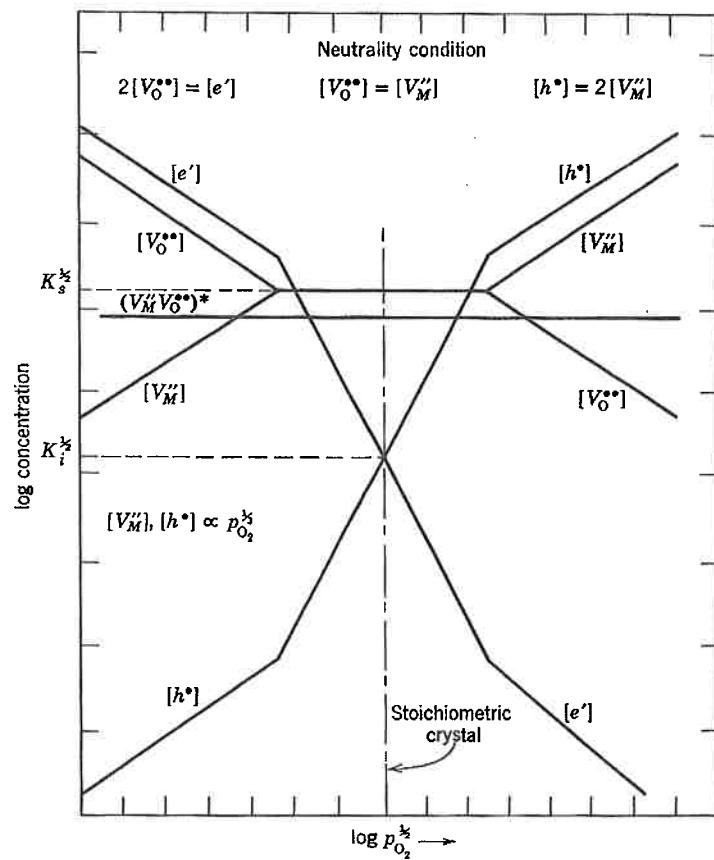


Figura 14: Diagrama de Kröger-Vink

Uma maneira mais detalhada da construção desses diagramas encontra-se na referência (8).

3. Zircônia

A zircônia pura apresenta as formas cristalográficas descritas na Tabela 1, as quais são estáveis em diferentes faixas de temperatura e encontram-se representadas graficamente na Figura 15.

Tabela 1: Propriedades da Zircônia

Estrutura	Parâmetros de rede (nm) (1)			Densidade (g/cm³)(1)	Temperatura de estabilidade (K)(13)	Banda Proibida (eV) (8)
	a	b	c			
Monoclínica	0,514	0,521	0,531	5,68	0 - 897	
Tetragonal	0,514	-	0,521	6,10	897 - 2097	
C.F.C	0,506	-	-	6,09	2097 - 2407 (± 15)	

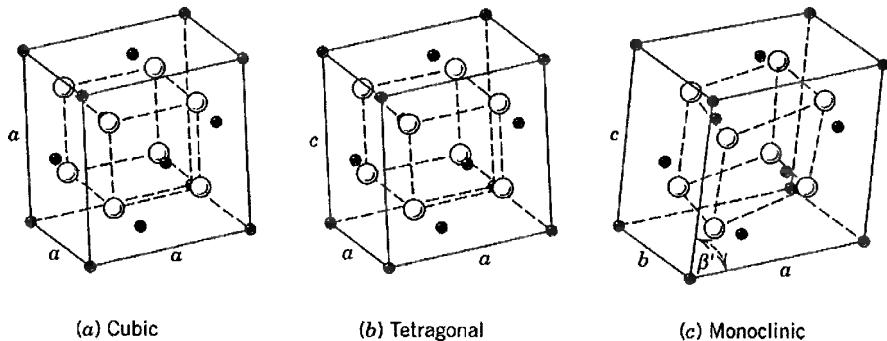


Figura 15: Estruturas cristalinas da zircônia(8)

As transformações de fase da zircônia são acompanhadas por grandes alterações de volume, o que torna a zircônia pura imprópria para aplicações em alta temperatura devido à baixa resistência ao choque térmico.

Os mecanismos de condução elétrica são diferentes nessas três estruturas devido à maior concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura cúbica. Nessa estrutura a condução é predominantemente iônica enquanto que nas duas outras estruturas ela é eletrônica (1). Como mostrado na Tabela 1, o valor da banda proibida é bem maior que 3eV, portanto a temperatura ambiente a zircônia em qualquer uma das fases é considerada um material isolante.

Como mencionado no início do trabalho, para a aplicação em sensores de aciaria é necessário que o eletrólito seja um condutor iônico. Essa condição é necessária para que o gradiente de pressão de oxigênio imposto entre as faces do eletrólito estabeleça um gradiente de concentração de oxigênio no mesmo. Mais ainda, é necessário evitar a condução eletrônica para que não ocorra um curto-círcuito através do eletrólito, diminuindo a força eletromotriz lida pelo sensor e tornando inválida a correlação expressa na equação 1, cuja dedução encontra-se no próximo capítulo deste trabalho. A Figura 16, retirada do trabalho de Nagatani apud (14), representa esse fenômeno.

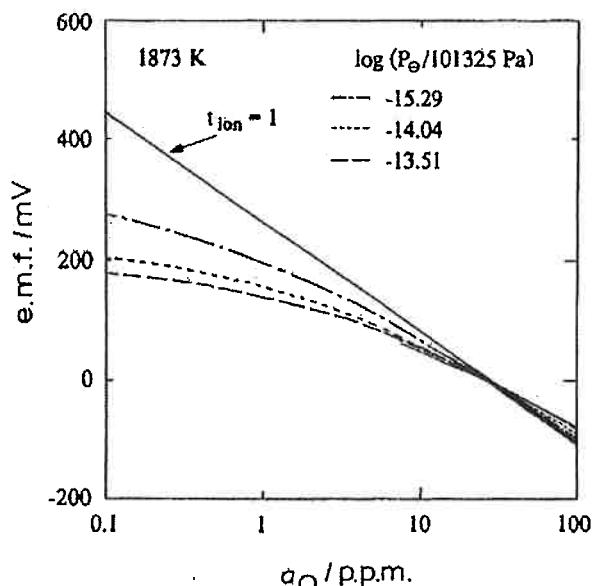


Figura 16: Diminuição da força eletromotriz lida pela célula eletroquímica em função do aumento da condutividade eletrônica do eletrólito

Através da adição de óxidos de elementos di ou trivalentes de simetria cúbica, como por exemplo o magnésio (Mg^{2+}) ou o ítrio (Y^{3+}), consegue-se estabilizar a zircônia na estrutura cúbica de face centrada (13), também chamada de estrutura fluorítica², a qual é mostrada na Figura 17, que é a fase que apresenta maiores valores da condutividade de interesse.

² Ela recebe este nome pois é característica do mineral fluorita, CaF_2 , e é muito comum para compostos com forma AB_2 .

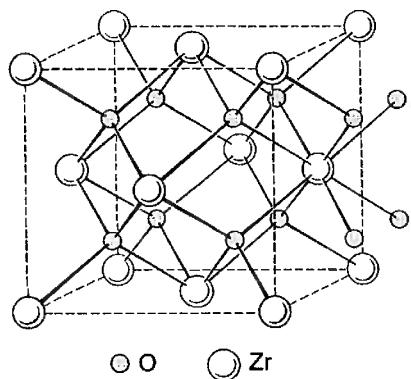


Figura 17: Estrutura fluorítica da Zircônia(8).

Pela adição dos compostos acima citados, além da estabilização da estrutura cúbica em temperaturas mais baixas, é possível obter uma alta concentração de vacâncias de oxigênio, favorecendo ainda mais o transporte iônico no material, que passa a ser considerado como um condutor superiônico(10). De acordo com Chiang, esta relação entre a estabilização da estrutura cúbica e o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio é apenas coincidência(8).

O mecanismo pelo qual acontece a criação de vacâncias de oxigênio nos óxidos através da adição de impurezas foi descrito no capítulo 2 e diversos trabalhos na literatura se referem à ocorrência desse fenômeno na zircônia parcial ou totalmente estabilizada, dentre eles Schmalzried apud (15) e Fabris (16). A Figura 18 mostra uma célula unitária da zircônia estabilizada com CaO, indicando a posição da vacância de oxigênio.

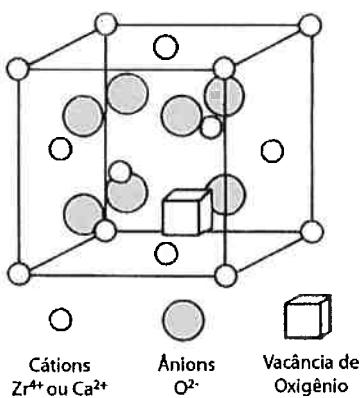


Figura 18: Vacância de oxigênio criada pela adição de CaO (10).

Porém, a condutividade não aumenta indefinidamente através da adição desses dopantes, atingindo um valor máximo entre as concentrações de 10 a 20% em função do tipo de dopante utilizado, como mostrado na Figura 19. Para a zircônia dopada com CaO esse valor é atingido entre as concentrações de 12-13% de dopante(8).

Mais precisamente, a condutividade máxima a uma dada temperatura é obtida quando a concentração do dopante atinge o mínimo valor necessário para a estabilização completa da fase cúbica. Ao se aumentar a concentração do dopante além desses limites a condutividade diminui novamente.

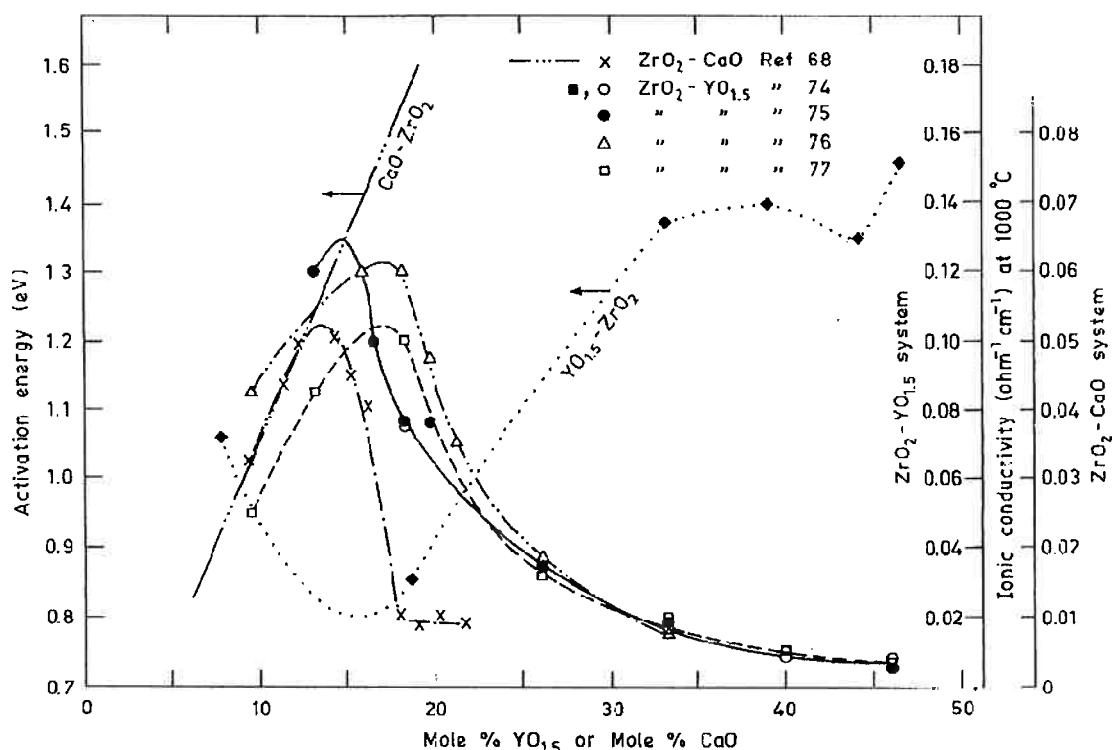


Figura 19: Variação da condutividade elétrica e da energia de ativação para a condução em função da concentração de dopante(13).

Esse fenômeno da diminuição da condutividade ocorre provavelmente devido aos dois fatores mencionados abaixo:

- i. À segregação de cátions para regiões de reticulado cristalino com excesso de vacâncias de oxigênio, formando clusters. Dessa forma a energia de ativação

para a movimentação das vacâncias de oxigênio nessas condições é maior, diminuindo sua mobilidade(1), fato mostrado na Figura 19.

ii. Interações entre as lacunas(5).

A incorporação de substâncias que atuam como dopantes na zircônia não somente diminui a temperatura de transição entre as fases, mas também diminui o coeficiente de expansão térmica linear e a mudança de volume associada à transformação de fase da estrutura monoclinica para a tetragonal, o que implica em uma maior resistência ao choque térmico em relação à zircônia pura (13), permitindo sua aplicação industrial.

4. Eletroquímica de estado sólido

Desde 1957, quando Kiukkola e Wagner (17) demonstraram a possibilidade do uso de soluções sólidas de tório e zircônia com óxidos de metais aliovalentes como eletrólitos sólidos de células galvânicas para a realização de medidas termodinâmicas, teve início um novo ramo da ciência conhecido como “eletroquímica de estado sólido”.

A utilização de sensores de oxigênio em aciarias é resultado direto do desenvolvimento em pesquisa nesse ramo, pois foi isso que permitiu a correlação teórica das forças eletromotrices de células galvânicas em função do tipo de eletrólito nelas empregado.

As equações deduzidas nesse capítulo encontram-se mais bem detalhadas no livro “Solid Electrochemistry and its Applications to Sensors and Electronic Devices” de K. S. Goto (10).

4.1. Forças eletromotrices de células galvânicas de eletrólito sólido

4.1.1. Condutores iônicos

Nos eletrólitos sólidos, quando o mecanismo de condução elétrica é puramente iônico, as reações que ocorrem nas células galvânicas são em geral muito simples e suas leituras apresentam boa correlação com os resultados teóricos esperados(10), os quais são obtidos da forma descrita a seguir.

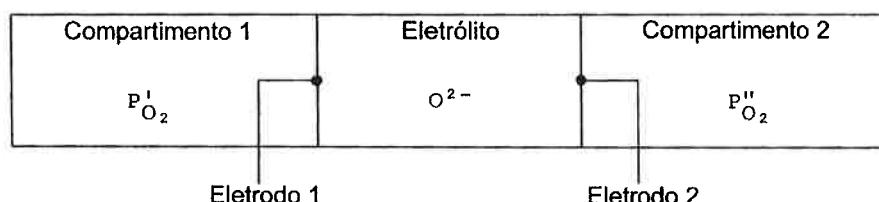


Figura 20: Esquema de célula eletrolítica de eletrólito sólido

Considerando a célula galvânica mostrada na Figura 20 como um sistema termodinâmico fechado, a variação de energia livre de Gibbs causada pelo

suprimento de n Faradays de elétrons é igual ao trabalho elétrico reversível a temperatura e pressão constantes, ou seja:

$$\Delta G = -w = -nFE \quad (6)$$

Na equação 6, "G" representa a energia livre de Gibbs, "F" a constante de Faraday e "E" a força eletromotriz de equilíbrio da célula.

Se 4 Faradays de elétrons são retirados do eletrodo 1 e fornecidos ao eletrodo 2 ocorrerá o transporte de íons oxigênio para a esquerda através do eletrólito, de acordo com as reações 7 e 8, as quais ocorrem no eletrodo 1 e no eletrodo 2, respectivamente :



A soma das equações 7 e 8 resulta na equação da reação virtual da célula, representada na equação 9.



A constante de equilíbrio da reação 9 pode ser expressa da forma:

$$K_{(9)} = \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (10)$$

Conseqüentemente, a variação de energia livre de Gibbs dessa reação é dada por:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (11)$$

A combinação das equações 6 e 11 resulta na chamada equação de Nernst, representada na equação 12:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}} \quad (12)$$

4.1.2. Condutores mistos

Contudo, como descrito nos capítulos anteriores, a predominância de cada um dos mecanismos de condução é função não só da composição do eletrólito, mas também da pressão de oxigênio e da temperatura. Portanto, até os condutores superiônicos apresentam certa fração de condutividade eletrônica quando expostos a pressões de oxigênio extremamente altas ou baixas. Nessas situações a quantidade de íons participando do transporte eletrônico é diminuída, já que existem outras partículas envolvidas no processo de condução.

Para estes casos, Carl Wagner apud (18) desenvolveu a equação 13 devido ao fato de o número de transporte iônico ser função da pressão de oxigênio. Nessa equação μ''_{O_2} e μ'_{O_2} representam o potencial químico do oxigênio nos eletrodos 2 e 1, respectivamente; t_{ion} o número de transporte iônico; E a força eletromotriz e F a constante de Faraday.

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (13)$$

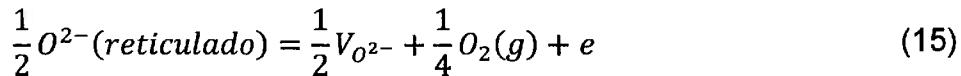
Caso t_{ion} seja igual à unidade a equação recai na equação de Nernst.

Schmalzried propôs uma maneira para realizar a integração da equação 13, considerando que o número de transporte iônico pode ser definido da seguinte forma:

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_h} = \left(1 + \frac{\sigma_e}{\sigma_{ion}} + \frac{\sigma_h}{\sigma_{ion}} \right)^{-1} \quad (14)$$

Nesta equação 14, σ_{ion} , σ_e e σ_h são respectivamente a condutividade parcial iônica, de elétrons e buracos eletrônicos.

Considerando que na zircônia dopada com íons aliovalentes existe uma alta concentração de vacâncias de oxigênio, supõe-se que a seguinte reação seja a mais provável:



Como a concentração de vacâncias de oxigênio é praticamente constante para uma dada composição pode-se definir a constante de equilíbrio dessa reação por

$$K \equiv [P_{O_2}]^{\frac{1}{4}}[n_e] \quad (16)$$

onde n_e representa a concentração de elétrons livres no eletrólito e P_{O_2} a pressão de oxigênio.

A condutividade elétrica é proporcional à concentração dos transportadores de carga, consequentemente, a condutividade parcial de elétrons, σ_e , pode ser expressa da maneira a seguir:

$$\sigma_e = \sigma_e^\circ \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (17)$$

Na equação 17, o termo σ_e° é uma constante do material, cujo significado físico encontra-se expresso no segundo capítulo da referência (10), mas é de certa forma pouco relevante para a presente dedução; ΔH° é a entalpia padrão da reação 15; P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio; R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

Schmalzried introduz neste ponto um novo parâmetro chamado de P_Θ , o qual representa a pressão de oxigênio na qual a condutividade parcial eletrônica se torna igual à condutividade parcial iônica. Inserindo esse parâmetro na equação 17 obtém-se:

$$\sigma_{ion} = \sigma_e^\circ \cdot P_\Theta^{-\frac{1}{4}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (18)$$

Dividindo então a equação 17 pela equação 18 tem-se como resultado a razão entre as condutividades parciais eletrônica e iônica, como mostrado na equação 19.

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_{ion}} = \left(\frac{P_{O_2}}{P_\Theta} \right)^{-\frac{1}{4}} \quad (19)$$

De maneira semelhante, Schmalzried obteve a relação entre as condutividades parciais de buracos e eletrônicos e iônica na equação 20.

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_{ion}} = \left(\frac{P_{O_2}}{P_\oplus} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (20)$$

Nessa equação, P_\oplus representa uma pressão de oxigênio especial, na qual a condutividade parcial de buracos eletrônicos se iguala à condutividade parcial iônica. Os parâmetros P_Θ e P_\oplus são funções da temperatura e da composição dos eletrólitos sólidos.

Inserindo as equações 19 e 20 no lado direito da equação 14, obtém-se a seguinte equação:

$$t_{ion} = \left(1 + \left(\frac{P_{O_2}}{P_\Theta} \right)^{-\frac{1}{4}} + \left(\frac{P_{O_2}}{P_\oplus} \right)^{\frac{1}{4}} \right)^{-1} \quad (21)$$

Considerando que $d\mu_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$ e substituindo a equação 21 na equação 13, é possível realizar a integração, resultando na seguinte equação:

$$E = \frac{RT}{F} \left[\ln \left(\frac{P_\Theta^{\frac{1}{4}} + P_{O_2}''^{\frac{1}{4}}}{P_\Theta^{\frac{1}{4}} + P_{O_2}'^{\frac{1}{4}}} \right) + \ln \left(\frac{P_\oplus^{\frac{1}{4}} + P_{O_2}'^{\frac{1}{4}}}{P_\oplus^{\frac{1}{4}} + P_{O_2}''^{\frac{1}{4}}} \right) \right] \quad (22)$$

A equação 22 dá a força eletromotriz teórica de uma célula eletroquímica como representada na Figura 20, dadas as pressões de oxigênio de cada eletrodo, P_{O_2}' e P_{O_2}'' , e conhecidas as duas constantes do eletrólito sólido nela empregado, P_Θ e P_\oplus .

4.2. Domínios de condução dos eletrólitos sólidos

Como na maioria dos sólidos a condução eletrônica é predominante, a classe de materiais que podem ser utilizados como eletrólitos sólidos puramente iônicos é pequena, porém é a única que permite o uso da relação mais simples descrita acima.

Mas mesmo dentro dessa classe de materiais, como já foi demonstrado anteriormente, a condutividade iônica somente é predominante dentro de determinadas faixas de temperatura e pressão de oxigênio. Essa faixa é chamada de **domínio eletrolítico**.

Conseqüentemente, para a aplicação da zircônia parcialmente estabilizada em sensores de oxigênio de aciaria de forma precisa, é necessário conhecer bem os domínios onde predominam cada um dos mecanismos de condução descritos nos capítulos anteriores.

Esses domínios são representados de maneira conveniente em diagramas na forma do logaritmo da pressão de oxigênio em função da temperatura recíproca, de acordo com o esquema dado por Patterson (19). Esse esquema é basicamente uma extensão da análise apresentada nos itens 4.1.1 e 4.1.2 feita por Schmalzried.

Através de equações similares à equação 17 para cada uma das partículas envolvidas no processo de condução, nota-se que a condutividade elétrica parcial de cada uma delas é função apenas da temperatura e da pressão de oxigênio, permitindo a criação de diagramas como os da Figura 21.

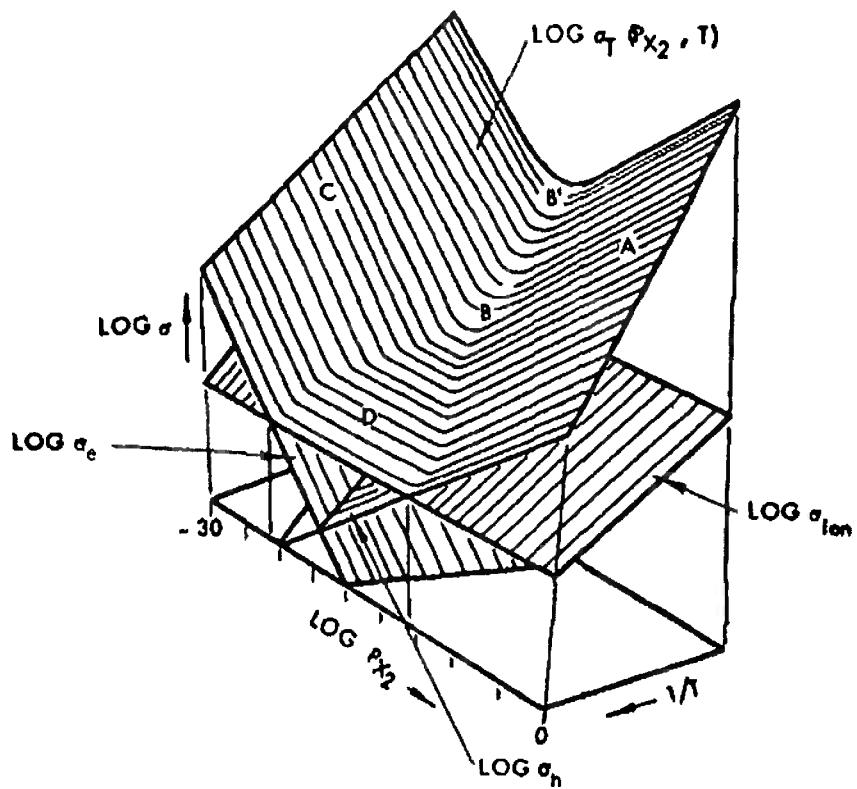


Figura 21: Representação esquemática de $\log \sigma_{ion}$, $\log \sigma_e$ e $\log \sigma_h$ sobre a superfície $\log P_{O_2} \times 1/T$ (20)

Essa figura pode ser tomada como se fosse um análogo tridimensional do diagrama de Kröger-Vink para a condutividade, representando as regiões de predominância de cada mecanismo.

Nela encontram-se representados os três planos determinados pelas condutividades parciais iônica, eletrônica e de buracos eletrônicos, respectivamente indicados por $\log \sigma_{ion}$, $\log \sigma_e$ e $\log \sigma_h$, e também a superfície correspondente à condutividade total, $\log \sigma_T$, a qual foi definida na equação 3 no início do trabalho.

Na superfície $\log \sigma_T$ algumas regiões estão identificadas com letras, as quais são descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Regiões da superfície $\log \sigma_T$

Região	Domínio
A	$\sigma_h \gg \sigma_{ion}, \sigma_e$
B-B'	$\sigma_h = \sigma_e > \sigma_{ion}$
C	$\sigma_e \gg \sigma_{ion}, \sigma_h$
D	$\sigma_{ion} \gg \sigma_e + \sigma_h$

Observa-se que para as regiões A, C e D, nas quais uma das condutividades supera as outras duas de maneira significativa, a superfície $\log \sigma_T$ se aproxima muito dos planos que representam o mecanismo preponderante.

Do exposto acima, pode-se concluir que a transição entre a preponderância de um mecanismo de condução para o outro é feita de maneira suave e contínua. Portanto, para a definição do domínio eletrolítico de um material é necessário estipular uma condição mínima para que se possam desprezar as condutividades parciais eletrônica e de buracos eletrônicos.

Considera-se então que um mecanismo é preponderante em relação aos outros quando o valor de sua condutividade supera em pelo menos duas ordens de grandeza os outros dois. A Figura 22 representa a determinação desse limite.

Patterson (20) coletou diversos dados experimentais publicados até 1971 sobre algumas substâncias, não apenas óxidos, utilizadas como eletrólitos e traçou os limites de seus domínios eletrolíticos. Dentre essas substâncias encontra-se a zircônia parcialmente estabilizada com CaO.

A partir do exposto nos capítulos anteriores, pode-se esperar que a zircônia parcialmente estabilizada com CaO apresente um comportamento próximo ao da zircônia parcialmente estabilizada com MgO, já que os dois íons dos elementos dopantes são bivalentes e apresentam raios relativamente próximos.

O domínio eletrolítico da zircônia parcialmente estabilizada com CaO está representado na Figura 23. De acordo com Patterson (20), esse diagrama foi traçado de maneira conservativa de modo a deixar todos os pontos experimentais fora do domínio eletrolítico, apesar de serem teoricamente os limites desse campo.

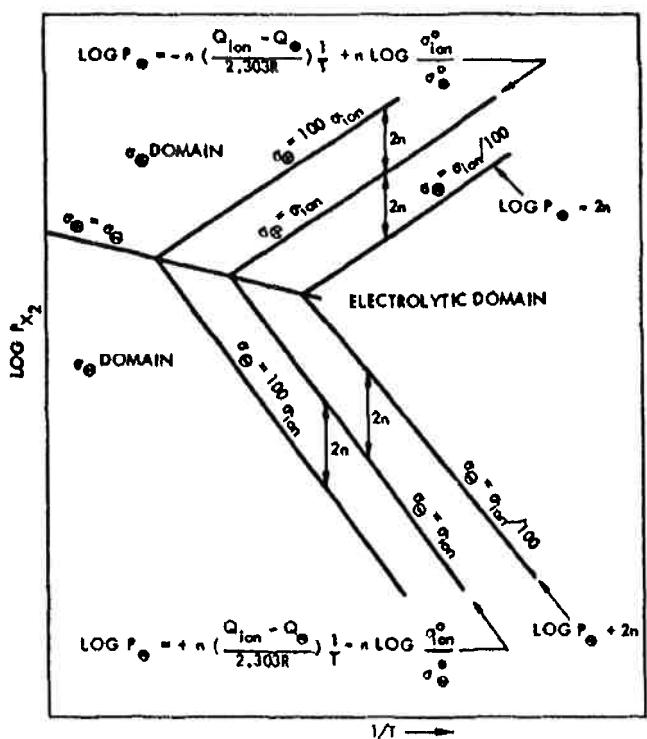


Figura 22: Limites do domínio eletrolítico (20).

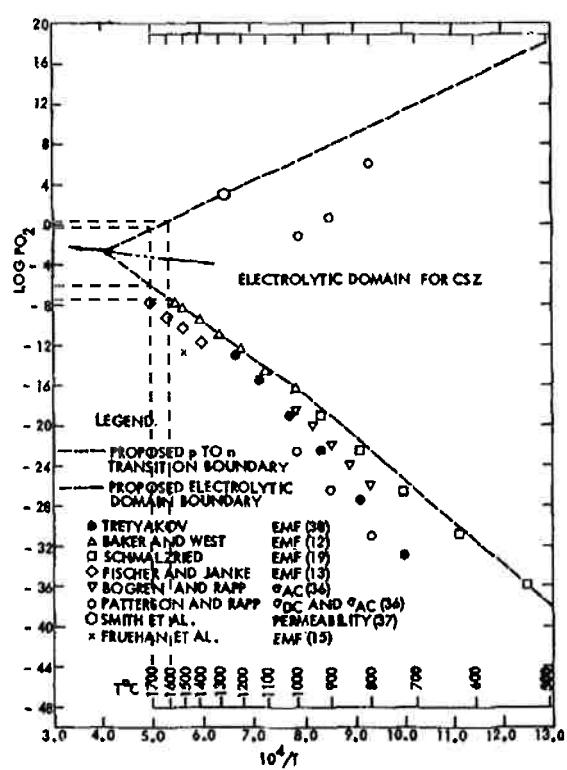


Figura 23: Domínio eletrolítico da zircônia parcialmente estabilizada com CaO

Observam-se também na Figura 23 dois conjuntos de linhas pontilhadas, as quais foram traçadas para determinar a ordem de grandeza dos limites de pressão parcial de oxigênio sob os quais os sensores de oxigênio podem atuar com precisão nas temperaturas típicas de aciaria.

Obviamente a pressão de oxigênio do equilíbrio do ferro com o seu óxido inferior, o FeO, é diversas ordens de grandeza menor do que os limites superiores de pressão de oxigênio do domínio eletrolítico. Em outras palavras, o máximo teor de oxigênio que o sensor poderá medir será o teor saturante de oxigênio no ferro e não aquele dado pelo diagrama. Esse teor pode ser calculado a partir da seguinte reação:



De acordo com a compilação de dados físico-químicos feita por Sigworth & Elliot (21), a variação da energia livre de Gibbs padrão, ΔG° , desta reação é dada pela equação 24, na qual T representa a temperatura absoluta.

$$\Delta G^\circ = 28.900 - 12,51T \quad (24)$$

A partir da equação 23 pode-se equacionar sua constante de equilíbrio (K) da forma como é feito na equação 25. O valor dessa constante pode ser obtido a partir da equação 24 da forma expressa na equação 26. Nessas equações $a_{Fe(l)}$ e a_{FeO} representam as atividades raultianas do ferro líquido e do FeO líquido, h_o a atividade henriana do oxigênio, f_o representa o coeficiente de atividade do oxigênio, $\%O$ a concentração de oxigênio no aço, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

$$K_{(23)} = \frac{a_{Fe(l)} \cdot h_o}{a_{FeO}} = \frac{a_{Fe(l)} \cdot f_o \cdot \%O}{a_{FeO}} \quad (25)$$

$$K_{(23)} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-14551,86}{T} + 6,30\right) \quad (26)$$

Considerando o aço uma solução com baixas concentrações de oxigênio pode-se assumir valores unitários para as atividades raultianas do ferro e de seu óxido bem como para o coeficiente de atividade henriana do oxigênio. Aplicando essas simplificações e igualando o lado direito das equações 25 e 26, obtém-se a equação 27.

$$O_{\%} = \exp\left(\frac{-14551,86}{T} + 6,30\right) \quad (27)$$

Portanto, os valores superiores de pressão de oxigênio aos quais o sensor será exposto aqueles em equilíbrio com os teores dados pela equação 27. Já os limites inferiores podem ser considerados como aqueles em equilíbrio com os teores de oxigênio típicos dos aços desoxidados pelo alumínio, em torno de 50ppm ou 0,005% de oxigênio.

Para calcular a pressão de oxigênio em equilíbrio com esses teores de oxigênio dissolvido no ferro considera-se a seguinte reação:



De acordo com a compilação de dados físico-químicos feita por Sigworth & Elliot (21), a variação da energia livre de Gibbs padrão, ΔG° , desta reação é dada pela equação 29, na qual T representa a temperatura absoluta.

$$\Delta G^\circ = -28.000 - 0,69T \quad (29)$$

Por um procedimento análogo ao realizado para a obtenção da equação 27, pode-se obter a equação 30, a qual dá a pressão de oxigênio, P_{O_2} , em função do teor de oxigênio dissolvido no aço, \underline{O} , e da temperatura absoluta, T.

$$P_{O_2} = \left(\frac{\underline{O}}{\exp\left(\frac{14098,69}{T} + 0,34\right)} \right)^2 \quad (30)$$

A Tabela 3 apresenta os resultados da equação 30 para os teores máximos e mínimos de oxigênio dissolvido no aço em algumas temperaturas. As duas últimas colunas dessa tabela representam os limites de pressão de oxigênio impostos ao sensor na prática da aciaria, enquanto que a

Tabela 4 indica os limites de pressão de oxigênio nos quais o eletrólito se comporta como um condutor puramente iônico.

Tabela 3: Limites práticos da pressão de oxigênio

Temperatura (°C)	Teor de oxigênio dissolvido (%)		Pressão parcial de oxigênio em equilíbrio (atm)	
	Mínimo	Máximo (eq. 27)	Mínima (eq. 30)	Máxima (eq. 30)
1600	0,005	0,23	3,67E-12	7,77E-09
1650	0,005	0,28	5,43E-12	1,72E-08
1700	0,005	0,34	7,87E-12	3,66E-08

Tabela 4: Limites do domínio eletrolítico

Temperatura (°C)	Pressão parcial de oxigênio (atm)	
	Limite inferior	Limite superior
1600	1,00E-08	1,00
1650	4,95E-07	0,45
1700	1,00E-06	0,10

Comparando os valores apresentados nessas duas tabelas pode-se concluir que as pressões de oxigênio nas quais o sensor será utilizado encontram-se próximas dos limites de condutividade iônica do eletrólito determinados pelo diagrama da Figura 23.

A explicação para esta aparente contradição entre teoria e prática está no argumento de Patterson, já citado acima, de que o diagrama da Figura 23 foi traçado de maneira conservativa, o que foi confirmado por Rao & Tare (22). De acordo com esses autores, há uma considerável discrepância nos valores utilizados como limite inferior acima do qual a zircônia estabilizada com cálcio atua como um condutor puramente iônico.

As medidas utilizadas para a determinação do diagrama da Figura 23 são essencialmente medidas de condutividade e, como já citado no item 1.2, existe um

grande erro associado a elas, em decorrência dos diversos parâmetros podem influenciar no seu valor simultaneamente³.

Posteriormente, outros autores também reportaram o mesmo fenômeno(23), levando à conclusão de que as pressões parciais de oxigênio que determinam o limite inferior do domínio eletrolítico da zircônia parcialmente estabilizada com CaO são consideravelmente menores. O principal argumento que leva a essa conclusão é a existência de diversos trabalhos atestando o bom funcionamento dos sensores de oxigênio no aço (3; 6; 7).

A discussão apresentada acima sugere que os sensores de oxigênio trabalham em condições próximas ao limite inferior do domínio eletrolítico pois, como pode ser observado, para temperaturas superiores a 1600°C, ele é ainda mais estreito. Isto implicaria na obtenção de resultados incorretos ao almejar medições de potencial de oxigênio mais baixas que os tradicionais.

É importante observar que o fato citado acima seria devido às pequenas contribuições do transporte eletrônico para a geração da força eletromotriz da célula, os quais levariam aos resultados incorretos, apesar de reproduzíveis (7).

Portanto, é essencial que qualquer extensão dessa técnica para potenciais de oxigênio inferiores ou temperaturas superiores às tradicionais de aciaria seja acompanhada por uma cuidadosa avaliação do eletrólito utilizado nos sensores(7).

³ Uma implicação prática dessa observação seria a obtenção de leituras diferentes através de sensores teoricamente iguais, mas produzidos por fabricantes diferentes por exemplo. Mínimas diferenças no processo de produção do eletrólito poderiam levar a uma nova combinação das propriedades citadas.

5. Trabalho experimental

Este trabalho de formatura foi motivado pela realização de um projeto de iniciação científica em colaboração com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT – e financiado pela Fundação para o Desenvolvimento Tecnológico em Engenharia – FDTE.

Neste projeto objetivava-se a verificação da origem da necessidade de uma correção empírica a ser feita na força eletromotriz medida pelos sensores de oxigênio de escórias para que, de acordo com a equação de Nernst, representada na equação 1, fosse obtida a atividade de FeO prevista pela teoria, como pode ser observado na Figura 24.

Nessa figura a linha equivalente à equação teórica foi obtida através da aplicação das leituras do sensor à equação de Nernst. Já a linha correspondente à correlação experimental foi obtida através do diagrama linhas de isoatividade pseudo-ternário traçado por Turkdogan & Pearson a partir de análises químicas da escória. Esse diagrama está mostrado na Figura 25.

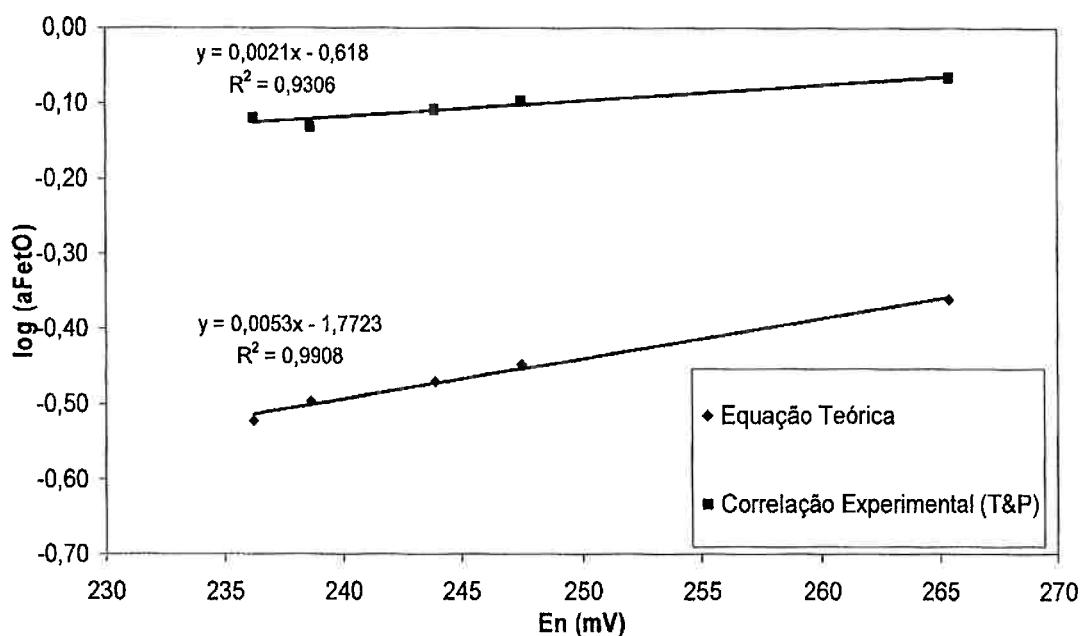


Figura 24: Diferença entre a leitura do sensor e a atividade de FeO determinada por Turkdogan & Pearson.

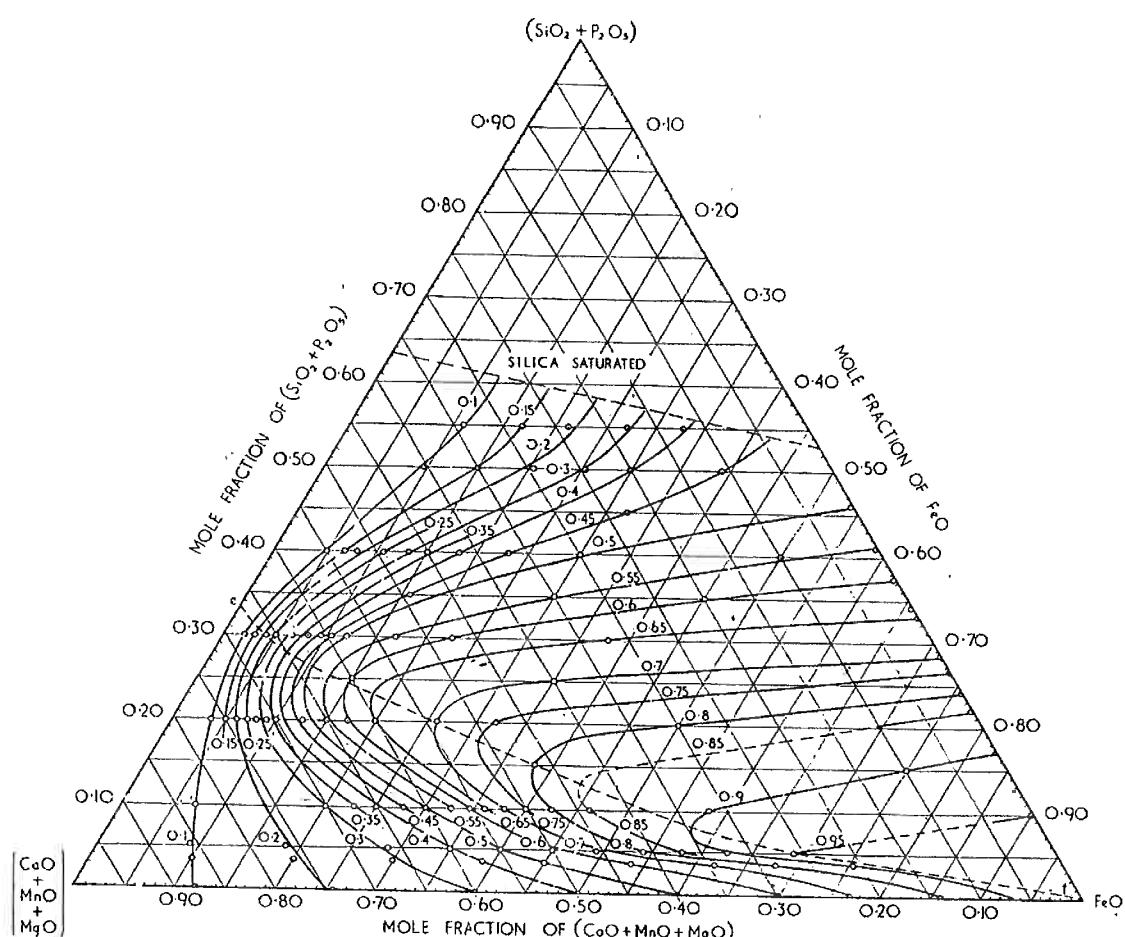


Figura 25: Diagrama de linhas de isoatividade

A hipótese para tal fenômeno que foi testada no projeto de iniciação foi a ausência de equilíbrio termodinâmico da escória nas condições de aciaria. Conseqüentemente, pretendia-se realizar medições em um sistema equilibrado para verificar se ainda assim não seria possível utilizar diretamente a equação de Nernst.

Tais medições foram realizadas através de montagens similares ao esquema apresentado na Figura 26, no qual uma mistura de óxidos com potencial de oxigênio estimado através de dados da literatura e da termodinâmica computacional era fundida em um cadiinho. Nessa mistura a célula galvânica construída a partir dos sensores comerciais era imersa e suas leituras registradas através de voltímetros.

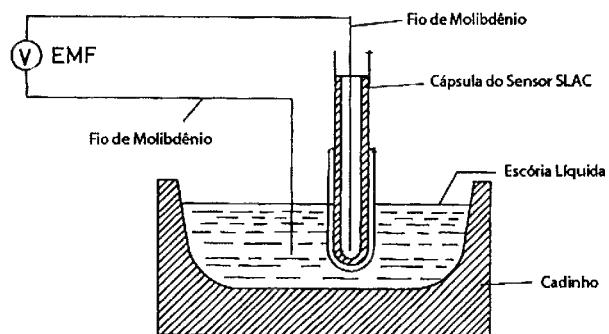


Figura 26: Esquema da montagem experimental.

Diversos ensaios com montagens e misturas de óxidos diferentes foram testados na tentativa de se conseguir um sistema estável para a realização das medições. Os melhores resultados foram obtidos em uma montagem que possuía um cadinho de ferro com baixíssimos teores de oxigênio e uma mistura de óxidos constituída de 40% em massa de óxido de ferro (FeO)⁴ e 60% de sílica (SiO_2). O sistema como um todo estava sob atmosfera de argônio e um forno de indução foi utilizado como fonte de calor. A temperatura do ensaio foi de aproximadamente 1300°C e para a obtenção do equilíbrio termodinâmico o sistema foi mantido nessa condição por pelo menos 30 minutos.

De acordo com os programas de termodinâmica computacional FactSage e Thermocalc, para essa composição e temperatura a atividade do FeO seria igual a 0,32. Através de cálculos termodinâmicos, como os já realizados nesse trabalho, pode-se calcular que a pressão de oxigênio da escória é da ordem de 10^{-6} atm, o que leva à conclusão que o eletrólito encontrava-se no domínio de condutividade exclusivamente iônica, como pode ser observado no diagrama da Figura 23.

Entretanto, ao mergulhar o sensor na mistura fundida, observou-se que as leituras dessa célula apresentavam medidas estáveis por intervalos de tempo muito curtos, da ordem de segundos, e depois entravam em deriva, como pode ser observado na

⁴ A mistura alimentada inicialmente no cadinho era constituída por sílica, hematita e ferro, todos em pó e em proporções estequiométricas para que, na temperatura do ensaio e sob atmosfera inerte, o sistema atingisse a composição de equilíbrio descrita no texto.

Figura 27. Nessa figura a linha verde representa a força eletromotriz da célula e a linha vermelha representa a temperatura. Em todas as medidas realizadas no sistema o sinal da força eletromotriz apresentou o mesmo tipo de comportamento aqui descrito.

A conclusão obtida no projeto de iniciação científica foi de que, provavelmente, o fenômeno observado nas medições era proveniente da ocorrência de diversas reações na interface do eletrólito com a mistura de óxidos, impedindo a manutenção de uma diferença de potencial de oxigênio constante entre os dois eletrodos da célula eletroquímica.

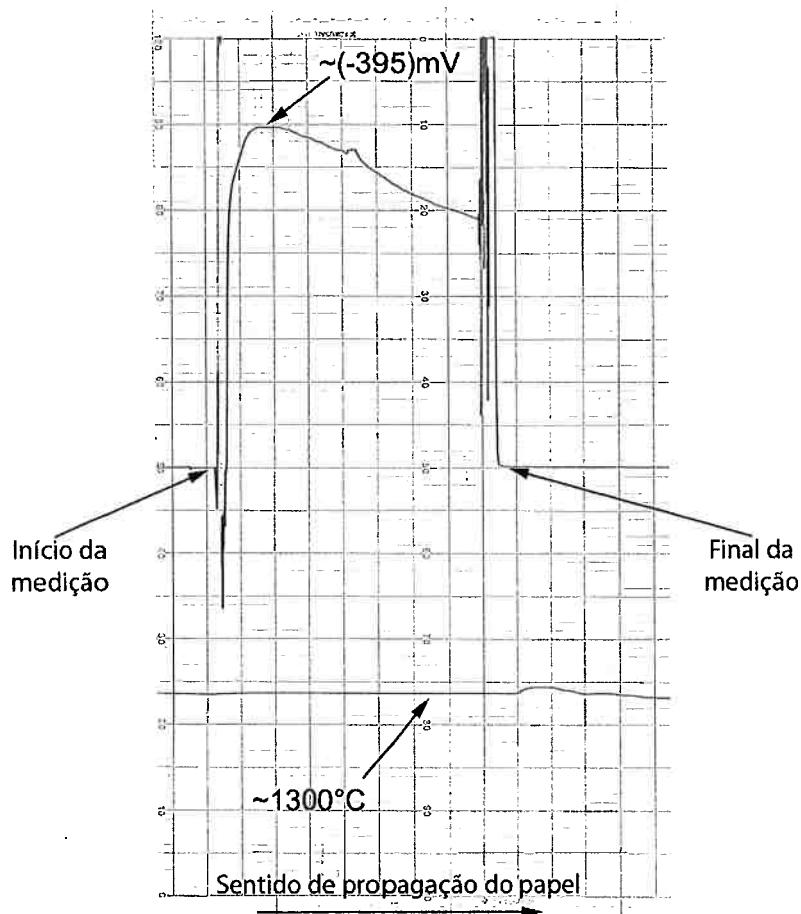


Figura 27: Registro da temperatura e da força eletromotriz da célula durante o ensaio.

O estudo realizado neste trabalho de formatura confirma as conclusões do trabalho de iniciação científica, pois as reações químicas citadas podem gerar condições

para a existência de diversos mecanismos de condução no eletrólito, impedindo a estabilização da diferença de potencial.

Essas conclusões vêm ao encontro da maneira na qual os sensores de oxigênio em escórias são utilizados industrialmente. Nesses sensores a relação entre a força eletromotriz e o potencial de oxigênio do meio no qual ele foi imerso é dada através de uma regressão linear feita a partir de dados de força eletromotriz e composição química da escória realizados em cada usina e não através da equação de Nernst.

Em outras palavras, pode-se concluir que o potencial de oxigênio das escórias é proporcional à força eletromotriz lida pelo sensor, mas não existem condições de serem estabelecidas relações teóricas entre essas duas grandezas da maneira que ocorre nos metais líquidos.

6. Conclusões

Do exposto ao longo do trabalho foi possível retirar algumas conclusões:

1. O transporte eletrônico, mesmo em pequena quantidade, diminui o valor da força eletromotriz das células galvânicas utilizadas na medição do potencial de oxigênio do aço em usinas siderúrgicas, introduzindo imprecisões nas medições realizadas. A diminuição da diferença de potencial registrada pelo sensor implica no cálculo de uma pressão de oxigênio menor do que a real.
2. Como consequência, conclui-se também que é de fundamental importância o bom conhecimento dos limites de pressão parcial de oxigênio nos quais o eletrólito sólido utilizado no sensor se comporta como um condutor puramente iônico, principalmente do seu limite inferior. Além disso, é importante também uma avaliação prévia da pressão parcial de oxigênio do meio no qual o sensor será imerso, para se garantir leituras corretas.
3. Poucos dados foram encontrados na literatura a respeito dos limites da região de transporte exclusivamente iônico em termos de pressão de oxigênio para os eletrólitos utilizados em sensores de oxigênio comerciais, indicando amplo campo para desenvolvimento e pesquisa nesta área.
4. Não é possível estabelecer uma correlação teórica entre a força eletromotriz dos sensores eletroquímicos de eletrólito sólido à base de zircônia e a atividade de FeO de soluções de óxidos fundidos mesmo em condições favoráveis à predominância do transporte iônico no eletrólito.

7. Bibliografia

1. ALVES JÚNIOR, O. *Contribuição ao estudo de células eletroquímicas com eletrólito sólido para a determinação de potencial de oxigênio em escórias complexas de aciaria*. São Paulo : Dissertação de Mestrado, 2003.
2. STUBBLES, J. R. "The New North American Steel Industry". *I&SM*. Dezembro. 1995.
3. NAGATA, K. e GOTO, K. S. "New Application of Oxigen Sensors to Ironmaking and Steelmaking in Japan". *Transactions ISIJ*. 1985, Vol. 25.
4. MOSELEY, P. T. e TOFIELD, B. C. "Solid State Gas Sensors". [ed.] P. T. Moseley e B. C. Tofield. s.l. : Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1987.
5. ETSELL, T. H. e FLENGAS, S. N. "The Electrical Properties of Solid Electrolytes". *Chemical Reviews*. 1970, Vol. 70.
6. TURKDOGAN, E. T. e FRUEHAN, R.J. "Review of Oxygen Sensors for Use in Steelmaking and of Deoxidation Equilibria". *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1972, Vol. 11, pp. 371-382.
7. STEELE, B. C. H. e ALCOCK, C. B. "Factors Influencing the Performance of Solid Oxide Electrolytes in High-Temperature Thermodinamic Measurements". *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. July 1965, Vol. 233.
8. CHIANG, Y., BIRNIE, D. P. e KINGERY, W. D. "Physical Ceramics". s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 1997.
9. ADLER, R. B., SMITH, A. C. e LONGUINI, R. L. "Introduction to Semiconductor Physics". s.l. : Wiley & Sons, 1964.
10. GOTO, K. S. "Solid State Eletrochemistry and its Applications to Sensors and Electronic Devices". s.l. : Elsevier, 1988.

11. CALLISTER, W. D. "Materials Science and Engineering, an Introduction". 6^a edição. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2003.
12. KITTEL, C. "Introduction to Solid State Physics". s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 1976.
13. SUBBARAO, E. C. Zirconia - an Overview p. 1- 23 em *Advances in Ceramics - Science and Technoloogy of Zirconia*. [ed.] A. H. Heuer e L. W. Hobbs. Ohio : The American Ceramic Society, 1981.
14. NAGATANI, A., INOUE, R. e SUITO, H. "Determinatioin of Electronic Conductivity Limits of Mullite and ZrO₂-9%MgO Solid Electrolytes". *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992, Vol. 22, pp. 859-864.
15. SCHMALZRIED, H. "Über Zircondioxid als Elektrolyte für Elektrochimische Ubtersuchungen bei Höheren Temperaturen". *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1962, Vol. 66, pp. 572-576.
16. FABRIS, S., PAXTON, A. T. e FINNIS, M. W. "A Stabilization Mechanism of Zirconia Based on Oxygen Vacancies Only". *Acta Materialia*. 2002, Vol. 50.
17. KIUKKOLA, K. e WAGNER, C. "Galvanic Cells for the Determination of Standard Molar Free Energy of Formation of Metal Halides, Oxides, and Sulfides at elevated Temperatures". *Journal of the Electrochemical Society*. Maio. 1957, Vol. 104.
18. Wagner, C. *Z. Phyz. Chem.* Vol. B21:25.
19. PATTERSON, J. W. "The Physics of Electronic Ceramics". [ed.] L. L. Hench e D. B. Dove. New York : s.n., 1971.
20. PATTERSON, J. W. "Conduction Domains for Solid Electrolytes". *Electrochemical Science*. Julho. 1971, Vol. 118.

21. SIGWORTH, G. K. e ELLIOT, J. F. "The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys". s.l. : Metal Science, 1974. p. 298. 8.
22. RAO, A. V. R. e TARE, V. B. "Electronic Conduction in Calcia-Stabilized Zirconia Between 1000-1400°C". *Scripta Metallurgica*. 1972, Vol. 6, pp. 141-148.
23. RAMANARAYANAN, T. A. e WORREL, W.L. "Limitations in the Use of Solid State Electrochemical Cells for High-Temperature Equilibrium Measurements". *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1974, Vol. 13, pp. 325-334.