

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais (PMT)**

TRABALHO DE FORMATURA 1999

**ELETRÓLITOS SÓLIDOS
CERÂMICOS CONDUTORES
PROTÔNICOS**

Autor: Fabrício Spalutto Fontes

**Orientador: Professor Dr. Douglas Gouvêa
PMT**

**Co orientador: Dr. Reginaldo Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, pela orientação, pelos ensinamentos e pela confiança;

Ao Professor Dr. Douglas Gouvêa;

A todos do Departamento de Materiais do IPEN, Divisão de Materiais Cerâmicos (MMC), em especial Dra. Eliana Muccillo, Fábio Fonseca, Yone V. França, Daniel Florio, Newton Saito, Daniela Ávila, Donis Perini, Sandra Tadokoro e Renata Rocha.

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica para este trabalho, à FAPESP, ao CNEN e ao PRONEX.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	4
APLICAÇÕES	4
ELETRÓLITOS SÓLIDOS CONDUTORES PROTÔNICOS	4
TÉCNICA DOS CITRATOS	10
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	12
OBJETIVOS	15
EXPERIMENTAL	16
PREPARAÇÃO DAS RESINAS PELO MÉTODO DOS CITRATOS	16
ANÁLISES TÉRMICAS	17
CALCINAÇÃO	17
CONFORMAÇÃO	18
SINTERIZAÇÃO	19
DIFRAÇÃO DE RAIOS X	19
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	19
RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
ANÁLISES TÉRMICAS	20
DIFRAÇÃO DE RAIOS X	21
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	25
CONCLUSÕES	33
APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: MISTURA DE ÁCIDO CÍTRICO, ETILENOGLICOL E SOLUÇÕES DE NITRATOS.	11
FIGURA 2: FORMAÇÃO DE QUELATOS, ÁGUA E LIBERAÇÃO DE NO_2	11
FIGURA 3: REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM A LIBERAÇÃO DE ÁGUA.	12
FIGURA 4: REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO, ELIMINAÇÃO DO ETILENO GLICOL EM EXCESSO.	12
FIGURA 5: ASSOCIAÇÃO EM SÉRIE DE TRÊS CIRCUITOS RC REPRESENTANDO AS CONTRIBUIÇÕES PARA A IMPEDÂNCIA DO GRÃO, DO CONTORNO DE GRÃO E DO ELETRODO.	13
FIGURA 6: DIAGRAMA DE IMPEDÂNCIA PARA O CIRCUITO REPRESENTADO NA FIGURA ANTERIOR.	14
FIGURA 7: FLUXOGRAMA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PÓS.	18
FIGURA 8: ANÁLISE TERMO GRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL DA RESINA DO $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_8$. ..	20
FIGURA 9: CURVA DERIVADA DA PERDA DE MASSA DA RESINA DO $\text{BaCe}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_8$	21
FIGURA 10: ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO COMPOSTO $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_8$	22
FIGURA 11: ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO COMPOSTO $\text{BaCe}_{0,7}\text{Gd}_{0,3}\text{O}_8$	22
FIGURA 12: : PARÂMETROS DE REDE PARA O $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_8$, COM $x = 0/0,1/0,2/0,3$ (FRAÇÃO DE Gd), 25	
FIGURA 13: DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA DE CERÂMICAS DE BaCeO_3 A DIFERENTES TEMPERATURAS . 27	
FIGURA 14: DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA DE CERÂMICAS DE $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_8$ A DIFERENTES TEMPERATURAS.	28
FIGURA 15: DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA DE CERÂMICAS DE $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_8$ A DIFERENTES TEMPERATURAS.	29
FIGURA 16: DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA DE CERÂMICAS DE $\text{BaCe}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{O}_8$ A DIFERENTES TEMPERATURAS.	30
FIGURA 17: DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA A 91°C PARA $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_8$; $x = 0/0,1/0,2/0,3$	31
FIGURA 18: DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA A 175°C PARA $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_8$; $x = 0/0,1/0,2/0,3$	32
FIGURA 19: DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA A 230°C PARA $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_8$; $x = 0/0,1/0,2/0,3$	32

INTRODUÇÃO

Aplicações

Os materiais cerâmicos avançados são assim denominados pela alta tecnologia associada ao seu processamento, e destacam-se pela imensa variedade de aplicações específicas possíveis. No campo das aplicações elétricas, os materiais cerâmicos são utilizados pelas suas propriedades de varistores, supercondutores, eletrólitos sólidos, dentre outras. Os eletrólitos sólidos apresentam comportamento eletroquímico característico, que permite sua aplicação por exemplo em sensores de espécies químicas e em células de energia.

Nos eletrólitos sólidos o transporte de carga é feito por difusão iônica, o que envolve gradientes de concentração e reações químicas e eletroquímicas nas interfaces do material. Por esta propriedade, é possível relacionar uma força eletromotriz entre dois pólos do material a uma diferença de concentração de determinada espécie química, constituindo-se um sensor químico. Também é possível, com a imposição de um gradiente de concentração, gerar uma força eletromotriz com potencial de aproveitamento, constituindo-se uma célula de energia, ou SOFC (*solid oxide fuel cell*).

O interesse no estudo dos óxidos baseados no cerato de bário deve-se à sua característica de condutor protônico [1], com potencial de aplicação tanto em sensores de hidrogênio e umidade [2] quanto em células de energia [3, 4].

Eletrólitos sólidos condutores protônicos

A existência de defeitos puntiformes nas cerâmicas têm uma complicação extra em relação aos metais: a neutralidade elétrica dentro da estrutura do material deve ser

mantida. Isso pode ser representado para um monóxido metálico MO, usando a chamada *Notação de Kröger-Vink* [5, 6], pela equação:

$$\text{Zero} = V_M^{\bullet} + V_O^{**}$$

Zero representa o reticulado perfeito, com todos os átomos em sua posição regular e carga elétrica nula. $V_M^{\bullet}$ representa uma vacância do cátion (metal M) com “carga” negativa dupla ($\bullet$). O subscrito O representa o oxigênio, e o índice $**$ representa dupla “carga” positiva. A palavra carga está entre aspas porque uma vacância não tem exatamente cargas elétricas (que seriam representadas por $2+$, $1-$, etc.) uma vez que vacâncias são vazios. O que existe realmente são posições do reticulado em que falta um átomo, e então há um excesso de cargas dos átomos vizinhos que deveriam ser neutralizadas pelo átomo ausente. Para cada vacância catiônica criada, deve ser criada também uma vacância aniônica, de forma que as somas das cargas seja zero. Esta configuração é chamada *defeito de Schottky*.

Um cátion (ou ânion) intersticial também determina uma vacância catiônica (aniônica), configuração conhecida como *defeito de Frenkel*:

$$M_M^x = V_M^{\bullet} + M_i^{**}$$

Símbolos:

M_M^x : átomo metálico em posição regular na rede cristalina, com carga neutra (x).

M_i^{**} : cátion intersticial com excesso de duas cargas positivas (**).

$$O_O^x = V_O^{**} + O_i^{\bullet}$$

Símbolos:

O_o^x : átomo de oxigênio em posição regular na rede cristalina, com carga neutra (x).

$O_i^{''}$: ânion intersticial com excesso de duas cargas negativas (").

A difusão em materiais cerâmicos ocorre principalmente pela troca de posição de átomos com vacâncias e intersticiais, e não há evidências experimentais consistentes de difusão pelo mecanismo de troca de posição de um átomo com outro. O mecanismo envolvendo intersticiais pode ser basicamente de dois tipos: o átomo intersticial pode mover-se simplesmente de um interstício para outro vizinho e pode mover-se para uma posição regular no reticulado deslocando o átomo original para um interstício adjacente. Essas movimentações devem satisfazer a neutralidade elétrica, como descrito pelas reações envolvendo defeitos puntiformes vistas no item anterior.

A difusão nesses materiais obedece às leis gerais da difusão, que são modeladas pelas conhecidas Leis de Fick.

$$J_i = -D_i \partial C_i / \partial x$$

Primeira Lei de Fick:

J_i : fluxo de difusão da espécie i

D_i : coeficiente de difusão da espécie i

$\partial C_i / \partial x$: gradiente de concentração da espécie i

O coeficiente de difusão pode ser medido, uma vez que é possível medir diferenças de concentração e fluxos, para uma grande variedade de condições. A termodinâmica dos mecanismos de difusão que interferem no coeficiente envolve muitos fatores como: campos elétricos e magnéticos, reações químicas e gradientes. A diminuição desses gradientes, tanto de temperatura quanto de cargas e de

concentração, são energeticamente favoráveis, isto é, ocorrem no sentido de diminuição da energia livre. Para formular o coeficiente de difusão teoricamente, é construído um modelo de movimento atômico aleatório:

$$D^* = 1/6 f \Gamma r^2$$

f é o fator de correção para situações em que o movimento não é perfeitamente aleatório (na maior parte dos casos ele não é), é menor que um e depende do mecanismo de difusão e da estrutura cristalina. Γ é a frequência de salto do átomo para uma posição adjacente, e r é a distância do salto.

A mobilidade atômica é dificultada por uma barreira energética potencial que é a posição intermediária do percurso do átomo. Nessa posição, o átomo está entre outros átomos com a carga igual à sua, havendo uma forte repulsão entre eles. A energia necessária para vencer tal barreira é a energia de ativação térmica, por isso a difusão é considerada um processo termicamente ativado:

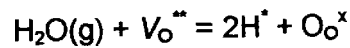
$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T)$$

Essa é a equação de Arrhenius para o coeficiente de difusão, Q é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzmann.

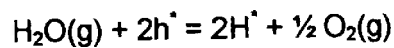
A estequiometria de um material cerâmico não é necessariamente mantida para que haja a neutralidade elétrica. Sólidos com cátions substitucionais que tenham valência maior que o cátion original determinam a existência de vacâncias catiônicas para acertar as cargas.

Os ceratos de metais alcalinos terrosos, dopados com óxidos de ítrio, gadolínio, neodímio, dentre outros, são óxidos não estequiométricos, onde o balanço de cargas existe devido a uma fração de vacâncias de oxigênio. Átomos de gadolínio, por exemplo, de valência 3+, ocupam posições de átomos de cério, de valência 4+, e tal

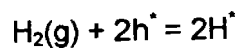
diferença de carga é compensada principalmente por vacâncias de oxigênio, mas também por buracos de elétrons e prótons. Tais materiais são conhecidos por apresentarem condutividade protônica em presença de vapor d'água, em temperaturas elevadas. Os prótons presentes na cerâmica são provenientes da interação de moléculas de água com vacâncias de oxigênio, gerando dois prótons intersticiais (H^+) e um oxigênio em posição regular na rede cristalina por molécula de água:



Pode haver também a reação da molécula de água com dois buracos eletrônicos (representados por $h^\bullet$), gerando dois prótons e oxigênio gasoso:



No caso da molécula de hidrogênio gasoso, a interação dá-se com buracos eletrônicos gerando prótons:



Devido a essa propriedade, tais compostos interagem com gases H_2 e vapor d'água da atmosfera em que estão imersos. A diferença de concentração desses gases em cada face do material determina uma força eletromotriz, e a equação de Nernst-Einstein relaciona essa força com as pressões parciais dos gases em contato com a cerâmica.

$$E = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{II}}{P_I}\right)$$

Onde:

R = constante dos gases (8,314 J/mol.K),

F = constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/mol),

T = temperatura absoluta (K),

P_I e P_{II} = pressões parciais dos gases nos dois meios.

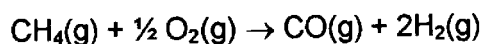
Eletrólitos sólidos desse tipo podem ser usados como sensores químicos, medindo a concentração dos gases pela força eletromotriz gerada. Mantendo-se a pressão parcial de hidrogênio constante em um dos eletrodos (referência) a pressão parcial no outro eletrodo pode ser determinada pela força eletromotriz (E), conhecendo-se os outros fatores. No caso de um sensor de umidade, a reação que acontece no eletrodo com maior pressão de vapor (interface meio/eletrólito) é:



No eletrodo com menor pressão de vapor ocorre a reação inversa.

Em um sensor de hidrogênio ocorre a reação de quebra da molécula do gás, gerando prótons e elétrons, no eletrodo de maior pressão de vapor. No outro eletrodo, pode ocorrer tanto a reação inversa quanto a reação com o oxigênio, dependendo da concentração deste, formando-se uma molécula de água.

Os condutores protônicos podem também funcionar como células de energia, onde um fluxo de hidrogênio ou mesmo metano gera uma força eletromotriz, segundo a mesma relação. A oxidação parcial do metano pode gerar ao mesmo tempo energia elétrica e energia química, na forma dos gases monóxido de carbono e hidrogênio.



Os óxidos condutores protônicos baseados no SrCeO_3 , com a substituição parcial do Ce por Yb, Sc ou Y, têm sido bastante estudados, no entanto alguns óxidos baseados no BaCeO_3 mostram-se com maior condutividade protônica, podendo ser dopados com La, Nd, Yb, Ca, Zr, Y, Gd. As pesquisas desses materiais têm voltado-se para o $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ e $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$, onde α representa a fração de vacâncias de oxigênio, em outras palavras, a não estequiometria do composto, e a letra x representa as frações de átomos dopantes.

Técnica dos citratos

Outro fator importante para as propriedades elétricas desse material cerâmico é a sua homogeneidade, característica que depende principalmente do processo de síntese.. As rotas convencionais de reação no estado sólido, baseadas em mistura, moagem e sinterização, geralmente produzem um material pouco homogêneo e até mesmo com reações incompletas. A obtenção de materiais com boas propriedades depende de tempos suficientes, relativamente longos, de trituração da mistura de pós e de reação [7]. Já as rotas químicas por fase líquida apresentam como vantagens a produção de materiais homogêneos mesmo em formas complexas, além de um fácil controle da estequiometria e processamento a temperaturas relativamente baixas. Dentre as técnicas existentes estão co-precipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, decomposição evaporativa e polimerização em meio orgânico (também conhecida como técnica dos precursores poliméricos).

A polimerização em meio orgânico tem se mostrado das mais promissoras rotas de preparação por fase líquida. Faz parte dessa técnica o método dos citratos, baseado na patente de Pechini [8, 9, 10, 11]. O método consiste em formar quelatos de cátions metálicos em solução, com o citrato proveniente do ácido cítrico. Nesta etapa dá-se também o início da liberação do NO_2 proveniente dos nitratos. As reações estão

representadas nas Figuras 1 e 2. Em meio a uma solução de um poliálcool (etileno glicol), com a elevação da temperatura para aproximadamente 100 °C, ocorre uma reação de esterificação entre os grupos hidróxido do etileno glicol e os grupos carboxílicos do ácido cítrico, e a liberação de moléculas de água. A presença de grupos hidróxido em excesso assegura a formação de compostos (oligômeros) de baixo peso molecular, como ilustrado na Figura 3. Com a elevação da temperatura ocorre a poliesterificação, representada na Figura 4, de forma que os cátions metálicos ficam homogêneamente distribuídos na cadeia orgânica, formando-se uma resina homogênea de viscosidade alta. Em uma etapa de calcinação ocorrem eliminação de matéria orgânica, e oxidação.

A grande vantagem dessa técnica é a obtenção de pós finos de fases cristalinas homogêneas, com calcinação a temperaturas baixas em comparação às rotas de preparação por reação no estado sólido. Através dessa técnica, podem-se produzir compostos com estequiometria complexa, com boa reprodutibilidade.

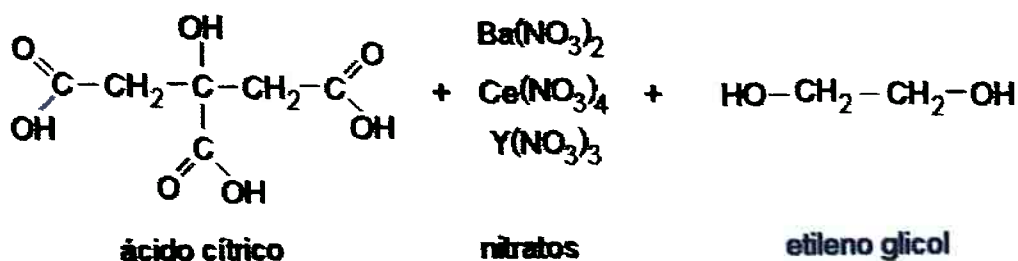


Figura 1: Mistura de ácido cítrico, etilenoglicol e soluções de nitratos.

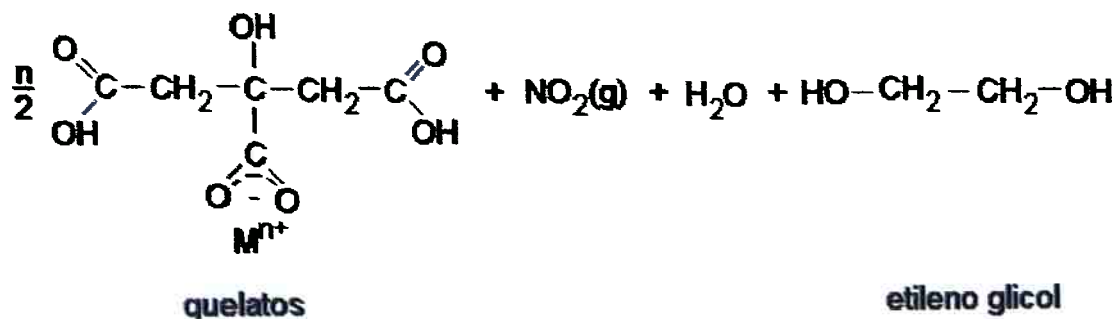


Figura 2: Formação de quelatos, água e liberação de NO₂. Mⁿ⁺ representa os cátions

Ba²⁺, Ce⁴⁺ e Y³⁺ ou Gd³⁺.

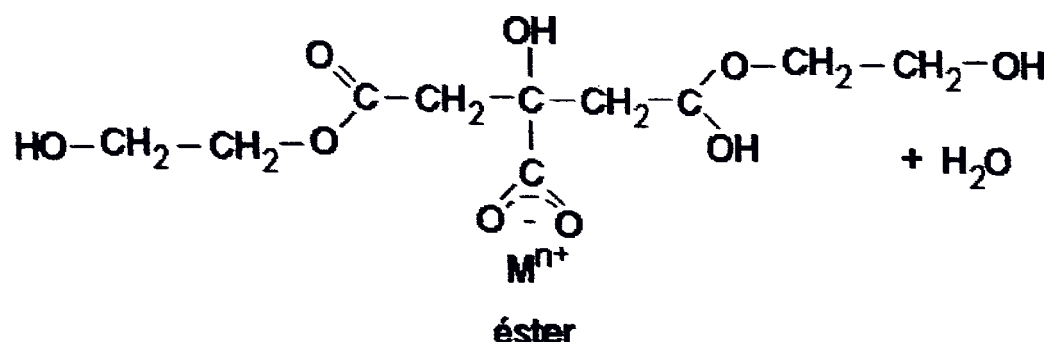


Figura 3: Reação de esterificação com a liberação de água.

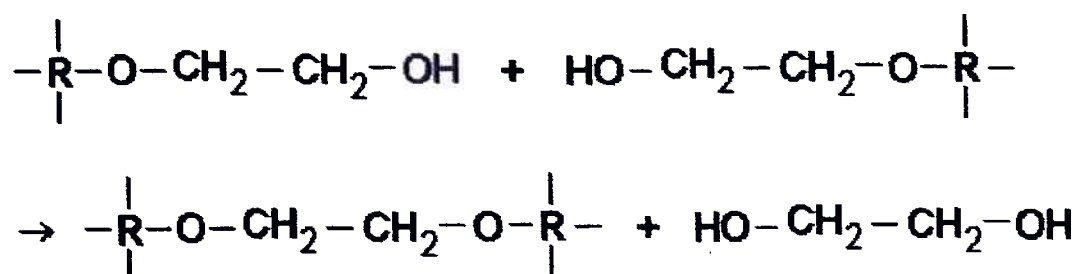


Figura 4: Reação de polimerização, eliminação do etileno glicol em excesso. A letra R representa os radicais provenientes do citrato.

Espectroscopia de impedância

Os eletrólitos sólidos podem ser tratados, com relação às suas propriedades elétricas, como associações em série de circuitos RC (resistor em paralelo com capacitor). A aplicação de corrente alternada a um sistema assim configurado promove o transporte de carga por diferentes mecanismos: difusão iônica no interior dos grãos, difusão iônica no contorno de grão e a condução na interface com o eletrodo. O princípio da técnica de espectroscopia de impedância é variar a frequência de uma tensão alternada aplicada ao material, de forma que separem-se as contribuições para a impedância de cada mecanismo de condução de carga no eletrólito, separação

possível devido às diferentes frequências de ativação de cada mecanismo. Tem-se dessa forma, idealmente, uma associação em série de três circuitos RC, representada na Figura 5. Em um diagrama de impedância complexa, tendo como parâmetro a frequência, tal circuito caracteriza três semicírculos com centros no eixo real, como ilustrado na Figura 6, e a resistência é obtida pela interseção dos mesmos com o eixo. Assim, obtêm-se os valores de resistência ou condutividade ajustando-se semicírculos aos espectros experimentais.

$$Z = Z' + Z'' = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z)$$

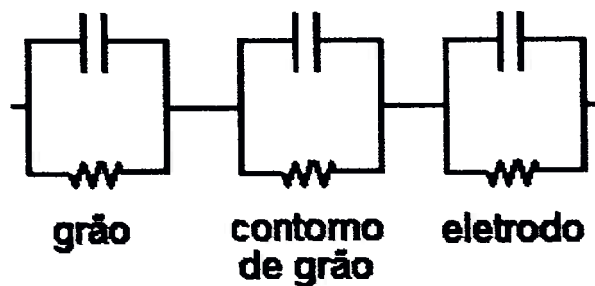


Figura 5: Associação em série de três circuitos RC (capacitor em paralelo com resistor) representando as contribuições para a impedância do grão, do contorno de grão e do eletrodo.

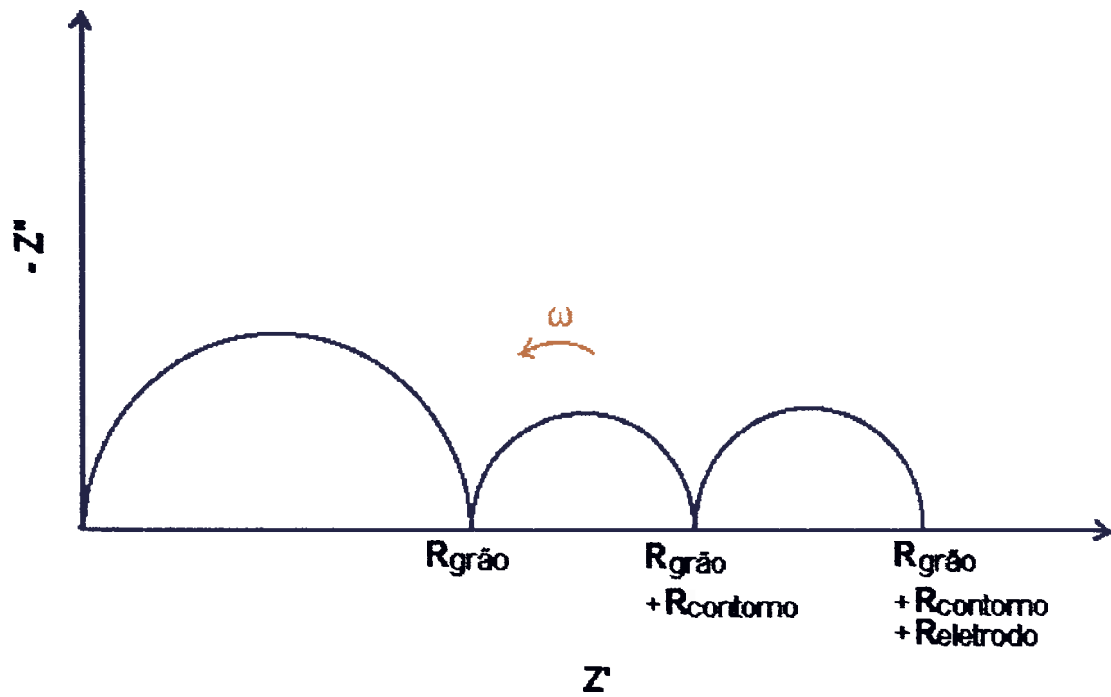


Figura 6: Diagrama de impedância para o circuito representado na figura anterior. A resistência é estimada pela interseção dos semicírculos com o eixo real. A letra ω e a seta representam o sentido de aumento de frequência ($\omega = 2\pi f$).

OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivos o processamento e a caracterização de materiais cerâmicos condutores protônicos, baseados no cerato de bário. Fazem parte do estudo: preparação dos materiais por rota química (técnica dos citratos), análises termogravimétrica e térmica diferencial, caracterização estrutural por difração de raios X e caracterização elétrica por espectroscopia de impedância. O enfoque das análises está na influência da adição e do teor de dopantes ítrio e gadolínio nos ceratos de bário - materiais de composição $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_\delta$ e $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_\delta$, respectivamente, com valores de x iguais a 0 / 0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,4 - e na influência da temperatura no comportamento elétrico dos materiais. A letra δ representa a fração de oxigênio, isto é, $3 - \alpha$ (onde α é a fração de vacâncias de oxigênio).

EXPERIMENTAL

Preparação das resinas pelo método dos citratos

Foram produzidas resinas em quantidade suficiente para 10g de pó cerâmico para cada composição do $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_8$, com x variando de 0 a 0,4. Os compostos com adição de gadolínio, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_8$, foram processados por rota análoga.

Produtos de partida:

- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$;
- Y_2O_3 ou Gd_2O_3 ;
- $\text{Ce}(\text{OH})_4$;

Cada resina foi obtida separadamente com o seguinte procedimento, ilustrado na Figura 7:

- Pesagem das quantidades estequiométricas dos reagentes para cada composição;
- Dissolução dos compostos Y_2O_3 (ou Gd_2O_3) e $\text{Ce}(\text{OH})_4$ em ácido nítrico para obtenção das soluções de nitratos;
- Dissolução do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ em água;
- Adição do ácido cítrico à mistura de nitratos;
- Adição da mistura de ácido cítrico e etilenoglicol;
- Polimerização, formação da resina.

Para produzir o nitrato de cério, tentou-se inicialmente dissolver o óxido de cério (CeO_2) em ácido nítrico e com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que tem a função de reduzir o íon Ce^{4+} para Ce^{3+} , mais estável que o primeiro. Como o óxido de cério mostrou-se difícil de dissolver em ácido nítrico, foi usado o hidróxido de cério, de

dissolução mais fácil. O nitrato de bário e o óxido de ítrio não apresentaram problemas de dissolução.

Com agitação mecânica e temperatura próxima de 100 °C, ocorre a liberação de NO₂, a evaporação de parte do solvente (etileno glicol em excesso), e a própria polimerização, produzindo uma resina viscosa e escura.

Análises térmicas

As resinas foram submetidas a análise termogravimétrica e térmica diferencial em equipamento de análise térmica simultânea Netzsch modelo STA409 com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de ar sintético, para simular as condições em que a calcinação é feita.

Calcinação

A obtenção dos pós cerâmicos a partir das resinas foi feita em duas etapas: uma pré calcinação a 350 °C por 1h e uma calcinação a 600 °C por 1h. Estas calcinações foram feitas em forno resistivo, em cadinhos de alumina ao ar.

O objetivo da pré calcinação é a eliminação de compostos orgânicos residuais mais voláteis, além de água e NO₂, que causam a formação de bolhas e podem espalhar a resina para fora do cadinho. Na calcinação propriamente ocorre a degradação da matéria orgânica, que é completamente eliminada restando o pó cerâmico apenas.

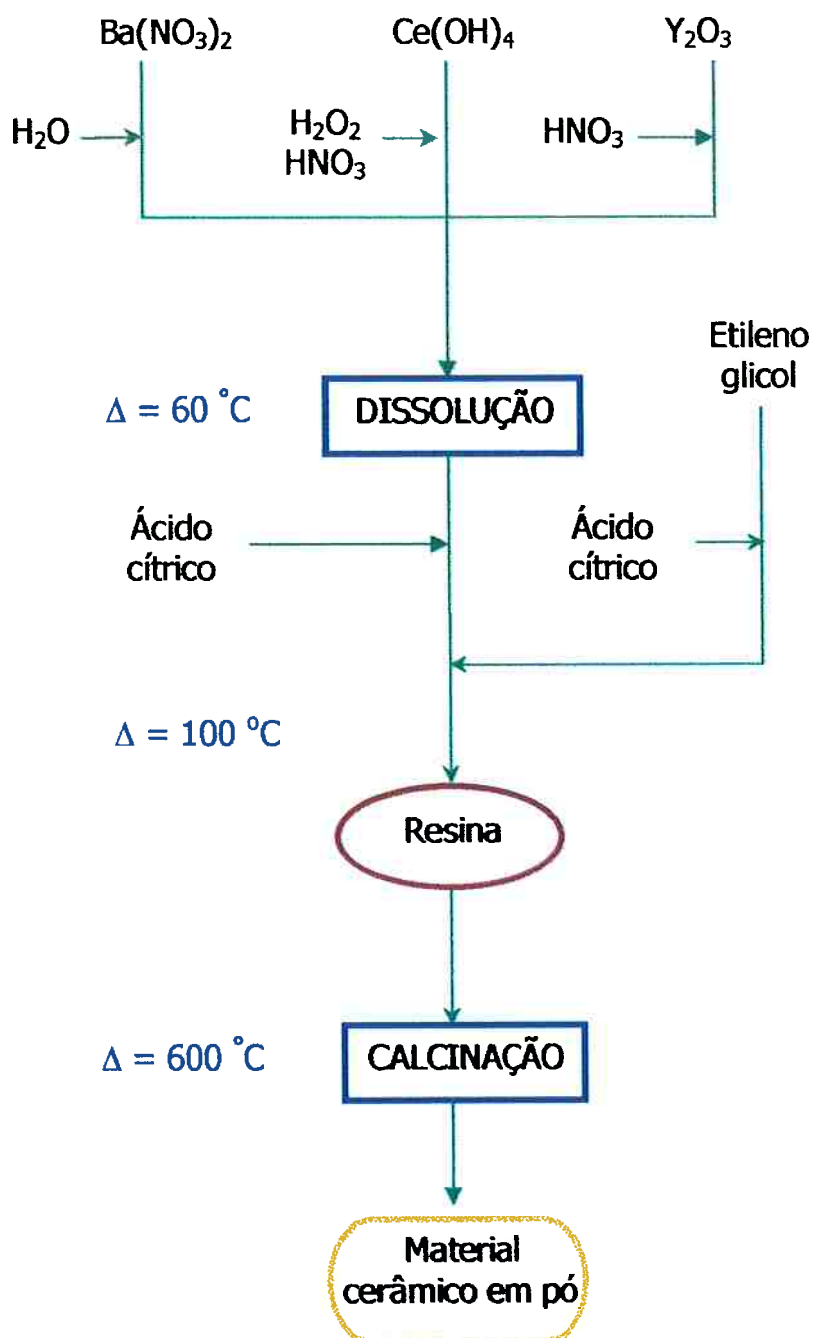


Figura 7: Fluxograma do método de preparação dos pós.

Conformação

Partindo-se dos pós obtidos da etapa de calcinação, foram produzidas pastilhas cilíndricas por compactação uniaxial em matriz de $\phi 10\text{ mm}$, com carga de 780 Kg, embalagem em plástico com seladora a vácuo e compactação isostática a frio, com

pressão de 207 MPa. O propósito da compactação isostática é eliminar uma distribuição heterogênea de densidades ao longo da pastilha proveniente da compactação uniaxial.

Sinterização

As pastilhas foram tratadas termicamente (sinterizadas) em forno resistivo ao ar com o seguinte perfil de temperatura: aquecimento a 10 °C /min até 1500 °C, patamar de 3h a 1500 °C, resfriamento a 15 °C/min até temperatura ambiente. O perfil de temperatura foi escolhido com base no comportamento do material frente à sinterização, que depende tanto da natureza dos pós cerâmicos quanto da própria temperatura [7, 12]. Tempos e temperaturas maiores de sinterização são favoráveis à densificação, à eliminação de defeitos e à homogeneização do material.

Difração de raios X

As amostras sinterizadas foram analisadas por meio de difração de raios X, em difratômetro Bruker AXS D8 Advance. As análises foram feitas na faixa de 20° a 100° (2 θ), com radiação CuK α . Os parâmetros de rede da fase obtida foram calculados, a partir das posições dos picos de difração, com o auxílio de dois programas específicos de ajuste.

Caracterização elétrica

Para medidas elétricas, foram pintados eletrodos de grafite coloidal dissolvidos em álcool isopropílico nas faces paralelas das pastilhas. Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas em câmara porta-amostras de Inconel que comporta três pastilhas, inserida em forno resistivo, em atmosfera ambiente. A temperatura foi medida com termopar do tipo S (Pt–Pt10%Rh). O equipamento utilizado foi o analisador de impedância Hewlett Packard modelo HP4192A, acoplado a controlador HP e operado por meio de software desenvolvido no LIESG, Grenoble, França. As análises foram feitas em temperaturas variando da temperatura ambiente até 230 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises térmicas

As análises termo gravimétrica e térmica diferencial das resinas, no gráfico da Figura 8, mostram que a perda de massa completa-se até 450 °C aproximadamente, associando-se desta forma à degradação da matéria orgânica.

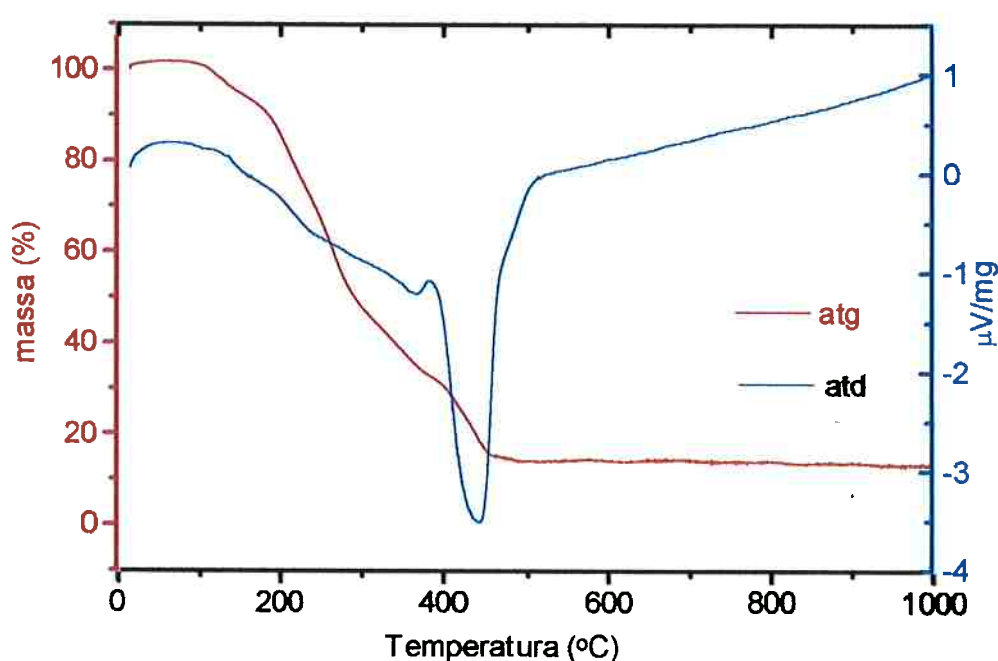


Figura 8: Análise termo gravimétrica e térmica diferencial da resina do $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_8$

A derivada da curva de perda de massa, representada na Figura 9, apresenta picos nas temperaturas 260 °C e 430 °C, que correspondem a etapas de degradação e eliminação de compostos orgânicos.

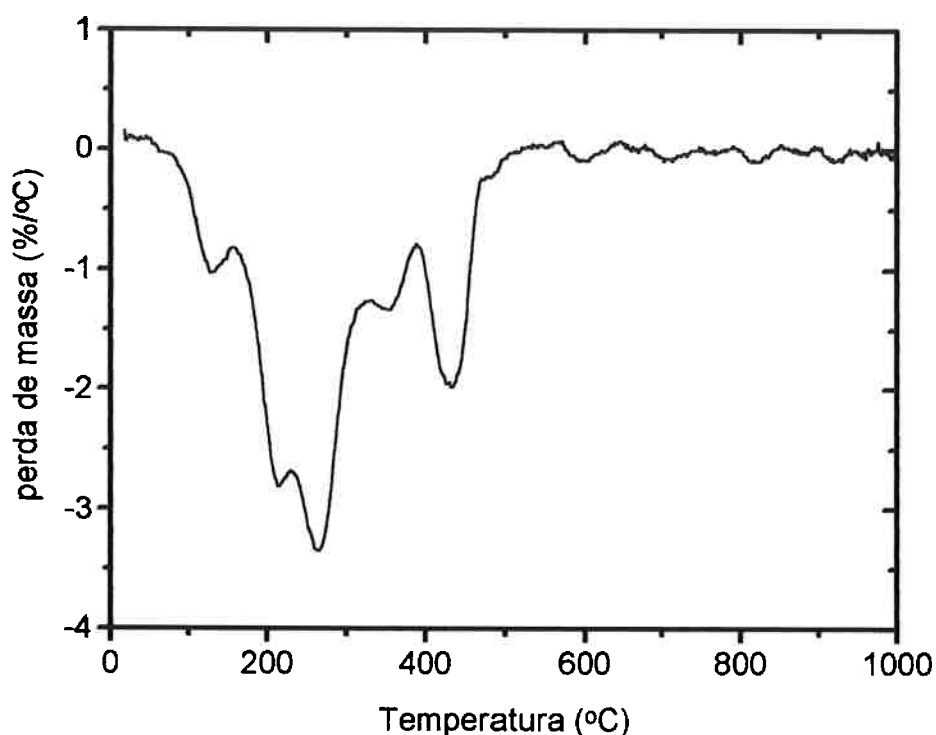


Figura 9: Curva derivada da perda de massa da resina do $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_8$.

Por essas análises observa-se a baixa temperatura necessária para a calcinação, com as reações e a perda de massa ocorrendo a temperaturas até 450 °C aproximadamente.

Difração de raios X

A formação de um material cristalino monofásico foi comprovada pelas análises de raios X para todas as composições estudadas, comparando-se com os picos indexados. As figuras 10 e 11 contêm os espectros de difração para os materiais $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_8$ e $\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_8$. Todas os picos pertencem à estrutura ortorrômbica do composto, tipo perovskita, indexadas pelo cartão JCPDS 22-74 (*Joint Committee for Powder Diffraction Spectroscopy*) do BaCeO_3 sem dopante.

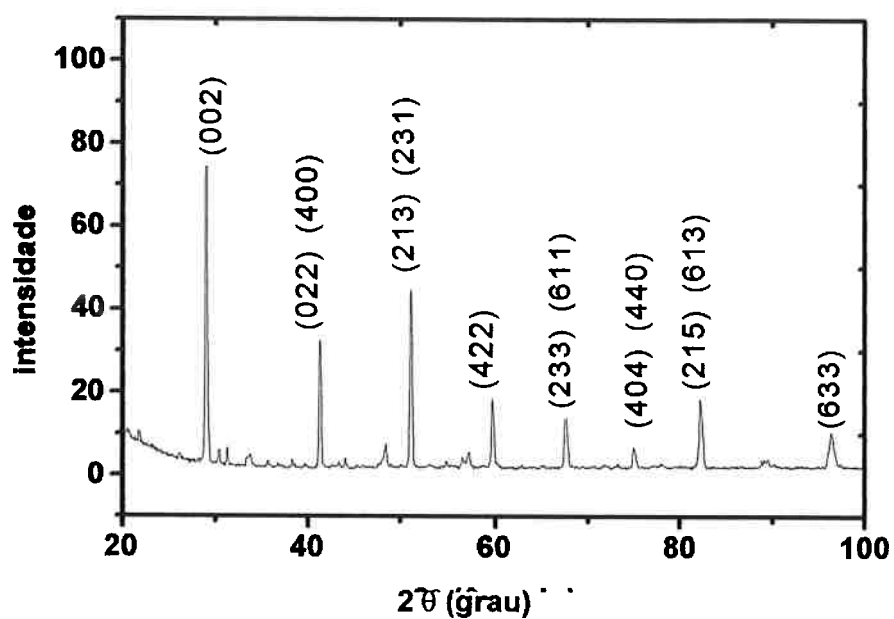


Figura 10: Espectro de difração de raios X do composto BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₆. Os índices referem-se aos planos cristalinos da estrutura ortorrômbica.

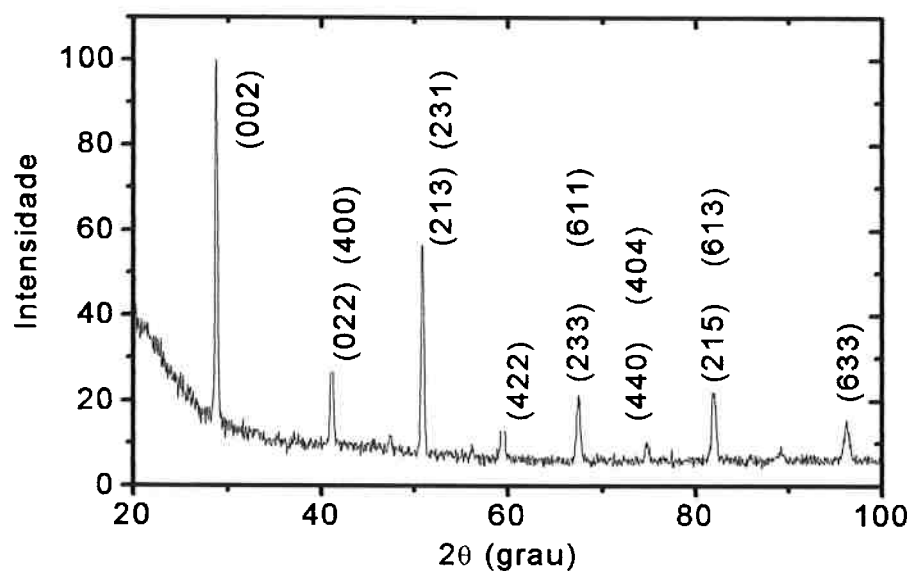


Figura 11: Espectro de difração de raios X do composto BaCe_{0.7}Gd_{0.3}O₆. Os índices referem-se aos planos cristalinos da estrutura ortorrômbica.

Os parâmetros de rede foram calculados a partir dos picos de difração através dos programas de ajuste, e estão mostrados, para o $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_6$, nas tabelas 1 e 2. Pode-se observar que há diferenças nos resultados dos parâmetros, tanto entre os valores calculados pelos diferentes programas quanto entre esses valores e os parâmetros constantes no padrão JCPDS. Inserindo-se como entrada para os programas os valores de ângulos de difração (2θ) e índices dos planos cristalinos (hkl), obtêm-se valores de parâmetros de rede diferentes dos constantes no próprio padrão, indicando o erro dos programas. Isso deve ser considerado para efeito de comparação entre os valores obtidos e os indexados, assim como o maior erro no cálculo dos valores pelo programa 2. Na Figura 12 estão os valores do parâmetro de rede a para as diferentes composições e os respectivos erros, para os dois programas utilizados. Verifica-se que o teor de dopante não apresentou relação direta com os valores de parâmetro de rede, como podia esperar-se considerando uma maior fração de vacâncias nos materiais com maior substituição de Ce por Gd. Isto pode estar relacionado com o fato de que o teor de dopante e diferença de raio iônico entre Ce e Gd não são os únicos fatores com influência no parâmetro de rede. Para esses materiais, em particular, a pequena diferença de raio iônico entre Ce, Gd e Y implica pouca alteração nos parâmetros de rede devido a esse fator.

TABELA 1. Parâmetros de rede do $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_8$, calculados a partir dos picos de difração, pelo programa 1.

Fração de Gd	a	erro a	b	erro b	c	erro c
0	8.77203	0.00615	6.20468	0.00455	6.20734	0.01002
0.1	8.78010	0.01341	6.2327	0.01242	6.20385	0.02208
0.2	8.76090	0.01423	6.20184	0.0125	6.1445	0.02467
0.3	8.78975	0.00481	6.22989	0.00387	6.2244	0.00786
0.4	8.76405	0.01617	6.18974	0.02392	6.18986	0.02635
Calculado a partir do hkl, 2teta do padrão (JCPDS)	8.78806	0.00313	6.21646	0.00299	6.24717	0.00394
Padrão (JCPDS)	8.77900		6.21400		6.23600	

TABELA 2: Parâmetros de rede do $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_8$, calculados a partir dos picos de difração, pelo programa 2.

Fração de Gd	a	erro a	b	erro b	c	erro c
0	8.77215	0.020107	6.204951	0.014223	6.212081	0.014239
0.1	8.779885	0.034212	6.23305	0.024288	6.208935	0.024194
0.2	8.764742	0.036211	6.202593	0.025626	6.14832	0.025401
0.3	8.790968	0.01553	6.230635	0.011007	6.219353	0.010987
0.4	8.761323	0.067069	6.185556	0.047351	6.210805	0.047544
Calculado a partir do hkl, 2teta do padrão (JCPDS)	8.788636	0.010527	6.217867	0.007448	6.245416	0.007481

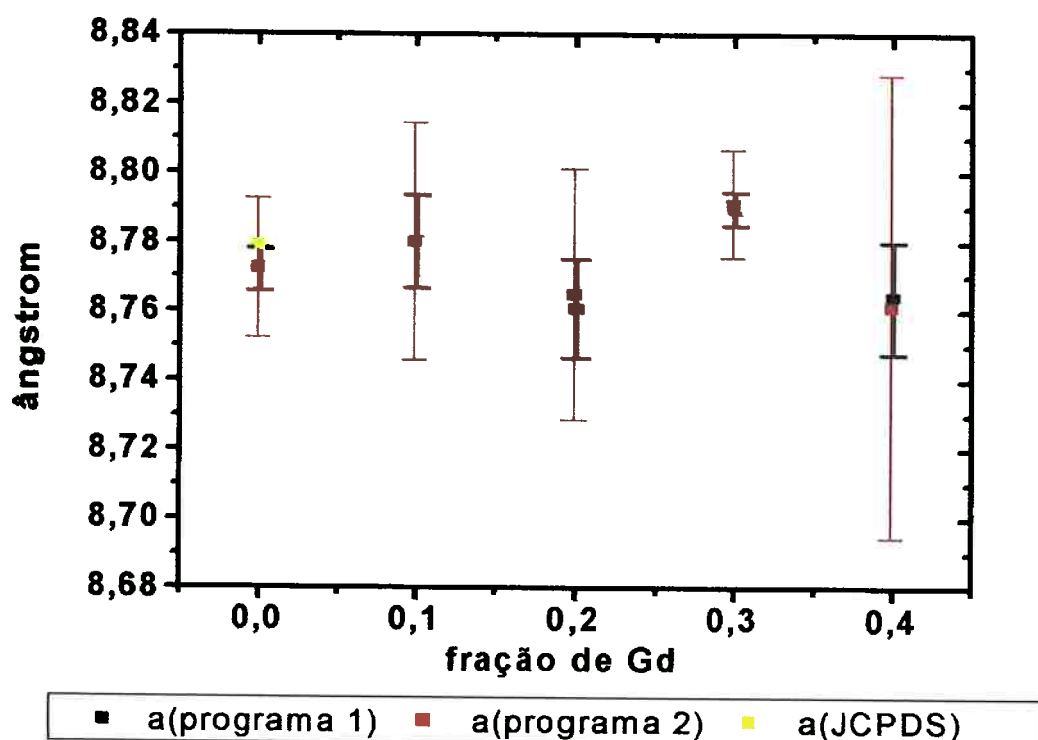


Figura 12: : Parâmetros de rede para o $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_\delta$, com $x = 0/0,1/0,2/0,3$ (fração de Gd), calculados por dois programas de ajuste e comparados com o valor constante da indexação JCPDS 22 – 74.

As pastilhas dos compostos com fração 0,4 de Y e Gd trincaram após a sinterização. Isto deve-se provavelmente a uma maior distorção da estrutura cristalina causada pela maior fração de dopante, e conseqüente maior fração de vacâncias. Tal distorção pode explicar também o maior erro no cálculo dos parâmetros de rede para os compostos com fração 0,4 mol de dopante.

Espectroscopia de impedância

Os resultados da espectroscopia de impedância, em uma análise qualitativa, mostram a diminuição do valor da resistividade com o aumento da temperatura, comportamento verificado para todas as composições estudadas, conforme esperado.

Quanto maior a temperatura, maior a mobilidade dos portadores de carga e, por consequência, maior a condutividade do composto. Nas Figuras 13, 14, 15 e 16 são mostrados os resultados para as amostras com 0/ 0,1/ 0,2/ 0,3 mol de ítrio, respectivamente.

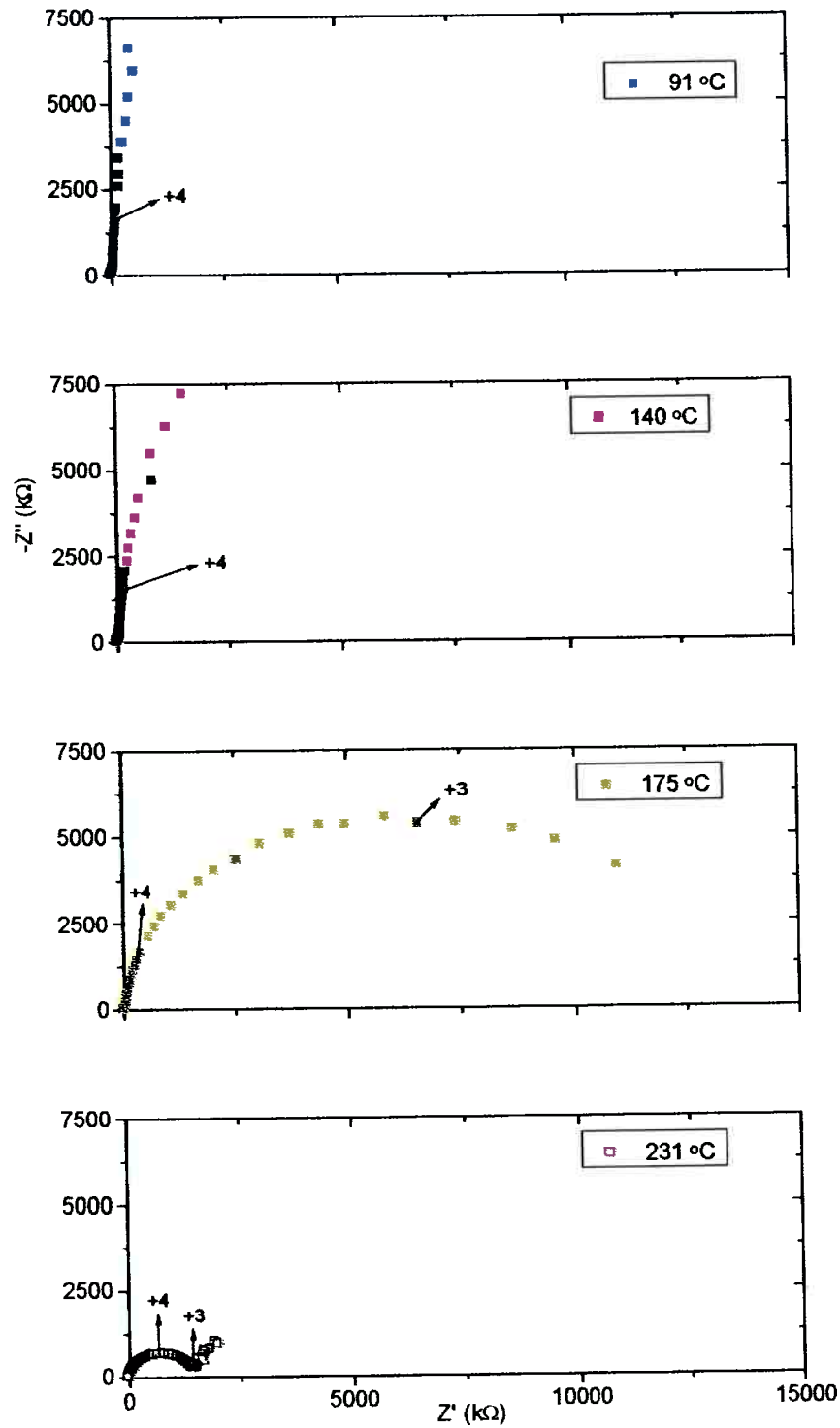


Figura 13: Diagramas de impedância de cerâmicas de BaCeO₃ a diferentes temperaturas; os números representam o logaritmo da frequência.

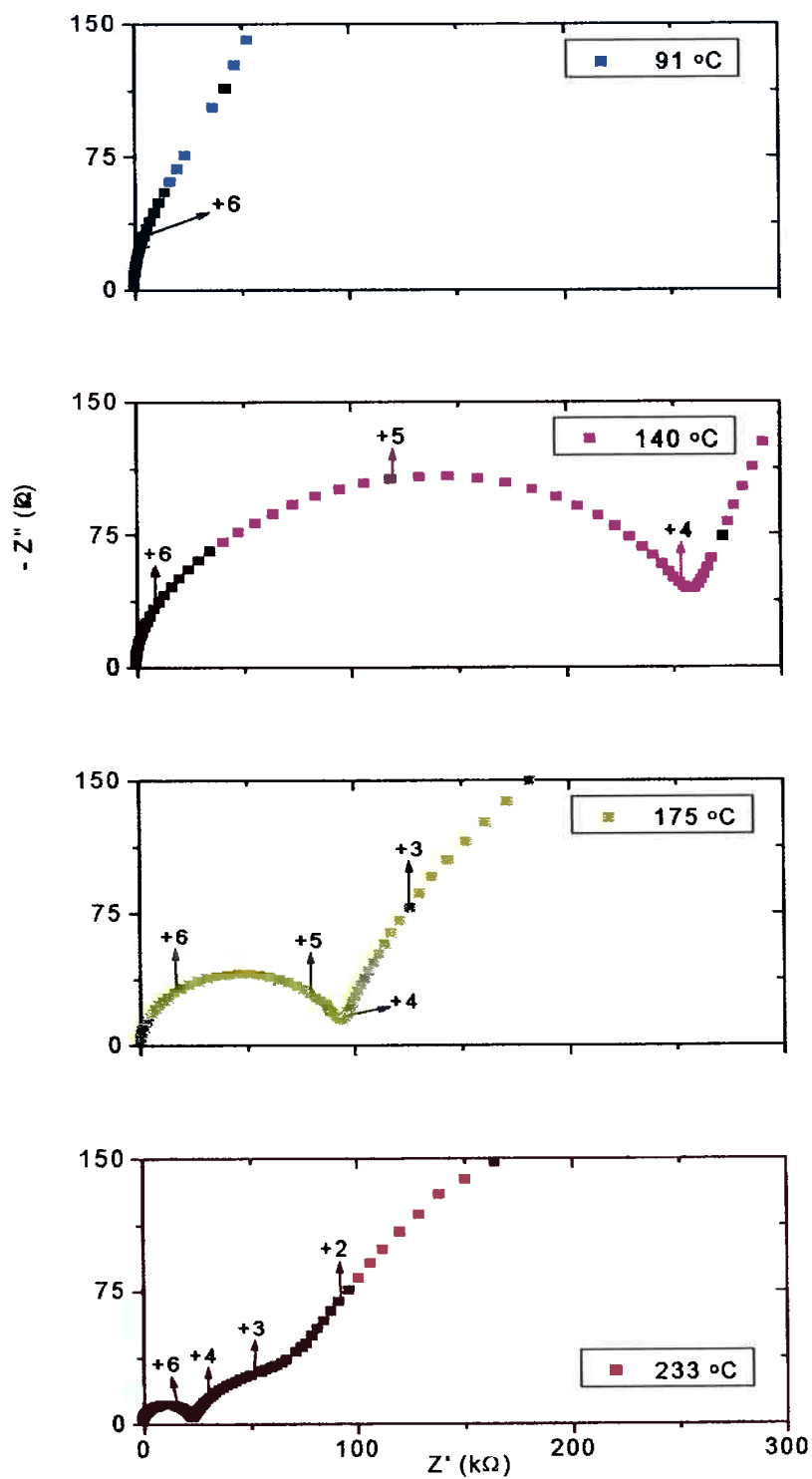


Figura 14: Diagramas de impedância de cerâmicas de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_\delta$ a diferentes temperaturas; os números representam o logaritmo da frequência.

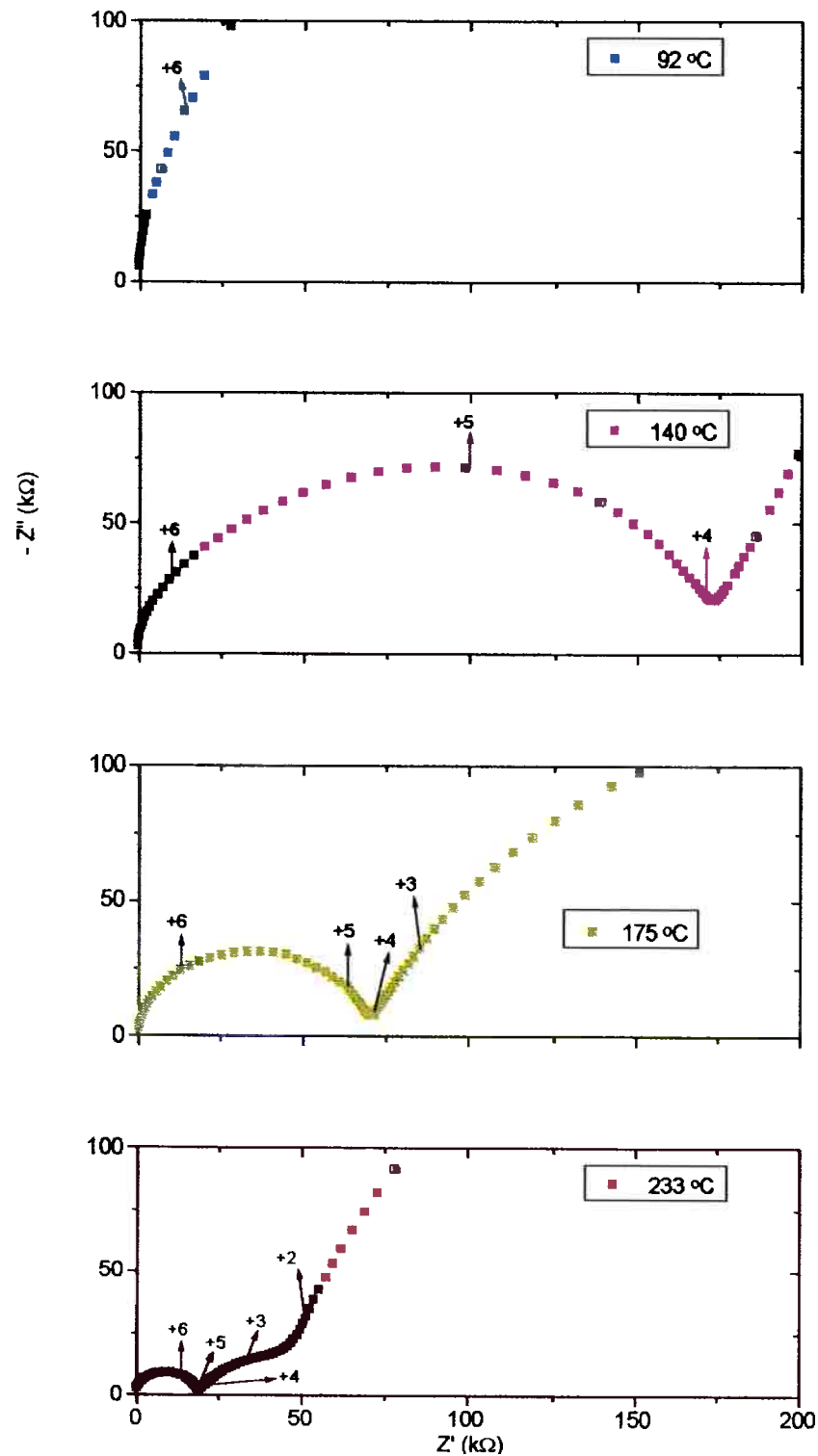


Figura 15: Diagramas de impedância de cerâmicas de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{\delta}$ a diferentes temperaturas; os números representam o logaritmo da frequência.

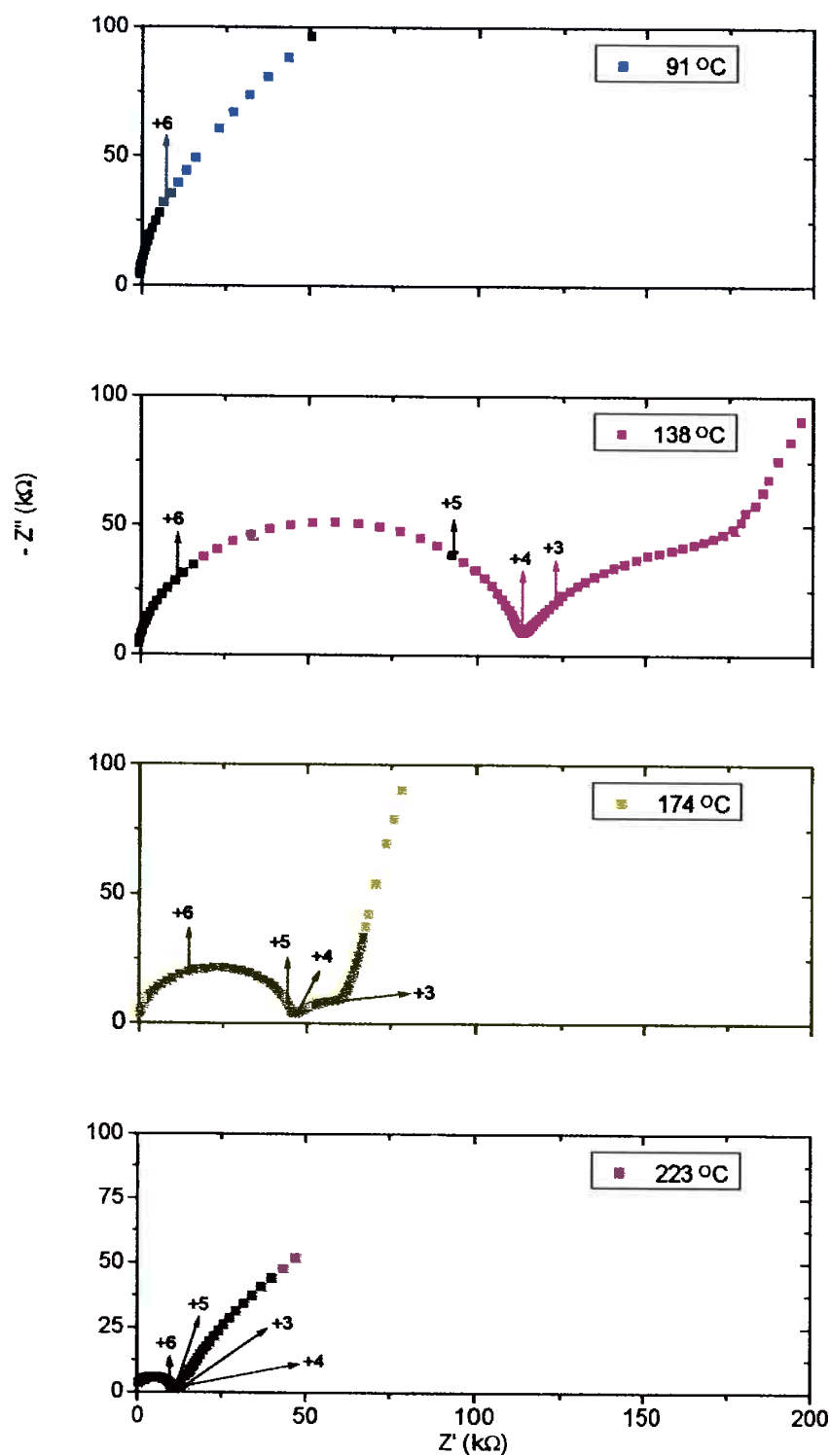


Figura 16: Diagramas de impedância de cerâmicas de $\text{BaCe}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_8$ a diferentes temperaturas; os números representam o logaritmo da frequência.

Nas Figuras 17, 18 e 19 pode-se notar que a fração de dopante tem grande influência no valor da resistividade do cerato de bário, pois a dopagem proporciona a formação de vacâncias de oxigênio, que são responsáveis pela condutividade elétrica nesses óxidos. Com o aumento da fração de ítrio a condutividade aumenta de forma considerável (da ordem de 10^2 Ohm.cm de diferença entre o 0Y e o 03Y, a temperatura próxima de 230°C). Os três materiais com ítrio apresentaram a partir de 200°C uma parte de uma segunda semi-circunferência, indicando a ativação de outro mecanismo de condução.

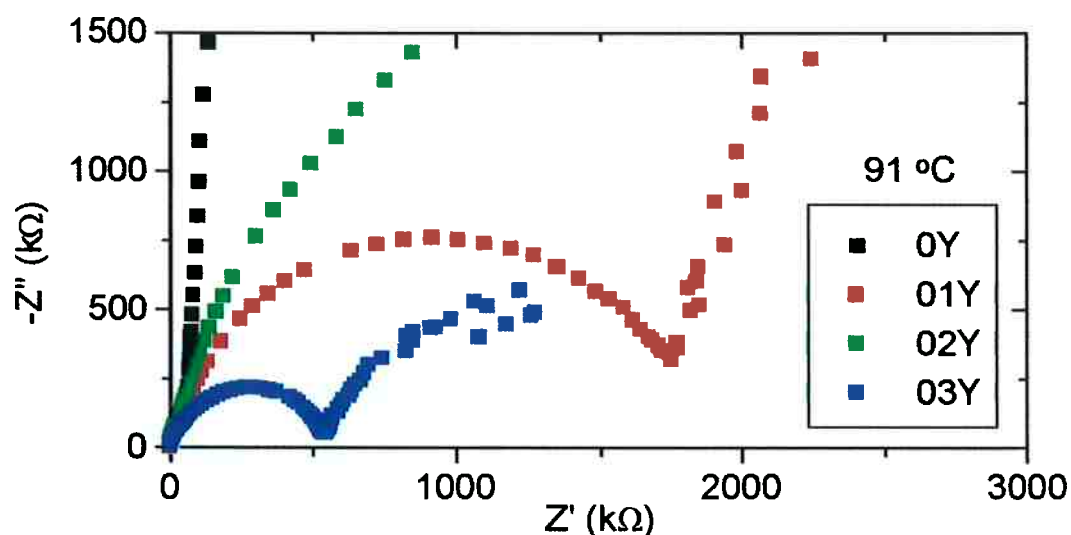


Figura 17: Diagramas de impedância a 91 °C para $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_8$; $x = 0/0,1/0,2/0,3$.

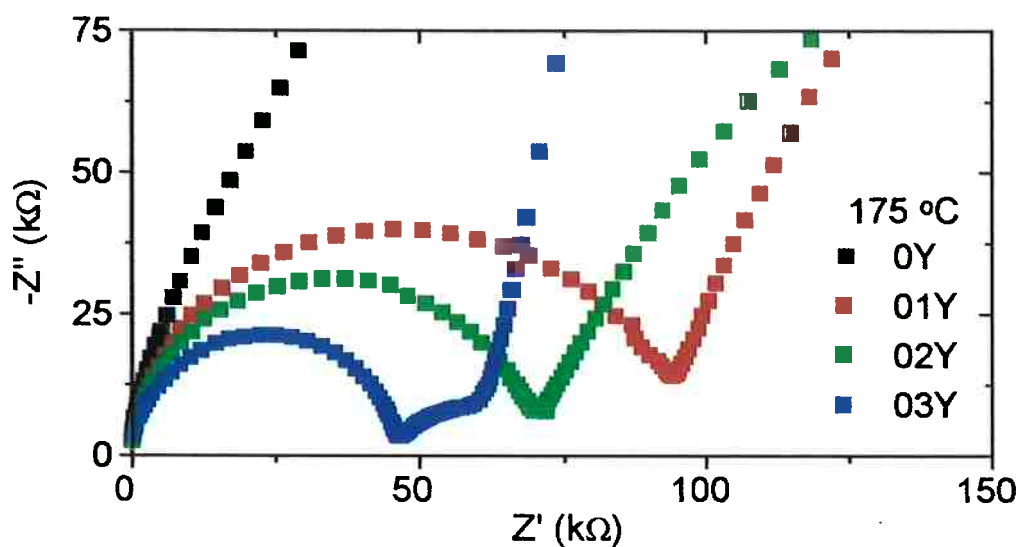


Figura 18: Diagramas de impedância a 175 °C para $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_8$; $x = 0/0,1/0,2/0,3$.

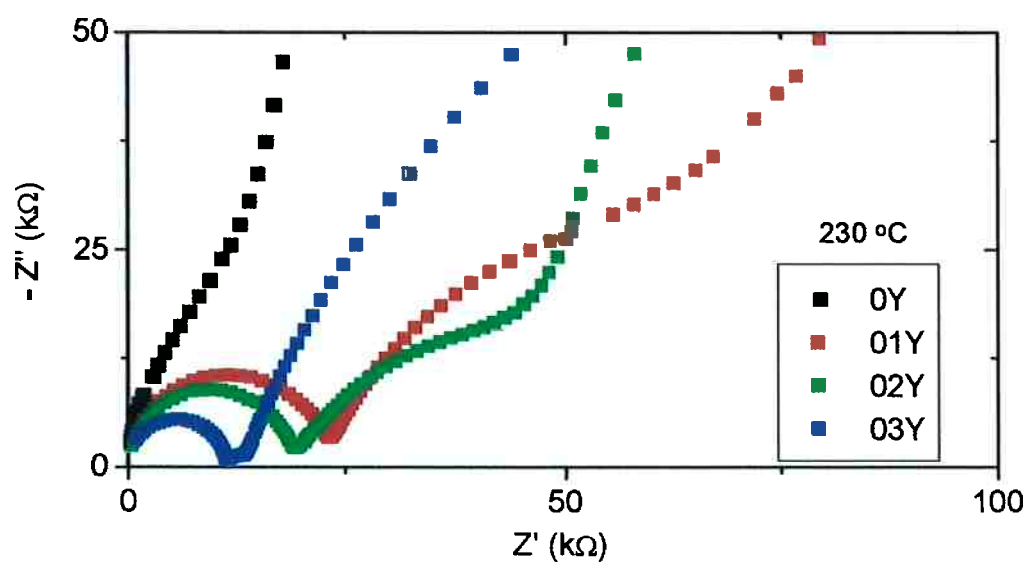


Figura 19: Diagramas de impedância a 230 °C para $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_8$; $x = 0/0,1/0,2/0,3$.

CONCLUSÕES

O método dos citratos permite, como verificou-se na análise térmica das resinas e no próprio processamento, calcinar os eletrólitos sólidos cerâmicos a temperaturas relativamente baixas.

O material assim obtido apresenta homogeneidade química e microestrutural, como pode-se verificar das análises por difração de raios X, constituindo-se uma fase cristalina ortorrômbica

Os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância mostram o aumento da condutividade com o aumento da temperatura, assim como o efeito da adição de dopante no aumento da condutividade do condutor protônico.

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

Este trabalho foi apresentado nos seguintes congressos:

2nd International Latin-American Conference on Powder Technology, Foz do Iguaçu, PR, Brazil, 10 -12 November 1999, sob o título *Rare earth-doped barium cerate ceramic powders for protonic conductors*, R. Muccillo, F. S. Fontes.

43^º Congresso Brasileiro de Cerâmica / 4^º Congresso de Cerâmica do Mercosul, Florianópolis, SC, Brasil, 2 a 5 de Junho de 1999, sob o título *Processamento e Caracterização Elétrica de Condutores Protônicos $BaCe_{1-x}Y_xO_{\delta}$* , F.S. Fontes, R. Muccillo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, *Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO₃*, J. Electrochem. Soc., **135**, 529 (1988).
2. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ogaki, H. Nagato, *Nerstian Hydrogen Sensor Using BaCeO₃- based, Proton Conducting Ceramics Operative at 200 °C – 900 °C*, J. Electrochem. Soc., **138**, 295 (1991).
3. K. Asano, T. Hibino, H. Iwahara, *A Novel Solid Oxide Fuel Cell System Using The Partial Oxidation of Methane*, J. Electrochem. Soc., **142**, 10, (1995) 3241.
4. N. Taniguchi, E. Yasumoto, T. Gamo, *Operating properties of solid oxide fuel cells using BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-α} Electrolyte*, J. Electrochem. Soc., **143**, 6, (1996).
5. R.W. Cahn, P.H. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology: Structure and properties of Ceramics*, Vol 11, VCH, (1993).
6. E. O. Ahlgren, *Termoelectric Power Of Gd-Doped Barium Cerate*, J. Phys. Chem. Solids, **58**, 9, 1475 (1997).
7. F. Chen et al., *Preparation of Nd-doped barium cerate through different routes*, Solid State Ionics, **100** (1997) 63 – 72.
8. M. Pechini, U.S. Patent No. 3.330.697, (July 1967).
9. W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, *Synthesis and electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn₂O₄ Cathode Materials Prepared by the Pechini Process*, J. Electrochem. Soc., **143**, 3 (1996).
10. F. C. Fonseca, R. Muccillo, *Properties of YBa₂Cu₂O_{7.δ} -Ag superconductors prepared by the citrate method*, Physica C, **297** (1996) 87-92.
11. R. Muccillo, N. H. Saito, E. N. S. Muccillo, *Properties of zirconia magnesia solid electrolytes prepared by the citrate method*, Mat. Letters, **25** (1995) 165-169
12. S. Wienstroer, H. D. Wiembhofer, *Investigation of zirconium substitution on the*

properties of neodymium-doped barium cerates, Solid State Ionics, 101 – 103 (1997)
1113 – 1117

13. K. J. de Vries, *Electrical and mechanical properties of proton conducting*
SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}, Solid State Ionics, 100 (1997) 193 – 200