



Caracterização elétrica e microestrutural do $Ba_2In_2O_5$

J. F. Q. Rey, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

CCTM – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária,

05508-000, S. Paulo – SP

jfqrey@net.ipen.br, enavarro@usp.br

Neste trabalho de pesquisa foi sintetizado o composto $Ba_2In_2O_5$, através da técnica convencional de preparação de materiais cerâmicos por mistura de óxidos. O principal objetivo deste trabalho é o estudo de uma fase do indato de bário que apresenta propriedades elétricas de interesse para diversas aplicações. Na caracterização do material foram realizadas medidas de difração de raios X, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos indicam uma estrutura cristalina do tipo brownmillerita à temperatura ambiente, bem como uma transição de fase ordem-desordem a uma temperatura de aproximadamente 900 °C. A medida da condutividade elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância.

Palavras-chave: indato de bário, condutividade elétrica, microestrutura, transição ordem-desordem.

INTRODUÇÃO

Sólidos iônicos condutores de íons oxigênio têm sido extensivamente estudados devido seu potencial de aplicação como sensores de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio, bombas de oxigênio e como eletrólitos para células combustíveis à eletrólito sólido óxido (SOFC) ⁽¹⁻³⁾.

Os principais condutores de íons oxigênio conhecidos pertencem a quatro grupos estruturais distintos: 1) tipo fluorita, como as zircônias estabilizadas, cerâmicas à base de céria e de $\delta-Bi_2O_3$; b) perovskitas, tais como o galato de



lantânio dopado; c) perovskitas com camadas intercaladas de Bi_2O_3 , conhecidas genericamente como BIMEVOX, e d) pirocloros, que têm como exemplos típicos $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁽⁴⁾.

Condutores iônicos com estrutura da perovskita têm sido muito estudados nos últimos anos por representarem novas possibilidades para o campo de condutores iônicos, onde a condutividade elétrica pode ser ainda bastante explorada ⁽⁵⁾.

O $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ apresenta uma estrutura relacionada à perovskita típica de compostos $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Este composto tem recebido atenção na literatura como condutor de íons oxigênio. Os primeiros registros sobre sua condutividade iônica datam de 1990 quando o $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ foi estudado por difratometria de raios X e sua estrutura determinada ser ortorrômbica ⁽⁶⁾.

Cerâmicas com estrutura relacionada à perovskita ou perovskita deficientes de oxigênio podem apresentar condutividade iônica que varia desde zero a valores similares ou até superiores ao da zircônia estabilizada. A condutividade iônica é função dos elementos na estrutura, do tamanho destes elementos e do grau de ordem ou desordem na estrutura.

Medidas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio desde 1 até 10^{-6} atm mostraram que o $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ apresenta condutividade eletrônica tipo p para pressões parciais de oxigênio superiores a 10^{-3} atm. Ao reduzir ainda mais a pressão de oxigênio, a condutividade iônica começa a dominar. A 10^{-6} atm o gráfico de Arrhenius da condutividade iônica aumenta linearmente com a temperatura até 900 °C. Próximo desta temperatura, a condutividade iônica dá um salto brusco de uma ordem de grandeza para 10^{-1} S.cm⁻¹. Este salto na condutividade é atribuído a uma transição ordem – desordem das vacâncias de oxigênio a altas temperaturas.

Neste trabalho de pesquisa foi feito um estudo dos aspectos microestruturais do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, determinada a estrutura cristalina, bem como a temperatura em que ocorre a transição de fase ordem – desordem por técnicas de análise térmica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) bem como a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS



Os materiais precursores utilizados na obtenção do $Ba_2In_2O_5$ foram, $BaCO_3$ (J. T. Baker, P. A.) e In_2O_3 (Aldrich, 99,99%). Os materiais precursores, nas proporções estequiométricas, foram inicialmente misturados em almofariz de ágata, com adição de acetona, por aproximadamente 15 minutos. O material previamente misturado foi calcinado a uma temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas ao ar, sendo que o procedimento foi realizado 4 vezes, totalizando 20 horas de calcinação. O material calcinado foi utilizado na confecção de corpos de prova cilíndricos, com 12 mm de diâmetro e 1 a 2 mm de espessura, por prensagem uniaxial a 98 MPa em matriz de aço inox. Os corpos de prova foram sinterizados ao ar a uma temperatura de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 horas.

Os corpos de prova sinterizados foram utilizados nas caracterizações microestruturais. A determinação da estrutura cristalina foi feita por difração de raios X em um difratômetro (Bruker-AXS, D8 Advance) operando a 40 kV e 40 mA com filtro de Ni, e utilizando a radiação K_{α} do Cu. Os corpos de prova sinterizados foram triturados e foi feita a medida de difração raios X do pó em um intervalo angular compreendido entre 20° e 90° com passo de $0,02^{\circ}$ e 10 s de exposição.

As transições de fase foram observadas por medidas de análise térmica diferencial (NETZSCH, STA 409C). Foram feitas medidas com diferentes taxas de aquecimento, em atmosfera de ar sintético. A observação da microestrutura da superfície de fratura das amostras foi feita com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30).

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com o auxílio de um analisador de impedância (HP, 4192A) em uma câmara de medida situada no interior de um forno (Lindberg) tubular. Foram realizadas medidas em uma faixa de temperatura, 500 a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ em três etapas, resfriamento – aquecimento – resfriamento. Foi utilizada a platina (Demetron A 208) como material de eletrodo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra uma micrografia típica da superfície de fratura da cerâmica sinterizada, obtida em microscópio eletrônico de varredura. Os principais aspectos da microestrutura que podem ser observados nesta figura são uma fratura predominantemente transgranular e extensiva porosidade. Pode-se observar que a distribuição de tamanho de poros é alargada. Outro aspecto importante é também a

existência de arrancamentos, provenientes do processo de preparação da amostra para esta análise.

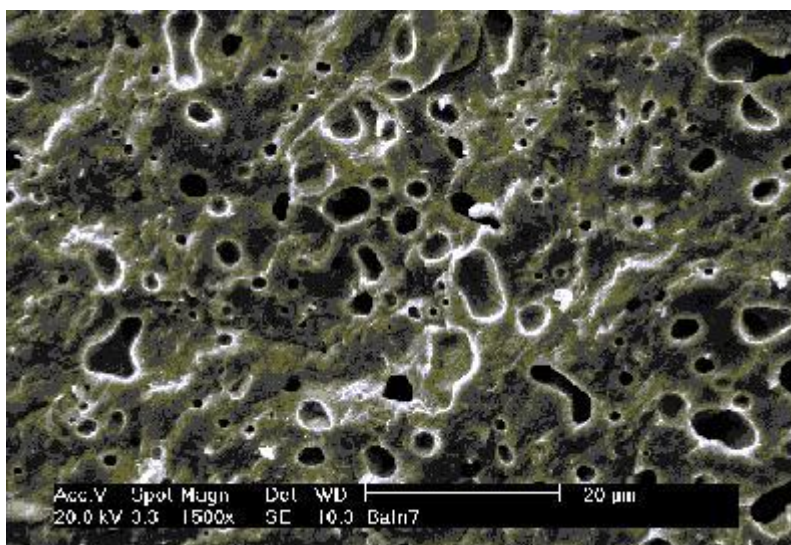


Fig. 1: Micrografia, obtida em microscópio eletrônico de varredura, da superfície de fratura da cerâmica sinterizada.

Paralelamente à caracterização microestrutural, foi determinada a estrutura cristalina por difração de raios X do pó. Na figura 2 é mostrado o difratograma de raios X obtido. Neste difratograma os picos se apresentam estreitos indicando uma alta cristalinidade. As linhas vermelhas representadas na figura correspondem às posições correspondentes aos planos de espalhamento dados pela ficha ICDD nº 30-0068, cuja estrutura cristalina é ortorrômbica, tipo brownmillerite. Os picos obtidos experimentalmente correspondem aos planos de espalhamento teóricos indicando que a fase obtida é única e do tipo brownmillerite.

Os resultados descritos acima mostram que o processamento utilizado é adequado para que a obtenção de fase única, apesar da pouca densificação dos compactos. Foram encontrados dois trabalhos^(6, 7) na literatura científica, que tratam da estrutura cristalina do $Ba_2In_2O_5$. Ambos os trabalhos assumem que esse composto à temperatura ambiente apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica, tipo brownmillerite, que pode ser indexada com o auxílio de diferentes grupos espaciais de simetria. Além disso, esta composição apresenta uma transição de fase do tipo ordem-desordem a uma temperatura de aproximadamente 930 °C.

Essa transformação de fase foi estudada, em um dos trabalhos ⁽⁶⁾, por meio de medidas de condutividade elétrica. Como resultado, obteve-se que a condutividade aumenta consideravelmente quando o material passa pela temperatura de 930 °C. Com o objetivo de comprovar esta transição de fase foi realizado um trabalho ⁽⁷⁾ de difração de raios X in-situ, onde foi mostrado que esta cerâmica apresenta realmente uma transição de fase, e foi determinada a temperatura em que a transição se inicia (900 °C) e quando termina (925 °C).

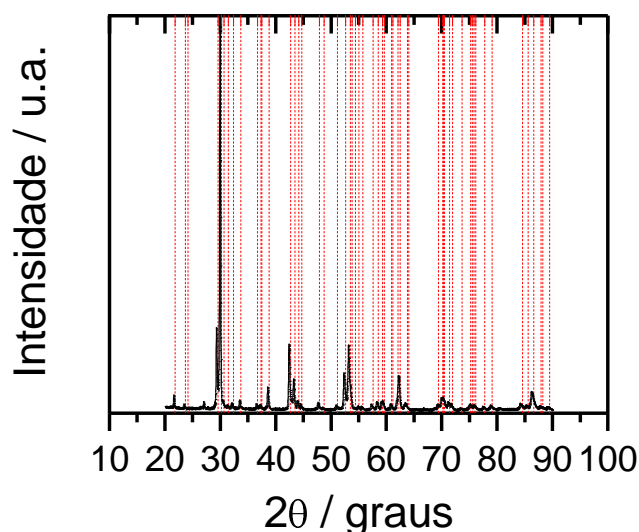


Fig. 2: Difratoograma de raios X do $Ba_2In_2O_5$. As linhas indicam a posição dos picos teóricos obtidos da ficha ICDD n° 30-0068.

Neste trabalho de pesquisa, a transição de fase ordem-desordem foi observada por medidas de análises térmicas (análise térmica diferencial e termogravimétrica). Na figura 3 são mostradas curvas termogravimétrica e térmica diferencial do pó obtido após a trituração da cerâmica sinterizada. Na curva termogravimétrica não são observadas alterações significativas na massa da amostra, no intervalo de temperatura de medidas (desde a temperatura ambiente até 1200 °C). Na curva de análise térmica diferencial, por outro lado, observa-se a presença de um pico endotérmico acentuado durante o aquecimento, que se encontra em destaque, e cuja temperatura de máximo é 925 °C. Um pico exotérmico, que se encontra em destaque, é observado durante o resfriamento. Os eventos térmicos observados são

atribuídos à transição de fase ordem-desordem, e estão de acordo com resultados anteriores ^(6,7).

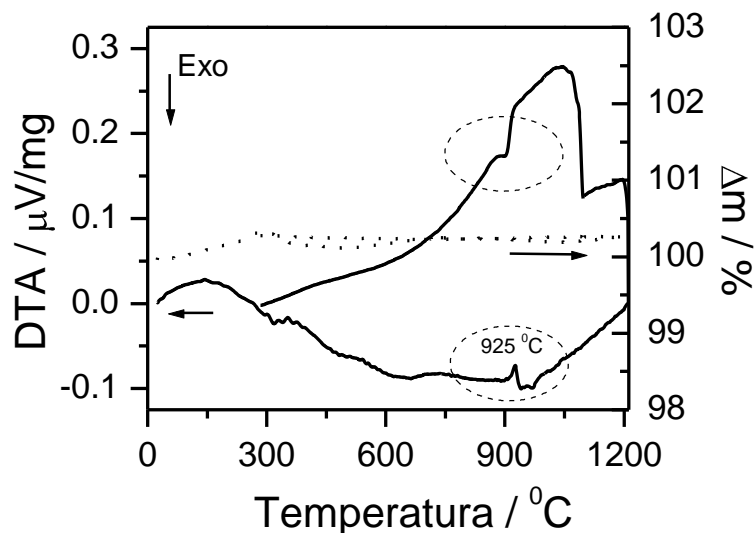


Fig.3 : Curvas termogravimétrica e térmica diferencial da fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Na figura 4 são mostrados alguns diagramas de impedância da cerâmica sinterizada. As medidas foram realizadas ao ar e em temperaturas que vão desde 500 até 1100 °C. Os números em vermelho sobre os valores experimentais representam o logaritmo decimal da frequência.

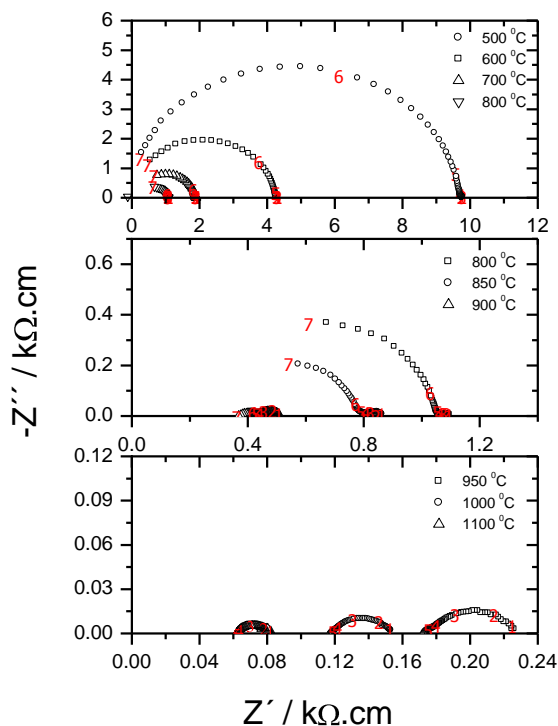


Fig.4: Diagrama de impedância, em diversas temperaturas, da cerâmica sinterizada.

Nestes diagramas, os resultados são plotados na forma usual (parte real versus parte imaginária da impedância). Observa-se que ocorre uma redução da resistividade em função da temperatura, como esperado. A forma dos diagramas à baixas temperaturas é típica de um condutor protônico, onde um único semicírculo é observado na faixa de frequência útil do dispositivo experimental. A partir de ~ 900 °C, a forma do diagrama é alterada, apresentando dois semicírculos com relativamente baixa resistividade. Isto deve estar relacionado com a transição de fase ordem-desordem típica desta composição

SUMÁRIO

Cerâmicas de $Ba_2In_2O_5$ foram preparadas pelo método cerâmico convencional de mistura de pós na forma de óxidos. Os materiais obtidos apresentam fase única, apesar da pouca densificação e da extensiva porosidade. Foi observada a transição de fase estrutural reversível a ~930 °C por meio de análise térmica diferencial. Medidas preliminares de espectroscopia de impedância mostram que há uma mudança na forma dos diagramas e que isto deve estar relacionado com a transição



de fase, uma vez que ocorrem em temperaturas similares. O método cerâmico mostrou ser adequado para a obtenção de fase única neste sistema.

AGRADECIMENTOS

Ao IPEN, FAPESP, CNPq e PRONEX. J. F. Q. Rey agradece a FAPESP (01/14033-0) pela bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

1. R. M. Dell, A. Hooper, in: Solid electrolytes, general principles, characterization, materials and applications, ed. P. Hagenmuller, Academic Press, New York, 1978.
2. B. C. H. Steele, Mater. Sci. Eng. **B13** (1992) 79.
3. N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 563.
4. J. B. Goodenough, Nature **404** (2000) 821.
5. C. A. J. Fisher, M. S. Islam, Solid State Ionics, **118** (1999) 355.
6. J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Dias, Y. S. Zhen, Solid State Ionics **44** (1990) 21.
7. S. A. Speakman, J.W. Richardson, B. J. Mitchell e S. T. Misture, Solid State Ionics, **149** (2002) 247.

Electrical and microstrutural characterization of Ba₂In₂O₅

Abstract

In this work, the Ba₂In₂O₅ compound was prepared by the conventional powder mixing technique. The aim of this work was to study the order-disorder phase transition that occurs at high temperatures by thermal analyses. Crystallographic and microstructural characterizations were carried out by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Electrical measurements were done by impedance spectroscopy. The main results reveal an agreement between the crystallographic data obtained in this work and those of the brownmillerite structure. The order-disorder phase transition occurs at 920-930 °C.



Keywords: Barium indate, electrical conductivity, microstructure, order-disorder phase transition.