

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

*Obtenção e caracterização do $Ba_2In_2O_5$ puro e contendo Gd
e Er como aditivos.*

José Fernando Queiruga Rey

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora: Dra. Eliana Navarro S. Muccillo

São Paulo
2007

*Para,
Os meus pais José (em
memória) e Maria
Estrella, e para a
minha esposa
Fernanda e os meus
filhos Pedro e Miguel.*

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer,

a minha esposa Fernanda e aos meus dois filhos, Pedro e Miguel pela ajuda, amor e compreensão durante o período em que este trabalho foi realizado.

aos meus pais José (em memória) e Maria Estrella, aos meus irmãos Maria Luisa e Fabio e as minhas sobrinhas Amaya e Julia pelo carinho ao longo de toda a minha vida.

aos meus familiares e amigos do LNLS, IPEN, USP, Unicamp..., e estes não citarei nominalmente (pois são muitos), por serem meus amigos.

especialmente ao Dr. Reginaldo Muccillo e a Dra. Eliana Muccillo pela confiança, por eles, em mim depositada e ajuda ao longo destes anos. Especialmente a Dra. Eliana que freqüentemente deixou de estar com a sua família, nos finais de semana, para vir ao laboratório trabalhar.

ao Fabio Furlan e aos professores Jivaldo do Rosário Matos e Douglas Gouvêa pela ajuda nas medidas de DRX, Análise térmica e FTIR respectivamente.

ao IPEN e a todos as pessoas envolvidas com o programa de pós-graduação pela competência e suporte no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

a FAPESP por financiar este projeto de pesquisa, seja na forma de bolsa, seja provendo a infraestrutura que tornou o trabalho viável.

“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimento, instala-se a dúvida”.

Johann Goeth

Obtenção e caracterização do Ba₂In₂O₅ puro e contendo Gd e Er como aditivos.

José Fernando Queiruga Rey

Resumo

Cerâmicas elétricas de Ba₂In₂O₅ foram preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos, e pela mistura e cristalização dos nitratos metálicos, para verificar o efeito do tamanho inicial das partículas na transição de fase ordem-desordem e na condutividade elétrica. Foram feitas substituições utilizando os cátions Gd³⁺ e Er³⁺, para verificar o efeito destes cátions na condutividade elétrica do indato de bário. Foi também preparado o óxido de índio pela técnica de complexação de cátions, e as nanopartículas obtidas foram caracterizadas por diversas técnicas. As principais técnicas de caracterização utilizadas foram: análise térmica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X convencional e utilizando radiação síncrotron, espalhamento de raios X a baixos ângulos, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia Raman e medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância. Os principais resultados mostraram que os tratamentos térmicos de calcinação e sinterização exercem forte influência na obtenção da fase Ba₂In₂O₅. Fases espúrias são facilmente formadas no Ba₂In₂O₅ também decorrentes da interação deste com a umidade. Um menor tamanho inicial de partículas favorece a redução na temperatura de

transição de fase de segunda ordem. A introdução do Er, em teores relativamente baixos, produziu aumento na condutividade elétrica e simultânea redução na temperatura de transição de fase. Altos teores de Er e Gd dão origem a múltiplas fases. Na decomposição térmica do citrato de índio é formado um composto intermediário. A calcinação do citrato de índio produziu um material particulado com tamanho nanométrico, mesmo para temperaturas de até 900 °C.

Palavras-chave: indato de bário, mistura de óxidos, cristalização de nitratos, óxido de índio, tamanho de partículas, caracterização estrutural, condutividade elétrica.

Preparation and Characterization of pure and Gd- and Er-doped

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

José Fernando Queiruga Rey

Abstract

The $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ conducting ceramic was prepared by the conventional powder mixing technique and by the crystallization of a mixture of metallic nitrates. The main purpose of this work was to verify the particle size effect on the electrical conductivity and phase transition temperature of sintered ceramics. Gd^{3+} and Er^{3+} were used to study the effect of dopant cations in the electrical conductivity behavior of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Finally, indium oxide was prepared by the cation complexation technique, and the obtained nanoparticles were characterized by several techniques. The main characterization techniques used in this work were: thermal analyses, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, conventional X-ray diffraction and non-conventional X-ray diffraction using síncrotron radiation, small angle X-ray diffraction, Raman spectroscopy and electrical conductivity by impedance spectroscopy. The main results show that special care should be taken in order to obtain single phase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ powders, especially with thermal treatments of calcination and sintering of powders and compacts. The temperature for the second order phase transition decreased with reduction of the initial particle size. An increase of the electrical conductivity along with decrease in the temperature for phase transition was observed for small amounts of Er. Large contents of both Gd and Er give rise to more

complexes phases. An intermediate compound was formed during the thermal decomposition of indium citrate. Calcination of this precursor up to 900 °C gave rise to nanosized particles.

Keywords: barium indate, mixing of oxides, nitrate crystallization, indium oxide, particle size, structural characterization, electrical conductivity.

ÍNDICE

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	vi
1. Introdução	1
1.1 Eletrólitos sólidos	1
1.2 Condutores de íons O^{2-}	1
1.3 Objetivos	4
2. Fundamentos teóricos	5
2.1 Estruturas cristalinas	5
2.2 Diagrama de fases do sistema BaO-In ₂ O ₃	11
2.3 Transformação de fase	12
3. Revisão bibliográfica	16
3.1 Ba ₂ In ₂ O ₅	16
3.2 In ₂ O ₃ Nanoparticulado	35
4. Materiais e Métodos	36
4.1 Materiais	36
4.2 Métodos de Preparação	36
4.3 Métodos de Caracterização	39
5. Resultados e Discussão	45
5.1 Ba ₂ In ₂ O ₅ , preparado por mistura de óxidos.	45
5.2 - Ba ₂ In ₂ O ₅ preparado pela mistura e cristalização dos nitratos.	55
5.3 - Ba ₂ In ₂ O ₅ com aditivos preparado pela mistura de óxidos.	75
5.4- In ₂ O ₃ nanoparticulado	88
6- Conclusões	96
Trabalhos Futuros	98
Anexo 1	99
Referências Bibliográficas	108

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1	Diagrama esquemático da estrutura cristalina do óxido de bário (BaO).....	6
Fig. 2	Diagrama esquemático da estrutura cristalina do In_2O_3	7
Fig. 3	Estrutura cristalina do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, ressaltando os arranjos de vacâncias ordenadas em cadeias ao longo da direção [101] na matriz ortorrômbica [22].....	8
Fig. 4	Diagrama de fases do sistema BaO- In_2O_3 . I) BaO; II) $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{O}_6$; III) $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$; IV) $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$; V) $\beta\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$; VI) $\alpha\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$; VII) BaIn_2O_4 ; VIII) In_2O_3 [31].....	11
Fig. 5	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura a) óxido de índio b) carbonato de bário.....	46
Fig. 6	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura do corpo de prova sinterizado em diferentes micro-regiões e aumentos.....	47
Fig. 7	Difratograma de raios X do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. A linha em vermelho indica a representação da estrutura gerada pelo refinamento enquanto que os pontos representam o difratograma obtido experimentalmente.....	49
Fig. 8	Espectro Raman do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ sinterizado.....	50
Fig. 9	Curvas termogravimétrica e térmica diferencial do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ sinterizado.....	51
Fig. 10	Diagramas de impedância do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ em diferentes temperaturas, ao ar.....	52
Fig. 11	Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para a amostra preparada por mistura de óxidos em duas rampas de resfriamento e uma rampa de aquecimento. A linha contínua representa dados da ref. [10].....	54
Fig. 12	Curvas TG e a sua derivada, DTG, para os compostos: (a) Nitrato de índio, (b) Nitrato de bário, (c) Mistura dos nitratos de bário e índio e (d) Carbonato de bário.....	56

LISTA DE FIGURAS

Fig. 13	Isotermas da mistura dos nitratos bário e índio nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C.....	58
Fig. 14	Espectro de absorção na região do infravermelho dos seguintes compostos: (a) nitrato de índio, (b) nitrato de bário e (c) mistura dos nitratos de bário e índio secos.....	60
Fig. 15	Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) nitrato de índio calcinado a 600 °C/1 h, (b) nitrato de bário calcinado a 1000 °C/1 h e (c) mistura dos nitratos de bário e índio calcinados a 1000 °C/2 h.....	61
Fig. 16	Espectros de absorção na região do infravermelho da mistura dos nitratos de bário e índio (a) calcinado a 600 °C/2 h, (b) calcinado a 1000 °C/2 h e (c) sinterizado a 1350 °C/2 h.....	62
Fig. 17	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da cerâmica sinterizada, preparada pela mistura dos nitratos (lote 2).....	63
Fig. 18	Espectro de EDS e resultado da análise semi-quantitativa do Ba/In, da amostra preparada pela mistura dos nitratos (lote 2).....	63
Fig. 19	Difratograma de raios X do pó (material sinterizado e preparado pela mistura dos nitratos, lote 1 e refinamento Rietveld.....	64
Fig. 20	Difratogramas de raios X para o material preparado por mistura de óxidos e pela mistura dos nitratos com diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico. Região de baixos ângulos.....	66
Fig. 21	Refinamento Rietveld da amostra preparada pela mistura dos nitratos, lote 2, sinterizado a 1350 °C por 5 h. a) difratograma completo b) Fração do difratograma, mostrando a qualidade do ajuste feito.....	67

LISTA DE FIGURAS

Fig. 22	Espectro Raman, em diferentes posições da amostra, preparada pela mistura dos nitratos sinterizado a 1350 °C por 5 h (lote 2).....	68
Fig. 23	Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA), onde a e b são os materiais preparados nos lotes 1 e 2 respectivamente.	70
Fig. 24	Diagrama de impedância da amostra de Ba ₂ In ₂ O ₅ preparada pela mistura dos nitratos (lote 2).....	70
Fig. 25	Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para a amostra preparada por mistura dos nitratos (lote 2). A linha contínua representa dados da ref. [10].....	71
Fig. 26	Difratogramas de raios X do Ba ₂ In ₂ O ₅ em função da temperatura.....	72
Fig. 27	Difratogramas da amostra de Ba ₂ In ₂ O ₅ medido a 760 °C (a) Refinado com o grupo espacial de simetria Ibm2 (b) Ampliação da região do pico mais intenso.....	73
Fig. 28	Difratograma da amostras de Ba ₂ In ₂ O ₅ medido a 900 °C.....	74
Fig. 29	Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras com 1, 10 e 25% de Er.....	76
Fig. 30	Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras com 1, 10 e 25% de Gd.....	77
Fig. 31	Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras com 1% de Er e Gd.....	78
Fig. 32	Gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras com 10% de Er e Gd.....	78
Fig. 33	Gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras com 25% de Er e Gd.....	79
Fig. 34	Diagrama esquemático do comportamento da condutividade em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio [123].....	80
Fig. 35	Diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Er a 390 °C.....	82

LISTA DE FIGURAS

Fig. 36	Diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Er a 593 °C.....	83
Fig. 37	Diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Gd a 391 °C.....	83
Fig. 38	Diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Er a 593 °C.....	84
Fig. 39	Difratogramas de raios X das amostras contendo Gd como aditivo nas quantidades de 1, 10 e 25%.....	85
Fig. 40	Difratogramas de raios X das amostras contendo Gd como aditivo nas quantidades de 1, 10 e 25%. Ampliação da região do pico mais intenso da fase Ba ₂ In ₂ O ₅	86
Fig. 41	Difratogramas de raios X das amostras contendo Er como aditivo nas quantidades de 1, 10 e 25%. Ampliação da região do pico mais intenso da fase Ba ₂ In ₂ O ₅	87
Fig. 42	Curvas TG e DTA do citrato de índio.....	89
Fig. 43	Espectros de absorção na região do infravermelho do citrato de índio, tratado térmicamente nas temperaturas de 150, 225, 410, 440, 500 e 700 °C.....	90
Fig. 44	Micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão (TEM) do gel de índio após calcinação na temperatura de 500 °C por 2 h.....	91
Fig. 45	Difratograma de raios X do gel de índio após calcinação a 500 °C por 2 h. No detalhe é mostrada a linha mais intensa para o material tratado termicamente nas temperaturas de 440, 500, 600, 700, 800 e 900 °C.....	92
Fig. 46	Curvas de SAXS e os seu respectivos modelos para o material tratado termicamente nas temperaturas de 440, 500, 600, 700, 800 e 900 °C.....	93
Fig. 47	Distribuição volumétrica calculada, utilizando o software GNOM para o material tratado termicamente nas temperaturas de 440, 500, 600, 700, 800 e 900 °C.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Valores de condutividade iônica, energia de ativação e fator pré-exponencial para os compostos estudados na referência [10], bem como para compostos apresentados na literatura.	18
Tabela 2:	Substituições iônicas e raios iônicos [73]. NC= número de coordenação.	34
Tabela 3	Valores de perda de massa e a temperatura da isoterma do nitrato misto de bário e índio.	59
Tabela 4	Parâmetros das celas unitárias obtidos do refinamento para as fases $Ba_2In_2O_5$ e $BaIn_2O_4$.	68
Tabela 5	Parâmetros das celas unitárias obtidos do refinamento para as fases $Ba_2In_2O_5$ e $BaIn_2O_4$ (T= 760 °C).	73
Tabela 6	Valores da energia de ativação (E_a) do processo de condução e região de temperatura (ΔT) utilizado nos cálculos, para as diferentes amostras.	81

1. Introdução

1.1 Eletrólitos sólidos [1, 2]

Eletrólitos sólidos são materiais que apresentam valores de condutividade iônica próximos aos de eletrólitos líquidos, a partir de uma temperatura específica.

Devido à variedade de materiais que apresentam condutividade iônica com magnitudes diferentes, é possível classificar os eletrólitos sólidos, também denominados condutores iônicos, de três formas: pelo tipo de íon que apresenta movimento, que pode ser o cátion ou o ânion; pela distinção entre materiais iônicos e covalentes; e através da dimensão da mobilidade iônica na estrutura cristalina. A existência de várias formas de classificação dos eletrólitos sólidos explica a dificuldade em criar uma regra geral para a condutividade iônica dos materiais.

Existem vários tipos de eletrólitos sólidos com características bem distintas cujo comportamento pode ser explicado por modelos diferentes, quase sempre adaptados às propriedades individuais de transporte dos materiais em consideração. Entre os diversos tipos de eletrólitos sólidos se destacam: condutores orgânicos de íons, condutores inorgânicos dos íons cobre e prata, β -aluminas, condutores do íon oxigênio (O^{2-}) e do íon flúor (F^-). 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 a combustíveis de eletrólito sólido óxido (SOFC) [3-5].

1.2 Condutores de íons O^{2-}

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 δ - 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 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6].

Eletrólitos sólidos em potencial têm a sua condutividade iônica σ_i e o seu número de transporte iônico t_i com valores numéricos altos ($t_i \geq 0,99$) na região de temperatura e pressão parcial de oxigênio de interesse. Portanto, são necessários modelos que descrevam o comportamento elétrico observado. O mecanismo de condução elétrica é determinado pelo equilíbrio dos defeitos presentes no material. Na condução de íons oxigênio em sólidos o mecanismo de transporte mais comum é o salto das vacâncias entre as posições energeticamente possíveis. Como consequência disto, a maioria dos materiais estudados contêm vacâncias de oxigênio. Uma das maneiras mais simples de criar vacâncias de oxigênio é por meio da dopagem com cátions aliovalentes. A dopagem introduz vacâncias extrínsecas, ao contrário das vacâncias intrínsecas que são inerentes à estrutura cristalina original.

Óxidos com a estrutura da perovsquita, com fórmula geral ABO_3 , representam uma classe de materiais bastante interessantes pois podem acomodar um grande número de cátions na estrutura cristalina e exibir uma ampla gama de condutividade desde predominantemente eletrônica, como no caso do LaNiO_3 [7], até puramente iônica como o LaAlO_3 dopado [8]. Materiais com estrutura perovsquita podem ser dopados para gerar vacâncias extrínsecas, ou as vacâncias podem ser intrínsecas à estrutura, como nas perovsquitas deficientes de oxigênio. Valores calculados para a energia de ativação térmica para a condução iônica são da ordem de 0,8 eV para condutores com vacâncias intrínsecas. No caso da estrutura fluorita, encontrada em diversos condutores de íons oxigênio como por exemplo a zircônia estabilizada com ítria, a energia de ativação é de 0,6 eV [9]. O valor mais elevado para a energia de ativação na estrutura perovsquita é atribuído à menor abertura desta estrutura quando comparada com a estrutura fluorita. Várias cerâmicas com estrutura perovsquita dopadas apresentam

INTRODUÇÃO

valores de condutividade da ordem de 10^{-3} S.cm⁻¹ a 800 °C, que é suficiente para algumas aplicações, como em sensores de oxigênio e catálise.

A zircônia estabilizada com ítria é a cerâmica que mais tem sido estudada para utilização como eletrólito sólido em células a combustível, porém outros materiais também têm sido estudados, tendo como objetivo a redução na temperatura de operação deste dispositivo. A descoberta de novos materiais tem sido a motivação na busca de eletrólitos sólidos com desempenho ainda melhor do que aqueles já obtidos. Este acréscimo no desempenho não diz respeito apenas ao aumento na condutividade, mas também à compatibilidade mecânica e química com os eletrodos e ao ambiente de operação.

O Ba₂In₂O₅ apresenta uma estrutura relacionada à perovskita típica de compostos A₂B₂O₅. Este composto tem recebido atenção na literatura como condutor de íons oxigênio. Os primeiros registros sobre sua condutividade iônica datam de 1990 quando o Ba₂In₂O₅ foi estudado por difratometria de raios X e sua estrutura determinada ser ortorrômbica [10].

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 Ba₂In₂O₅ 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 foi atribuído a uma transição ordem – desordem das vacâncias de oxigênio a altas temperaturas.

Substituições parciais tanto do Ba quanto do In no $Ba_2In_2O_5$ mostraram ser possível reduzir a temperatura de transição de fase do tipo ordem – desordem que ocorre entre 900 °C e 950 °C. Em alguns casos a transição pode ser eliminada, estabilizando a fase desordenada a baixas temperaturas [10-16].

1.3 Objetivos

Neste trabalho, cerâmicas de $Ba_2In_2O_5$ pura e contendo Er^{3+} ou Gd^{3+} como aditivos foram preparadas e tiveram suas características estruturais e elétricas estudadas. Os principais objetivos foram:

- Verificar o efeito da rota de síntese nas propriedades elétricas e estruturais da fase $Ba_2In_2O_5$, e
- Verificar o efeito dos aditivos na estrutura e na condutividade elétrica, especialmente com relação à transição de fase.

2. Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos necessários à compreensão deste trabalho de pesquisa. Inicialmente serão mostradas as estruturas cristalinas dos materiais precursores e da composição base. Posteriormente será apresentado o diagrama de fases e uma descrição sucinta da transição de fase do tipo ordem-desordem.

2.1 Estruturas cristalinas

- *Estrutura cristalina do BaO*

O óxido de bário (BaO) é geralmente obtido pela decomposição térmica do carbonato de bário (BaCO₃). A decomposição térmica do BaCO₃ foi estudada por diversos autores [17-20]. Em 1996 foi publicado um trabalho [21] onde o autor realizou um estudo sistemático da decomposição térmica do carbonato de bário. O trabalho em questão visava a compreensão da cinética e dos mecanismos de decomposição do BaCO₃ por medidas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial.

Entre os resultados apresentados pode-se destacar a presença de dois picos endotérmicos em 806 e 1000 °C que correspondem a duas transições de fase, ortorrômbica para hexagonal e hexagonal para cúbica, respectivamente. A reação que ocorre no ponto eutético tem um efeito significativo na decomposição do BaCO₃ devido à formação de uma fase líquida que altera o mecanismo de reação. O trabalho não apresenta nenhuma informação sobre a temperatura em que a decomposição do BaCO₃ ocorre completamente, mas determina a energia de ativação para a decomposição como sendo 305 kJ. mol⁻¹ (3,16 eV).

O óxido de bário tem estrutura cristalina cúbica e pode ser descrito pelo grupo espacial de simetria $Fm\bar{3}m$ [22]. Na figura 1 pode ser visto um diagrama esquemático da estrutura cúbica do BaO.

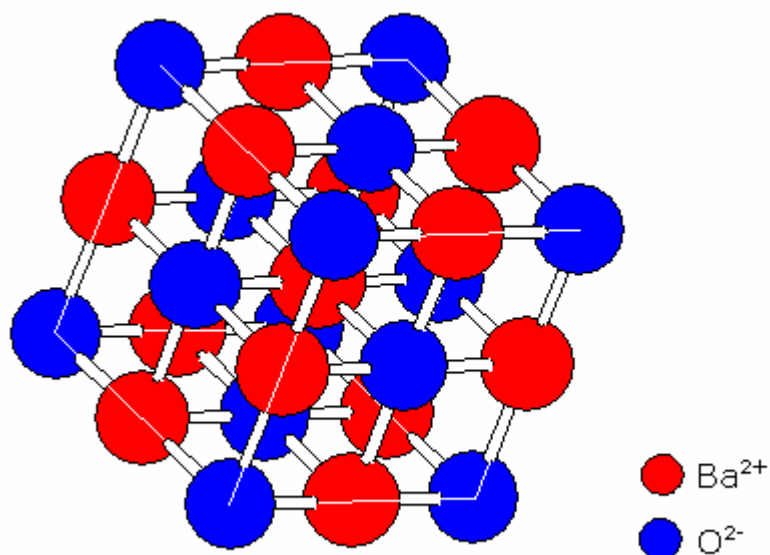


Fig. 1: Diagrama esquemático da estrutura cristalina do óxido de bário (BaO).

- *Estrutura cristalina do In_2O_3*

O óxido de índio em sua forma mais usual apresenta estrutura cristalina cúbica, descrita pelo grupo espacial de simetria $Ia\bar{3}$ [22] e parâmetros de rede a , b e c iguais a 10,119 Å. O íon índio ocupa duas posições com coordenadas In1: $x= 0,25$ $y= 0,25$ e $z= 0,25$ e In2: $x= 0,46$, $y= 0$ e $z= 0,25$. O íon oxigênio ocupa as posições O1: $x= 0,39$, $y= 0,154$ e $z= 0,382$, e O2: $x= 0,125$, $y= 0,125$ e $z= 0,125$. Na figura 2 pode ser visto o diagrama esquemático da estrutura cristalina do In_2O_3 .

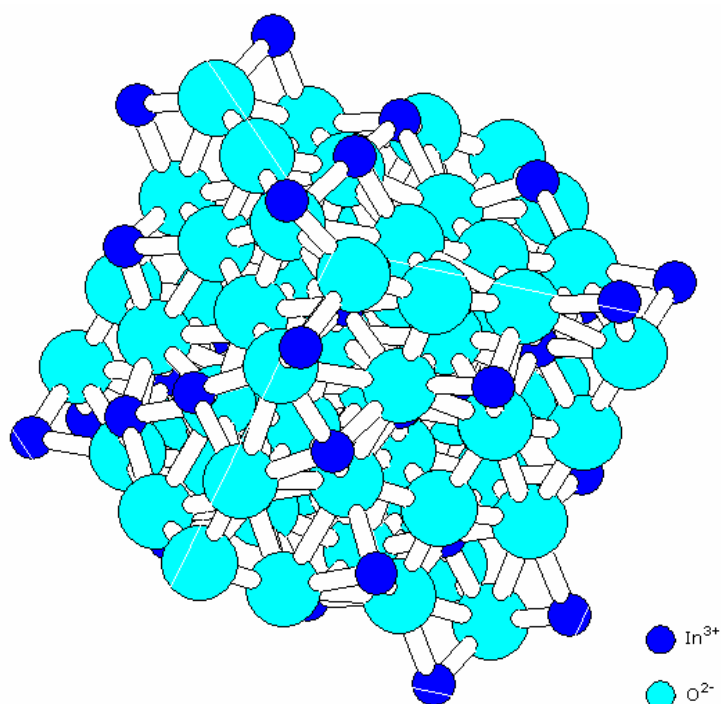


Fig. 2: Diagrama esquemático da estrutura cristalina do In_2O_3 .

- *Estrutura cristalina do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$*

O $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ apresenta uma estrutura relacionada à perovskita típica de compostos $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$. A Temperatura ambiente sua estrutura cristalina, determinada por difração de raios X, é ortorrômbica [10]. Na figura 3 é mostrada a estrutura cristalina típica do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [22].

A estrutura [22, 23] consiste de planos bidimensionais de sítios octaédricos (InO_6) alternados com planos bidimensionais de sítios tetraédricos (InO_4). A estrutura pode ser classificada como uma perovskita cúbica com uma concentração determinada de vacâncias de oxigênio, ordenadas unidirecionalmente na direção [101]. Para esta estrutura existem três posições cristalográficas para o oxigênio: no plano equatorial do octaedro, no plano equatorial do tetraedro e na extremidade superior e inferior do tetraedro e do octaedro.

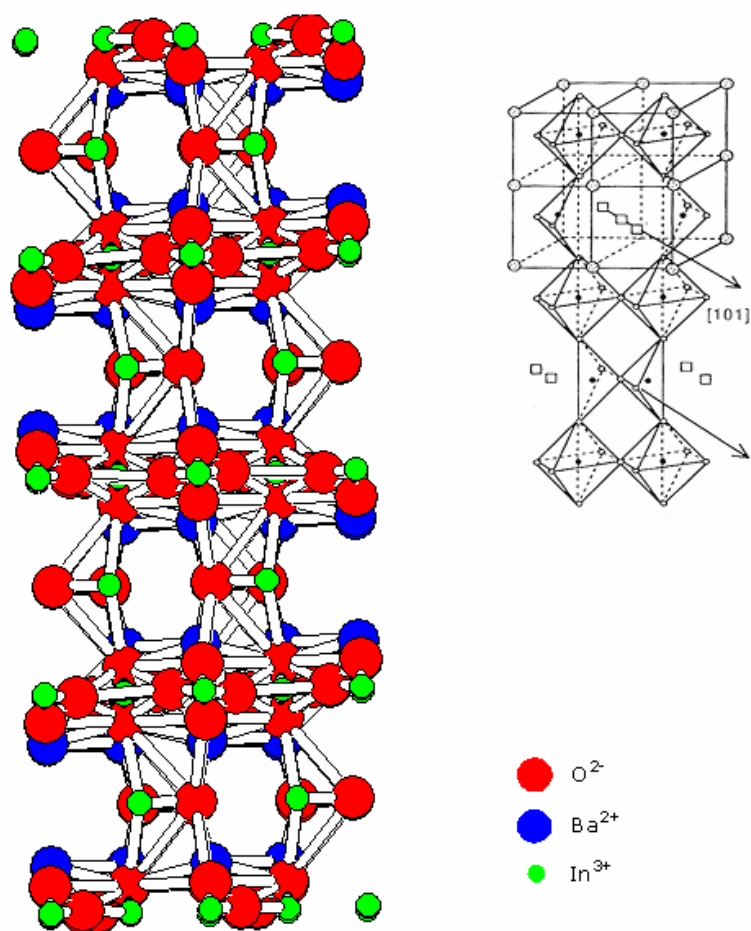


Fig. 3: Estrutura cristalina do $Ba_2In_2O_5$, ressaltando os arranjos de vacâncias ordenadas em cadeias ao longo da direção $[101]$ na matriz ortorrômbica [22].

2.2 Diagrama de fases do sistema $BaO-In_2O_3$

Um dos primeiros trabalhos [24] que trata das fases do sistema $BaO-In_2O_3$, apresenta o processo de obtenção da fase $Ba_4In_6O_{13}$. Este trabalho tinha como objetivo determinar as estruturas cristalinas de óxidos duplos (AM_2O_4) contendo íons alcalino terrosos e cátions trivalentes. Estes óxidos já haviam sido estudados em trabalhos anteriores [25 - 27], onde foram determinados dois tipos de estruturas cristalinas. Uma das estruturas, do tipo $CaFe_2O_4$ é formada quando a razão entre os raios iônicos dos cátions (r_M/r_A) é maior do que 0,6 e outro tipo de estrutura (tridimita modificada), quando a

razão entre os raios iônicos dos cátions é inferior a 0,6 como, por exemplo, BeAl_2O_4 .

Para a composição BaIn_2O_4 onde a razão entre os raios do cátions é aproximadamente 0,6, e trabalhos anteriores [26] indicavam ter estrutura cristalina semelhante à do CaFe_2O_4 , foi observado que a estrutura não apresenta tal semelhança, nem tampouco com a estrutura do SrIn_2O_4 pois o perfil de difração pode ser indexado como tendo uma estrutura tipo hexagonal e não ortorrômbica, como era esperado. Posteriormente, no sistema $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$, onde a razão entre os raios iônicos dos cátions é aproximadamente 0,6, o SrFe_2O_4 não pode ser preparado pelas técnicas convencionais de processamento de materiais cerâmicos. Uma outra fase foi obtida: $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ou seja, este resultado indicava que quando a razão entre os raios iônicos dos cátions é aproximadamente 0,6 a fase estável é $\text{A}_4\text{M}_6\text{O}_{13}$, servindo de base para a síntese do $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$.

Os reagentes BaCO_3 e In_2O_3 , nas devidas proporções, foram utilizados na síntese do $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, pela técnica convencional de processamento de material cerâmico. Os difratogramas de raios X tanto do $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ quanto do $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ foram indexados como sendo de sistemas ortorrômbicos. Os valores de densidade teórica e experimental são semelhantes. Nesse trabalho também foram apresentados indícios de que a estrutura é composta de subredes com estrutura tipo perovsquita.

Novos compostos do sistema $\text{BaO-In}_2\text{O}_3$, foram apresentados em um trabalho [28] de 1977. Nesse trabalho foram descritas as fases $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$ e $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{O}_8$. Em dois trabalhos anteriores [29, 30] foram estudados os sistemas $\text{BaO-Sc}_2\text{O}_3$ e $\text{BaO-Y}_2\text{O}_3$ devido ao seu potencial como cátodos termiônicos. Como o raio iônico do In é semelhante ao raio iônico do Sc, ele se torna potencialmente interessante como substituto deste na estrutura cristalina. Foram

estudadas, nesse trabalho [28], composições na região mais rica em BaO.

Os materiais foram também preparados pela técnica convencional de mistura de pós, ou seja, os reagentes BaCO_3 e In_2O_3 , nas devidas proporções, foram utilizados na síntese de todas as fases. A identificação das fases cristalinas foi feita por difração de raios X. Três novos compostos foram obtidos na região de maior concentração de BaO. Desta forma tem-se cinco fases determinadas no sistema $\text{BaO-In}_2\text{O}_5$.

Os difratogramas de raios X obtidos para as fases BaIn_2O_4 e $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ concordaram com aqueles apresentados em trabalhos anteriores [24, 26]. Para a fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ foi sugerida uma estrutura cristalina tipo perovskita que não pode ser indexada. Por outro lado, as fases $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$ e $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{O}_8$ foram descritas como tendo uma cela unitária tetragonal de corpo centrado com duas fórmulas por unidade.

As informações fornecidas nos trabalhos anteriores não descreviam completamente o diagrama de fases do sistema $\text{BaO-In}_2\text{O}_3$. Em 1983 foi publicado um trabalho [31] que apresentou uma série de resultados de difração de raios X, análise termogravimétrica e espectroscopia (Infravermelho e Raman) dos indatos de bário, juntamente com o diagrama de fases T-x deste sistema. As composições apresentadas no diagrama de fases T-x são: $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\alpha\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, $\beta\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ e BaIn_2O_4 .

Os materiais foram preparados da mesma forma que os descritos anteriormente, em intervalos de 5% em mol de In_2O_3 e nas regiões próximas dos eutéticos, os intervalos foram de 0,2 a 2% em mol de In_2O_3 . O resultado deste estudo é mostrado na figura 4.

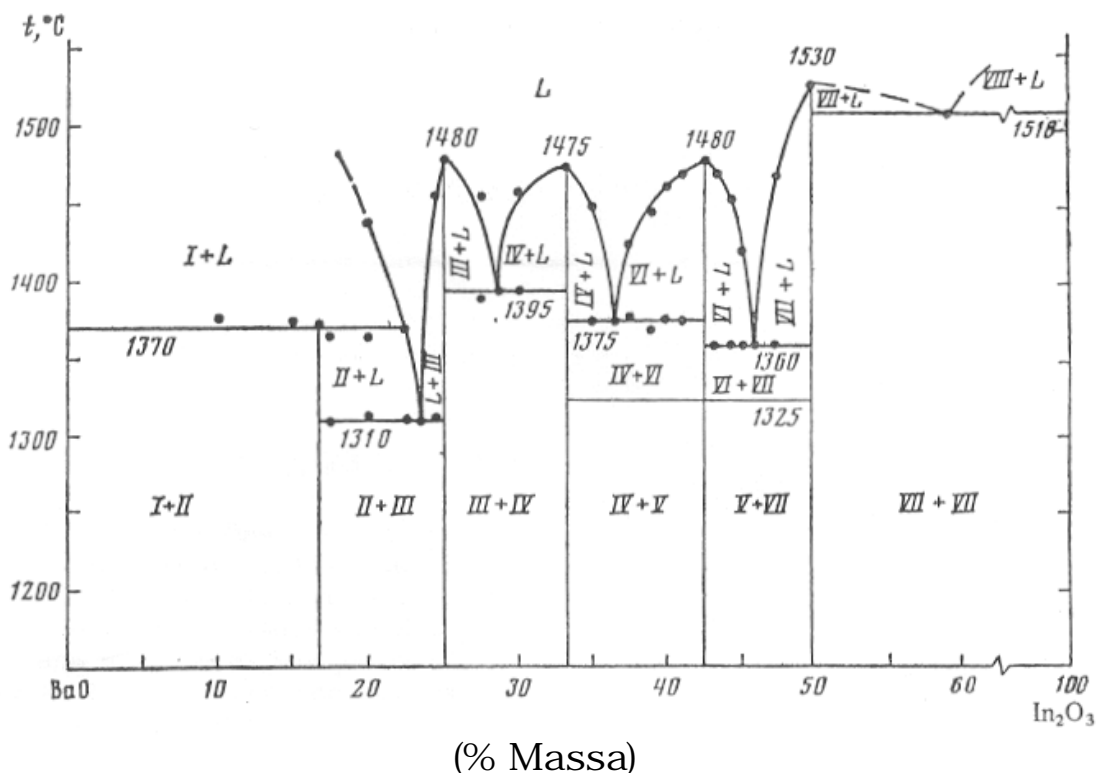


Fig. 4: Diagrama de fases do sistema BaO-In₂O₃. I) BaO; II) Ba₅In₂O₆; III) Ba₃In₂O₆; IV) Ba₂In₂O₅; V) b-Ba₄In₆O₁₃; VI) a-Ba₄In₆O₁₃; VII) BaIn₂O₄; VIII) In₂O₃ [31].

As fases Ba₅In₂O₆, Ba₃In₂O₆, Ba₂In₂O₅, α-Ba₄In₆O₁₃ e BaIn₂O₄ se liquefazem incongruente nas temperaturas de 1370, 1480, 1475, 1480 e 1530 °C, respectivamente em BaO e líquido. Os eutéticos encontrados estão em 23,5% de In₂O₃ a 1310 °C, 28,5% de In₂O₃ a 1395 °C, 35,4% de In₂O₃ a 1375 °C, 46% de In₂O₃ a 1360 °C e 59% de In₂O₃ a 1510 °C.

As estruturas cristalinas obtidas são provavelmente derivadas da perovskita, sendo que a estrutura cristalina do Ba₂In₂O₅, pode ser determinada por difração de raios X do pó, como sendo ortorrômbica com parâmetros a=6,112(1), b=5,992(1) e c=4,204(1) Å. O autor [31] sugeriu a investigação da estrutura cristalina de um monocristal, visando a determinação da cela unitária.

Segundo esse trabalho, o diagrama de equilíbrio é particularmente interessante na faixa de composições que vai de 33,3 a 50% em mol de In_2O_3 . Nesta região o trabalho [24] apresenta a fase $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ enquanto que neste último a fase obtida é $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$. As duas fases apresentam subredes iguais mas superestruturas diferentes. Estudando essa região do diagrama de equilíbrio mais detalhadamente foi verificada a existência da fase $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ com duas modificações polimórficas. Em baixas temperaturas (inferiores a $1325\text{ }^\circ\text{C}$) a estrutura cristalina é $\beta\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a=11,925(3)$, $b=11,872(3)$ e $c=20,57(1)$ Å, sendo identificada possivelmente pelos seguintes grupos espaciais de simetria: $C222$, $Cmm2$ ou $Cmmm$. Este composto tem estrutura semelhante ao $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$, proposto inicialmente pelo autor. A fase proposta foi confirmada através de medidas de difração de raios X.

A fase $\alpha\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, obtida com o resfriamento lento do fundido, é monoclinica com parâmetros de rede $a=15,187(3)$, $b=24,527(2)$, $c=4,1867(7)$ Å e $\gamma=114,66(1)^\circ$, sendo que o possível grupo espacial de simetria é $P2_1/m$. A transformação de $\beta\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ em $\alpha\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ocorre à temperatura de $1325\text{ }^\circ\text{C}$ e não foi determinada por medidas de análise térmica diferencial.

As medidas de espectroscopia (Infravermelho e Raman) apresentadas nesse trabalho [31] indicaram a presença da transformação polimórfica de fases mas não forneceu informações detalhadas sobre as demais fases.

2.3 Transformação de Fase [32]

Um conjunto de átomos ou moléculas pode ser homogêneo ou não-homogêneo. A parte homogênea deste conjunto é chamada de fase e é caracterizada pelas propriedades termodinâmicas, tais como volume pressão, temperatura e energia. Uma fase é dita homogênea

quando a sua energia livre é mínima para uma dada propriedade termodinâmica, se o sistema se encontra em um ponto de mínimo da energia livre separado de um mínimo ainda menor, da mesma condição termodinâmica, por uma barreira energética, o sistema é denominado como sendo metaestável. Caso não exista esta barreira o sistema se torna instável e se move na direção da condição mais estável, ou seja onde a energia livre é a menor possível. O efeito de parâmetros externos tais como, temperatura, pressão e campos elétrico e magnético, num dado sistema pode levar a uma redução da energia livre. As mudanças na energia livre são associadas a mudanças estruturais da fase, configuração atômica ou eletrônica, conhecidas como transformação de fase.

Quando ocorre a transformação de fase pela absorção de energia térmica a fase obtida possui uma energia interna maior. A fase de alta energia é caracterizada por energia de ligação entre os vizinhos mais fraca do que as energias de ligação da fase de baixas temperaturas. A transição de fase leva a uma alteração nas relações como a primeira e a segunda esfera de coordenação. Segundo alguns trabalhos publicados [33, 34], as transições de fase podem ser classificadas tomando por base as alterações produzidas na primeira ou demais ordens na esfera de coordenação. Os mesmos trabalhos relatam também a relação das barreiras de potencial, que determinam a velocidade de transição, nas mudanças estruturais. Transformações que envolvem mudanças na primeira esfera de coordenação são caracterizadas por mudanças drásticas na energia, quando comparadas com aquelas das demais esferas de coordenação.

As transformações de fase em sólidos podem ser classificadas da seguinte forma [33-35]:

- Transformações envolvendo a primeira esfera de coordenação.

- (a) Reconstitutiva
- (b) Dilatação
- Transformações envolvendo a segunda esfera de coordenação.
 - (a) Reconstitutiva
 - (b) Deslocamentos
- Transformações envolvendo desordem.
 - (a) Substitucional
 - (b) Rotacional
- Transformações de tipo de ligação.

A característica principal de um sólido cristalino é a existência de um arranjo periódico e tridimensional de átomos. A natureza tridimensional deste arranjo cristalino nos diz que a posição e a orientação de cada átomo (ou íon complexo) na rede é fixa com relação às demais posições e orientações dos outros átomos, ou íons, da rede. A ordem absoluta é encontrada em temperaturas de 0 K, uma vez que a temperaturas superiores a agitação térmica dos átomos pode levá-los a assumir posições que acabam por diminuir a ordem do sistema.

As transições ordem-desordem podem ser distinguidas de três formas:

- a) Desordem de Posição
- b) Desordem de Orientação
- c) Desordem associada aos estados eletrônicos e de spins nucleares.

As desordens de posição ocorrem quando os átomos, ou íons, assumem posições inapropriadas na rede ou quando existem mais posições disponíveis na rede. As transformações de orientação são

observadas quando os íons ou unidades básicas que ocupam as posições da rede contêm mais de um átomo, desta forma existe mais de uma orientação possível para os íons na rede. Se estas orientações correspondem a diferenças muito pequenas na energia, então a desordem na orientação pode acontecer apenas com a agitação térmica. Desta forma uma fase completamente ordenada a baixas temperaturas pode se transformar em uma fase completamente desordenada para temperaturas mais altas, após uma transformação de fase de primeira ordem.

O $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ é caracterizado por duas transições de fase. Na faixa de temperaturas compreendida entre ambiente e $900\text{ }^\circ\text{C}$ a estrutura cristalina é ortorrômbica. Em temperaturas de aproximadamente $925\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma transformação de fase de primeira ordem onde a estrutura cristalina passa a ser tetragonal, enquanto que a temperaturas superiores a $1040\text{ }^\circ\text{C}$ o $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ se transforma em uma fase cúbica, após uma transição de segunda ordem [36].

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre a fase $Ba_2In_2O_5$, bem como das fases obtidas após as substituições iônicas do Ba ou In tanto na posição A quanto na B na estrutura $A_2B_2O_5$. Por fim será apresentada uma breve revisão bibliográfica do In_2O_3 nanoparticulado, uma vez que este material foi obtido por sol gel, no início deste trabalho [37].

Nesta revisão, um dos aspectos que será enfatizado é a rota de síntese, porque esta etapa é fundamental para a obtenção da fase única.

3.1 $Ba_2In_2O_5$

Um dos primeiros trabalhos de pesquisa [10] que trata da fase $Ba_2In_2O_5$ e de fases correlatas foi publicado em 1990. Nesse trabalho foram apresentados resultados de condutividade elétrica do $Ba_2In_2O_5$ e do $Ba_3In_2MO_8$ onde $M = Ce, Hf$ ou Zr . Foi mostrado que a condutividade iônica depende ou está relacionada com a estrutura cristalina do material, e por isso, foi feito um breve estudo da mesma. O autor se baseou nos trabalhos já citados [28, 31 e 38] considerando a estrutura cristalina do tipo perovskita-ortorrômbica com os parâmetros de rede iguais aos descritos anteriormente. Sabendo que a estrutura cristalina do $Sr_2In_2O_5$ [39] é do mesmo tipo da estrutura do Ca_2FeAlO_5 (browmillerita) [40], foi proposto que o $Ba_2In_2O_5$ é isoestrutural aos compostos acima citados e tem os íons In^{3+} localizados em sítios tetraédricos e octaédricos. Os compostos foram preparados pela técnica convencional de mistura de pós. O $BaCO_3$ e o In_2O_3 previamente misturados foram compactados e tratados termicamente por um período de 24 h a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Após este tratamento térmico inicial foi feita a moagem do material, seguida de uma nova compactação, sendo o material novamente tratado termicamente a temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 10 h. Um segundo lote de material foi preparado da mesma forma, mas com alterações na

temperatura e no tempo do primeiro tratamento térmico e apenas o tempo do segundo tratamento térmico ou seja, foi feito um primeiro tratamento térmico por 48 h à temperatura de 1250 °C e um segundo tratamento térmico por 24 h à temperatura de 1300 °C. Os compostos em que foram feitas as substituições do índio pelos íons Ce, Hf, ou Zr foram preparados da mesma forma que a composição base mas a temperatura do segundo tratamento térmico foi de 1350 °C.

Para o composto $Ba_2In_2O_5$ foram feitas medidas de difração de raios X e o perfil de difração foi indexado como sendo ortorrômbico com parâmetros de rede $a_0 = 16,79$, $b_0 = 6,08$ e $c_0 = 5,89$ Å que são valores diferentes daqueles apresentados em trabalhos anteriores [31, 38]. Nesse trabalho, o perfil de difração foi identificado como correspondente à estrutura cristalina do tipo browmillerita e a densidade medida por picnometria de hélio indicou a presença de 4 fórmulas por cela unitária. As medidas de difração de raios X dos compostos $Ba_3In_2MO_8$ (M= Ce, Hf, Zr) mostraram que estes têm estrutura cristalina semelhante a do composto Ca_3FeTiO_8 [39] e pode ser indexada pelo grupo espacial de simetria $Pcm2_1$. As propriedades elétricas destes materiais foram estudadas por espectroscopia de impedância e mostraram que a composição base ($Ba_2In_2O_5$) para altas concentrações de oxigênio apresenta condutividade do tipo-*p*, além disso, foi observada uma transição de fase em uma temperatura de aproximadamente 930 °C que está associada a uma transição do tipo ordem-desordem das vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina. Os compostos derivados da composição base apresentaram valores de condutividade extrínseca significativos, quando comparados com condutores iônicos típicos (como por exemplo a zircônia estabilizada). Uma análise comparativa entre os valores de condutividade e as energias de ativação para a

composição base, as demais composições derivadas desta, bem como para os condutores iônicos típicos, pode ser visto na tabela 1, onde o composto $Ba_3In_2ZrO_8$ se apresentou promissor na condição de condutor de íons O^{2-} .

Tabela 1: Valores de condutividade iônica, energia de ativação e fator pré exponencial para os compostos estudados na referência [10], bem como para compostos apresentados na literatura.

Composto	$S_{200^{\circ}C}$ (S/cm)	$S_{400^{\circ}C}$ (S/cm)	E_a (eV)	$\ln S_0$ (S/cm)	Faixa de Temperatura ($^{\circ}C$)
$Ba_3In_2ZrO_8$	$2,8 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-3}$	0,6	12,5	100-350
$Ba_3In_2CeO_8$	$9,7 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-3}$	0,74	12,7	200-400
$Ba_3In_2HfO_8$	$7,4 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-3}$	0,73	12,1	150-450
$Ba_3In_2O_5$	$7,1 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,75	7,9	200-500
CeO ₂ -Gd (20% mol) [41]	$2,2 \times 10^{-6}$	$7,7 \times 10^{-4}$	0,89	14,8	160-400
Bi ₂ O ₃ -Y (27% mol) [41]	$2,2 \times 10^{-8}$	$7,4 \times 10^{-5}$	1,14	16,7	200-700
ZrO ₂ -Y (6% mol)	1×10^{-7}	$1,1 \times 10^{-4}$	0,98	14,5	200-500

Em 1994 foi publicado um trabalho [42] também com substituição parcial do In por Zr, $Ba_3In_{3-x}Zr_xO_8$. Nesse trabalho, o material foi preparado pela técnica do citrato amorfo, onde foi preparada uma solução com os nitratos de bário, índio e zircônio sendo adicionada a esta solução outra contendo ácido cítrico. A solução resultante foi mantida em um banho de óleo até a formação dos citratos metálicos. A decomposição térmica destes

citratos resultou em um pó homogêneo. Segundo esse trabalho os materiais obtidos apresentaram fase única e os parâmetros de rede da cela unitária respeitaram a lei de Vegard. As propriedades elétricas dos materiais produzidos foram analisadas por espectroscopia de impedância, mostrando que a composição que apresenta melhor valor de condutividade iônica é aquela para a qual $x = 1$. Segundo o autor, os resultados obtidos discordaram daqueles propostos em [10], e o composto $Ba_3In_2ZrO_8$ não é um condutor iônico promissor comparativamente à zircônia estabilizada com ítria.

No mesmo ano de 1994 foi publicado [43] um outro trabalho onde a estrutura cristalina e as temperaturas de transição de fase do composto $Ba_2In_2O_5$, foram estudadas mais detalhadamente. Nesse caso os compostos foram preparados pela técnica convencional de mistura de pós onde os materiais de partida, $BaCO_3$ e In_2O_3 em quantidades estequiométricas, foram misturados em moinho de bolas por 35 min. Após a mistura o material foi compactado e tratado termicamente a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 8 h. O material obtido foi novamente triturado e compactado, sendo agora tratado termicamente a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período 20 h e resfriado lentamente, com tempo de resfriamento de 8 h. O material resultante foi enriquecido com $^{17}\text{O}_2$ e medidas de difração de raios X mostraram que após o enriquecimento foi mantida a estrutura cristalina do $Ba_2In_2O_5$. O material preparado foi estudado com o auxílio das técnicas de difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial (ATD) e ressonância magnética nuclear (RMN). Os resultados apresentados confirmaram a transição de fase ordem-desordem em $925\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo que entre esta temperatura e $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$, o número de oxigênios móveis aumentou continuamente, e a partir de $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ todos os ânions se tornaram móveis.

No ano de 1995 foi publicado um trabalho [44] que tratava dos defeitos e do transporte de condutores iônicos com estrutura browmillerita. O $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ foi preparado, pela técnica convencional de mistura de óxidos, onde os materiais precursores foram cominuidos em moinho de bolas. Em seguida foi feita a calcinação a temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 20 h, onde foi verificada a fase desejada por medidas de difração de raios X. O material calcinado foi compactado uniaxial e isostaticamente e sinterizado por um período de 24 horas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. A caracterização elétrica foi feita por meio de medidas de condutividade em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Entre os resultados apresentados os mais importantes foram: 1- A temperatura ($925\text{ }^\circ\text{C}$) de transição de fase mostrou ser independente da pressão parcial de oxigênio, sendo que o material apresentou condutividade puramente iônica, com número de transporte iônico igual a 1, para temperaturas superiores à de transição de fase; 2- Para temperaturas inferiores à de transição de fase, o composto apresentou condução mista (iônica e eletrônica). Foi então proposto um modelo para descrever os mecanismos de condução em função da pressão parcial de oxigênio; 3- Para baixas temperaturas o composto $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ apresentou condutividade protônica.

No ano de 1995 foi publicado um trabalho [45] que complementou a caracterização elétrica do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, estudando-o na condição de condutor protônico. Analogamente aos trabalhos anteriores, também neste caso os compostos foram preparados pela técnica convencional de mistura de óxidos. Inicialmente os materiais precursores foram moídos em moinho de bolas. Após a moagem o material foi calcinado a temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 20 h e a estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X. O material foi então compactado uniaxial e isostaticamente e sinterizado a temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por um

período de 24 h. A caracterização elétrica foi feita em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio e água. Entre os resultados apresentados pode-se destacar que o material para baixas temperaturas apresentou valores elevados de condutividade protônica e, à medida que a temperatura aumentou, a condutividade iônica passou a ser predominante.

O composto $Ba_2In_2O_5$ como descrito anteriormente apresenta condutividade protônica em temperaturas, inferiores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [45]. Para entender melhor os mecanismos de condução deste composto em atmosferas de umidade, foi publicado um trabalho [46] no ano de 1997 onde foram estudadas as transições de fase em temperaturas inferiores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de umidade. Os materiais foram preparados pela técnica convencional de mistura de pós onde foram misturados em quantidades estequiométricas $BaCO_3$ e In_2O_3 . Os pós misturados foram tratados termicamente a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 10 h. Após a primeira calcinação o material foi moído, compactado e sinterizado a temperatura de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 10 h. O composto preparado foi caracterizado com o auxílio das técnicas de difração de raios X e análise térmica diferencial, sendo que estas foram realizadas de forma muito particular, para garantir que os resultados obtidos fossem realmente resultantes da interação do material com a atmosfera de umidade. Os resultados apresentados mostraram a existência de uma transição de uma fase alfa para fase beta, onde esta última corresponde a uma fase hidratada. A temperatura de transição de fase se altera para diferentes condições de umidade (P_{H_2O}). Com base nos resultados o autor propôs a fase beta como sendo um bom condutor protônico.

No ano de 1998 foi publicado um estudo [47] onde foi abordada a transição de fase no sistema tipo browmillerita, com o auxílio de medidas de condutividade iônica, dilatométrica e difração

de raios X. Neste estudo, foram feitas substituições do Ba por Sr e In por Ga. As composições $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{In}_2\text{O}_5$ com $x = 0; 0,1$ e $0,2$ e $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_5$ com $x = 0; 0,1$ e $0,2$, foram preparadas pela técnica convencional de mistura de pós. Inicialmente os pós de partida foram misturados em quantidades estequiométricas. Após a mistura foi feita a calcinação a temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 3 h. O material calcinado foi compactado e sinterizado em temperaturas de 1300 e $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 10 h para os compostos com estrôncio e gálio respectivamente. Os resultados apresentados mostraram que a transição de fase ordem–desordem para o composto base ocorre na temperatura de aproximadamente $930\text{ }^\circ\text{C}$, e que esta se altera em função do tipo de substituição realizada. Os materiais que tiveram estrôncio introduzido em solução, apresentaram uma retração no tamanho da cela unitária e um aumento na temperatura de transição de fase, sendo estes efeitos dependentes da quantidade de estrôncio introduzido. Os materiais que por sua vez tiveram o índio substituído pelo gálio apresentaram aumento no tamanho da cela unitária bem como uma redução na temperatura de transição de fase, sendo estas alterações dependentes da quantidade de gálio inserido em solução. Foi proposto um fator de tolerância para distorções de estruturas cristalinas tipo perovskita. De acordo com este modelo, quanto mais próximo da unidade este fator de tolerância se encontrar menor será a temperatura de transição de fase ordem-desordem, o que concorda com os resultados experimentais mostrados.

No ano de 1998 foi publicado um estudo [48] do condutor protônico e iônico $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ por análise termogravimétrica. Neste os materiais foram preparados por reação no estado sólido, onde inicialmente foram misturadas quantidades estequiométricas de BaCO_3 e In_2O_3 , seguido de calcinação a temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por um período 10 h e após a calcinação os materiais preparados

foram compactados e sinterizados a 1300 °C por um período de 10 h. Os compostos produzidos foram estudados por análise termogravimétrica sendo determinada a concentração de prótons em função da pressão parcial de vapor d'água. Dois modelos foram testados, bem como foi medida a difusividade química da água na matriz de Ba₂In₂O₅. A determinação da difusividade química da água permite saber o tempo necessário para penetração dos prótons no "bulk" (volume) seco do composto Ba₂In₂O₅. Por outro lado, entre os modelos testados para determinar a concentração de prótons em função da pressão parcial de vapor de d'água, os resultados indicaram que o modelo que considera constante a concentração de vacâncias de oxigênio bem como um número finito de posições de aprisionamento para os prótons, com energia uniforme, é o que melhor descreve os resultados experimentais. Desta forma usando a notação de Kröger-Vink tem-se que:

$$(H_2O)_{gas} + V_O^{\bullet\bullet} + O_o^x \Leftrightarrow 2OH_O^{\bullet}$$

A necessidade da compreensão da estrutura cristalina, na faixa de temperaturas onde o composto Ba₂In₂O₅ apresenta valores significativos de condutividade protônica, motivou a publicação de um trabalho [49] no ano de 1999 que teve como objetivo estudar de forma detalhada, com o auxílio da técnica de difração de raios X em altas temperaturas, a estrutura cristalina bem como a transição de fase do composto Ba₂In₂O₅.H₂O. Os materiais utilizados foram preparados da mesma forma que apresentados em [46]. Os resultados apresentados neste trabalho de pesquisa mostraram que ocorre uma transição da fase ortorrômbica do Ba₂In₂O₅ para a fase tetragonal do Ba₂In₂O₅.H₂O em temperaturas de aproximadamente 330 °C sendo que esta se mantém estável para temperaturas inferiores a 300 °C até a temperatura ambiente.

No ano de 2000 foi publicado um trabalho [50] onde foi feita a substituição do índio pelo gálio, e foi estudada a estrutura

cristalina e a condutividade iônica das soluções sólidas obtidas. As composições estudadas neste trabalho foram preparadas por mistura de pós, sendo os materiais de partida o óxido de índio e óxido de gálio e carbonato de bário. Os óxidos precursores, em quantidades estequiométricas, foram misturados por 5 h em almofariz. Após a moagem foi feita calcinação por um período de 10 h a temperatura de 1200 °C. Os materiais calcinados foram analisados por difração de raios X e os tratamentos térmicos posteriores foram realizados, seguindo as mesmas condições, até que os resultados das medidas de raios X realizadas antes e depois do tratamento não fossem idênticas, indicando a fase única. Os principais resultados mostraram que o gálio a partir de um certo teor é capaz de estabilizar a fase desordenada, sendo que para estas amostras, medidas de condutividade iônica em função da pressão parcial de oxigênio mostraram que a condutividade é puramente iônica.

Um trabalho publicado no ano de 2001 [51] estudou a condutividade iônica do $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ e $0,6$). Os materiais foram preparados por reação no estado sólido. Quantidades estequiométricas de BaCO_3 , In_2O_3 e La_2O_3 foram misturadas em um moinho de bolas por um período de 16 h. Os pós obtidos após a mistura foram calcinados a temperatura de 1000 °C por um período de 10 h, após a calcinação o material foi compactado uniaxial e isostaticamente e sinterizado por um período de 10 h em temperaturas de 1300 e 1400 °C sendo esta dependente da quantidade de lantânio colocada em solução. Os resultados apresentados mostraram que para valores de x compreendidos entre 0,2 e 0,6 a descontinuidade apresentada no gráfico de Arrhenius, que corresponde à transição de fase ordem-desordem, desaparece. Os resultados evidenciaram a dependência da condutividade iônica e a independência da energia de ativação com a quantidade de lantânio em solução.

Um estudo de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons foi publicado em 2001- na fase fase $Ba_2In_2O_5$ [52] e os compostos relacionados a este. As composições estudadas foram $Ba_2In_2O_5$, $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, e 0,5$) e $Ba_2(In_{1-x}Ga_x)_2O_5$ ($x = 0,1, 0,2 e 0,5$). Os materiais estudados foram preparados pela reação no estado sólido tendo como materiais de partida o $BaCO_3$, In_2O_3 , Ga_2O_3 e La_2O_3 . Após a mistura dos materiais de partida estes foram calcinados a temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 3 h, após uma nova moagem os materiais calcinados foram sinterizados a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 12 h. Os resultados mostraram que o refinamento das medidas de difração de elétrons do composto $Ba_2In_2O_5$ apresentou melhores resultados quando é usado o grupo espacial de simetria $Ibm2$. O composto $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$ com estrutura brownmillerita para $x=1$ tem a sua estrutura alterada a uma perovsqita cúbica com a adição de La para valores de $x < 0,5$. As composições $Ba_2(In_{1-x}Ga_x)_2O_5$ apresentaram sempre estrutura ortorrômbica, mesmo quando as quantidades de gálio adicionadas em solução foram elevadas.

Ainda em de 2001 foram publicados dois trabalhos que trataram da fase $Ba_2In_2O_5$. No primeiro [53] foi estuda da incorporação de água na estrutura cristalina do $Ba_2In_2O_5$ através de métodos computacionais. Segundo os resultados, o mecanismo de formação de prótons se dá pela incorporação de H_2O nas vacâncias de oxigênio. O segundo trabalho [54] estudou a substituição do Ba por La, em diferentes concentrações, por EXAFS. As fases pura e dopada do $Ba_2In_2O_5$ com La foram preparadas por reação no estado sólido. A composição $(Ba_{0,8}Ln_{0,2})_2In_2O_{5,2}$ foi descrita como a de uma fase cúbica (grupo espacial de simetria $Fm-3m$) indicando que a distribuição de vacâncias de oxigênio homogênea pela estrutura cúbica tipo perovsqita. Foi também considerado que à medida que aumenta o teor do aditivo, ocorre aumento no número

de coordenação do In^{3+} . Isto pode ser explicado pela ocupação de íons O^{2-} em posições intersticiais para manter a neutralidade elétrica.

No ano de 2002 foi publicado um trabalho [55] no qual a condutividade elétrica de $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{La}_y)_2\text{In}_2\text{O}_{5+y}$ foi medida em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Os materiais foram preparados por reação no estado sólido sendo os materiais de partida, BaCO_3 , SrCO_3 , La_2O_3 , In_2O_3 , misturados por 16 h em moinho de bolas. O material moído foi calcinado a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 10 h. O material calcinado foi compactado uniaxial e isostaticamente e posteriormente sinterizado por um período 10 h a temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados apresentados mostraram que o material produzido apresentava condutividade puramente iônica e estrutura cristalina desordenada. Foi obtido valor de condutividade igual a $0,12\text{ S/cm}$, para o composto $(\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_{0,5})_2\text{In}_2\text{O}_{5,5}$, sendo este superior aos valores de condutividade para a zircônia estabilizada. Outro resultado apresentado indicou que os fatores determinantes na obtenção de elevada condutividade iônica foram a quantidade de íons O^{2-} bem como o volume livre da cela unitária.

Em 2002 propriedades fotocatalíticas de compostos do sistema $\text{BaO-In}_2\text{O}_3$ foram estudadas [56]. A relevância deste trabalho de pesquisa consiste no fato de que o composto foi produzido por uma técnica diferente da mistura de pós. Inicialmente os materiais de partida, BaCO_3 , $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e ácido cítrico foram dissolvidos em uma solução diluída de HNO_3 . A mistura foi aquecida até $100\text{ }^\circ\text{C}$ e permaneceu sob agitação até que a água fosse completamente evaporada, quando o NO_3 começou a se decompor foi retirada a agitação, e quando o material do béquer começou a passar por um processo de autoignição, este foi colocado em uma estufa a uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ onde

permaneceu por 12 h. O material seco passou por queima a temperatura de 450 °C por um período de 2 h seguido de uma segunda queima a 1000 °C por um período de 2 h.

As transformações de fase do composto $Ba_2In_2O_5$ foram novamente estudadas por análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, dilatométrica e calorimetria exploratória diferencial em um trabalho [57] publicado no ano de 2002. Os materiais estudados foram preparados por reações no estado sólido, onde quantidades estequiométricas de carbonato de bário e óxido de índio foram misturadas em etanol sendo a mistura calcinada a temperatura de 800 °C por um período de 24 h. O material calcinado foi compactado uniaxialmente e sinterizado a 1400 °C por um período de 17 h, sendo resfriado lentamente a uma taxa de 200 °C / h. Os resultados obtidos mostraram que as transições de fase em uma temperatura aproximada de 910 °C e em 1070 °C. As estruturas cristalinas em temperaturas de 900 e 1200 °C foram respectivamente ortorrômbica tipo browmillerita e tetragonal, sendo que a 1000 °C a estrutura cristalina proposta corresponde a uma perovskita distorcida. A cinética de transição de fase ordem-desordem que ocorre a temperatura 910 °C é lenta e tem elevada energia de ativação.

Um estudo detalhado da estrutura cristalina do composto $Ba_2In_2O_5$ foi apresentado em um trabalho [36] de 2002 onde foram feitas medidas de difração de raios X em altas temperaturas. O material foi preparado pela técnica convencional de mistura de pós, sendo a mistura, em quantidades estequiométricas, dos compostos $BaCO_3$ e In_2O_3 feita em moinho de bolas com meios de moagem de zircônia. O material obtido após a mistura foi calcinado segundo o seguinte esquema: taxa de aquecimento 300 K/h até as temperaturas de 200, 600, 800, 1000 °C permanecendo nos patamares por períodos de 1, 5, 14, 24 h, respectivamente. O

material obtido foi compactado e submetido a novo tratamento térmico que passou pelas seguintes temperaturas de patamar 950, 1100, 1250 °C pelos períodos de 2, 3 e 7 h respectivamente. As estruturas cristalinas foram determinadas por medidas de difração de raios X e nêutrons sendo estas refinadas com o auxílio do software GSAS [58]. Entre os principais resultados apresentados neste trabalho pode-se ressaltar que o composto apresentou uma transição de fase ordem-desordem cuja transformação teve seu início em 900 °C e terminou a 925 °C, mas a partir deste ponto as vacâncias de oxigênio não se apresentavam em completa desordem sendo esta obtida apenas a 1040 °C.

Ainda em 2002 foi publicado um trabalho [59] que tratava da caracterização do $Ba_{2-x}Sr_xIn_2O_5$ por análise térmica e difração de raios X em altas temperaturas. As amostras foram preparadas por reação no estado sólido, onde as quantidades estequiométricas dos precursores foram misturadas em etanol, tomando o cuidado de secar o material a 100 °C por mais de 24 h antes da mistura. Após a mistura o material foi calcinado a 800 °C por mais de 24 h ao ar. Após a calcinação foram preparados compactos que foram sinterizados a 1400 °C por 17 h ao ar e resfriados a taxa de 200 °C/h. Duas transições de fase foram detectadas. A estrutura cristalina do $Ba_{2-x}Sr_xIn_2O_5$ a altas temperatura corresponde a uma perovskita cúbica desordenada.

Um trabalho [60] que trata do estudo da fase $Ba_2In_{1-x}Co_{1+x}O_{5+\delta}$ (x entre 0 e 0,8) e $Ba_{2-x}La_xInCoO_{5+\delta}$ (x entre 0,2 e 0,8), foi publicado no ano de 2002. Os materiais foram preparados por reação no estado sólido, sendo que estes materiais apresentaram condutividade mista iônica e eletrônica. Segundo o autor, elevadas concentrações de vacâncias de oxigênio podem ser estabilizadas na fase Ba_2InCoO_5 .

A estrutura cristalina, a microestrutura e a condutividade iônica do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ e do $\text{Ba}(\text{In}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{3-x/2}$ foram novamente estudadas em 2002 [61]. Os materiais foram preparados por reação no estado sólido. Na temperatura ambiente a estrutura cristalina refinada apresentou o grupo espacial de simetria $Icmm$ como o mais adequado. A estrutura observada por microscopia eletrônica mostrou ser mais complexa. Os modelos obtidos, por analogia, para a estrutura concordaram com os modelos obtidos por difração de nêutrons. Um outro resultado importante mostrado neste trabalho consiste no fato de a inserção de Zr^{4+} levar à desordem aniônica, que transforma a estrutura desordenada da perovskita na fase de alta temperatura do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Composições do tipo $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1$) foram estudadas [62] em 2004, os materiais foram sintetizados, por reação no estado sólido. À temperatura ambiente, na faixa de concentrações compreendida entre 0 e 0,075 o progressivo preenchimento das vacâncias, simultaneamente com a substituição do In^{3+} pelo Ti^{4+} levou uma desordem no plano das vacâncias de oxigênio observado no $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Para valores de x compreendidos entre 0,075 e 0,15 a simetria mudou de ortorrômbica para tetragonal e foi observada a formação de domínios, enquanto que para concentrações compreendidas entre 0,15 e 1 todos os compostos assumiram a estrutura perovskita desordenada à temperatura ambiente. As medidas de condutividade elétrica mostraram que a energia de ativação diminuiu à medida que a concentração do aditivo (TiO_2) aumentava na faixa compreendida entre 0,075 e 0,1. A condutividade iônica máxima foi observada para concentrações de TiO_2 entre 0,1 e 0,33 sendo de aproximadamente $0,5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

No estudo de $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$, onde ($0 \leq x \leq 0,6$) [63], na faixa de concentrações para $0,1 < x < 0,2$ ocorre uma

transformação da fase α ortorrômbica tipo browmillerita, para uma fase tetragonal relacionada a uma super estrutura do tipo perovskita. Em algumas regiões do espaço recíproco foram observados alguns picos satélite que desapareceram à medida que o teor do aditivo aumentou, sendo este fenômeno explicado como resultante do grau de ordenação das vacâncias e associado com uma relaxação estrutural. Foi também observado um espalhamento difuso que foi atribuído à razão de ordenamento Ba/La associada com as tensões provocadas pela distorção da rede.

Substituições do Ba por Sr e do In por Ga foram novamente estudadas em [64]. Foram consideradas a composição base $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ e as composições $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{In}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0,6$) e $\text{Ba}_2\text{In}_{2-y}\text{Ga}_y\text{O}_5$ ($0 \leq y \leq 0,45$). Os materiais foram preparados por reação no estado sólido e o objetivo era estabilizar a fase mais condutora de altas temperaturas. O aumento da concentração de Ga no composto $\text{Ba}_2\text{In}_{2-y}\text{Ga}_y\text{O}_5$ levou a redução na temperatura de transição de fase e ao desaparecimento da segunda fase (perovskita distorcida), enquanto que a terceira fase apresentou redução na condutividade e aumento na energia de ativação.

As propriedades elétricas associadas a distorções locais do composto $(\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{In}_2\text{O}_{5,5}$ dopados com cátions divalentes e trivalentes foram estudados em um trabalho [65] publicado no ano de 2004. A condutividade elétrica das fases $(\text{Ba}_{0,5+x}\text{La}_{0,5-x})_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{M} = \text{Zr}$ and Ce) e $(\text{Ba}_{0,5-x}\text{La}_{0,5+x})_2(\text{In}_{1-x}\text{M}'_x)_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{M}' = \text{Mg}$, Ca e Sr) foram estudadas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Nesse trabalho foi utilizado o modelo de volume livre da cela unitária [59]. Foi mostrado que há um máximo na curva de condutividade em função da composição. A diminuição da condutividade elétrica em altos teores de aditivos foi atribuída a distorção local dos octaedros de oxigênio.

Ainda no ano de 2004 foi publicado um outro trabalho [66] que tratava da substituição do índio por tungstênio. As composições $Ba_2(In_{1-x}W_x)_2O_{5+3x}$ ($x = 0,05; 0,1$ e $0,15$) foram preparadas por reação no estado sólido e os resultados de difração de raios X mostraram que a fase cúbica tipo perovskita foi estabilizada a temperatura ambiente. Foi observada redução no parâmetro de rede com o aumento no teor de aditivo simultaneamente com o aumento na condutividade elétrica. A substituição do In por W levou à estabilização da fase cúbica a temperatura ambiente e aumento no número de transporte iônico com a temperatura.

Trabalhos teóricos que estudaram o arranjo atômico do $Ba_2In_2O_5$ e as suas transições de fase têm sido publicados ao longo dos anos. No ano de 2005 foi publicado um trabalho [67] que tratava da ordem no estado desordenado. De acordo com o autor a distribuição de vacâncias não deve ser considerada como aleatória e arranjos tetraédricos (InO_4), piramidais (InO_5) e octaédricos (InO_6) são possíveis em diferentes temperaturas. O estudo chama a atenção para os modelos aplicados a materiais desordenados onde as vacâncias de oxigênio estariam aleatoriamente distribuídos ao longo de um certo número de posições da rede cristalina. A preferências energéticas têm papel significativo no transporte iônico dado que a simetria local acaba por restringir a mobilidade iônica.

Um dos métodos utilizados na caracterização elétrica, que fornece informação sobre os mecanismos de condução, consiste na medida da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura. No ano de 2005 foi publicado um trabalho [68] que tratava da condutividade iônica e da estrutura cristalina, em função da pressão parcial de oxigênio a altas temperaturas. O autor sugeriu que os trabalhos até então publicados [69, 44], que

tratavam do assunto, fizeram estudos em faixas de pressão parcial de oxigênio e temperaturas que não permitem conclusões definitivas sobre o assunto, e que os materiais sinterizados a 1300 °C não apresentam a fase única. Nesse trabalho foram feitas medidas de condutividade, pelo método das quatro pontas DC, em uma faixa de temperatura compreendida entre 850 e 1200 °C e $\log(P_{O_2}/\text{atm})$ entre -0,7 e -19. Na faixa de $\log(P_{O_2}/\text{atm})$ compreendida entre -0,7 e -3,0 a condutividade se manteve constante para todas as temperaturas de medida. Para $\log(P_{O_2}/\text{atm})$ menores que -3,0 os resultados mostraram a condução por elétrons. Os resultados também mostraram que nesta faixa de pressões parciais de oxigênio ocorre redução da condutividade elétrica nas temperaturas compreendidas entre 1000 e 1100 °C, sugerindo que as vacâncias acabam reduzindo a mobilidade iônica (Interação entre os defeitos). Para valores $\log(P_{O_2}/\text{atm})$ superiores a -17 e temperaturas superiores a 900 °C a condutividade elétrica diminuiu drasticamente, sendo que as medidas de difração de raios X nesta condição mostraram a decomposição do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Ainda no ano de 2005 foi publicado um trabalho [70] que tratava da caracterização estrutural e eletroquímica da fase $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me=V, Mo, W) para valores de $x=0,5$ e $x=2/3$. A substituição parcial do In levou à estabilização da fase condutora de alta temperatura. A substituição por íons com raio iônico inferior levou a uma redução sistemática da temperatura de transição de fase com o aumento do teor aditivo. Foi observada uma redução na condutividade com o aumento do teor de aditivo.

No ano de 2006 foi publicado um trabalho [71] teórico que estudou a substituição de 1/8 dos íons In por Ga ou 1/8 dos íons Ba por Sr. A substituição do Ba por Sr levou a um aumento na densidade de estruturas de baixa energia, quando comparado com

a composição base, para o composto em que o In foi substituído pelo Ga ocorre exatamente o oposto. A observação feita suporta a hipótese proposta no trabalho que consiste no fato de que elevados valores de condutividade iônica estão relacionados com a elevada densidade de estruturas locais de baixa energia.

Ainda em 2006 foi publicado um trabalho [72] que tratou das propriedades térmicas e elétricas do $Ba_2In_2O_5$ com a substituição do In por terras raras. As soluções sólidas, com a composição $Ba_2(In_{1-x}R_x)_2O_5$ ($x = 0$, $x = 0,05$ e $x = 0,1$; $R = Sc, Lu, Yb, Y, Dy, Gd, Sm$), foram preparadas por reação no estado sólido. Os resultados experimentais indicaram aumento do volume da cela unitária associado com aumento do raio iônico do aditivo. A transição de fase ordem-desordem ocorreu em temperaturas mais baixas para todos os compostos dopados, esta redução na transição de fase foi atribuída à substituição preferencial do In pelos íons dos aditivos nos sítios octaédricos.

Como pode ser visto, a maioria dos materiais estudados foram preparados pela técnica convencional de mistura de óxido, técnica que demanda longos tempos de tratamento térmico a elevadas temperaturas. Foi possível observar também que o composto $Ba_2In_2O_5$ tem potencial de aplicação na condição de condutor iônico em diferentes faixas de temperatura, entre 0 e 300 °C se apresenta como condutor protônico, entre 300 e 925 °C aproximadamente apresenta condutividade mista e acima de 925 °C apresenta valores de condutividade iônica similares aos obtido para a zircônia estabilizada. Apesar da literatura cobrir extensivamente o composto $Ba_2In_2O_5$, bem como outras fases derivadas desta, ainda existem aspectos não totalmente entendidos e/ou explicados. Entre estes tem-se: as características microestruturais; o efeito do tamanho de partícula na transição de fase; rotas alternativas de síntese; possíveis

posições para os dopantes. Na tabela 2 são sumarizados alguns dados de interesse dos trabalhos mencionados anteriormente.

**Tabela 2: Substituições iônicas e raios iônicos [73].
NC= número de coordenação.**

	In^{3+}	Ba^{2+}	Raio Iônico(Å) NC=6	Raio Iônico(Å) NC=4	Ref.
	$R_{IV}=0.62\text{Å}$ $R_{VI}=0.8\text{Å}$	$R_{VI}=1.35\text{Å}$			
Cu	X		0,73	0,57	[74-76]
Ga	X		0.62	0,47	[47, 77, 50,78 e 66]
Y	X		0.9		[78,79,80 e 73]
Yb	X		0.868		[78, 80-73]
Sc	X		0.745		[78-80,66 e 73]
Al	X		0.535	0.39	[77]
Ce	X		1.01		[10, 79 e 81]
Zr	X		0.72	0.59	[10,14-61]
Si	X		0.4	0.26	[79]
Ti	X		0.86		[62]
Sn	X		0.690	0.55	[82]
Ta	X		0.72		[79]
Nb	X		0.72		[79]
Sr		X	1.18		[47, 66 e 55]
La		X	1.032		[66,55, 83,84,51,63,65,85]
Pb		X	1.19		[86]
V	X		0.54		[71]
W	X		0.6		[67,71]
Mo	X		0.59		[71]
Lu	X		0.861		[73-80]
Dy	X		0.912		[73-80]
Gd	X		0.938		[73-80]
Sm	X		0.958		[73-80]

3.2 In₂O₃ NANOPARTICULADO

O In₂O₃ tem sido largamente utilizado em dispositivos optoeletrônicos tais como células solares e “displays” de cristal líquido [87]. Outra aplicação importante está no campo dos sensores de gases onde o In₂O₃ dopado apresenta sensibilidade ao ozônio, ao NO_x [88-90] e alta sensibilidade e seletividade ao CO [91].

A síntese de materiais nanoparticulados, sendo estes óxidos ou não óxidos, tem recebido uma grande atenção nas últimas duas décadas pois se acredita que estes materiais apresentam propriedades diferentes daquelas observadas em materiais microcristalinos ou monocristalinos. As propriedades químicas destes materiais nanoparticulados são influenciadas pela forma, tamanho e distribuição em tamanhos das partículas, características que são dependentes do método de síntese [92].

Compostos de índio que apresentam uma dependência da sensibilidade a gases [93] e da fotoluminescência à temperatura ambiente [94] com o tamanho de partícula foram estudados em dois trabalhos publicados nos anos de 1997 e 2001 respectivamente.

Nanopartículas de In₂O₃ têm sido sintetizadas por diferentes técnicas, tais como: precipitação controlada [95], hidrólise forçada [96], sol-gel [97-99], sonohidrólise [100], microemulsão reversa [101], processamento mecano-químico [102] e precipitação homogênea [103]. Todos estes processos levaram à produção de hidróxidos de índio com diferentes morfologias. Em todos os casos foi observada a fotoluminescência à temperatura ambiente ou aumento substancial da sensibilidade a gases.

4. Materiais e Métodos

Neste item serão descritos os materiais e os métodos utilizados na preparação do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, com e sem aditivos, pelo método convencional de mistura de óxidos, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ preparado pela mistura e cristalização dos nitratos, e síntese do In_2O_3 nanoparticulado. Serão também descritos os procedimentos experimentais utilizados na caracterização dos materiais preparados.

4.1 Materiais

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ com e sem aditivos – Mistura de óxidos

Os materiais precursores utilizados na obtenção do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ pelo método convencional de processamento de materiais cerâmicos foram BaCO_3 (Alfa Aesar, 99,8%), In_2O_3 (Aldrich, 99,99%), Gd_2O_3 (Aldrich, 99,99%) e Er_2O_3 (Aldrich, 99,99%).

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ - Mistura e cristalização dos nitratos

Os materiais precursores utilizados na obtenção do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, através da mistura em meio líquido dos nitratos de bário e índio, foram BaCO_3 (Alfa Aesar, 99,8%), $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,99%) e ácido nítrico (P.A.).

In_2O_3 nanoparticulado - Complexação de cátions

Os materiais precursores utilizados na síntese do In_2O_3 nanoparticulado, preparado pela decomposição térmica de um gel de citrato, foram In_2O_3 (Aldrich, 99,99%), ácido cítrico anidro (P. A.) e ácido nítrico (P.A.).

4.2 Métodos de Preparação

Um dos principais métodos de produção de materiais cerâmicos é a reação no estado sólido, da mistura de duas ou mais substâncias [104]. Sólidos normalmente não reagem à temperatura ambiente em uma escala de tempo razoável, sendo necessário o aquecimento a

temperaturas elevadas, quase sempre entre 1000 e 1500 °C para que a reação ocorra em um espaço de tempo apropriado.

A termodinâmica e a cinética de reação são fundamentais quando se trata de reações no estado sólido. Considerações termodinâmicas permitem saber quando uma reação pode ou não ocorrer através das alterações na energia livre envolvida. A cinética nos diz em que taxa a reação ocorrerá.

Supondo que os materiais de partida apresentam estruturas cristalinas diferentes, tanto entre si quanto em relação ao produto da reação, uma dada energia, na forma de calor, deve ser fornecida para que os íons saiam das suas posições iniciais e passem a habitar uma nova posição. A reação tem início na interface entre as duas substâncias de partida. Após algum tempo é formado um núcleo com a estrutura do produto de reação. Com o tempo este núcleo passa a se desenvolver, até que todo o material de partida tenha sido consumido formando o produto de reação.

Uma das principais vantagens desta técnica é a facilidade de obtenção das composições. Entre as desvantagens podem ser destacados os tempos e temperaturas elevadas nos tratamentos térmicos.

A técnica de reação em estado sólido foi empregada neste trabalho, utilizando como material de partida a mistura dos óxidos e carbonatos metálicos de interesse. Numa etapa posterior, a mesma técnica foi utilizada partindo de uma mistura dos nitratos metálicos. Neste caso, a principal diferença é o tamanho inicial das partículas, que é menor para a mistura dos nitratos do que para a mistura dos óxidos.

Ba₂In₂O₅ com e sem aditivos – Mistura de óxidos

Os materiais precursores, nas proporções estequiométricas, foram inicialmente misturados em almofariz de ágata com adição de acetona. O material previamente misturado foi calcinado a

temperatura de 1100 °C por 5 horas ao ar, sendo que o procedimento foi realizado 4 vezes, totalizando 20 horas de calcinação. Entre cada calcinação o material foi homogeneizado em almofariz de ágata, com adição de acetona. 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 1300 °C por 20 horas. As amostras dopadas com Gd e Er seguiram a mesma rota de preparação, mas tiveram a temperatura de sinterização aumentada para 1350 °C. Os teores de Gd e Er adicionados foram: 1, 10 e 25% e massa.

Ba₂In₂O₅ - Mistura e cristalização dos nitratos [105, 106].

O processo de obtenção da fase Ba₂In₂O₅ pela mistura e cristalização dos nitratos consistiu em fazer reagir o BaCO₃ em solução diluída de HNO₃ (30%) sob aquecimento, a temperatura de 60 °C, e agitação, obtendo-se uma solução de nitrato de bário. A solução de In(NO₃)₃ foi adicionada à de Ba(NO₃)₂, sendo a mistura mantida sob aquecimento e agitação por um período de 15 minutos para homogeneização. Após este período, a solução contendo os cátions de interesse foi mantida a 45 °C em estufa por 24 h. Os cristais obtidos em dois lotes diferentes foram tratados termicamente segundo o esquema:

Lote 1: os cristais obtidos foram calcinados a 900 °C/10 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento ao forno. O material calcinado foi utilizado na compactação de corpos de prova cilíndricos com 10 mm de diâmetro e espessura variando entre 1 e 2 mm, por prensagem uniaxial a 98 MPa em matriz de aço inox, e sinterizados a 1300 °C/12 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento ao forno.

Lote 2: os cristais foram parcialmente decompostos a 200 °C por uma hora, sendo a taxa de aquecimento de 1 °C/min. O material preparado foi calcinado a 600 °C/2 h e, finalmente a 1000 °C/2 h ao ar. O material calcinado foi utilizado na compactação de corpos de prova cilíndricos com 10 mm de diâmetro e espessura variando entre 1 e 2 mm, por prensagem uniaxial a 98 MPa em matriz de aço inox. Os corpos de prova foram então sinterizados a 1350 °C por 2 h, 5 h e 10 h ao ar. Este lote de material foi preparado com intuito de entender, com base nos resultados de análise térmica, as etapas de formação da fase $Ba_2In_2O_5$ e melhorar as propriedades microestruturais.

In_2O_3 Nanoparticulado [107, 37]

A técnica sol-gel utilizada neste trabalho de pesquisa envolveu a preparação de uma solução aquosa contendo o cátion de interesse. Em seguida, esta solução foi adicionada a uma outra solução contendo um agente complexante: o ácido cítrico. A relação molar metal:ácido cítrico foi de 1:3,6 sendo esta escolhida arbitrariamente, mas de tal forma a evitar a precipitação do citrato de índio. A solução foi aquecida a 70 °C, sob agitação, para remover o excesso de água e se converteu em um gel transparente. À medida que a temperatura foi sendo aumentada, a solução se tornou mais viscosa evoluindo para uma resina e finalmente foi formado um gel sem a presença visível de precipitados. O gel obtido foi calcinado nas temperaturas de 150, 225, 410, 440, 500, 600, 700, 800, 900 °C.

4.3 Métodos de Caracterização

$Ba_2In_2O_5$ com e sem aditivos – Mistura de óxidos

Os corpos de prova sinterizados foram utilizados nas caracterizações estruturais e microestruturas, bem como para o estudo da transição de fase ordem-desordem.

O estudo da estrutura cristalina foi feito 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 foram feitas medidas de difração de raios X do pó em um intervalo angular compreendido entre 20° e 90° , com passo de $0,02^{\circ}$ e 10 s de exposição. O refinamento da estrutura cristalina foi feito utilizando o método de Rietveld com auxílio do software GSAS [58].

Nos experimentos de difração do pó realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha D10B-XPD, as amostras na forma de pó foram depositadas em um porta-amostras de aço inox. Medidas de difração de raios X com alta intensidade foram realizadas à temperatura ambiente, a cada 2 s e com passo angular de $0,02^{\circ}$ em uma faixa de 2θ compreendida entre 10 e 100° e com comprimento de onda de $1,71473(3)$ Å. Detalhes adicionais sobre o aparato experimental podem ser encontrados em [108].

Complementando o estudo estrutural, foram feitas medidas de espectroscopia Raman em um espectrômetro Renishaw Raman Microscope System 3000 acoplado a um microscópio Olympus BH-2 e a um detector CCD (wright, 600x400 pixels) resfriado por Peltier; foi utilizada a radiação excitante em 514,5 nm de laser de Ar^{+} na faixa espectral de 1000 a 250 cm^{-1} , ou em 632,8 nm de um laser de He-Ne em uma faixa espectral 800 – 0 cm^{-1} . A análise dos espectros Raman foi feita comparativamente aos dados da literatura.

A transição de fase cristalina foi detectada por medidas de análise térmica diferencial (Netzsch, STA 409). Foram feitas medidas com uma taxa de aquecimento de $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar sintético e utilizando alumina como referência. Sendo a massa da amostra e a da referência de aproximadamente 21 mg e uma vazão de 50 ml/min.

A observação da microestrutura na superfície de fratura das amostras bem como dos materiais de partida e dos materiais durante

as etapas de processamento foi feita com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30) utilizando elétrons secundários. Medidas de densidade aparente foram feitas por picnometria de hélio (micromeritics Accu pyc 1330).

As medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância foram realizadas com o auxílio de um analisador de impedância (Hewlett Packard, 4192A) em uma câmara de medidas situada no interior de um forno (Lindberg) tubular. Foram realizadas medidas em uma faixa de temperatura de 500 a 1100 °C em três etapas consistindo de: resfriamento – aquecimento – resfriamento, e posteriormente de 400 a 1100 °C em uma única etapa de aquecimento. Essa ciclagem térmica foi feita com o intuito de assegurar a reprodutibilidade dos resultados experimentais. Foi utilizada a platina (Demetron A 308) como material de eletrodo.

Ba₂In₂O₅ - Mistura e cristalização dos nitratos

O estudo da decomposição térmica do material precursor foi feito por análise termogravimétrica e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Para o material parcialmente decomposto (lote 2), juntamente com os nitratos de bário e de índio secos, foram feitas medidas de análise termogravimétrica, TG, (Shimadzu, TA 51) em atmosfera de ar sintético e fluxo de 50 mL/min com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As medidas foram realizadas no laboratório de análises térmicas Ivo Giolito (LATIG) do instituto de química da universidade de São Paulo.

Para os mesmos materiais preparados no lote 2, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, sendo que estas foram realizadas no intervalo de 4000 - 400 cm⁻¹ (Nicolet Magna IR 560), com resolução de 4 cm⁻¹, utilizando o método de transmissão. As amostras foram dispersas em matriz de KBr e compactadas, na

forma de pastilhas para estas análises. As medidas foram realizadas no departamento de engenharia de materiais da escola politécnica da universidade de São Paulo.

A transição de fase, para os materiais sinterizados produzidos nos dois lotes, foi detectada por meio de medidas de análise térmica diferencial (Netzsch, STA 409). Foram feitas medidas com diferentes taxas de aquecimento, de forma exploratória, em atmosfera de ar sintético e utilizando alumina como referência.

A observação da microestrutura na superfície de fratura do corpo de prova sinterizado, produzido com o material do lote 2, foi feita com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30) utilizando elétrons secundários. A determinação semi-quantitativa dos elementos Ba e In foi feita por espectroscopia de raios x com dispersão de energia (EDS), na superfície de fratura das amostras recobertas com carbono, em dispositivo acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

A verificação das estruturas cristalinas, dos materiais preparados nos lotes 1 e 2, durante as etapas de processamento foram feitas 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. As medidas foram feitas com o material na forma de pó e em diferentes condições. A estrutura cristalina foi refinada pelo método de Rietveld com auxílio do software GSAS.

Medidas de densidade aparente foram feitas por picnometria de hélio (micromeritics Accu pyc 1330).

Nos experimentos de difração de raios X, realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha D10B-XPD, corpos de prova sinterizados foram colocados em um porta-amostras de silicato de alumínio e as medidas foram realizadas com alta resolução em duas temperaturas a 760 e 900 °C, a cada 2,5 s e com passo angular de $0,01^{\circ}$ em uma faixa de 2θ compreendida entre 9° e 94° , e com comprimento de onda de $1,5503(3) \text{ \AA}$. Detalhes adicionais sobre o

aparato experimental podem ser encontrados em [108]. Para estas amostras foram feitas também medidas da difração de raios X com alta intensidade, em função da temperatura e utilizando a placa de imagem como detector, de forma similar ao descrito no item anterior.

Analogamente às amostras preparadas pela mistura dos óxidos precursores, neste caso também foram feitas medidas de espectroscopia Raman, para complementação da caracterização estrutural. O dispositivo experimental e a forma de análise dos resultados foram os mesmos já mencionados e a faixa espectral analisada de 800 a 100 cm^{-1} .

As medidas de espectroscopia de impedância, para os corpos de prova sinterizados, 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, 400 a 1100 $^{\circ}\text{C}$ em apenas uma etapa de aquecimento. Foi utilizada a platina como material de eletrodo.

In_2O_3 Nanoparticulado

A decomposição térmica dos materiais precursores foi estudada por análises térmicas, onde foram realizadas medidas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) (Netzsch, STA 409). As condições experimentais utilizadas neste caso foram: taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1200 $^{\circ}\text{C}$ sob fluxo (50 mL/min) de ar sintético e massa inicial da amostra igual a 24 mg. Alumina foi utilizada como material de referência.

Com o intuito de obter mais informações do processo de formação do material estudado foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, sendo que estas foram realizadas em condições similares às aquelas descritas no item anterior.

A morfologia dos materiais calcinados foi observada por

microscopia eletrônica de transmissão (JEM 220C Jeol).

A caracterização estrutural foi feita a partir de medidas de difração de raios X, realizadas em um difratômetro (Ultima II, Rigaku) utilizando uma configuração θ - θ e utilizando a radiação Cu K_{α} ($\lambda=1,5405$) de um tubo de cobre com monocromador de grafite. As condições típicas de operação foram 40 kV e 35 mA. As varreduras foram realizadas em uma faixa angular compreendida entre 18 e 100^o, com um passo de 0,02^o e tempo de contagem de 5 s. Os parâmetros de rede foram calculados com o auxílio do software celref, e o tamanho médio de cristalito (d_{hkl}) dos materiais calcinados em diferentes temperaturas, entre 440 e 900 °C foi calculado usando a equação de Scherrer [109]: $d_{hkl} = 0,9\lambda / (\beta \cos \theta)$, onde λ é o comprimento de onda dos raios X e θ corresponde ao ângulo de espalhamento da reflexão (222). As medidas foram realizadas no laboratório de cristalografia da universidade estadual de Campinas.

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) foram realizados utilizando radiação síncrotron na linha de SAXS (SAXS 1) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os experimentos foram realizados utilizando a radiação incidente com $\lambda=1,608$ Å em um range de vetor de espalhamento q compreendido entre 0,0045 e 1,17 Å⁻¹, onde $q= 4\pi/\lambda (\sin(\theta))$. As curvas de espalhamento foram coletadas com uma placa de imagem e foram corrigidas considerando o espalhamento parasita, a intensidade integral e a absorção da amostra[110]. Os dados experimentais foram ajustados com o software GNOM [111].

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho. Os resultados serão apresentados segundo a seguinte ordem: 1- $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, preparados por mistura de óxidos; 2- $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ preparado pela mistura e cristalização dos nitratos; 3 - $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ contendo aditivos e preparado pela mistura de óxidos; 4- In_2O_3 nanoparticulado.

5.1 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, preparado por mistura de óxidos.

Nos trabalhos descritos na literatura onde são apresentados resultados experimentais resultantes da síntese e caracterização do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, em sua maioria, fez-se uso da reação no estado sólido com a mistura dos óxidos ou carbonatos, como rota de preparação e obtenção da fase desejada. Entretanto, diversas condições experimentais foram utilizadas por vários pesquisadores. Dessa forma, foi decidido iniciar o trabalho pela preparação e caracterização da composição base por mistura de óxidos, estabelecendo assim um procedimento padrão. O procedimento de preparação das amostras consistiu em fazer a moagem/mistura em almofariz de ágata, na presença de acetona, seguido de um tratamento térmico, este procedimento foi feito por 4 vezes. O material calcinado foi desaglomerado em misturador mecânico com meios de moagem de zircônia, o material obtido após a moagem foi compactado e sinterizado (1300 °C/20 h).

A reação no estado sólido, como foi brevemente descrito no capítulo anterior, acontece na interface entre os dois materiais de partida, portanto o conhecimento da morfologia dos precursores é essencial para a compreensão do processo de obtenção da fase desejada. Na figura 5 são mostrados respectivamente as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do óxido de índio e do carbonato de bário utilizados como materiais de partida para a obtenção da fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. A figura 5a mostra que o material

RESULTADOS E DISCUSSÃO

apresenta partículas pequenas e um número elevado de aglomerados, de tamanho submicrométrico, enquanto que na figura 5b observa-se que o carbonato de bário apresenta partículas alongadas e estas apresentam tamanhos micrométricos.

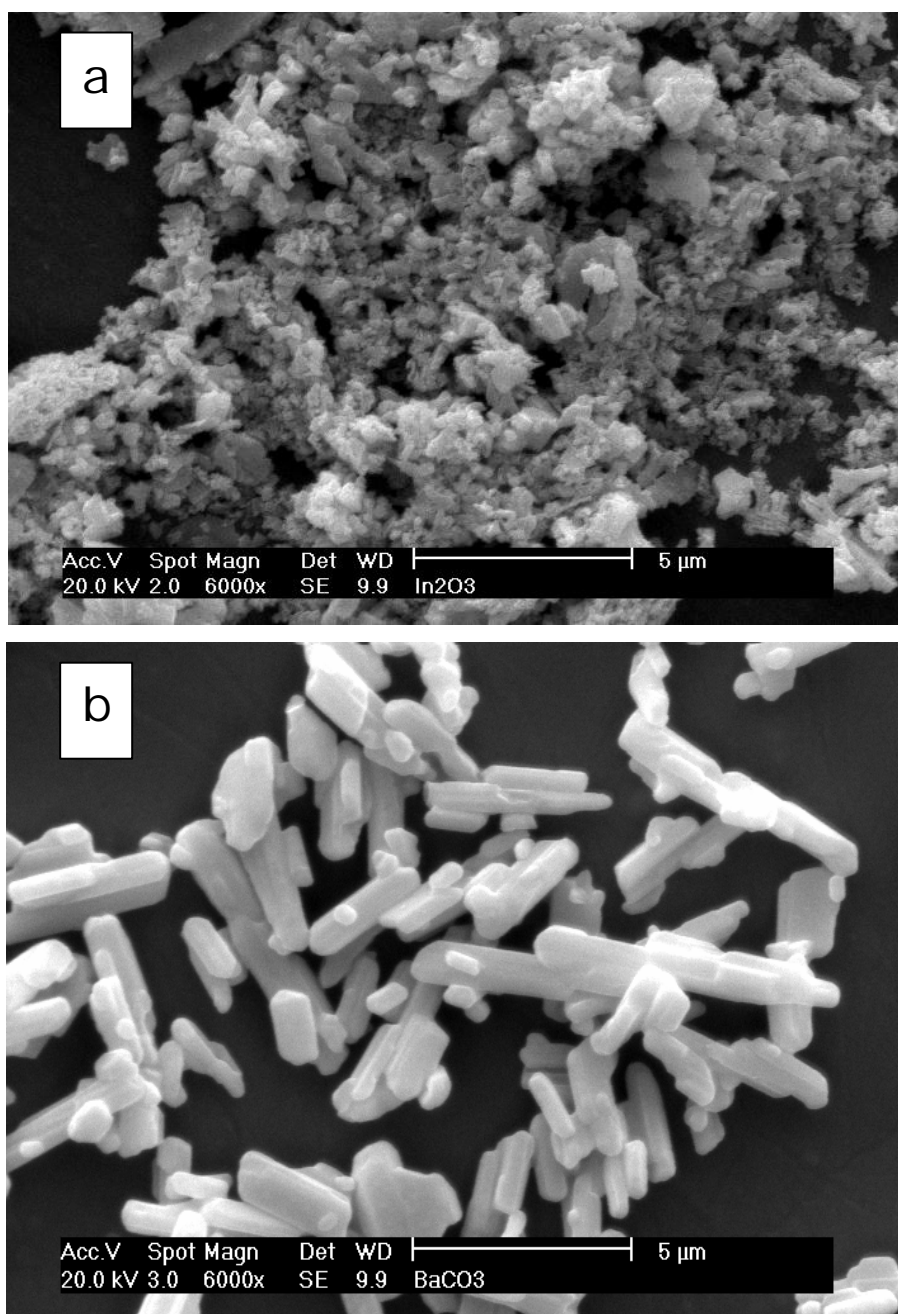


Fig. 5- Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura
a) óxido de índio b) carbonato de bário.

A morfologia observada para o materiais de partida indicou que a reação seria mais eficiente se houvesse um maior número de interfaces, que pode ser obtido através de um processo de cominuição das partículas [104].

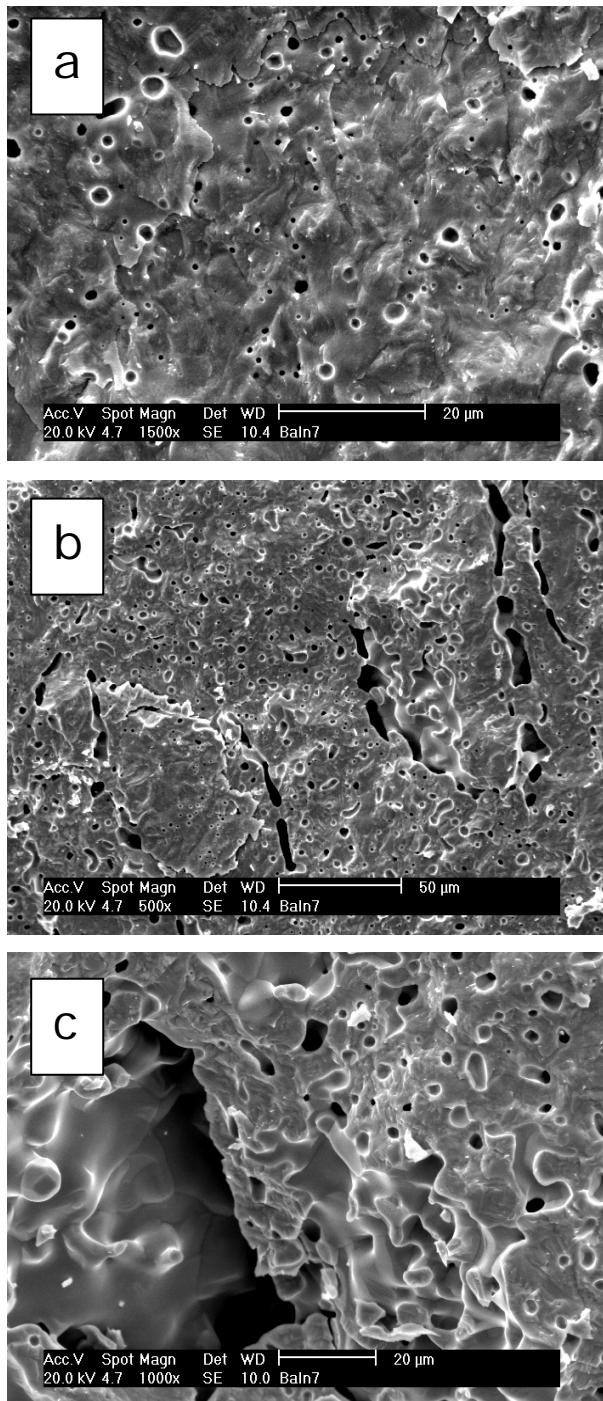


Fig. 6 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfície de fratura do corpo de prova sinterizado em diferentes micro-regiões e aumentos.

Na figura 6 são mostradas imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da cerâmica sinterizada. Os principais aspectos da microestrutura que podem ser observados, na figura 6a são: uma fratura predominantemente transgranular e extensiva porosidade. Outro aspecto importante é também a existência de arrancamentos, provenientes do processo de preparação da amostra para esta análise. Nas figuras 6b e 6c são observados defeitos extensos que levam a uma redução na densidade e à fragilização do corpo de prova sinterizado. Estes defeitos são provenientes do processo de acomodação das partículas durante as etapas de compactação e sinterização. As densidades relativas obtidas para estes materiais, considerando a densidade teórica como sendo a densidade cristalográfica ($6,39 \text{ g/cm}^3$), foram de 53%. Valores similares a este são descritos na literatura como usualmente obtidos para o $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [15]. A dificuldade em obter boa densificação e cerâmicas livres de trincas são características dos indatos de bário.

Paralelamente à caracterização microestrutural, foi determinada a estrutura cristalina por difração de raios X do pó utilizando o refinamento pelo método de Rietveld da estrutura. Na figura 7 é mostrado o difratograma de raios X, obtido em difratômetro convencional, bem como o seu refinamento. Neste difratograma os picos se apresentam estreitos indicando elevada cristalinidade. As linhas vermelhas representadas na figura correspondem ao refinamento da estrutura utilizando o grupo espacial de simetria $Ibm2$, que descreve apropriadamente uma estrutura cristalina ortorrômbica, tipo brownillerita. Neste difratograma de raios X se observa que foi possível obter um bom refinamento utilizando o grupo espacial de simetria $Ibm2$. Tanto o valor de χ^2 (2,464) [119,120] quanto de R_{wp} (0,0838) [119,120] e R_p (0,0667) [119,120] são compatíveis com um refinamento aceitável. Na literatura é apresentado um trabalho [36] onde o autor sugere, através de

experimentos similares, que o grupo espacial de simetria que melhor descreve esta estrutura é o *Icmm*. A diferença entre o refinamento aqui apresentado e o obtido na literatura é que este último fez medidas de difração de raios X e nêutrons, sendo que a difração de nêutrons permite que sejam refinadas as posições atômicas do oxigênio. Neste caso, o refinamento do difratograma da figura 7 utilizando o grupo espacial de simetria *Icmm* resultou em um valor de χ^2 superior ao obtido para o *Ibm2*.

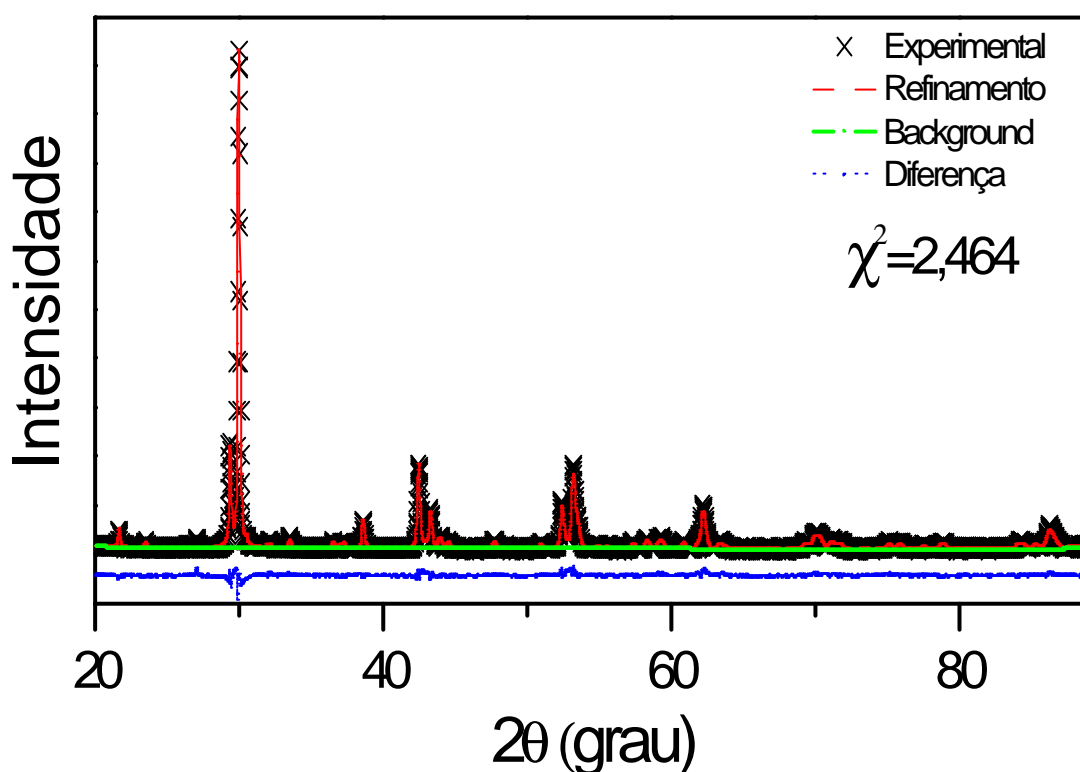


Fig. 7 - Difratograma de raios X do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. A linha em vermelho indica a representação da estrutura gerada pelo refinamento enquanto que os pontos representam o difratograma obtido experimentalmente.

Os parâmetros de rede resultantes do refinamento são: $a = 6,0920(1)$, $b = 16,7423(4)$ e $c = 5,9629(1)$ Å.

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite a análise

estrutural do "bulk" (volume) e complementa as análises de difração de raios X. Um dos trabalhos [31] apresentados na revisão bibliográfica mostra alguns resultados obtidos por esta técnica para a fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Segundo o autor esta fase apresenta bandas em 602, 535, 480, 325, 316, 288, 226, 180, 130, 101, 91, 80 cm^{-1} . Na figura 8 é mostrado um espectro Raman onde foi utilizado o corpo de prova sinterizado. Nesta figura pode-se ver 4 bandas bem definidas em 602, 529, 325, 292 cm^{-1} que concordam com aquelas da literatura. Desta forma pode-se concluir que os dados de difração de raios X em conjunto com os dados de espectroscopia Raman asseguram a fase única do composto $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

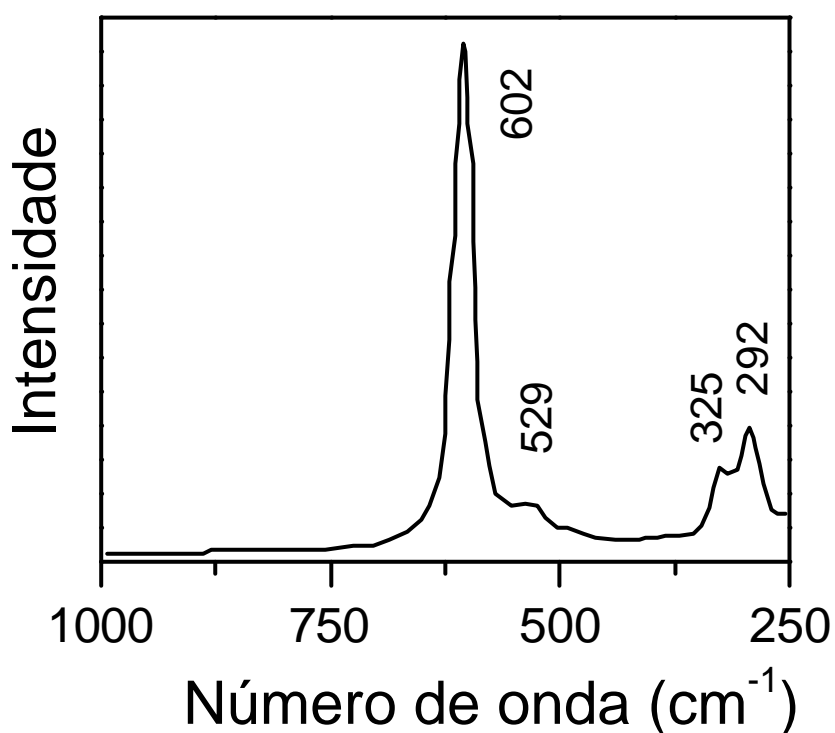


Fig. 8- Espectro Raman do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ sinterizado.

Os resultados descritos acima mostram que o processamento utilizado foi adequado para a obtenção de fase única, apesar da pouca densificação dos compactos. Serão mostrados, em seguida, os resultados do estudo de transição ordem-desordem.

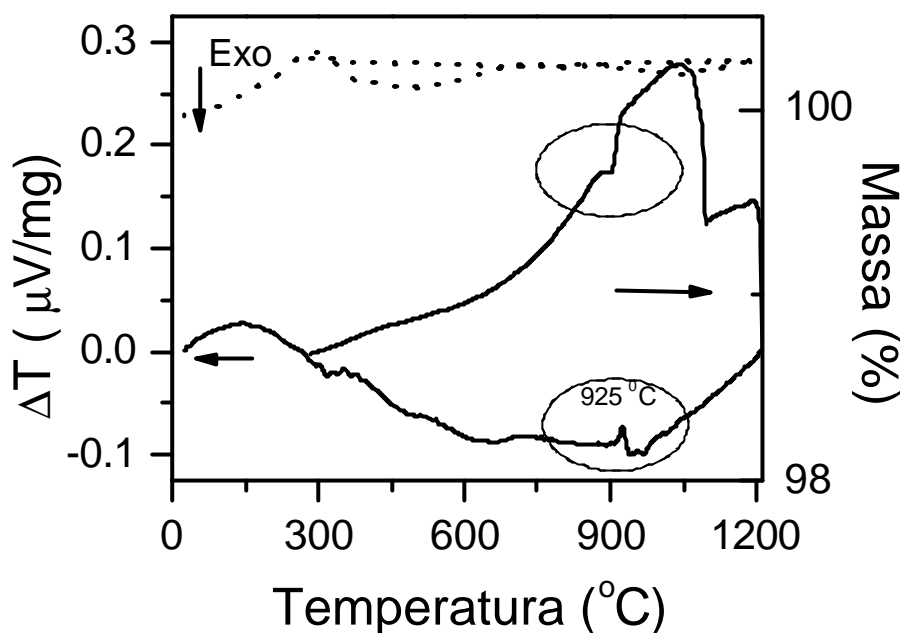


Fig. 9- Curvas termogravimétrica e análise térmica diferencial do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ sinterizado.

Na figura 9 são mostradas as curvas termogravimétrica (pontilhada) e térmica diferencial (contínua) 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 um pico endotérmico acentuado durante o aquecimento, que se encontra em destaque, e cuja temperatura de máximo é 925 °C. Da mesma forma, 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 [10,36,57].

Na figura 10 observam-se os diagramas de impedância em um intervalo de temperaturas que vai de 500 a 1100 °C. Os diagramas de impedância representam os componentes real (eixo das abscissas) e imaginário (eixo das ordenadas) da impedância, em função da

freqüência, onde os números representados em vermelho indicam o logaritmo da freqüência.

Observa-se que os diagramas de impedância detectados até ~850 °C apresentam um semicírculo bem definido. Para temperaturas superiores a 850 °C, o diagrama apresenta uma forma mais complexa. A altas freqüências acontece o efeito indutivo resultante das conexões com o analisador de impedância. Este componente dificulta a visualização e análise dos diagramas a altas temperaturas.

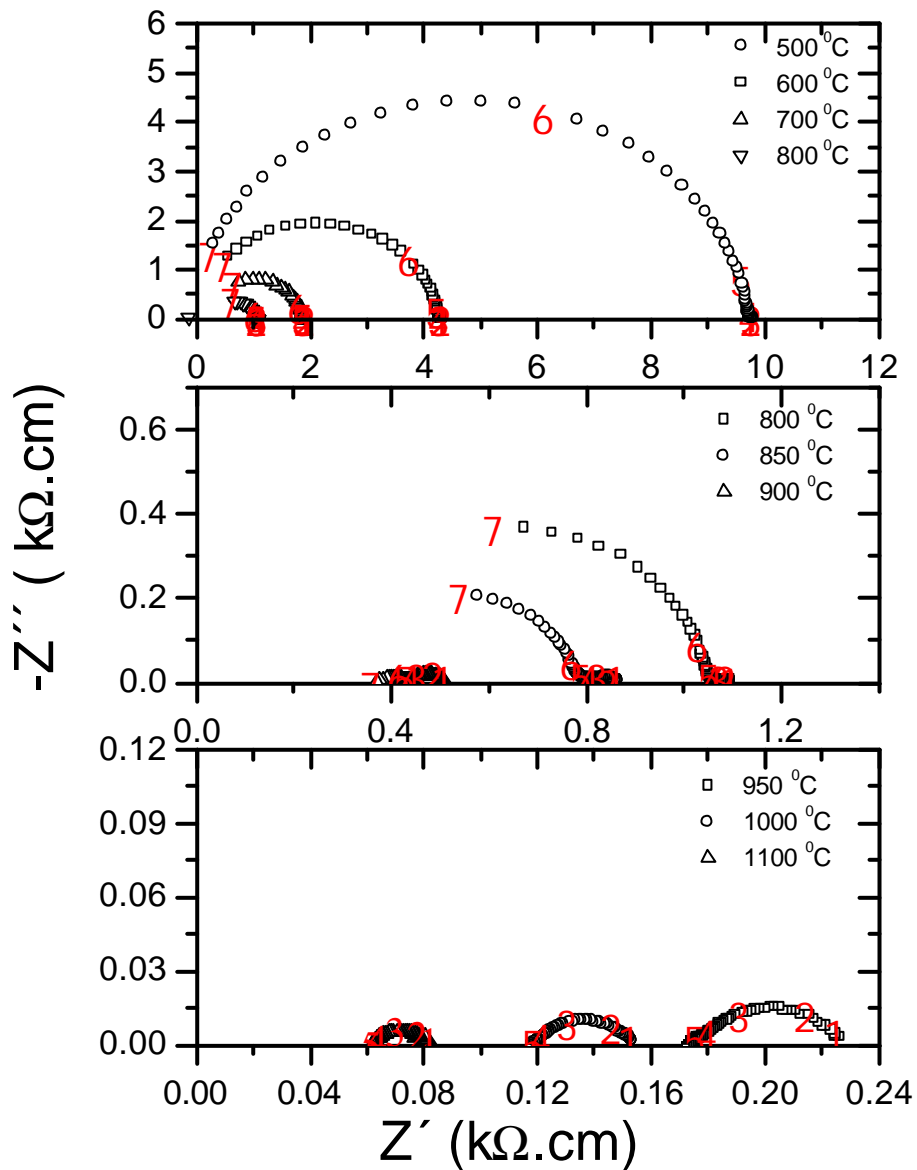


Fig. 10- Diagramas de impedância do Ba₂In₂O₅ em diferentes temperaturas, ao ar.

Os resultados de impedância foram utilizados para obter a variação da condutividade elétrica com a temperatura para o $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (figura 11).

A condutividade elétrica, \mathbf{s} , depende da temperatura e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (1)$$

onde \mathbf{s} é a condutividade elétrica, \mathbf{s}_o é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação térmica do processo de condução, T é a temperatura absoluta e K é a constante de Boltzmann. A condutividade está relacionada com a resistividade, \mathbf{r} ($R = \mathbf{r}l/A$, onde R é a resistência, l é a espessura e A corresponde a área), por:

$$\mathbf{s} = \frac{1}{\mathbf{r}} \quad (2)$$

Fazendo a transformação logarítmica da equação (1), tem-se que:

$$\ln \mathbf{s} = \ln \mathbf{s}_o - \frac{E_a}{KT} \quad (3)$$

Graficando $(\ln \mathbf{s}) \times \left(\frac{1}{T}\right)$ obtém-se o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica.

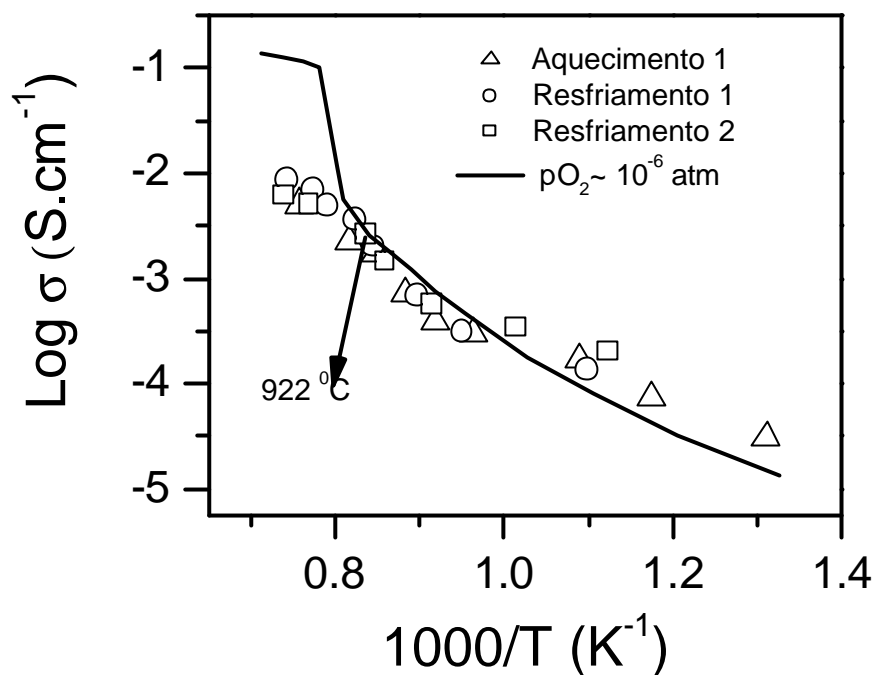


Fig. 11- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para a amostra preparada por mistura de óxidos em duas rampas de resfriamento e uma rampa de aquecimento. A linha contínua representa dados da ref. [10].

As medidas foram realizadas em 3 etapas: resfriamento-aquecimento-resfriamento, com o intuito de comprovar a temperatura de transição de fase e a ausência de histerese térmica. Para fins comparativos é também mostrado o resultado obtido em [10] com medidas feitas em atmosfera redutora (linha contínua). Até ~922 °C a condutividade elétrica do Ba₂In₂O₅ aumenta com o aumento da temperatura de medida. Esse aumento, entretanto, não constitui um segmento de reta, como seria esperado, por causa das sucessivas mudanças do mecanismo de condução. Assim, da temperatura ambiente até ~400 °C a condução é protônica, enquanto que entre ~400 °C e ~900 °C a condução é mista eletrônica e iônica, tendo um caráter fortemente iônico acima de ~800 °C [10]. Para temperaturas superiores a ~922 °C há um salto na condutividade indicando predominância da condução iônica. Esse salto é inferior a

uma ordem de grandeza nos resultados obtidos neste trabalho, e superior a uma ordem de grandeza na curva contínua. A principal causa desta diferença é que o $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ a altas pressões parciais de oxigênio ($p\text{O}_2 > 10^{-3}$ atm) apresenta também condução eletrônica tipo p (ver fig. 3 em [10]). Outra causa provável para essa diferença está na microestrutura das amostras sinterizadas. A porosidade relativamente alta das amostras produzidas deve ocasionar aumento na resistividade (ou diminuição da condutividade) elétrica, por constituir um bloqueio aos portadores de carga iônicos [112]. A energia de ativação medida para a região de altas temperaturas (~ 910 - ~ 1100 °C) é de 0,95 eV e concorda com os valores mostrados na literatura para a mesma faixa de temperatura [10].

5.2 - $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ preparado pela mistura e cristalização dos nitratos.

Foram estudadas duas rotas alternativas de síntese. Serão apresentados e discutidos neste item os resultados obtidos para os materiais preparados pela mistura dos nitratos, onde é esperado que o tamanho de partículas seja inferior ao dos pós iniciais, mas o mecanismo de formação da fase é o mesmo, ou seja, por reação em estado sólido.

Para o material preparado pela mistura, em meio líquido, dos nitratos de bário e índio, foram inicialmente estudadas as etapas de decomposição térmica dos nitratos de bário e índio isoladamente (lote 2). Na figura 12 são mostradas as curvas de análise termogravimétrica, TG, e as suas respectivas derivadas, DTG, para o nitrato de índio, nitrato de bário, mistura dos nitratos de bário e índio e para o carbonato de bário, para fins comparativos. A Figura 12(a) mostra as curva TG/DTG do nitrato de índio seco; pode-se verificar que a decomposição deste ocorre em quatro etapas. Na primeira etapa de decomposição, a temperatura de 86 °C, ocorre uma perda

de massa de aproximadamente 7% que pode ser atribuída à perda de água de cristalização presente no material. A decomposição do nitrato em óxido já aconteceu completamente a 600 °C, sendo que esta ocorre em três etapas e tem uma perda de massa de 42% que é mais acentuada nas temperaturas compreendidas entre 140 e 400 °C, tendo os seus pontos de inflexão nas temperaturas de 210, 263 e 346 °C.

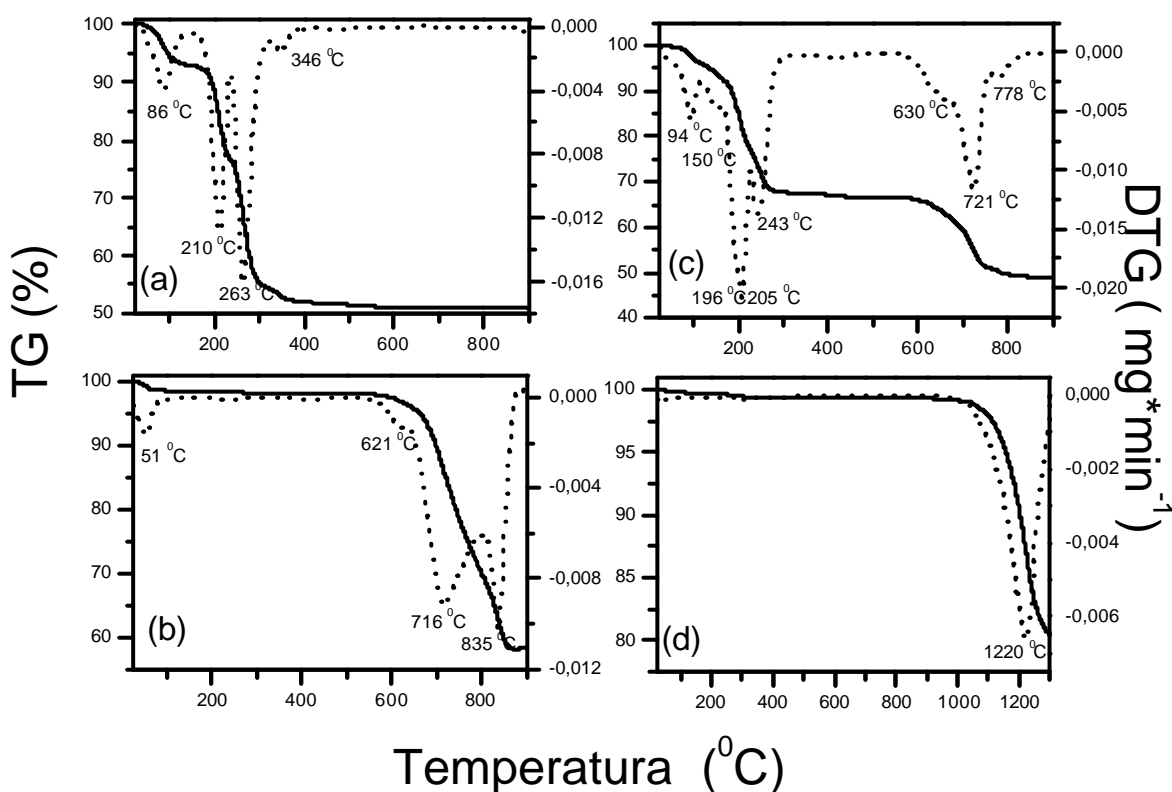


Fig. 12- Curvas TG e a sua derivada, DTG, para os compostos: (a) Nitrato de índio, (b) Nitrato de bário, (c) Mistura dos nitratos de bário e índio e (d) Carbonato de bário.

A literatura [113] nos diz que o nitrato de índio se decompõe em um oxinitrato ($\text{In}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$) e hidróxinitrato ($\text{In}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$) antes de formar o óxido de índio. A perda de massa teórica para decomposição do nitrato de índio em óxido de índio é de 51%. Entretanto, há divergências quanto à formação destes compostos

intermediários. Neste caso como a amostra permaneceu em estufa até a sua caracterização, é provável que tenha se transformado em oxinitrato de índio.

Analisando as curvas TG/DTG no nitrato de bário, figura 12 (b), de forma análoga ao nitrato de índio, é possível verificar uma perda de massa inicial de 3% a uma temperatura de 51°C. A decomposição do nitrato de bário em óxido de bário ocorre em temperaturas mais elevadas, sendo mais acentuada nas temperaturas compreendidas entre 500 e 887 °C e com pontos de inflexão da DTG nas temperaturas de 621, 716 e 835 °C. A perda de massa no processo de decomposição é de 39% enquanto a teórica é de 40%.

Na figura 12 (c) são mostradas as curvas TG/DTG da mistura dos nitratos de bário e índio na proporção 1:1. Observa-se nesta figura que as etapas de decomposição são semelhantes às aquelas mostradas nas curvas (a) e (b). São observadas as mesmas etapas de decomposição dos nitratos individuais. Há uma redução na temperatura de decomposição nas etapas de temperaturas mais altas, considerando apenas a mistura física dos nitratos individuais. Pode-se afirmar com base nestes resultados que as etapas de decomposição são as mesmas, o que indica a presença da mistura dos dois nitratos individuais e não um novo composto, como será descrito posteriormente durante as análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Na figura 12(d) é mostrada a curva termogravimétrica, TG/DTG, do carbonato de bário. Observa-se que este se decompõe em óxido de bário em uma única etapa na temperatura de 1220 °C, o que concorda com os resultados da literatura [114].

Estes resultados (Figura 12(c)) mostram que a decomposição do nitrato de bário ocorre a ~800 °C. Esta temperatura é de aproximadamente 400 °C inferior àquela de decomposição do carbonato de bário (Figura 12(d)).

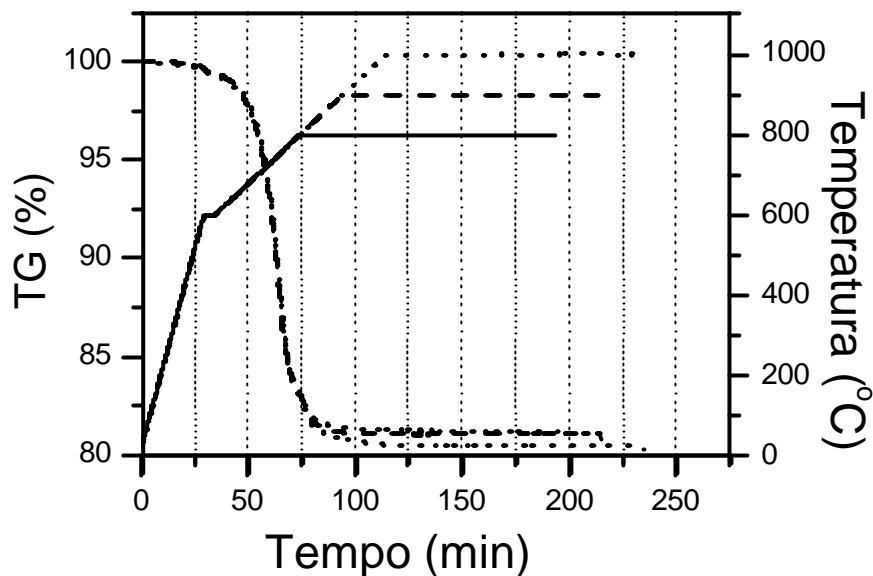


Fig. 13- Isotermas da mistura dos nitratos bário e índio nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C.

Para temperaturas da ordem de 800 °C a mistura dos nitratos apresenta a sua decomposição térmica quase que completa. Foi feita, então uma série de isotermas nas seguintes temperaturas: 800, 900 e 1000 °C por um período de duas horas, que são apresentadas na figura 13. Na tabela 1 é mostrada a relação entre a temperatura de patamar e a perda de massa da amostra, mostrando que a perda de massa mais significativa ocorre com o patamar na temperatura de 800 °C, indicando que o material ainda não se decompôs completamente. Desta forma pode-se afirmar que em temperaturas mais altas de patamar (~1000 °C) a decomposição dos nitratos já ocorreu completamente e a partir deste ponto toda a energia fornecida na forma de calor será consumida na formação da fase $Ba_2In_2O_5$.

Tabela 3: Valores de perda de massa e a temperatura da isoterma do nitrato misto de bário e índio.

Temperatura (°C)	Δm (%)
800	1,8
900	0,1
1000	0,06

Com o intuito complementar as informações obtidas foram feitas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios X.

Na figura 14 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho do nitrato de índio (a), nitrato de bário (b) e mistura dos nitratos de bário e índio (c) (lote 2). No espectro do nitrato de índio (a) se observam bandas típicas do íon NO_3^- em 825, 1385 e 1763 cm^{-1} além daquelas que se encontram em 1611 e 2394 cm^{-1} que correspondem a H_2O e CO_2 adsorvidos, respectivamente. No espectro do nitrato de bário (b) foram observadas a bandas em 729, 816, 1359, 1385, 1413, 1776 e 2430 cm^{-1} , estas bandas estão de acordo com as bandas apresentadas na literatura [115-118] para o nitrato de bário. São observadas também as bandas correspondentes ao H_2O e ao CO_2 adsorvidos em 1629 e 2394 cm^{-1} respectivamente. O espectro (c) que corresponde à mistura do nitrato de bário com o nitrato de índio apresenta as bandas observadas para o nitrato de índio (a) e as bandas observadas para o nitrato de bário (b) com pequenas alterações nas posições. A sobreposição dos dois espectros em (c) indica que não foram formadas novas fases, e o que se tem é a mistura dos dois nitratos de partida, em concordância com os resultados de análises térmicas.

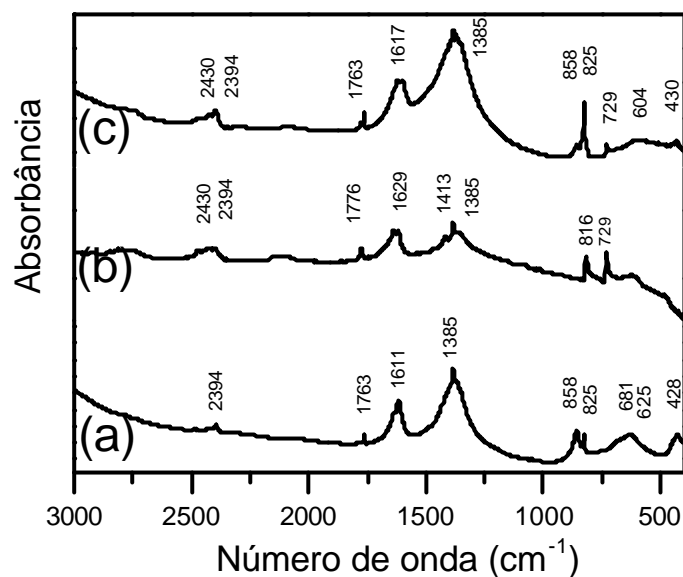


Fig. 14 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos seguintes compostos: (a) nitrato de índio, (b) nitrato de bário e (c) mistura dos nitratos de bário e índio secos.

Com o intuito de tentar entender o processo de formação da fase $Ba_2In_2O_5$ foram feitas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos nitratos de índio, bário e mistura dos nitratos de bário e índio calcinados, bem como medidas deste, em diferentes etapas do processamento. Na figura 15 (a) observa-se que o nitrato de índio após calcinação, a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h, se decompõe completamente no óxido de índio e apresenta as bandas características deste, que segundo a literatura [119] são $541, 565$ e 605 cm^{-1} . Com o nitrato de bário calcinado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre o mesmo efeito (Figura 15(b)), mas a identificação se torna mais complexa, pois à temperatura ambiente a fase mais estável corresponde ao peróxido de bário. O espectro da mistura dos nitratos de bário e índio (Figura 15(c)), calcinada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h apresenta as bandas típicas do óxido de índio bem como as observadas na curva 15(b), que correspondem ao produto de decomposição do nitrato de bário à temperatura ambiente, e uma série de outras bandas de absorção para números de onda inferiores a 550 cm^{-1} . Nessa região, é comum

a detecção de bandas relacionadas com a ligação metal-oxigênio, que indica a presença de um outro composto além do óxido obtido após a decomposição dos nitratos.

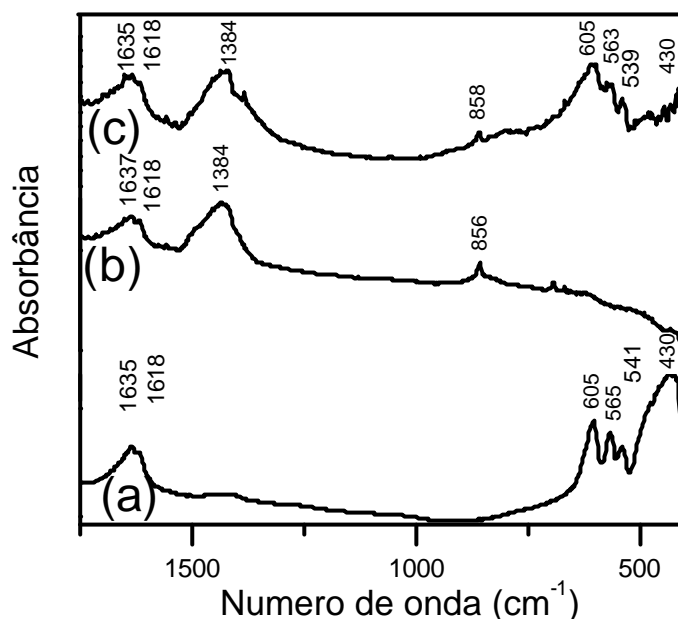


Fig. 15 - Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) nitrato de índio calcinado a 600 °C/1 h, (b) nitrato de bário calcinado a 1000 °C/1 h e (c) mistura dos nitratos de bário e índio calcinados a 1000 °C/2 h.

Na Figura 16 são mostrados os espectros de absorção da mistura dos nitratos durante as seguintes etapas de processamento: (a) calcinado a 600 °C por 2 h, (b) calcinado a 1000 °C por duas horas e (c) corpo de prova sinterizado a 1350 °C por 2 h.

No espectro de absorção mostrado em (a) são observadas as bandas características [115] do óxido de índio em 541, 565 e 605 cm^{-1} bem como as bandas características [115-118] do nitrato de bário em 730, 817, 1385 e 1415 cm^{-1} . No espectro mostrado em (b) são observadas as bandas características do produto de decomposição do nitrato de bário (BaO) bem como do nitrato de índio (In_2O_3) sem os nitratos, esta é uma indicação que já pode estar ocorrendo a reação entre o BaO e o In_2O_3 , não necessariamente a fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, com a

presença de novas bandas na região de baixos números de onda. No espectro mostrado em (c) que corresponde ao material sinterizado, observam-se duas bandas em 1627 (água adsorvida) e 584 cm^{-1} . Estes resultados de FTIR concordam com os resultados de análise térmica, e mostram além disso, que apesar da mistura dos nitrato de índio e bário já ter se decomposto totalmente a 1000 $^{\circ}\text{C}$ (figura 12(c)), a fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ainda não está formada, necessitando de temperaturas mais elevadas e/ou tempos mais longos para a sua formação.

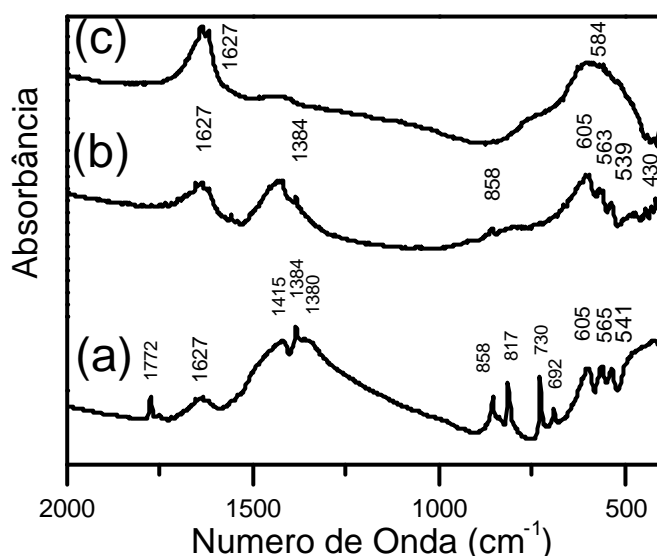


Fig. 16- Espectros de absorção na região do infravermelho da mistura dos nitratos de bário e índio (a) calcinado a 600 $^{\circ}\text{C}/2$ h, (b) calcinado a 1000 $^{\circ}\text{C}/2$ h e (c) sinterizado a 1350 $^{\circ}\text{C}/2$ h.

A microestrutura dos corpos de prova sinterizados foi observada em um microscópio eletrônico de varredura. Uma micrografia típica da superfície de fratura do corpo de prova sinterizado é mostrada na figura 17. Observa-se um número elevado de defeitos e arrancamentos. Por outro lado, os poros apresentam formato esférico e tamanhos menores que aqueles observados no material preparado por mistura de óxidos (figura 6). As medidas de densidade realizadas por picnometria de hélio mostram que os materiais preparados pela

mistura dos nitratos têm densidade relativa de 80% e que esta independe do tempo de sinterização.

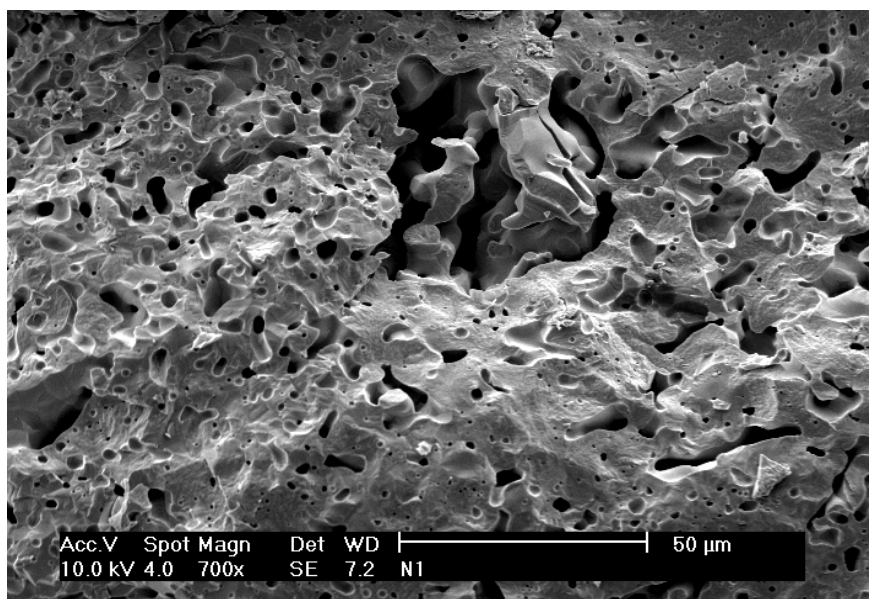
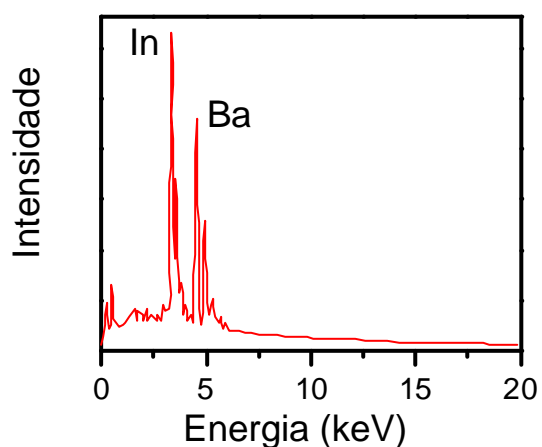


Fig. 17- Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da cerâmica sinterizada, preparada pela mistura dos nitratos (lote 2).



Elemento	% Peso	% Atômico
In	44,61	49,06
Ba	55,39	50,94

Fig. 18- Espectro de EDS e resultado da análise semi-quantitativa do Ba/In, da amostra preparada pela mistura dos nitratos (lote 2).

A figura 18 mostra um espectro de EDS típico desta amostra. Os teores de bário e índio obtidos por análise semi-quantitativa mostram que a estequiometria foi mantida. Da mesma forma que para os materiais preparados pela mistura de óxidos, as medidas de difração de raios X, em difratômetro convencional, mostraram que foi obtida a fase brownmillerita do composto $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Esta fase é única para o material calcinado por 10 h a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e sinterizado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h (lote 1) como mostra a figura 19. A estrutura cristalina do composto obtido foi indexada segundo a ficha ICSD de número 73-937, cujo grupo espacial de simetria é o $Ibm2$. Pode ser observado que, ao refinar a estrutura cristalina do composto obtido, levando em consideração o grupo espacial de simetria acima citado, existe um bom refinamento o que indica a concordância da estrutura cristalina obtida com a simulada (Figura 19).

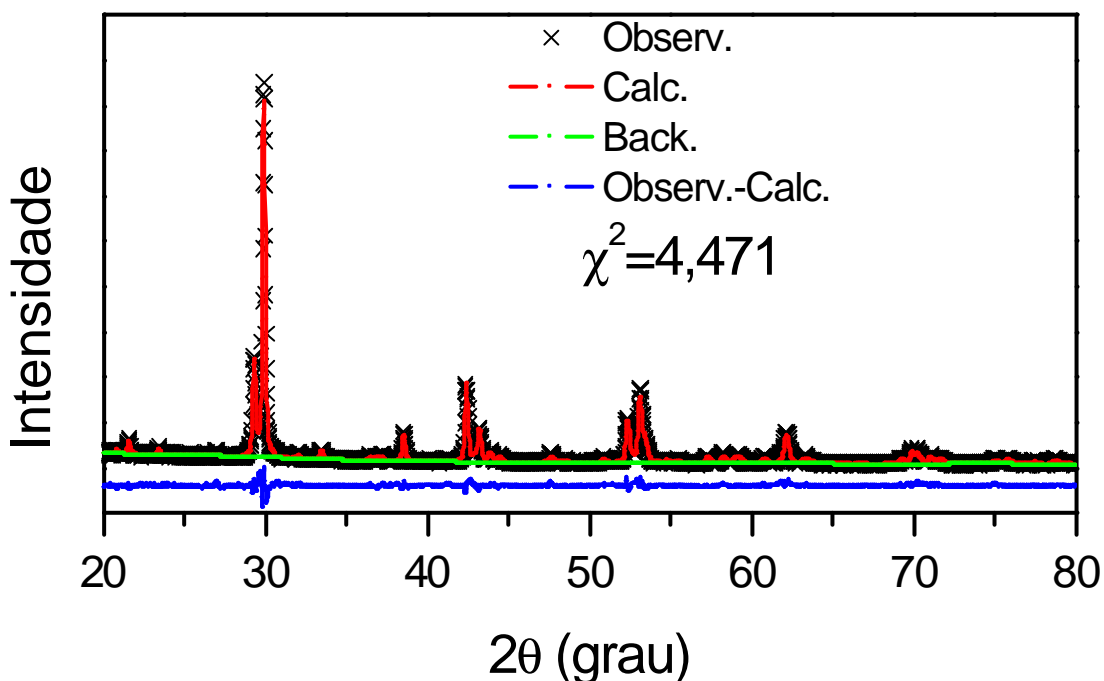


Fig. 19 - Difratoograma de raios X do pó (material sinterizado e preparado pela mistura dos nitratos, lote 1 e refinamento Rietveld).

A qualidade dos refinamentos é verificada pela concordância visual do padrão de difração medido com o refinado. Outros fatores utilizados na determinação na qualidade do ajuste são o R_{wp} e o χ^2 [119]. Para alguns autores um valor de χ^2 superior a 1,5 [119] é considerado como um indicativo de um refinamento não satisfatório, enquanto outras fontes sugerem que valores de χ^2 inferiores a 4 [120] são aceitáveis. Os valores de R_{wp} e R_p são *respectivamente* 0,1564 e 0,1280. Os parâmetros de rede determinados foram: $a = 6,0901(2)$, $b = 16,7444(9)$ e $c = 5,9638(3)$ Å.

Na figura 20 é mostrada a região dos picos de difração de maior intensidade da fase $Ba_2In_2O_5$, para os diversos materiais preparados por diferentes rotas, para fins comparativos. Para os materiais preparados por mistura de óxido e o material preparado pela mistura dos nitratos e que foi calcinado a 900 °C/10 h e sinterizado 1300 °C/12 h (lote 1), se observa que a fase é única. Para os materiais do lote 2 (calcinado a 600 °C/2 h seguido de 1000 °C/2 h e sinterizado a 1350 °C/ 5 h ou 10 h) são observados alguns picos adicionais, que não correspondem ao $Ba_2In_2O_5$.

Estes resultados mostram que as condições (tempo e temperatura de patamar) utilizados nos tratamentos térmicos (calcinação e sinterização) são fundamentais para a obtenção de fase única. Assim, apesar do precursor nitrato de bário se decompor termicamente a temperaturas bem inferiores às do carbonato de bário, a obtenção da fase $Ba_2In_2O_5$ requer longos tempos de tratamento térmico a altas temperaturas, sugerindo uma lenta cinética de formação desta fase.

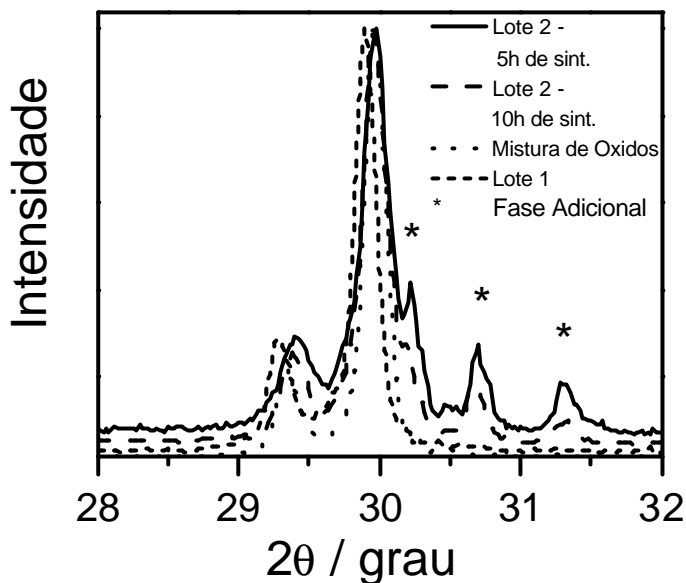


Fig. 20- Difratomogramas de raios X para o material preparado por mistura de óxidos e pela mistura dos nitratos com diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico. Região de baixos ângulos.

A obtenção da fase única, segundo a literatura [68], só seria obtida para materiais sinterizados a 1400 °C, preparados por mistura de óxidos. Neste trabalho foi observado que independentemente da rota de síntese, os materiais sinterizados a 1300 °C apresentaram fase única, enquanto que os materiais sinterizados a 1350 °C apresentaram uma fase adicional. Fazendo o refinamento das estruturas cristalinas dos materiais sinterizados a 1350 °C, foi possível refinar com valores de χ^2 satisfatórios, a fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ com a presença da fase adicional BaIn_2O_4 . Na figura 21 pode ser visto o refinamento da amostra preparada pela mistura dos nitratos e sinterizado a 1350 °C por 5 h (lote 2).

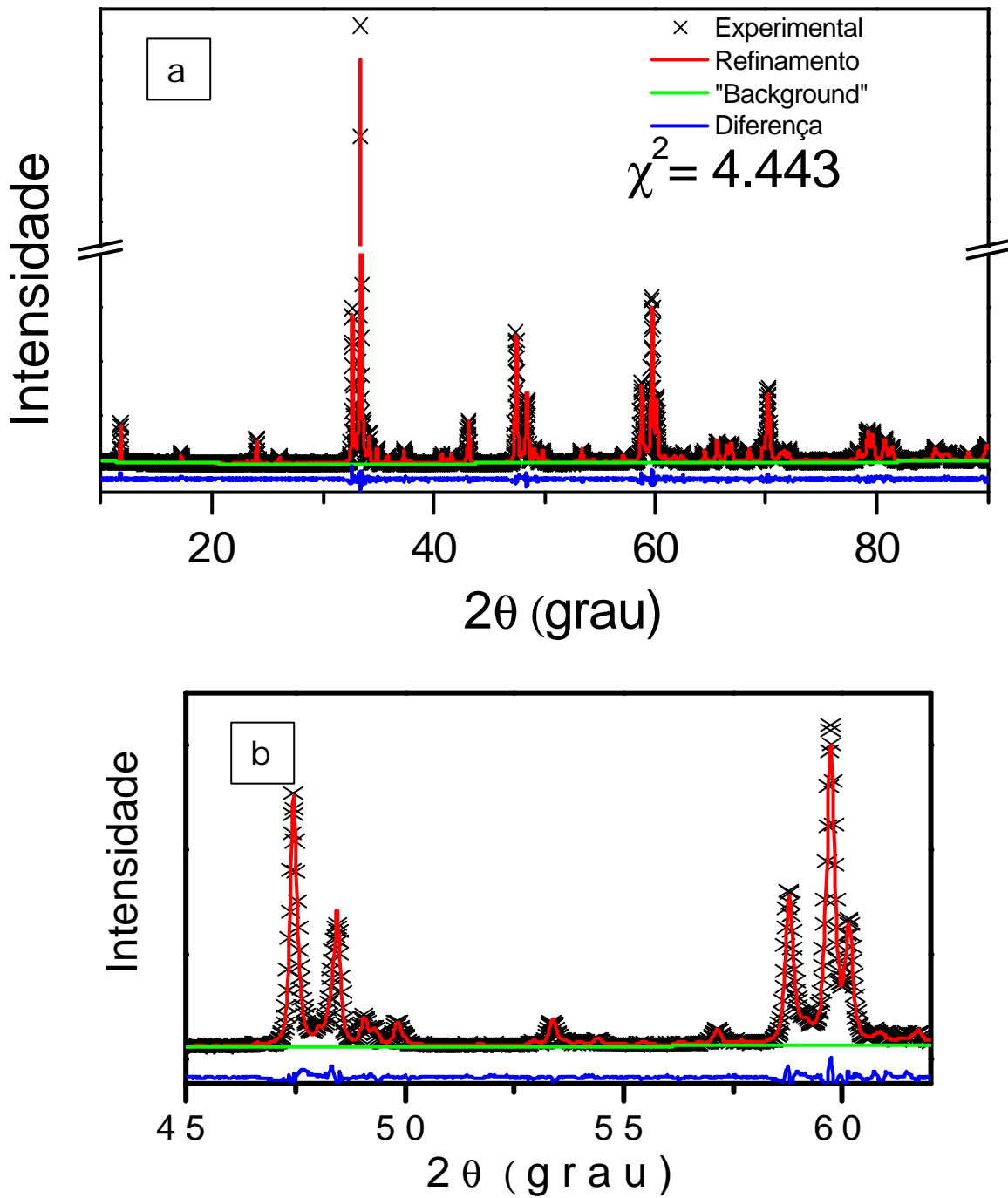


Fig. 21 – Refinamento Rietveld da amostra preparada pela mistura dos nitratos, lote 2, sinterizado a 1350 °C por 5 h. a) difratograma completo b) Fração do difratograma, mostrando a qualidade do ajuste feito.

O ajuste com parâmetros de refinamento $R_{wp} = 5,31\%$ e $R_p = 4,24\%$, permitiu a obtenção dos parâmetros da cela unitária que são mostrados na tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Parâmetros das celas unitárias obtidos do refinamento para as fases $Ba_2In_2O_5$ e $BaIn_2O_4$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$Ba_2In_2O_5$	6,0963	16,7201	5,9623	-
$BaIn_2O_4$	14,5435	5,7043	21,2617	111,14

Complementado o estudo estrutural da fase $Ba_2In_2O_5$, foi feita uma medida de espectroscopia Raman para um corpo de prova que foi preparado da mesma forma que aquele estudado por difração de raios X (Lote 2).

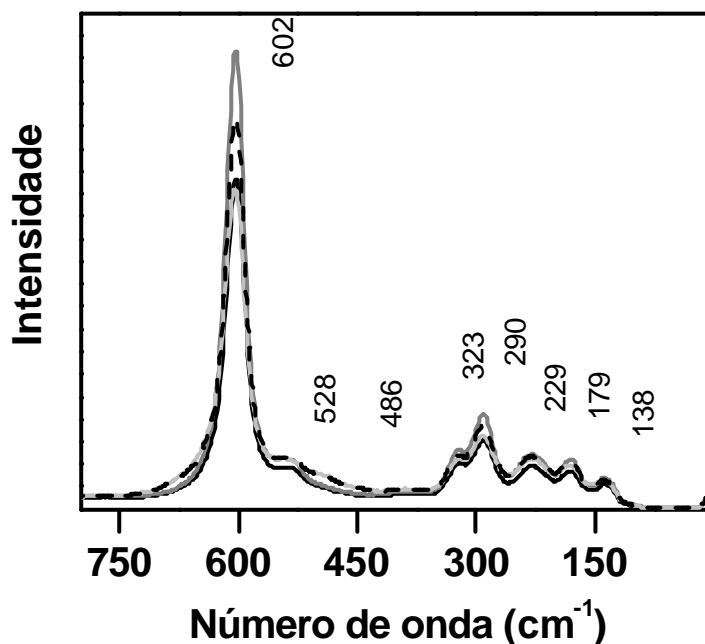


Fig. 22 – Espectro Raman, em diferentes posições da amostra, preparada pela mistura dos nitratos sinterizado a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h (lote 2).

Como mostrado anteriormente esta fase apresenta bandas em $602, 535, 480, 325, 316, 288, 226, 180, 130, 101, 91, 80\text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 22 são mostrados os espectros Raman obtidos em diferentes posições sendo que podem ser observadas 8 bandas bem definidas em 602, 528, 486, 323, 290, 229, 179 e 138 cm^{-1} que concordam com as aquelas apresentadas na literatura. Desta forma pode-se concluir que os dados de difração de raios X em conjunto com os dados de espectroscopia Raman asseguram a fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. A presença da fase adicional minoritária que é observada por DRX não leva a alterações no espectro Raman obtido. O resultado de espectroscopia Raman é similar ao obtido (figura 8), para o material preparado por mistura de óxidos.

Foram realizadas medidas de análise térmica do material sinterizado (corpos de prova sinterizados, material dos lotes 1 e 2) com o intuito de verificar as temperaturas de transição de fase e complementar os estudos de difração que serão apresentados posteriormente. Na figura 23a se observa que o material do lote 1 apresenta a transição de fase de primeira ordem em 905 $^{\circ}\text{C}$ no aquecimento e 960 $^{\circ}\text{C}$ no resfriamento. A transição de fase de segunda ordem é detectada a 1065 $^{\circ}\text{C}$ no aquecimento e 1098 $^{\circ}\text{C}$ no resfriamento. O material de lote 2 (figura 23b) apresenta os picos endotérmicos de transição de fase em primeira e segunda ordem, no aquecimento, nas temperaturas de 895 e 1031 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Observa-se também um pico endotérmico na temperatura de 1089 $^{\circ}\text{C}$ que pode estar relacionado a uma fase secundária. No resfriamento são observados os picos exotérmicos de transição de fase nas temperaturas de 954, 1042 e 1100 $^{\circ}\text{C}$ sendo que os dois primeiros correspondem às transições de primeira e segunda ordem respectivamente.

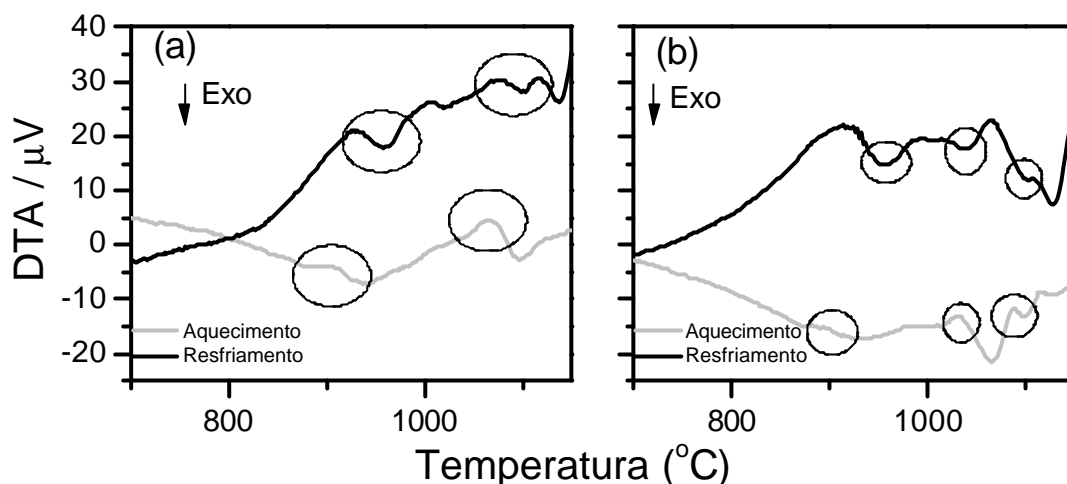


Fig. 23 - Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA), onde a e b são os materiais preparados nos lotes 1 e 2 respectivamente.

Comparando estes resultados entre si e com aquele obtido para o $Ba_2In_2O_5$ preparado por mistura de óxidos (figura 9) pode-se concluir que a temperatura de transição de fase de 2ª ordem apresenta dependência com os tratamentos térmicos (calcinação e sinterização), e também com o tamanho inicial das partículas. A temperatura da transição ordem-desordem também apresenta dependência com esses parâmetros, mas de forma menos acentuada.

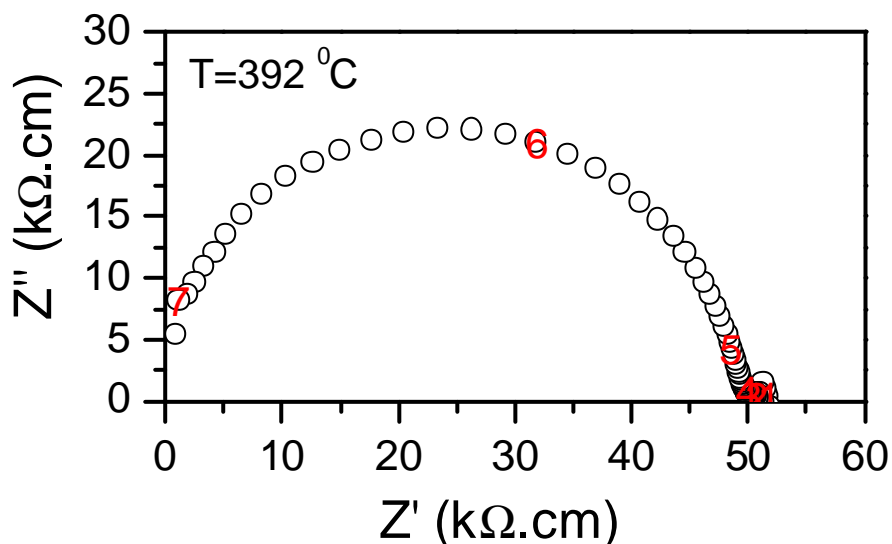


Fig. 24 - Diagrama de impedância da amostra de $Ba_2In_2O_5$ preparada pela mistura dos nitratos (lote 2).

Na figura 24 é mostrado o diagrama de impedância da amostra preparado segundo as condições descritas para o lote 2. Este diagrama é similar aqueles obtidos para o material obtido pela mistura de óxidos (figura 10).

Na figura 25 pode ser vista a dependência da condutividade elétrica, σ , com a temperatura para a cerâmica obtida por mistura dos nitratos (lote 2). A transição de fase ocorre em um intervalo de temperaturas compreendido entre 830 e 869 °C, sendo este inferior as temperaturas de transição de fase ordem-desordem observadas para os materiais preparados por mistura de óxidos (figura 11). Esta redução na temperatura de transição de fase esta de acordo com os resultados de análise térmica diferencial.

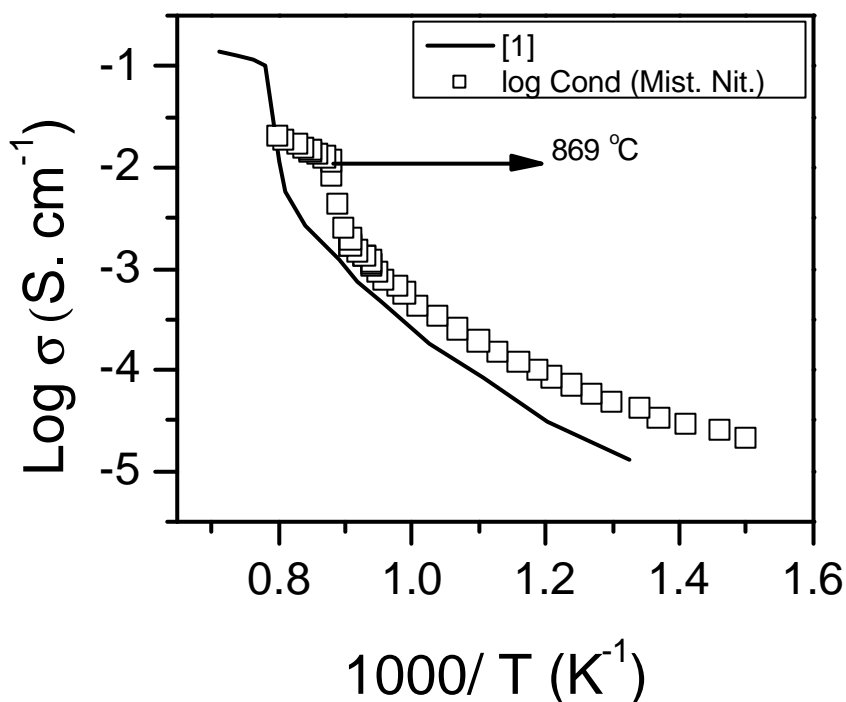


Fig. 25 - Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para a amostra preparada por mistura dos nitratos (lote 2). A linha contínua representa dados da ref. [10].

Na figura 26 são mostrados resultados de difração de raios X do pó “in-situ” obtidos no LNLS. Na figura pode ser feita uma análise qualitativa, uma vez que a medida não apresenta resolução suficiente para que seja feita uma análise mais detalhada da transição de fase em função da temperatura. Pode-se observar que a transição de fase a 825 °C já começou a acontecer e a partir de 882 °C já ocorreu completamente. O que concorda com a temperatura de transição de fase mostrada no gráfico de condutividade (figura 25), sendo esta significativamente menor do que aquela apresentada em trabalhos da literatura [10,36].

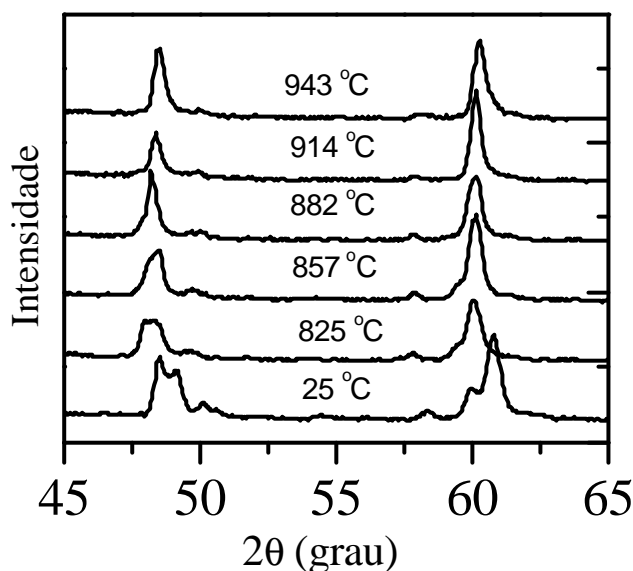


Fig. 26– Difratomogramas de raios X do Ba₂In₂O₅ em função da temperatura.

A comprovação da redução da temperatura de transição de fase foi obtida através de medidas de difração de raios X do pó (LNLS [121]). A medida foi feita em duas etapas, em alta resolução e em duas temperaturas, abaixo e acima da transição de fase. Na figura 27 pode ser visto o difratograma obtido, a 760 °C. A figura mostra o difratograma completo, e o refinamento obtido para a fase Ba₂In₂O₅ e a fase adicional BaIn₂O₄.

O ajuste com parâmetros de refinamento $R_{wp} = 17\%$ e $R_p = 10\%$, permitiu a obtenção dos parâmetros da cela unitária que são mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros das celas unitárias obtidos do refinamento para as fases $Ba_2In_2O_5$ e $BaIn_2O_4$ ($T = 760\text{ }^\circ\text{C}$).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$Ba_2In_2O_5$	6,1238	16,9435	6,0138

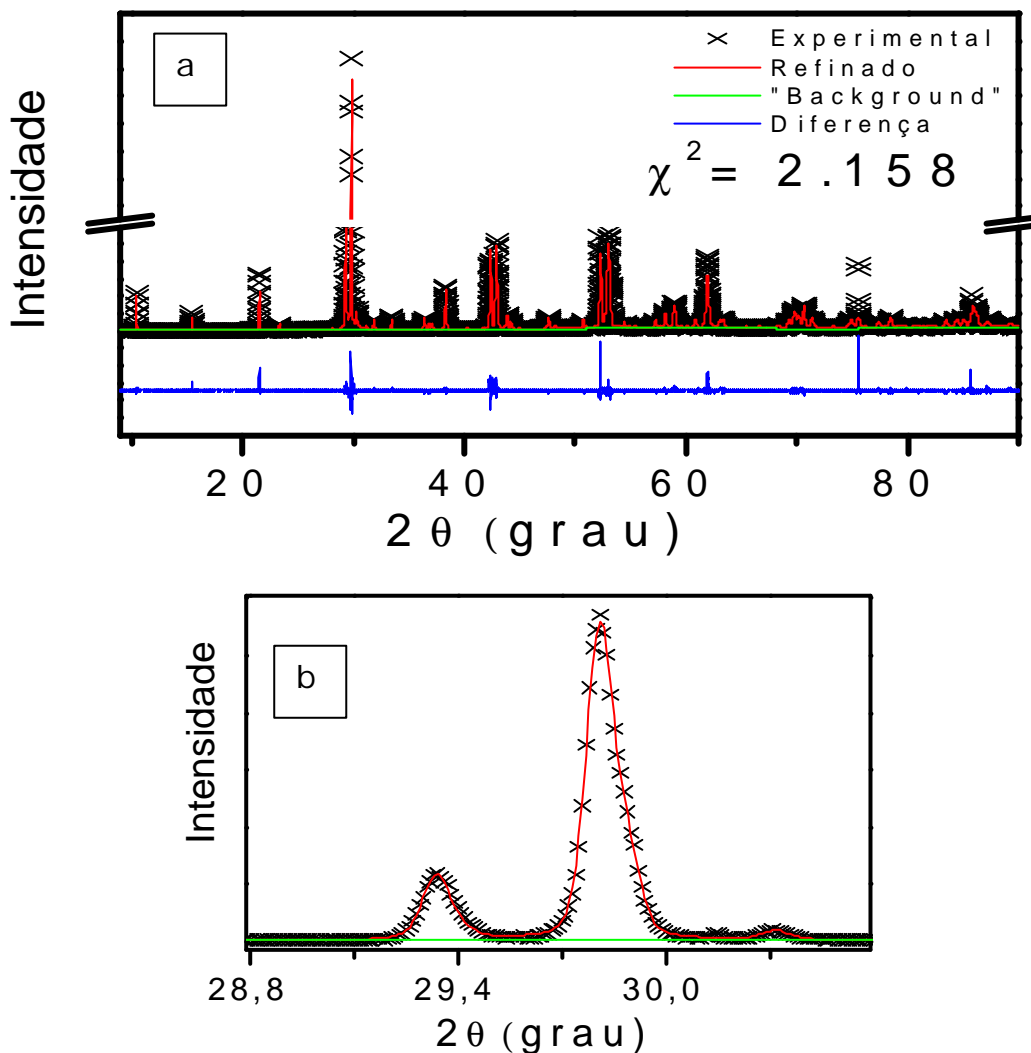


Fig. 27- Difractogramas da amostra de $Ba_2In_2O_5$ medido a $760\text{ }^\circ\text{C}$ (a) Refinado com o grupo espacial de simetria $Ibm2$ (b) Ampliação da região do pico mais intenso.

O refinamento obtido descreve de forma satisfatória a fase $Ba_2In_2O_5$, mas é importante observar: 1- A diferença entre a intensidade refinada e a obtida para 4 picos ao longo do difratograma. 2- Ausência dos picos da segunda fase na região de baixos ângulos (figura 27b).

A ausência dos picos da segunda fase pode indicar que a formação desta ocorre devida a reação do $Ba_2In_2O_5$ com a umidade do ar. Esta decomposição leva a perda de uma fração de Ba, pela formação de hidróxido de Ba e na formação da fase $BaIn_2O_4$ que corresponde a uma fase mais rica em índio e situada ao lado da fase $Ba_2In_2O_5$ no diagrama de fases (figura 4).

Na figura 28 observa-se o difratograma obtido experimentalmente, bem como o refinamento Rietveld da estrutura utilizando o grupo espacial de simetria $I4mcm$ (ficha ICSD 51670). Esta figura mostra que a $900\text{ }^\circ\text{C}$ já havia ocorrido a transição completa da fase perovskita para a tetragonal.

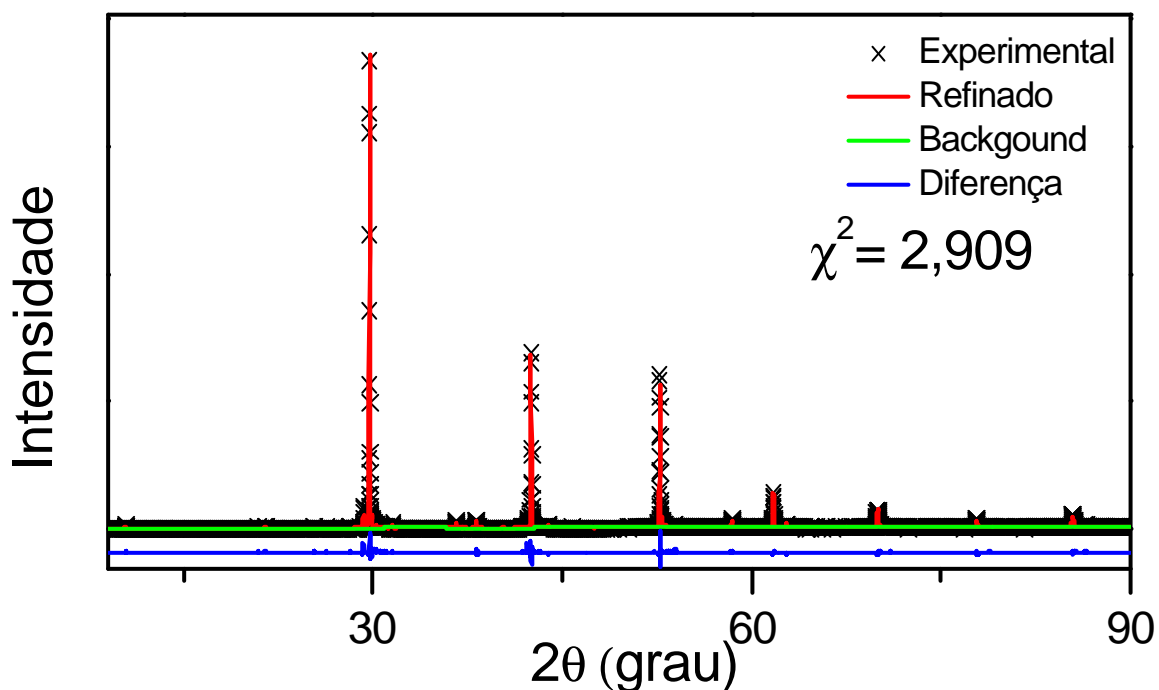


Fig. 28- Difratograma da amostras de $Ba_2In_2O_5$ medido a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Os parâmetros de refinamento resultantes são $R_{wp} = 21\%$ e $R_p = 13\%$ com os parâmetros da cela unitária iguais a: $a = b = 6,0421 \text{ \AA}$ e $c = 17,0957 \text{ \AA}$. Os resultados aqui obtidos concordam com aquelas apresentados na referência [36], onde a transição de primeira ordem leva a uma estrutura tetragonal. Entretanto as temperaturas de transição de fase, tanto de primeira quanto de segunda ordem são inferiores as determinadas naquele trabalho.

5.3 - $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ contendo aditivos preparado pela mistura de óxidos.

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para o $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ preparado pela mistura dos óxidos contendo gadolínio ou érbio como aditivos.

Na figura 29 é mostrado o gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura, para as amostras contendo érbio em quantidades de 1, 10 e 25%. Observa-se que a amostra com 1% de Er é a que apresenta os maiores valores de condutividade para temperaturas superiores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso apresenta a temperatura, onde já ocorreu a transição completa da fase, reduzida para $849 \text{ }^\circ\text{C}$. A amostra com 10% de Er apresenta a temperatura, onde ocorre a transição completa da fase, em $926 \text{ }^\circ\text{C}$. O material com 25% de Er como aditivo não apresenta uma transição abrupta de fase mas apenas uma mudança na inclinação da curva. Na região de baixas temperaturas pode-se observar que a amostra com 25% de Er é a que apresenta os maiores valores de condutividade.

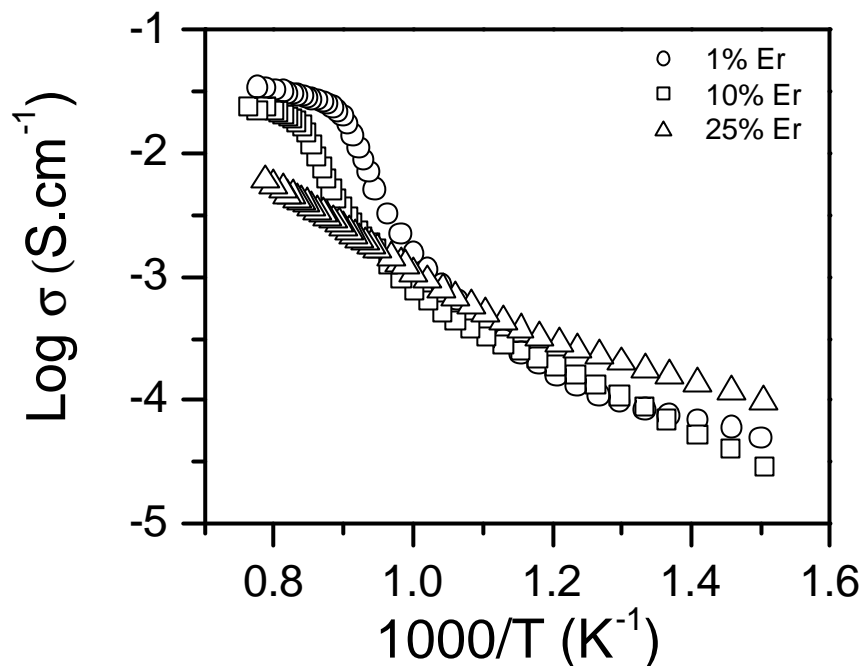


Fig. 29- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras com 1, 10 e 25% de Er.

Na região de altas temperaturas se observa que a amostra com 1% de érbio apresenta um aumento significativo na sua condutividade, que esta associado a presença do íon dopante na estrutura cristalina do $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ sem a formação de fases adicionais. A amostra com 10% de érbio apresenta uma redução na condutividade na região de altas temperaturas que pode estar associada a presença de uma segunda fase pouco condutora, enquanto que na mesma faixa de temperaturas o material com 25% de érbio apresenta valores de condutividade iônica muito baixos.

Na figura 30 é mostrado o gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura, para as amostras contendo o gadolínio como aditivo, em quantidades de 1, 10 e 25%. A amostra com 10% de Gd é a que apresenta a menor temperatura de transição da fase ($858 \text{ }^\circ\text{C}$). A amostra com 1% de Gd apresenta a temperatura de transição de fase em $894 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas duas amostras apresentam temperaturas de transição de fase inferiores àquelas descritas na literatura [10,36] para a fase sem aditivos bem como para aquela

mostrada na figura 11. A amostra com 25% de Gd não apresenta transição de fase, mas de forma semelhante a amostra com 25% de Er, apenas uma mudança na inclinação da curva a ~ 652 °C.

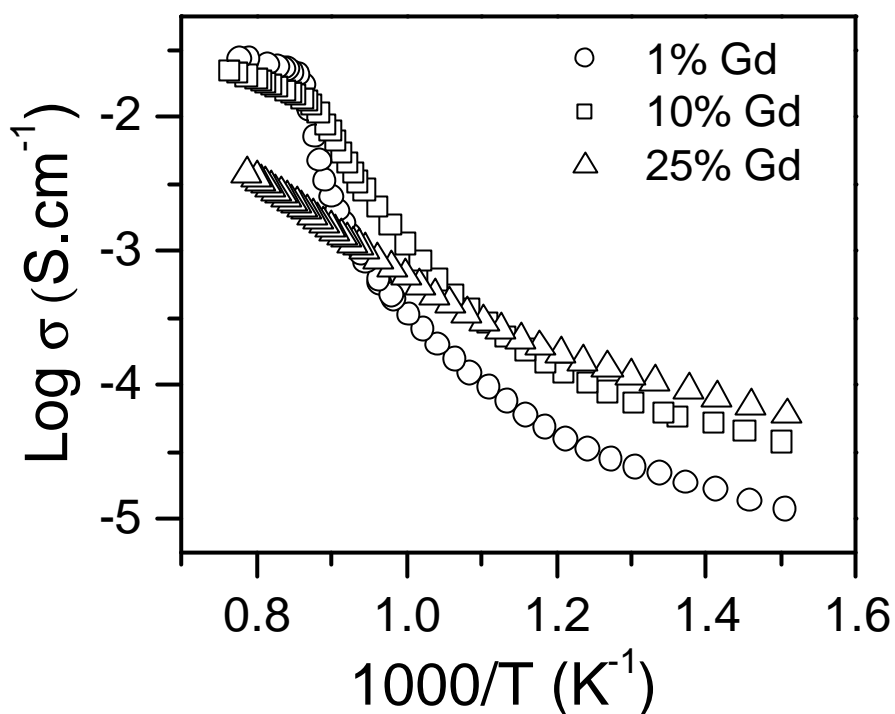


Fig. 30- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras com 1, 10 e 25% de Gd.

Nas figuras 31, 32 e 33 são mostradas, para fins comparativos, as curvas de condutividade em função do inverso da temperatura, para amostras com a mesma quantidade de diferentes aditivos. Na figura 31 observam-se as curvas de condutividade para as amostras com 1% de Er e Gd. A amostra com 1% de Er apresenta valores de condutividade pouco superiores àqueles observados para a amostra com Gd, para temperaturas inferiores à temperatura em que a transição de fase já ocorreu completamente. Acima da temperatura de transição de fase a condutividade é maior mas a diferença não é tão significativa. Observa-se também a diferença na temperatura de transição de fase, sendo esta inferior para a amostra com 1% de Er.

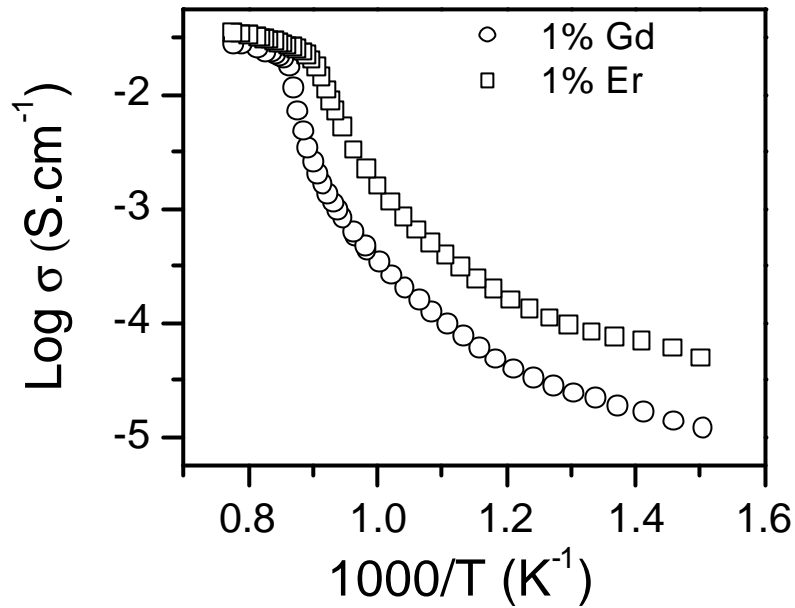


Fig. 31- Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras com 1% de Er e Gd.

Na figura 32 são observadas as curvas de condutividade para as amostras com 10% de Er e 10% de Gd. Nesta figura se observa que a apesar da diferença na temperatura de transição, os valores de condutividade nas temperaturas inferiores e superiores a transição de fase são muito parecidos.

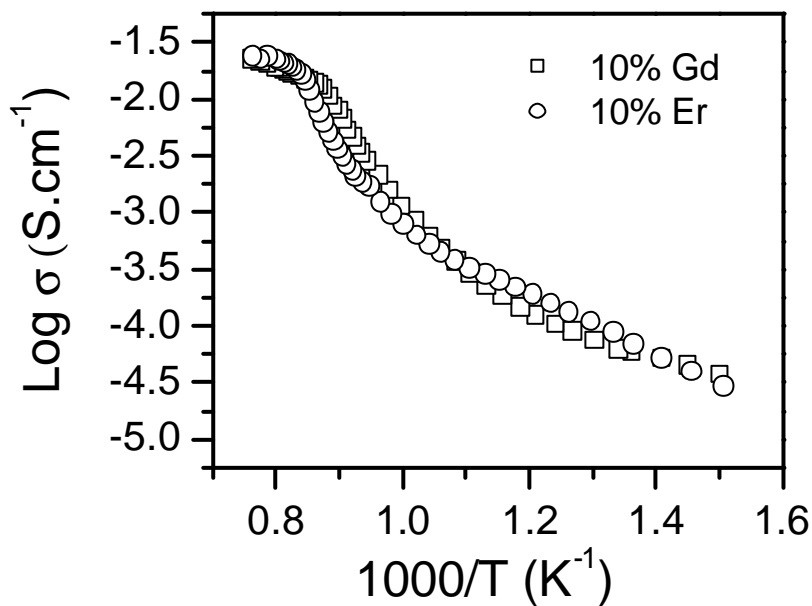


Fig. 32- Gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras com 10% de Er e Gd.

Na figura 33, por sua vez é mostrada a curva de condutividade das amostras com 25% de Er e 25% de Gd. Nesta figura se observa que a mudança na inclinação da curva para ambas as amostras ocorre em temperaturas aproximadas ($\sim 630\text{ }^{\circ}\text{C}$), sendo que a amostra com 25% de Er é a mais condutora. O comportamento de ambas as amostras é muito parecido e não apresenta semelhanças com aqueles observados para as amostras com menores teores de aditivo. As mudanças na inclinação da curva estão associadas a mudanças na energia de ativação.

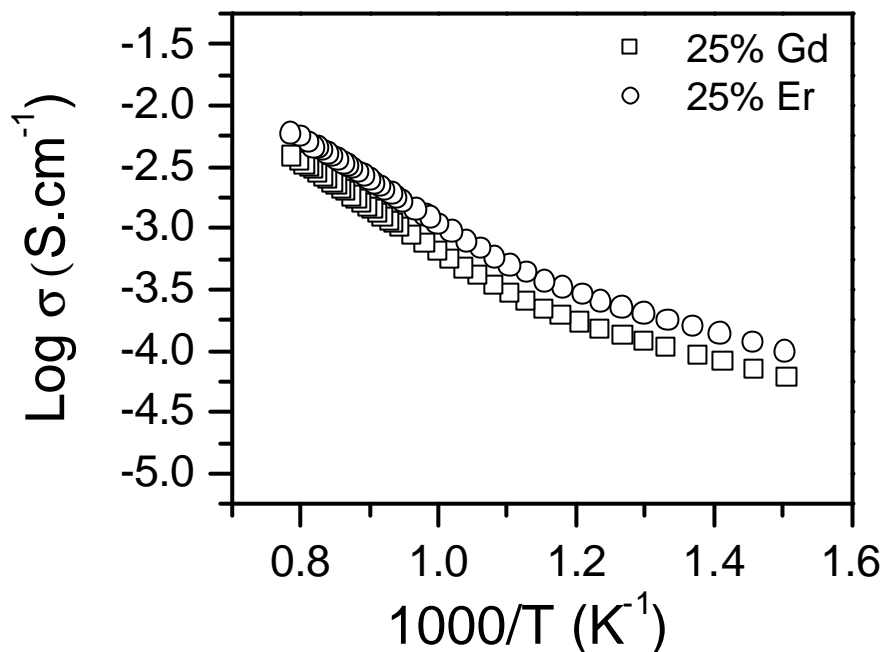


Fig. 33- Gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura para as amostras com 25% de Er e Gd.

A figura 34 [122] mostra um diagrama esquemático que relaciona a condutividade elétrica com o logaritmo da pressão parcial de oxigênio e o inverso da temperatura. Pode-se ver que em relação a pressão parcial de oxigênio existem 3 domínios possíveis para a mobilidade do portador de carga, ou seja existem os domínios de condutividade eletrônica que pode ser do tipo n ou p e o domínio puramente iônico. Em cada um destes domínios a variação da

condutividade com o inverso da temperatura tem uma inclinação característica.

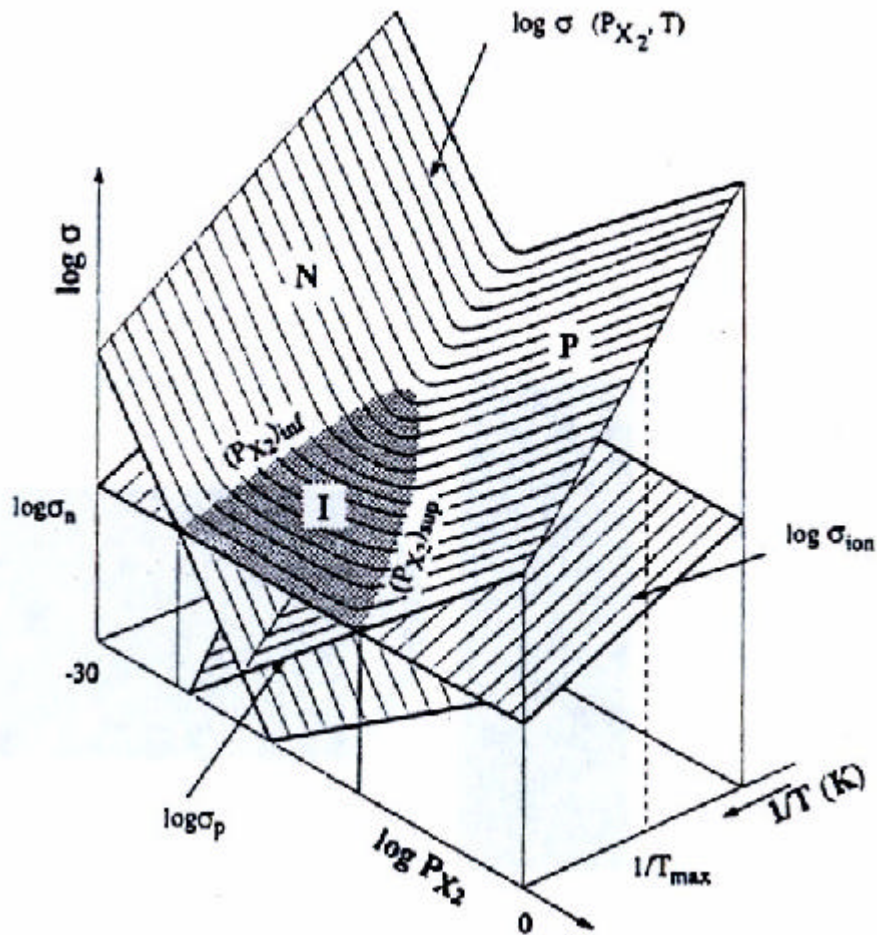


Fig. 34- Diagrama esquemático do comportamento da condutividade em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio [122].

Na tabela 6 são mostradas as energias de ativação obtidas para as amostras com 1 e 10% de Er e Gd após a transição (região de altas temperaturas) completa de fase e para a amostra com 25% de Er e 25% de Gd para as duas regiões observadas na curva de condutividade. Na região de altas temperaturas os valores de E_a aumentam à medida que aumenta o teor de aditivo. As amostras com 1% de Er e 1% de Gd têm energia de ativação de aproximadamente

0,3 eV enquanto que as amostras com 10% de Er e 10% de Gd têm energias de ativação de 0,52 e 0,45 eV, respectivamente. Esses valores de energia de ativação mostram que a condutividade não é puramente iônica. Em condutores de íons oxigênio convencionais a energia de ativação do processo de condução é de aproximadamente 1 eV, portanto tanto a introdução do gadolínio quanto de érbio no indato de bário favorecem a condução eletrônica. Em alguns trabalhos [123] valores baixos de E_a , inferiores a 0,5, são descritos como sendo características de semicondutores, da mesma forma que se observa um acréscimo na energia de ativação com o aumento no teor de aditivo. As amostras com 25% de Er e 25% de Gd apresentam na região de altas temperaturas energias de ativação características dos condutores iônicos enquanto que a baixas temperaturas valores similares àqueles descritos para materiais semicondutores [123].

Tabela 6 – Valores da energia de ativação (E_a) do processo de condução e região de temperatura (ΔT) utilizado nos cálculos para as diferentes amostras.

	E_a (eV)	ΔT (°C)
1% Er	0,3	858 - 1014
1% Gd	0,27	894 -1013
10% Er	0,52	916 - 1035
10% Gd	0,45	869 - 1035
25% Er	0,7	632 – 991
25% Er	0,3	392 - 573
25% Gd	0,71	614 - 996
25% Gd	0,3	390 - 594

Na figura 35 são mostrados os diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Er a 390 °C. Os números em vermelho correspondem ao expoente da frequência de relaxação. Observa-se

que na região de altas frequências as amostras com 1 e 10% de Er apresentam apenas um semi círculo simétrico característico de materiais com condutividade eletrônica [124]. Já a amostra com 25% de Er apresenta dois semicírculos na mesma região de altas frequências, característico de condutores iônicos.

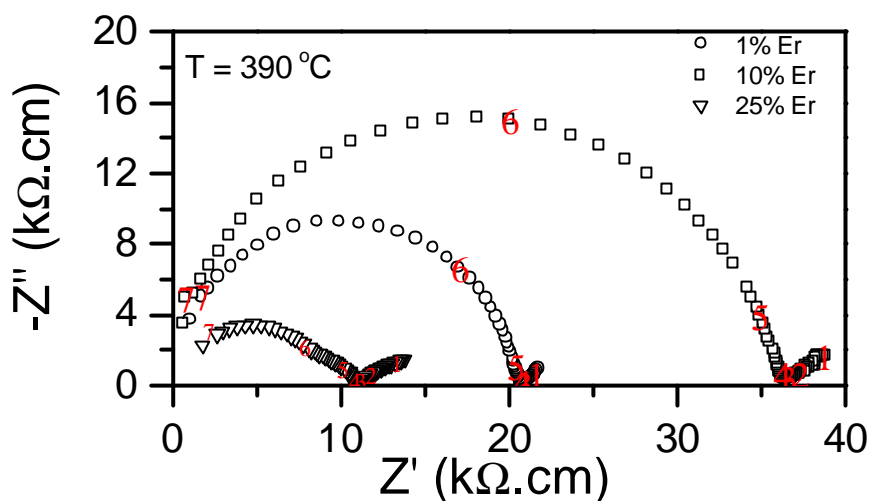


Fig. 35- Diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Er a 390 °C.

Ainda na figura 35 pode-se ver que a resistência (diâmetro do semi círculo) do elemento de alta frequência, é menor para a amostra com 25% de Er seguida da amostra com 1% de Er e finalmente da amostra com 10% de Er. Análise semelhante a esta pode ser feita para as medidas das mesmas amostras na temperatura de aproximadamente 593 °C, que podem ser vistas na figura 36. A maior diferença neste caso consiste no fato das resistências das amostras com 1 e 10% de Er serem praticamente iguais.

Os diagramas de impedância das amostras cujo aditivo é o Gd são mostrados nas figuras 37 e 38. Observa-se na figura 37 que os diagramas das amostras com 1 e 10% de Gd apresentam formas similares àqueles observados para as amostras como 1 e 10% de Er. Nas temperaturas em que são mostrados os diagramas, a amostra com 1% de Gd é mais resistiva que a amostras com 10 e 25% de Gd.

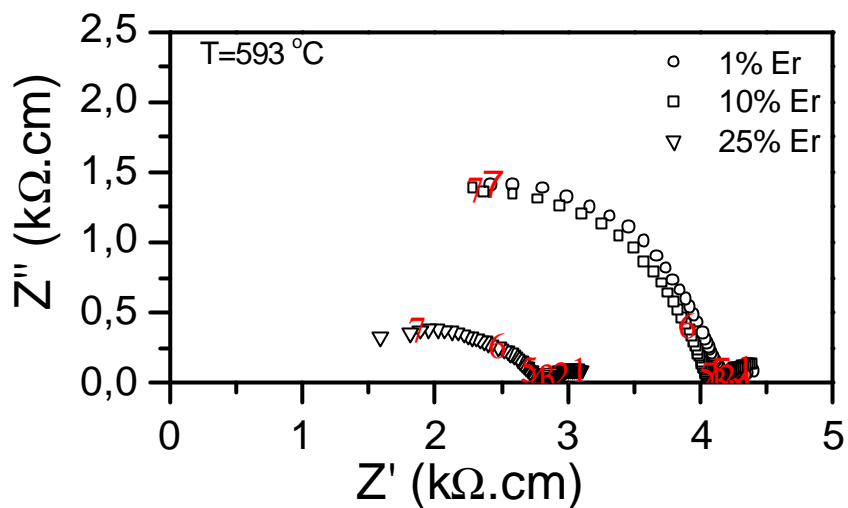


Fig. 36- Diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Er a 593 °C.

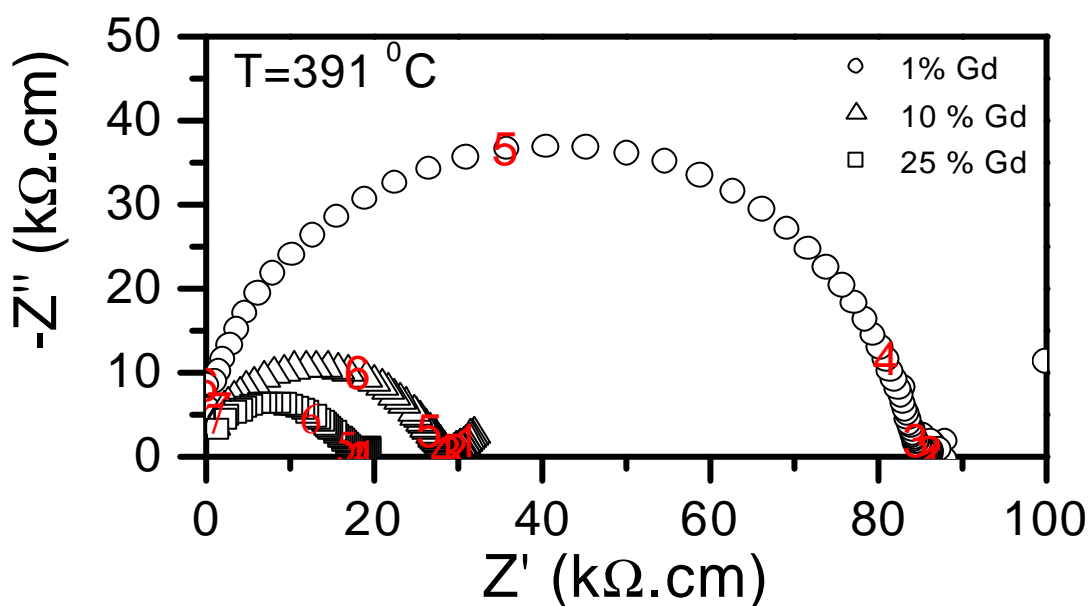


Fig. 37 - Diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Gd a 391 °C.

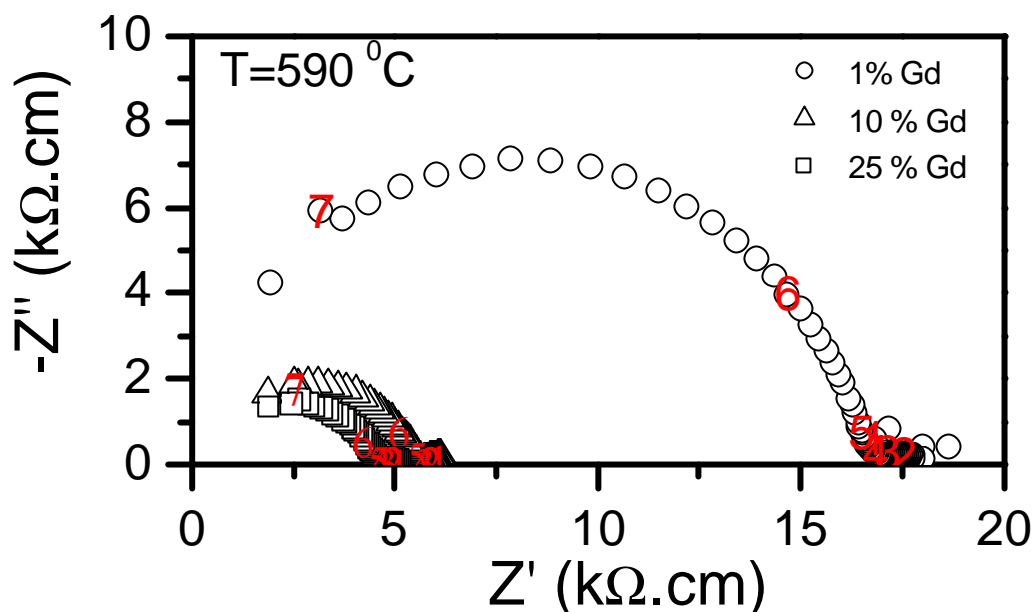


Fig. 38- Diagramas de impedância das amostras com 1, 10 e 25% de Er a 593 °C.

Na figura 39 são mostrados os difratogramas de raios X, obtidos no LNLS, das amostras contendo o Gd como aditivo nas quantidades de 1, 10 e 25%. Observa-se que com o aumento da quantidade de aditivos não ocorre a estabilização da fase tetragonal nem da cúbica uma vez, que estas fases são caracterizadas por aumento da simetria cristalina e conseqüente redução no numero de picos observados.

Na figura 40 é mostrada com mais detalhes a região de baixos ângulos onde está situado o pico mais intenso da fase $Ba_2In_2O_5$ para as amostras cujo aditivo é o Gd. Nesta figura se observa que para a amostra com 1% de Gd a estrutura cristalina é idêntica àquela observada para o $Ba_2In_2O_5$ sugerindo que a adição do dopante não leva à formação de novas fases.

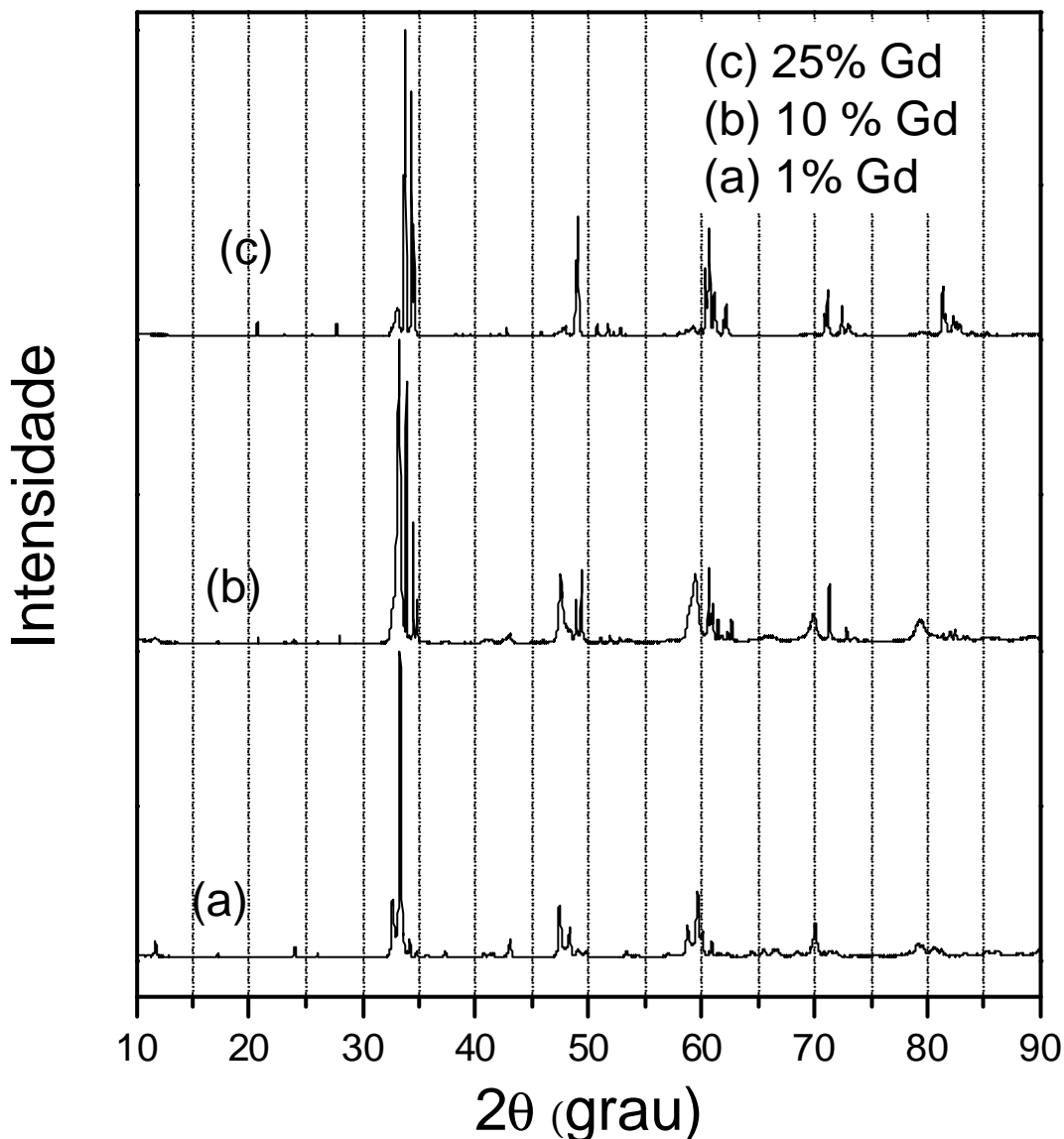


Fig. 39 – Difratomogramas de raios X das amostras contendo Gd como aditivo nas quantidades de 1, 10 e 25%.

Ainda na figura 40 se observa que para a amostra com 10% de Gd coexistem a fase $Ba_2In_2O_5$ e uma ou mais fases cujos picos não foram indexados. A medida da amostra com 25% de Gd mostra que ainda existem traços da fase $Ba_2In_2O_5$ e uma outra fase que também não foi indexada. Ao comparar estes resultados com as propriedades elétricas verifica-se que, para as amostras com 1 e 10% de aditivo, onde se observa a fase $Ba_2In_2O_5$ ou uma estrutura derivada desta, é possível verificar a transição de fase (ordem-desordem) com

alterações nas temperaturas de transição. Outra observação importante consiste no fato da amostra com 1% de Gd apresentar picos mais estreitos indicando um favorecimento da cristalização.

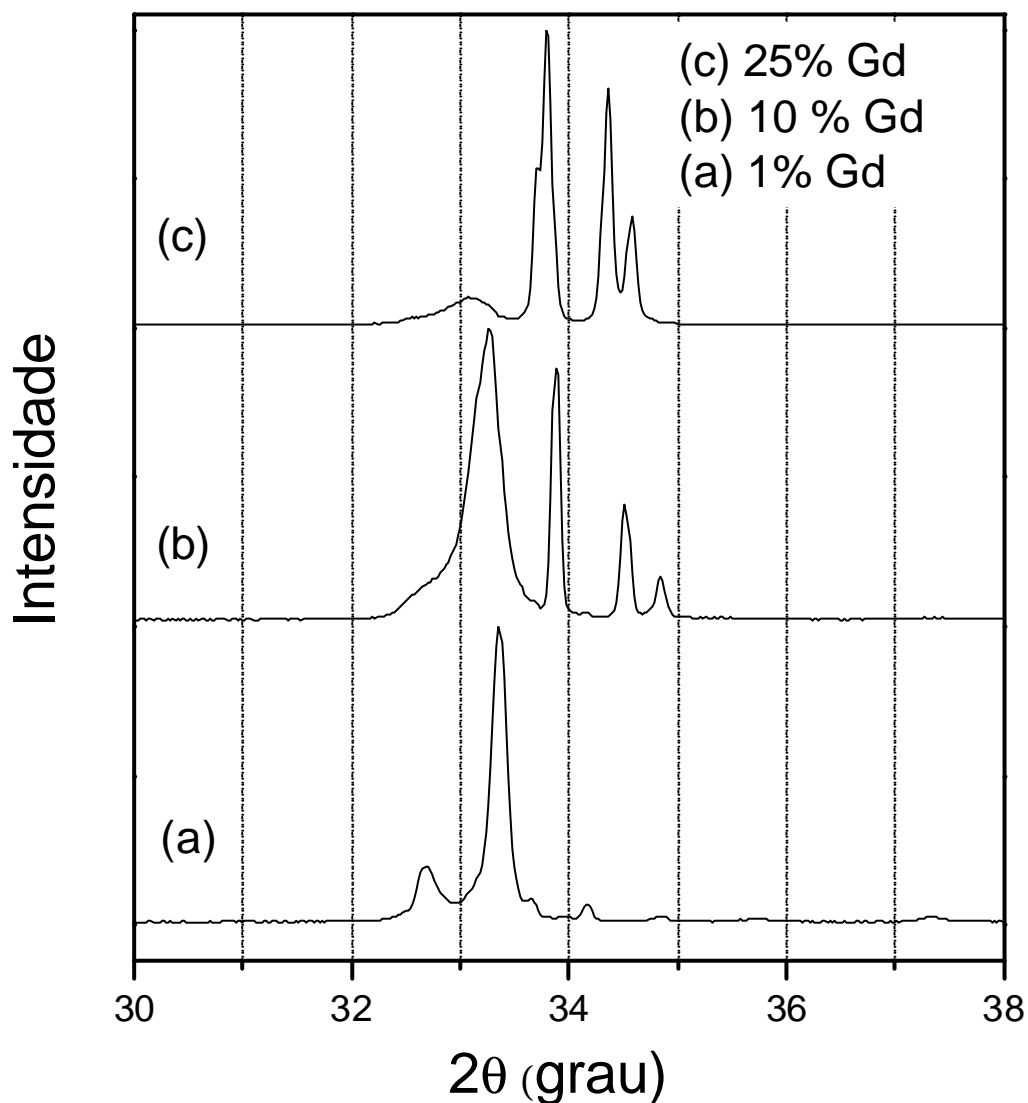


Fig. 40 – Difratogramas de raios X das amostras contendo Gd como aditivo nas quantidades de 1, 10 e 25%. Ampliação da região do pico mais intenso da fase $Ba_2In_2O_5$.

Na figura 41 é mostrada a região ampliada do pico mais intenso da fase $Ba_2In_2O_5$ para as amostras cujo aditivo é o Er em quantidades de 1, 10 e 25%.

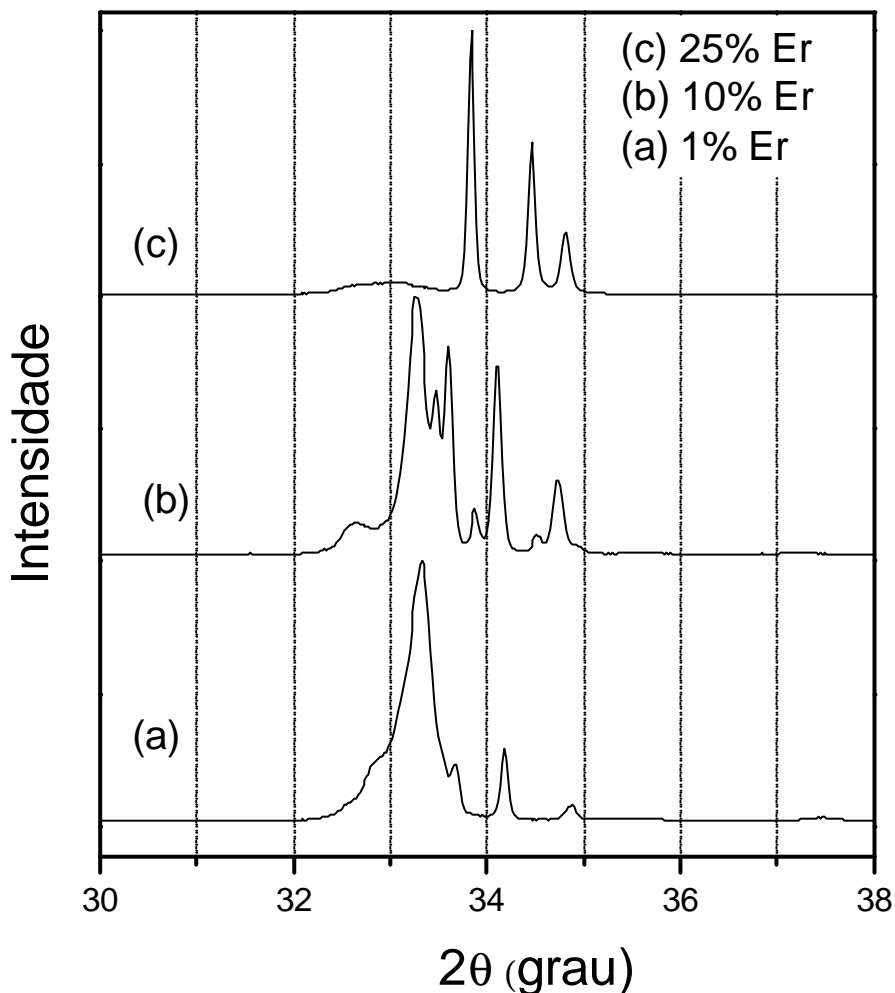


Fig. 41 – Difratoogramas de raios X das amostras contendo Er como aditivo nas quantidades de 1, 10 e 25%. Ampliação da região do pico mais intenso da fase $Ba_2In_2O_5$.

Nesta figura se observa um alargamento da linha correspondente ao $Ba_2In_2O_5$ para as amostras com 1 e 10% de Er, bem como a presença de outros picos que não correspondem à fase nem sobras de fases provenientes dos materiais precursores, esta nova fase não foi indexada. A amostra com 25% de Er apresenta picos cujas posições e a relação de intensidades são parecidas com aqueles observados para a amostra com 25% de Gd. Observa-se

ainda neste conjunto de resultados que as amostras que apresentaram um alargamento nas linha de difração da fase $Ba_2In_2O_5$ apresentam uma redução maior nas temperaturas de transição de fase do que aquelas com largura a meia altura mais estreita, indicando a existência de uma dependência do tamanho de cristalito com a temperatura de transição de fase.

A introdução do Er e do Gd como aditivo em altos teores promove a formação de uma nova fase que apresenta valores de condutividade altos na região de baixas temperaturas, enquanto que para teores pequenos de aditivo a estrutura original do $Ba_2In_2O_5$ é mantida e ocorre uma redução na temperatura de transição de fase.

5.4- In_2O_3 nanoparticulado

A figura 42 mostra os resultados de análise térmica (TG / DTA) do gel citrato de índio. Nesta figura observa-se que a decomposição térmica do gel ocorre em três etapas, até a formação do In_2O_3 . A curva DTA mostra que três picos exotérmicos são detectados em 148, ~365 e 395 °C. Estes picos correspondem as três etapas de perda de massa da curva TG. A perda de massa experimental até a temperatura de 400 °C é de 70%, o que concorda com a perda de massa calculada que é de 72,1%. O valor teórico foi calculado assumindo que todos os cátions foram complexados com o ácido cítrico resultando em um citrato de índio, e durante a decomposição térmica, um composto intermediário foi formado. O modelo de decomposição térmica é similar àquele observado para os citratos de bário e ferro [125], e mostrou-se correto, uma vez que os resultados experimentais concordam com os previstos pelo modelo.

Na primeira etapa da decomposição térmica (até 150 °C) a perda de massa foi de 35%. Uma vez que o ácido cítrico esta ligado formando um gel, e devido a natureza exotérmica do evento térmico, a reação principal que ocorre nesta etapa está relacionada com a eliminação de uma molécula de ácido cítrico livre. Um efeito similar a

este foi observado na decomposição de géis de LaMnO_3 [126]. Na faixa de temperatura compreendida entre 150 e 220 °C a perda de massa é de aproximadamente 15% e pode ser atribuída a evolução do nitrato residual e a decomposição do citrato de índio em um composto intermediário, como pode ser visto nos resultados de FTIR que serão mostrados abaixo.

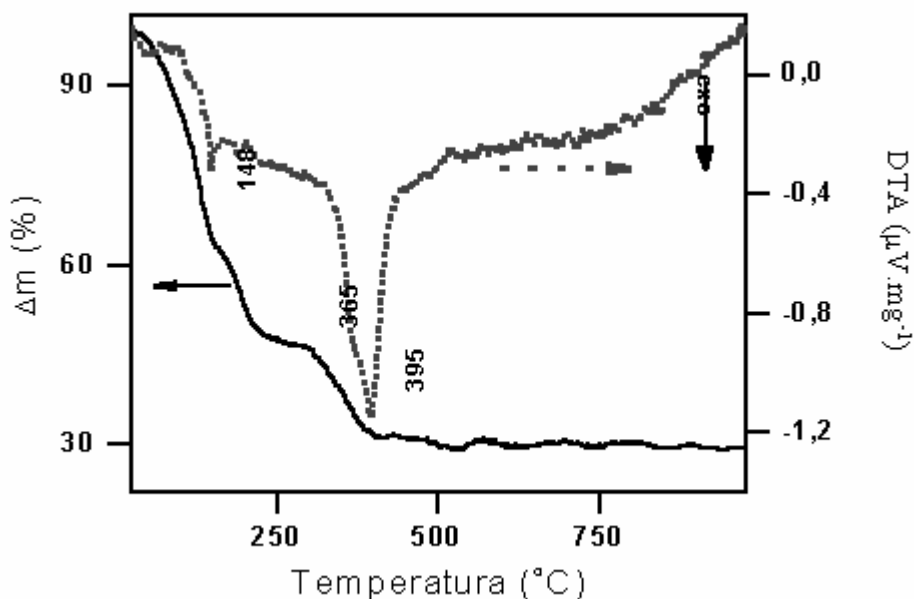


Fig. 42 – Curvas TG e DTA do citrato de índio.

A última etapa de perda de massa (entre 220 e 400 °C) é caracterizada pela decomposição térmica do composto intermediário e a formação do In_2O_3 . Nesta faixa de temperatura a curva DTA exibe dois picos exotérmicos em aproximadamente 365 °C e 395 °C, acompanhados por uma perda de massa de 20%, devido a decomposição dos compostos orgânicos presentes no material precursor. A oxidação do carbono livre é uma destas reações bem como a cristalização do óxido de índio.

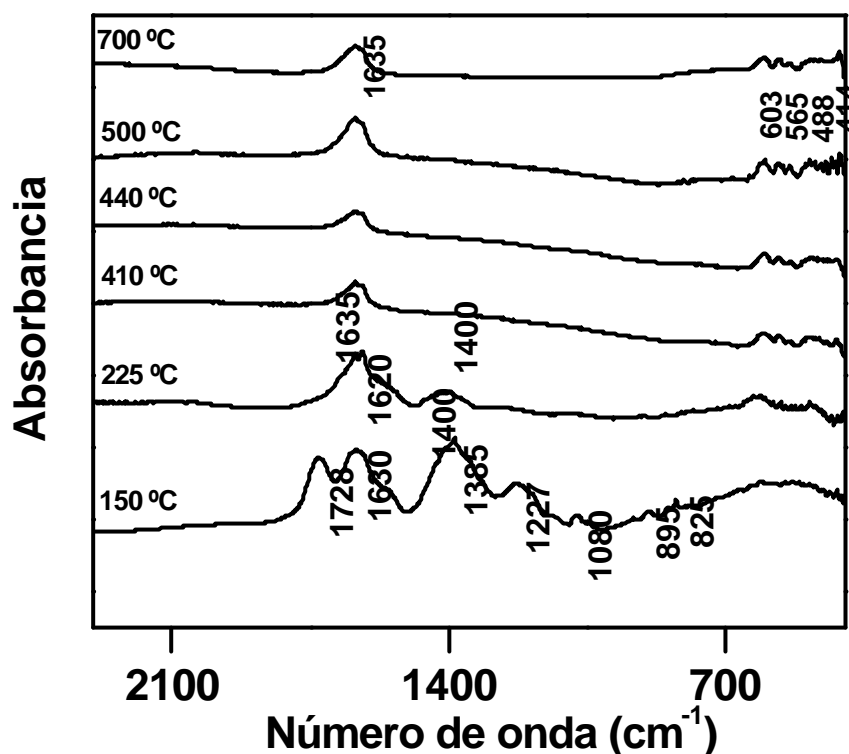
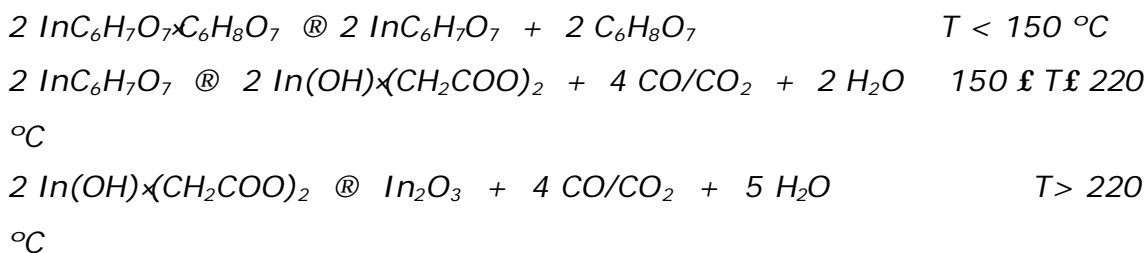


Fig. 43 - Espectros de absorção na região do infravermelho do citrato de índio, tratado termicamente nas temperaturas de 150, 225, 410, 440, 500 e 700 °C.

O espectros FTIR após diferentes tratamentos térmicos do gel são mostrados na figura 43. A bandas de absorção mais proeminentes observadas após tratamento térmico a 150 °C são aquelas relacionadas [127] ao estiramento C=O ($\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$); vibrações pertencente a água e ao COO- ($\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$); Estiramentos COO- e C-O ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$); Vibrações NO³⁻ (~ 1385 e 825 cm^{-1}); Estiramento C-O ou deformação do OH ($\sim 1227 \text{ cm}^{-1}$); Estiramento C-O da cadeia orgânica ($\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$) e deformação do CH₂ ou estiramento C-C ($\sim 895 \text{ cm}^{-1}$). A amostra tratada termicamente a 225 °C mostra bandas de absorção devido a água ($\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$), Vibrações do COO- (~ 1620 e 1400 cm^{-1}) e aquelas relacionadas às ligações metal-oxigênio (~ 610 e 488 cm^{-1}). Os espectros FTIR das amostras tratadas termicamente em temperaturas superiores (410 até 700 °C) são similares, e apresentam as principais bandas de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

absorção em $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ devido a água e bandas com baixos números de onda ($\sim 601, 566, 488$ e 414 cm^{-1}) resultantes das ligações índio-oxigênio [115, 128]. Os resultados de FTIR corroboram aqueles obtidos nas medidas de análise térmica. As reações sugeridas durante a decomposição térmica do gel citrato de índio são mostradas abaixo, de acordo com estes resultados:



Na figura 44 é mostrada uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão (MET) do gel de índio após calcinação a 500 °C por 2 h. A morfologia das partículas observadas na parte clara da imagem é caracterizada pela presença de aglomerados de nanopartículas, sendo que a maioria dela apresenta a forma esférica.

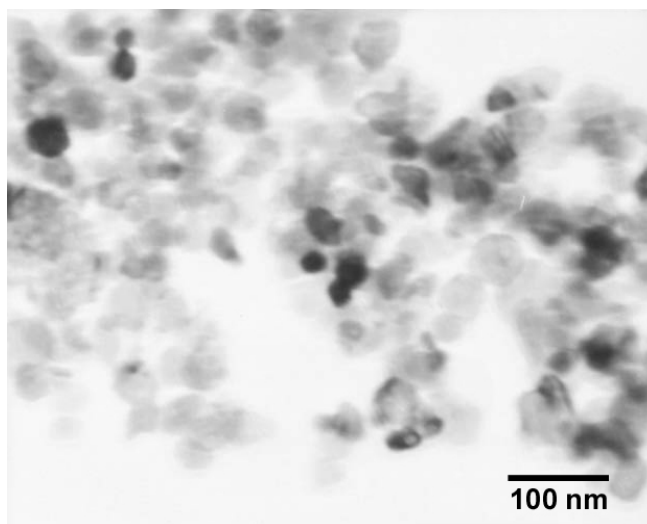


Fig. 44 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão (TEM) do gel de índio após calcinação a uma temperatura de 500 °C por 2h.

O padrão de difração de raios X do gel de índio após calcinação a 500 °C por 2 h é mostrado na figura 45. Todos os picos correspondem àqueles da estrutura cúbica (grupo espacial de simetria Ia3), indexado com o auxílio da ficha ICDD 6-416, sendo o parâmetro de rede calculado de 10,072(6) Å.

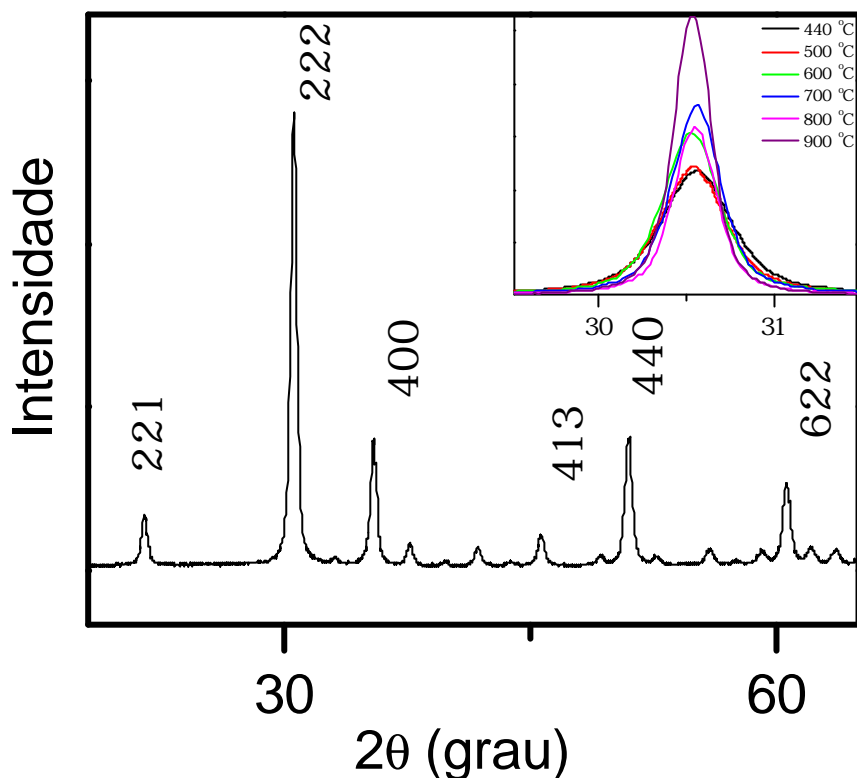


Fig. 45- Difratoograma de raios X do gel de índio após calcinação a 500 °C por 2h. No detalhe é mostrada a reflexão mais intensa para o material tratado termicamente nas temperaturas de 440, 500, 600, 700, 800 e 900 °C.

O alargamento da reflexão mais intensa (222) é reduzido à medida que aumenta a temperatura de calcinação (detalhe da figura 45), indicando desta forma um aumento no tamanho de cristalito. O cálculo do tamanhos de cristalito (d_{hkl}) utilizando a equação de Scherrer, forneceu valores entre 25 e 75 nm indicando, desta forma, que as partículas obtidas por este método de síntese são

nanométricas (<100 nm) mesmo quando calcinadas em temperaturas relativamente altas.

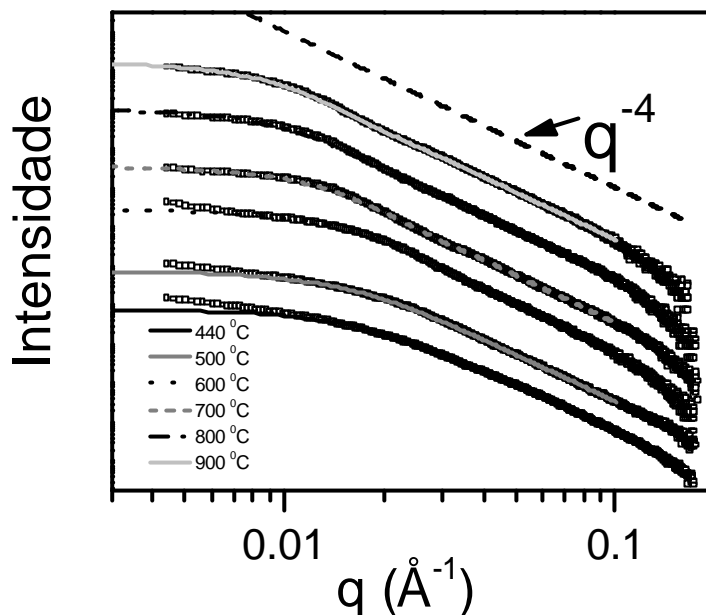


Fig. 46- Curvas de SAXS e os seu respectivos modelos para o material tratado termicamente nas temperaturas de 440, 500, 600, 700, 800 e 900 °C.

Os curvas de SAXS (Espalhamento de raios X a baixos ângulos) em função do vetor de espalhamento q ($q=(4\pi/\lambda) \text{sen}\theta$) para as amostras na forma de pó calcinadas em diferentes temperaturas são mostradas na figura 46. As curvas são mostradas em uma escala log-log sendo que todas as curvas e foram deslocadas por um fator arbitrário no eixo das intensidades. Os perfis de espalhamento foram modelados assumindo um sistema polidisperso de partículas esféricas utilizando o programa GNOM [111]. Algumas das curvas, aparentemente, apresentam a contribuição de dois diferentes centros espalhadores, sendo um deles na região de baixos valores de q e outro na região de altos valores de q . A fronteira entre estes dois domínios está relacionada com a temperatura de calcinação, sugerindo que o espalhamento observado na região de baixos ângulos esta associado a presença de aglomerados de partículas de In_2O_3 , que aumentam em tamanho à medida que aumenta a

temperatura de calcinação. Para temperaturas superiores a 600 °C o espalhamento proveniente dos aglomerados de partículas de óxido de índio está presente, mas provavelmente fora da faixa de detecção deste experimento. Na região de altos valores de q é observada uma lei de potências com um expoente de -4 . Esta inclinação é descrita pela teoria de *Porod* para a região de altos valores de q , indicando contornos de grão bem definidos e suaves [129].

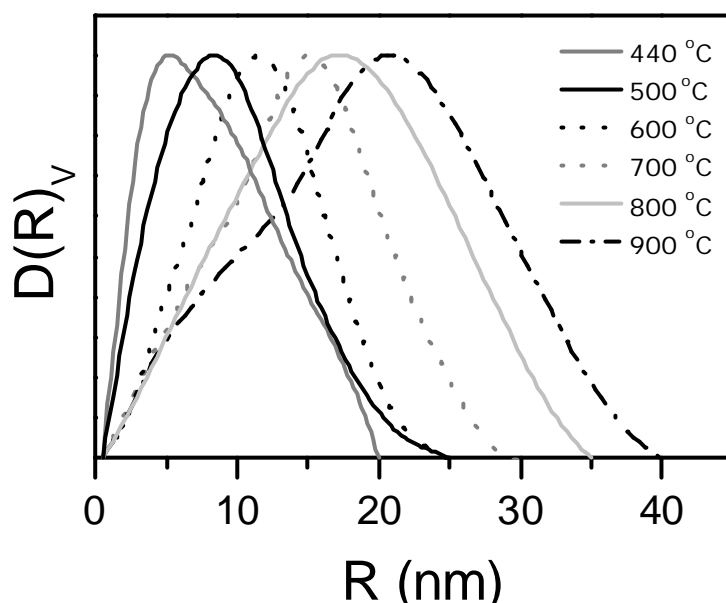


Fig. 47- Distribuição volumétrica calculada, utilizando o software GNOM para o material tratado termicamente nas temperaturas de 440, 500, 600, 700, 800 e 900 °C.

O programa GNOM foi utilizado com o intuito de avaliar a função de distribuição de volume; $D_v(R) = (4\pi/3)R^3N(R)$, onde $N(R)$ é a densidade de partículas (As funções $N(R)$ e $D_v(R)$ são dadas em unidades relativas). A figura 47 mostra a distribuição volumétrica calculada para todas as amostras. Estas curvas permitem determinar a distribuição volumétrica onde se observa uma variação para o $R_{\text{máx}}$ entre 10 e 40 nm. Nesta figura se observa que o tamanho de partícula aumenta e a distribuição em volume se torna mais larga à medida que aumenta a temperatura de calcinação. A curva $D_v(R)$ para a amostra calcinada a 440 °C é a mais estreita indicando uma dispersão pequena em torno do valor

de máximo. Existe uma diferença entre os valores obtidos para o tamanho de cristalito por DRX e o dos tamanhos de partícula calculados por SAXS. Este último parece ser mais razoável uma vez que corresponde a uma média volumétrica o que não acontece para os valores calculados por *Scherrer*.

6- Conclusões

- Este trabalho de pesquisa permitiu estabelecer um método satisfatório de obtenção da fase única $Ba_2In_2O_5$, e caracterizar o composto com relação a sua estrutura cristalina e as suas propriedades elétricas.
- As propriedades microestruturais do composto $Ba_2In_2O_5$ foram melhorados pela implementação de uma rota alternativa de síntese, onde a fase desejada é obtida com tempos de tratamento térmico significativamente menores que aqueles necessários para a obtenção da fase por mistura de óxidos.
- A alteração nas propriedades microestruturais promove a redução na temperatura de transição de fase o que resulta em um aumento da condutividade em temperaturas mais baixas.
- A introdução de aditivos à composição base do $Ba_2In_2O_5$; em baixos teores levou a obtenção de redução na temperatura de transição de fase, enquanto que em altos teores foi observado aumento na condutividade em baixas temperaturas, resultante da formação de novas fases.

CONCLUSÕES

- A busca por novas rotas de síntese da fase $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ resultou na obtenção do óxido de índio com tamanho nanométrico de partículas.

TRABALHOS FUTUROS

Entre as perspectivas para novos trabalhos pode-se citar:

1. Estudar o caráter misto da condutividade no $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.
2. Estudar a condutividade dos compostos com aditivos em função da pressão parcial de oxigênio.
3. Verificar e modelar termodinamicamente o efeito do tamanho de partícula na transição de fase ordem-desordem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Solid Electrolytes – General Principles, characterization, materials and applications, Academic Press, New York, 1978.
2. E. C. Subbarao, Solid Electrolytes and Their Applications, Plenum Press, New York, 1980.
3. R. M. Dell, A. Hooper, in: Solid Electrolytes - General Principles, characterization, materials and applications, ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, 1978.
4. B. C. H. Steele, Mater. Sci. Eng. **B13** (1992) 79.
5. N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 563.
6. J. B. Goodenough, Nature **404** (2000) 821.
7. R. A. M. Ram, L. Ganapathi, P. Ganguly, J. Solid State Chem. **63** (1986) 139.
8. T. Takahashi, H. Iwahara, Energy Convers. **11** (1971) 105.
9. J. A. Kilner, R. J. Brook, Solid State Ionics **6** (1982) 237.
10. J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Dias, Y. S. Zhen, Solid State Ionics **44** (1990) 21.
11. S. Adler, S. Russek, J. Reimer, M. Fendorf, A. Stacy, Q. Huang, A. Santoro, J. Lynn, J. Baltisberger, U. Werner, Solid State Ionics **68** (1994) 193.
12. M. Schwartz, B. F. Link, A. F. Sammells, J. Electrochem. Soc. **140** (1993) L62.
13. J. B. Goodenough, A. Manthiram, J.-F. Kuo, Mater. Chem. Phys.

- 35** (1993) 221.
14. A. Mathiram, J.-F. Kuo, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **62** (1993) 225.
15. I. Kontoulis, C. P. Ftikos, B. C. H. Steele, *Mater. Sci. Eng.* **B22** (1994) 313.
16. K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake, *Solid State Ionics* **140** (2001) 301.
17. C. L. Hung, *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 3297.
18. J.J. Lander, *Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5893.
19. B. K. Tushar, A. W. Searcy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **72** (1976) 1889.
20. R. B. Fahim, M. I. Zaki, G. A. M. Hussein, *Powder Technol.* **33** (1982) 161.
21. I. Arvanitidis, Du. Sichen, S. Seetharaman, *Metall. and Mater. Trans.* **27B** (1996) 409.
22. Inorganic Crystal Structure Database, The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ).
23. S. B. Adler, J. A. Reimer, J. Baltissberger, U. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 675.
24. F. Kanamuri, M. Koizumi, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1973) 399.
25. F. P. Glasser, L. S. D. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** 8 (1963) 377.
26. F. R. Crieckshank, D. M. Taylor, F. P. Glasser, *J. Inorg. Nucl.*

- Chem. **26** (1964) 937.
27. K. Kugimiya, H. Steifink, Inorg. Chem. **7** (1968) 1762.
28. W. Kwertroo, H.C. A. van Gerven, C. Langereis, Mater. Res. Bull. **12** (1977) 157.
29. W. Kwertroo, H.A. M. van Hal, C. Langereis, Mater. Res. Bull. **9** (1974) 1623.
30. W. Kwertroo, H.A. M. van Hal, C. Langereis, Mater. Res. Bull. **9** (1974) 1631.
31. T. A. Kalinina, L. N. Lykova, L. M. Kovba, M. G. Mel´nikova, N. V. Porotnikov Russ. J. Inorg. Chem. **28** (1983) 259.
32. C. N. Rao, K. J. Rao. "Phase Transition in Solids". Ed. McGraw-Hill Inc., New York, 1978.
33. M. J. Burger, in "Phase Transformations in Solids", eds. R. Smoluchowski, J. E. Mayer, W. A. Weyl. John Wiley, New York, 1951.
34. M. J. Buerger, Fortschr. Miner. **39** (1961) 9.
35. C. N. Rao, K. J. Rao. "Progress in Solid State Chemistry". Ed. H. Reiss, vol. 4, Pergamond Press, Oxford. 1967.
36. S. A. Speakman, J.W. Richardson, B. J. Mitchell, S. T. Mixture, Solid State Ionics **149** (2002) 247.
37. J. F. Q. Rey, T. S. Plivelic, R. A. Rocha, S. T. Tadokoro, I. Torriani, E. N. S. Muccillo, J. Nanoparticle. Res. **7** (2005) **203**.
38. 10. L. M. Kovba, L. N. Lykova , T. A. Kalinina , Russ. J. Inorg. Chem. **25** (1980) 397.

39. R. Von Schenck, H. M. Buschbaum, Z. Anorg. Allgem. Chem. **407** (1974) 197.
40. E. F. Bertaut, P. Blum, A. Sagnières, Acta Crystall. **12** (1959) 149.
41. N. Bonanos, Mater. Res. Bull. **24** (1989) 1531.
42. S. Adler, S. Russek, J. Reimer, M. Fendorf, A. Stacy Q. Huang, A. Santoro, J. Lynn, J. Baltisberger, U. Werner, Solid State Ionics **68** (1994) 193.
43. S. B. Adler, J. A. Reimer, J. Baltisberg, U. Werner, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 675.
44. G. B. Zhang, D. M. Smyth, Solid State Ionics **82** (1995) 161
45. G. B. Zhang, D. M. Smyth, Solid State Ionics **82** (1995) 153
46. T. Schober, J. Friedrich, F. Krug, Solid State Ionics **99** (1997) 9.
47. H. Yamamura, Y. Yamada, T. Mori, T. Atake, Solid State Ionics **108** (1998) 377.
48. T. Schober, J. Friedrich, Solid State Ionics **113-115** (1998) 369.
49. W. Fischer, G. Reck, T. Schober, Solid State Ionics **116** (1999) 211.
50. T. Yao, Y. Uchimoto, M. Kinuhata, T. Inagaki, H. Yoshida, Solid State Ionics **132** (2000) 189.
51. K. Kakinuna, H. Yamamura, H. Haneda e T. Atake, Solid State Ionics **140** (2001) 306.
52. M. Mitome, M. Okamoto, Y. Bando, H. Yamamura, J. Vacuum. Sci. Technol. **B19 (6)** (2001) 2284.
53. M. S. Islam, R.A. Davies, C. A. J. Fisher, A. V. Chadwick, Solid

State Ionics **145** (2001) 333.

54. Y. Uchimoto, H. Takagi, T. Yao, N. Osawa, T. Inagaki, H. Yoshida, J. Synchrotron Rad. **8** (2001) 857.

55. K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake, Solid State Ionics **154-155** (2002) 571.

56. J. Yin, Z. Zou, J. Ye, J. Mater. Res., **17** (2002) 2201.

57. T. Hashimoto, Y. Ueda, M. Yoshinaga, K. Komazaki, K. Asaoka e S. Wang, J. Electrochem. Soc. **149** (2002) A1381.

58. A. C. Larson, R. B. V. Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).

59. T. Hashimoto, M. Yoshinaga, Y. Ueda, K. komazaki, K. Asaoka, S. Wang, J. Therm. Anal. Calorim. **69** (2002) 909.

60. S. Ya. Istomin, V. A. Koutcenko, E. V. Antipov, G. Svensson, J. P. Attifield, J. Mater. Chem. **12** (2002) 2352.

61. P. Berastegui, S. Hull, J. Garcia–Garcia, S.G. Eriksson, J. Solid State Chem. **164** (2002) 119.

62. V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, Y. Piffard, L. Brohan, Solid State Ionics **170** (2004) 17.

63. Y. Liu, R. L. Withers, J. F. Gerald, J. Solid State Chem. **170** (2003) 247.

64. M. Yoshinaga, M. Yamaguchi, T. Furuya, S. Wang, T. Hashimoto, Solid State Ionics **169** (2004) 9.

65. K. Kakinuma, N. Takahashi, H. Yamamura, K. Nomura, T. Atake, Solid State Ionics **168** (2004) 69.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

66. T. Shimura, Y. Toshinobu, *Solid State Ionics* **175** (2004) 345.
67. C. E. Mohn, N. L. Allan, C. L. Freeman, P. Ravindran, S. Stolen, J. *Solid State Chem.* **178** (2005) 346.
68. M Yoshinaga, T. Fumoto, T. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A1221.
69. K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda, T. Atake, em *Solid Oxide Fuel Cells Society Proceedings Series*, Pennington, N. J. (1999).
70. A. Rolle, R. N. Vannier, N. V. Giridharam, F. Abraham, *Solid State Ionics* **176** (2005) 25.
71. C. E. Mohn, N. L. Allan, S. Stolen, *Solid State Ionics* **177** (2006) 223.
72. T. Q. Ta, T. Tsuji, Y. Yamamura, *J. Alloys Comp.* **408** (2006) 253.
73. R. D. Shannon, *Acta. Cryst.* **A32** (1976) 751
74. S. Kambe, I. Shime, S. Ohsima, K. Okuyama, N. Ohnishi, K. Hiraga, *Physica C* **220** (1994) 119.
75. D. H Gregory, M. T. Weller, *J. Solid State Chem.* **107** (1993) 134.
76. A. L. Kharlanov, N. R. Khasanova, M. V. Paramova, E. V. Antipov, L. N. Lykova, L. M. Kovba, *Russ. J. Inorg. Chem.* **35** (1990) 12.
77. H. Yamamura, H. Hamazaki, K. Kakinuma, T. Mori, H. Haneda, *J. Korean Phys. Soc.* **35** (1999) 200.
78. C. A. J. Fisher, B. Derby, R. J. Brook, *Br. Ceram. Proc.* **56** (1996) 25.
79. A. Yamaji, K. Kawakami, M. Arai, T. Adachi, *Mater. Res. Soc.*

Symp. **575** (2002) 343.

80. T. Omata, K. Masao, G. Yuji, T. Okura, S. Otsuka-Yao-Matsuo, J. Electrochem. Soc. **152** (6) (2005) A1068.

81. K.R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas, H. C. Zur Loye, Solid State Ionics **82** (1995) 215.

82. T. Schober, Solid State Ionics **109** (1998) 1

83. K. Kakinuma, H. Yamamura, H. Haneda T. Atake, J. Therm. Anal. Calorim. **57** (1999) 737.

84. Y. Uchimoto, T. Yao, H. Takagi, T. Inagaki e H. Yoshida, Electrochemistry **68** (2002) 531.

85. J. B. Goodenough, Solid State Ionics **94** (1997) 17.

86. H. Kuramochi, T. Mori, H. Yamamura, H. Kobayashi, T. Mitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. **102** (1994) 1159.

87. K. G. Gopchandran, B. Joseph, J. T. Abraham, P. Koshy, V. K. Vaidyan, Vacuum **86** (1997) 547.

88. T. Tadashi, S. Kengo, M. Masanori, Sens. Actuat. B **13/14** (1993) 404.

89. H. Steffes, C. Imawan, F. Sozbacher, E. Obermeier, Sens. Actuat. B **78** (2001) 106.

90. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Tacahashi, J. Appl. Phys. **82** (1997) 865.

91. Y. Hiroyuki, T. Jun, M. Koji, N. Miura, Y. Nobaru, J. Electrochem. Soc. **144** (1997) L158.

92. T. Matsumoto, J. Suzuki, M. Ohnuma, Y. Kanemitsu, Y.

- Matsumoto, Phys. Rev. **B 63** (2001) 195322.
93. A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Ivanovskaya, A. Taurino, P. Siciliano, Chem. Mater. **15** (2003) 4277.
94. A. Murali, A. Barve, V. J. Leppert, S. H. Risbud, I. M. Kennedy, H. W. H. Lee, Nano Lett. **1** (2001) 287.
95. K.Yura, K. C. Fredrikson, E. Matijevic, Coll. Surf. **50** (1990) 281.
96. S. Hamada, Y. Kudo, T. Kobayashi, Coll. Surf. **A79** (1993) 227.
97. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, J. Appl. Phys. **82** (1997) 865.
98. L. A. Perez–Maquela, L. Wang, E. Matjevik, Langmuir **14** (1998) 4397
99. A. Gurlo, M. Ivanovskaya, N. Barsan, M. Schweizer-Barberich, U. Weimar, W. Gopel, A. Diegez, Sens. Actuat. **B44** (1997) 327.
100. S. Avivi, Y. Mastai, A. Gedanken, Chem. Mater. **12** (200) 1229.
101. Z. Zhan, W. Song, D. Jiang, J. Coll. Interface Sci. **271** (2004) 366.
102. H. Yang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, G. Qiu, Scripta Mater. **50** (2004) 413.
103. E. C. C. Souza, E. N. S. Muccillo, Adv. Sci. Technol. **45** (2006) 248.
104. A. R. West, Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons Ltd.
105. A. –M. Azad, S. Subramaniam, T. W. Dung, J. Alloys Comp. **334** (2002) 118.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

106. J. F. Q. Rey, J. R. Matos, E. N. S. Muccillo, Apresentado no Simpósio de Eletrocerâmicas no III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, Foz do Iguaçu – PR.
107. P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, FR Patent nº 1.604.707, 1968.
108. F. F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr., S. W. Kycia, D. Bruno, R. Droppa Jr., J. Synchrotron Rad. **13** (2006) 46.
109. B. E. Warren, in: X ray Diffraction, Dover, New York (1990) p. 258.
110. A. Guinier, G. Fournet, In: Small Angle X-ray Scattering of X Ray. Wiley , New York, (1955)
111. V. Semenyuk, D. I. Svergun, GNOM- A Program package for small angle scattering data processing. J. Appl. Cryst. **24** (1991) 537.
112. J. R. McDonald, Impedance Spectroscopy- Emphasis in Solid Materials and Systems, 1987, Wiley Interscience, New York.
113. Bailar, J. C. Comprehensive inorganic chemistry, **Vol. 1**, (1973); Oxford – Pergamon.
114. H. Yamamura, H. Hamazaki, K. Kakinuma, T. Mori, H. Haneda, J. Korean Phys. Soc. **35** (1999) 200
115. R. A. Nyquist, R. O Kogel, Infrared Spectra of Inorganic Coumpounds, 1971, Academic press. Inc
116. F. Vratny, Applied Specroscopy , **13** (3) (1959) 59.
117. F. Vratny, F. Gugliotta, J. Inorg. Nucl. Chem. **20** (1961) 252.
118. K. Buijs, C.J. H. Schutte, Spetrochimica Acta **18** (1962) 307.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

119. R. A. Young, *The Rietveld method*, Oxford Univ. Press. New York 1995, p 1.
120. C. Greaves, A. J. Jacobson, B. C. Tofield, B. E. F. Fender, *Acta. Cristallogr.* **B31** (1975)641.
121. F. Furlan, E. Granado, W. Carvalho, S. W. Kycia, D. Bruno, R. Droppa, J. *Synchrotron Rad.* **13** (2006) 46.
122. C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. Souquet, *Electrochimie du Solid*, 1994, Presses Universitaires de Grenoble.
123. J. Richter, P. Holtappels, U. Vogt, T. Graule, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* **177** (2006) 3105.
124. W. Lai, S. M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 2979
125. A. Srivastava, P. Singhi, V. G. Gunjekar, A. P. B. Sinha, *Thermochim. Acta* **86** (1985) 77.
126. Taguchi, H., S. Matsu-ura, M. Nagao, *J. Solid State Chem.* **129** (1997) 60.
127. H. A. Szymanski, em: *Interpreted Infrared Spectra vol. 2*, Plenum Press, New York, 1966.
128. R. J. Keller, Em: *The Sigma Library of FTIR Spectra, vol. 2*, Sigma Chemical, St. Louis, 1986.
129. A. Guinier, G. Fournet, 1955. em: *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York.

ANEXO 1**MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE IÔNICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA [A1, A2].**

A espectroscopia de impedância é uma das técnicas utilizadas na medida da condutividade elétrica, pois além de possibilitar a determinação da resistividade total do eletrólito sólido, permite em muitos casos separar as contribuições dos diversos processos elétricos presentes. A espectroscopia de impedância tem sido usada largamente no estudo de processos cinéticos na eletroquímica de sistemas aquosos desde 1947 [A3], quando foi sugerido que os processos eletroquímicos que ocorrem em uma célula galvânica podem ser representados por um circuito elétrico equivalente, composto de elementos resistivos, capacitivos e indutivos. O mesmo tipo de representação só foi aplicado em células contendo eletrólito sólido a partir de 1969 [A4]. No trabalho pioneiro de Bauerle [A4], foram comparados os espectros de impedância de amostras mono e policristalinas de zircônia totalmente estabilizada com ítria. Foi demonstrado que o componente de mais alta frequência da impedância está associado com a resistividade intragranular (cerâmica policristalina) ou reticular (monocristal). O componente de menor frequência foi associado às reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, denominado de forma genérica como polarização dos eletrodos. O componente localizado na região intermediária em frequência nas amostras policristalinas foi atribuído à resistividade intergranular. Posteriormente, foi mostrado que trincas, poros, fases secundárias pouco condutoras ou isolantes, e outros [A5-A8] podem originar uma relaxação, na região intermediária de frequência dificultando a deconvolução dos espectros obtidos.

As medidas de espectroscopia de impedância são realizadas em uma célula simétrica, como mostrada na figura A1, onde o eletrólito

tem as suas faces externas opostas recobertas por um metal, que constitui o eletrodo.

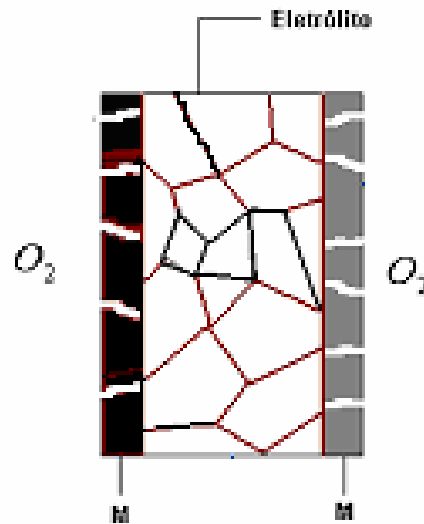


Fig. A1- Representação esquemática da célula simétrica, constituída por um eletrólito cilíndrico cujas faces foram recobertas por um metal (eletrodo).

Ao ser submetido a uma diferença de potencial, o eletrólito é atravessado por uma corrente I , estas duas grandezas estão relacionadas pela lei de Ohm, onde:

$$U = Z.I \quad (1)$$

sendo que Z representa a impedância do eletrólito em questão e é dado por:

$$Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad (2)$$

onde $j = \sqrt{-1}$, $\text{Re}(Z)$ a parte real e $\text{Im}(Z)$ a parte imaginária da impedância.

Se a tensão aplicada for do tipo alternada tem-se que:

$$U(\omega) = U_0 e^{j\omega t} \quad (3)$$

logo a corrente que atravessa o eletrólito responde da mesma forma portanto:

$$I(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (4)$$

onde U_0 e I_0 correspondem às amplitudes máximas da tensão e da corrente, respectivamente; $\omega = 2\pi f$ corresponde a frequência angular e ϕ corresponde a frequência; t corresponde ao tempo, e ϕ corresponde a diferença de fase entre os dois sinais.

Portanto a impedância complexa pode ser escrita como :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |\vec{Z}| e^{-j\phi} \quad (5)$$

onde $U(\omega)$ e $I(\omega)$ são a tensão e a corrente alternada respectivamente e $|\vec{Z}|$ corresponde ao módulo do vetor impedância. A equação 5 pode ser re-escrita através da relação de Euler ($e^{j\phi} = \cos(\phi) + j \sin(\phi)$).

Em coordenadas cartesianas a impedância pode ser representada graficamente como sendo o vetor no plano complexo, figura A2, dado por:

$$\vec{Z}(\omega) = \text{Re}(Z)\hat{i} + \text{Im}(Z)\hat{j} \quad (6)$$

Utilizando a representação de Fresnel tem-se que:

$$\vec{Z}(\omega) = Z' + jZ'' \quad (7)$$

A equação 5 mostra a dependência da impedância com a frequência angular ω , indicando que para cada valor de ω existirá um vetor impedância no plano complexo, como o representado na figura A2.

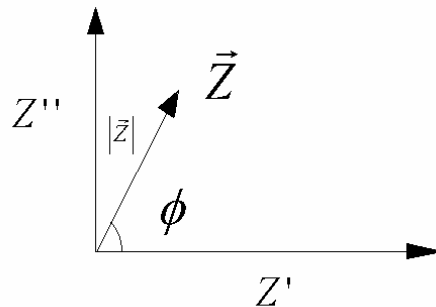


Fig. A2- Representação do vetor impedância no plano complexo

A caracterização de um dielétrico é dada pela associação em paralelo de uma resistência (R), e de uma capacitância (C). O sistema em questão, figura A3, é definido pelos valores assumidos pelos seus componentes bem como pela frequência característica de oscilação (f_0), que por sua vez está associada a frequência angular ω_0 .

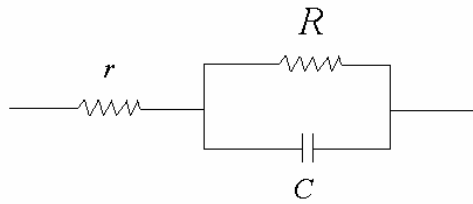


Fig. A3 - Representação do circuito elétrico equivalente, constituído de uma resistência em série com um conjunto R-C em paralelo.

A impedância do dielétrico anterior é dada por :

$$Z = r + \frac{R}{1 + jRC\omega_0} \quad (8)$$

Sendo que o vetor complexo é dado pela equação (6) e os seus componentes são:

$$\text{Re}[Z(\omega)] = r + \frac{R}{1 + (RC\omega_0)^2} \quad (9)$$

$$\text{Im}[Z(\omega)] = \frac{R^2 C \omega_0}{1 + (RC\omega_0)^2} \quad (10)$$

Expressando o componente imaginário da impedância em função da parte real e substituindo em (6) tem se que:

$$\left[(\text{Re}(Z(\omega)) - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + [\text{Im}(\omega)]^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2 \quad (11)$$

que representa a equação de um círculo de centro em $(r + R/2)$ e raio $R/2$.

O componente resistivo será representado no eixo real e o componente capacitivo será representada no eixo imaginário (figura A4).

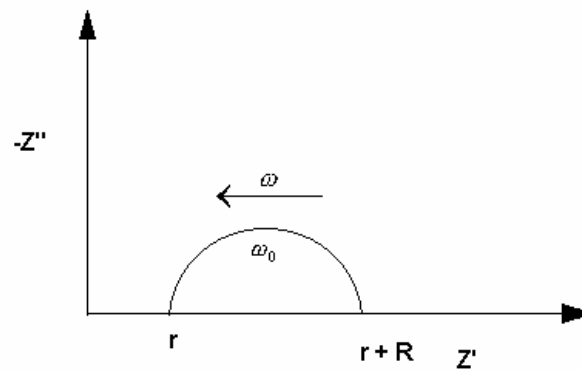


Fig. A4- Diagrama de impedância correspondente ao circuito da figura A3.

Quando o sistema estudado for composto por dois circuitos R-C conectados em série, como o da figura A5, o diagrama de impedância terá um novo semicírculo (figura A6), desde que a frequência angular (ω_0) dos dois circuitos sejam distintas.

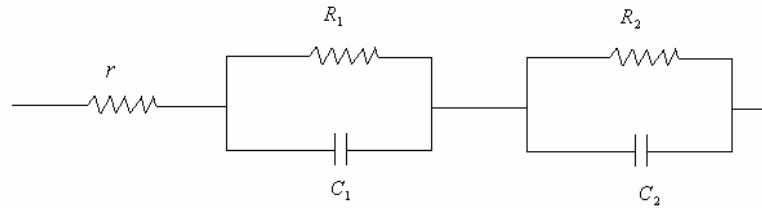


Fig. A5 - Representação do circuito elétrico equivalente, constituído de uma resistência em série com dois conjuntos R-C em paralelo.

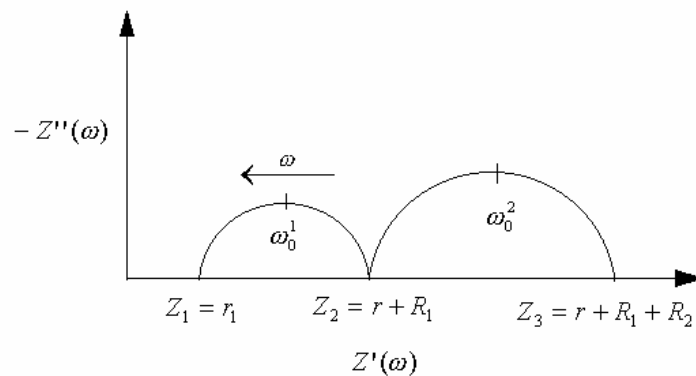


Fig. A6- Diagrama de impedância correspondente ao circuito da figura A5.

A impedância do sistema acima é dada por:

$$Z(\omega) = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0^1} \right)} + \frac{Z_3 - Z_2}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0^2} \right)} \quad (12)$$

Experimentalmente se observa que os centros dos semicírculos não estão localizados sobre o eixo real, criando a necessidade de uma resolução numérica dos diagramas que represente o fenômeno

descrito. Re-escrevendo a equação acima com a consideração apresentada resulta:

$$Z(\omega) = Z_1 + \frac{Z_2 - Z_1}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0^1}\right)^{(1-j_1)}} + \frac{Z_3 - Z_2}{1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_0^2}\right)^{(1-j_2)}} \quad (13)$$

onde j_1 e j_2 estão associados com a descentralização dos respectivos semicírculos:

$$a_1 = j_1 \cdot \frac{p}{2} \quad \text{e} \quad a_2 = j_2 \cdot \frac{p}{2} \quad (\text{figura A7}) \quad (14)$$

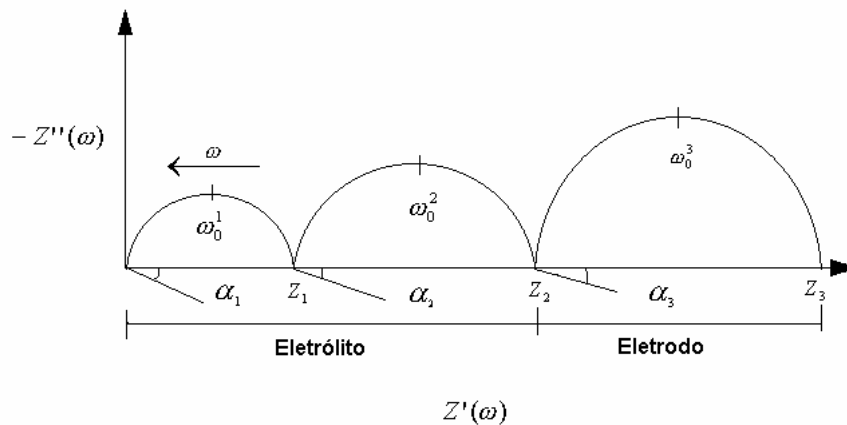


Fig. A7- Diagrama de impedância ideal contendo três semicírculos.

Segundo Bauerle [A4] o diagrama de impedância ideal, figura A7, apresenta três semicírculos, onde o semicírculo de mais baixas frequências, representa a polarização do eletrodo. O semicírculo de frequências intermediárias representa a resistência do componente intergranular, ou dos contornos de grão. Já o semicírculo de

freqüências mais elevadas indica a resistência intragranular, ou dos grãos.

Referências Bibliográficas

- A1. K. Kugimiya, H. Steifink, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1762.
- A2. W. Kwertroo, H.C. A. van Gerven, C. Langereis, *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 157.
- A3. J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.* 1 (1947) 11.
- A4. J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Sol.* 30 (1969) 2657.
- A5. C. Leach, *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992) 306.
- A6. L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, *Appl. Phys.* A57 (1993) 57.
- A7. M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, *Solid State Ionics* 75 (1995) 107.
- A8. E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 453.