UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Síntese e Caracterização do BIMEVOX pelo Método dos Precursores Poliméricos.

MARIO GODINHO JUNIOR

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

USP/IFSC/SBI

8-2-001478

São Carlos
2002

Godinho , Mario Junior

Síntese e caracterização do BIMEVOX pelo método dos precursores polimérico / Mario Godinho Junior -- São Carlos, 2002.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite.

1. Eletrólito Sólido. 2. BIMEVOX. 3. Condutor Iônico. 4. Precursores Poliméricos. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIO GODINHO JUNIOR, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13-09-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Silvana Lanfredi - UNESP

Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta - IFSC-USP

***Dedico este trabalho à
minha mãe Marina, ao meu
pai Mario, aos meus
irmãos, Izabel e Marcelo
pelo amor, incentivo e
exemplo de vida.***

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela amizade e confiança transmitida.

Ao futuro Dr Marcelo Ornaghi Orlandi, (e espero professor) pela sua paciência, dedicação e amizade, e também pelas valiosas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos velhos amigos do peito, Sérgio, Tolotti, March, Gerisbelo, Negão (Humberto), Cristiano, Fepa, Cris Vila, Tânia, Marina, Daniela Armelin, Jundiaí, B3, Dino, Andrey, Presley, Adeilton, Aline, Jardel, Makoto, Véio (Mario), Paulo Bueno e a todos os outros amigos de bom character, que me deram apoio em todas as horas da minha vida.

A Dra. Maria Inês B. Bernardi pelas análises de difração de raios-X e por sua compreensão.

Aos amigos do LIEC e da sala (Rosana, Elaine, Tânia e Renata) pela amizade nas horas de descontração e em várias etapas deste trabalho.

Aos técnicos e amigos João Gonzales, Rorivaldo e Francisco Rangel pelo inestimável apoio técnico.

A Secretária pela sua ajuda e amizade.

Aos demais colegas do CMDMC – LIEC – DQ – UFSCar.

Ao Programa Interunidades da USP – São Carlos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
Capítulo 1-Introdução.....	01
1.1 Considerações Gerais.....	01
Capítulo 2-Revisão de Literatura.....	04
2.1 Eletrólitos Sólidos.....	04
2.2 Tipos de condutores.....	05
2.3 Condições gerais de existência de portadores iônicos.....	05
2.4 Sólidos Iônicos Típicos.....	07
2.5 A condutividade do íon oxigênio.....	09
2.6 Mecanismo de condução iônica de um eletrólito sólido.....	10
2.7 Estrutura cristalina do Óxido de Bismuto e Vanádio.....	13
2.8 Histórico do composto BIMEVOX.....	14
2.9 Espectroscopia de Impedância.....	16
2.10 Cálculo da condutividade e da energia e ativação.....	23
Capítulo 3-Materiais e Métodos	25
3.1 Técnicas de Caracterização.....	25
3.1.1 Difração de raios-X.....	25
3.1.2 Análise de área superficial por (BET).....	25

3.1.3. Propriedades Elétricas.....	28
3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
3.1.5 Refinamento dos parâmetros de cela unitária pelo método de mínimos quadrados.....	29
3.2. Materiais utilizados.....	30
3.3. Síntese	31
3.3.1. Preparo do Citrato de Titânio.....	31
3.3.2. Preparo do Citrato de Ferro.....	31
3.3.3. Preparo do Citrato de Vanádio.....	32
3.3.4. Preparo do Citrato de Cobre.....	32
3.3.5. Gravimetria da Resina de Titânio.....	32
3.3.6. Preparo da solução de Bismuto.....	33
3.3.7. Preparo do BIMEVOX.....	33
3.4 Procedimento de sinterização.....	34
3.5 Fluxograma do método utilizado.....	35
Capítulo 4-Resultados e Discussões.....	36
4.1. Caracterização dos pós.....	36
4.1.1 Formação de fase	36
4.1.2. Síntese do BIFEVOX.20.....	39
4.1.3. Síntese do BITIVOX.20.....	41
4.1.4. Síntese do BICUVOX.....	43
4.1.5. Sinterização dos compostos sintetizados	44
4.2. Análise de área superficial por BET.....	45
4.3. Dilatometria.....	46

4.4.Sinterização.....	52
4.5. Análise microestrutural	40
4.6. Espectroscopia de Impedância.....	59
Capítulo 5-Conclusões.....	72
Capítulo 6-Sugestões para Trabalhos Futuros.....	73
Capítulo 7-Bibliografia.....	74

Lista de Figuras

Figura 1: Reação do método dos precursores poliméricos.....	03
Figura 2: Diagrama comparando a condutividade específica dos eletrólitos sólidos com a condutividade específica de outros materiais	08
Figura 3 : Desenho esquemático da variação da energia potencial iônica ao longo do caminho de difusão.....	12
Figura 4: Desenho esquemático de uma bomba de oxigênio utilizando o eletrólito sólido (BIMEVOX).....	12
Figura 5: (a) Estrutura esquemática da fase γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ e (b) posições octaédricas do V/Me-O	13
Figura 6: Representação dos circuitos equivalentes para a) monocristal b)condutor iônico policristalino.....	14
Figura 7: Representação de espectros de impedância de a) um monocristal, b) um sistema de condução iônica policristalino.	18
Figura 8: Exemplo de circuitos equivalentes típicos de cerâmicas policristalinas para constantes de tempo substancialmente diferentes (a) e ligeiramente diferentes (b) e (c).....	19
Figura 9: Alguns circuitos RC comuns e seus respectivos diagramas de impedância.....	22
Figura 10: Representação do ângulo de depressão (α) e frequência de relaxação(ν_0).....	23
Figura11: Diagrama de Arrhenius.....	24
Figura 12: Desenho esquemático de um sistema de medida de impedância.....	28
Figura 13: Curva de aquecimento e resfriamento para a sinterização das amostras BIMEVOX	34
Figura14: Fluxograma representativo do procedimento utilizado neste trabalho.....	35

Figura 15: Difratoograma de raios-x da fase γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	37
Figura 16: Difratoograma da fase BIFEVOX calcinada à várias temperaturas onde (*) γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, (+) BiVO_4 e (0) Bi_2O_3	39
Figura 17: Difratoograma da fase BITIVOX.20 calcinada à várias temperaturas.....	41
Figura 18: Difratoograma das amostras de BICUVOX com diferentes porcentagens dopante calcinado à temperatura de 600°C	43
Figura 19: Difratoograma do BITIVOX.20 sinterizado por 5 horas na temperatura de 850°C	44
Figura 20: Dilatometria do BITIVOX com a representação da temperatura de maior taxa de densificação (885°C).....	47
Figura 21: Gráfico porcentagem de densificação versus temperatura do BITIVOX.....	47
Figura 22: Gráfico de densidade relativa por taxa de densificação do BITIVOX.....	48
Figura 23: Dilatometria do BIFEVOX com a representação da temperatura de maior taxa de densificação (862°C).....	49
Figura 24: Gráfico porcentagem de densificação versus temperatura do BIFEVOX.....	49
Figura 25: Gráfico de densidade relativa por taxa de densificação do BIFEVOX.....	50
Figura 26: Dilatometria do BICUVOX com a representação da temperatura de maior taxa de densificação (792°C).....	50
Figura 27: Gráfico porcentagem de densificação versus temperatura para o BICUVOX.....	51
Figura 28: Densificação das cerâmicas BIMEVOX com relação a diferentes tempos e temperaturas de sinterização.....	52
Figura 29: Microestrutura das cerâmicas BITIVOX obtidas por MEV onde a)SE e b)BSE.....	54
Figura 30: Microestrutura das cerâmicas BITIVOX obtidas por MEV onde a)SE e b)BSE.....	55
Figura 31: Microestrutura das cerâmicas BIFEVOX a) e b) obtidas por MEV por elétrons secundários (SE).....	56

Figura 32: Microestrutura das cerâmicas BICUVOX obtidas por MEV por elétrons secundários (SE).....	57
Figura 33: Diagrama de impedância do BICUVOX.....	59
Figura 34: Diagramas de impedância do BIFEVOX.20	60
Figura 35: Diagramas de impedância do BITIVOX.....	61
Figura 36: Diagrama de impedância obtido a 673 K para o BITIVOX.....	62
Figura 37: Gráfico de condutividade versus temperatura do BICUVOX, onde grão(gr), grão+contorno de grão(graocg) e contorno de grão(cg).....	64
Figura 38: Gráfico de condutividade versus temperatura do BIFEVOX , onde grão(gr), grão+contorno de grão(graocg) e contorno de grão(cg).....	65
Figura 39: Gráfico de condutividade versus temperatura do BITIVOX, onde grão(gr), grão+contorno de grão(graocg) e contorno de grão(cg).....	66
Figura 40: Gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos diagramas de impedância para os sistemas a) BICUVOX b) BIFEVOX e c) BITIVOX com suas respectivas energias de ativação.....	68
Figura 41: Gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos diagramas de impedância da condutividade do grão para os sistemas a) BIFEVOX e b) BITIVOX e c) BICUVOX com suas respectivas energias de ativação.....	69

Lista de Tabelas

Tabela 1: Condutividade de íons oxigênio de vários eletrólitos sólidos.....	02
Tabela 2 – Reagentes utilizados durante o trabalho.....	30
Tabela 3: Refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados para as amostras de BIVOX.....	38
Tabela 4: Refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados para as amostras de BIFEVOX.....	40
Tabela 5: Refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados para as amostras de BITIVOX.....	42
Tabela 6: Refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados para as amostras de BICUVOX.....	44
Tabela 7: Resultados de área superficial do BIMEVOX com diferentes dopantes.....	45
Tabela 8: Dados de densidade aparente das amostras BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX.....	53
Tabela 9: Condutividade do grão (G.) contorno de grão (CG.) e Total da amostra do BICUVOX pelo programa EQVCRT.....	64
Tabela 10: Condutividade do grão (G.) contorno de grão (CG.) e Total da amostra do BIFEVOX pelo programa EQVCRT.....	65
Tabela 11: Condutividade do grão (G.) contorno de grão (CG.) e Total da amostra do BITIVOX pelo programa EQVCRT.....	66
Tabela 12: Condutividade Iônica dos compostos BIMEVOX.....	70

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

σ = condutividade iônica

T = temperatura absoluta

E_a = entalpia do processo

K = constante de Boltzman

A = constante pré-exponencial.

C = concentração dos transportadores de carga

γ = fator geométrico

Z = carga do transportador

ϵ = carga do elétron

a_0 = distância de salto

ν_0 = frequência de saltos

ΔS_m = entropia de migração

N_o = número de sítios aniônicos por unidade de volume

$[V_o]$ = concentração de vacâncias de oxigênio

t_i = número de transporte iônico

σ_i = condutância devido ao i-ésimo portador de carga iônico

$p(O_2)$ = pressão parcial de oxigênio

d = espessura da amostra

A = área onde foi depositada o eletrodo

σ_g = condutividade associada ao grão

σ_{cg} = condutividade associada ao contorno de grão

R_g = resistência associada ao grão

R_{cg} = resistência associada ao contorno de grão

E_a = energia de ativação

σ_0 = constante pré exponencial

V_m = volume requerido para formar a camada

A_f = área ocupada por cada molécula

S_m = área superficial do material estudado

N = número de avogadro

M = volume molecular do gás adsorvido

P = pressão do gás

W = peso (ou volume) de gás adsorvido por unidade de massa do sólido

V_a = volume de gás adsorvido à pressão P

V_m = volume adsorvido quando uma superfície inteira é recoberta por uma camada molecular

P_s = pressão de saturação do gás adsorvato

E_1 = calor de adsorção da primeira camada adsorvida

E_2 = calor de liquefação do gás

R = constante universal dos gases perfeitos

S_w = área superficial específica

A_f = área de uma única molécula de gás

b = constante

ρ_0 = densidade da pastilha a verde

ρ = densidade real

ρ_t = densidade teórica

$\Delta L/L_0$ = retração dilatométrica

RESUMO

As cerâmicas do tipo BIMEVOX, onde ME= metal dopante com estequiometria $\text{Bi}_4\text{Me}_{2x}\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_{x(11-3x)}$, são conhecidas como eletrólitos sólidos e a utilização destes materiais está voltada principalmente para dispositivos como: sensores de oxigênio, células de combustíveis, conversão de energia, baterias e dispositivos associados à condução iônica. Dada a dificuldade de obter-se materiais policristalinos de alta densidade, buscou-se o método dos precursores poliméricos para obter-se um pó com maior área superficial específica e, conseqüentemente aumentar a densificação, para melhorar assim a condutividade iônica do oxigênio. As cerâmicas BIMEVOX dopadas com 20% de Titânio em relação ao Vanádio (BITIVOX.20) foram as que apresentaram a maior condutividade, sendo de $5,39 \times 10^{-4} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à temperatura de 200°C com uma densidade relativa de 98%. Esses resultados são uns dos melhores até o momento reportado na literatura.

ABSTRACT

The BIMEVOX type ceramics present the general formula $\text{Bi}_4\text{Me}_{2x}\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_{x(11-3x)}$, in which Me stands for the doping metal. They are known as solid electrolytes and the utilization of these materials is mainly directed towards devices such as: oxygen sensors, fuel cells, energy conversion, batteries and devices associated to the ionic conduction. Due to the difficulty of obtaining high density polycrystalline materials, it was used the polymeric precursor method to produced a powder with higher specific surface area and therefore increase the densification, in order to improve the ionic conductivity of oxygen. BIMEVOX ceramics with titanium presenting a doping level of 20 mol%, in relation to vanadium, (BITIVOX.20) where the ones that presented the highest conductivity, reaching the value of $5,39 \times 10^{-4} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ at the temperature of 200°C with a relative density of 98%. These figures represent one of the best results reported up to now in the literature.

Capítulo 1- Introdução

1.1. Considerações Gerais

As cerâmicas do tipo $\text{Bi}_4\text{Me}_{2x}\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_{x(11-3x)}$ ou BIMEVOX onde $\text{ME} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Nb}$, etc, são conhecidas como eletrólitos sólidos e a utilização destes materiais está voltada principalmente em sensores, células de combustíveis, conversão de energia, baterias e dispositivos associados à condução iônica. Entre diversos materiais estudados que apresentam elevada condutividade iônica e baixa porosidade, destaca-se a zircônia estabilizada com ítria e céria; entretanto, o uso deste composto é limitado a temperaturas superiores à 600°C , já que abaixo deste valor há uma perda significativa de suas propriedades condutoras. Sendo assim, tem-se buscado materiais alternativos que substituam o uso da zircônia a temperaturas mais baixas, como é o caso de alguns sistemas contendo o óxido de bismuto e vanádio. Estes novos materiais apresentam valores de condutividade na ordem de 50 a 100 vezes maiores que qualquer outro condutor de oxigênio na faixa de temperatura entre 300 e 350°C [1]. Por exemplo, outros condutores iônicos de oxigênio são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Condutividade de íons oxigênio de vários eletrólitos sólidos

Composto	$\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$ à 500°C
$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ ^[2]	$1,78 \times 10^{-4}$
$\text{Zr}_{0,835}\text{Y}_{0,165}\text{O}_{1,92}$ ^[3]	$4,60 \times 10^{-4}$
$\text{Bi}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_{1,445}$ ^[4]	$6,01 \times 10^{-3}$
$\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ^[3]	$8,66 \times 10^{-4}$
$\text{Bi}_{0,80}\text{Tb}_{0,20}\text{O}_{1,5}$ ^[3]	$4,20 \times 10^{-2}$

Entre os diversos íons tetravalentes utilizados como dopantes no sistema BIMEVOX, estudados na literatura, o Titânio (Ti) apresentou os mais altos níveis de condutividade [$4 \times 10^{-4} (\Omega.\text{cm})^{-1}$] em torno de 250°C . Além deste, destacam-se a dopagem com Sn, Zr e Pb, cujos valores estão em ordem decrescente , respectivamente^[1,5].

Dada a dificuldade de obter-se materiais do tipo BIMEVOX policristalinos de alta densidade, buscou-se o método dos precursores poliméricos, para obter-se um pó com maior área superficial específica e, conseqüentemente aumentar a sua sinterabilidade.

O método dos precursores poliméricos trata da formação de uma rede polimérica a partir de um poliálcool carboxílico com cátions de interesse distribuídos homogeneamente ao longo desta cadeia polimérica e que, quando calcinada, obtém-se um óxido estequiométrico. A fonte dos cátions é variada, podendo ser carbonatos, citratos, hidróxido, alcóxidos, nitratos ou cloretos, ou qualquer outro sal que assegure pureza, solubilidade em solução e fácil eliminação do ânion. A reação

de poliesterificação ocorre entre o quelato citrato metálico e o etilenoglicol quando da eliminação do solvente aquoso^[6].

Primeiro forma-se o citrato metálico em meio aquoso entre o ácido cítrico e o cátion metálico, como na equação (1) abaixo. Em seguida, da adição do etilenoglicol e da eliminação da água por aquecimento, ocorre a poliesterificação, como descrito na equação (2).

Figura 1: Reação do método dos precursores poliméricos^[6].

O objetivo deste trabalho foi de sintetizar e caracterizar cerâmicas do tipo $Bi_4Me_{2x}V_{2(1-x)}O_{x(11-3x)}$ ou BIMEVOX pelo método dos precursores poliméricos afim de obter-se compostos monofásicos, com grau de densificação satisfatório e diminuir o tempo de sinterização.

Capítulo 2-Revisão de Literatura

2.1 Eletrólitos Sólidos

Eletrólitos sólidos são materiais que possuem propriedades elétricas intermediárias entre condutores (que contêm um grande número de elétrons como portadores de carga essencialmente livres) e as dos isolantes ou dielétricos (que contêm partículas carregadas ligadas fortemente às moléculas constituintes), ou seja, é um material que oferece uma modesta resistência à passagem de corrente elétrica. Os eletrólitos sólidos comportam-se como condutores diante de um campo elétrico estático, contudo, suas respostas transitórias são mais lentas, isto é, tais materiais necessitam de mais tempo para alcançar o equilíbrio em um campo elétrico transiente .

Um material pode ser identificado como eletrólito sólido através da análise da quantidade de portadores de carga (íons), ou seja, por meio do seu número de transporte iônico t_i correspondente à fração da condutância devido ao i -ésimo portador de carga iônico (ou seja, $t_i = \sigma_i / \sigma$). O critério usual para definir um material como eletrólito sólido é que o t_i seja igual a unidade ($t_i = 1$, caso ideal) a condutividade elétrica é devida somente aos íons presentes no material. Por exemplo, a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) possui um número de transporte $t_i > 0,99$. Como não se consegue trabalhar no caso ideal, em um eletrólito sólido pode-se encontrar uma contribuição dos elétrons na condutividade elétrica.^[9]

2.2 Tipos de condutores

Segundo Kleitz, et al.^[5], podem ser diferenciados três tipos de condutores, segundo a natureza do portador de carga predominante no material:

- Condutor eletrônico, no qual os portadores são os elétrons (metais, semicondutores, supercondutores);
- Condutor iônico, materiais nos quais os portadores são íons;
- Condutores mistos, materiais nos quais os elétrons e os íons contribuem de forma semelhante à condução.

2.3 Condições gerais de existência de portadores iônicos

No caso simples de um sólido binário de fórmula geral MX_n , pode-se estabelecer qualitativamente o tipo de fase formada em função de quatro parâmetros^[5]:

- Eletronegatividade média χ_{MX_n} da molécula MX_n ;
- A diferença de eletronegatividade $\Delta\chi = \chi_X - \chi_M$ entre os átomos neutros. Ela deve ser suficientemente grande para que os elétrons de valência fiquem localizados e para que a fase não seja de tipo metálica ou semicondutora;
- A acidez de Lewis de $M^{\delta+}$ (em relação ao valor da carga parcial e à natureza dos orbitais limites de M). Ela não deve ser muito elevada para evitar a formação de fortes ligações covalentes localizadas e evitar uma eventual polimerização se existe a possibilidade de aproximação entre M e X de duas moléculas diferentes. Esta possibilidade de aproximação depende ao mesmo tempo, dos raios de M e de X e do valor de n para o composto MX_n .

- Os valores de $M^{\delta+} X^{\delta-}$ devem ser muito elevados ou diferentes com o objetivo de limitar o recobrimento dos orbitais externos e assim a parte de covalência das interações entre M e X.

Somente as fases com componentes de união iônica e covalente podem apresentar condução do tipo iônica. A concentração de portadores móveis, que é o resultado de agitação térmica e da parte covalente da união, depende dos parâmetros enunciados. Mas, a existência de uma fase de componentes de união iônica e covalente entre átomos carregados, não garante que a mobilidade dos portadores iônicos seja suficiente para que a condutividade iônica tenha valores significativos. Para isto, devem ser analisados dois parâmetros importantes: ^[5]

- A estrutura geométrica, permitindo a passagem assistida entre dois sítios vizinhos;
- A facilidade de hibridização dos orbitais externos, já que o deslocamento do átomo carregado necessita da ruptura e da deformação de um certo número de orbitais moleculares transitórios, pelo recobrimento dos orbitais atômicos externos do átomo com seus vizinhos mais próximos.

No caso de fases sólidas mais complexas, com mais de dois constituintes, existe um esqueleto covalente onde a coesão está assegurada pelo recobrimento dos orbitais externos de baixa energia dos átomos mais eletronegativos com formação de bandas de energia. Este esqueleto pode ser rígido, como em cristais, ou apresentar movimentos locais, como no caso dos polímeros, acima da temperatura de transição vítrea. Dentro destes esqueletos encontram-se os átomos carregados susceptíveis ao deslocamento graças à ruptura de uniões localizadas parcialmente que eles formam com alguns átomos do esqueleto.

2.4 Sólidos Iônicos Típicos

Do ponto de vista cristalográfico, um cristal iônico perfeito deve ser um isolante eletrônico. Para que haja transporte iônico se faz necessária a presença de defeitos ou desordem no cristal, que vão gerar os espaços necessários ao movimento dos íons dentro do mesmo.

Dessa maneira, a presença de defeitos ou desordem, permite uma primeira classificação dos sólidos iônicos em função da concentração de defeitos^[7]:

1. Tipo defeito puntual

a) diluído (menos que 10^{18} defeitos por cm^3 ou 10^{-5} mol%)

b) concentrado (na faixa de que 10^{18} - 10^{20} defeitos por cm^3 ou 10^{-3} - 10^{-5} mol%).

2. tipo sub-rede fundida (aproximadamente 10^{22} defeitos por cm^3 ou 10^{-1} mol%)

Nos sólidos tipo 1) o transporte é feito através de defeitos do tipo Frenkel ou do tipo Schottky gerados termicamente. Como resultado disso, o número de defeitos é função da temperatura. A energia de ativação, para esse transporte, geralmente é alta, aproximadamente 1 eV ou mais.

Os compostos do tipo 1 podem ser classificados como: a) sólidos iônicos convencionais, tais como NaCl, KCl, que apresentam condutividade específica muito baixa ($< 10 \text{ S.cm}^{-1}$). Os compostos do tipo 1 b) e 2) são os chamados sólidos superiônicos ou eletrólitos sólidos. Nestes compostos as condutividades específicas são muito maiores que as dos semicondutores, porém consideravelmente inferiores às dos metais, ressaltando que a condutividade desses dois últimos é essencialmente eletrônica. A Figura 2 apresenta um gráfico comparando a condutividade dos eletrólitos sólidos com alguns outros materiais, entre eles semicondutores e metais^[8].

O grande interesse tecnológico está em se obter eletrólitos sólidos à temperatura ambiente, visto que para temperaturas mais elevadas a grande maioria, senão a totalidade, dos sólidos iônicos apresentam valores relativamente altos de condutividade iônica.

Figura 2- Diagrama comparando a condutividade específica dos eletrólitos sólidos com a condutividade específica de outros materiais ^[8]

Compostos iônicos como os haletoes, sulfetos, óxidos nitretos e polímeros podem ser subdivididos quanto à condutividade em uns poucos grupos :

1. isolantes iônicos - menor que 10^{-10} S/cm ou $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$;
2. condutores iônicos - de 10^{-5} a 10^{-10} S/cm ou $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$;
3. condutores superiônicos - maior que 10^{-4} S/cm ou $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$;

Nos condutores superiônicos, ao contrário dos iônicos, onde os defeitos são criados termicamente, a estrutura é pouco empacotada, permitindo uma grande quantidade de defeitos e , com isso uma fácil difusão das espécies.

2.5 A condutividade do íon oxigênio

A condutividade dos óxidos dopados podem ser geralmente expressa pela seguinte equação^[4]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (3)$$

onde σ é a condutividade iônica, T é a temperatura absoluta, E_a é a energia de ativação do processo, k é a constante de Boltzman e σ_0 é uma constante pré-exponencial. Desta forma para obtermos altas condutividades a baixas temperaturas, necessitamos maximizar σ_0 e minimizar E_a . A energia de ativação do processo é o termo que normalmente contém a energia necessária para ativação da migração das cargas e formação de defeitos.

A expansão do termo σ_0 para um óxido iônico condutor no regime extrínseco, onde a concentração do portador de cargas é independente da temperatura^[4], leva a seguinte equação:

$$\sigma_0 = C \cdot \gamma \left(\frac{Z^2 \cdot e^2}{k} \right) \cdot a_0^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp(\Delta S_m/k) \quad (4)$$

onde C é a concentração dos portadores de carga, γ é um fator geométrico, Z é a carga do portador, e é a carga do elétron, a_0 é a distância de salto, ν_0 é a frequência de saltos e ΔS_m é a entropia de migração.

A concentração de portadores de carga C é assumida como sendo o número de vacâncias de oxigênio disponíveis para a movimentação dos íons oxigênio:

$$C = N_o[V_o] \cdot (1 - [V_o]) \quad (5)$$

onde N_o é o número de sítios aniônicos por unidade de volume e $[V_o]$ é a concentração de vacâncias de oxigênio; para pequenos valores de $[V_o]$ vale a aproximação:

$$C \approx N_o[V_o] \quad (6)$$

Sob a condição de que todas as vacâncias de oxigênio são transportadoras livres de cargas, é possível relacionar $[V_o]$ com a concentração de dopantes aliovalentes por uma equação de balanço de cargas.

A entalpia de processo pode ser caracterizada como a entalpia de migração, ou seja, $E_a \equiv \Delta H_m$. Existe ainda uma entalpia de associação ΔH_{an} devido à interação dos cátions dopantes com o oxigênio. Ambas as entalpias podem ser calculadas através de estimativas teóricas.^[9,10,11]

2.6 Mecanismo de condução iônica de um eletrólito sólido

A condutividade dos íons oxigênio nos eletrólitos sólidos é observada quando existe uma dissociação de moléculas de oxigênio em um lado da célula (catodo) de acordo com :

Em que usualmente a pressão parcial de oxigênio $p(\text{O}_2)$ é mais alta. No lado oposto da célula (anodo) ocorre uma reação eletroquímica inversa à equação (7) da forma :

Em que há a reconstituição da molécula de oxigênio^[12,13,14]. A migração dos íons O^{2-} é favorecida pela presença de algum tipo de defeito puntual (Schottky e Frenkel) na rede cristalina do material cerâmico.

O processo de condução dos íons oxigênio depende do mecanismo pelo qual a corrente elétrica flui através do sólido. O mecanismo de condução iônica nos eletrólitos sólidos pode ser entendido pelo modelo de salto de relaxação. Este modelo é baseado na idéia de que o transporte de íons móveis é fortemente influenciado pelas mútuas interações coulombianas repulsivas, onde os íons O^{2-} saltam somente para a posição (sítio) adjacente da rede cristalina energeticamente equivalente. Porém, existem barreiras de energia entre estes sítios vacantes e a migração dos íons O^{2-} só acontece quando estes íons, em um potencial efetivo, recebem energia suficiente para vencer estas barreiras. A Figura 3 mostra esquematicamente o mecanismo de condução iônica de um condutor genérico.

Figura 3: Desenho esquemático da variação da energia potencial iônica ao longo do caminho de difusão. ^[15]

Um exemplo de utilização dos eletrólitos sólidos é a bomba de oxigênio ilustrada na Figura 4, onde a membrana separadora de oxigênio (BIMEVOX) é mantida num forno sob aquecimento e com uma diferença de potencial, o oxigênio é ionizado e separado do ar de um lado da bomba, conduzido dentro da membrana e recombinado do outro lado da bomba obtendo-se o oxigênio ultra puro.

Figura 4: Desenho esquemático de uma bomba de oxigênio utilizando o eletrólito sólido (BIMEVOX).

2.7 Estrutura cristalina do Óxido de Bismuto e Vanádio

A estrutura dos compostos BIMEVOX é do tipo Aurevillius, a qual consiste de camadas do tipo CFC com octaedros de V/Me-O (átomos de vanádio e/ou íon metálico com átomos de oxigênio) compartilhando os vértices, localizados entre camadas de Bi_2O_3 (Figura 5).

Figura 5: (a) Estrutura esquemática da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ e (b) posições octaédricas do V/Me-O. ⁽¹³⁾

A estrutura dos Vanadatos de Bismuto é constituída por camadas alternadas de $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ e $\text{VO}_{3,5}^{2-}$ onde a condução iônica ocorre na camada perovisquita, ou seja, na camada $\text{VO}_{3,5}^{2-}$ deficiente de elétrons^[1].

2.8 Histórico do composto BIMEVOX

Abraham *et al.* ^[16] descobriram que a nova família de condutores aniônicos de oxigênio, exibia uma alta performance a baixa temperatura. Esses materiais derivavam do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ com substituição parcial do vanádio por outro íon metálico (BIMEVOX) sintetizados por mistura de óxidos, onde nesse trabalho, os melhores resultados foram obtidos na dopagem com o cobre sendo de $1 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à 510 K, ou seja, conseguiu-se uma condutividade com 2 ordens de grandeza a mais comparada aos outros condutores iônicos de oxigênio descobertos até aquela época, e que a estabilização da fase condutora y- tetragonal era dada quando substituíam-se o vanádio pelo cobre, ou seja, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-x/2}$ onde $0,07 \leq x \leq 0,12$, essas cerâmicas foram sintetizadas na temperatura de 1120 K por 20h, onde posteriormente obtiveram-se monocristais pela fusão dos óxidos à 1225K e com a taxa de 3K/h.

Iharada , *et al.* ^[17], estudaram o uso do BIMEVOX dopados com Cu ou Ni nas composições $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$ e $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{5,35}$ concluindo que não há muita diferença no transporte iônico das duas composições e também estudou a aplicação dessas cerâmicas em sensores potenciométricos de oxigênio.

Dygas *et al.* ^[18], estudaram a condutividade iônica durante o aquecimento e o resfriamento de compostos do tipo $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,5}$ em amostras monocristalinas e policristalinas sintetizadas por mistura de óxidos, propondo os circuitos equivalentes respectivos, sendo que as amostras monocristalinas apresentaram um valor maior de condutividade iônica comparada as amostras policristalinas e também concluíram que as amostras durante o resfriamento apresentam uma maior condutividade iônica.

Krok, *et al.* ^[19], investigaram o processo de síntese por mistura de óxidos pela técnica de DTA de cerâmicas do tipo BIMEVOX dopadas com cobalto, dando ênfase a estabilidade térmica do material, bem como analisando a mudança de fase através de gráficos de Arrhenius ($\ln \sigma \times 1000/T$) e estudando o processo de densificação pela variação da temperatura e do tempo, tendo como resultado para

o BICUVOX uma temperatura ótima de sinterização de 850°C com tempo de 20h obtendo uma densidade relativa de aproximadamente 90%.

Yan e Greenblatt^[1], estudaram a dopagem do BIMEVOX com metais tetravalentes através da síntese por mistura de óxidos onde relacionaram a maior condutividade do BIMEVOX comparado aos compostos $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pelo fato da substituição aliovalente em relação ao vanádio gerar um aumento nas vacâncias de oxigênio, onde as cerâmicas dopadas com Ti apresentaram uma condutividade de $4,0 \times 10^{-4} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à 500 K, sendo superior a todas as outras cerâmicas do tipo BIMEVOX com diferentes dopantes e as outras cerâmicas condutoras iônicas de oxigênio estudadas até esse momento, concluindo que a fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{Me}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_{11-x/2}$ tetragonal é estabilizada a temperatura ambiente quando $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Pb}$ com $0,20 \leq x \leq 0,30$.

Lee *et al*^[20], estudaram as modificações polimórficas das cerâmicas BIMEVOX demonstrando a dependência da razão Bi:V e a natureza /concentração do dopante. As transições polimórficas é comprovada através de DTA e também pela variação de condutividade com a temperatura dada pelas diferentes inclinações das curvas de Arrhenius. E assim concluíram que a fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (sem dopante) existe em três formas polimórficas com a mudança de temperatura ou seja :

onde α é uma superestrutura ortorrômbica

β é uma superestrutura tetragonal e

γ é de estrutura tetragonal de face centrada

Dependendo do tipo e da quantidade de dopante adicionado ao $\text{Bi}_4\text{Me}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_{11-x/2}$ é formada a fase γ (tetragonal), que mostra-se a mais condutora comparada as outras duas (α e β), essa fase γ é estabilizada a temperatura ambiente pela mudança de x e do metal dopante (Me). Onde x é específico para cada elemento substituído, por exemplo, as composições:

- $\text{Bi}_4 \text{Cu}_{0,2} \text{V}_{0,8} \text{O}_{10,5}$
- $\text{Bi}_4 \text{Cu}_{0,15} \text{V}_{1,85} \text{O}_{10,75}$
- $\text{Bi}_4 \text{Ni}_{0,2} \text{V}_{0,8} \text{O}_{10,5}$
- $\text{Bi}_4 \text{Ti}_{0,2} \text{V}_{0,8} \text{O}_{10,5}$
- $\text{Bi}_4 \text{Fe}_{0,2} \text{V}_{0,8} \text{O}_{10,5}$

são fases tetragonais de face centrada.

Yaremchenko *et al.*^[21] investigou a condutividade iônica e eletrônica de cerâmicas do tipo BIMEVOX dopadas com Lantânio sintetizadas pela dissolução aquosa de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , CuC_2O_4 e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com posterior reação de estado sólido em temperaturas entre 1020-1070K de 20-25h através de concluindo que a estabilização da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{Me}_x\text{V}_{2-x}\text{O}_{11-x/2}$ ocorre quando $0 \leq x \leq 0,15$ e também investigou a quantidade de oxigênio obtida com essas cerâmicas através da eficiência Faradáica entre 720- 800K.

Paydar *et al.*^[22] estudou as cerâmicas BIMEVOX com dupla substituição sintetizadas por mistura de óxidos, utilizando como metais dopantes Ti-Cu ou seja na composição $\text{Bi}_2\text{Ti}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,4}$ a qual apresentou uma alta condutividade iônica comparada ao BICUVOX e também concluiu que a condutividade do BITICUVOX diminui um pouco com a diminuição do grão. Essas cerâmicas foram sinterizadas a 750°C durante 3 horas atingindo uma densidade relativa de 95% .

Guillodo *et al.*^[23] estudou os compostos BIMEVOX dopados com Cu e Co sintetizados por mistura de óxidos finos onde concluem que o BICUVOX é um condutor iônico puro e que o BICOVOX exibe uma condução tipo-p. Propondo também os circuitos equivalentes e fazendo um estudo dilatométrico, mostrando a resistência do grão e do contorno de grão.

2.9 Espectroscopia de Impedância

O método de espectroscopia de impedância é uma ferramenta útil de caracterização de propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodo. Esta técnica pode ser utilizada para investigar a dinâmica das cargas ligadas ou móveis no "bulk" ou em regiões de interface de qualquer espécie de

material sólido ou líquido: iônico, semicondutor, misto (eletrônico-iônico) e ainda isolante^[24]. O método consiste basicamente em aplicar uma diferença de potencial elétrico nas faces de uma amostra do material (onde encontram-se os eletrodos) e medir as respostas elétricas naquela frequência. Os impedancímetros disponíveis comercialmente medem a impedância como uma função da frequência em um intervalo de frequência pré-determinado pelo aparelho e/ou operador e possuem uma comunicação fácil com os microcomputadores.

Com este método de espectroscopia de impedância é possível analisar o processo de transporte de carga presente em um material por meio de interpretação das respostas elétricas em termos de circuitos elétricos de resistores e capacitores. Os circuitos elétricos estão associados a regiões específicas das cerâmicas, tais como: grão, contornos de grão e contato entre eletrodo-material. Em um eletrólito sólido policristalino as regiões específicas são influenciadas pelos efeitos de densificação por sinterização (por exemplo), que faz com que se reduza a magnitude de resistência através dos contornos de grãos e simultaneamente diminuindo a área superficial associada a capacitância^[24]. Deste modo os elementos de circuito devem estar ligados em paralelo e os sub-circuitos similares relativos à cada região específica da cerâmica são combinados em séries (Figura 6).

Figura 6: Representação dos circuitos equivalentes para a) monocristal b) condutor iônico policristalino^[25]

a)

b)

Figura 7: Representação de espectros de impedância de a) um monocristal, b) um sistema de condução iônica em policristalino.^[25]

Um material monocristalino, ou seja, sem contorno de grão teria como resultado um diagrama de impedância do tipo ilustrado na Figura 7 a). E um material policristalino pode ser ilustrado pela Figura 7 b).

De acordo com constantes de tempo desses elementos de circuito pode-se obter um gráfico da parte real (Z' - corresponde ao resistor) versus imaginária (Z'' - correspondente ao capacitor) da impedância medida do material^[24,26] com (i) semicírculos distintos (constantes de tempo substancialmente diferentes) e em série para cada região específica da cerâmica ou (ii) semicírculos sobrepostos (constantes de tempo ligeiramente diferentes) tornando suas interpretações um pouco mais complexas (Figura 8) em ambos os casos desses gráficos são chamados de diagramas de impedância.

Figura 8: Exemplo de circuitos equivalentes típicos de cerâmicas policristalinas para constantes de tempo (a) substancialmente diferentes, (b) e (c) ligeiramente diferentes.^[26]

Os diagramas de impedância também podem apresentar um semicírculo correspondente à contribuição do eletrodo devido ao efeito da interface

eletrodo/cerâmica na medida da condutividade iônica^[27,28], como visto na Figura 8(c). A interpretação dos diagramas de impedância é feita com o auxílio de programas para microcomputadores desenvolvidos com o objetivo de ajustar o circuito equivalente específico aos dados de impedância coletados.

O método de espectroscopia de impedância tem a vantagem de poder ser facilmente automatizado devido a técnica de medição elétrica envolvida ser relativamente simples e cujos resultados podem ser correlacionados com várias variáveis complexas dos materiais, tais como: transporte de carga, taxas de reação químicas, corrosão e propriedades dielétricas. A sua desvantagem é a possível interpretação ambígua dos resultados pois diferentes circuitos podem descrever um mesmo resultado e a necessidade de separação entre a impedância volumétrica do material e a impedância interfacial material/eletrodo^[24,28,29]. Assim, deve-se aplicar o critério da simplicidade e consistência com o que se conhece previamente do sistema em questão. Ou seja, usa-se o circuito com o menor número de elementos e que apresente mudanças mínimas, mais simples e/ou mais próximas das expectativas teóricas em seus parâmetros de ajuste.

Para realizar a análise de impedância pode-se considerar matematicamente que a resposta do material pode ser representada por circuitos elétricos, entretanto, esse tratamento matemático deve sempre estar acompanhado por uma argumentação física do circuito escolhido para que a interpretação dos fenômenos de relaxação ocorridos no material seja correta.

Uma resistência é considerada como um caminho condutivo. Assim um certo resistor em um circuito pode ser considerado como a porção condutiva do volume do material ou ainda, etapas da reação química nos eletrodos. Nos diagramas de impedância, é possível observar semicírculos que estão associados a um efeito de polarização característico de cada região do material (grão, contorno de grão, e eletrodo) e podem ser representados por um circuito elétrico RC em paralelo.

É quase sempre possível representar os dados de impedância na forma de circuitos elétricos equivalentes. A primeira coluna na Figura 9 ilustra alguns desses circuitos e na segunda coluna é mostrado seus respectivos diagramas de impedância. A frequência aumenta no sentido das setas.

A impedância segue as mesmas regras de associação de resistores. Para circuitos em série, a impedância total é a soma da impedância dos elementos individuais constituintes desse circuito (equação 9):

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 \dots \quad (9)$$

Para o primeiro circuito mostrado na Figura 9 a impedância total é (equação 10):

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (10)$$

onde R é a resistência, j é chamado de unidade imaginária, ω é a frequência angular da tensão e C é a capacitância.

Para circuitos em paralelo, o recíproco da impedância total do circuito é a soma do recíproco da impedância dos elementos individuais constituintes do circuito (equação 11):

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots \quad (11)$$

Figura 9: Alguns circuitos RC comuns e seus respectivos diagramas de impedância.

Em alguns diagramas de impedância, pode-se observar uma depressão do centro do semicírculo abaixo do eixo dos reais, a qual é medida através do ângulo α (ângulo de depressão) mostrado na Figura 10.

Figura 10: Representação do ângulo de depressão (α) e frequência de relaxação (f_0)

Os gráficos de diagramas de impedância oferece ainda, dados como frequência de relaxação (f_0) relativa ao ponto mais alto do semicírculo e a qual é associado ao tempo de relaxação pela equação 12:

$$1/f_0 = \tau = R.C \quad (12)$$

onde τ é o tempo de relaxação, R é a resistência e C é a capacitância

2.10 Cálculo da condutividade e da energia e ativação

Tendo-se em mãos os resultados de resistência elétrica associada ao grão e contorno de grão, pode-se então calcular os valores de condutividade através das equações 13,14 e 15 dadas a seguir:

$$\sigma_g = \frac{d}{R_g A} \quad (13)$$

$$\sigma_{cg} = \frac{d}{R_{cg} A} \quad (14)$$

$$\sigma_{g+cg} = \frac{d}{(R_g + R_{cg}) A} \quad (15)$$

onde d é a espessura da amostra, A é a área onde foi depositada o eletrodo, σ_g é condutividade associada ao grão, σ_{cg} é a condutividade associada ao contorno de grão, σ_{g+cg} é associado a condutividade total da amostra, R_g é a resistência associada ao grão e R_{cg} é a resistência associada ao contorno de grão.

Através do diagrama de Arrhenius (Figura 9) e da equação (3) podemos calcular a energia de ativação para o processo de condução.

Figura 11: Diagrama de Arrhenius

Capítulo 3-Materiais e Métodos

3.1 Técnicas de Caracterização

3.1.1 Difração de Raios X

Os dados de difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro Siemens modelo D-5000. Foi utilizado a radiação $K\alpha$ do cobre no tubo de raios-X obtida por 40kV e corrente de filamento de 30 mA

3.1.2 Análise de área superficial por (BET)

As análises de área superficial foram realizadas num aparelho ASAP-2000, através da técnica de adsorção gasosa, sendo utilizado nas medidas o gás nitrogênio.

A análise de área de superficial total consiste na adsorção gasosa, que ocorre facilmente quando uma superfície sólida é exposta a um vapor.

Basicamente, as técnicas de adsorção de gás envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície a ser medida. O número de moléculas necessário para formar esta camada é calculado através do volume de gás V_m requerido para formar a camada; como a área A_f ocupada por cada molécula é conhecida (ou pode ser estimada), a área superficial do material estudado é determinada por (equação 16):

$$S_m = V_m \cdot A_f \cdot N/M \quad (16)$$

Onde N é o número de avogadro e M o volume molecular do gás adsorvido. Invariavelmente, a quantidade de gás adsorvido depende da temperatura absoluta T, da pressão do gás P, e do potencial de interação entre o vapor e a superfície sólida. Portanto, para uma pressão de equilíbrio numa dada temperatura, o peso (ou volume) de gás adsorvido por unidade de massa do sólido é dado por:

$$W = F(P, T, E) \quad (17)$$

Usualmente, a quantidade de gás adsorvido é medida a temperatura constante e a equação anterior se reduz a:

$$W = F(P, E) \quad (18)$$

Um gráfico de W versus P, em temperatura constante, é chamado de isoterma de adsorção para uma interface vapor-sólido particular.

Existem diversos tratamentos teóricos para o cálculo da área superficial através de adsorção gasosa entre os quais os mais importantes são os tratamentos de Langmuir e BET (nome originário das iniciais dos autores da teoria: Brunauer, Emmett e Teller).

A teoria de BET é utilizada na maioria das medidas de área superficial devido ao seu fácil uso, sua definição e a habilidade de acomodar cada um dos cinco tipos de isotermas possíveis . Nesta teoria, assumi-se como conceito básico que as forças atrativas na condensação de vapores são as responsáveis pela energia de ligação na adsorção de multicamadas. Utilizando-se desse conceito:

Brunauer, Emmett e Teller chegaram a seguinte expressão que é extensão da equação de Langmuir:

$$P / V_a \cdot (P_s - P) = 1 / V_m \cdot C + (C - 1) / (V_m \cdot C) \times P / P_s \quad (19)$$

Onde V_a é o volume de gás adsorvido à pressão P , V_m o volume adsorvido quando uma superfície inteira é recoberta por uma camada molecular, P_s é a pressão de saturação do gás adsorvato e C é uma constante dada por:

$$C = \exp (E_1 - E_2) / RT \quad (20)$$

Onde E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E_2 é calor de liquefação do gás, R a constante universal dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta.

A área superficial específica S_w em m^2 / g é calculada na região linear ($0,05 < P_2 / P_s < 0,35$) através das expressões:

$$S_w = V_m \cdot A_f \cdot N / M \quad (21)$$

$$P / V_a = 1 / V_m b + P / V_m \quad (22)$$

Onde V_m é o volume de gás necessário para formar uma monocamada, A_f a área de uma única molécula de gás, N o número de Avogadro, M o volume molar dos gás V_a o volume do gás adsorvido à pressão P e b uma constante. Rearranjando estas equações obtém-se:

$$S_w = 4.35 / \text{intersecção} + \text{inclinação} \quad (m^2 / g) \quad (23)$$

3.1.3 Propriedades Elétricas

As medidas de condutividade iônica foram realizadas utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância. As medidas de impedância foram realizadas utilizando um arranjo experimental de duas pontas e um analisador de resposta em frequência (HP 4194 A) no intervalo de frequência de 100 Hz a 15 MHz com uma amplitude de 0.5 V. As amostras foram inseridas em um forno e as medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 200 à 673°C.

As amostras foram conformadas em moldes com 12 mm de diâmetro com uma espessura de aproximadamente 1mm.

Os resultados foram analisados e tratados pelo programa de análise de impedância EQUIVCRT. Os dados foram adquirido pelo programa HPVE.

As medidas foram feitas da seguinte maneira :

- Taxa de aquecimento de 2°C/min
- Patamar de no mínimo 30 min para posterior medida
- Medidas com um intervalo de 50°C, com exceção para medida de 175°C em alguns casos.

As medidas de impedância foram feitas num sistema descrito na Figura 10

Figura 12: Desenho esquemático de um sistema de medida de impedância

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microestruturas dos sistemas em estudo, foram analisadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura, ZEISS DSM - modelo 940 A. Para esta caracterização as amostras foram polidas até a obtenção de uma superfície totalmente plana. Posteriormente as amostras foram submetidas a um "ataque" térmico a 50°C abaixo da temperatura de sinterização por curto período de tempo (~10 min.), sendo resfriadas rapidamente. Então recobriu-se as amostras ouro para a obtenção da micrografias.

3.1.5 Refinamento dos parâmetros de cela unitária pelo método de mínimos quadrados.

Os parâmetros de rede foram calculados utilizando o método dos mínimos quadrados. As posições 2θ , os planos hkl, o tipo de estrutura cristalina, o número de interações a serem executados foram utilizados como dados de entrada do programa Rede 93 adaptado pelo prof. Dr. Carlos O. Paiva-Santos .

3.2 Materiais Utilizados

Para a realização das sínteses foram utilizados os reagentes descrito na Tabela 2

Tabela 2 – Reagentes utilizados durante o trabalho.

Precursores	Origem	Pureza (%)
Óxido de Bismuto (III) Bi_2O_3	Reagen	99,0
Óxido de Cobre (II) CuO	E. Merck	99,0
Óxido de Ferro (III) Fe_2O_3	E. Merck	99,0
Óxido de Vanádio (V) V_2O_5	Aldrich Chem.	99,0
Isopropóxido de titânio (IV)	Aldrich Chem	98,0
Ácido Nítrico	Aldrich Chem	96,5
Etilenoglicol	E. Merck	99,5
Ácido Cítrico	E. Merck	99,5

3.3. Sínteses

3.3.1 Preparo do Citrato de Titânio

Fez-se uma gravimetria do isopropóxido de Titânio(IV) para determinação do teor de Titânio, onde alíquotas de isopropóxido de titânio são colocadas em cadinhos (já limpos e previamente pesados) e então são pesadas e calcinadas na temperatura de 700⁰C por 2 horas e então novamente pesadas para a obtenção do teor de TiO₂ (produto da calcinação).

Em seguida foi preparada uma solução de Citrato de Titânio com concentração de aproximadamente 0,30 M, utilizando uma proporção molar de 4:1 de ácido cítrico em relação ao cátion metálico (Titânio). Aqueceu-se a água destilada, em um Becker, adiciona-se o ácido cítrico. Após dissolver-se todo o ácido com agitação mecânica com barra magnética, goteja-se o Isopropóxido de Titânio lentamente com um funil de separação (para evitar o contato do Isopropóxido de Titânio com a umidade do ar) e deixa-se sob agitação até a obtenção de uma solução límpida de Citrato de Titânio.

3.3.2 Preparo do Citrato de Ferro

Utilizando uma proporção molar de 4:1 de ácido cítrico em relação ao óxido de ferro (III) é preparada uma solução volumétrica de citrato de ferro, pela adição do óxido de ferro na solução de ácido cítrico.

3.3.3.Preparo do Citrato de Vanádio

Utilizando uma proporção molar de 4:1 de ácido cítrico em relação ao óxido de Vanádio (V) é preparada uma solução volumétrica de citrato de Vanádio. pela adição do óxido de vanádio na solução de ácido cítrico.

3.3.4 Preparo do Citrato de Cobre

Dissolve-se óxido de cobre (II) em ácido nítrico e após utilizando uma proporção molar de 4:1 de ácido cítrico em relação aos íons de cobre é preparada uma solução volumétrica de citrato de cobre, pela adição do óxido de cobre na solução de ácido cítrico.

3.3.5 Gravimetria da Resina de Titânio

Procedeu-se a gravimetria da resina, para obtenção do teor de Titânio.

Essa gravimetria é feita por calcinação da resina em mufla, onde:

-Os cadinhos vazios são limpos através de queima à 1000 °C em mufla e após pesados.

-São colocadas alíquotas da resina em cadinhos de porcelana (de preferência se faz com 4 cadinhos para obter-se uma média confiável) e então pesados.

-Calcinou-se a resina à 800 °C e em seguida pesou-se para a obtenção do teor do óxido de Titânio (TiO_2).

3.3.6 Preparo da solução de Bismuto

É dissolvido o óxido de Bismuto (quantidade molar desejada) em uma quantidade mínima de ácido nítrico obtendo-se assim uma solução.

3.3.7 Preparo do BIMEVOX

Faz-se os cálculos para o preparo do $\text{Bi}_4\text{Me}_{2x}\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_{x(11-3x)}$ com relação aos cátions somente (sem se preocupar com os oxigênios). Mistura-se o Citrato de Vanádio, a solução de Bismuto e o Citrato do cátion dopante nas quantidades molares sob agitação mecânica e então adiciona-se o etilenoglicol dado pela proporção de 60:40 em porcentagem de ácido cítrico em relação ao etilenoglicol, em massa. Lembre-se que o etilenoglicol é dado pela proporção de ácido cítrico utilizado para o preparo dos citratos (vanádio e do dopante).

Aquece-se a solução à 90°C para liberação de NO_x (cuidado!!!! Fazer isso em capela); aquecer até parar de sair uma fumaça alaranjada escura.

Calcina-se a resina concentrada numa mufla à 320°C. Tritura-se o produto num almofariz, e assim queima-se o "carvão" obtido na temperatura de 600°C para o BICUVOX, 650°C para o BITIVOX ou 700°C para o BIFEVOX.

3.4 Procedimento de sinterização

As amostras foram conformadas em um molde de aço e prensadas isostaticamente.

A Figura 11 abaixo refere-se ao estudo de tempo de sinterização em relação às temperaturas utilizadas nesse trabalho.

Figura 13: Curva de aquecimento e resfriamento para a sinterização das amostras BIMEVOX

3.5 Fluxograma do método utilizado

O método utilizado neste trabalho é mostrado no fluxograma da Figura 12

Figura 14: Fluxograma representativo do procedimento utilizado nesse trabalho.

Capítulo 4-Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos pós

4.1.1 Formação de fase

A formação da fase $\gamma\text{-Bi}_4\text{Me}_{2x}\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_{x(11-3x)}$ foi estudada em função das temperaturas de calcinação de 400 até 850°C com variações de 100°C e com o tempo de calcinação de 3 horas para cada temperatura. Os difratogramas obtidos foram analisados através de um programa computacional DIFRACT com base de dados centrada no sistema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) o qual permite a identificação dos picos pelas combinações possíveis dos elementos do material em estudo. Estas fichas técnicas possuem dados estruturais de todos os compostos até agora catalogados

O difratograma da fase $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (ortorrômbica) sintetizado neste trabalho sem o dopante, mostrado na Figura 13, foi colocado a título de ilustração e comparação com os compostos tipo $\gamma\text{-BIMEVOX}$ (tetragonal de face centrada) com ME= Fe, Cu ou Ti, investigados neste trabalho.

Figura 15: Difratoograma de raios-X da fase α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

O Vanadato de Bismuto $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, sem a presença do dopante, apresenta-se na forma ortorrômbica com os parâmetros de rede teórico iguais a:

$$a = 5,53 \text{ \AA}$$

$$b = 5,61 \text{ \AA}$$

$$c = 15,28 \text{ \AA}$$

Escolheu-se para síntese desse trabalho as composições, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$ ou BITIVOX.20^[2], $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,1}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$ ou BICUVOX.10,^[21] e $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$ ou

BIFEVOX.20^[22] pelo fato de apresentarem uma maior condutividade, visto isso com estudos prévios da literatura.

Através do refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados fez-se a comparação com os dados teóricos (Tabela 3), concluindo-se que a fase de $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (ortorrômbico) sintetizada nesse trabalho pelo método dos precursores poliméricos está de acordo com os parâmetros teóricos.

Tabela 3: Refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados para amostra de BIVOX (ortorrômbica).

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (ortorrômbico)	PARAMETROS INICIAIS	REFINADOS	DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS FINAIS
a	5.430	5.507	0.018
b	5.615	5.604	0.011
c	15.321	15.366	0.038

4.1.2. Síntese do BIFEVOX.20

Figura 16: Difratoograma da fase BIFEVOX calcinada à várias temperaturas onde (*) $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, (+) BiVO_4 e (0) Bi_2O_3

Através das análises dos difratogramas da Figura 14, conclui-se que além da fase (*) $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, aparecem também as fases (+) BiVO_4 e (0) Bi_2O_3 abaixo da temperatura de 700°C

As fases (+) BiVO_4 e (0) Bi_2O_3 indicam que não houve um processo de quebra dos íons efetiva. Isso deve ter resultado em uma segregação durante o processo de polimerização. Ou seja, os precursores em forma de citrato, ao serem calcinados, resultaram em óxidos de partículas muito finas e muito bem distribuídas, resultando na formação das fases (*) $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, (+) BiVO_4 e (0) Bi_2O_3 , que com o aumento da temperatura para 700°C levou a uma reação de estado sólido com a completa formação da fase (*) $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Com a adição do dopante ferro é observado a mudança de intensidade de alguns picos, por exemplo em 32 graus , que pode estar associado à orientação preferencial de alguns planos, pela substituição parcial dos íons vanádio ou bismuto, pelos íons ferro.

Através do refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados fez-se a comparação com os dados teóricos (Tabela 4), concluindo-se que a fase $\text{Bi}_4 \text{Fe}_{0,20} \text{V}_{1,8} \text{O}_{10,5}$ (tetragonal) sintetizada nesse trabalho pelo método dos precursores poliméricos está de acordo com os parâmetros teóricos.

Tabela 4: Refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados para as amostras de BIFEVOX.

$\text{Bi}_4 \text{Fe}_{0,20} \text{V}_{1,8} \text{O}_{10,5}$ (tetragonal)	PARÂMETROS INICIAIS	REFINADOS	DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS FINAIS
a	3.935	3.927	0.001
b	15.476	15.442	0.002

4.1.3 Síntese do BITIVOX.20

Figura 17: Difratoograma da fase BITIVOX.20 calcinada à várias temperaturas

Analisando os difratogramas das amostras BITIVOX.20 ilustrado na Figura 15, tem-se que nas temperaturas de 450 e 550°C não houve também uma quelação eficiente, pois uma pequena fração da fase (+) BiVO_4 foi detectada. O mesmo problema anteriormente citado para dopagem com Fe deve ocorrer para o Ti. Já em temperaturas acima de 650°C por 3 horas, a reação de estado sólido foi completa obtendo-se assim a fase (*) $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Os difratogramas da Figura 15 mostram que com o aumento da temperatura de 650 para 750°C não há aparecimento de outras fases, ou seja, não há decomposição do material.

Os íons Titânio possuem um raio iônico muito próximo ao do Bismuto, podendo assim ocorrer uma reação de estado sólido mais facilmente. Os íons Titânio podem substituir tanto o Bismuto quanto os íons Vanádio na rede cristalina.

Através do refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados fez-se a comparação com os dados teóricos (Tabela 5), concluindo-se que a fase $\text{Bi}_4 \text{Ti}_{0,20} \text{V}_{1,8} \text{O}_{10,5}$ (tetragonal) sintetizada nesse trabalho pelo método dos precursores poliméricos está de acordo com os parâmetros teóricos.

Tabela 5: Refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados para as amostras de BITIVOX.

$\text{Bi}_4 \text{Ti}_{0,20} \text{V}_{1,8} \text{O}_{10,5}$ (tetragonal)	PARÂMETROS INICIAIS	REFINADOS	DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS FINAIS
a	3.935	3.949	0.016
c	15.476	15.445	0.079

4.1.4 Síntese do BICUVOX

Figura 18: Difratoograma do pó de BICUVOX com diferentes porcentagens dopante calcinado à temperatura de 600°C

Os difratogramas de raios-X do BIMEVOX dopado com cobre apresentados na Figura 16 é a única composição que não foi conseguida a fase pura γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ em nenhuma composição de dopante e em nenhuma temperatura de calcinação, apresentando a fase indesejada BiVO_4 , mas analisando somente a fase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,10}\text{V}_{1,9}\text{O}_{10,75}$ (tetragonal) através do refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados fez-se a comparação com os dados teóricos (Tabela 6), concluindo-se que a fase $\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,10}\text{V}_{1,9}\text{O}_{10,75}$ (tetragonal) sintetizada nesse trabalho pelo método dos precursores poliméricos está de acordo com os parâmetros teóricos.

Tabela 6: Refinamento dos parâmetros da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados para as amostras de BICUVOX.

$\text{Bi}_4\text{Cu}_{0,10}\text{V}_{1,9}\text{O}_{10,75}$ (tetragonal)	PARÂMETROS INICIAIS	REFINADOS	DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS FINAIS
a	3.935	3.920	0.008
c	15.476	15.436	0.038

4.1.5 Sinterização dos compostos sintetizados.

Os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas não apresentaram diferenças com os difratogramas das amostras após calcinação. A Figura 17, ilustra o difratograma da fase BITIVOX.20 com seus respectivos índices de MILLER (somente os picos de maior intensidade).

Figura 19: Difratograma do BITIVOX.20 sinterizado por 5 horas na temperatura de 850°C.

Este resultado mostra que a fase (*) $\gamma\text{-Bi}_4\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$ não sofre decomposição após um segundo tratamento térmico (sinterização).

4.2 Análise de área superficial por BET

Foram feitas medidas de área superficial pelo método de BET para obtenção da área superficial das amostras de BIMEVOX com diferentes dopantes. Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados de área superficial do BIMEVOX com diferentes dopantes.

AMOSTRA	m ² /g
BITIVOX	5,1
BIFEVOX	3,4
BICUVOX	3,6

Análise de área superficial das cerâmicas do tipo BIMEVOX não são mostradas na literatura, mas os resultados obtidos nesse trabalho mostram que as amostra dopadas com Titânio apresentaram a maior área superficial comparadas com as amostras com outros dopantes.

4.3 Dilatometria

Foram realizadas estudos de sinterização em dilatômetro para as amostras BITIVOX, BIFEVOX e BICUVOX com o intuito de se obter a temperatura de maior taxa de densificação, bem como o intervalo de temperatura onde ocorre a densificação e o intervalo de temperatura onde ocorre o crescimento de grão. A densificação e o crescimento de grão ocorrem simultaneamente, mas através dos estudos de dilatometria podemos “prever” as faixas de temperatura onde os mecanismos densificantes são dominantes ou também a faixa de temperatura onde ocorre o crescimento de grão.

A dilatometria (Figura 20) mostra que a temperatura de maior taxa de densificação para o BITIVOX ocorre em 885°C.

Essa temperatura é dada pela derivação da curva $\Delta L/L_0 \times$ Temperatura, obtendo-se assim, pela inflexão da curva, a temperatura de maior taxa de densificação.

Pela equação X acha-se o valor de densidade real ρ :

$$\rho = \frac{\rho_0}{[1 + \Delta L / L_0]^3} \quad (24)$$

onde ρ_0 é a densidade da pastilha a verde e $\Delta L/L_0$ é a retração dilatométrica.

Com os valores de ρ e da derivada da curva da Figura 21 versus os valores de ρ/ρ_t plota-se o gráfico da Figura 22, onde ρ é a densidade real e ρ_t é a densidade teórica.

Figura 20: Dilatometria do BITIVOX com a representação da temperatura de maior taxa de densificação (885°C).

Figura 21: Gráfico porcentagem de densificação versus temperatura do BITIVOX.

Figura 22: Gráfico de densidade relativa por taxa de densificação do BITIVOX.

A Figura 20 mostra que o ponto de maior densificação é quando $\rho/\rho_o = 0,88$ que corresponde na Figura 22 a temperatura de 885°C, abaixo dessa temperatura a densificação é predominante ao crescimento de grão, acima dessa temperatura o crescimento de grão é predominante à densificação. Exemplificando, se uma amostra de BITIVOX fosse sinterizada abaixo de 885°C a eliminação dos poros seria mais efetiva, mas ainda teria-se um certo crescimento de grão. Já se a sinterização for feita acima de 885°C se tem o predomínio do crescimento de grão. Também por este gráfico podemos observar que o intervalo para crescimento de grão é pequeno (885- 897°C) comparado ao de densificação (790-885°C).

Procedimento similar foi utilizado para a determinação da melhor temperatura de sinterização para os outros sistemas em estudo, mostrados nas Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 a seguir.

Figura 23: Dilatometria do BIFEVOX com a representação da temperatura de maior taxa de densificação (862°C).

Figura 24: Gráfico porcentagem de densificação versus temperatura do BIFEVOX.

Figura 25: Gráfico de densidade relativa por taxa de densificação do BIFEVOX.

Figura 26: Dilatometria do BICUVOX com a representação da temperatura de maior taxa de densificação (792°C).

Figura 27: Gráfico porcentagem de densificação versus temperatura para o BICUVOX.

Pela análise dos gráficos das Figuras 23 e 26, obteve-se que a temperatura de maior taxa de densificação para o BIFEVOX é de 862°C e para o BICUVOX é de 792°C.

De acordo com os resultados de dilatometria é observado que as cerâmicas BIMEVOX estudadas nesse trabalho, a que apresenta a menor temperatura de sinterização, são as dopadas com 10% de cobre (BICUVOX.10), depois as dopadas com 20% de ferro (BIFEVOX.20) e as com maior temperatura de sinterização foram as dopadas com 20% de Titânio (BITIVOX.20), concluindo assim que a mudança do dopante influencia na quantidade de energia necessária para ocorrer o transporte de massa durante a sinterização.

4.4 Sinterização

A Figura 28 abaixo é referente ao estudo do tempo de sinterização em função da densidade relativa, obtidas pelo método de Arquimedes. As temperaturas são baseadas no estudo dilatométrico.

Figura 28: Densificação das cerâmicas BIMEVOX com relação a diferentes tempos de sinterização.

A partir do efeito dos diferentes dopantes na densificação das amostras foi possível observar que as amostras dopadas com íons titânio apresentaram uma maior densificação, do que as dopadas com íons ferro ou íons cobre. Observando-se também que as densidades a verde de todas as amostras variaram entre 52 à 55% da densidade teórica.

A Tabela 8 mostra a densidade aparente (D.A .) calculada pelo método de Arquimedes, das diferentes dopagens (Cu, Fe e Ti) investigadas nesse trabalho com os respectivos tempos de sinterização.

Tabela 8: Dados de densidade aparente das amostras BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX.

TEMPO (min)	BICUVOX (D.A.%)	BIFEVOX (D.A.%)	BITIVOX (D.A.%)
120	81,0	83,1	86,7
180	92,3	94,5	96,0
300	94,2	95,4	98,1
600	95,2	96,0	98,4

Pela análise dos gráficos concluí-se que com o método utilizado nesse trabalho, o tempo de 180 minutos é suficiente para obter-se uma densidade “satisfatória” (92-96%) comparadas com o método de mistura de óxidos, que está na faixa de densidade relativa de 92-97% utilizando aproximadamente 20 horas ou mais para a sinterização^[1,20,23,30,31].

4.5 Análise Microestrutural

A seguir são mostradas as fotos obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) das amostras sinterizadas, Figuras 29 e 30, relativas as amostras de BITIVOX

a)

b)

Figura 29: Microestrutura das cerâmicas BITIVOX obtidas por MEV onde a)SE e b)BSE

a)

b)

Figura 30: Microestrutura das cerâmicas BITIVOX obtidas por MEV onde a)SE e b)BSE

As micrografias das amostras de BIFEVOX são mostradas na Figura 31

a)

b)

Figura 31: Microestrutura das cerâmicas BIFEVOX a) e b) obtidas por MEV por elétrons secundários (SE).

Figura 32: Microestrutura das cerâmicas BICUVOX obtidas por MEV por elétrons secundários (SE).

Foram feitas imagens de elétrons secundários (SE) para análise convencional de tamanho de grão e a de elétrons retroespalhados (BSE) para análise de diferentes fases através do contraste de número atômico.

As amostras BITIVOX Figura 29 e 30 apresentaram um tamanho médio de grão de $7,2 \mu\text{m}$ enquanto que as amostras de BIFEVOX, Figura 31, apresentaram um tamanho médio de grão de $6,7 \mu\text{m}$. Já as amostras de BICUVOX não foi permitido esse cálculo pelo fato da presença de segunda fase com ilustrado na Figura 32.

Com as análise das fotos obtidas por MEV podemos concluir que com a sinterização não houve formação de precipitados (já comprovadas por difração de

raios-X) para as amostras de BITIVOX e BIFEVOX, e confirmadas pelas fotos feitas com elétrons retroespalhados , além de confirmar a boa solubilidades dos dopantes Ti e Fe pela reação de estado sólido.

Uma grande heterogeneidade quanto ao tamanho dos grãos é mostradas em todas as fotos. Nas amostras dopadas com cobre e dopadas com ferro observa-se uma elevada porosidade comparadas as amostras de BITIVOX. Isso já era previsto pelos resultados de densidade.

Analisando-se comparativamente os resultados de densidade com as micrografias obtidas, pode-se concluir que as cerâmicas dopadas com Ti (BITIVOX) foi a que apresentou uma microestrutura mais densa (confirmando os resultados de densidade já mostrados na Tabela 8).

4.6 Espectroscopia de Impedância

As Figuras 33, 34 e 35 mostram os diagramas de impedância das amostras BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX obtidos neste trabalho.

Figura 33: Diagrama de impedância do BICUVOX

Figura 34: Diagramas de impedância do BIFEVOX.20

Figura 35: Diagramas de impedância do BITIVOX

As amostras foram inseridas em um forno e as medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 175 a 400°C

Na Figura 36 é apresentado um resultado de impedância para o BITIVOX à 400°C

Figura 36: Diagrama de impedância obtido a 400°C para o BITIVOX.

A partir dos diagramas de impedância 33, 34 e 35 foi possível extrair somente os valores da resistividade iônica do material (grão e contorno de grão), sem considerar outros processos de relaxação tais como a resistência dos eletrodos e reação de adsorção na superfície dos eletrodos. Nesses diagramas de impedância, não foi possível apresentar a contribuição do semicírculos referentes aos eletrodos pois estes estão associados a baixas frequências (abaixo de 100Hz), e, o impedancímetro utilizado neste trabalho tem a faixa de medida entre 100Hz-15MHz.

Para as amostras de BICUVOX (Figura 33), tem-se a definição de dois semicírculos nas temperaturas de 150, 200, 250°C indicando a resistência do grão no semicírculo em alta frequência (10^6 - 10^5 Hz) e do contorno de grão no semicírculo nas frequências entre (10^4 - 10^3 Hz).

Para as amostras de BIFEVOX (Figura 34), os semicírculos não são muito evidentes. Mas através do programa EQVCRT podemos separar os semicírculos obtendo os valores separadamente de resistência do grão e do contorno de grão.

Para as amostras de BITIVOX (Figura 35), temos a definição de três semicírculos nas temperaturas de 175, 200 e 250°C indicando a resistência do grão, contorno de grão e do eletrodo em baixas frequências.

Os resultados de condutividade do grão e do contorno de grão apresentados a seguir, foram obtidos após o tratamento de dados no programa EQVCRT, o qual permitiu fazer a deconvolução dos semicírculos achando assim suas contribuições separadamente. Neste trabalho não é dada ênfase a contribuição da condutividade do eletrodo. Como a temperatura investigada nesse trabalho foi de até 400°C utilizou-se o eletrodo de prata.

Em todas as amostras observa-se que há a presença de três semicírculos, o qual ocorre devido aos diferentes tempos de relaxação dos íons no grão e contorno de grão. É também observado que o terceiro semicírculo em baixa frequência referente ao eletrodo, começa a ser formado, mas pelo fato do equipamento (como já dito anteriormente) não trabalhar em baixa frequência não se tem a definição completa desse terceiro semicírculo. Esses três semicírculos dão o “indicativo” da amostra ser um condutor iônico, mas essa condução iônica de oxigênio só pode ser comprovada fazendo teste de condutividade em atmosfera. No caso de ter-se atmosfera inerte(sem a presença de oxigênio) o material (BIMEVOX) não apresentará resposta elétrica. Já na presença de oxigênio ocorre a ionização do O_2 em O^{2-} ocorrendo assim a condução.

A partir dos diagramas de impedância é obtido o valor de resistência do grão, contorno de grão, e grão mais contorno de grão.

A condutividade do grão mais contorno de grão é dada pelo inverso da resistência do grão mais contorno de grão. E assim são colocados os valores de

condutividade nas Tabelas 5, 6 e 7 através das equações 13, 14 e 15 citadas anteriormente.

Tabela 9: Condutividade do grão (G.) e do contorno de grão (CG.) e total do BICUVOX pelo programa EQVCRT

T (°C)	G. COND.(Ω.CM) ⁻¹	CG. COND.(Ω.CM) ⁻¹	TOTAL COND.(Ω.CM) ⁻¹
150	1,00x10 ⁻⁵	5,73 x10 ⁻⁵	3,65 x10 ⁻⁵
200	0,90 x10 ⁻⁴	4,81 x10 ⁻⁵	3,14 x10 ⁻⁵
250	4,19 x10 ⁻⁴	4,42 x10 ⁻⁴	2,15 x10 ⁻⁴
300	3,71 x10 ⁻³	1,27 x10 ⁻³	9,44 x10 ⁻⁴
350	3,44 x10 ⁻²	3,52 x10 ⁻³	3,19 x10 ⁻³

Através dos dados da Tabela 5, foi feito um gráfico para observar o comportamento da condutividade intrínseca da amostra de BICUVOX, com o aumento da temperatura .

Figura 37: Gráfico de condutividade em função da temperatura do BICUVOX, onde grão(gr), grão+contorno de grão(graocg) e contorno de grão(cg).

Os dados de resistência obtidos através programa EQVCRT, das amostras de BIFEVOX, foram convertidos em condutividade e colocados na Tabela 6

Tabela 10: Condutividade do grão (G.), contorno de grão (CG.) e Total da amostra BIFEVOX pelo programa EQVCRT

T (°C)	G. COND.(Ω.CM) ⁻¹	CG. COND.(Ω.CM) ⁻¹	TOTAL COND.(Ω.CM) ⁻¹
100	1,55 x10 ⁻⁶	2,21 x10 ⁻⁷	1,93 x10 ⁻⁷
150	1,47 x10 ⁻⁵	2,11 x10 ⁻⁶	1,84 x10 ⁻⁶
200	1,39 x10 ⁻⁴	2,99 x10 ⁻⁵	2,46 x10 ⁻⁵
250	2,58 x10 ⁻⁴	3,83 x10 ⁻⁵	3,33 x10 ⁻⁵
300	1,72 x10 ⁻³	2,40 x10 ⁻⁴	2,11 x10 ⁻⁴
400	7,76 x10 ⁻³	4,56 x10 ⁻⁴	7,21 x10 ⁻⁴

Através dos dados da Tabela 6, foi feito um gráfico para observar o comportamento da condutividade intrínseca da amostra de BIFEVOX, com o aumento da temperatura .

Figura 38: Gráfico de condutividade em função da temperatura do BIFEVOX , onde grão(g), grão+contorno de grão(graocg) e contorno de grão(cg).

Os dados de resistência obtidos através programa EQVCRT da amostras de BITIVOX, foram convertidos em condutividade e colocados na Tabela 7.

Tabela 11: Condutividade do grão (G.) contorno de grão (CG.) e Total da amostra do BITIVOX pelo programa EQVCRT.

T (°C)	G. COND.(Ω.CM) ⁻¹	CG. COND.(Ω.CM) ⁻¹	TOTAL COND.(Ω.CM) ⁻¹
175	3,08 x10 ⁻⁴	2,64 x10 ⁻⁴	1,42 x10 ⁻⁴
200	1,11 x10 ⁻³	1,05 x10 ⁻³	5,39 x10 ⁻⁴
250	5,05 x10 ⁻³	4,63 x10 ⁻³	2,42 x10 ⁻³
300	4,63 x10 ⁻²	1,32 x10 ⁻²	1,03 x10 ⁻²
350	2,78 x10 ⁻¹	3,70 x10 ⁻²	3,27 x10 ⁻²

Através dos dados da Tabela 7, foi feito um gráfico para observar o comportamento da condutividade intrínseca da amostra BITIVOX, com o aumento da temperatura .

Figura 39: Gráfico de condutividade em função da temperatura do BITIVOX, onde grão(g), grão+contorno de grão(graocg) e contorno de grão(cg).

As Tabelas 9, 10 e 11 e os gráficos representados nas Figuras 37, 38 e 39 teve-se como finalidade apresentar tanto as contribuições separadamente do grão, contorno de grão e do grão mais contorno de grão, como também as suas dependências com o aumento das temperaturas. Mas deixando claro que a condutividade dos materiais é dada pelo elemento que contribui com a maior resistividade, ou seja, onde ocorre o maior bloqueio de carga.

As diferenças de resistividade entre o BICUVOX, BIFEVOX e BITIVOX certamente estão relacionadas à estrutura destes materiais. No BITIVOX deve existir uma concentração maior de vacâncias de oxigênio, com grande mobilidade, tal como indicado pelos valores de condutividade intrínseco do material, o qual não é tão significativo para o BICUVOX e BIFEVOX. Assim, uma forma para se aumentar a condutividade iônica destes materiais seria processá-los em atmosferas redutoras ou mesmo dopá-los com átomos que promovam um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio.

Com a análise das Tabelas 9, 10 e 11 dos valores de condutividade do grão, tem-se que as amostras dopadas com Ti apresentaram uma condutividade com 1 ordem de grandeza a mais acima da temperatura de 200°C comparadas com as dopadas com Cu e Fe, ou seja, se otimizar-se o processamento das três composições tendo hipoteticamente:

- mesma densidade

- mesmo tamanho de grão

poderá-se ter uma maior condutividade nas amostras de BITIVOX.20, ou seja, as amostras BIMEVOX dopadas com 20% de Titânio.

Figura 40: Gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos diagramas de impedância para os sistemas a) BICUVOX b) BIFEVOX e c) BITIVOX com suas respectivas energias de ativação.

Na Figura 40 são apresentados os gráficos de condutividade em função do inverso da temperatura (gráficos de Arrhenius), através dos quais obteve-se as energias de ativação para o processo de condução iônica nestes materiais. As

energias de ativação obtidas não diferem muito entre os três materiais, sendo 0.78 eV para o BITIVOX, 0.79 eV para o BIFEVOX e 0.78 eV para o BICUVOX

Figura 41: Gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos diagramas de impedância da condutividade do grão para os sistemas a) BIFEVOX e b) BITIVOX e c) BICUVOX com suas respectivas energias de ativação.

As energia de ativação para o processo de condução das cerâmicas desse trabalho apresentaram valores menores comparadas com a literatura (Tabela 12), o qual contribui melhor no processo de condução iônica .

A seguir é mostrada na Tabela 12 compostos BIMEVOX com as maiores condutividades, temperaturas e energia de ativação citados na literatura.

Tabela 12: Condutividade Iônica dos compostos BIMEVOX

MATERIAL	σ_{TOTAL} ($\Omega \cdot CM$) ⁻¹	T (° C)	E _A (EV)	MÉTODO	REF.
Bi ₄ Ti _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	5,39 x 10 ⁻⁴	200	0,78	Químico*	*
Bi ₄ Cu _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	3,14 x 10 ⁻⁵	200	0,78	Químico*	*
Bi ₄ Fe _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	2,46 x 10 ⁻⁵	200	0,79	Químico*	*
Bi ₄ Cu _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	3,01 x 10 ⁻⁵	227	0,92	Mistura de óxido	[1]
Bi ₄ Cu _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	1,04 x 10 ⁻⁵	200	0,87	Fusão de óxido	[30]
Bi ₄ Fe _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	1,10 x 10 ⁻⁶	230	0,89	Fusão de óxido	[30]
Bi ₄ Pb _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	2,50 x 10 ⁻⁶	227	0,97	Mistura de óxido	[1]
Bi ₄ Zn _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	4,10 x 10 ⁻⁶	227	0,94	Mistura de óxido	[1]
Bi ₄ Cu _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	2,12x 10 ⁻⁴	200	0,91	Mist. óxidos finos	[23]
Bi ₄ Sn _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	4,40 x 10 ⁻⁶	227	0,91	Mistura de óxido	[1]
Bi ₄ Ti _{0,2} V _{0,8} O _{10,7}	1,10 x 10 ⁻⁴	227	0,82	Mistura de óxido	[1]

* Dados obtidos nesse trabalho

Comparando-se os dados de condutividade obtidos nesse trabalho, com os outros obtidos por outros métodos conclui-se que todas as cerâmicas dopadas com Fe ou Ti obtidas nesse trabalho apresentaram uma condução iônica maior, comparada as outras com os mesmos dopantes obtidas por outros métodos. E, as

cerâmicas BITIVOX obtidas nesse trabalho, apresentaram uma das maiores condutividades a 200°C comparada com todas as outras cerâmicas do tipo BIMEVOX com diferentes dopantes.

Capítulo 5-Conclusões

Através do método dos precursores poliméricos foi possível obter-se:

- Compostos monofásicos do tipo BIMEVOX com as dopagens com Titânio e Ferro.
- Diminuir-se o tempo de sinterização das cerâmicas BIMEVOX
- Conseguiu-se um grau de densificação satisfatório.
- As cerâmicas BITIVOX apresentaram uma condutividade iônica intrínseca com uma ordem de grandeza a mais, comparadas com as amostras dopadas com Fe e Cu.

Capítulo 6-Sugestões para Trabalhos Futuros

- Investigar a influência do crescimento de grão na condutividade das cerâmicas do tipo BIMEVOX, já que no momento a dificuldade ainda era a densificação.
- Usar o método dos precursores poliméricos junto a prensagem à quente para conseguir um crescimento de grão efetivo, utilizando partículas com tamanhos bem diferentes, visando o crescimento dos grãos pelo englobamento dos grãos menores pelos maiores.
- Utilizar outros dopantes e também a mistura deles.

Capítulo 7-Bibliografia

- [1] YAN J., GREENBLATT M., *Ionic conductivities of $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-x/2}$ solid solutions*. Solid State Ionic V81 (1995) p. 225-233.
- [2] STEELE, B.C.H. *Oxygen ion conductors and their technological applications*. Mat. Science and Eng., v B13, p.79-87, 1992.
- [3] SHUK, P. et al. *Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3* . Solid State Ionics, v.89, p. 179-196, 1996.
- [4] JOUBERT, O. et al. *Synthesis and characterization of new family of high performances oxide ion conductors*. Solid State ionics, v.89, p. 179-196, 1996.
- [5] KLEITZ, M.; DEPORTES, C.; DUCLOT, M.; FABRY, P.; FOULETIER, J.; HAMMOU, A.; SIEBERT, E.; SOUQUET, J.L.; *Eletrochimie des Solides*. 1^a ed. Grenoble, P Univ. Grenoble, caps. II e III, 1994.
- [6] CERQUEIRA, M.N. *Tese Doutorado*; UFSCar, São Carlos, S.P. 1996.
- [7] CHANDRA, S.; *Superionic Solids Principles and Applications*, 3rd ed. North Holland Publishing, cap. V. 1981a.
- [8] BORG, R.J.; DIENES, G.J.; *The Physical Chemistry of Solids*, 1st ed. Academic Press Inc. 1992, p. 173-178.
- [9] KILNER, J.A. *Solid State Ionics*, v.6, 1982, p.237-252.
- [10] LIDIARD, A. B., NORGETT, M.J. *Computational Solid State Physics*. N.W. Dalton e T. Kochler Plenum Press, New York, 1972, p. 385.
- [11] NORGETT, M.J. A .E. R. E. Report R 7650, 1974.

- [12]YAMAZOE, N., and MIURA,N. *Prospectand problems of solid electrlyte based oxigenic gas sensor*. Solid State Ionic, v.86-88, p. 987-993, 1996.
- [13]SHUK, P. et.al. *Oxid ion conducting solid eletrolytes based on Bi_2O_3* . Solid State Ionic v.89, p. 179-196, 1996.
- [14]BOIVIN, J.C. et al. *Eletrode-eletrolyte BIMEVOX system for moderate temperature oxygen separation*. Solid State Ionic, v. 113-115, p. 639-651, 1998.
- [15]GOODENOUGH, J.B. *Ceramic solid eletrolytes*. Solid State Ionics, v.94, p.17-25, 1997.
- [16]ABRAHAM F., et al. A new family of high performances oxide ion conductors, Solid State Ionics, (1990) p. 934-937.
- [17]IHARADA,T.;HAMMOUCHE,J.; *Eletrochemical characterisation of BIMEVOX oxide ion conductor*. Solid State Ionics 48 (1991) 257-26.
- [18]DYGAS J.R., KUREK P.; BREITER M.W.; *Struture –dependent impedance of BICUVOX*, Electrochimica-acta, Vol. 40, n° 10, (1995) p.1545-1550.
- [19]KROK F. et al. *Studies on preparation and electrical conductivity of BICOVOX*, Solid State Ionics (1994) p. 211-214.
- [20]LEE,C.K.;WEST,A..R. *Thermal behaviour and polymorphism of BIMEVOX oxide ion conductors including the new materials: $Bi_4V_2O_{11}$: M; M = La, Y, Mg, B*. Solid State Ionics 86-88 (1996) 235-239.
- [21]YAREMCHENKO A.A. et al. *Oxygen ionic and electronic conductivity of La-doped BIMEVOX*, Solid State Ionics 111 (1998) p.227-236.
- [22]PAYDAR,M.H.;HAIDAN A.M.; FAFILEK *Studies on preparation, characterisation and ion conductivity of Ti-Cu double substituted $Bi_4V_2O_{11}$* Journal European Ceramic Soc. 1821-1824, 2001.
- [23]GUILLODO, M.; FOULETIER, *Eletrical proprieties of Me-doped bismuth vanadate(Me=Cu, Co)*. Journal European Ceramic Soc. 2331-2344, 2001.

- [24]MACDONALD, J.R. *Impedance Espectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems*. 1.ed. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [25]CHINELATO A . L. *Efeito de terras raras na características elétrica-microestrutural de zircônia estabilizada com ítria* Tese, PPG-CEM- Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) 1992.
- [26]BAUERLE, J.E. *Estudy of solid Eletrolite Polarization by Complex Admittance Method* J. Physics Chem. Solids, v.30, p.2657, 1969.
- [27]FRANKILIN, A . D. *Eletrode effects in the Measuramentof Ionic Conductivity*. J. of the Am. Ceram. Soc., v.58, n. 11-12, p 465-473,1975.
- [28]BREITER,M.W. et al. Voltammetric Studies of Electrochemical Processes at the interface. Pt/BICUVOX.10 between 300 and 600⁰C. Electroch.Acta, v.43, n.3-4, p. 325-334,1998.
- [29]FAFILEK, G., BREITER, M.W. *Intrumentation for ac four-probe measuraments of large impedances*. J. of Electroan. Chem., v 430, p 269-278, 1997.
- [30]MAESTRELLI, S.C. *Tese de Doutorado*; UFSCar, São Carlos, S.P. 2000.
- [31]KEZIONIS, A, BOGUS, W; *Relaxation of ionic of BICOVOX Solid State Ionics* 119 (1999) 145-150.