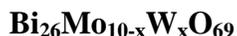


INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS CONDUTORES IÔNICOS A BASE DE BISMUTO DE COMPOSIÇÃO



F. C. Fonseca¹, M. C. Steil², R. N. Vannier², G. Mairesse², J. C. Boivin², R. Muccillo¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear,
C.P. 11049, Pinheiros, 05422-970, S. Paulo, SP, Brasil.

e-mails: cfonseca@net.ipen.br, mucchio@usp.br

² Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (UPRES A 8012), ENSCL,
BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq cedex, France.

Resumo

Amostras densas com diferentes tamanhos de grão foram produzidas controlando-se a temperatura e o tempo de sinterização para se estudar a influência da microestrutura nas propriedades elétricas e na transição de fase triclinica → monoclinica do óxido $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$. A caracterização estrutural e o estudo das propriedades elétricas foram feitos por meio de difratometria de raios X e espectroscopia de impedância, respectivamente. A influência das propriedades microestruturais nas propriedades elétricas e na transição de fase do composto $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ foi observada através dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos diagramas de impedância, tais como ângulo de descentralização, frequência de relaxação e condutividade elétrica. Os resultados obtidos por meio da caracterização elétrica e da difratometria de raios X mostram a influência do tamanho médio de grão nas propriedades elétricas no domínio triclinico: amostras com tamanho médio de grão de cerca de 1 μm são mais condutoras e apresentam uma transição contínua, que se inicia a 240 °C; amostras com tamanho médio de grão em torno de 10 μm são mais resistentes e apresentam uma transição rápida a 280 °C.

Palavras-chave: condutor iônico, transição de fase, espectroscopia de impedância

Abstract

In order to investigate the microstructure dependence of the monoclinic - triclinic phase transition of $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$, dense samples with different grain sizes were prepared by isostatic pressing and control of sintering temperature and time. The structural and electrical properties were studied by X-ray diffraction and impedance spectroscopy, respectively. The

influence of the microstructural properties on the triclinic - monoclinic phase transition and on the electrical properties of the $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ was described by parameters derived from fitting the impedance diagrams, eg depression angle, relaxation frequency and total electrical conductivity. Impedance spectroscopy results confirmed the high temperature X-ray diffraction analysis and both techniques show that the electrical properties and the phase transition depends on the microstructural properties.

Keywords: ionic conductor, phase transition, impedance spectroscopy.

Introdução

Entre os óxidos condutores de íons oxigênio, os materiais à base de bismuto têm boas propriedades elétricas a temperaturas relativamente baixas: 300 °C - 600 °C [1]. De acordo com sua dimensionalidade, em relação à condução iônica, estes materiais podem ser classificados em três grupos: os condutores iônicos tridimensionais, representados pelo Bi_2O_3 que é o composto base dos óxidos à base de bismuto [2]; os condutores iônicos bidimensionais representados pela família BIMEVOX, a qual tem gerado um interesse crescente na última década [3] e os condutores iônicos unidimensionais, representados pelo $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, que apresentam uma estrutura baseada em colunas $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_{\infty}$ ao longo da direção [010], onde ocorre a difusão dos íons oxigênio responsáveis pela condução iônica [4].

Dependendo da temperatura, o composto $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ exibe duas estruturas cristalinas: triclinica, estável da temperatura ambiente até 310 °C, e monoclinica, estável de 310 °C até a fusão (~ 975 °C). Para se melhorar as propriedades elétricas deste material, foram feitas várias tentativas de substituição nos sítios do bismuto e do molibdênio [5]. As melhores propriedades foram obtidas com a adição de tungstênio e foi observada a formação de uma solução sólida do tipo $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10-x}\text{W}_x\text{O}_{69}$ ($0 \leq x < 2$). Na temperatura ambiente esta solução apresenta estrutura cristalina triclinica em todo domínio da solução sólida, mas a temperatura de transição de fase triclinica-monoclinica diminui com a substituição do molibdênio pelo tungstênio. Para a composição $x = 1$, a temperatura da transição de fase é 280 °C.

Este condutor iônico tem valores de condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza da zircônia estabilizada ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 500°C, com valor de energia de ativação de 0,45 eV no domínio monoclinico), e pode ser utilizado como eletrólito sólido em dispositivos geradores de oxigênio.

Neste trabalho a composição $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ foi selecionada para o estudo da influência da microestrutura na transição de fase e nas propriedades elétricas.

Experimental

1. Elaboração de amostras

Amostras policristalinas de $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ foram preparadas por reação de estado sólido. Os materiais de partida usados foram Bi_2O_3 (Aldrich, 99,9%), MoO_3 (Aldrich, 99,5%) e WO_3 (Aldrich, 99,7%). As quantidades estequiométricas dos óxidos foram misturadas em um almofariz de ágata e calcinadas ao ar a 600 °C por 12 h e a 850 °C por 12 h. O tamanho médio de partículas do pó foi estimado entre 50 e 100 μm . O pó obtido foi moído por atrição (Netzsch PE 075) com meio de moagem de esferas de zircônia (diâmetro 2 mm) para reduzir o tamanho médio de partícula. O pó resultante foi analisado por microscopia eletrônica de varredura e o tamanho médio de partícula estimado foi menor que 1 μm .

As condições de sinterização foram determinadas por análise dilatométrica (dilatômetro Linseis) com taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura máxima 900 °C por 1 h e taxa de resfriamento de 10 °C/min ao ar. Amostras foram conformadas por pré-compactação uniaxial seguida de compactação isostática (150 MPa). A fim de se obter amostras com diferentes tamanhos médios de grão as temperaturas de sinterização foram variadas entre 750 °C e 900 °C e o tempo de sinterização entre 0,2 h a 36 h.

Superfícies polidas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM5300) para a caracterização microestrutural.

2. Difração de raios X e espectroscopia de impedância

As amostras cerâmicas foram analisadas por difratometria de raios X (Siemens D5000) com radiação $\text{Cu K}\alpha$.

As propriedades elétricas foram estudadas por espectroscopia de impedância utilizando-se um analisador de impedância Solartron 1260 controlado por um microcomputador tipo PC na faixa de frequências de 1 Hz a 30 MHz e amplitude de sinal de 1 V. Eletrodos de ouro foram aplicados nas superfícies paralelas das amostras por “sputtering”. Todos diagramas de impedância foram normalizados pelo fator geométrico das amostras.

Resultados e Discussão

1. Elaboração de amostras

A figura 1 mostra a curva dilatométrica e sua derivada para o $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$. A retração se inicia a aproximadamente $550\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de máxima densificação é $730\text{ }^\circ\text{C}$. O processo de sinterização acaba a $830\text{ }^\circ\text{C}$ com uma retração final de cerca de 17 %.

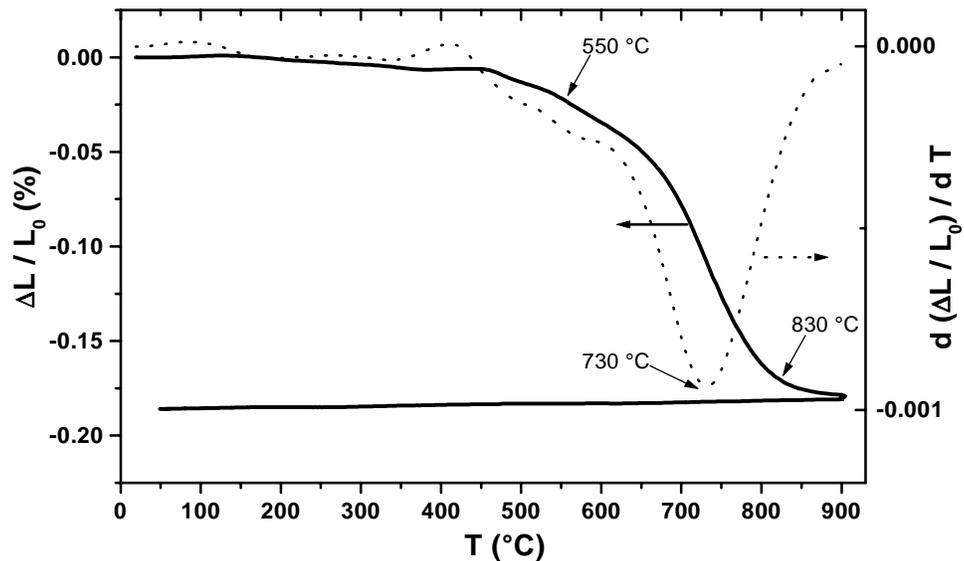


Figura 1: Curva de retração linear e sua derivada em função da temperatura para $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$.

A tabela 1 mostra as densidades relativas das amostras cerâmicas para as diferentes temperaturas e tempos de sinterização. Amostras sinterizadas por 1 h a temperaturas entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$ têm os valores máximos de densidade relativa (96,5 %).

Tabela 1: Densidades relativas para o $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$.

Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (h)	Densidade relativa(%)*
750	0,2	91,5 ± 0,7
750	1	96,4 ± 0,3
800	1	96,7 ± 0,1
850	1	96,7 ± 0,7
900	1	96,4 ± 0,6
900	12	96,2 ± 0,6
900	36	95,7 ± 0,2

* densidade teórica = 7.63 g/cm³ [5]

A figura 3 mostra as micrografias das amostras sinterizadas a 750 °C e 900 °C por 1 h. Pode-se observar que as amostras são densas, com tamanho médio de grão estimado de 1 µm e 10 µm para as amostras sinterizadas a 750 °C e 900 °C, respectivamente.

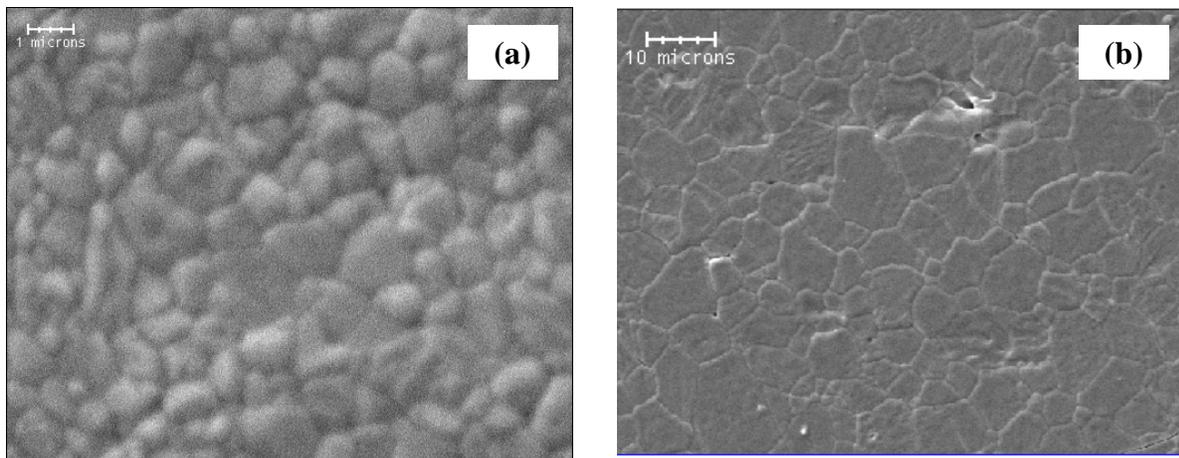


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ sinterizadas a 750 °C (a) e 900 °C (b) por 1 h.

2. Difração de raios X e espectroscopia de impedância

A figura 4 mostra os difratogramas de raios X na região das raia de intensidade relativa máxima para as amostras sinterizadas a 750 °C, 850 °C e 900 °C por 1 h.

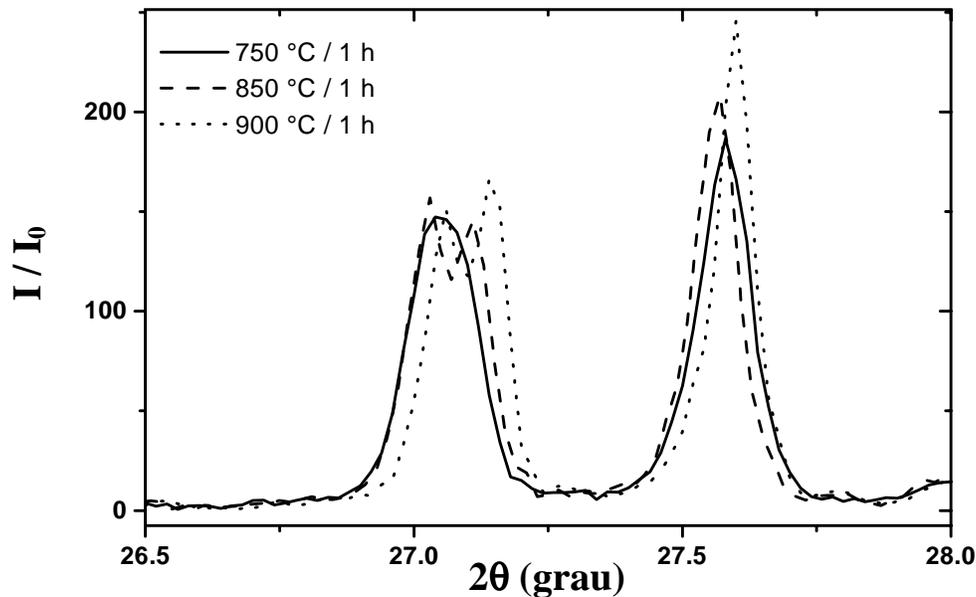


Figura 4: Difratograma de raios X das amostras de $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ sinterizadas a 750 °C, 850 °C e 900 °C por 1 h.

Pode se observar que as amostras sinterizadas a 850 °C e 900 °C apresentam o duplete característico da fase triclínica em $2\theta = 27^\circ$. Este duplete não foi observado para a amostra sinterizada a 750 °C, provavelmente, devido ao reduzido tamanho de cristalitos que causam um alargamento das raias de difração e uma conseqüente perda de resolução dos difratogramas.

A figura 5 mostra os diagramas de impedância das amostras de $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$.

A partir dos diagramas pode-se observar que a baixas temperaturas (domínio monoclínico) todas amostras apresentam somente um semicírculo, com valor calculado de capacitância em torno de 8×10^{-12} F (que caracteriza uma relaxação relativa à propriedades intragranulares [6]). Um aumento da resistividade total com o aumento da temperatura e tempo de sinterização também é observado.

Para temperaturas acima de 300 °C (domínio monoclínico) todas amostras têm valores de resistividade elétrica da mesma ordem de grandeza e os diagramas de impedância apresentam dois semicírculos. A evolução dos diagramas de impedância com a temperatura de medida apresenta duas características principais: diminuição da resistência elétrica total e uma distorção progressiva da forma dos diagramas para dois semicírculos. Com o aumento da temperatura de medida, a relaxação relativa à fase triclínica desaparece e é possível identificar os semicírculos relativos à resposta intragranular da fase monoclínica e à resposta intergranular.

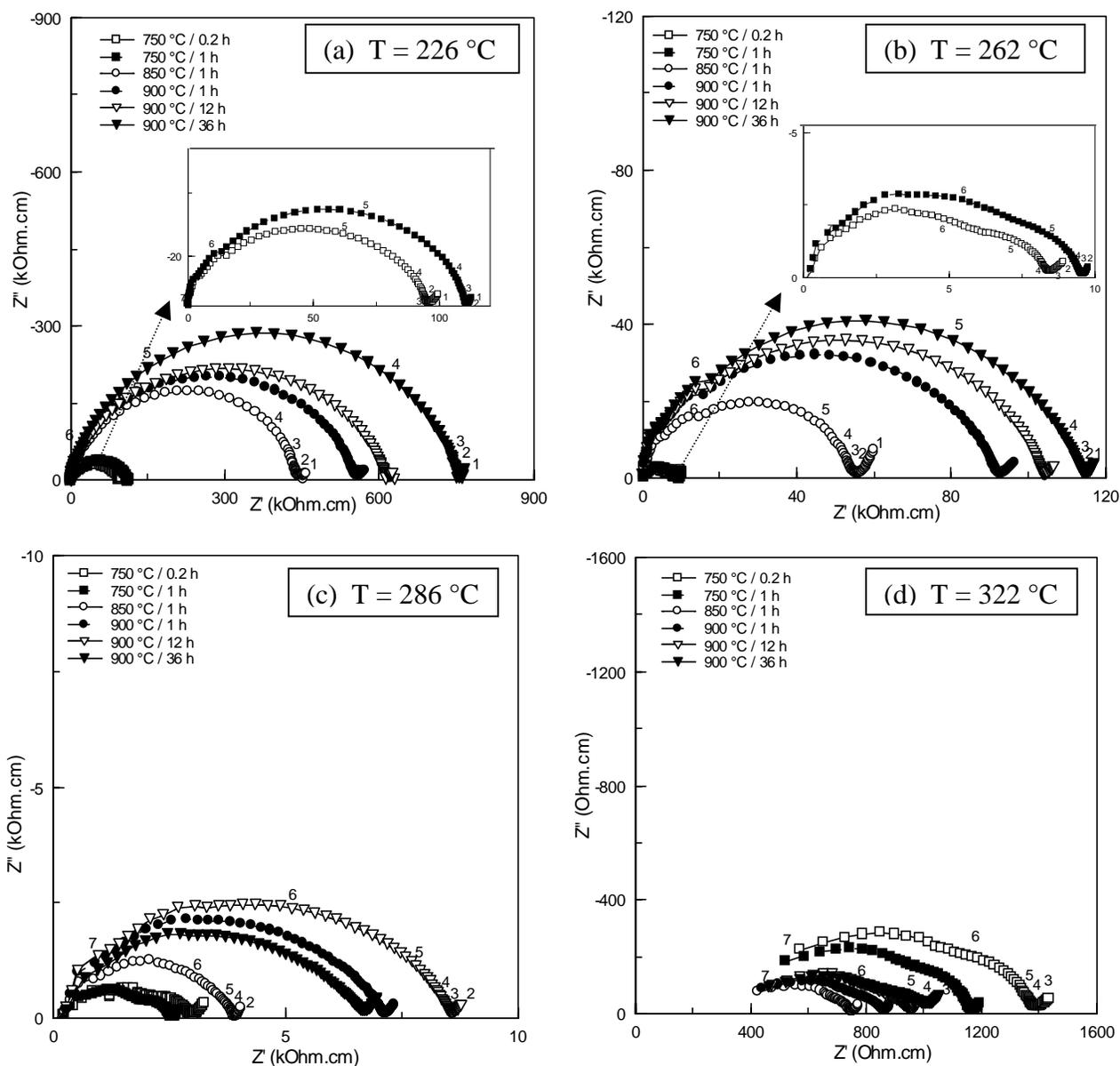


Figura 5: Diagramas de impedância para as amostras de $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ medidos a 226 °C (a), 262 °C (b), 286 °C (c) e 322 °C (d).

A figura 6 mostra o gráfico do tipo Arrhenius da condutividade elétrica total das amostras de $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$.

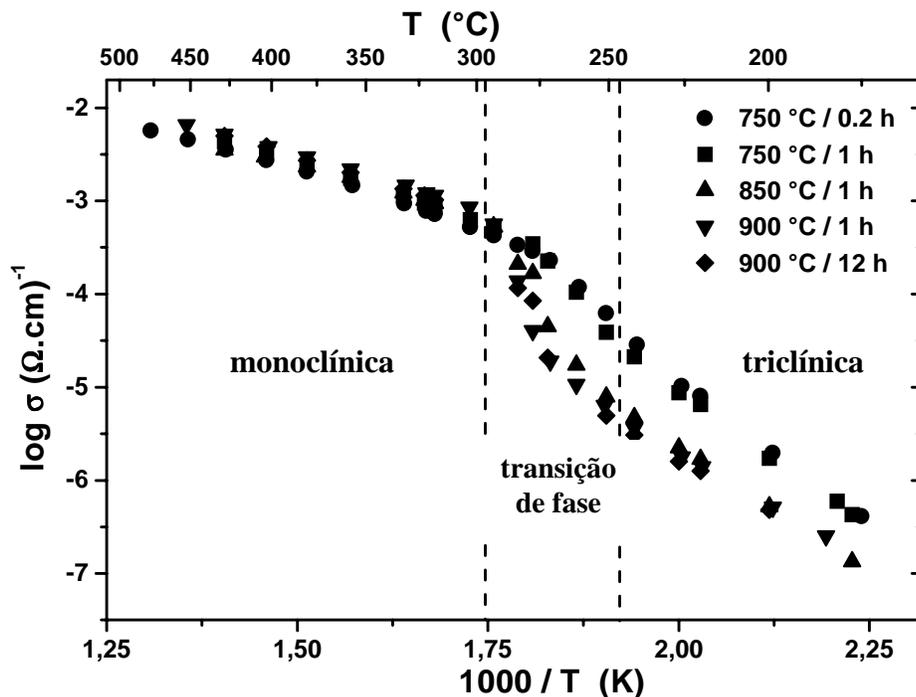


Figura 6: Gráfico Arrhenius da condutividade elétrica das amostras de $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$.

Dois grupos de amostras podem ser observados à baixas temperaturas: amostras sinterizadas a 750 °C (tamanho de grão 1 μm) e amostras sinterizadas à temperaturas mais altas (tamanho de grão maior que 1 μm). As amostras sinterizadas a 750 °C são mais condutoras e apresentam uma transição contínua dos valores de condutividade na região de transição de fase. As amostras sinterizadas a temperaturas mais altas são mais resistentes a temperaturas abaixo de 280 °C e têm um aumento rápido da condutividade elétrica entre 260 °C e 280 °C. Para temperaturas acima de 300 °C (domínio monoclinico) todas amostras apresentam valores de condutividade da mesma ordem de grandeza.

Conclusão

Foram produzidas, por reação de estado sólido, cerâmicas $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$. Após a moagem por atrição foi possível obter espécimens densos, sinterizados a temperaturas relativamente baixas (750 °C). Amostras com diferentes tamanhos de grãos foram produzidas variando-se a temperatura e o tempo de sinterização.

As propriedades elétricas no domínio monoclinico ($T > 300$ °C) não mostram uma dependência significativa com a microestrutura das cerâmicas. Entretanto, os resultados das

análises dos espectros de impedância mostram que as propriedades elétricas da cerâmica $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ dependem da microestrutura no domínio triclinico ($T < 300\text{ }^\circ\text{C}$). Amostras com tamanho médio de grão em torno de $1\text{ }\mu\text{m}$ têm valores de condutividade elétrica mais altos e uma transição contínua dos valores de condutividade em comparação às amostras com tamanhos de grão relativamente maiores.

Agradecimento

À FAPESP, projetos 97/00727-3 e 99/10798-0, ao PRONEX e ao CNPq. Ao Dr. M. C. Steil pela gentil acolhida nos laboratórios do Laboratoire de Cristalochimie et Physicochimie du Solide, Lille, França.

Referências

- [1] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger, J. Eur. Ceram. Soc. **19** (1999) 1801.
- [2] T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai, J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 244.
- [3] F. Abraham, J. C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics **40-41** (1990) 934.
- [4] R. N. Vanier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, J. Solid State Chem. **142** (2000) 276.
- [5] R. N. Vanier, S. Danzé, G. Nowogrocki, Huvé, G. Mairesse, Solid State Ionics, *in press*
- [6] J. G. Fletcher, A. R. West and J. T. S. Irvine, J. Electrochem. Soc. **142** [8] (1995) 2650.