

# ELETRÓLITOS SÓLIDOS PARA SENSORES DE UMIDADE

Fabrizio Spalutto Fontes, Reginaldo Muccillo  
Divisão de Materiais Cerâmicos - MMC

## OBJETIVO

Os eletrólitos sólidos estudados são condutores protônicos. Sua principal aplicação é como sensor de espécies químicas, por exemplo vapor de água em uma determinada atmosfera. Este trabalho tem por objetivos sintetizar e caracterizar cerâmicas desse tipo, como o ácido antimônico cristalino (AAC), com adição de prata, e o cerato de bário, com e sem a adição de elementos de terras raras (ítrio e gadolínio).

## METODOLOGIA

Os materiais de partida foram: ácido antimônico cristalino, previamente obtido na forma de pó, nas composições  $H_2Sb_2O_6 \cdot 1,5H_2O$ ,  $AgHSb_2O_6 \cdot nH_2O$ ,  $AgSb_2O_6 \cdot 1H_2O$ ; cerâmicas baseadas no cerato de bário, preparadas pela rota química conhecida como técnica dos citratos [2]. Esta rota consiste na preparação de uma resina polimérica, a partir de soluções de nitrato de bário, cério, ítrio ou gadolínio (em quantidades estequiométricas calculadas), ácido cítrico e etileno glicol. O ácido cítrico é adicionado aos nitratos, formando quelatos (citrato com os íons metálicos). Com a adição de uma solução de etileno glicol com ácido cítrico, ocorre a polimerização e obtem-se a resina. As resinas são pré calcinadas e calcinadas, em tratamentos determinados a partir de análises térmicas. Desta forma foram obtidos pós de cerato de bário com substituição parcial do cério por ítrio, nas seguintes proporções:  $BaCeO_3$ ,  $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_3$ ,  $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_3$ ,  $BaCe_{0,7}Y_{0,3}O_3$ ,  $BaCe_{0,6}Y_{0,4}O_3$ . Os pós foram compactados

uniaxialmente, na forma de pastilhas cilíndricas, e também isostaticamente. Foram sinterizados a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. As amostras foram então submetidas a medidas de espectroscopia de impedância, em atmosfera normal e em argônio, no caso do AAC, e em atmosfera normal no caso dos ceratos de bário. As medidas foram feitas da temperatura ambiente até aproximadamente  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . O equipamento utilizado foi o HP4192A, (Hewlett Packard), com controlador e programa HP. Os resultados foram então convertidos para o padrão ASCII, em formato IBM - PC, sistema onde são plotados os diagramas de impedância complexa.

## RESULTADOS

Os diagramas de impedância fornecem os valores da resistividade/condutividade do material, e devido à variação de frequência da tensão aplicada, permitem distinguir a resistividade correspondente ao interior do grão, ao contorno de grão e ao eletrodo. Com os dados das medidas, foram construídos diagramas como o da figura 1. É possível obter-se dessas curvas os valores da resistividade, através de um ajuste de curva. No entanto, em uma análise qualitativa, podem-se comparar os gráficos pelo ponto aproximado de interseção das semicircunferências no eixo real. Os diagramas da figura 1 mostram uma diminuição da resistividade com o aumento da temperatura, comportamento que se observou para todas as frações de ítrio. A condutividade também aumenta consideravelmente com o teor de ítrio. A diferença entre o material sem ítrio e o

material com 0,3 Y foi da ordem de  $10^2$   $(\Omega\text{cm})^{-1}$

aumento da condutividade com a temperatura.

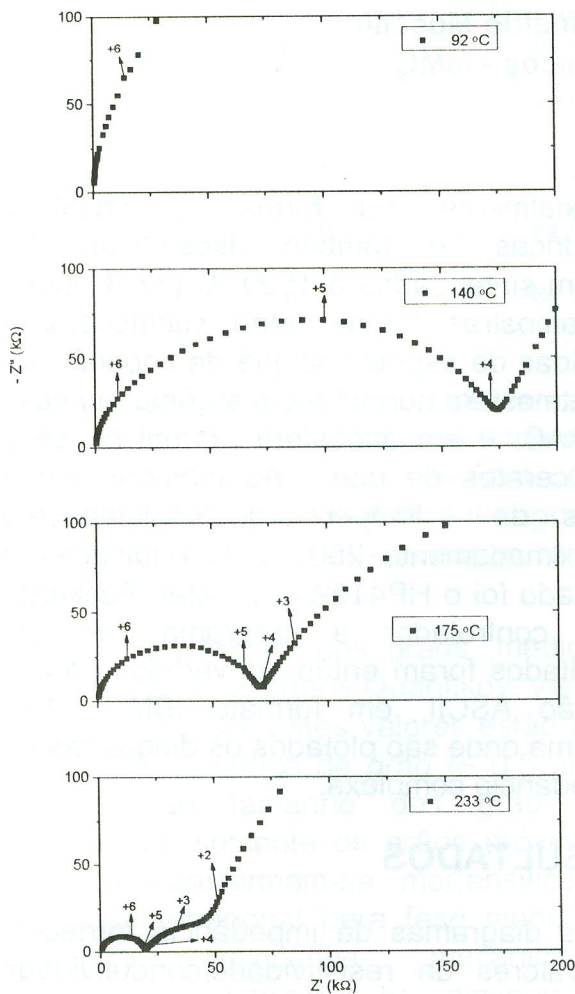


Figura 1. Diagramas de impedância complexa do cerato de bário com 0.2Y.

A condutividade do ácido antimônico em atmosfera de argônio é sensivelmente menor que em atmosfera normal, devido à umidade. Isto pode ser observado no diagrama da figura 2. A temperatura tem influência em dois fatores que determinam a condutividade: o aumento da temperatura favorece o transporte de carga, ao mesmo tempo que expulsa a umidade da atmosfera ao redor do composto, diminuindo dessa forma a quantidade de portadores de carga (prótons) que são provenientes das moléculas de água. Assim, inicialmente ocorre uma diminuição e em seguida um

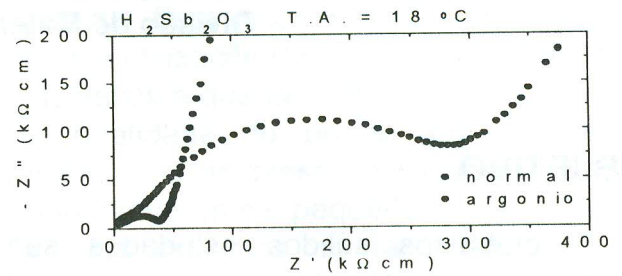


Figura 2. Diagrama de impedância do ácido antimônico cristalino.

A condutividade do AAC foi menor com o aumento do teor de prata.

## CONCLUSÕES

As propriedades elétricas dos materiais estudados são fortemente influenciadas pela temperatura e pela atmosfera. A adição de um outro elemento ao composto base, como a prata no AAC e o ítrio no cerato de bário altera consideravelmente a condutividade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Asano, T. Hibino, H. Iwahara, J. Electrochem. Soc., Vol 142, N° 10, 3241, 1995.
- [2] R. Muccillo, N. H. Saito, E. N. S. Mucillo, Materials Letters, 25 (1995) 165-169.
- [4] T. Uchikoshi, Y. Sakka, M. Amano, Solid State Ionics, 89 (1996) 351-354.
- [5] 2. R.W. Cahn, P.H. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology: Structure and properties of Ceramics*, Volume 11, VCH, 1993.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/ PIBIC.