

# Pesquisa e desenvolvimento em cerâmicas eletro-eletrônicas no IPEN

*(Research and development of electro-electronic ceramics at IPEN)*

**R. Muccillo, E. N. S. Muccillo**

*Departamento de Engenharia de Materiais  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Travessa R 400, Cidade Universitária Armando Salles de Oliveira  
S. Paulo, SP, Brasil, 05508-900  
e-mail: [muccillo@usp.br](mailto:muccillo@usp.br); [enavarro@usp.br](mailto:enavarro@usp.br)  
<http://www.ipen.br/>*

## Resumo

O Grupo de Cerâmicas Eletro-eletrônicas do IPEN desenvolve trabalhos de pesquisa em materiais cerâmicos avançados para utilização em dispositivos sensores de espécies químicas e em células de combustíveis e eletrólitos sólidos. As principais áreas de atuação do grupo são em 1) síntese, processamento e caracterização elétrica de materiais cerâmicos, 2) estudo de correlação microestrutura-propriedades elétricas de materiais cerâmicos, 3) projeto, desenvolvimento, montagem e testes de sensores eletroquímicos de espécies químicas. Os principais materiais estudados são condutores iônicos (à base de ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> e outros), protônicos (à base de BaCeO<sub>3</sub>), varistores à base de SnO<sub>2</sub>, supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica (das famílias Y-Ba-Cu-O e Bi-Sr-Ca-Cu-O) e compósitos de matriz cerâmica (dos tipos isolante em matriz condutora iônica e condutor iônico em matriz supercondutora). A infra-estrutura experimental dispõe de analisador de impedância, difratômetro de raios X, equipamento de análise térmica simultânea, fornos para sinterização e laboratório químico. O trabalho de pesquisa do Grupo é financiado por projetos FAPESP e PRONEX.

Palavras-chave: eletrólitos sólidos, zircônia, tória, espectroscopia de impedância.

## Abstract

The Electroelectronic ceramics group at IPEN perform R&D in advanced ceramic materials to be used in devices like sensors for gaseous species and solid electrolyte fuel cells. The main research areas are 1) synthesis, processing and electrical characterization of ceramic materials, 2) study of the dependence of the electrical properties on the microstructural aspects of ceramic materials, 3) design, development, setup and testing of electrochemical sensors for chemical species. The main materials being studied are ionic conductors (ZrO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub>-based, and others), protonic conductors (BaCeO<sub>3</sub>), tin oxide based varistors, high-T<sub>c</sub> ceramic superconductors (Y-Ba-Cu-O and Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramic systems) and ceramic matrix composites (electrical insulators in an ionic conductor matrix and ionic conductor in a ceramic superconductor matrix). The experimental facilities are an impedance analyzer, an X-ray diffractometer, a simultaneous thermal analyzer, high temperature furnaces for sintering, and a chemical laboratory. The research work is sponsored by grants from FAPESP, a state foundation and PRONEX.

Keywords: solid electrolytes, zirconia, thoria, impedance spectroscopy.

## INTRODUÇÃO

### 1. GRUPO DE CERÂMICAS ELETRO-ELETRÔNICAS

O grupo desenvolve trabalhos de pesquisa em materiais cerâmicos avançados com funções eletro-eletrônicas. Os principais materiais sob estudo são eletrólitos sólidos à base de zircônia, de tória, de céria e de ceratos de bário. Os trabalhos de pesquisa desenvolvidos compreendem a) a síntese dos pós cerâmicos por meio de técnicas de coprecipitação e dos citratos, b) o estudo dos pós por meio de análises de distribuição de tamanho de partículas, análise térmica, difração de raios X (DRX), microscopia eletrô-

ca de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), c) a conformação, d) a sinterização, e) o estudo de corpos sinterizados por meio de DRX para análise de teor de fases, MEV para análise de forma e determinação de tamanho médio de grãos, espectroscopia de impedância para análise de comportamento elétrico de grãos e de contornos de grão, e f) projeto/construção/testes de sensores de espécies químicas e desenvolvimento de componentes de células de combustível e eletrólitos sólidos.

### 2. INFRA-ESTRUTURA DISPONÍVEL

Laboratório químico para processamento de pós cerâmicos. Laboratório de análise de distribuição de tamanho de partí-

culas: Sedígrafo Micromeritics 5100 (RX) e Granulômetro Cilas (laser).

Estufas de secagem e fornos para sinterização até 1700 °C.

Laboratório de Análise Térmica: Netzsch STA 409 operacional até 2000 °C e Dilatômetro Netzsch 402/E/7 operacional até 2400 °C.

Laboratório de Análise por difração de raios X: difratômetro Bruker AXS D8 Advance.

Microscópio Eletrônico de Varredura Philips modelo XL30.

Analizador de Impedância Hewlett Packard modelo 4192A com controlador da série 900.

### 3. EQUIPE

O grupo conta com dois pesquisadores doutores, quatro técnicos (dois com grau de mestre em ciências), três doutorandos, dois mestrands, dez estagiários de iniciação científica e uma estagiária de capacitação técnica, num total de vinte e um componentes.

### 4. OBJETIVOS

Desenvolver pesquisa interdisciplinar e treinamento de pessoal em ciência dos materiais e em engenharia de materiais, com ênfase em materiais cerâmicos para aplicações em dispositivos sensores, atuadores e células de combustível.

## TRABALHOS DE PESQUISA

### 1. CONDUTORES IÔNICOS À BASE DE ZIRCÔNIA E DETÓRIA

#### ZrO<sub>2</sub>:MgO

A solução sólida de zircônia contendo de 8 a 10% em mol de magnésia é preparada com a finalidade de se obter eletrólitos sólidos para a determinação de teores de oxigênio em aço sendo, portanto, um sensor descartável empregado na indústria siderúrgica.

Medidas de resistividade elétrica neste sistema são poucas, comparativamente a outras soluções sólidas à base de zircônia. Uma das razões para isto se deve à complexidade da resposta elétrica na faixa de composição que inclui diferentes polimorfos (cúbico, tetragonal e monoclinico) além de outras fases (poros, fases secundárias segregadas e interfaces). Uma separação perfeita da resposta elétrica foi feita para amostras completamente estabilizadas na fase cúbica [1], onde dois semicírculos são identificáveis na faixa de frequências entre 5 Hz e 13 MHz. Estes semicírculos se devem aos efeitos resistivos e capacitivos dos grãos que compõem a matriz condutora (alta frequência) e ao bloqueio dos portadores de carga (vacâncias de oxigênio) nos contornos de grão (baixa frequência). Na região de composição onde a solução sólida é parcialmente estabilizada foram observados três semicírculos parcialmente superpostos nos diagramas de impedância [2]. O semicírculo extra, localizado em frequência entre aqueles mencionados acima, foi atribuído ao bloqueio exercido pela fase monoclinica ao transporte dos portadores de carga.

A técnica de espectroscopia de impedância foi também utilizada no estudo dos efeitos da temperatura e do tempo de sinterização na resposta elétrica destes eletrólitos contendo 8% em mol de MgO [3]. As cerâmicas preparadas por mistura de pós foram sinterizadas entre 1400 ° e 1700 °C a intervalos de tempo de 1 h. Para o estudo

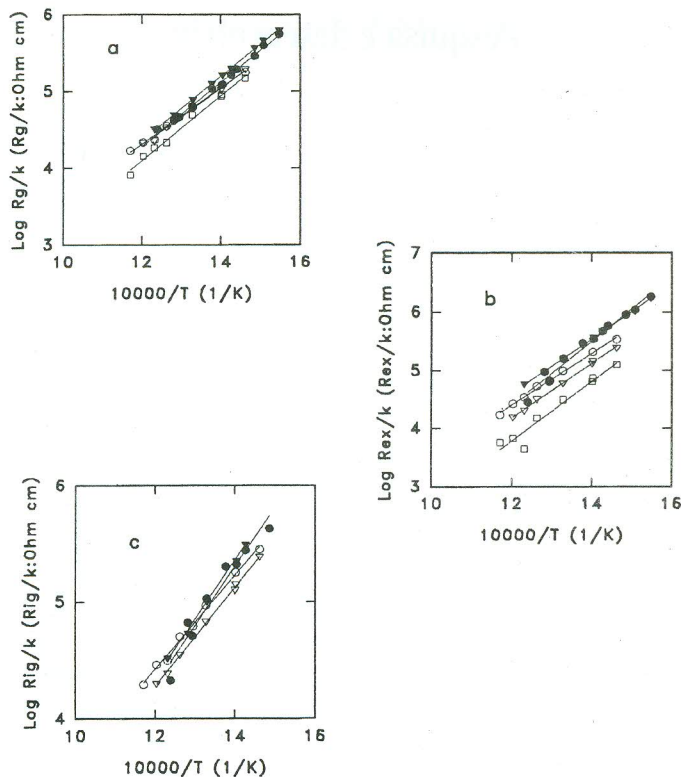


Figura 1: resistividades de cerâmicas de zircônia-magnésia sinterizadas a 1450 (o) 1500 (•), 1600 (▽), 1650 (▼) e 1700 (□) °C por 1 h.

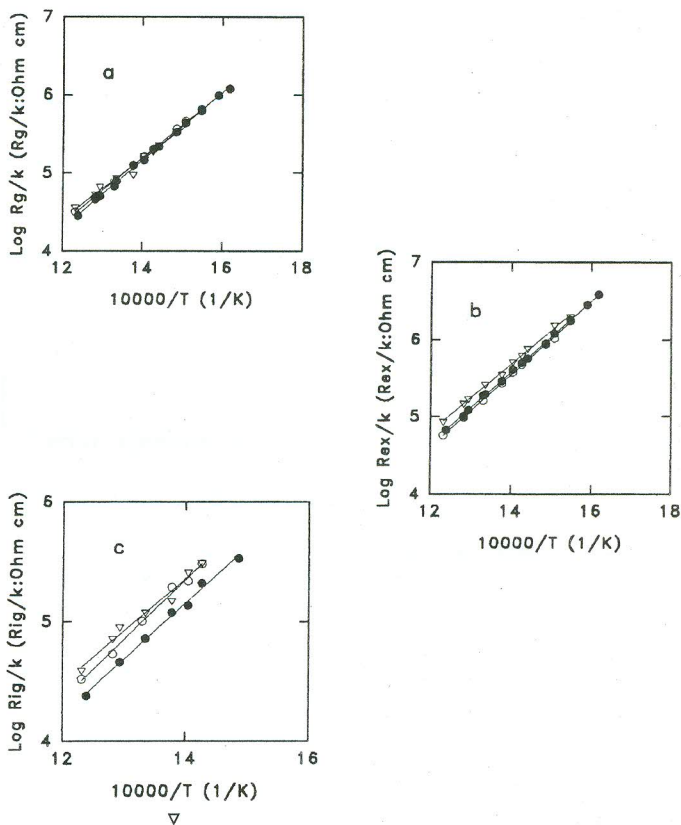


Figura 2: resistividades de cerâmicas de zircônia-magnésia sinterizadas a 1650 por 1 (o), 2 (•) e 4 (□) h.

do tempo de sinterização, foi escolhida a temperatura de 1650 °C e tempos de 1, 2 e 4 h. A Fig. 1 mostra os gráficos de Arrhenius das resistividades intragranular (Fig. 1a) extra (Fig. 1b) e intergranular (Fig. 1c). O aumento na temperatura de sinterização produz não somente o aumento no tamanho médio dos grãos, mas também variações na composição de fases.

Estes efeitos, como mostrado na Fig. 1, são mais importantes nas resistividades intergranular e extra (atribuída ao bloqueio dos portadores de carga pela fase monoclinica). Para as condições utilizadas, a resistividade intragranular praticamente independe da temperatura de sinterização. O aumento no tempo de sinterização é caracterizado pelo aumento no tamanho médio dos grãos. Esse aumento no tamanho dos grãos pode não ser suficiente para produzir variações significativas na resposta elétrica de uma cerâmica, como mostra a Fig. 2. A variação da resistividade elétrica com o tamanho de grãos, neste caso, só é pouco significativa para o componente intergranular.

O efeito do choque térmico na resistividade elétrica de cerâmicas parcial e totalmente estabilizadas foi também verificado por medidas de espectroscopia de impedância [4]. O resultado mais significativo foi o aumento do teor de fase cúbica observados por difratometria de raios X e espectroscopia de impedância de amostras submetidas a choque térmico a partir de 1600 °C.

### ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Muitos estudos têm sido feitos utilizando soluções sólidas de zircônia estabilizada com ítria. Um aspecto interessante deste sistema é que tanto cerâmicas totalmente estabilizadas (≥ 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quanto parcialmente estabilizadas (entre 2,8 e ~ 8% em mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são condutoras. Na Fig. 3 é mostrado o diagrama de impedância de um monocristal contendo 3% em mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na temperatura de 384 °C. Além do semicírculo relacionado a resistividade reticular é observado parte do semicírculo relacionado com as interações que ocorrem na interface eletrólito-eletrodo (baixa frequência).

O gráfico de Arrhenius da condutividade de dois monocristais de zircônia 10% e 3% em mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mostrado na Fig. 4. Esse resultado mostra que as fases tetragonal e cúbica possuem condutividades similares. Os valores determinados para

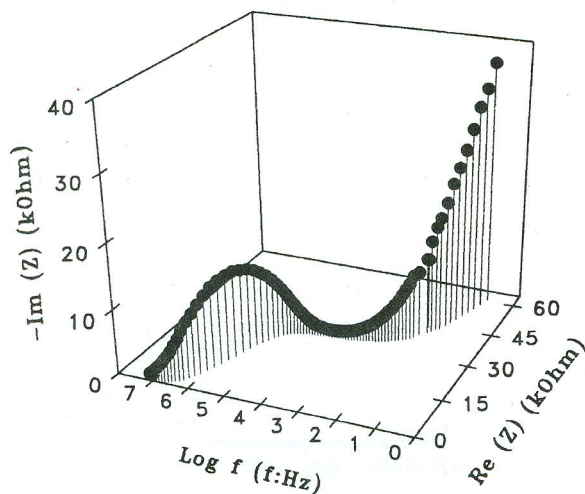


Figura 3: Diagrama de impedância do monocristal de ZrO<sub>2</sub>:3% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperatura de medida: 384 °C

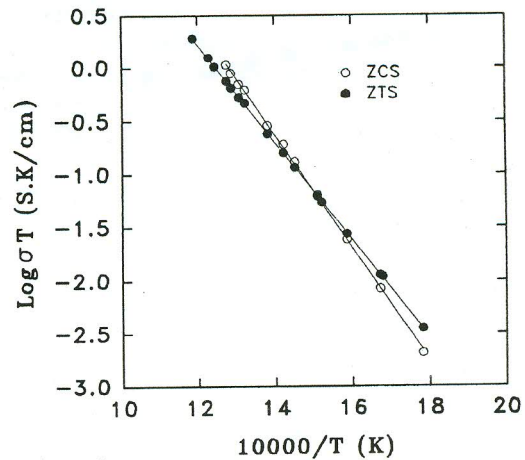


Figura 4: Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica de monocristais de zircônia contendo 3% (●) e 10% (○) em mol de ítria.

as energias de ativação do processo de condução são 1,07 e 0,92 eV, respectivamente, para os monocristais cúbico e tetragonal [5].

O estágio final da sinterização de cerâmicas de ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi estudado por meio de medidas de espectroscopia de impedância a 400 °C na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz. Os diagramas de impedância de amostras tratadas termicamente a 1350 °C por diferentes períodos de tempo mostram que a resistividade intragranular permanece constante enquanto que a intergranular diminui para tempos crescentes. Foi encontrada uma correlação entre parâmetros de espectroscopia de impedância e densidade de poros nessas amostras. A Fig. 5 apresenta diagramas de impedância obtidos para cerâmicas de ZrO<sub>2</sub>:8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1350 °C por diferentes períodos de tempo [6].

### ZrO<sub>2</sub>:CeO<sub>2</sub>

A solução sólida de zircônia contendo até ~20% em mol céria é um condutor predominantemente iônico. Além disso, este sistema possui maior estabilidade térmica que a zircônia-ítria. Estes aspectos são importantes para o desenvolvimento de novos eletrólitos sólidos para dispositivos sensores. Uma das principais desvantagens deste sistema em relação às outras cerâmicas à base de zircônia é a dificuldade em se obter alta densificação e pequeno tamanho de grãos. Por isso, algumas das variáveis envolvidas no processo de síntese de soluções sólidas por co-precipitação foram sistematicamente estu-

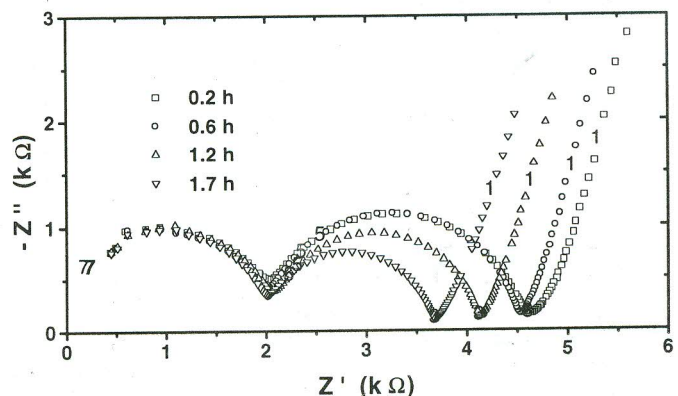


Figura 5: Diagramas de impedância de ZrO<sub>2</sub>:8% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizado a 1350 °C durante 0,2 h, 0,6 h, 1,2 h and 1,7 h; os números 1, 5 and 7 substituem valores medidos em 10, 10<sup>5</sup> and 10<sup>7</sup> Hz, respectivamente

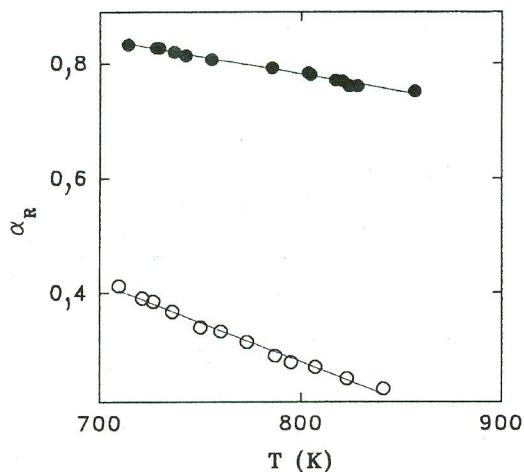


Figura 6: Variação do fator de bloqueio de amostras sinterizadas de zircônia-cérea preparadas por co-precipitação (\*) e por mistura de óxidos (o).

dadas e otimizadas. Como resultado [7] foram obtidas amostras com densidade relativa de 98% e tamanho médio de grão igual a 500 nm.

As principais diferenças observadas quanto ao comportamento elétrico de cerâmicas preparadas por técnica química e

pela mistura de pós estão relacionadas ao bloqueio exercido pelos contornos de grão [8]. Amostras preparadas por rotas químicas contêm uma maior densidade de contornos de grão, mas também maior concentração de silício, proveniente dos materiais de partida. As cerâmicas preparadas por mistura de pós possuem menor densidade, maior tamanho médio de grão mas menor concentração de silício. O efeito de impurezas, em eletrólitos sólidos cerâmicos normalmente é prejudicial às propriedades elétricas. Na Fig. 6 é mostrada a variação do fator de bloqueio ( $\alpha_R$  = resistência intergranular / resistência total) para cerâmicas preparadas por estas duas técnicas. Neste caso, a elevada concentração de silício e alta densidade de contornos de grão praticamente duplicam o bloqueio exercido aos portadores de carga na região dos contornos de grão.

### ZrO<sub>2</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O objetivo principal deste trabalho é a preparação de ZrO<sub>2</sub> estabilizado com La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por meio da técnica dos citratos. O teor de estabilizante foi avaliado por meio de diferentes técnicas (Cromatografia líquida de alto desempenho - HPLC, análise por ativação neutrônica e fluorescência de raios X) e os eletrólitos sólidos de zircônia-lantânica foram caracterizados eletricamente

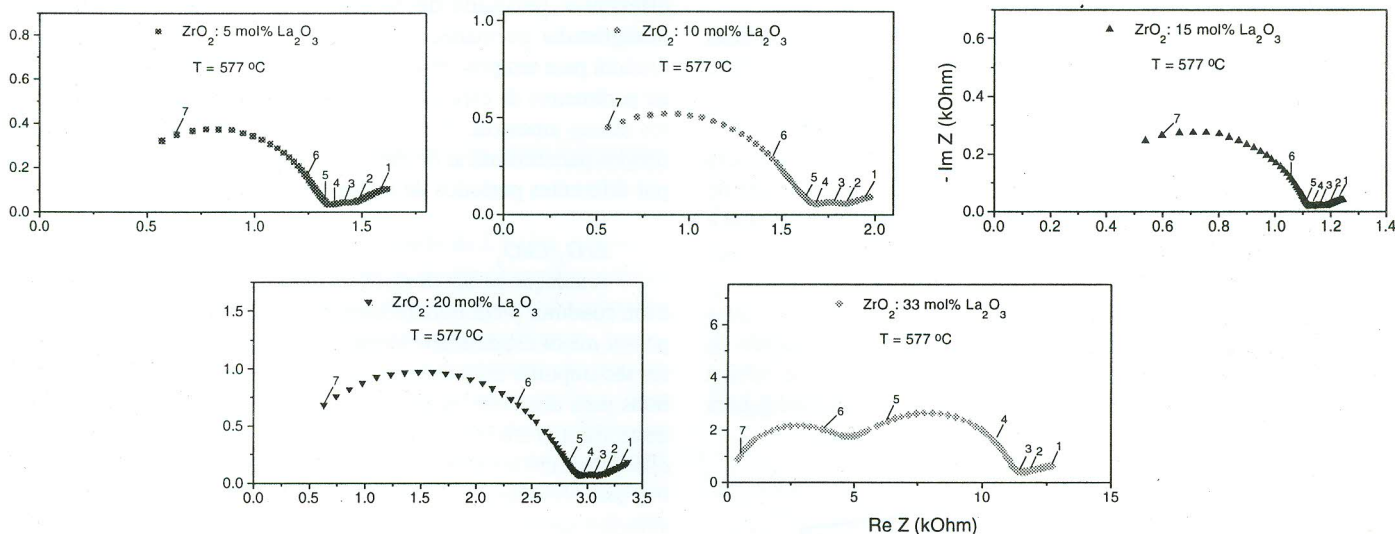


Figura 7: Diagramas de impedância de cerâmicas de ZrO<sub>2</sub>: m mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m = 5, 10, 15, 20 e 33) obtidas pela técnica dos citratos; temperatura de medida: 577 °C; os algarismos 1 a 7 representam o logaritmo da frequência.

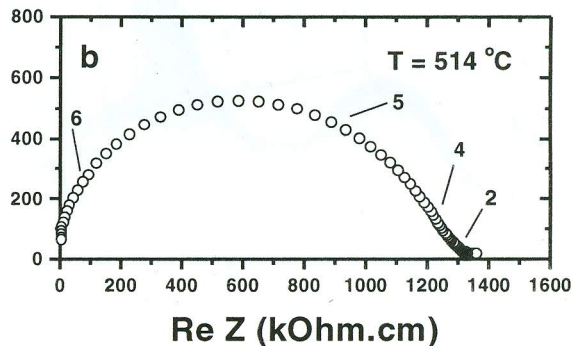
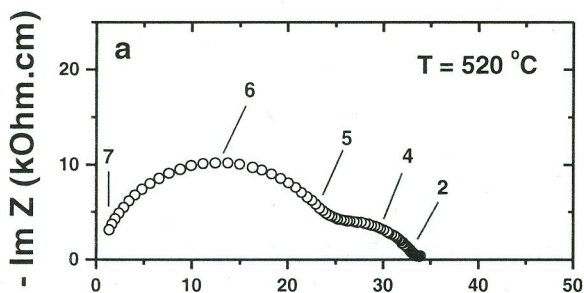
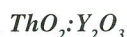


Figura 8: Diagramas de impedância de ThO<sub>2</sub>:9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após compactação e sinterização a 1550 °C / 2 h: (a) preparado pela técnica dos citratos e (b) por síntese de estado sólido

por espectroscopia de impedância e microestruturalmente por meio de DRX e de microscopia eletrônica de varredura. Alguns resultados de medidas de espectroscopia de impedância são apresentados na Fig. 7.



Pós cerâmicos reativos de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com tamanho médio de partícula sub-micrométrico foram obtidos pela técnica dos citratos. Compactação seguida de sinterização a  $1550^\circ\text{C} / 2\text{ h}$  permitiu obter cerâmicas com 90% da densidade teórica. Os resultados de análises por meio de difração de raios X e espectroscopia de impedância mostram que foram obtidas soluções sólidas. Os resultados obtidos em amostras preparadas pela técnica de mistura de pós são apresentados para comparação. A Fig. 8 mostra diagramas de impedância de cerâmicas de  $\text{ThO}_2$ :9 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  preparadas pela técnica dos citratos e por mistura de pós [9].

## 2. OUTROS MATERIAIS

Eletrólitos sólidos de  $\text{PbF}_2$  foram estudados para verificar a possibilidade de serem usados em dispositivos sensores de HF ou  $\text{F}_2$ , para utilização em transformadores de alta tensão isolados a  $\text{SF}_6$ . Células eletroquímicas do tipo  $\text{Ag} | \alpha\text{-PbF}_2 + \text{AgF} | \beta\text{-PbF}_2 + \text{teflon} | \text{Ag}$  foram encapsuladas em resina polimérica e mon-

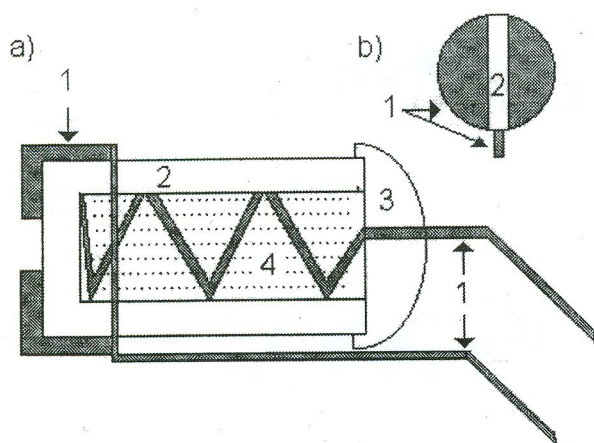


Figura 9: Esquema do sensor eletroquímico de estado sólido  $\text{Ag} | \alpha\text{-PbF}_2 + \text{AgF} | \beta\text{-PbF}_2 + \text{PTFE} | \text{Ag}$ ; a) vista de corte seccional, b) vista frontal.

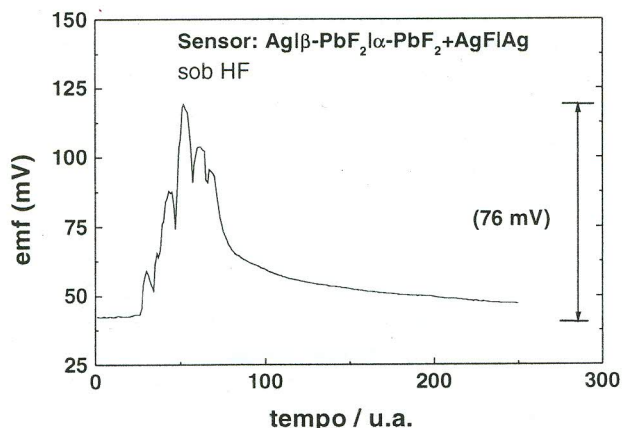


Figura 10: Resposta do sensor à base de  $\beta\text{-PbF}_2$ -teflon a vapor de HF.

tado o sensor para testes em várias atmosferas gasosas, tais como ar,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{SF}_6$  à temperatura ambiente. As Figs. 9 e 10 mostram o esquema do sensor e a resposta a vários gases [10].

## CONDUTORES PROTÔNICOS

Pós cerâmicos reativos de cerato de bário dopados com ítrio e com gadolínio são preparados pela técnica dos citratos a partir de carbonato de bário, nitratos de cério, de ítrio e de gadolínio, polietileno glicol e ácido cítrico. Os resultados de difração de raios X e de espectroscopia de impedância mostram que estes materiais são monofásicos (estrutura perovskita). A principal aplicação destes eletrólitos sólidos é em dispositivos eletroquímicos tais como sensores de umidade e células de combustíveis a óxidos sólidos usando metano como combustível. A Fig. 11 mostra alguns resultados de espectroscopia de impedância destes condutores protônicos.

## VARISTORES

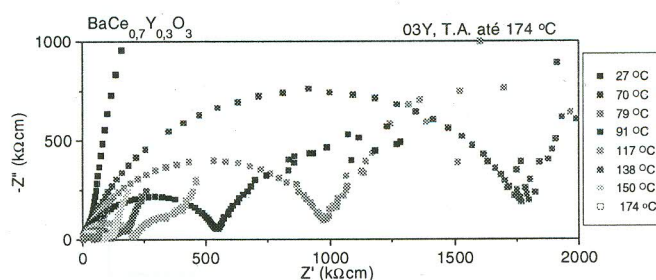


Figura 11: Diagramas de impedância de condutores protônicos  $\text{BaCe}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{O}_3$  obtidos a várias temperaturas entre temperatura ambiente e  $174^\circ\text{C}$ .

Cerâmicas de  $\text{SnO}_2$ :m mol%  $\text{CoO}$  ( $0,5 \leq m \leq 6,0$ ) foram analisadas por espectroscopia de impedância na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz durante o aquecimento de amostras a verde, desde a temperatura ambiente até  $1250^\circ\text{C}$ . Os valores de resistividade elétrica diminuem de 4 a 6 ordens de grandeza durante a sinterização na faixa de temperaturas de 400 K a 1500 K, dependendo da quantidade de  $\text{CoO}$ . O aumento na resistividade elétrica entre 570 K e 670 K está relacionado com liberação de água. Os resultados na faixa de temperaturas 970 K - 1500 K mostram que maior a quantidade de  $\text{CoO}$  adicionada, menor é a temperatura para a qual  $\text{SnO}_2$ : $\text{CoO}$  behaves as a metalicating um mínimo valor de resistividade. Este resultado sugere que defeitos puntiformes (vacâncias de oxigênio) criados pela dissolução de íons Co na rede do  $\text{SnO}_2$  estão controlando a taxa de densificação destas cerâmicas. A Fig. 12 mostra um diagrama de Arrhenius da condutividade elétrica total de  $\text{SnO}_2$ :1 mol%  $\text{CoO}$  [11].

## SUPERCONDUTORES CERÂMICOS

Trabalhos de pesquisa são realizados com supercondutores das famílias Bi-Sr-Ca-Cu-O e Y-Ba-Cu-O. O objetivo é a obtenção de materiais monofásicos por meio da adição de chumbo na família do bismuto e por meio de métodos químicos na família do ítrio. Cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica da família

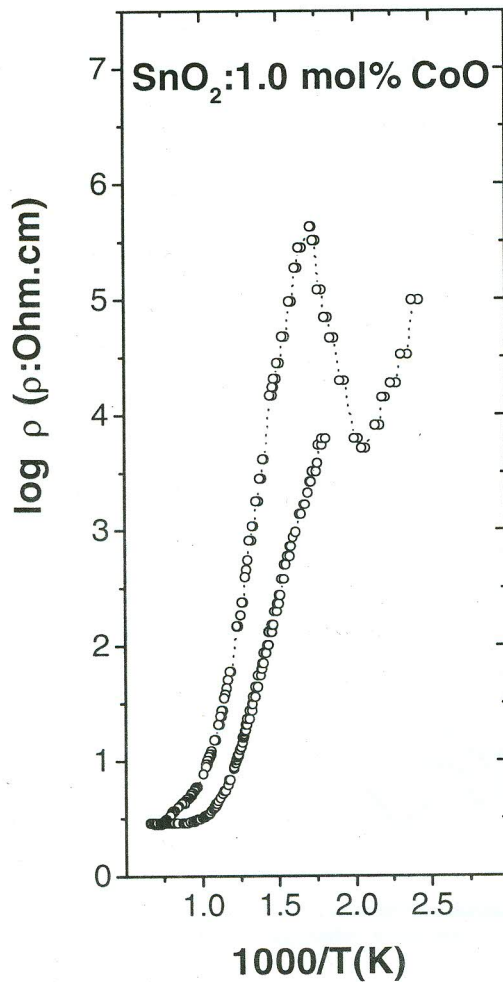


Figura 12: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de  $\text{SnO}_2:1 \text{ mol\% Co}$  durante sinterização a taxa constante de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1250^\circ\text{C}$  (curva superior) e durante o resfriamento (curva inferior).

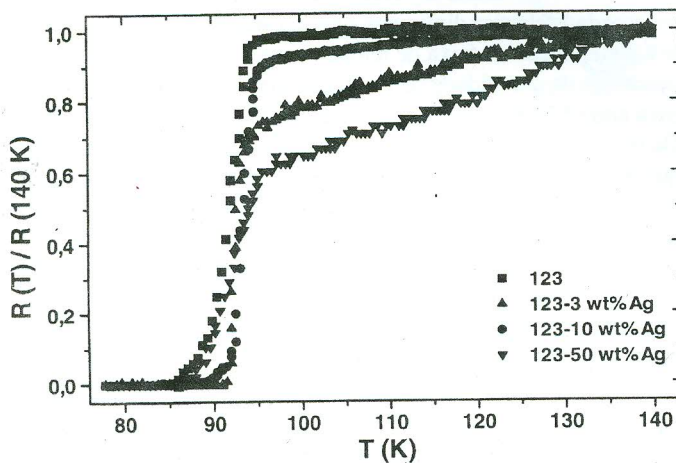


Figura 13: Curvas de resistividade elétrica de compostos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d-p}$  peso% (vol%) Ag para  $p=0$  (0), 3 (1,8), 10 (6,3) e 50 (37,7).

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  (123) e compostos supercondutores do tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}-\text{Ag}$  são preparados pela técnica dos citratos. A análise microestrutural é feita por DRX e microscopia óptica. O com-

portamento supercondutor é estudado por meio de medidas de resistividade elétrica dc pelo método das quatro pontas de prova na faixa de temperaturas entre 77 K e 140 K. A percolação da prata na matriz cerâmica é verificada por meio de medidas de resistividade elétrica à temperatura ambiente. Alguns resultados são apresentados na Fig. 13 [12].

### COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA

Compósitos cerâmica-cerâmica do tipo condutor iônico ( $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ ) - isolante elétrico (MgO) são preparados por meio de evaporação de uma suspensão de zircônia-ítria em solução de nitrato de magnésio e álcool isopropílico, seguida de tratamento térmico para obtenção do compósito na faixa de composição relativa de 2 a 50 mol% de MgO. O processamento é avaliado por meio de análise termogravimétrica e térmica diferencial. A distribuição de tamanho médio de aglomerados de partículas dos materiais de partida é feita por sedimentação (raios X). Amostras conformadas por meio de compactação uniaxial e isostática são sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$  e analisadas por meio de difração de raios X, microscopia eletrôni-

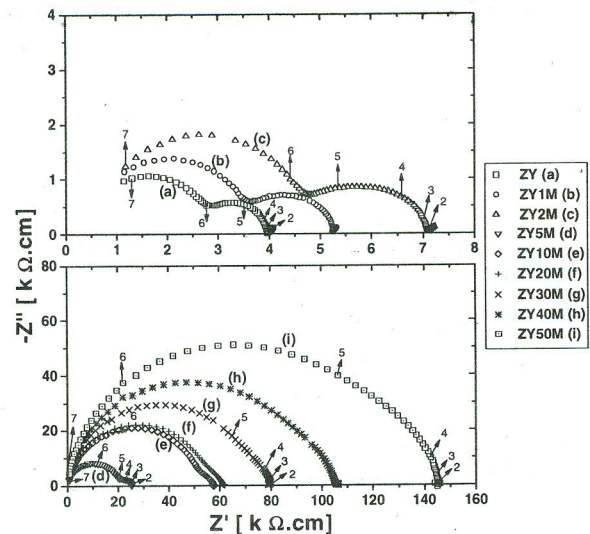


Figura 14: Diagramas de impedância de compostos  $\text{ZrO}_2:8 \text{ mol\%} + m \text{ mol\%}$  para  $m=0$  (a), 1 (b), 2 (c), 5 (d), 10 (e), 20 (f), 30 (g), 40 (h) e 50 (i); temperatura de medida:  $723 \text{ K}$

ca de varredura e espectroscopia de impedância entre  $200^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ . Os principais resultados mostram que na composição relativa de aproximadamente 10 mol% MgO o compósito passa por uma transição tanto no comportamento elétrico quanto no aspecto microestrutural. Na Fig. 14 são mostrados diagramas de impedância para várias composições [13].

### SUMÁRIO

São apresentados as principais linhas de atuação, a infra-estrutura de laboratórios e, de forma sucinta, alguns resultados experimentais em pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas eletro-eletrônicas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

### AGRADECIMENTOS

Aos bolsistas de capacitação técnica, iniciação científica,

mestrado e doutorado. À CNEN, FAPESP, CNPq e PRONEX.

## REFERÊNCIAS

- [1] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, "Ionic conductivity of fully stabilized  $ZrO_2:MgO$  and blocking effects", *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 51.
- [2] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, "Impedance spectroscopy of Mg-partially stabilized zirconia and cubic phase decomposition", *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 453.
- [3] E. N. S. Muccillo, Espectroscopia de impedância e atrito interno de eletrólitos sólidos de  $ZrO_2:MgO$ , Tese de Doutorado, IPEN/USP, 1993.
- [4] R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, N. H. Saito, "Thermal shock behavior of  $ZrO_2:MgO$  solid electrolytes", *Mat. Lett.* **34** (1998) 128.
- [5] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, "Algumas aplicações da técnica de medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância em cerâmicas à base de zircônia", 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 1994.
- [6] D. Z. de Florio, R. Muccillo, *Solid State Ionics* (1999) aceito.
- [7] E. N. S. Muccillo, D. M. Ávila, "Synthesis and characterization of submicron zirconia-12 mol% ceria ceramics", *Ceram. Int.* **25** (1999) 345.
- [8] E. N. S. Muccillo, D. M. Ávila, "Impurity effects on electrical conductivity of Ce-TZP by impedance spectroscopy", 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2-7 Aug., 1998, Angra dos Reis, RJ, Brazil.
- [9] I. C. Cosentino, R. Muccillo, "Properties of thoria-yttria solid electrolytes prepared by the citrate technique", *Mat. Lett.* **32** (1997) 295-300.
- [10] K. F. Portella, G. P. de Souza, C. M. Garcia, R. Muccillo, " $\beta$ - $PbF_2$ /ptfe electrochemical sensor for HF detection", *Sensors & Actuators B* (1999) submetido.
- [11] R. Muccillo, J. A. Cerri, E. R. Leite, E. Longo, J. A. varela, "Impedance spectroscopy of  $SnO_2:CoO$  during sintering", *Mat. Lett.* **30** (1997) 125-130.
- [12] F. C. Fonseca, R. Muccillo, "Properties of  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ -Ag superconductors prepared by the citrate technique", *Physica C* **267** (1996) 87-92.
- [13] F. C. Fonseca, R. Muccillo, "Impedance spectroscopy of  $ZrO_2:8$  mol%  $Y_2O_3$  +  $MgO$  Ceramic Composites", 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2-7 Aug., 1998, Angra dos Reis, RJ, Brazil.

*(Publicação financiada pela FAPESP)*