

Seleção de eletrodos para caracterização elétrica de Y-BaCeO_3 contendo ZnO como aditivo de sinterização

(Electrode selection for electrical characterization of Y-BaCeO_3 with ZnO as sintering aid)

C. M. Hosken and D. P. F. de Souza

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, S. Carlos, SP, Brasil

Resumo

Neste trabalho é abordada a escolha da pasta de eletrodo para realização da caracterização elétrica de amostras de BaCeO_3 dopado com ítrio e contendo ZnO como aditivo de sinterização. A sinterização ocorreu via fase líquida. Foi utilizada uma pasta de eletrodo de platina e outra de prata cujas temperaturas de cura são 1100 °C e 750 °C, respectivamente. A análise das interfaces amostra-eletrodo por microscopia eletrônica de varredura revelou que durante a cura da pasta de platina, devida a elevada temperatura, ocorreu exsudação de fase que permaneceu entre a superfície original da amostra e o eletrodo. Por consequência, durante a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância foi detectada polarização adicional na interface amostra-eletrodo comprometendo a veracidade dos valores de resistividade elétrica do material em análise o que não ocorreu com o uso do eletrodo de prata devida sua menor temperatura de cura.

Palavras-chave: eletrodo metálico, espectroscopia de impedância, sinterização via fase líquida.

Abstract

This work deals with the choice of electrodes for realizing the electrical characterization of Yttrium doped- BaCeO_3 sample which contains ZnO as sintering aid. The sintering occurred through liquid phase. It were used platinum and silver pastes which curing temperatures are 1100 °C and 750 °C, respectively. Scanning electron microscopy characterization of sample-electrode interfaces showed that during the curing of the platinum paste, due to the high temperature, occurred phase exudation which remained between the primary sample surface and electrode. Consequently, electrical characterization by impedance spectroscopy detected additional polarization at interface sample-electrode becoming non-veracious the electrical resistivity values of the material under analysis. No additional polarization was detected for silver electrodes due to the lowest curing temperature.

Keywords: metallic electrode, impedance spectroscopy, liquid phase sintering

INTRODUÇÃO

Materiais à base de cerato de bário com estrutura tipo perovskita têm sido intensamente estudados desde os anos 80 [1]. As características elétricas particulares destes materiais despertam o interesse para aplicação em diferentes dispositivos eletrônicos. O cerato de bário dopado com íons trivalentes pode apresentar condução por íons oxigênio e por íons H^+ dependendo da atmosfera de tratamento térmico ao qual é submetido [2-6]. Composições do tipo $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x/2}$, onde M são íons trivalentes tais como Y^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} e Nd^{3+} , em atmosfera oxidante apenas íons oxigênio participam do processo de condução, contudo em atmosfera contendo hidrogênio ou mesmo em presença de vapor de água, o material passa a apresentar condução protônica. A elevada condutividade mista apresentada por este material torna sua aplicação interessante e promissora como membrana de separação de gases, sensores ou eletrólitos em pilhas a combustível.

A espectroscopia de impedância (IS) é uma técnica poderosa para a caracterização das propriedades elétricas de cerâmicas, pois permite analisar separadamente a contribuição do grão e do contorno de grão para a condutividade total do material e, dependendo da faixa de frequência utilizada, permite também analisar a interface amostra-eletrodo. A separação das contribuições das diferentes regiões da microestrutura é possível devido aos diferentes tempos de relaxação para a condução no grão e contorno de grão [7]. A técnica IS consiste em obter a impedância da amostra sob a aplicação de uma tensão alternada com a frequência variando numa larga faixa, que para cerâmicas condutoras iônicas varia entre 1 Hz a 30 MHz [7]. A escolha do arranjo e do tipo dos eletrodos deve ser feita cuidadosamente caso a caso. O arranjo de apenas dois eletrodos é o mais utilizado na caracterização de cerâmicas, contudo obtenção de espectros de impedância com três eletrodos sendo o terceiro de referência, normalmente empregado em sistema eletroquímico aquoso, tem sido bastante utilizado

na caracterização de materiais cerâmicos [8]. A escolha do material para eletrodo geralmente é feita baseando-se na faixa de temperatura na qual se deseja realizar o ensaio e as opções são os metais nobres tais como prata, platina e ouro. O eletrodo de prata é citado por alguns autores no caso de medidas elétricas realizadas a baixas temperaturas (< 500 °C) [9], no entanto outros autores usaram eletrodo de platina nestas condições [10-11]. Quando as medidas elétricas exigem altas temperaturas (~ 800 °C) como no caso de YSZ, apenas o eletrodo de platina é usado [12-13].

Várias formas de deposição dos eletrodos são possíveis, tais como deposição a vácuo e o uso de pastas que podem ser aplicadas com pincel ou serigrafia. No caso de deposição a vácuo é utilizado o metal puro e o eletrodo fica pronto imediatamente após a deposição. No caso das pastas é necessário tratamento térmico após sua aplicação para promover a aderência com a amostra e a temperatura de cura depende da formulação específica da pasta. Para o caso específico de eletrodos à base de platina três tipos de pastas são disponíveis no mercado internacional. Estas são classificadas como *Sistemas de ligação reativa*, *Sistemas sem e com frita*. O primeiro tipo é um composto metálico que forma uma ligação química com a superfície da amostra durante a etapa de queima, geralmente entre 1100–1300 °C. O segundo tipo contém metal puro e não contém aditivo para promover a adesão, a temperatura de queima geralmente é em torno de 1100 °C enquanto que, o terceiro tipo contém frita que promove a adesão com a cerâmica necessitando apenas de um pico de temperatura entre 850 e 950 °C. Pastas de prata também são disponíveis na forma com e sem frita e a adesão ocorre entre 700 e 850 °C dependendo da formulação específica. Na literatura, de forma geral, a escolha do tipo eletrodo é baseada nas características catalíticas do eletrodo e da faixa de temperatura que se deseja analisar a amostra. Contudo, tão importante quanto a faixa de temperatura pretendida para a análise é a temperatura de queima dos eletrodos que deve ser compatível com as características da amostra.

Neste trabalho, usando como exemplo o Y-BaCeO₃ contendo ZnO como aditivo de sinterização, é abordada a escolha da pasta de eletrodo para ser utilizada em amostras sinterizadas via fase líquida a qual sofre exsudação durante tratamento térmico posterior em temperatura elevada.

MATERIAIS E MÉTODOS

A composição investigada neste trabalho foi preparada pelo processo citrato utilizando as matérias primas Ba(NO₃)₂ 99+%, Y(NO₃)₃ 4H₂O 99,99% e Ce(NO₃)₃ 6H₂O 99% Aldrich. O precursor foi calcinado a 700 °C por 2 h com fluxo de oxigênio. Foi adicionado 0,04% em mol de ZnO (99% Aldrich) ao pó Ba_{0,9}Ce_{0,9}Y_{0,2}O₃ calcinado, denominado BCY+ZnO. Esta mistura foi moída por 6 h em moinho vibratório juntamente com álcool isopropílico e Triton X-100 como dispersante. A mistura foi seca e calcinada a 700 °C por 2 h e novamente moída por mais 6 h contendo 1% em peso de PVB (B-98). O pó foi prensado isostaticamente a 200

MPa na forma de pastilhas que foram sinterizadas a 1325 °C com 10 h de patamar. A densidade das amostras sinterizadas foi medida de acordo com o princípio de Arquimedes.

A condutividade elétrica das amostras foi medida por espectroscopia de impedância (HP 4192A LF) no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz e entre 80 e 250 °C. As faces das pastilhas foram lixadas até grana 1200 e em uma pastilha foi depositado eletrodo de platina (Demetron 308A) e em outra, eletrodo de prata (Degussa ES29). A amostra com eletrodo de Pt foi queimada a 1100 °C por 30 min ao ar e as amostras pintadas com tinta de prata (Degussa ES29) foram queimadas a 750 °C por 12 min ao ar. Após a medida de condutividade elétrica as amostras foram cortadas diametralmente, embutidas em resina polimérica, lixadas com abrasivos de grana entre 240 e 600 e polidas com alumina com granulometria de 1 e 0,3µm. Após o polimento as amostras foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos utilizados para a queima dos eletrodos. As superfícies foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura MEV (Philips, XL 30 FEG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalho anterior [14] foi mostrado que ZnO atua com auxiliador de sinterização de cerato de bário dopado com ítrio viabilizando atingir 98% de densificação durante sinterização a 1325 °C com 10 h de patamar. Amostras sem a adição de ZnO exigem sinterização a 1600 °C. O mecanismo de atuação do ZnO foi atribuído à sua participação no eutético do binário BaO-CeO₂ que ocorre a 1440 °C [15]. Uma característica particular da fase líquida formada durante a sinterização é que, durante tratamentos térmicos posteriores à sinterização, ocorre exsudação desta fase para a superfície da amostra. No presente trabalho é abordado os problemas que este comportamento acarreta na caracterização elétrica.

Amostras sinterizadas 1325°C/10 h atingiram densidade de 98% em relação à densidade teórica. Análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de superfícies polidas e atacadas termicamente de amostras sinterizadas em várias temperaturas mostraram que, na presença de ZnO, a sinterização ocorre via fase líquida. As imagens de MEV mostraram também que ocorre exsudação de fase líquida para a superfície polida da amostra durante o ataque térmico. O mapeamento atômico das superfícies analisadas por MEV revelaram que a composição da fase líquida varia com a temperatura de sinterização [14].

Os espectros de impedância de amostra sinterizada e com eletrodos de platina, aplicados como descrito no procedimento experimental, foram bastante peculiares como mostra a Fig. 1. A peculiaridade ocorreu na faixa de frequência típica da resposta do contorno de grão com a presença nítida de mais de um semicírculo. O espectro de impedância foi analisado utilizando programa computacional específico e dois semicírculos foram ajustados na região do contorno de grão. Como esta região do espectro está na faixa de frequência próxima à região de resposta do eletrodo, o procedimento adequado para interpretação do

espectro de impedância é variar o material do eletrodo. Este procedimento se justifica desde que variando apenas a natureza do contato dos eletrodos as características elétricas da interface amostra-eletrodo serão alteradas. Porém, a condutividade total do eletrólito, como também a do grão e contorno de grão, deve ser independente do eletrodo visto que são características intrínsecas da amostra. Portanto, com o objetivo de identificar se os semicírculos observados na região de contorno de grão quando eletrodos de platina foram utilizados, eletrodos de prata (Degussa ES29) foram aplicados nas faces de pastilha idêntica àquela analisada com eletrodo de platina e queimados a 750 °C por 12 min. A Fig. 2 compara os espectros de impedância obtidos com eletrodo de Pt e de Ag onde é observado apenas um semicírculo na região de contorno de grão quando foi utilizado o eletrodo de prata. Os espectros apresentados estão normalizados quanto ao fator geométrico das amostras. Portanto, o espectro obtido com eletrodo de Pt realmente contém uma resposta adicional à resposta da amostra, provavelmente devida à polarização na região amostra-eletrodo exigindo então uma análise microscópica desta interface.

A Fig. 3 compara as imagens das interfaces amostra-

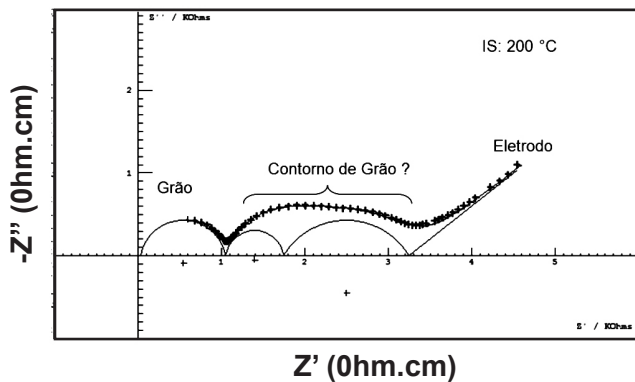


Figura 1: Espectro de impedância, obtido com eletrodo de platina, de BaCeO₃ dopado com Y₂O₃ e contendo ZnO como aditivo de sinterização. Condição de sinterização: 1325°C/10h.

[Figure 1: Impedance plot obtained with platinum electrodes, of Y₂O₃ doped- BaCeO₃ and containing ZnO as sintering aid. Sintering condition: 1325°C/10h.]

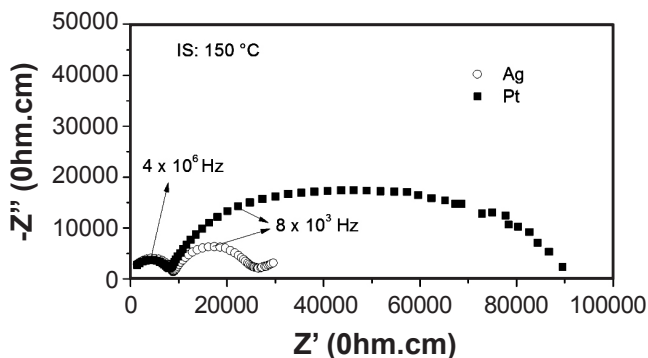


Figura 2: Comparação entre os espectros de impedância da amostra da Fig. 1 obtidos com eletrodo de platina e prata.

[Figure 2: Comparison between impedance plots of sample shown in Fig. 1 obtained with platinum and silver electrodes.]

eletrodo Pt e amostra-eletrodo Ag obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Para obtenção destas imagens, as amostras foram polidas e atacadas termicamente nas respectivas temperaturas de queima dos eletrodos, isto é, com Pt a 1100°C por 30 min e com Ag a 750°C por 12 min. A imagem da interface amostra-eletrodo de platina, Fig. 3A, mostra uma segunda fase na interface estudada, enquanto que a interface amostra-eletrodo de prata não contém esta fase. O terceiro semicírculo observado no ajuste feito pelo programa computacional, mostrado na Fig. 1, pode ser associado à fase adicional presente na interface amostra-eletrodo Pt.

A origem da fase presente na interface amostra-Pt, em princípio, pode estar associada ao tipo de eletrodo e também à temperatura de queima dos eletrodos. Em relação ao tipo de eletrodo entende-se como sendo o metal e também a composição da pasta que pode conter ou não frita. A pasta

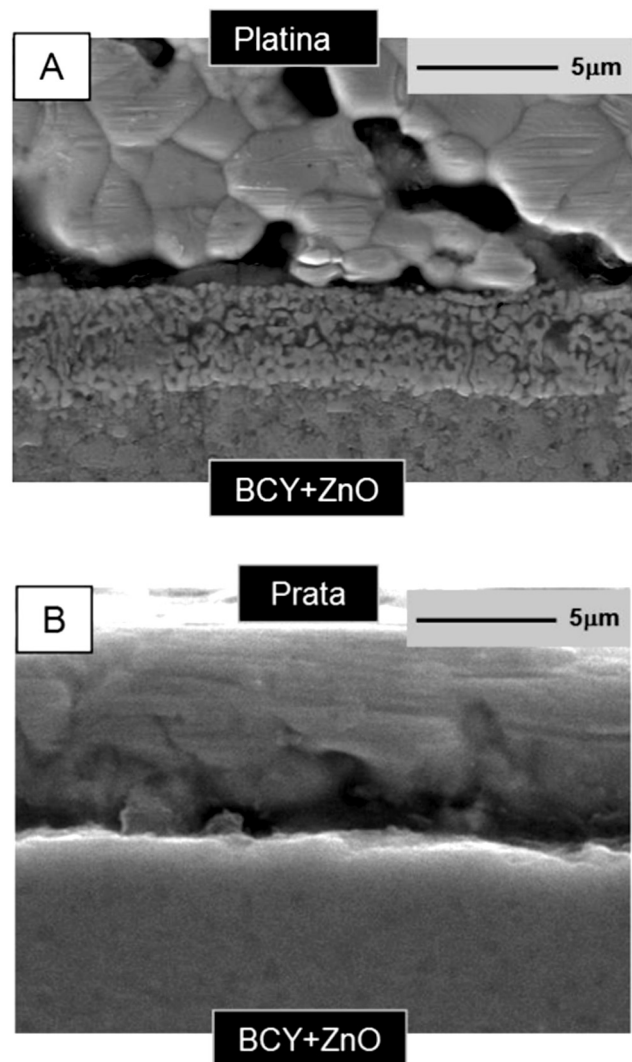


Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das interfaces: (A) eletrodo Pt amostra queimado a 1100 °C por 30 min; (B) eletrodo Ag-amostra queimado a 750 °C por 12 min. [Figure 3: Scanning electron microscopy micrographs of interfaces: (A) Pt electrode-sample cured at 1100 °C - 30 min; (B) Ag electrode-sample cured at 750 °C - 12 min.]

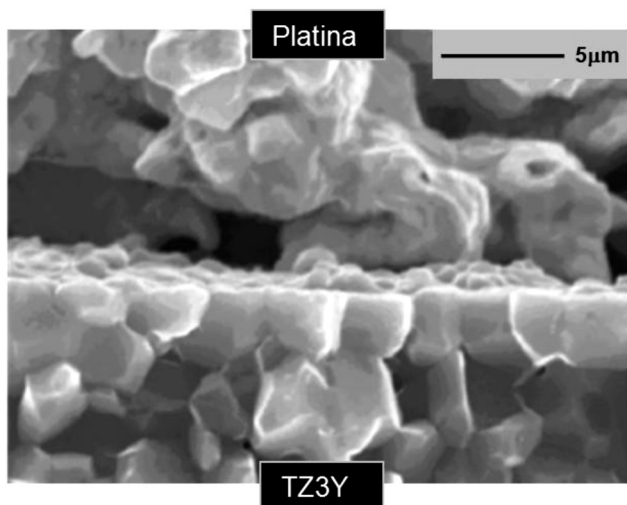


Figura 4: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da interfaces 3YTZ-eletrodo de platina. Condição de queima do eletrodo: 1100 °C por 30 min

[Figure 4: Scanning electron microscopy micrograph of interface YTZ-Pt electrode. Condition of electrode curing: 1100 °C – 30 min.]

de Pt utilizada neste trabalho foi do *sistema sem frita* o que descarta a possibilidade de associação da camada de segunda fase formada na interface amostra-eletrodo com possível fase líquida oriunda da pasta de platina. Portanto, a peculiar interface só pode estar associada com a elevada temperatura necessária para promover a adesão do eletrodo na superfície da amostra. Como já mencionado anteriormente, quando amostras do material em análise é submetida à alta temperatura ocorre exsudação de fase líquida. No caso da superfície conter a pasta de platina, durante o tratamento térmico para promover a adesão do eletrodo também ocorreu exsudação sendo que a fase exsudada permaneceu entre o eletrodo e a superfície original da amostra. No caso do eletrodo de prata, cuja temperatura de cura é mais baixa não ocorreu exsudação e, portanto, a resposta do contorno de grão apresentou um semicírculo bem definido. Para confirmar que a camada na interface amostra-eletrodo Pt da Fig. 3A não está associada com a pasta de platina utilizada, na Fig. 4 é mostrada uma micrografia da interface zircônia 3YSZ (Tosoh) e o mesmo eletrodo de platina obtido nas mesmas condições que na amostra da Fig. 3A. Na Fig. 4 é a interface não contém fase adicional. Portanto, a escolha de eletrodos para a caracterização elétrica de materiais que apresentam exsudação de fase quando submetidos à temperatura elevada exige análise prévia para determinar a mínima temperatura em que ocorre a exsudação. No presente trabalho a pasta de prata escolhida foi aquela cuja temperatura de cura está abaixo da temperatura onde inicia a exsudação. Em casos extremos, quando a exsudação ocorre em temperatura abaixo das temperaturas de cura das pastas disponíveis, outros métodos de aplicação de eletrodos que

dispensam tratamentos térmicos devem ser escolhidos.

CONCLUSÕES

O ZnO promove sinterização via fase líquida do cerato de bário dopado com ítrio viabilizando atingir 98% de densificação em temperatura tão baixa quanto 1325 °C. Contudo, a fase líquida resultante possui características particulares que, quando a amostra é submetida em temperaturas superiores a 900 °C, sofre exsudação. Este comportamento inviabiliza a aplicação de eletrodos na forma de pastas cuja temperatura de cura seja superior àquela em que inicia a exsudação, visto que polarização adicional irá ocorrer na interface amostra-eletrodo comprometendo a veracidade dos resultados de caracterização elétrica.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem às agências de fomento CAPES e CNPq pela bolsa de estudo e apoio financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* **3/4** (1981) 359.
- [2] J. W. Phair, S. P. S. Badwal, *Ionics* **12** (2006) 103.
- [3] J. W. Fergus, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1529.
- [4] J. Li, J. L. Luo, K. T. Chuang, A. R. Sanger, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 3701.
- [5] K. D. Kreuer, *Ann. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 333.
- [6] J. Guan, S. E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Solid State Ionics* **100** (1997) 45.
- [7] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons, New York, EUA (1987) 14.
- [8] G. Hsieh, S. J. Ford, T. O. Mason, L. R. Pederson, *Solid State Ionics* **91** (1996) 191.
- [9] H. Wang, R. Peng, X. Wu, J. Hu, C. Xia, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 2623.
- [10] P. Babilo, S. M. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** [9] (2005) 2362.
- [11] C. Zhang, N. Xu, X. Li, N. Chen *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 2739
- [12] N. Kim, B.-H. Kim, D. Lee, *J. Power Sources* **90** (2000) 139.
- [13] S. Zha, C. Xia, G. Meng, *J. Power Sources* **115** (2003) 44.
- [14] C. M. Hosken, *Influência do processamento cerâmico no desenvolvimento microestrutural e nas propriedades elétricas do condutor protônico BaCeO₃ dopado com ítrio*, Tese Dr. Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, SP (2011) 120p..
- [15] J. P. Guha, D. Kolar, *J. Mater. Sci.* **6**, 9 (1972) 1174. (Rec. 27/07/2011, Ac. 13/01/2012)