

CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ PREPARADA PELA TÉCNICA DE COMPLEXAÇÃO DE CÁTIOS

S. L. Reis, R. L. Grosso, E. N. S. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000,
SP, Brasil; e-mail: shirley.reis@usp.br

RESUMO

O galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio apresenta estrutura perovskita e alta condutividade para íons oxigênio. Outras características desta cerâmica são o extenso domínio eletrolítico e a baixa condutividade eletrônica. Essas propriedades o tornam potencial candidato para uso como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido que opera em temperaturas intermediárias (~500-700 °C). Neste trabalho, a composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ foi sintetizada pela técnica de complexação de cátions visando obter boa homogeneidade química e estrutural. Resultados de difração de raios X indicam a obtenção de fase única, dentro das limitações da técnica, em amostras sinterizadas a 1350 °C por 4 h e densidade relativa superior a 92%.

Palavras-chave: galato de lantânio, síntese química, difração de raios X.

INTRODUÇÃO

Estudos intensos têm sido realizados nos últimos anos por pesquisadores para identificar novos eletrólitos sólidos visando reduzir a temperatura de operação de células a combustível de óxido sólido (SOFC) de 900-1000 °C para 500-700 °C (1,2).

O eletrólito sólido mais desenvolvido para ser utilizado numa célula a combustível de óxido sólido é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), com estrutura fluorita. Altas temperaturas de operação podem causar sérios problemas para materiais utilizados como selantes, reações de interface entre materiais etc., resultando em problemas de custo e limitação da aplicação (3).

A perovskita galato de lantânio com substituições parciais de estrôncio e magnésio (LSGM), exibe maior condutividade iônica que a YSZ em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio. Essa superior propriedade elétrica e estabilidade fazem do LSGM um promissor candidato para eletrólitos sólidos de SOFC em temperaturas intermediárias ^(4,5).

O principal problema relacionado com o LSGM é a formação de fases secundárias ⁽⁶⁾, principalmente $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ e SrLaGaO_4 . Estas fases secundárias reduzem a condutividade elétrica da cerâmica ⁽⁷⁾, o que influencia no desempenho da célula a combustível.

O método de reação em estado sólido envolve altas temperaturas de sinterização, mas, em geral, não elimina completamente as fases secundárias, e pode levar a uma composição não homogênea devido a volatilização do gálio ⁽⁸⁾. O LSGM é geralmente preparado por reação em estado sólido ^(4-9,10), embora este processo necessite de muito tempo e energia para calcinação e sinterização. Assim, diversos métodos alternativos têm sido propostos para a preparação do LSGM como, por exemplo, coprecipitação ⁽¹¹⁾, processo sol-gel ⁽¹²⁾, método de combustão ⁽¹³⁾, método Pechini ⁽¹⁴⁾, entre outros.

Este trabalho tem como objetivo principal obter a composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ pelo método da complexação de cátions utilizando o ácido cítrico como agente complexante visando obter boa homogeneidade química e estrutural.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obter a composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ (designado simplesmente como LSGM) pelo método de complexação de cátions, inicialmente foram preparadas soluções aquosas dos nitratos de lantânio, gálio, magnésio e estrôncio com concentração de 1 mol/L.

Quantidades estequiométricas das soluções foram mantidas sob aquecimento e agitação em placa aquecedora durante 10 min. Em seguida, foi adicionado o agente complexante, ácido cítrico anidro (P.A.), mantendo-se a solução sob constante aquecimento (70 °C) e agitação. Após a homogeneização da solução, ocorreu o início da evaporação de água e a saída de vapores de NO_x .

Posteriormente, com o aumento da viscosidade da solução, houve a formação do gel polimérico. A partir da eliminação total de NO_x , foi interrompida a agitação devido ao aumento da viscosidade resultando na formação de uma resina.

As resinas obtidas foram pré-calcinadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ /1 h, (forno EDG 1800) com taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento natural (o forno foi desligado após o término do patamar a $250\text{ }^\circ\text{C}$).

Após o resfriamento o material foi desaglomerado, e aquecido até $400\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e, em seguida, até $800\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ com taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Terminado o tempo de patamar, o forno foi resfriado naturalmente.

A figura 1 mostra o fluxograma da sequência experimental utilizada para a síntese do LSGM pelo método de complexação de cátions.



Figura 1: Fluxograma da sequência experimental do método de complexação de cátions.

Foram feitas medidas de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) dos pós obtidos para identificação das fases cristalinas. Medidas de dilatométrica (Anter, Unitherm 1161) e análise térmica (Netzch, STA409E) foram realizadas para estudo do comportamento térmico.

Foram preparadas amostras cilíndricas obtidas por compactação uniaxial, seguido de compactação isostática a frio a 100 MPa. Os compactos foram, em seguida, sinterizados em diversas temperaturas e tempos de patamar.

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas por meio de medidas de densidade aparente, difração de raios X e observação da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra as curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial.

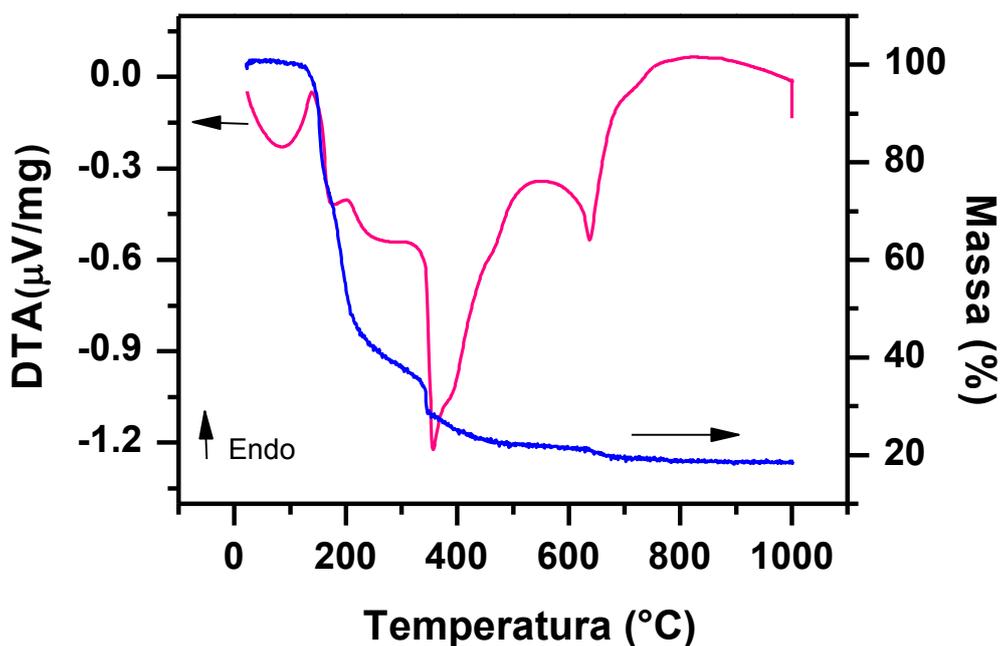


Figura 2: Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do material após pré-calcinação.

São observados três estágios de perda de massa, que estão associados com eventos térmicos. Dentre os diversos eventos térmicos os mais importantes são: um pico endotérmico por volta de 140 °C correspondente à desidratação. Outro pico endotérmico em aproximadamente 200 °C e um pico exotérmico na região de 355 °C correspondentes à decomposição do ácido cítrico livre e ao início da decomposição de orgânicos, respectivamente. Por fim, o pico exotérmico em aproximadamente 635 °C corresponde à combustão dos produtos de decomposição.

A figura 3 mostra difratogramas de raios X obtidos a partir da resina formada, após pré-calcinação (250 °C/1 h) e calcinação (800 °C/1 h).

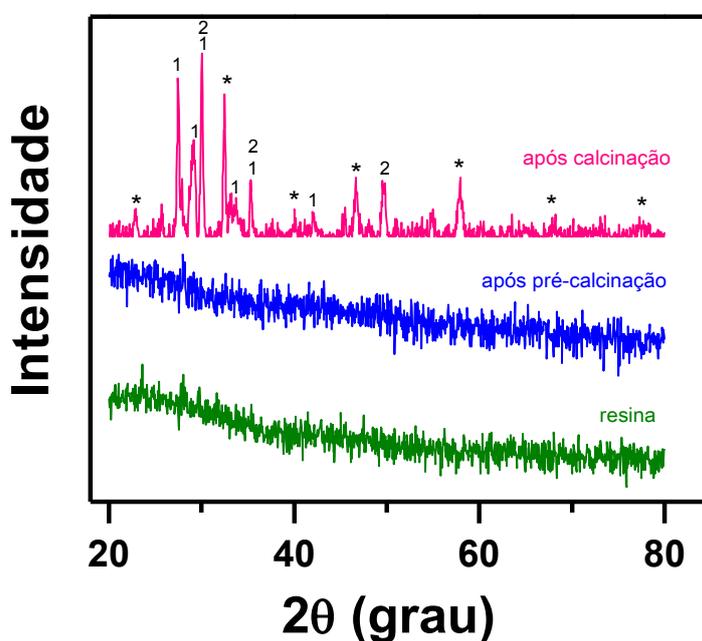


Figura 3: Difratogramas de raios X do material obtido pelo método de complexação de cátions, após a obtenção resina (verde), pré-calcinação (azul) e calcinação (vermelha). 1- $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$, 2- SrO e (*) LSGM.

Observa-se que a resina e o material pré-calcinado (250 °C/1 h) são amorfos e que após calcinação (800 °C/1 h) são detectados picos referentes à fase ortorrômbica do LSGM e às fases secundárias: $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$ e SrO .

Observações no microscópio eletrônico de varredura foram realizadas para o material após pré-calcinação e calcinação, como mostrado na figura 4.

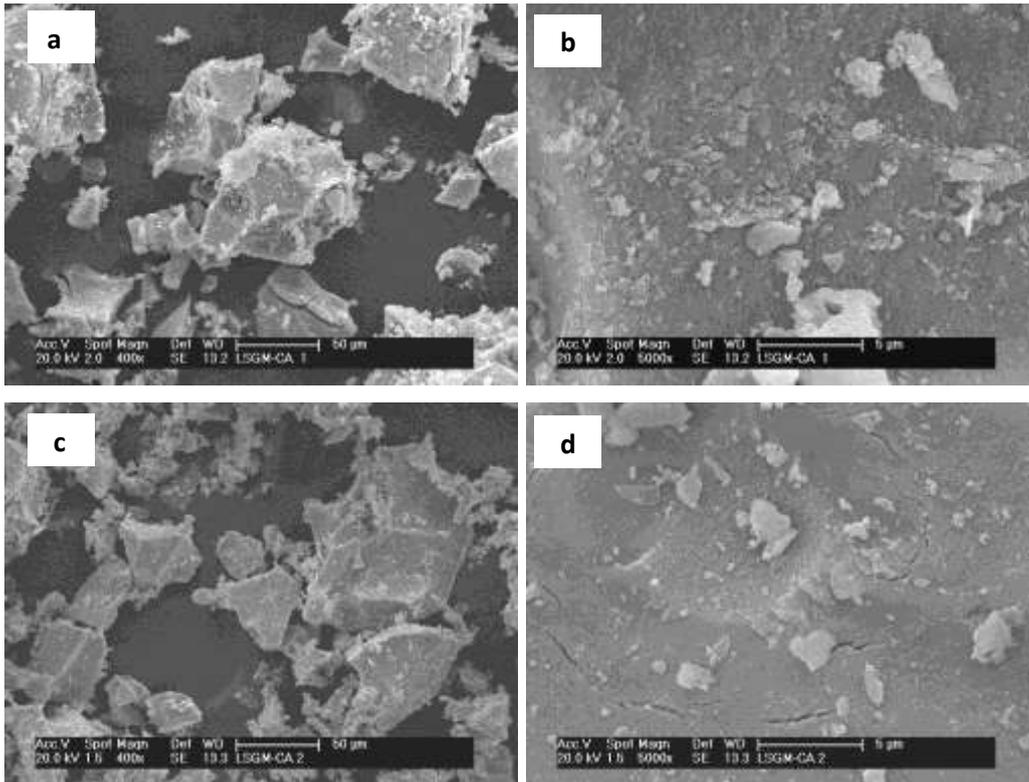


Figura 4: Micrografias obtidas dos pós de LSGM em diferentes aumentos: (a, b) após pré-calcinação, (c, d) após calcinação.

As micrografias evidenciam que os pós são constituídos por aglomerados e apresentam morfologia e porosidade semelhantes.

A figura 5 mostra a retração linear de compactos a verde de LSGM por meio da dilatometria.

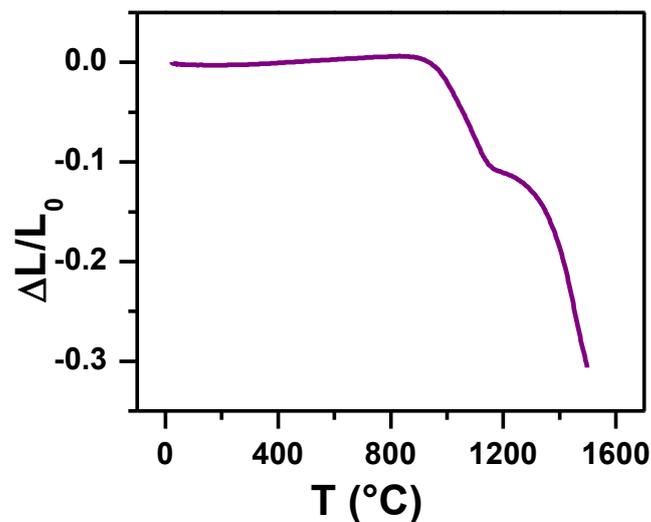


Figura 5: Curva de retração linear do compacto preparado com o pó de LSGM obtido pela técnica de complexação de cátions.

A retração total obtida para o compacto até 1500 °C foi de 31%. A retração ocorre em duas etapas com temperatura inicial de retração de aproximadamente 950 °C. Na temperatura de 1155 °C ocorre uma mudança na inclinação da curva. Este fenômeno provavelmente está associado com a formação de aglomerados, confirmados por microscopia eletrônica de varredura, figuras 4c e 4d.

A figura 6 mostra os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas variando-se a temperatura de sinterização com tempo de patamar fixo de 4 h.

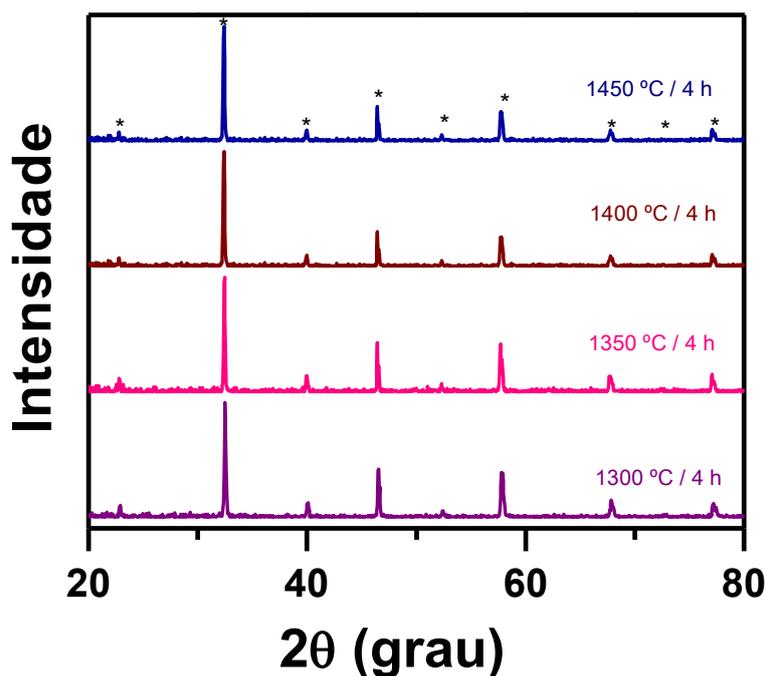


Figura 6: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas variando a temperatura e com tempo de patamar fixo de 4 h. (*) LSGM.

Para as amostras preparadas por este método, foi possível obter, aparentemente, a fase do LSGM sem fases secundárias a partir da temperatura de sinterização de 1350 °C. Dessa forma, a partir desses resultados, para a verificação da estabilidade de fase do LSGM foram realizadas algumas sinterizações variando-se o tempo de patamar e mantendo a temperatura fixa a 1400 °C.

A figura 7 mostra os difratogramas de raios X variando-se o tempo de patamar na temperatura de 1400 °C.

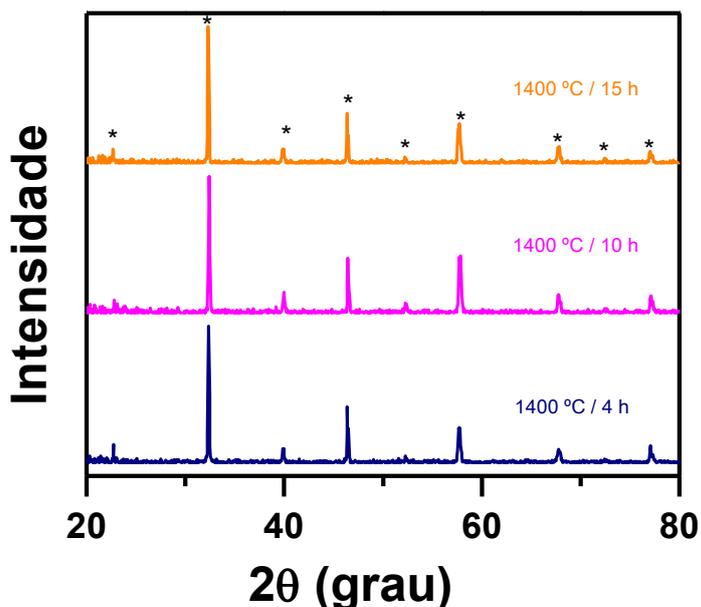


Figura 7: Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas variando-se o tempo de patamar com temperatura fixa de 1400 °C. (*) LSGM.

O aumento do tempo de patamar na temperatura de 1400 °C não ocorreu a formação de fases secundárias, dentro da incerteza da técnica utilizada nesse trabalho. Polini e colaboradores ⁽¹⁵⁾ utilizando o mesmo método químico, também não detectaram picos de fases secundárias por difração de raios X, porém com a observação em microscópio eletrônico de varredura confirmaram a presença de MgO livre. Portanto, técnicas complementares devem ser utilizadas para confirmar a fase única no galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio obtido por este método químico. A Tabela I mostra os resultados de densidade obtidos.

Tabela I - Densidade relativa (DR) das amostras sinterizadas nas diferentes condições em estudo.

Condições	DR (%)	Condições	DR (%)
1350 °C/4 h	92 ± 1	1400 °C/4 h	97 ± 1
1400 °C/4 h	97 ± 1	1400 °C/10 h	95 ± 1
1450 °C/4 h	97 ± 1	1400 °C/15 h	96 ± 1
1500 °C/4 h	98 ± 1		

As amostras obtidas pelo método de complexação de cátions apresentam densidades relativas superiores a 92%. Quando sinterizadas a temperaturas superiores a 1400 °C com tempo de patamar fixo de 4 h apresentaram densidades similares (97% ± 1). Nenhuma variação significativa na densidade do material ocorreu com o aumento do tempo de patamar na temperatura fixa de 1400 °C.

A figura 8 mostra micrografias obtidas para as amostras sinterizadas com tempo de patamar fixo de 4 h variando-se a temperatura de sinterização.

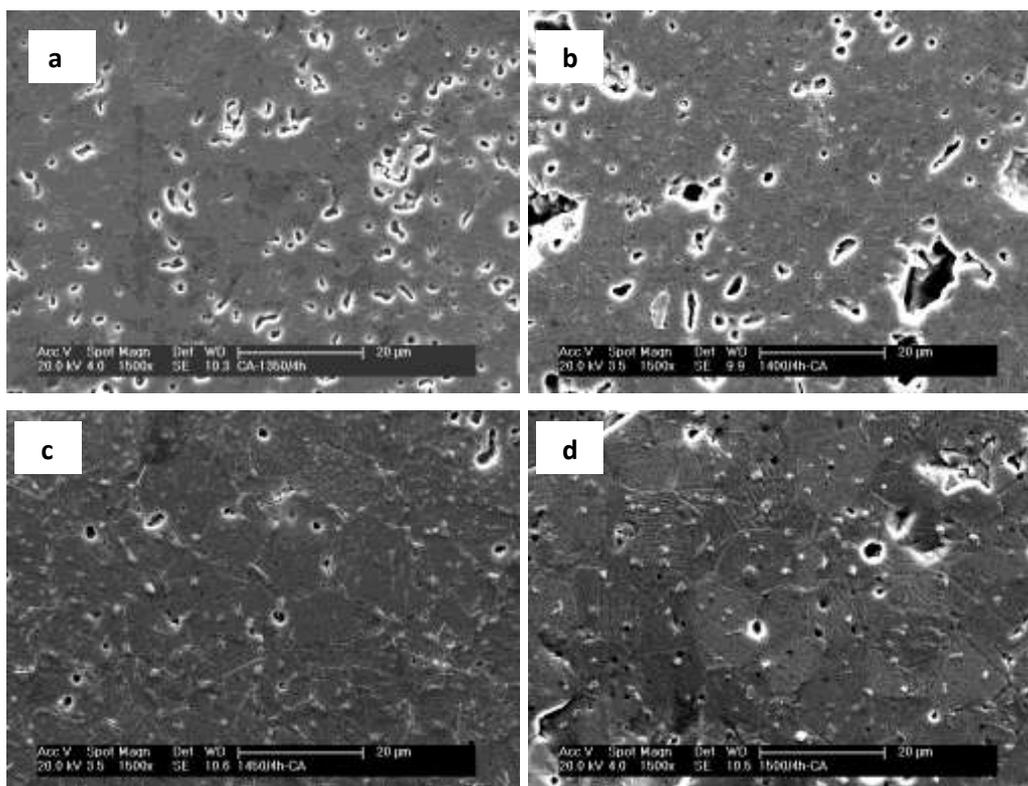


Figura 8: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras sinterizadas com tempo fixo de 4 h variando-se a temperatura de patamar. a) 1350, b) 1400, c) 1450, e d) 1500 °C.

As amostras sinterizadas a entre 1350 e 1500 °C durante 4 h apresentaram grãos micrométricos e homogeneidade com relação ao tamanho dos grãos e morfologia. O aumento da temperatura promoveu o crescimento dos grãos e a diminuição gradual da porosidade aberta enquanto a pequena fração de porosidade fechada permaneceu.

A figura 9 mostra as micrografias obtidas para as amostras sinterizadas com temperatura fixa de 1400 °C variando-se o tempo de patamar.

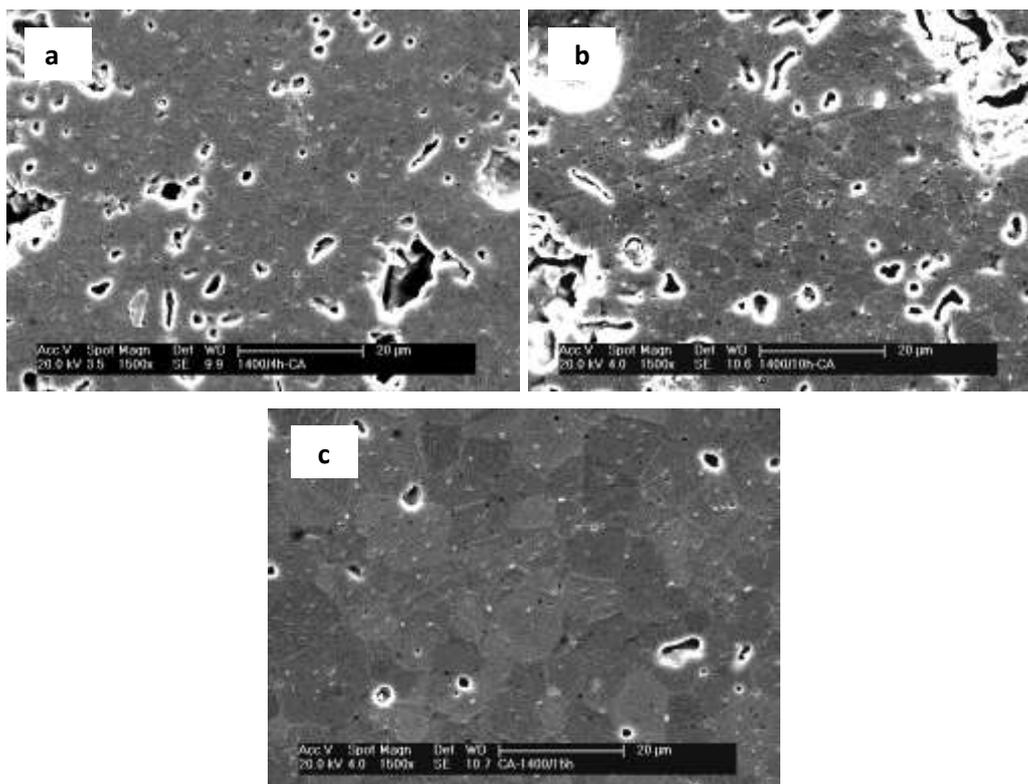


Figura 9: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras sinterizadas a 1400 °C variando-se o tempo de patamar. a) 4, b) 10, e c) 15 h.

As amostras sinterizadas na temperatura de 1400 °C, variando-se o tempo de patamar, apresentam características semelhantes às amostras sinterizadas com tempo de patamar fixo de 4 h, variando-se a temperatura de sinterização, ou seja, o aumento do tempo de sinterização favorece o crescimento dos grãos e eliminação da porosidade.

CONCLUSÕES

O método de complexação de cátions mostrou ser bastante efetivo para a obtenção do galato de lantânio com substituições parciais de estrôncio e magnésio.

Os eventos térmicos detectados são característicos do método de síntese.

Após a calcinação da resina ocorreu a formação de aglomerados e foram detectadas a fase ortorrômbica do LSGM e as fases secundárias: $Sr_3La_4O_9$ e SrO .

Pelo método de complexação de cátions, foi possível obter a fase ortorrômbica do LSGM livre de fases secundárias a partir da temperatura de 1350 °C, dentro das limitações da técnica empregada, e densidade relativa superior a 92%. Os resultados obtidos mostram que esta técnica de síntese é adequada para obtenção do LSGM com homogeneidade química e estrutural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ralph, J. M.; Schoeler, A. C.; Krumpelt, M.; Materials for lower temperature solid oxide fuel cells, **J. Mater. Sci.**, v.36, p.1161-1172, 2001.
- [2] Pathak, S.; Steinmetz, D.; Kuebler, J.; Payzant, E. A.; Orlovskaya, N.; Mechanical behavior of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$, **Ceram. Int.**, v.35, p.1235-1241, 2009.
- [3] Brandon, N. P.; Skinner, S.; Steele, B.C.H.; Recent advances in materials for fuel cell, **Annu. Rev. Mater. Res.**, v.33, p.183-213, 2003.
- [4] Ishihara, T.; Honda, M.; Takita Y.; Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, p.3801 – 3803, 1994.
- [5] Feng, M.; Goodenough, J. B.; A superior oxide-ion electrolyte. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v.31, p. 663-672, 1994.
- [6] Djurado, E.; Labeu, M.; Second phases in doped lanthanum gallate perovskites, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.18, p.1397- 1404, 1998.
- [7] Lu, X. C.; Zhu, J. H.; Effect of Sr and Mg doping on the property and performance of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, **J. Electrochem. Soc.**, v.155, p.B494-B503, 2008.
- [8] Khanlou, A. A.; Tietz, F.; Stöver, D.; Material properties of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,9+x}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ as a function of Ga content, **Solid State Ionics**, v. 135, p.543-547, 2000.
- [9] Huang, P.; Petric A.; Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium, **J. Electrochem. Soc.**, v.143 p.1644–1648,1996.
- [10] Chen, T. Y.; Fung, K. Z.; Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO_3 and LaAlO_3 , **J. Power Sources**, v.132, p.1–10, 2004.
- [11] Cho, P-S.; Park, S-Y.; Cho, Y. Ho.; Kim, S-J, Kang, Y. C., Preparation of LSGM powders for low temperature sintering; **Solid State Ionics**, v. 180, p. 788-791, 2009.
- [12] Huang, K.; Feng, M.; Goodenough, J. B.; Wet chemical synthesis of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 , a perovskite-type oxide-ion conductor, **J. Am. Chem. Soc.**, v.79, p.1100–1104, 1996.
- [13] Stevenson, J. W.; Armstrong, T. R.; McCreedy, D. E.; Pederson, L. R.; Weber, W. J; Processing and electrical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate, **J. Electrochem. Soc.**, v.144, p.3613–3620, 1997.
- [14] Tas, A. C.; Majewski, P.J.; Aldinger, F.; Chemical preparation of pure and strontium- and/ or magnesium-doped lanthanum gallate powder, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, p. 2954-2960, 2000.

[15] Polini, R.; Pamio, A.; Traversa, E.; Effect of synthetic route on sintering behavior, phase purity and conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ perovskites, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, p. 1365-1370, 2004.

CARACTERIZATION OF THE PEROVSKITE La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} PREPARED BY CATION COMPLEXATION

ABSTRACT

Strontium and magnesium doped lanthanum gallate exhibits perovskite-type structure and high ionic conductivity. Other features of this ceramic material are large electrolytic regime and negligible electronic conductivity. These characteristics are responsible for the potential use of this solid electrolyte in solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures (~500-700 °C). In this work, the composition La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} was prepared by the cation complexation technique aiming to obtain powder and sintered specimens with good chemical and structural homogeneities. X-ray diffraction results evidence that single phase was obtained, within the limitations of the technique, in samples sintered at 1350 °C/4 h, with relative density above 92%.

Key-words: lanthanum gallate, chemical synthesis, X-ray diffraction.