

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA PEROVSQUITA $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ PREPARADA PELA TÉCNICA DE COMPLEXAÇÃO DE CÁTIONS

S. L. Reis, 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 elevada condutividade iônica quando comparado com os condutores de íons oxigênio convencionais, como a zircônia estabilizada com ítria. Esta propriedade é de grande interesse tecnológico para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido operando em temperaturas intermediárias (500-700°C). Neste trabalho, a condutividade elétrica da composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ preparada pela técnica de complexação de cátions foi investigada em detalhes. Para fins comparativos foi também preparada a mesma composição pelo método convencional de reação em estado sólido. A condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas a 1450 °C/4 h preparadas pelo método de reação em estado sólido, calcinadas a 1000 °C e 1350 °C, e pela técnica de complexação de cátions são similares e inferiores à das amostras calcinadas a 1250 °C. A condutividade total das amostras calcinadas a 1250 °C é de $20 \times 10^{-5} \text{ S. cm}^{-1}$ a 360 °C.

Palavras-chaves: galato de lantânio, complexação de cátions, mistura de óxidos, condutividade elétrica.

INTRODUÇÃO

O galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio (LSGM) é considerado um dos materiais mais promissores para uso como eletrólito sólido em células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) em temperaturas intermediárias, devido à sua comparativamente alta condutividade iônica, insignificante condutividade eletrônica e boa estabilidade química em ampla faixa de pressão parcial de oxigênio^(1, 2).

Independente do método de síntese o LSGM raramente é obtido com fase única. As fases secundárias geralmente detectadas são LaSrGaO_4 , $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ e $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$ ⁽³⁾.

Para a obtenção do LSGM com alta densidade diversas rotas têm sido utilizadas. O método mais empregado é o de mistura de pós na forma de óxidos seguida de reações em altas temperaturas ⁽¹⁻⁴⁾. Muitos pesquisadores têm utilizado métodos de solução como sol-gel ⁽⁵⁾, coprecipitação ^(6, 7), síntese hidrotermal ⁽⁸⁾, método Pechini ⁽⁹⁾ e complexação de cátions ⁽¹⁰⁾ entre outros.

Neste trabalho, a condutividade elétrica da composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ preparada pela técnica de complexação de cátions foi investigada visando obter alta densificação, além de identificar os efeitos das fases secundárias nesta propriedade. Para fins comparativos foi também preparada a mesma composição pelo método convencional de reação em estado sólido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obter a composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ pelo método de complexação de cátions, inicialmente foram preparadas soluções aquosas dos nitratos de lantânio (99,99%), gálio (99,99%), magnésio (P.A.) e estrôncio (P.A.) 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 constantes 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 °C /1 h, (forno EDG 1800) com taxa de aquecimento de 2 °C/min e resfriamento natural (o forno foi desligado após o término do patamar).

Após o resfriamento o material foi desaglomerado, e aquecido até 400 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min e, em seguida, até 800 °C/1 h com taxa de aquecimento de 1°C/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.

Para obter o LSGM por mistura de óxidos, os pós foram preparados a partir dos óxidos de La_2O_3 (99,9%), Ga_2O_3 (99,99%), MgO (P. A.) e SrCO_3 (P.A.). O La_2O_3 foi tratado termicamente a 1000 °C por 3 h antes de ser utilizado.

Para obter pós com reduzida concentração de fases secundárias, pelo método de mistura de óxidos foram empregadas cinco rotas denominadas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1 e R2-2. A figura 2 mostra as etapas realizadas em cada rota de preparação. Basicamente as rotas denominadas R1 consistem de três etapas de calcinação sucessivas por tempos de 4 h cada, em temperaturas de 1000 (R1-1), 1250 (R1-2) e 1350 °C (R1-3). Entre cada etapa de calcinação as misturas foram desaglomeradas em almofariz de ágata. Ao final as misturas foram moídas em moinho tipo atritor em meio alcoólico por 1 h com meios de moagem de zircônia. As rotas denominadas R2 tiveram como característica inicial a moagem em atritor

seguida de uma (R2-1) ou duas (R2-2) calcinações a 1350 °C. Ao final, as misturas foram novamente moídas em meio alcoólico por 30 min. O tempo de moagem máximo utilizado foi de 1,5 h, com a finalidade de evitar a possível contaminação da composição LSGM pelos meios de moagem.

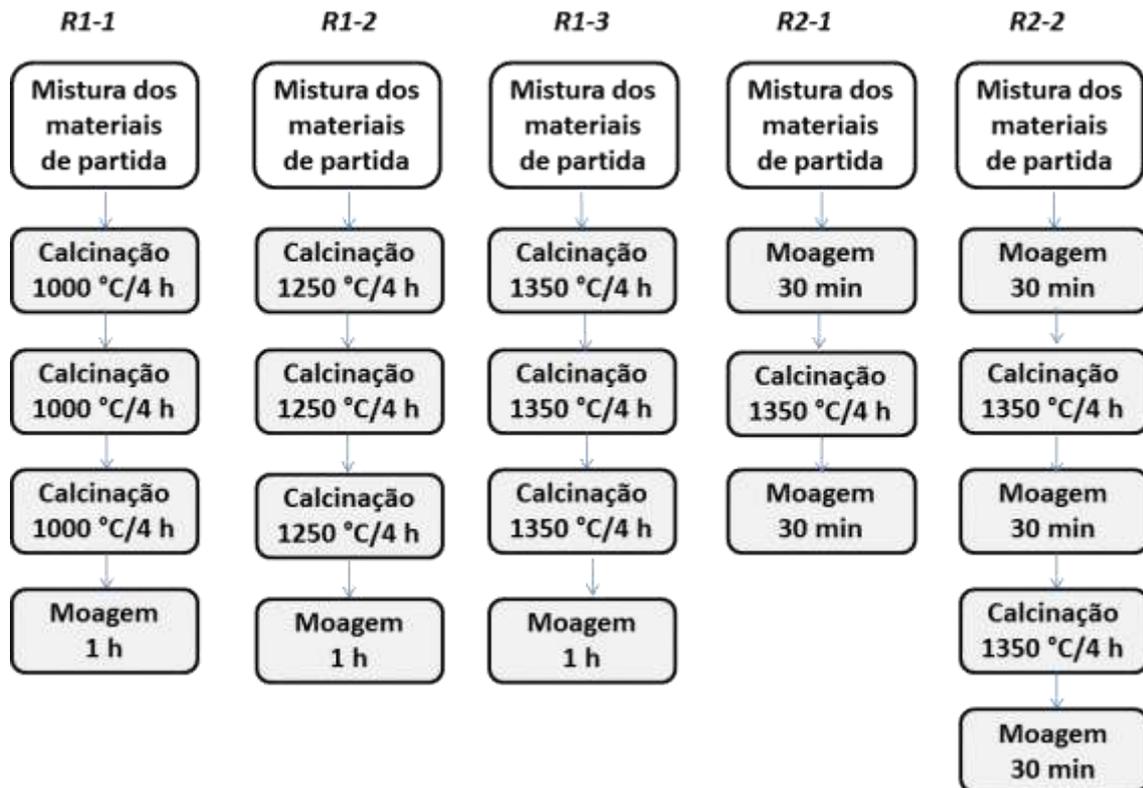


Figura 2: Fluxograma das rotas utilizadas no método convencional de mistura de óxidos.

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 difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) e medidas da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância (HP 4192A).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra os difratogramas de raios X das amostras preparadas pelo método de complexação de cátions sinterizadas variando a temperatura de sinterização com tempo de patamar fixo de 4 h.

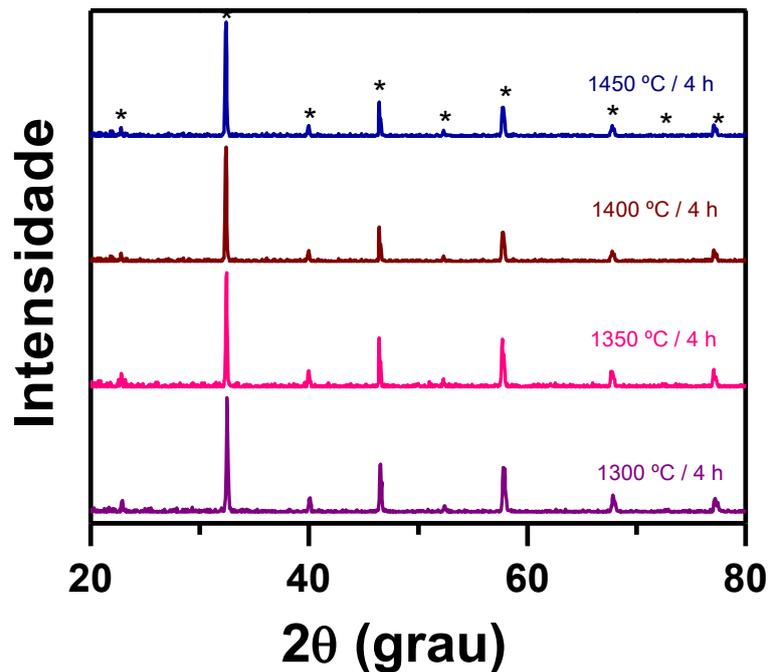


Figura 3: Difratoogramas de raios X das amostras preparadas pelo método de complexação de cátions sinterizadas variando a temperatura, e com tempo de patamar fixo de 4 h. (*) $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$.

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

A figura 4 mostra os difratogramas de raios X das amostras preparadas pelo método de complexação de cátions com diferentes tempos de patamar na temperatura de 1400 °C.

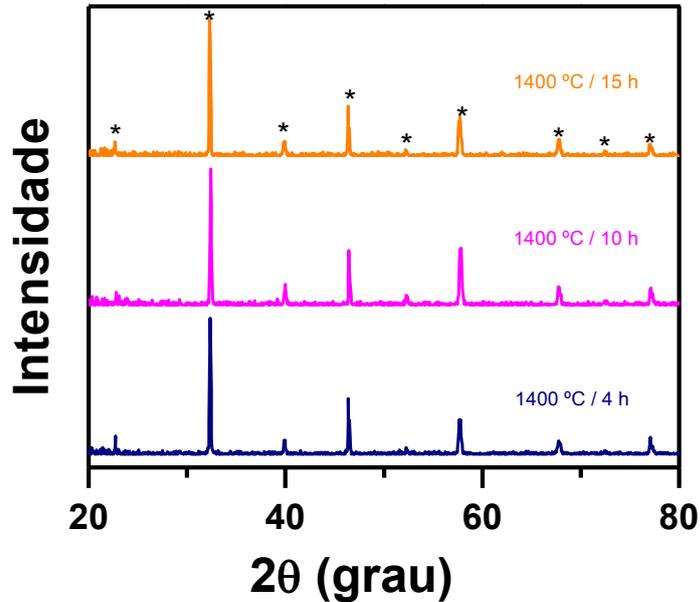


Figura 4: Difratoogramas de raios X das amostras preparadas pelo método de complexação de cátions sinterizadas em diversos tempos de patamar com temperatura fixa de 1400 °C. (*) $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$.

O aumento do tempo de patamar na temperatura de 1400 °C não deu origem à formação de fases secundárias, dentro da incerteza da técnica utilizada nesse trabalho. Polini e colaboradores ⁽¹⁰⁾ 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 figura 5 mostra os difratogramas de raios X das amostras preparadas pelo método de mistura de óxidos sinterizadas a 1450 °C por 4 h.

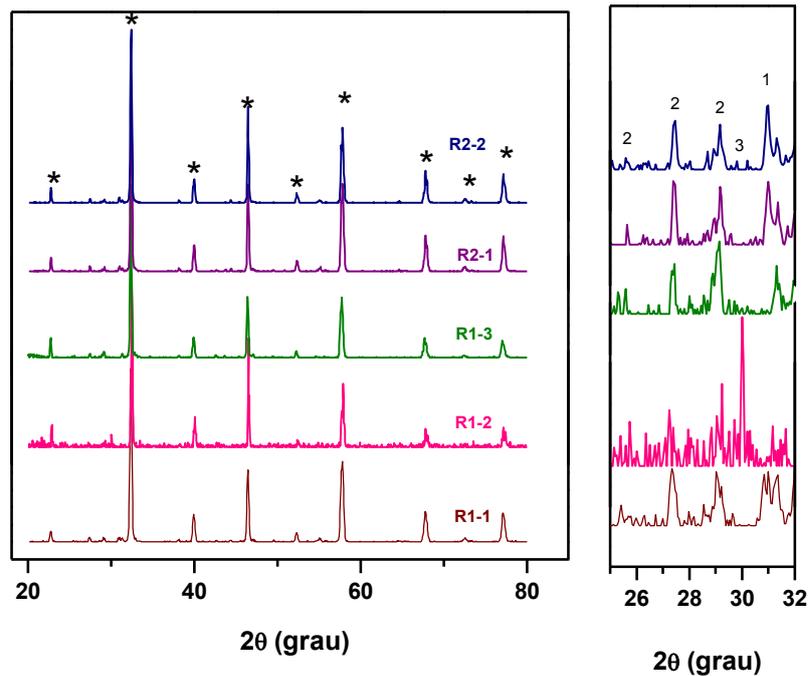


Figura 5: Difratogramas de raios X das pastilhas após sinterização a 1450 °C/4 h na faixa de 2θ entre (esquerda) 20 e 80° e (direita) 25 e 32° - (*) $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$, (1) SrLaGaO_4 , (2) $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ e (3) $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$.

Todas as rotas utilizadas exibem os picos de difração da fase desejada e pequenos teores de fases secundárias. Nestas condições de sinterização (1450 °C/4 h) não foi possível eliminar as fases secundárias, especificamente SrLaGaO_4 , $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ e $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$. As amostras preparadas pela rota R2-2 apresentam menores teores de fases secundárias. Isso pode estar relacionado com o fato de que nessa rota os pós foram calcinados em temperaturas mais elevadas e moídos em moinho atritor um número maior de vezes que nas demais rotas.

A figura 6 mostra diagramas de impedância típicos para amostras sinterizadas. Nesses diagramas é plotada a parte imaginária em função da parte real da impedância medida, normalizadas pelas dimensões das amostras. Os números nos diagramas indicam o logaritmo decimal da frequência (em Hz).

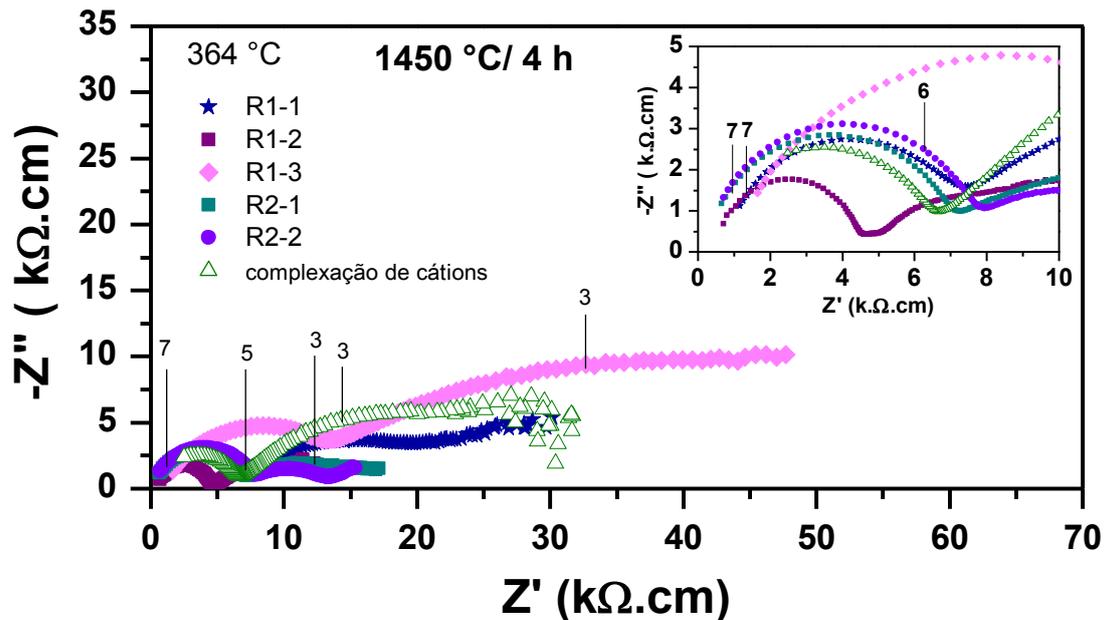


Figura 6: Diagramas de impedância das amostras sinterizadas a 1450 °C/1 h preparadas pelo método de mistura de óxidos para as rotas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1 e R2-2 e pelo método de complexação de cátions.

A resistividade dos grãos apresentou-se similar para as rotas R1-1, R2-1, R2-2 e complexação de cátions, inferior a para rota R1-2 e superior para a rota R1-3. Esse fenômeno está provavelmente associado com as fases secundárias, em conformidade com os resultados de difração de raios X, figuras 3 e 5. A resistividade dos contornos de grão para a rota R1-3 apresentou-se superior à das demais rotas. Isto está provavelmente associado com as fases secundárias na região dos contornos de grão nas amostras preparadas pela rota R1-3 nessa condição.

A análise dos resultados de medidas da condutividade elétrica em diversas condições permitiu construir os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica. Os valores da condutividade foram calculados e plotados em função do inverso da temperatura.

As figuras 7 e 8 mostram o comportamento da condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos para amostras preparadas pelo método de mistura de óxidos para as rotas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1 e R2-2 e pelo método de complexação de cátions na condição de 1450 °C/4 h.

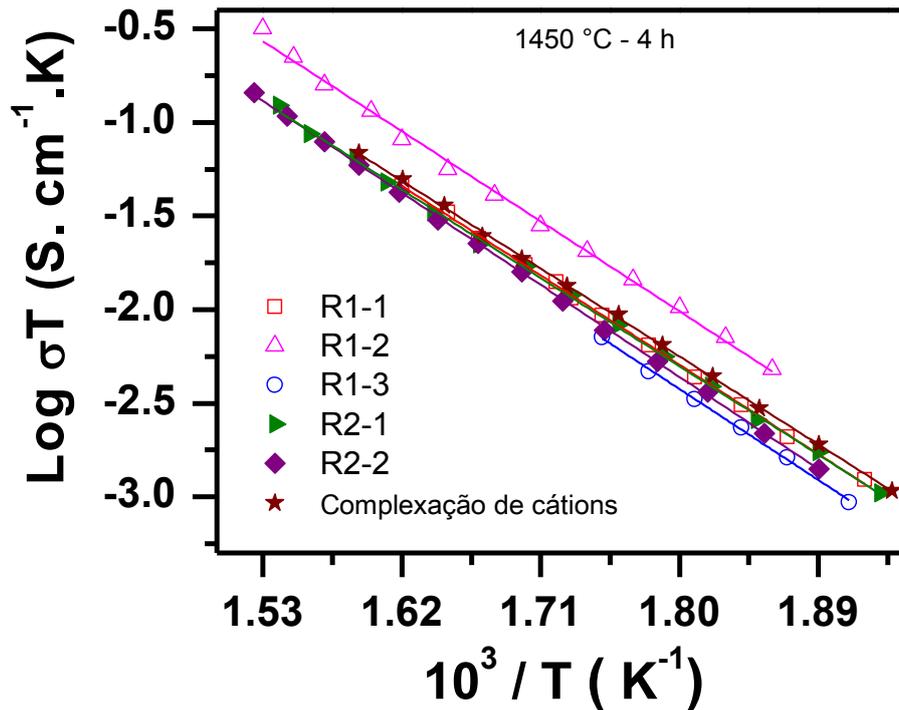


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas a 1450 °C/4 h preparadas pelo método de mistura de óxidos para as rotas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1 e R2-2 e pelo método de complexação de cátions.

Verifica-se que as amostras apresentam um comportamento típico de Arrhenius, com a variação linear do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura na faixa estudada.

Observa-se que não há variação da condutividade dos grãos para as amostras preparadas pelas rotas R1-1, R2-1 e R2-2 e complexação de cátions. A amostra preparada pela rota R1-2 apresentou a melhor condutividade intragranular e a amostra preparada pela rota R1-3 apresentou menor condutividade nessas condições de sinterização.

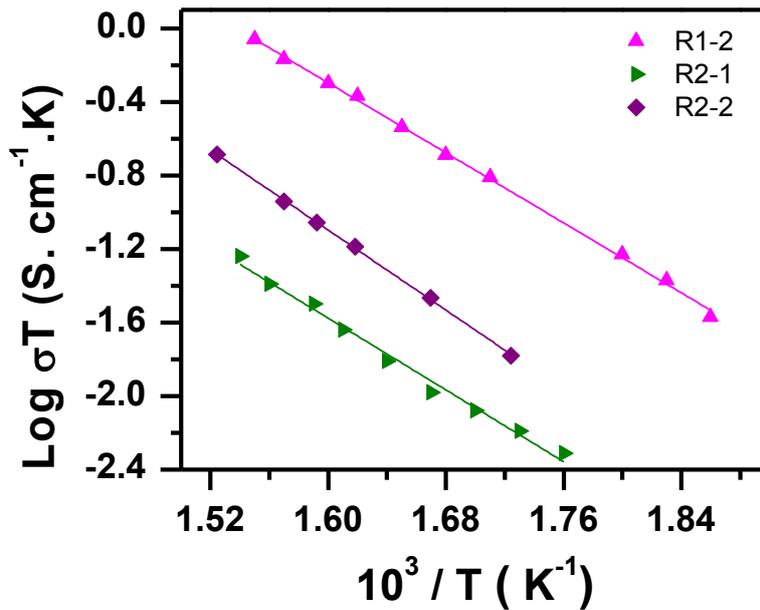


Figura 8: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos contornos de grão das amostras sinterizadas a 1450 °C/4 h preparadas pelo método de mistura de óxidos para as rotas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1, R2-2 e preparadas pelo método de complexação de cátions.

As amostras preparadas pela rota R2-2 apresentam condutividade dos contornos de grão superior a da amostra preparada pela rota R2-1, e a amostra preparada pela rota R1-2 apresenta maior condutividade intergranular dentre todas as amostras preparadas. Isto é devido ao fato desta amostra apresentar como fase secundária majoritária a $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (figura 5 direita), que apresenta elevada condutividade iônica, ao contrário das demais fases secundárias.

A Tabela I mostra os valores de condutividade elétrica total na temperatura de 360°C das amostras sinterizadas em algumas condições de sinterização, além dos valores determinados para a energia de ativação do processo de condução intragranular (E_g), intergranular (E_{cg}) e total (E_T).

Tabela I: Valores de condutividade elétrica total na temperatura de 360 °C e valores de energia de ativação do processo de condução dos grãos E_g , contornos de grão, E_{cg} e total, E_T .

Rota	Condição (°C/ h)	E_g (eV)	E_{cg} (eV)	E_T (eV)	σ (S/cm) 360 °C (10^{-5})
R1-1	1450/1	1.06 ± 0.05	1.05 ± 0.05	1.07 ± 0.05	6.47
R1-2	1450/1	0.99 ± 0.05	0.81 ± 0.05	0.95 ± 0.05	20.0
R1-3	1450/1	1.05 ± 0.05	1.21 ± 0.05	1.11 ± 0.05	6.02
R2-1	1450/1	1.01 ± 0.05	1.01 ± 0.05	1.00 ± 0.05	----
R2-2	1450/1	1.00 ± 0.05	0.81 ± 0.05	0.99 ± 0.05	5.74
R2-2	1450/2	1.08 ± 0.05	1.09 ± 0.05	1.07 ± 0.05	5.74
R2-2	1450/4	1.08 ± 0.05	1.07 ± 0.05	1.06 ± 0.05	7.34
R2-2	1500/2	1.10 ± 0.05	1.23 ± 0.05	1.14 ± 0.05	7.76

O aumento no tempo e na temperatura de sinterização das amostras preparadas pela rota R2-2 promoveu o aumento da condutividade elétrica total. A amostra preparada pela rota R1-2 apresentou melhor condutividade total devido à formação preferencial da fase condutora $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$.

CONCLUSÕES

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 de difração de raios X.

Nenhuma das rotas de reações em estado sólido utilizadas na preparação da fase $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ permitiu obtê-la livre de fases secundárias.

Para todas as amostras sintetizadas, as resistividades do grão e do contorno de grão foram fortemente influenciadas pela quantidade de fases secundárias nas condições de sinterização utilizadas. A condutividade elétrica dos grãos das amostras sinterizadas a 1450 °C/4 h preparadas pelo método de reação em estado sólido, calcinadas a 1000 °C e 1350 °C, e pela técnica de complexação de cátions são similares e inferiores à das amostras calcinadas a 1250 °C. A condutividade total das amostras calcinadas a 1250 °C é de $20 \times 10^{-5} \text{ S. cm}^{-1}$ a 360 °C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] Feng, M.; Goodenough, J. B.; A superior oxide-ion electrolyte. Eur. J. Solid State Inorg.Chem., v.31, p. 663-672, 1994.
- [3] Djurado, E.; Labeu, M.; Second phases in doped lanthanum gallate perovskites, J. Eur. Ceram. Soc, v.18, p.1397- 1404, 1998.
- [4] Majewski, P.; Rozumek, M.; Tas, A. C.; Aldinger, F.; Processing of $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ Solid Electrolyte, J. Electroceram. v. 8, p.65-73, 2002.
- [5] 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.

- [6] Pelosato, R.; Cristiani, C.; Dotelli G.; Latorrata, S.; Ruffo, R.; Zampori, L.; Co-precipitation in aqueous medium of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ via inorganic precursors J. Power sources, v.195, p.8116-8123 , 2010.
- [7] Cho, P.-S.; Park, S. -Y.; Cho, Y. Ho; Kim S. -J.; Kang, Y. C.; Mori, T.; Lee, J. -H; Preparation of LSGM powders for low temperature sintering, Solid State Ionics v. 180 p. 788-791, 2009
- [8] Chen, T.-Y.; Fung, K.-Z.; Synthesis of and densification of oxygen-conducting $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ nano powder prepared from low temperature hydrothermal urea precipitation process J. Euro. Ceram.Soc., v. 28, p. 803-810, 2008.
- [9] 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.
- [10] Polini, R.; Pamio, A.; Traversa, E.; Effect of synthetic route on sintering behavior, phase purity and conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 perovskites, J. Eur. Ceram. Soc., v. 24, p. 1365-1370, 2004.

**ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF THE PEROVSKITE
 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ PREPARED BY CATION COMPLEXATION**

ABSTRACT

Ceramic materials based on strontium and magnesium doped lanthanum gallate exhibit high ionic conductivity compared with the conventional yttria-stabilized zirconia oxygen ion conductor. The electrical conductivity is one of the most important properties for technological application as solid electrolyte in solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures (500-700 °C). In this work, the electrical conductivity of the composition $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ prepared by the cation complexation was investigated in detail. For comparison purpose, a similar composition was obtained by solid state reaction. The grain conductivity of samples sintered at 1450 °C for 4 h prepared by solid state reaction, calcined at 1000 °C and 1350 °C, and those prepared by the cation complexation are similar and lower than that of the sample calcined at 1250 °C. The total conductivity of samples calcined at 1250 °C is $20 \times 10^{-5} \text{ S. cm}^{-1}$ at 360 °C.

Key-words: lanthanum gallate, cation complexation, solid state reaction, electric conductivity.