

OBTENÇÃO DA PEROVSKITA $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ COM ALTA CONDUTIVIDADE IÔNICA PREPARADA PELO MÉTODO DE MISTURA DE ÓXIDOS

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 tem sido extensivamente estudado por apresentar alta condutividade iônica em temperaturas relativamente baixas quando comparado à zircônia estabilizada com ítria, eletrólito atualmente mais utilizado para células a combustível de óxido sólido. Neste trabalho o $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ foi preparado pelo método de reação em estado sólido a partir de diferentes rotas com o objetivo de otimizar suas propriedades elétricas. A densidade relativa foi superior a 97% da densidade teórica para todas as rotas utilizadas, para amostras sinterizadas a 1450°C por 4 h e 1500 °C por 6 h. O teor relativo das fases secundárias mostrou ser dependente da rota escolhida. A condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos das amostras sinterizadas a 1450 °C por 4 h, calcinadas a 1000 °C e 1350 °C são similares e inferiores aos das amostras calcinadas a 1250 °C. O tamanho médio de grão neste caso é de 7,5 μm e para as amostras sinterizadas a 1500 °C/ 6 h é 13,2 μm .

Palavras-chaves: galato de lantânio, mistura de óxidos, fases secundárias condutividade elétrica.

INTRODUÇÃO

Condutores de íons oxigênio têm sido usados em uma ampla variedade de dispositivos eletroquímicos, tais como: células a combustível para a produção de energia, bombas de oxigênio, sensores de oxigênio, entre outros ⁽¹⁻³⁾. Os eletrólitos

utilizados nesses dispositivos apresentam alta condutividade iônica, baixa condutividade eletrônica e alta taxa de fluxo de oxigênio.

A perovskita galato de lantânio com substituições parciais de estrôncio e magnésio (LSGM), é um candidato promissor para eletrólitos sólidos de células a combustível de óxido sólido em temperaturas intermediárias, devido a sua elevada condutividade iônica, insignificante condutividade eletrônica e uma excelente estabilidade em ampla faixa de pressão parcial de oxigênio^(4,5). A condutividade iônica do LSGM é tipicamente $0,17 \text{ S. cm}^{-1}$ em $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0,034 \text{ S. cm}^{-1}$ em $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁽⁶⁾, que é aproximadamente 5 vezes maior do que a da zircônia estabilizada com ítria.

O principal problema relacionado com o LSGM é a formação de fases secundárias⁽⁷⁾, principalmente $\text{Sr}_3\text{La}_4\text{O}_9$, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ e SrLaGaO_4 . Estas fases secundárias podem influenciar a condutividade elétrica da cerâmica⁽⁶⁾.

Um dos métodos mais citados na literatura para a preparação do LSGM é por meio da mistura dos óxidos/carbonatos como reagentes, seguido de reação em estado sólido a altas temperaturas^(4-5,7).

Neste trabalho, a composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) foi preparada pelo método convencional de reação em estado sólido visando obter alta condutividade elétrica além de identificar os efeitos das fases secundárias.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obter o LSGM pelo método de 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 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h antes de ser utilizado.

Para obter pós com reduzida concentração de fases secundárias, foram empregadas cinco rotas denominadas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1 e R2-2. Basicamente as rotas denominadas R1 consistem de três etapas de calcinação sucessivas por tempos de 4 h cada, em temperaturas de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (R1-1), $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ (R1-2) e $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ (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 $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. 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.

Foram preparadas amostras cilíndricas obtidas por compactação uniaxial, seguido de compactação isostática a frio a 100 MPa. Os compactos foram, em seguida, sinterizados ao ar 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 (Bruker-AXS, D8 Advance), e microscopia eletrônica de varredura com EDS (Energy Dispersive X-ray detector) acoplado (Philips, XL30) além de medidas da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância (HP 4192A).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1450 °C por 4 h, para todas as rotas.

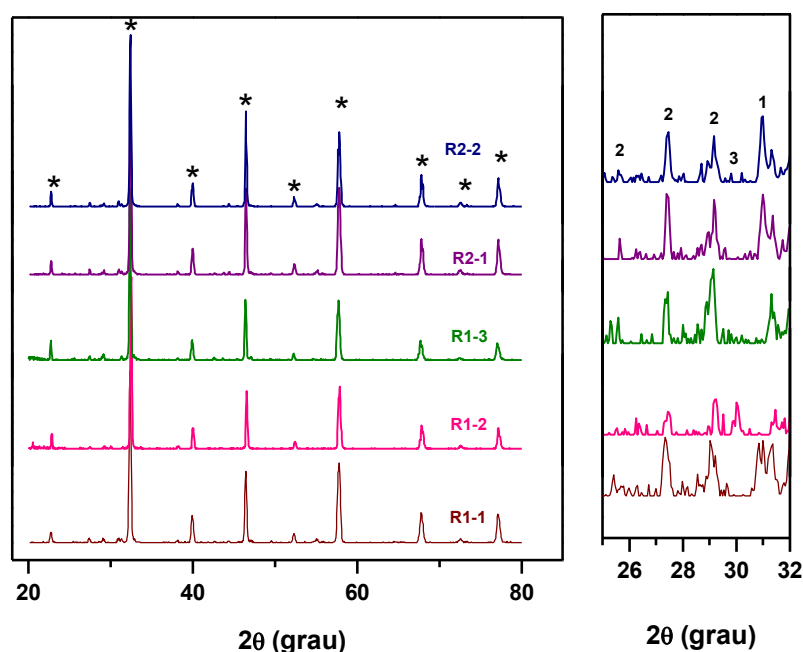


Figura 1: Difratogramas de raios X das pastilhas após sinterização a 1450°C/4 h para as cinco rotas utilizadas na faixa de 2θ entre (esquerda) 20 e 80° e (direita) 25 e 32° - (*) LSGM, (1) SrLaGaO₄, (2) La₄Ga₂O₉ e (3) SrLaGa₃O₇.

Todas as rotas utilizadas exibem a fase LSGM e pequenas quantidades de fases secundárias. Embora não tenha sido determinada quantitativamente a fração de cada fase secundária, os difratogramas foram normalizados de modo a permitir uma avaliação destas frações, por meio das intensidades relativas. 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 R1-2 apresentam menores teores de fases secundárias. Entretanto, apresenta maior teor da fase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$. Isso pode estar relacionado com o fato de que nessa rota os pós foram calcinados na temperatura 1250 °C e esta ser favorável à forma desta fase secundária. Para tentar minimizar a formação das fases secundárias foram realizadas diversas sinterizações variando as temperaturas e tempos de patamar para as cinco rotas utilizadas.

A figura 2 mostra difratogramas de raios X para as amostras preparadas pela rota R1-2, como exemplo, sinterizadas em diversas temperaturas com tempo de patamar fixo de 2 h.

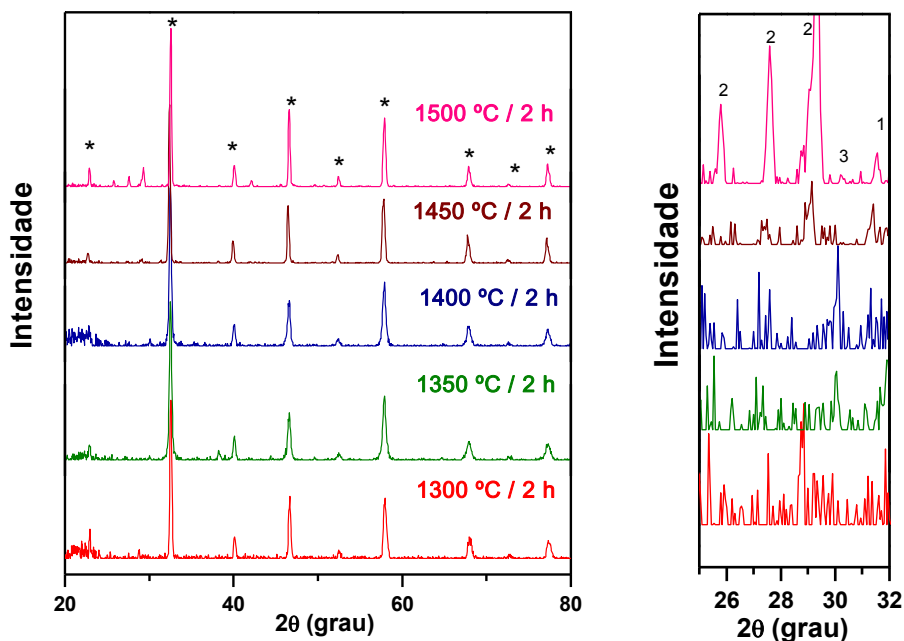


Figura 2: Difratogramas de raios X das pastilhas preparadas pela rota R1-2 variando a temperatura de sinterização com tempo de patamar fixo de 2 h na faixa de 2θ entre (esquerda) 20 e 80° e (direita) 25 e 32° - (*) LSGM, (1) SrLaGaO_4 , (2) $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ e (3) $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$.

Temperaturas elevadas, maiores que 1450 °C, promovem um aumento no teor das fases secundárias principalmente a fase $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ e a diminuição da fase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$. Amostras sinterizadas na temperatura de 1450 °C / 2 h apresentaram menores teores de fases secundárias.

A figura 3 mostra difratogramas de raios X para as amostras preparadas pelas rotas R1-2 e R2-2 sinterizadas a 1500 °C / 6 h.

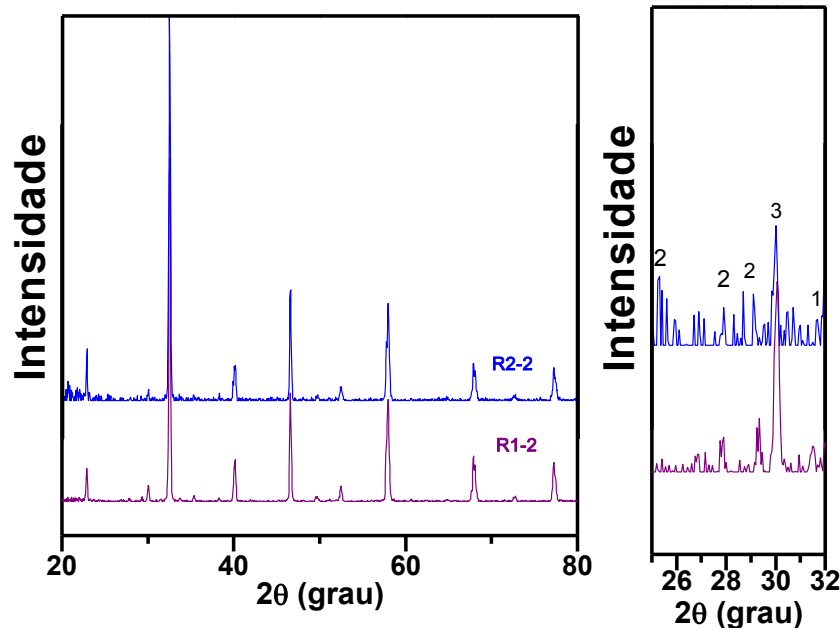


Figura 3: Difrátogramas de raios X das pastilhas preparadas pelas rotas R1-2 e R2-2 sinterizadas a 1500 °C / 6 h na faixa de 2θ entre (esquerda) 20 e 80° e (direita) 25 e 32° - (*) LSGM, (1) SrLaGaO₄, (2) La₄Ga₂O₉ e (3) SrLaGa₃O₇.

Para amostras preparadas pela rota R1-2, temperaturas elevadas e maiores tempos de patamar promovem o aumento da fase SrLaGa₃O₇ e um pequeno aumento na fase La₄Ga₂O₉. O mesmo fenômeno é observado para as amostras preparadas pela rota R2-2.

Nas amostras preparadas pelo método de misturas de óxidos, não foi possível eliminar as fases SrLaGaO₄, La₄Ga₂O₉ e SrLaGa₃O₇ independente das condições de sinterização utilizadas.

As tabelas I e II listam as condições de sinterização empregadas na preparação das amostras, e suas respectivas densidades. Neste trabalho, a densidade teórica (DT) utilizada foi 6,67 g/cm³ obtida da ficha ICSD # 51-288 ⁽⁸⁾.

Tabela I - Densidade relativa, DR, das amostras sinterizadas com o tempo de patamar fixo em 2 h para as rotas utilizadas.

Condições (°C/h)	DR (%)		DR (%)		DR (%)	
	R1-1	R1-2	R1-3	R2-1	R2-2	
1300 / 2	----	87	---	----	----	
1350 / 2	----	92	---	----	----	
1400 / 2	----	97	89	---	---	
1430 / 2	98	---	96	97	96	
1450 / 2	97	99	95	95	95	
1480 / 2	99	---	97	97	97	
1500 / 2	98	98	92	96	97	

Tabela II - Densidade relativa, DR, das amostras sinterizadas com a temperatura de patamar fixa 1450 °C, 1480 °C e 1500 °C para as rotas utilizadas.

Condições (°C/h)	DR (%)		DR (%)		DR (%)	
	R1-1	R1-2	R1-3	R2-1	R2-2	
1450 / 1	98	99	95	96	97	
1450 / 2	97	99	95	95	95	
1450 / 4	99	99	97	97	98	
1480 / 1	98	---	91	97	98	
1480 / 2	99	---	97	97	97	
1500 / 6	---	99	---	---	99	

As amostras preparadas pela rota R1-2 apresentam maiores densidades do que aquelas obtidas para as outras rotas nas mesmas condições de sinterização. Para todas as rotas variando a temperatura ocorre uma variação na densidade que pode estar relacionada com a formação de fases secundárias que possuem densidade e simetrias variadas.

A figura 4 mostra a distribuição dos elementos (La, Sr, Ga e Mg), obtidos por EDS, das amostras preparadas pelas rotas R1-2 e R2-2 e sinterizadas a 1500 °C/6 h.

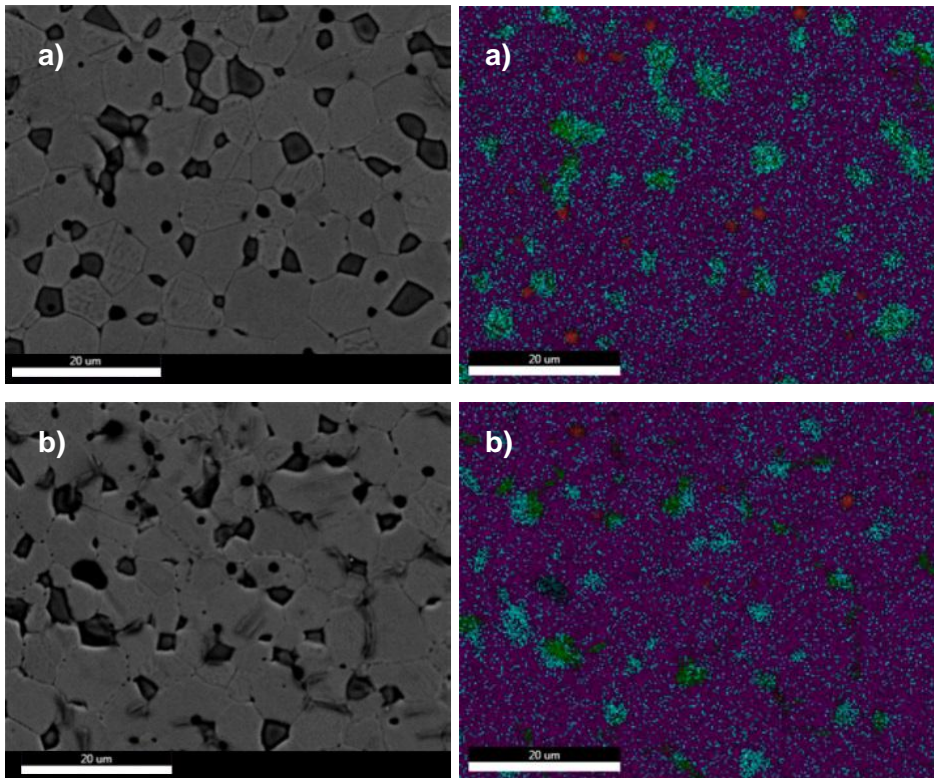


Figura 4: (Esquerda) micrografias obtidas por elétrons retroespalhados e (direita) mapeamento por EDS de superfícies polidas de amostras sinterizadas a 1500 °C/ 6 h preparadas pelas rotas a) R1-2 e b) R2-2. (Vermelho-Mg; verde-Sr; azul-Gálio e roxo-La).

A microestrutura é bastante heterogênea como pode ser observado nas micrografias. Observa-se que as amostras consistem de grãos grandes e pequenos, alguns com aspecto rugoso e outros liso.

Os grãos escuros de menor tamanho nas amostras estão associados com a presença de MgO. Resultado similar foi obtido por outros autores ^(9,10,11).

Regiões mais escuras (figura 4, esquerda) correspondem as fases secundárias SrLaGaO₄, La₄Ga₂O₉ e SrLaGa₃O₇, confirmando os resultados mostrados na figura 3.

Na Tabela III são listados os valores de tamanho médio de grãos determinados pelo método de Mendelson ⁽¹²⁾, em diversas condições de sinterização, onde DV é o desvio padrão e mede a dispersão no tamanho médio de grãos.

Tabela III – Tamanho médio de grãos para as amostras sinterizadas em diversas condições.

Rota	Condições de sinterização (°C/h)	Tamanho médio de grão (µm)	Desvio padrão (DV)
R1-1	1450/1	5.47±0.11	1.72
R1-1	1450/4	9.94±0.18	2.96
R1-2	1300/2	1.64±0.04	0.73
R1-2	1350/2	2.88±0.07	1.24
R1-2	1400/2	3.45± 0.09	1.46
R1-2	1450/1	5.31 ±0.15	2.20
R1-2	1450/2	6.80±0.20	2.90
R1-2	1450/4	7.49±0.20	3.28
R1-2	1500/6	13.28±0.26	4.22
R1-3	1450/1	5.01±0.12	1.96
R1-3	1450/4	10.15±0.18	2.87
R2-1	1450/1	5.45±0.10	1.71
R2-2	1450/1	4.82±0.10	1.68
R2-2	1450/2	5.45±0.12	1.97
R2-2	1450/4	8.00±0.18	2.99
R2-2	1500/2	7.99±0.20	3.18
R2-2	1500/6	11.45±0.24	3.90

O aumento na temperatura e tempo de patamar favoreceu o aumento do tamanho médio de grãos. Amostras preparadas pela rota R1-2 sinterizadas a 1450 °C / 4 h apresentam menor tamanho de grãos quando comparado às demais rotas.

As figuras 5 e 6 mostram diagramas de impedância típicos para amostras sinterizadas. Nesses diagramas é plotada a parte imaginária em função da parte real da impedância medida e normalizadas pelas dimensões das amostras. Desta forma, o diâmetro dos semicírculos correspondem as resistividades do grão (alta

frequência) e contornos de grão (baixa frequência). Os números nos diagramas indicam o logaritmo decimal da frequência (em Hz).

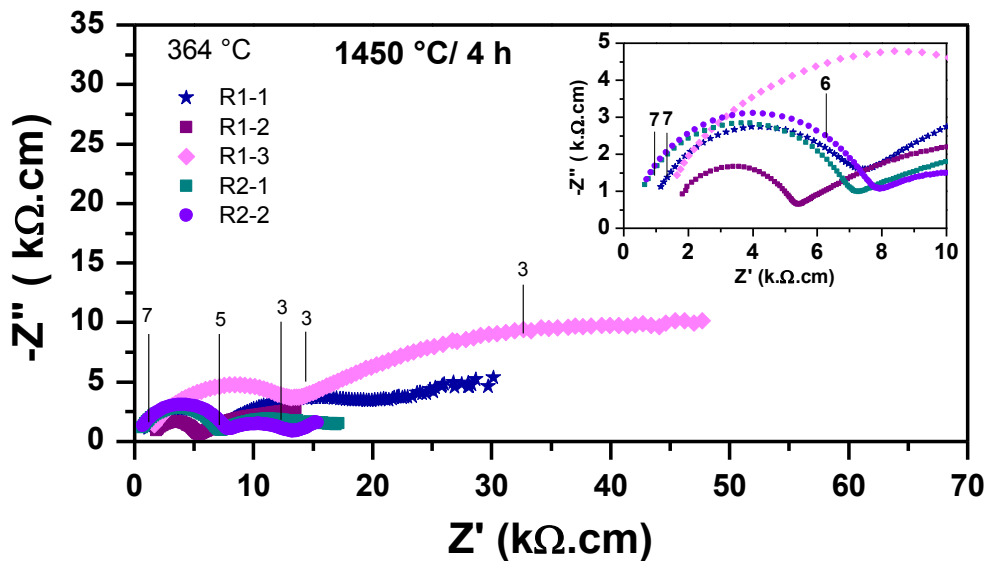


Figura 5: Diagramas de impedância das amostras preparadas pelas rotas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1, R2-2 sinterizadas a 1450 °C/4 h.

A resistividade dos grãos é inferior para as amostras preparadas pela rota R1-2 e superior para as amostras preparadas pela rota R1-3 e similar para as rotas R1-1, R2-1, R2-2. Esse fenômeno está provavelmente associado com as fases secundárias, em conformidade com os resultados de difração de raios X, figura 1. A resistividade dos contornos de grãos para a rota R1-3 é superior às demais rotas. Isto está provavelmente associado com as fases secundárias na região dos contornos de grão.

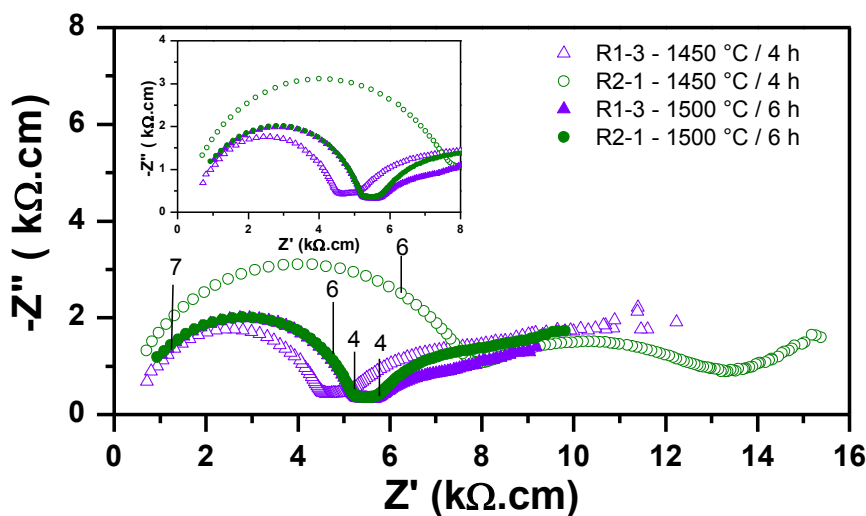


Figura 6: Diagramas de impedância das amostras preparadas pelas rotas R1-2 e R2-2 sinterizadas a 1450 °C/ 4 h e 1500°C / 6 h.

A resistividade das amostras sinterizadas a 1500 °C / 6 h preparadas pelas duas rotas são similares e inferiores das amostras sinterizadas a 1450 °C / 4 h preparada pela rota R2-2 e superior as amostras sinterizadas a 1450 °C / 4 h preparada pela rota R1-2.

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.

A figura 7 mostra o comportamento da condutividade elétrica dos grãos (esquerda) e contornos de grãos (direita) para amostras preparadas pelas rotas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1 e R2-2 sinterizadas a 1450 °C/4 h.

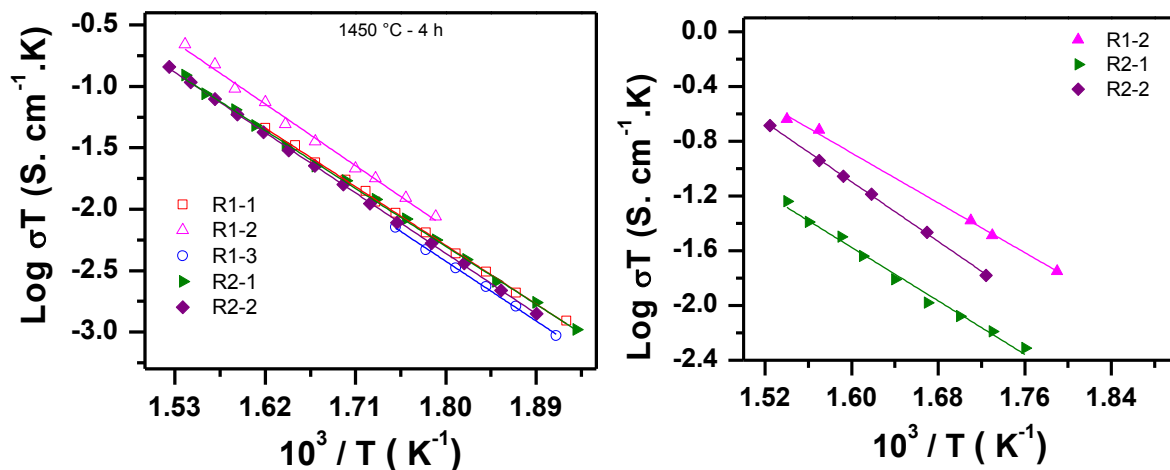


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (esquerda) e contornos de grãos (direita) das amostras sinterizadas a 1450 °C/4 h preparadas pelas rotas R1-1, R1-2, R1-3, R2-1 e R2-2.

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.

Maior condutividade para os grãos e contornos de grãos foi obtida para as amostras preparadas pela rota R1-2. Este resultado pode ser associado a composição de fases do material. As amostras preparadas pela rota R1-2 apresentam predominância da fase secundária $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ e menor quantidade das demais fases. Observa-se que não há variação da condutividade dos grãos para as amostras preparadas pelas rotas R1-1, R1-3, R2-1 e R2-2.

A figura 8 mostra a condutividade elétrica dos grãos (esquerda) e contornos de grão (direita) para as amostras preparadas pelas rotas R1-2 e R2-2 sinterizadas a

1450 °C/4 h e 1500 °C/6 h. A condutividade intergranular foi normalizada pelo tamanho médio de grãos

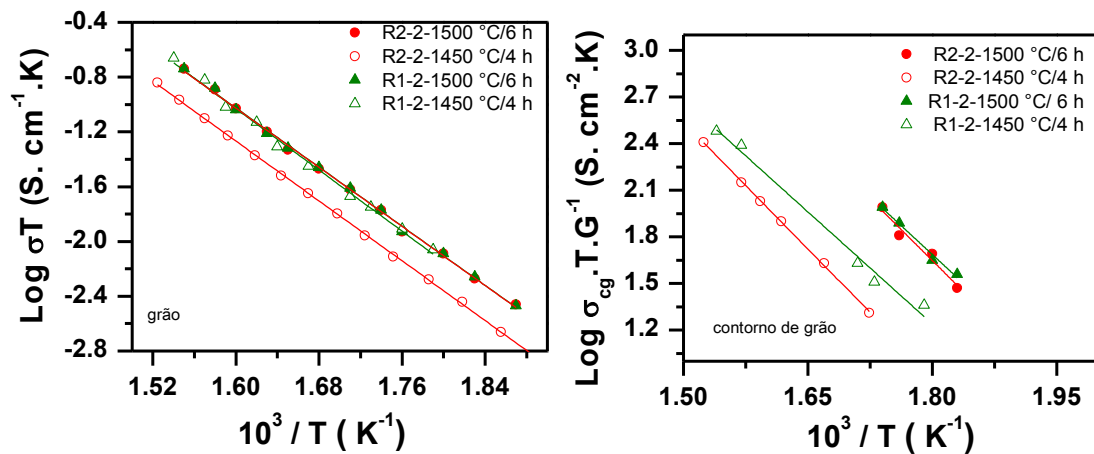


Figura 8: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (esquerda) e contornos de grãos (direita) das amostras sinterizadas a 1450 °C/4 h e 1500 °C / 6 h preparadas pelas rotas R1-2 e R2-2.

As amostras sinterizadas a 1500 °C / 6 h preparadas pelas duas rotas e amostras sinterizadas a 1450 °C / 4 h para a rota R1-2 apresentam condutividade do grão similar e superior à das amostras sinterizadas a 1450 °C / 4 h para a rota R2-2. O aumento da fase $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ não prejudicou a condutividade nas amostras sinterizadas a 1500 °C / 6 h, ao contrário, favoreceu o aumento da condutividade intergranular figura 8 (direita). As fases secundárias possuem condutividade iônica relativamente baixa (duas a três ordens de grandeza inferior) comparadas a matriz de LSGM. Entretanto, a fase não estequiométrica $\text{La}_{1-x}\text{SrGa}_3\text{O}_7$ apresenta condutividade iônica similar à do LSGM. Assim, o resultado da figura 8 (direita) sugere que a fase formada para tratamentos térmicos a 1250 °C é $\text{La}_{1-x}\text{SrGa}_3\text{O}_7$.

CONCLUSÕES

Foram testadas cinco rotas para a preparação do LSGM pelo método de misturas de óxidos incluindo diferentes temperaturas de calcinação e procedimentos de moagem. Nenhuma das rotas permitiu obter a fase LSGM livre de fases secundárias, mas foi possível identificar aquela rota onde os teores destas são mínimos.

Temperaturas mais elevadas resultam em maior quantidade de fases secundárias, da mesma forma que tempos mais longos de patamar, devido à perda de gálio, que ocorre em temperaturas superiores a 1400 °C.

Amostras preparadas pela rota R1-2 apresentaram melhores densidades e condutividades dos grãos e contornos de grãos quando comparado com as outras rotas estudadas pelo método de mistura de óxidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fast ion transport in solids, ed. W. Van Gool, North-Holland, Amsterdam, 1973.
- [2] Solid electrolytes, eds. P. Hagemuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, 1978.
- [3] Solid electrolytes and their applications, ed. E. C. Subbarao, Plenum Press, New York, 1980.
- [4] Ishihara, T.; Honda, M.; Takita Y.; Doped LaGaO₃ 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] Lu, X. C.; Zhu, J. H.; Effect of Sr and Mg doping on the property and performance of the La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ}. J. Electrochem. Soc., v.155, p.B494-B503, 2008.
- [7] Djurado, E.; Labeu, M.; Second phases in doped lanthanum gallate perovskites. J. Eur. Ceram. Soc, v.18, p.1397- 1404, 1998.
- [8] Lerch, M.; Boysen H., Hansen, T.; High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate. J. Physics and Chemistry of solids v.62, p.445-455, 2001.
- [9] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C.A. Lewinsohn, S. Baskaran, Solid State Ionics 113–115 (1998) 571.
- [10] C. Oncel, B. Ozkaya, M. Ali Gulgun, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 599–604.
- [11] 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.
- [12] Mendelson, M. J.; Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., v.52, p.443-446,1969.

PREPARATION OF THE PEROVSKITE La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} WITH HIGH IONIC CONDUCTIVITY BY SOLID STATE REACTIONS

ABSTRACT

Strontium and magnesium-doped lanthanum gallate has been extensively studied due to its high ionic conductivity at relatively low temperatures compared to yttria-stabilized zirconia, that is the most widely used electrolyte in solid oxide fuel cells. In this work, La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} was prepared by solid state reaction from

different routes aiming to optimize the electrical properties. The relative density was greater than 97% of the theoretical density for all routes used after sintering at 1450°C / 4 h and 1500 °C / 6 h. The content of secondary phases is dependent of the chosen route. The electrical conductivity of the grains and grain boundaries of samples sintered at 1450 °C / 4 h, calcined at 1000 °C and 1350 °C are similar and below to the samples calcined at 1250 °C. The average grain size is 7.5 and 13.2 μm for samples sintered at 1450 °C / 4 h and 1500 °C / 6 h, respectively.

Key-words: lanthanum gallate, solid state reaction, secondary phase, electric conductivity.