

Caracterização microestrutural e elétrica do galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio e contendo pequenas adições de galato de estrôncio

(Microstructural and electrical characterization of strontium and magnesium doped lanthanum gallate with small additions of strontium galate)

P. P. Paula¹; L. A. Carvalho¹; R. Muccillo¹, E. N. S. Muccillo¹

¹ Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508-000, S. Paulo, SP
oalmeidacarvalho@gmail.com

Resumo

Cerâmicas de galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM) vêm sendo estudadas para aplicação na produção de energia por meio de dispositivos eletroquímicos, como células a combustível de óxido sólido. Estas cerâmicas apresentam altos valores de condutividade iônica numa ampla faixa de pressões parciais de oxigênio, e estabilidade química. Neste trabalho, foi investigado o efeito de pequenas adições de $Sr_3Ga_2O_6$ (SG) na microestrutura e na condutividade iônica do LSGM, com o objetivo de obter aumento em sua condutividade iônica. Amostras de LSGM contendo até 2% mol de SG foram preparadas por reação em estado sólido a 1400 °C por 4 h. Altos valores de densidade (superior a 96% da densidade teórica) foram obtidos para todas as composições. O aditivo SG exerce pouca influência na microestrutura, mas promove aumento da condutividade iônica do LSGM.

Palavras chave: galato de lantânio dopado, aditivo, microestrutura, condutividade elétrica.

Abstract

Strontium and magnesium doped lanthanum gallate (LSGM) ceramics have been studied for application in energy production through electrochemical devices, such as solid oxide fuel cells. These ceramics have higher values of ionic conductivity over wide range of oxygen partial pressures, and chemical stability. In this work, the effect of small additions of $Sr_3Ga_2O_6$ (SG) on the microstructure and ionic conductivity of LSGM was investigated aiming to obtain an increase in its ionic conductivity. Samples of LSGM containing up to 2 mol% SG were prepared by solid state reaction at 1400 °C for 4 h. High density values (greater than 96% of the theoretical density) were obtained for all compositions. The SG additive exerts little influence on the microstructure, but promotes an increase in the ionic conductivity of LSGM.

Keywords: doped lanthanum gallate, additive, microstructure, electrical conductivity.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de galato de lantânio são candidatas para aplicação em dispositivos eletroquímicos para produção de energia limpa, como células a combustível de óxido sólido, operando em temperaturas intermediárias (550 a 750 °C) [1-3]. Valores elevados de condutividade iônica foram obtidos para composições contendo substituições parciais de lantânio por estrôncio e gálio por magnésio conhecidas como LSGM [4, 5].

Dentre as diversas composições estudadas, são de interesse particular o $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM15) por apresentar valores muito elevados de condutividade iônica, e o $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM10) por apresentar menor teor de fases de impureza, mas valor elevado de condutividade iônica, apesar de inferior ao da LSGM15 [6]. As principais fases de impureza encontradas no LSGM são: LaSrGaO_4 , $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ além de MgO [7]. A formação destas fases de impurezas é atribuída à perda de gálio nos tratamentos térmicos em altas temperaturas, em especial, em atmosferas redutoras [7]. Estas fases de impureza são, em geral, detectadas por difração de raios X, exceto o MgO . Este último foi observado apenas por microscopia eletrônica, como uma fase precipitada ao longo dos contornos de grão da cerâmica policristalina [8].

Trabalhos recentes envolvendo o LSGM tem tido como foco sua utilização na forma de compósito ou contendo aditivos [9, 10], com o intuito de melhorar seu desempenho elétrico. Um compósito de LSGM e céria dopada com samária, SDC, foi explorado como um eletrólito sólido alternativo para aplicações eletroquímicas, contendo pequenas quantidades de fases de impurezas e condutividade maior que o LSGM ou o SDC puro, na faixa de temperatura de 500 a 700 °C. Foi concluído que a síntese de compósitos pode ser um método encorajador para melhorar a condutividade de eletrólitos sólidos [9]. Também a adição de pequenas quantidades da zircônia-8% mol ítria, 8YSZ, resultou em aumento na condutividade iônica do LSGM, apesar do primeiro apresentar menor condutividade que o LSGM [10]. Compósitos de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sintetizados por reação em estado sólido a 1450 °C por 10 h, apresentaram uma única fase de impureza, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Para teores crescentes de LSGM houve melhora não somente na condutividade iônica, mas também para a expansão do domínio eletrolítico, em comparação com aquele da céria-gadolínia, especialmente para pressões parciais de oxigênio mais baixas [11].

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de pequenas quantidades de galato de estrôncio, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ (SG) na microestrutura e condutividade elétrica do LSGM15 e LSGM10 visando obter aumento na condutividade iônica da matriz de LSGM.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados na obtenção das composições $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Ga}_{0,80}\text{Mg}_{0,20}\text{O}_{3-\delta}$, e $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ foram os óxidos de lantânio, gálio e magnésio e o carbonato de estrôncio, todos com grau de pureza de 99,99%.

As composições foram preparadas por reação em estado sólido. O LSGM15 e LSGM10 foram preparados de acordo com procedimento otimizado já reportado [12]. Inicialmente os materiais foram secos, pesados na proporção estequiométrica e homogeneizados em almofariz de ágata. Em seguida, a mistura foi calcinada a 1250 °C por 4 h e a mistura foi desaglomerada em almofariz. Este procedimento foi repetido até completar 12 h de calcinação. Em seguida, a mistura calcinada foi moída em moinho atritor por 1 h em meio alcoólico e seco em estufa.

O SG foi preparado pelo mesmo método de reação em estado sólido. Os materiais de partida secos foram pesados na proporção estequiométrica, moídos em moinho atritor por 1 h em meio alcoólico, e a mistura foi seca em estufa. Após a secagem a mistura foi calcinada a 1200 °C por 1 h.

O SG foi adicionado ao LSGM15 e ao LSGM10 em teores de 0,5; 0,75; 1; 1,5 e 2% em mol por mistura mecânica em almofariz de ágata com álcool isopropílico. Foram preparados cilindros por compactação uniaxial com pressão de 12 MPa em matriz de aço inoxidável. Os cilindros foram sinterizados ao ar em forno resistivo (Lindberg BlueM) a 1400 °C por 4 h. Para fins comparativos, foram também preparadas amostras de ambas as composições de interesse sem adição de SG.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por medidas de densidade aparente utilizando o método da imersão, difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) para aferição das fases cristalinas, e observação em microscópio eletrônico de varredura (FEI F50, Inspect). Para as medidas de difração de raios X foi utilizado o intervalo angular de 2θ : 20-80°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 5 s, 40 kV e 30 mA e radiação K_α do cobre. Para observação em microscópio eletrônico, as amostras foram polidas e atacadas termicamente. Medidas da condutividade elétrica foram feitas entre 220 e 350 °C por espectroscopia de impedância (HP 4192A) com sinal AC de 200 mV na faixa de frequência entre 5 Hz e 13 MHz. Os diagramas de impedância foram analisados por aplicativo específico com

informações sobre a capacitância, resistência, e frequência de relaxação. Eletrodos de prata foram aplicados nas superfícies maiores das pastilhas e tratados termicamente a 400 °C antes das medidas elétricas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I sumariza os resultados de densidade relativa das composições de interesse após sinterização a 1400 °C por 4 h.

Tabela I - Valores de densidade relativa, d_r , do LSGM15 e LSGM10 sem e com aditivo (SG) após sinterização a 1400°C por 4 h.

Teor de SG (% mol)	LSGM10 d_r ($\pm 0,05$)	LSGM15 d_r ($\pm 0,05\%$)
-	98,9	96,3
0,5	97,8	95,1
0,75	97,6	94,4
1	97,8	93,5
1,5	96,5	94,4
2	97,7	94,9

Os valores de densidade são elevados ($> 92\%$ da densidade teórica). O LSGM10 apresenta densidades relativas maiores que o LSGM15 independente do teor de SG. Este resultado sugere que o estrôncio, presente em maior teor no LSGM15 retarda a densificação final do LSGM.

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras sinterizadas a 1400 °C contendo o aditivo.

Todos os difratogramas apresentam a fase característica do LSGM, com estrutura tipo perovskita (indicada por *). Os picos de difração mais intensos correspondentes às fases de impureza localizam-se em 2θ : 28-31°. Os difratogramas de raios X do LSGM15 são semelhantes aos do LSGM10, exceto que na região angular das fases de impurezas (2θ : 28-31°) os picos de difração apresentam maior intensidade, como esperado. Este resultado mostra que o método utilizado na preparação das diversas composições foi eficiente para a obtenção de amostras sinterizadas com baixas concentrações de fases de impureza.

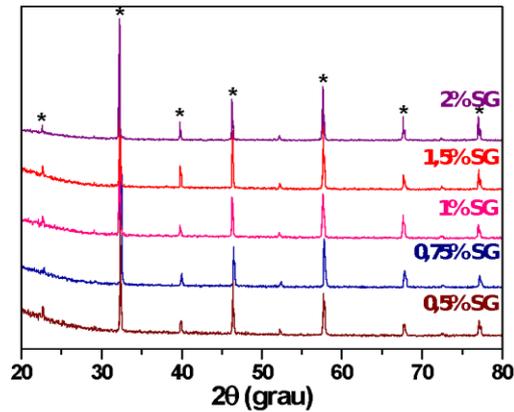


Figura 1: Difrátogramas de raios X do LSGM10 sinterizado a 1400 °C por 4 h com diferentes adições de SG.

A microestrutura do LSGM é conhecida como heterogênea, principalmente por causa das fases de impureza normalmente formadas durante a sinterização. A Figura 2 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, típica do LSGM15 (superior) e do LSGM10 (inferior), ambos contendo 0,75% SG.

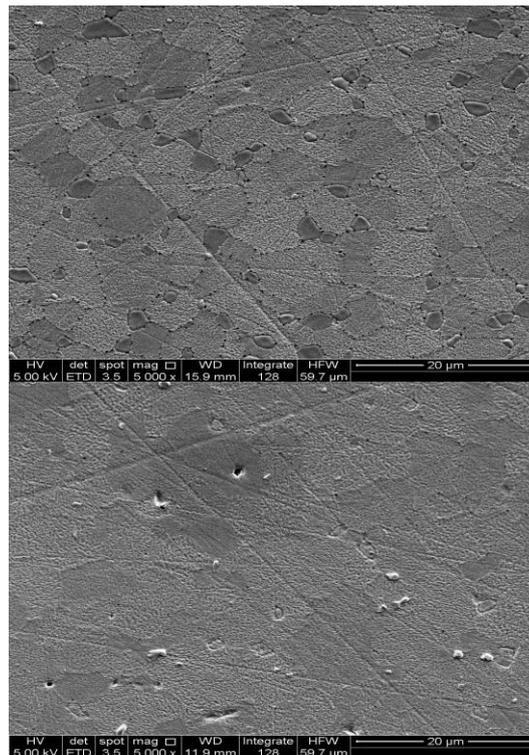


Figura 2: Micrografias obtida em MEV das amostras: (superior) LSGM15+0,75% SG e (inferior) LSGM10+0,75% SG.

A matriz é constituída por grãos poligonais com contraste mais claro. Pequenas diferenças de tonalidade estão associadas com grãos de fases de impureza. Nos contornos de grão e junções triplas, grãos nanométricos de alto contraste (cor preta) são observados. A porosidade residual é baixa confirmando os altos valores de densidade obtidos. Alguns grãos se apresentam com formato tendendo ao esferoidal e com superfície lisa. Pode-se notar a diferença na microestrutura destas amostras.

Por fim, serão mostrados os resultados de medidas elétricas de amostras selecionadas, especificamente LSGM10, LSGM15 e contendo 1 e 2% de SG. A Figura 3 apresenta os diagramas de impedância das amostras LSGM10 pura e com 1% SG.

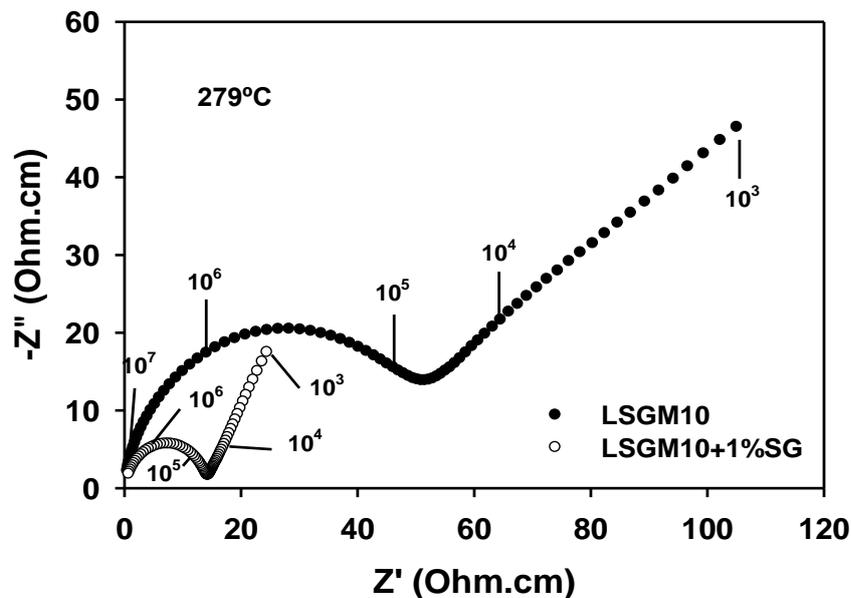


Figura 3: Diagramas de impedância da LSGM10 pura e contendo 1% SG sinterizadas a 1400 °C. Temperatura de medida = 229 °C.

Os diagramas apresentam uma sequência de arcos centralizados abaixo do eixo real (Z'). Os números representam a frequência de relaxação (em Hz). O arco de alta frequência está diretamente relacionado com os efeitos resistivos e capacitivos dos grãos nas cerâmicas policristalinas, ou com o volume do material no caso de monocristais ou compósitos. Nesta figura, observa-se que o arco de alta frequência na amostra contendo 1% SG apresenta diâmetro inferior ao do LSGM10 puro. Como o diâmetro do arco é uma medida da resistividade elétrica, pode-se afirmar que a amostra contendo 1% SG apresenta menor resistividade elétrica de volume (bulk) do que o LSGM puro, nesta temperatura. É importante

notar que os grãos das amostras sinterizadas apresentam um tamanho relativamente grande ($\geq 5 \mu\text{m}$, ver, por exemplo, a figura 2). Quando isto acontece o arco devido aos efeitos resistivos das interfaces (ou contornos de grão) não é detectado [56]. Por essa razão, somente a condutividade de volume foi analisada. A forma dos diagramas do LSGM15 e LSGM10 com e sem SG são similares.

A capacitância de volume das amostras não apresenta variação expressiva ficando entre 6,5 e 7,5 pF/cm. Este resultado também era esperado, uma vez que os teores de SG são relativamente pequenos.

A análise dos diagramas de impedância em toda a faixa de temperaturas de medida possibilitou obter os gráficos da evolução da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura (gráficos de Arrhenius).

Nas figuras 4 e 5 são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras puras e contendo SG de LSGM15 e LSGM10, respectivamente.

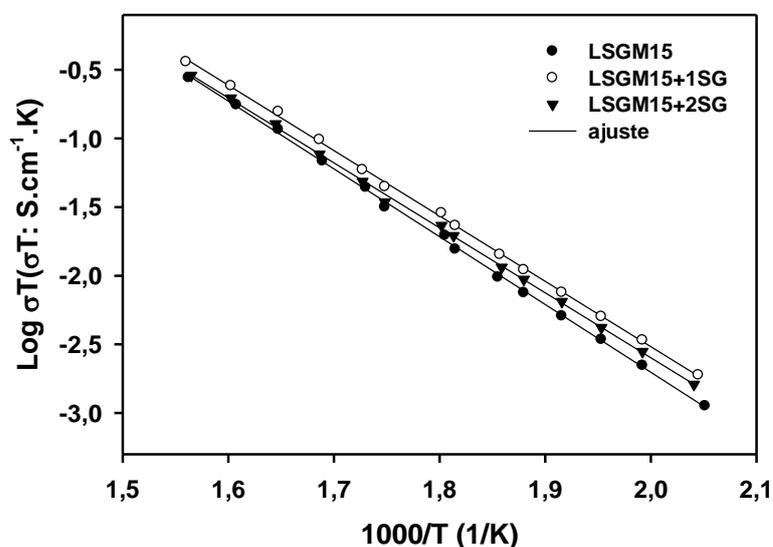


Figura 4: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM15 pura e contendo SG, sinterizadas a 1400 °C.

Os gráficos de Arrhenius das amostras LSGM15 contendo SG (figura 4) apresentam um único segmento de reta, analogamente ao LSGM15 puro. As retas são aproximadamente paralelas entre si indicando que não há variação substancial na energia de ativação para a condução. Além disso, pode ser visto um pequeno aumento na condutividade de volume da amostra contendo 1% SG em comparação com a amostra pura. Estes resultados evidenciam

que o SG adicionado em pequenos teores pode auxiliar no aumento da condutividade elétrica do LSGM15.

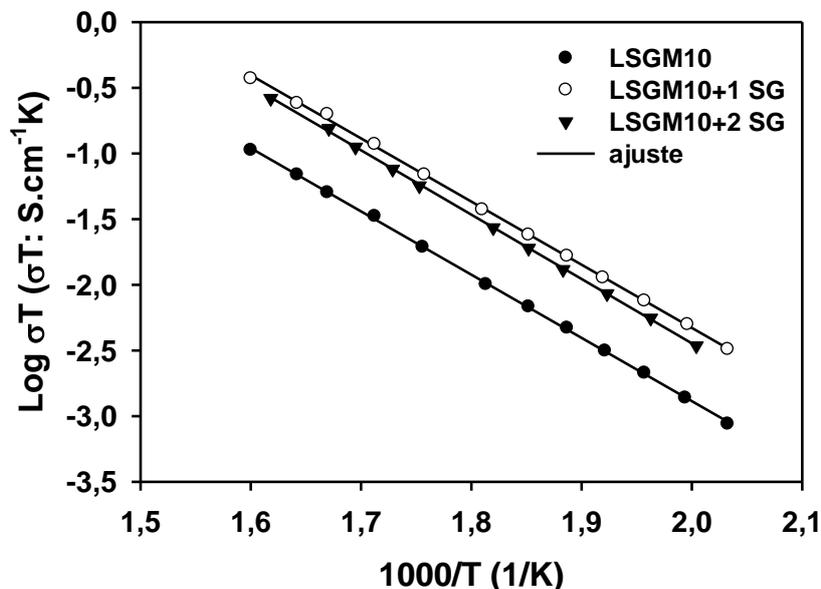


Figura 5: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM10 pura e contendo SG, sinterizadas a 1400 °C.

Outro aspecto que pode ser notado nas figuras 4 e 5 é que o SG promove aumento da condutividade de volume tanto no LSGM15 quanto no LSGM10. Pode ser observado também, que a concentração de SG que promove maior aumento na condutividade do LSGM10 é 1%. Os valores de energia de ativação do processo de condução destas amostras são: $0,98 \pm 0,05$ eV (LSGM15) e $0,96 \pm 0,05$ eV (LSGM10).

A Tabela II sumariza os resultados de energia de ativação do processo de condução e de condutividade elétrica de volume, calculados na temperatura de 279 °C.

Os valores de condutividade de volume obtidos são mais elevados para as composições contendo 1% mol SG, destacando o efeito benéfico da fase minoritária nesta propriedade.

Nas amostras puras, o LSGM15 apresenta maior condutividade elétrica. O valor mais elevado de condutividade elétrica é da composição LSGM10 + 1% SG. Os valores calculados para a energia de ativação para o processo de condução variam de 0,94 a 0,98, ou seja, dentro do erro experimental. Desta forma, a adição do galato de estrôncio, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ como segunda fase no LSGM, apesar de retardar a densificação da matriz, não prejudica sua densificação a

1400 °C, e contribuiu para melhorar a condutividade elétrica do LSGM tanto na forma cúbica (LSGM15) quanto ortorrômbica (LSGM10).

Tabela II - Valores de condutividade elétrica de volume na temperatura de 279 °C (σ^{279}) e de energia de ativação (E) de amostras de LSGM 15 e LSGM10 puras e contendo SG.

Composição	σ^{279} (mS/cm)	E ($\pm 0,05$ eV)
LSGM15	0,0283	0,98
LSGM15 + 1% SG	0,0420	0,94
LSGM15 + 2% SG	0,0355	0,94
LSGM10	0,0183	0,96
LSGM10 + 1% SG	0,0676	0,95
LSGM10 + 2% SG	0,0495	0,97

CONCLUSÕES

Valores elevados de densidade relativa (> 93%) foram obtidos para as composições LSGM10 e LSGM15 com e sem adições de SG, preparadas pelo método de reação em estado sólido. As composições LSGM10 apresentaram densidades relativas superiores às do LSGM15. Todas as amostras sinterizadas a 1400 °C apresentaram estrutura predominante e característica da perovskita. As amostras com composição base LSGM10 apresentaram microestrutura mais homogênea e menor teor de fases de impureza. A introdução de apenas 1% mol de SG possibilitou pequeno incremento na condutividade iônica do LSGM15 e do LSGM10. Teores mais elevados do aditivo resultaram em redução da condutividade iônica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento: FAPESP, CAPES, CNPq e CNEN.

REFERÊNCIAS

- [1] K. T. Lee, S. H. Yoon, E. D. Wachsman, J. Mater. Res. 27 (2012) 2063.
- [2] E. N. S. Muccillo, Cerâmica 54 (2008) 129.

- [3] Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller, J. G. Railsback, S. A. Barnett, *Energy & Environm. Sci.* 9 (2016) 1602.
- [4] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3801.
- [5] M. Feng, J. B. Goodenough, *J. Solid. State Inorg. Chem.* 31 (1994) 663.
- [6] D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Cerâmica* 50 (2004) 275.
- [7] J. Y. Yi, G. M. Choi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2655.
- [8] S. L. Reis, E. N. S. Muccillo, *Adv. Mater. Res.* 975 (2014) 81.
- [9] R. Pandey, P. Singh, A. K. Singh, P. Singh, *Mater. Today: Proceedings* 49 (2022) 3071.
- [10] T. G. Fujimoto, S. L. Reis, E. N. S. Muccillo, *Mater. Res.* 22 (2019) e20190043.
- [11] S. H. Jo, P. Muralidharan, D. K. Kim, *J. Alloy. Compd.* 491 (2010) 416.
- [12] S. L. Reis, E. N. S. Muccillo, *Ionics* 24 (2018) 1693.