

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO GALATO DE LANTÂNIO PURO E DOPADO

E. N. S. Muccillo, R. P. Costa, R. Muccillo

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, SP, 05508000, enavarro@usp.br

RESUMO

O LaGaO_3 puro e aquele contendo substituições de Sr e Mg, são materiais de interesse para aplicações como substratos de filmes supercondutores cerâmicos e como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido, respectivamente. Neste trabalho, estes materiais foram sintetizados pela técnica de complexação de cátions, com a finalidade de verificar o efeito dos aditivos na cristalização da resina obtida. O estudo da decomposição térmica do complexo precursor mostrou que as substituições parciais de La por Sr e de Ga por Mg produziram diferenças nas perdas de massa e na variação de energia que acompanha os eventos térmicos. A diferença na temperatura de cristalização com a dopagem foi verificada por difração de raios X após calcinação do material precursor a diversas temperaturas. Após a calcinação, as partículas dos óxidos puro e dopado apresentam-se aglomeradas, mas o grau de aglomeração está relacionado com os aditivos. No galato de lantânio contendo aditivos, a estrutura é porosa e friável.

Palavras-chave: eletrólito sólido, cerâmica, síntese de pós.

INTRODUÇÃO

Uma das primeiras aplicações do galato de lantânio (LaGaO_3) foi como substrato para o crescimento epitaxial de filmes supercondutores cerâmicos à base de Y-Ba-Cu-O, isto porque apresenta parâmetros de rede, constante dielétrica e perdas dielétricas adequadas para essa finalidade ⁽¹⁾. Uma característica importante desta cerâmica é a transição da fase ortorrômbica para romboédrica que foi

determinada ocorrer a 875 °C. Alguns resultados mais recentes ^(2, 3) mostraram que essa transição de fase ocorre a 150 °C. Na tentativa, de eliminar-se a transição de fase a 150 °C, por meio da introdução de aditivos, descobriu-se que substituições parciais de lantânio (La) por estrôncio (Sr) e do gálio (Ga) por magnésio (Mg), resultam num material que apresenta alta condutividade iônica ⁽⁴⁾. Este material (LSGM) tem potencial aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de eletrólito sólido óxido. Outra característica importante deste material é possuir um número de transporte iônico próximo a um em amplas faixas de temperatura e pressão parcial de oxigênio. Cerâmicas de galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio, LSGM, foram sintetizadas por diversas técnicas, tais como: sol-gel, dispersão ultra-sônica, combustão e precursores poliméricos ⁽⁵⁻⁸⁾. Um dos principais resultados desses estudos foi verificar a dificuldade em obter a cerâmica sinterizada isenta de fases secundárias, principalmente $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ e LaSrGaO_4 ⁽⁹⁾. Quando o material é preparado pela reação em estado sólido partindo dos óxidos reagentes, altas temperaturas (> 1400 °C) são necessárias para obter fase única. Por outro lado, temperaturas muito elevadas podem favorecer a perda de Ga da cerâmica.

Neste trabalho, pós cerâmicos de LaGaO_3 e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2-x}$ foram preparados pelo método da complexação de cátions usando o ácido cítrico como agente complexante. O principal objetivo foi verificar a influência dos aditivos Sr e Mg na temperatura de cristalização do óxido misto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na síntese do LaGaO_3 e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2-x}$ (LSGM) foram o La_2O_3 (IPEN, 99,9%), Ga_2O_3 (Puratronic, 99,999%), SrCO_3 (Alpha Aesar, 99,9%) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99%). Ácido cítrico anidro (Labsinth, 99,5%) foi usado como agente complexante.

Inicialmente, foram preparadas soluções de nitrato de lantânio e de nitrato de gálio pela dissolução do óxido precursor em ácido nítrico e água deionizada. Quantidades estequiométricas, de nitrato de lantânio e de nitrato de gálio foram misturadas e mantidas sob aquecimento e agitação por 40 min. Após isto, foi adicionada uma solução de ácido cítrico, mantendo-se sob aquecimento e agitação por 90 min. A relação molar metal:ácido cítrico utilizada foi 1:2. Após, a homogeneização da solução de partida, aumentou-se a temperatura mantendo-se a agitação, ocorrendo o início da evaporação de água e saída de vapores de CO, CO₂,

H₂O e NO_x. Após a formação do gel e com a continuação do aquecimento, foi formada uma resina com aparência de espuma porosa.

A resina obtida foi pré-calcinada a 200 °C por 1 h (forno EDG 1800), com razão de aquecimento de 2 °C/min e resfriamento ao natural. Feito isso, a resina foi desaglomerada, calcinada e uma parte desta foi caracterizada por análises térmicas. Posteriormente a resina pré-calcinada foi tratada termicamente a diversas temperaturas: 650, 700, 750, 800, 900, 1000 e 1100 °C por 2 h (forno EDG 1800). A razão de aquecimento foi de 5 °C/min. Para o material dopado, o procedimento experimental foi similar ao do material sem dopantes. Neste caso, as calcinações foram feitas nas temperaturas de 650, 700, 750, 800 e 900 °C.

As medidas de perda de massa (análise termogravimétrica - ATG) e de diferença de temperatura entre uma amostra e um padrão (análise térmica diferencial - DTA) foram feitas simultaneamente utilizando um modelo STA409 da Netzsch. As análises termogravimétrica e termodiferencial das resinas produzidas e secas em estufa a 45 °C foram realizadas com razão de aquecimento de 5 °C/min até 1000 °C, sob fluxo de ar sintético e com resfriamento ao natural, utilizando-se α -alumina como padrão. A amostra dopada foi analisada após o tratamento térmico de pré-calcinação a 200 °C por 1 h. A calorimetria exploratória diferencial foi feita nesta amostra, em atmosfera de nitrogênio.

Os pós calcinados foram analisados por difratometria de raios X (Bruker - AXS D8 Advance). As condições utilizadas para as análises foram: radiação K α do Cu a 40 kV e 40 mA, na faixa de 2 θ entre 20-80°, com passo de 0,05° e tempo de exposição de 5 s por passo.

Os pós calcinados foram observados em microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30) utilizando elétrons secundários.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises termogravimétrica e térmica diferencial foram realizadas com as amostras secas em estufa a 45 °C. Isto porque estas resinas são higroscópicas e expandem quando expostas à atmosfera ambiente.

A figura 1 mostra a curva de análise térmica diferencial da resina de LaGaO₃ preparada pela técnica de complexação de cátions. As temperaturas marcadas na figura referem-se aos picos exotérmicos mais intensos, relacionados

com a decomposição da matéria orgânica, na forma de CO e CO₂, observados para outros materiais preparados pela mesma técnica [10, 11], e cristalização do material a

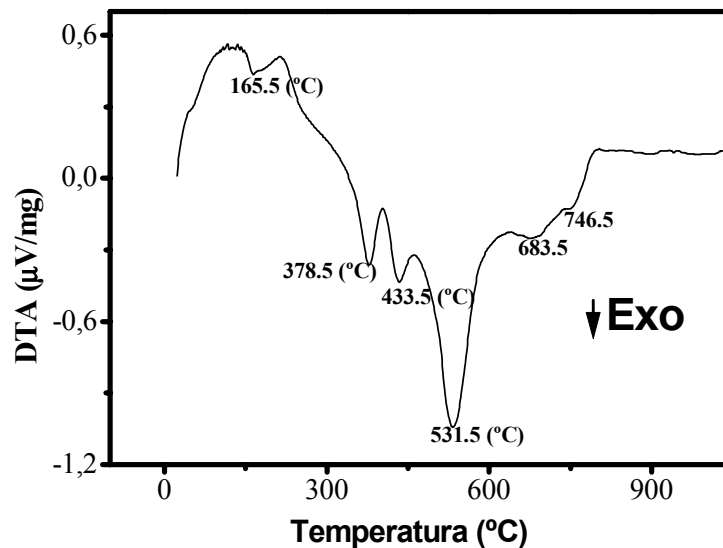


Figura 1. Curva de análise térmica diferencial da resina de LaGaO₃.

a 746,5 °C

O pico endotérmico encontrado na curva de análise térmica diferencial, das resinas preparadas pela técnica do citrato amorfo a aproximadamente 123,5 °C está relacionado com a eliminação de água das resinas.

A perda total de massa determinada por análise termogravimétrica foi de 66%. O primeiro patamar de perda de massa, entre 135 e 245 °C está provavelmente relacionado com a eliminação do ácido cítrico. Acima de 550 °C a variação de massa é desprezível.

A figura 2 mostra a curva da análise termogravimétrica do material dopado. A perda total de massa foi de 22,6%. Neste caso, a amostra foi previamente tratada termicamente a 200 °C. Por isso, a variação de massa até esta temperatura é desprezível quando comparada com a perda que ocorre a temperaturas mais elevadas. Este resultado mostra que os cátions de substituição (Sr e Mg) influenciam na decomposição térmica da resina.

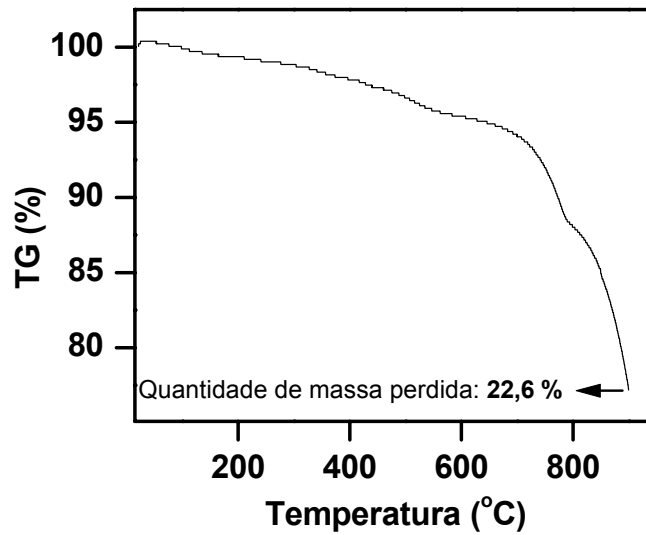


Figura 2. Curva de análise termogravimétrica da resina de LSGM.

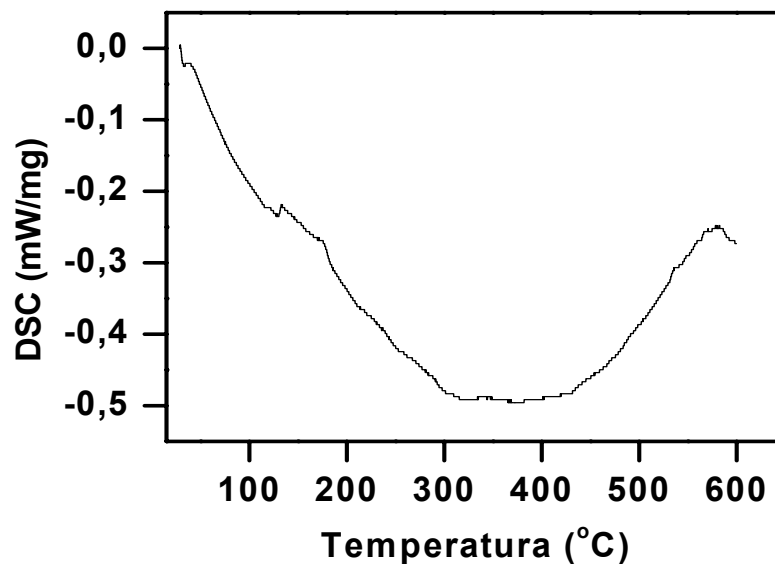


Figura 3. Curva de DSC do LSGM.

A curva de DSC (figura 3) mostra poucos eventos térmicos. Além disso, não há variação abrupta da energia, mostrando que as variações de energia envolvida na decomposição térmica do LSGM são consideravelmente pequenas. Entretanto, isto pode estar relacionado com a atmosfera de nitrogênio utilizada nesse ensaio.

Por este resultado é muito difícil determinar a temperatura de cristalização do material.

A figura 4 mostra os difratogramas de raios X das amostras de LaGaO_3 pré-calcinada a 200, e calcinada a 650, 700, 750, 800, 900, 1000 e 1100 °C.

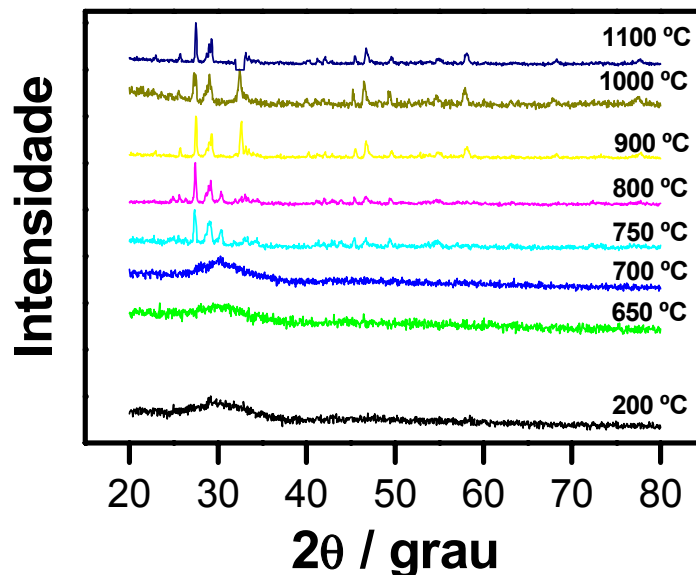


Figura 4. Difratogramas de raios X, dos pós de LaGaO_3 calcinados a diferentes temperaturas.

Como mostram esses difratogramas, o material apresenta-se amorfo aos raios X a temperaturas inferiores a 750 °C, aproximadamente. Este resultado concorda com o de análise térmica, que mostrou o pico exotérmico de cristalização a ~ 746 °C. Além disso, alguns picos de difração se modificam entre 750 e 900 °C. Para temperaturas superiores a 900 °C e até 1100 °C, não se observam mudanças significativas nos picos de difração, mas apenas afinamento dos picos e aumento das intensidades relativas, causados por aumento na cristalinidade do material.

A figura 5 mostra os difratogramas de raios X dos pós de LSGM calcinados a 650, 700, 750, 800 e 900 °C.

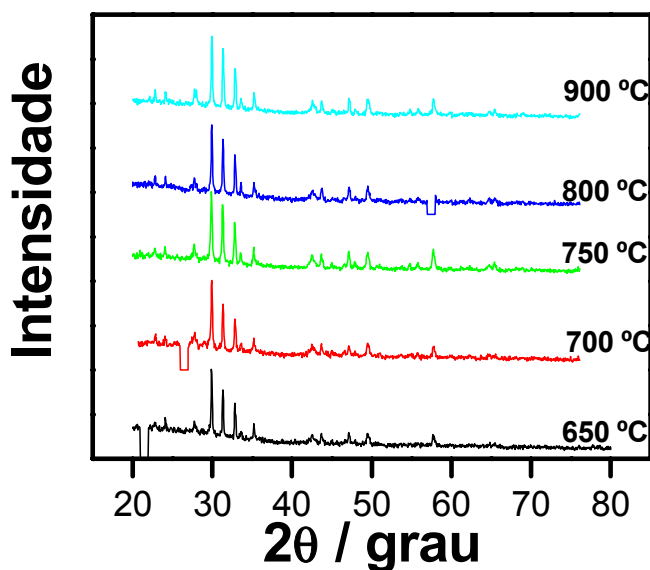
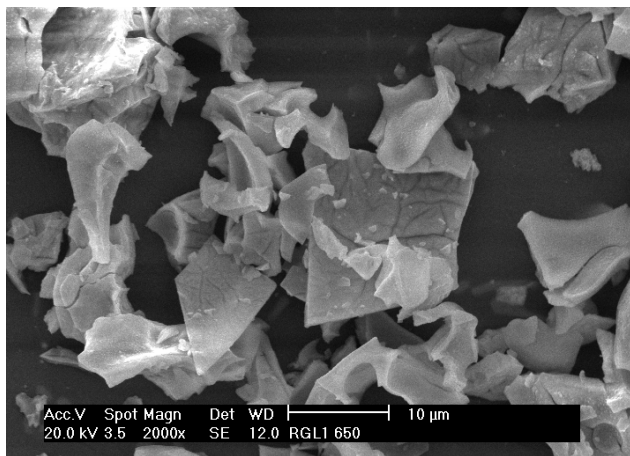


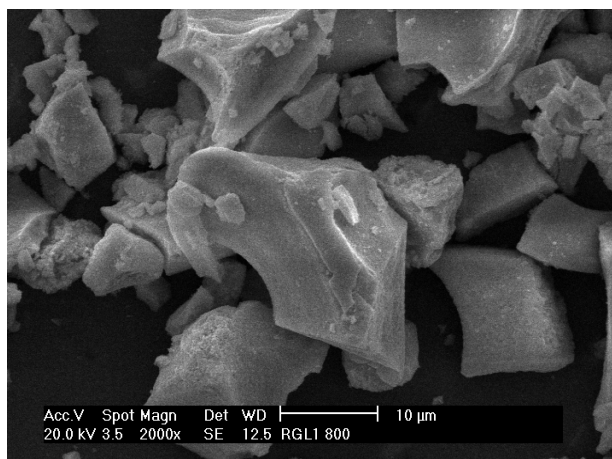
Figura 5. Difratogramas de raios X dos pós de LSGM calcinados a diferentes temperaturas.

Como pode ser visto na figura 5 o material calcinado a 650 °C já se apresenta cristalino, ao contrário da amostra não dopada. Este resultado confirma a influência dos cátions dopantes na cristalização do material. Pode-se observar também que nesta faixa de temperaturas de calcinação não há variação significativa na posição dos picos de difração. Isto mostra que a fase perovsquita desejada necessita de temperaturas de calcinação mais elevadas para sua formação, em concordância com o que foi obtido por outros métodos de síntese.

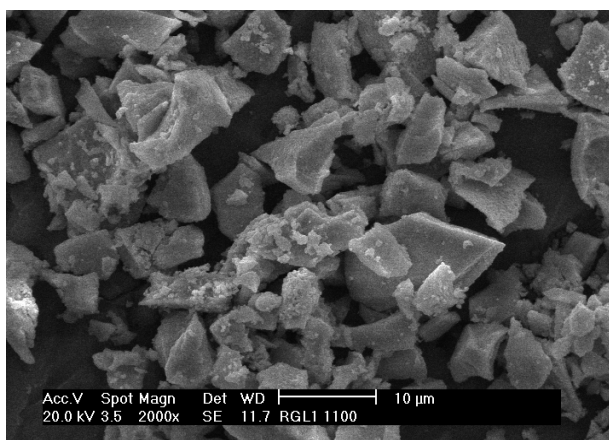
A figura 6 mostra as micrografias dos pós de LaGaO_3 calcinados a 650, 800 e 1100 °C, obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Observa-se nestas imagens que as partículas formam aglomerados, e que o grau de aglomeração depende da temperatura de calcinação. Comparando as imagens (b) e (c) da figura 6, verifica-se que aumentando a temperatura de calcinação ocorre diminuição no tamanho dos aglomerados. Isto pode estar relacionado com o método de síntese. É sabido da literatura que materiais preparados por este método contêm aglomerados e carbono residual. Com o aumento da temperatura de calcinação pode ocorrer a eliminação deste carbono residual, provocando diminuição no tamanho dos aglomerados.



(a)



(b)

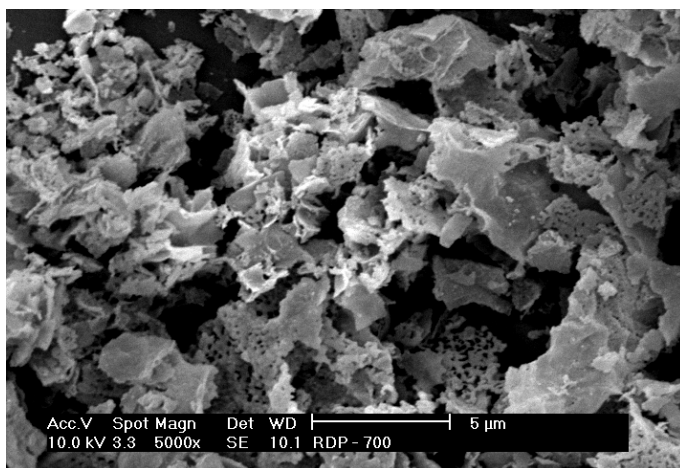


(c)

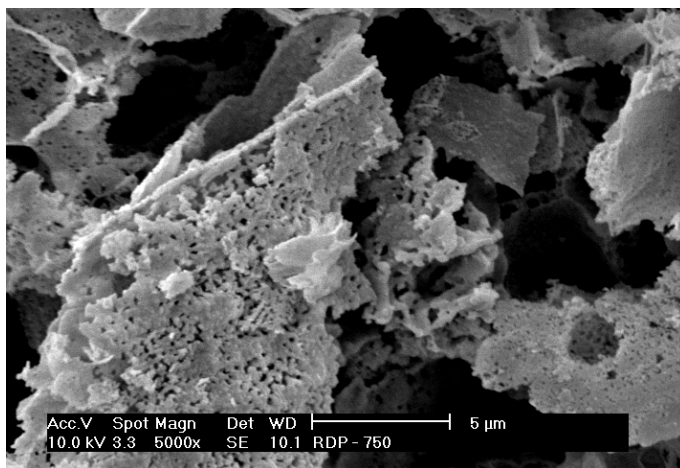
Figura. 6 Micrografias dos pós de LaGaO_3 calcinados a 650 (a), 800 (b) e 1100 °C

por 1 h (c), respectivamente, obtidas em microscópio eletrônico de varredura.

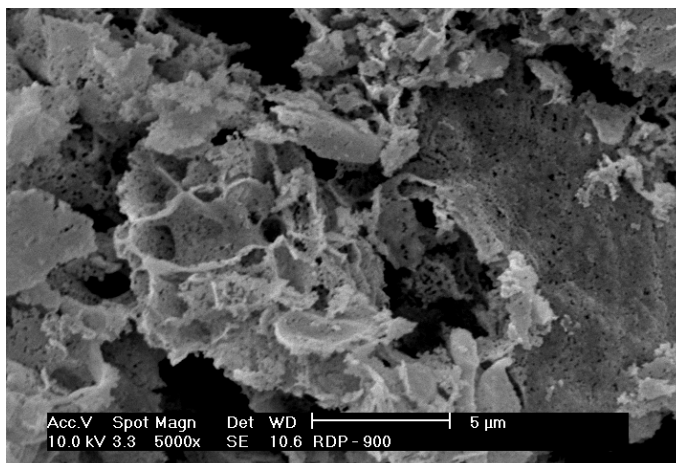
A figura 7 mostra micrografias obtidas para o material dopado (LSGM) e calcinado em 700, 750 e 900 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Micrografias dos pós de LSGM calcinados a 700 (a), 750 (b) e 900 °C por 1 h (c), respectivamente, obtidas em microscópio eletrônico de varredura.

Observa-se que a morfologia dos aglomerados também mudou com a introdução dos aditivos: Sr e Mg. As partículas apresentam-se aglomeradas, mas estes aglomerados são bastante porosos, tornando o material friável, isto é, pode ser facilmente desaglomerado em almofariz.

CONCLUSÕES

A técnica de complexação de cátions usando o ácido cítrico como agente complexante mostrou ser bastante promissora para a obtenção de óxidos mistos com estrutura perovskita. A cristalização do LaGaO_3 ocorreu a ~ 750 °C, enquanto que o material dopado com Sr e Mg cristaliza a temperaturas inferiores a 650 °C. Os pós calcinados apresentam-se aglomerados, mas a introdução de Sr e Mg permite obter aglomerados porosos.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP, CNPq e CNEN pelo apoio financeiro. R. P. Costa agradece ao CNPq pela bolsa de estudos. Ao Dr. C. A. S. Queiroz pelo fornecimento do óxido de lantânio.

REFERÊNCIAS

1. SANDSTROM, R. L.; GIESS, E. A.; GALLAGHER, W. J.; SEGMULLER, A.; COOPER, E. I.; CHISHOLM, M. F.; GUPTA, A.; SHINDE, S.; LAIBOWITZ, R. B. Lanthanum gallate substrates for epitaxial high-temperature superconducting thin films. ***Applied Physics Letters***, v. 53, p. 1874-1876, 1988.
2. YAO, G. D.; DUDLEY, M.; WANG, Y. Synchrotron X-ray topography studies of twinning and the phase-transition at 145 °C in LaGaO₃ single-crystals. ***Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing***, v. 132, p. 23-30, 1991.
3. MARTI, W.; FISCHER, P.; ALTORFER, F. Crystal structures and phase transitions of orthorhombic and rhombohedral RGaO₃ (R = La, Pr, Nd) investigated by neutron powder diffraction. ***J. of Physics-Condensed Matter***, v. 6, p. 127-135, 1994.
4. ISHIHARA, T., MATSUDA, H., TAKITA, Y. Doped LaGaO₃: perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. ***J. American Chemical Society***, v. 116, p. 3801-3803, 1994.
5. HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. Wet chemical synthesis of Sr- and Mg-doped LaGaO₃, a perovskite-type oxide-ion conductor. ***J. Solid State Chemistry***, v. 136, p. 274-283, 1998.
6. DJURADO, E.; LABEAU, M. Second phases in doped lanthanum gallate perovskites. ***J. European Ceramic Society***, v. 18, p. 1397-1404, 1998.
7. STEVENSON, J. W.; ARMSTRONG, T. R.; McCREADY, D. E.; PEDERSON, L. R.; WEBER, W. J. Processing and electrical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate. ***J. Electrochemical Society***, v. 144, p. 3613-3620, 1997.
8. MAJEWSKI, P.; ROZUMEK, M.; TAS, C. A.; ALDINGER, F. Processing of (La,Sr)(Ga,Mg)O₃ solid electrolyte. ***J. Electroceramics***, v. 8, p. 65-73, 2002.
9. TAS, A. C.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Chemical preparation of pure and strontium- and/or magnesium-doped lanthanum gallate powders. ***J. American Ceramic Society***, v. 83, p. 2954-2960, 2000.
10. TAGUCHI, H.; MATSU-URA, S.; NAGAO, M. Synthesis of LaMnO_{3+δ} by firing gels using citric acid. ***J. Solid State Chemistry***, v. 129, p. 60-65, 1997.
11. YAMAMOTO, S.; KAKIHANA, M.; KATO, S. A polymer complex solution route to the low-temperature synthesis of tetragonal Zr_{0.88}Ce_{0.12}O₂ with a reduced amount of

organic substance. *J. Alloys and Compounds*, v. 197, p. 81-86, 2000.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PURE AND DOPED LANTHANUM GALLATE

ABSTRACT

Pure and doped lanthanum gallate are ceramic materials of interest for applications as substrate for superconductor thin films deposition, and as solid electrolyte in solid oxide fuel cells, respectively. In this work, these ceramic compounds were synthesized by the cation complexation technique to study the effect of Sr and Mg additives on the mixed oxide crystallization behavior. The thermal decomposition study of the precursor complexes shows that the weight loss is influenced by the additives. X-ray diffraction patterns of powder materials calcined at several temperatures show that the partial substitution of La for Sr and Ga for Mg reduces the temperature of crystallization by more than 100 °C. Calcined powders are agglomerated. However, these agglomerates are friable and porous in powders containing additives.

Key-words: solid electrolyte, ceramics, powder synthesis.