

## **Influência do galato de estrôncio na composição de fases e nas propriedades elétricas do galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio**

### **(Influence of the strontium gallate on the phase composition and the electrical properties of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate)**

S. L. Reis<sup>1</sup>, E. N. S. Muccillo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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**

*A perovskita galato de lantânio com substituições parciais de estrôncio e magnésio é um candidato promissor para eletrólito sólido de células a combustível de óxido sólido em temperaturas intermediárias, devido sua elevada condutividade iônica, insignificante condutividade eletrônica e uma excelente estabilidade química em ampla faixa de pressão parcial de oxigênio. Neste trabalho, a composição  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$  com diferentes teores de galato de estrôncio, SGO, foi preparada pelo método convencional de reação em estado sólido, e a influência deste aditivo nas propriedades do material foram investigadas. Amostras com diferentes teores de SGO apresentam densidades superiores a 98%, quando sinterizadas a 1350°C/5 h, e o aumento do teor do aditivo promoveu uma pequena diminuição da densidade. Amostras com tamanho médio de grãos micrométricos foram obtidas. O SGO inibiu o crescimento dos grãos, e o aumento no teor do aditivo promoveu a diminuição da resistividade elétrica dos grãos e contornos de grão.*

*Palavras-chaves: LSGM, mistura de óxidos, aditivos cerâmicos.*

#### **Abstract**

*The perovskite lanthanum gallate with partial substitutions by strontium and magnesium is a promising candidate for application as solid electrolyte in solid oxide solid fuel cells operating at intermediate temperatures, due to its high ionic conductivity, negligible electronic conductivity and excellent chemical stability over wide range of partial oxygen pressures. In this work, the composition  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$  with different strontium gallate contents, SGO, was prepared by the conventional method of solid state reaction, and the influence of this additive on the properties of the base compound was investigated. Samples with different SGO contents show relative densities higher than 98% when sintered at 1350°C/5 h. Increasing of the additive content promoted a slight decrease in density. Average grain sizes of sintered specimens were in the micrometer range. SGO inhibited grain growth and increasing the additive content decreased the electrical resistivity of grains and grain boundaries.*

*Keywords: LSGM, mixture of oxide, ceramics additives.*

## INTRODUÇÃO

A cerâmica galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  é um eletrólito sólido promissor para uso em células a combustível de óxido sólido devido sua alta condutividade iônica em temperaturas intermediárias (600 – 800°C) quando comparado à zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Além disso, exibe desprezível condutividade eletrônica e elevada estabilidade química em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio [1,2]. A condutividade iônica da composição  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$  é  $0,17 \text{ S.cm}^{-1}$  em 800°C e  $0,034 \text{ S.cm}^{-1}$  em 600°C para amostras sinterizadas a 1470°C por 10 h [3], que é superior à da zircônia estabilizada com ítria na mesma temperatura. A principal restrição relacionada a este eletrólito sólido é a formação de fases de impureza [4], principalmente  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ ,  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ,  $\text{LaSrGaO}_4$  e  $\text{MgO}$ . Estas fases podem influenciar a condutividade elétrica da cerâmica [3] em operações por tempos longos, tais como os que acontecem nas células a combustível de óxido sólido (~ 40.000 h). Uma das causas apontadas para isto é a perda de gálio na etapa de sinterização, que é realizada em altas temperaturas para obtenção de alta densidade.

Para a obtenção do galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio 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 [1-2, 4-5].

Apesar dos esforços para otimizar as propriedades do galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio. Pouca atenção tem sido dada à introdução de aditivos, provavelmente devido à complexidade da composição. A introdução de aditivos é uma alternativa para diminuir a temperatura de sinterização, para obtenção de densidade adequada, e minimizar a formação das fases de impurezas.

O galato de estrôncio foi utilizado como aditivo de sinterização na zircônia estabilizada com ítria [6] e céria dopada com terras raras [7-9]. Feng e Goodenough [6] reportaram que o galato de estrôncio aumentou a sinterabilidade da zircônia estabilizada com ítria devido à formação de uma fase líquida durante a sinterização e, como resultado, promoveu a diminuição da resistência dos contornos de grão. Lee [7], utilizando o mesmo aditivo reduziu a temperatura de sinterização da céria-gadolínia em 300°C. Além disso, o galato de estrôncio foi eficaz no aumento da condutividade elétrica da céria-samária e céria-ítria [8-9].

O galato de estrôncio como aditivo de sinterização ainda não foi utilizado no galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio e é basicamente constituído por elementos que formam as composições base. Assim, espera-se que o uso deste aditivo seja favorável à sinterização do  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Portanto, o objetivo deste trabalho é verificar a influência do galato de estrôncio na densificação, composição de fases e condutividade elétrica do galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para obter a composição  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) pelo método de mistura de óxidos, os pós foram preparados a partir dos óxidos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,9%, Alfa Aesar),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99,99%, Alfa Aesar),  $\text{MgO}$  (P.A., Merk) e  $\text{SrCO}_3$  (P.A. Vetec). O  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi tratado termicamente a  $1000^\circ\text{C}$  por 3 h antes de ser utilizado.

Foram realizadas três etapas de calcinação sucessivas por tempo de 4 h cada na temperatura de  $1250^\circ\text{C}$ . 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 com diâmetro de 2 mm.

O galato de estrôncio, SGO, foi preparado a partir de quantidades estequiométricas do  $\text{SrCO}_3$  (P.A. Vetec) e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99,99%, Alfa Aesar). Os pós foram misturados em moinho tipo atritor em meio alcoólico por 1 h e, em seguida, secos em estufa a  $40^\circ\text{C}$ . Após a mistura, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e então calcinados a  $1200^\circ\text{C}/1$  h, com diferentes taxas de aquecimento e resfriamento. Os teores de aditivo adicionados ao LSGM foram: 0,5; 1 e 1,5% em mol.

Foram preparadas amostras cilíndricas por compactação uniaxial, seguida de compactação isostática a frio a 100 MPa. Os compactos foram sinterizados em diversas temperaturas e tempos de patamar com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  pelo método convencional de sinterização.

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas por meio de medidas de densidade aparente utilizando o princípio de Arquimedes e difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance), no intervalo  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 2 s, utilizando a radiação  $\text{K}\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni. Os teores das fases de impurezas não foram quantificados e apenas uma avaliação qualitativa foi realizada, mas os difratogramas foram todos normalizados para a reflexão de maior intensidade da fase

ortorrômbica, para fins comparativos. A observação da microestrutura foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (FEI Inspect F50). O tamanho médio de grãos foi determinado utilizando o método dos interceptos [10]. Medidas da condutividade iônica foram realizadas por espectroscopia de impedância, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, e no intervalo de temperatura de 280 a 420°C. Para estas medidas foi utilizado um analisador de impedância HP 4192A, acoplado a um controlador HP 362, e tensão AC de 100 mV. Eletrodos de prata foram empregados nestas medidas. Os dados foram coletados e analisados por meio de um programa computacional [11].

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os teores de SGO utilizados foram 0,5; 1, e 1,5 % em mol. Esses teores foram selecionados com base em estudos anteriores. Lee [7] reportou que teores elevados de SGO prejudicaram a densidade do material.

As amostras foram sinterizadas a 1350°C variando o tempo de patamar em 0,5 e 5 h para avaliar o efeito do teor de SGO na densidade do LSGM, Tabela I. Neste trabalho, a densidade teórica utilizada foi de 6,67 g.cm<sup>-3</sup> obtida da ficha ICSD #51-288, isto é, sem considerar a densidade do aditivo.

As amostras apresentam densidades relativas superiores a 95%, e com o aumento do teor de SGO ocorreu uma pequena diminuição da densidade, que pode ser devido à densidade do SGO.

As Figuras 1 e 2 mostram difratogramas de raios X para as amostras sinterizadas a 1350°C por 0,5 e 5 h, respectivamente. A figura à direita corresponde a uma ampliação da faixa angular onde as fases de impurezas são detectadas.

Tabela I – Valores de densidade relativa e tamanho médio de grãos do LSGM sinterizado em diversas condições.

SGO % mol	Temperatura/tempo (°C/h)	Densidade relativa (%)	Tamanho médio de grão (µm)
-	1350/0,5	97,2	1,64 ± 0,05
0.5	1350/0,5	96,6	1,34 ± 0,03
1	1350/0,5	95,8	1,23 ± 0,02
1.5	1350/0,5	95,5	1,15 ± 0,03
-	1350/5	98,5	2,93 ± 0,07
0.5	1350/5	98,0	2,67 ± 0,08
1	1350/5	97,1	2,64 ± 0,08
1.5	1350/5	96,6	2,40 ± 0,07

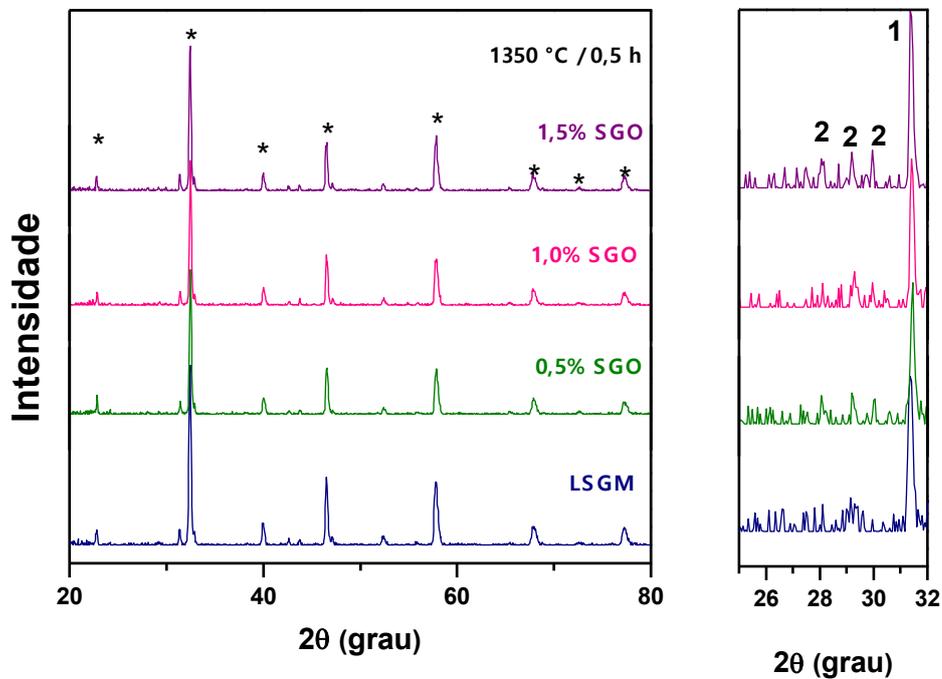


Figura 1: Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1350°C/0,5 h na faixa 2θ (a) 20-80° e (b) 25-32°. (\*) LSGM, (1) LaSrGaO<sub>4</sub>, (2) La<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

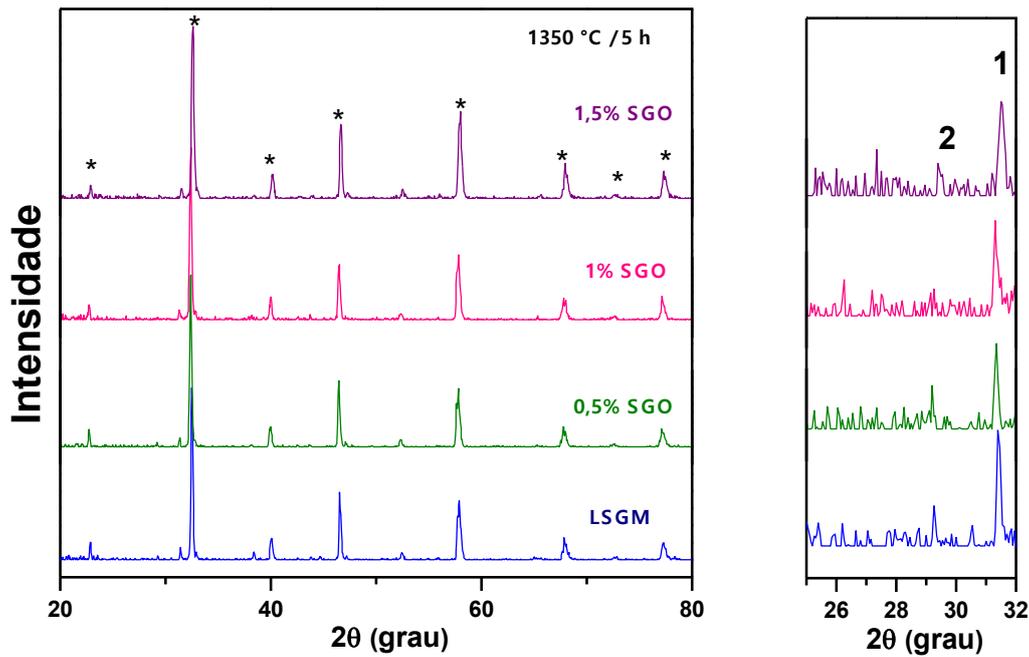


Figura 2: Difratoformas de raios X das amostras sinterizadas a 1350°C/5 h na faixa 2θ (a) 20-80° e (b) 25-32°. (\*) LSGM, (1) LaSrGaO<sub>4</sub>, (2) La<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Todas as amostras com diferentes teores de aditivos utilizados exibem a fase ortorrômbica do LSGM (indicada por \*) e pequenas quantidades de fases de impurezas. Amostras com teores de 0,5 e 1% de SGO apresentam menores frações de fases de impurezas quando sinterizadas com tempo de 0,5 e 5 h. De forma geral, o aumento do tempo de patamar promoveu diminuição do teor de fases de impurezas.

A Figura 3 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para amostras sinterizadas a 1350°C/5 h com diferentes teores de SGO.

A microestrutura é bastante heterogênea como pode ser observado nas micrografias. As amostras consistem de grãos grandes e pequenos, alguns com aspecto rugoso e outros lisos. As amostras sinterizadas a 1350°C com tempo de patamar de 0,5 h apresentam microestrutura similar as amostras com tempo de patamar de 5 h.

Os valores de tamanho médio de grãos são sumarizados na Tabela I. O tamanho médio de grãos aumenta com a diminuição no teor de SGO, ou seja, o galato de estrôncio atua como inibidor de crescimento de grãos.

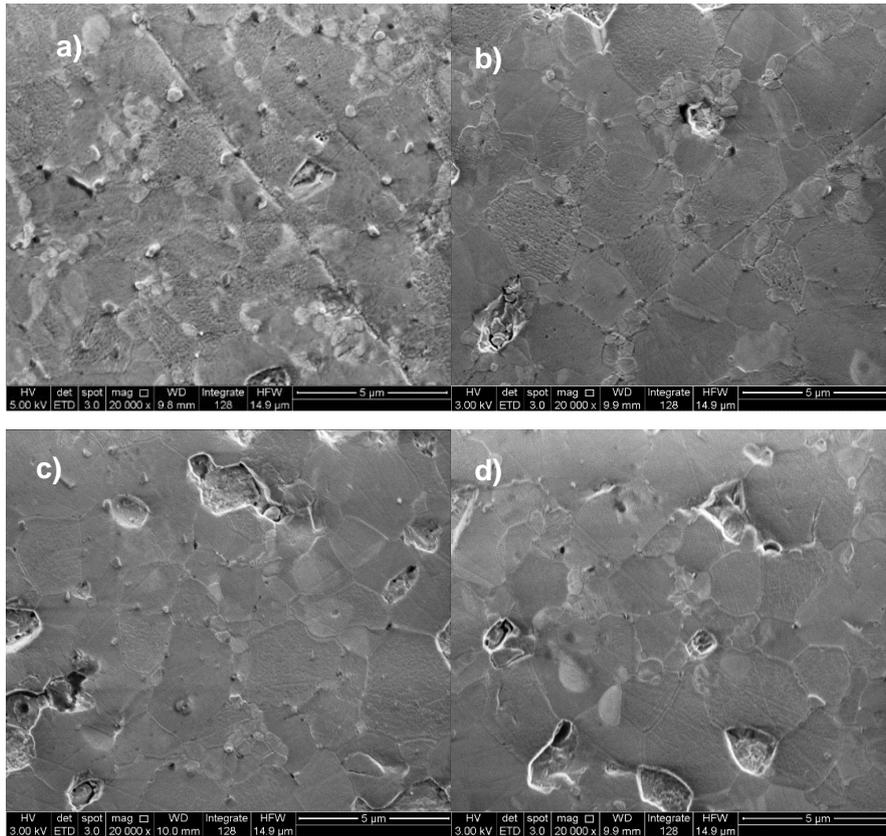
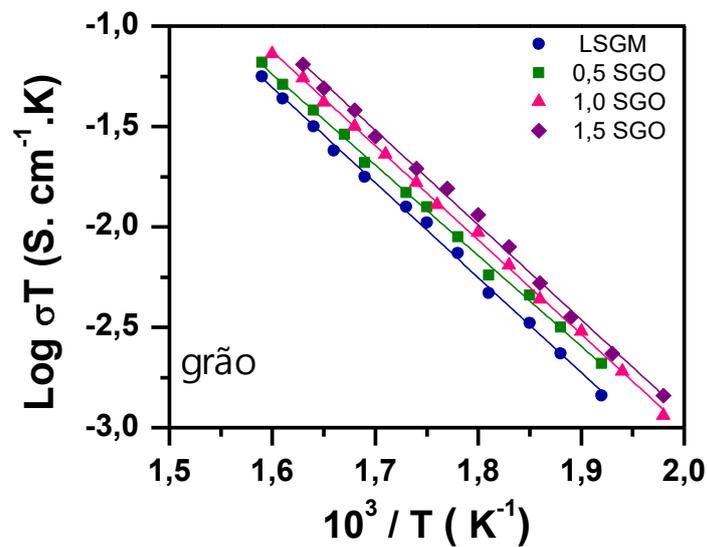


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas a 1350°C/5 h variando os teores de SGO: a) 0, b) 0,5, c) 1 e d) 1,5% mol .

A análise dos resultados de medidas de condutividade em amplo intervalo de temperatura permitiu construir os gráficos de Arrhenius da condutividade iônica. A Figura 4 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade iônica dos grãos e contornos de grão para as amostras sinterizadas a 1350°C/0,5 h.



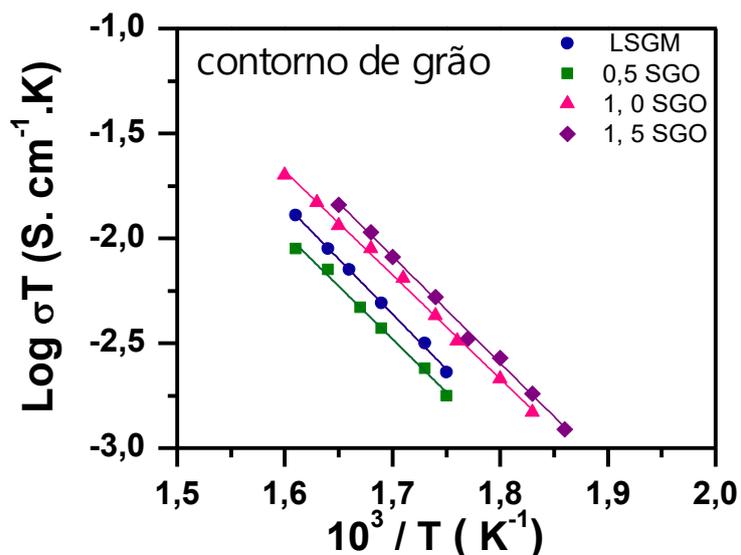


Figura 4: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos e contornos de grão do LSGM sinterizado a 1350°C/0,5 h com diferentes teores de SGO.

Amostras com 1,5% de galato de estrôncio possuem maior condutividade iônica para os grãos e contornos de grãos quando sinterizadas com tempo de patamar de 0,5 h.

Neste estudo, não foi possível obter boa resolução na região de baixas frequências e, portanto, determinar o componente intergranular para as amostras sinterizadas a 1350°C/5 h. Assim, são apresentados apenas os gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular, Figura 5.

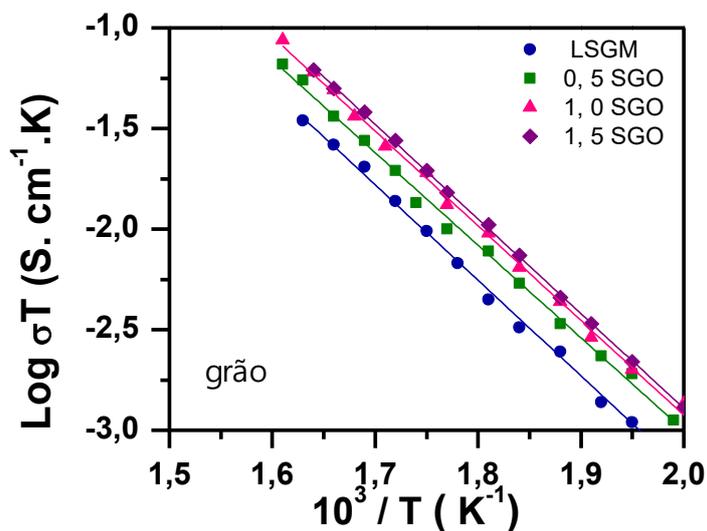


Figura 5: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos do LSGM sinterizado a 1350°C/5 h com diferentes teores de SGO.

As amostras sem o aditivo possuem condutividade intragranular menor que as demais amostras com diferentes teores de SGO. As amostras com 1 e 1,5% possuem condutividade iônica similar.

A energia de ativação total praticamente não varia para diferentes teores de aditivo e é similar ao reportado na literatura para o LSGM [12]. O aumento do teor de SGO promoveu um aumento na condutividade elétrica, e amostras contendo 1% de SGO sinterizadas a 1350°C/5 h possuem condutividade elétrica igual a 0,0063 S. cm<sup>-1</sup> a 600°C.

## CONCLUSÕES

Amostras com diferentes teores de SGO apresentam densidades superiores a 98% e o aumento do SGO promoveu uma pequena diminuição da densidade. O aumento do tempo de patamar diminuiu o teor de fases de impurezas para amostras com SGO.

Amostras com tamanho médio de grãos micrométricos foram obtidas. Além disso, o aditivo promoveu a inibição do crescimento de grão.

O aumento do teor galato de estrôncio promoveu a diminuição da resistividade elétrica dos grãos e contornos de grão. O aditivo utilizado foi eficaz para melhorar a condutividade elétrica do LSGM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ishihara, T.; Honda, M.; Takita Y.; Doped LaGaO<sub>3</sub> perovskitetype oxide as a new oxide ionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 3801.
- [2] Feng, M.; Goodenough, J. B.; A superior oxide-ion electrolyte. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 663.
- [3] Lu, X. C.; Zhu, J. H.; Effect of Sr and Mg doping on the property and performance of the La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B494.
- [4] Djurado, E.; Labeu, M.; Second phases in doped lanthanum gallate perovskites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1397.
- [5] Majewski, P.; Rozumek, M.; Tas, A. C.; Aldinger, F.; Processing of (La,Sr)(Ga,Mg)O<sub>3</sub> Solid Electrolyte, *J. Electroceram.* 8 (2002) 65.
- [6] Feng, M; Goodenouh, J.B.; Improving Stabilized Zirconia with Strontium Gallate, *J. Am. Ceramic. Soc.*, 77 (1994) 1954.
- [7] Lee, J.-S., Effects of strontium gallate additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria, *J. Electroceram.*, 17 (2006) 709.
- [8] Lee, J.-S, Choi, K.-H, Park, M.-W, Choi, Y.-G, Mun, J.-H, Effects of strontium gallate additions on sintering behavior and electrical conductivity of samaria-doped ceria, *J. Alloy Compd.* 474 (2009) 219.

- [9] Seo, S.-W, Jung, S.-J., Park, M.-W, Yu, S.-M, Lee, K-T, Lee,J.-S, Effects of strontium gallate addition on sintering behavior and electrical conductivity of yttria doped ceria, *Electron. Mater. Lett.*, 10 (1 ) (2014) 213.
- [10] M. J. Mendelson, Average grain size in polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52, (1969) 443.
- [11] M. Kleitz, J. H. Kennedy, Resolution of multicomponents impedance diagrams. In: *Proc. Intern. Conf. Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes*, ed. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam, p.1858, 1979.
- [12] Huang, K.; Tichy, R. S.; Goodenough, J. B.; Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO<sub>3</sub>: I, Phase Relationships and Electrical Properties, *J. Am. Ceram.Soc.*, 81 (1998) 2565.