



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Preparação e caracterização de compósitos de galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio/galato de estrôncio**

**PÂMELA PERES DE PAULA**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo**

**São Paulo  
2021**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Preparação e caracterização de compósitos de galato de lantânio  
contendo estrôncio e magnésio/galato de estrôncio**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

**PÂMELA PERES DE PAULA**

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Eliana Navarro dos Santos  
Muccillo**

**São Paulo**

**2021**

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

PAULA, P. P. d. . ***Preparação e caracterização de compósitos de galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio/galato de estrôncio***. 2021. 68 p. Dissertação

(Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Paula, Pâmela Peres de  
Preparação e caracterização de compósitos de galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio/galato de estrôncio / Pâmela Peres de Paula; orientadora Eliana Navarro dos Santos Muccillo. -- São Paulo, 2021.  
68 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. eletrólito sólido. 2. galato de lantânio dopado. 3. galato de estrôncio. 4. condutividade elétrica. I. Muccillo, Eliana Navarro dos Santos , orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Pâmela Peres de Paula

Título: Preparação e caracterização de compósitos de galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio/galato de estrôncio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

### Banca examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

*“Não podemos esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos.”*

– Marie Sklodowska Curie

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que me sustentou em todos os momentos de dificuldades e sempre enviou seus anjos para me ajudar.

Aos meus pais, Lourdes e Carlos, pelo dom da vida, ensinamentos e por todo o apoio dado ao longo da minha jornada.

À minha irmã Palôma por sua amizade e por estar sempre ao meu lado.

À minha avó Eliane por sua sabedoria de vida, carinho e ternura.

Ao meu esposo Ciro, que sempre me apoia incondicionalmente em todos os momentos, por seu amor, companheirismo, carinho e cuidado.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliana Navarros dos Santos Muccillo, por seus ensinamentos, paciência e orientação, meus sinceros agradecimentos.

À Dr<sup>a</sup>. Shirley Leite dos Reis, por toda ajuda, orientação, dedicação, carinho e amizade durante este caminho, minha eterna gratidão.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Muccillo pela paciência e pelos experimentos de análise de dilatometria.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Yone França pelo auxílio e zeloso cuidado com o laboratório.

À Dr<sup>a</sup>. Sabrina Carvalho pela amizade e experimentos de microscopia eletrônica de varredura com EDS.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise (CECTM/IPEN) pelo recobrimento das amostras com carbono por sputtering.

Aos amigos e colegas do grupo de eletrocerâmicas: Lucas Aparecido, Rafael Denaldi, Deborah Bertoldo, Lucas Almeida, Talita Fujimoto, Hugo Sugimoto, César Diaz, Juliana Souza, Robson Grosso e Tatiane Porfirio pela convivência, discussões e risadas.

À Luciana Amaral e Bianca Alves pela amizade, carinho e apoio que lhes são peculiares.

Por fim, agradeço aos membros da banca pelas contribuições neste trabalho.

## RESUMO

PAULA, P. P. d. . *Preparação e caracterização de compósitos de galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio/galato de estrôncio*. 2021. 68 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Neste trabalho foram preparados compósitos cerâmicos à base de galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM) e galato de estrôncio (SG) pelo método convencional de reação em estado sólido. Os compostos LSGM e SG, bem como os compósitos LSGM-xSG ( $x = 0,5; 0,75; 1,0; 1,5$  e  $2,0\%$  mol) foram caracterizados por técnicas como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. O principal objetivo foi verificar o efeito da fase minoritária (SG) nestas propriedades. Duas composições foram estudadas:  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM10) e  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM15). Os resultados de estudo de sinterização revelaram que a temperatura ideal de sinterização é de  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  permitindo obter compósitos com densidades relativas elevadas ( $> 92\%$ ). Medidas de retração linear evidenciaram que o SG retarda a densificação do LSGM. A microestrutura dos compósitos é heterogênea, assim como a dos compostos de base (LSGM10 e LSGM15). A formação de compósitos foi evidenciada por espectroscopia de energia dispersiva acoplada à microscopia eletrônica de varredura. Os resultados de medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância revelaram que a adição da fase minoritária SG promove aumento da condutividade de volume. Esse aumento é maior para o LSGM10 e para a concentração de SG de  $1\%$  mol.

Palavras-chave: eletrólito sólido, galato de lantânio dopado, galato de estrôncio, condutividade elétrica.

## ABSTRACT

PAULA, P. P. d. . *Preparation and characterization of strontium and magnesium doped lanthanum gallate/strontium gallate composites*. 2021. 68 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Ceramic composites based on strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate (LSGM), and strontium gallate (SG) were prepared by the conventional solid-state synthesis method. The LSGM and SG compounds as well as the LSGM-xSG ( $x=0.5, 0.75, 1.0, 1.5$  and  $2.0\%$  mol) composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy techniques. The main purpose of this work was to verify the effects of the minor phase (SG) on those properties. The base compounds investigated were  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM10) and  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM15). Sintering experiments allowed for determining an ideal sintering temperature of  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  resulting in compacts with high relative densities ( $> 92\%$ ). Linear shrinkage measurements evidenced that the SG phase slows down the LSGM densification. The microstructure of the base compounds (LSGM10 and LSGM15) along with that of composites is heterogenous, Dispersive energy spectroscopy coupled to scanning electron microscopy evidenced obtaining the composites. Results of electrical conductivity determined by impedance spectroscopy revealed that SG addition to LSGM10 and LSGM15 promoted increase of the bulk conductivity. This increase was higher for LSGM10 containing  $1\text{ mol}\%$  SG.

Keywords: solid electrolytes, doped lanthanum gallate, strontium gallate, electrical conductivity.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de condutividade iônica, $\sigma$ , a 800 °C para o LSGM.....	22
Tabela 2 - Características dos Materiais de Partida.....	35
Tabela 3 - Valores de densidade relativa do LSGM15 após sinterização em diversas temperaturas por 4 h.....	47
Tabela 4 - Valores de densidade relativa do LSGM15 e LSGM10 puros e com diversos teores de SG, após sinterização a 1400 °C por 4 h.....	48
Tabela 5 - Valores de condutividade elétrica de volume na temperatura de 279 °C ( $\sigma^{279}$ ) e de energia de ativação, E, de amostras de LSGM15 e LSGM10 puras e contendo SG.....	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema que representa os princípios básicos de operação de uma SOFC.....	18
Figura 2 - Condutividade iônica de eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio.....	20
Figura 3 - Representação da estrutura perovskita cúbica do LaGaO <sub>3</sub> .....	21
Figura 4 - Estrutura do LaGaO <sub>3</sub> (a) fase ortorrômbica e (b) romboédrica.....	23
Figura 5 - Fluxograma da rota de preparação do LSGM.....	35
Figura 6 - Fluxograma da rota de preparação do SG.....	39
Figura 7 - Fluxograma para a rota da preparação dos compósitos LSGM/SG.....	40
Figura 8 - Difratoformas de raios X obtidos durante as etapas de preparação do LSGM15.....	42
Figura 9 - Difratoformas de raios X obtidos durante as etapas de preparação do LSGM10.....	43
Figura 10 - Difratoforma de raios X do Sr <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>6</sub> obtido por mistura de óxidos....	44
Figura 11 - Retração linear de compactos de LSGM15 sem e com 1% em mol de SG.....	45
Figura 12 - Difratoformas de raios X do LSGM15 sinterizado em diversas temperaturas.....	46
Figura 13 - Difratoformas de raios X do LSGM15 sinterizado a 1400 °C por 4 h com diferentes adições de SG.....	49
Figura 14 - Difratoformas de raios X do LSGM10 sinterizado a 1400 °C por 4 h com diferentes adições de SG.....	50
Figura 15 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do (a) LSGM15 e (b) LSGM10 puros e sinterizados a 1400 °C/4 h.....	51
Figura 16 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 0,5% SG e sinterizados a 1400 °C/4 h.....	52
Figura 17 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 1% SG e sinterizados a 1400 °C/4 h.....	53
Figura 18 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 1,5% SG e sinterizados a 1400 °C/4 h.....	54
Figura 19 - Espectro de EDS da amostra de LSGM15 + 0,5% SG.....	55
Figura 20 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra LSGM15 contendo 0,5% SG com elétrons retroespalhados.....	56

Figura 21 - Mapeamento elementar de uma microrregião da amostra LSGM15 + 0,5% SG.....	56
Figura 22 - Diagramas de impedância de amostras LSGM10 pura e contendo 1% mol SG, sinterizadas a 1400 °C/4 h.....	58
Figura 23 - Diagramas de impedância de amostras LSGM15 pura e contendo 2% mol SG, sinterizadas a 1400 °C/4 h.....	59
Figura 24 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM15 e LSGM10 sinterizadas a 1400 °C.....	60
Figura 25 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM15 pura e contendo SG, sinterizadas a 1400 °C.....	61
Figura 26 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM10 pura e contendo SG, sinterizadas a 1400 °C.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS

SOFC - Solid Oxide Fuel Cell.

LSGM - Galato de Lantânio contendo Magnésio e Estrôncio.

YSZ - Zircônia estabilizada com ítria.

LSGM15 -  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

LSGM10 -  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

SG -  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ .

LSGM15 + 0,5% SG - Galato de Lantânio contendo Magnésio e Estrôncio com adição de 0,5% em mol de SG.

LSGM15 + 0,75% SG - Galato de Lantânio contendo Magnésio e Estrôncio com adição de 0,75% em mol de SG.

LSGM15 + 1% SG - Galato de Lantânio contendo Magnésio e Estrôncio com adição de 1% em mol de SG.

LSGM15 + 1,5% SG - Galato de Lantânio contendo Magnésio e Estrôncio com adição de 1,5% em mol de SG.

LSGM15 + 2% SG - Galato de Lantânio contendo Magnésio e Estrôncio com adição de 2% em mol de SG.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>17</b>
2.1 Condutores de íons oxigênio.....	17
2.2 Galato de lantânio contendo magnésio e estrôncio - LSGM.....	21
2.3 Eletrólitos Sólidos Compósitos.....	27
2.4 Técnicas de Caracterização - Princípios.....	30
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
3.1 Materiais.....	35
3.2 Métodos.....	36
3.2.1 Mistura de óxidos.....	36
3.3 Caracterização das Amostras.....	40
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>65</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) são dispositivos capazes de transformar energia química em elétrica por meio de reações eletroquímicas. Os desenvolvimentos nesta área de pesquisa e tecnologia tem se intensificado nos últimos 30 anos devido às características destes dispositivos, tais como baixa emissão de poluentes, os principais resíduos gerados são água e calor, comparativamente baixo ruído e excelente eficiência. Além disso, este tipo de dispositivo possui ampla faixa de aplicações [1].

O custo do dispositivo está fortemente associado com sua temperatura de operação. Atualmente, com o desenvolvimento de materiais e processos que ocorreram nesta área nos últimos anos, a temperatura de operação típica está entre 700 e 850 °C, que já oferece vantagens em relação aos sistemas anteriores, devido à possibilidade de uso de materiais de menor custo, aliada a alta potência, dentre outros. Entretanto, células a combustível de óxido sólido que operem em baixas temperaturas, de ~ 500 a 700 °C têm o potencial de reduzir ainda mais o custo do dispositivo tornando-o competitivo, pois permitiria substituir o interconector, um dos componentes da célula, por ligas metálicas de baixo custo, além de ser mais simples seu isolamento térmico [2].

As células a combustível de óxido sólido contêm basicamente diversos materiais cerâmicos como principais componentes: eletrólito sólido e eletrodos. O eletrólito sólido utilizado inicialmente foi a zircônia estabilizada com 8% mol de ítria (8YSZ). Em última análise é o eletrólito sólido quem determina a potência gerada na célula e, portanto, sua temperatura de operação [2].

Os desenvolvimentos que ocorreram até a década de 90 permitiram confeccionar membranas de 8YSZ bastante finas (~10 µm) e densas o suficiente para serem impermeáveis ao oxigênio molecular e outros gases gerados durante a operação. Com isto, a temperatura de operação que era de 900-1000 °C foi reduzida para 700-850 °C. Entretanto, redução adicional na espessura da membrana de 8YSZ não tem sido conseguida, e acredita-se ser improvável com os métodos atuais de obtenção. Assim, desenvolvimentos adicionais na área de eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio torna-se fator imperativo para o aprimoramento destes dispositivos [3]. Uma abordagem frequente para solucionar

este problema é a busca por novos condutores iônicos com condutividade iônica superior à da 8YSZ. Dentre os materiais cerâmicos conhecidos para esta finalidade está o galato de lantânio contendo substituições parciais por estrôncio e magnésio (LSGM) [3].

Cerâmicas à base de galato de lantânio são boas candidatas a serem utilizadas como eletrólitos em SOFCs em temperaturas intermediárias (500-700 °C). A aplicação desses materiais em SOFCs requer uma harmonização entre sua condutividade elétrica (iônica e eletrônica), estabilidade do material e propriedades termo-mecânicas, além de durabilidade a longo prazo. Composições com maior condutividade iônica foram alcançadas substituindo o lantânio por elementos alcalino terrosos e o gálio por cátions de metal divalente [4].

O LSGM é um tipo importante de eletrólito sólido condutor de íon oxigênio. No passado, esforços consideráveis de pesquisa foram direcionados para esse tipo de material. Em comparação com a zircônia estabilizada, o LSGM mostra condutividade iônica mais alta em temperaturas intermediárias e número de transporte iônico mais alto do que a céria dopada; portanto é um material atrativo como eletrólito em SOFCs de temperatura intermediária [5].

O galato de lantânio dopado, entretanto, apresenta fases de impureza, especialmente  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  e  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  e  $\text{MgO}$ , decorrentes de fatores como: complexidade do seu diagrama de fases e perda de gálio nos tratamentos térmicos realizados em altas temperaturas, principalmente em atmosferas redutoras [6]. Diversas abordagens na literatura têm focalizado em métodos químicos de preparação para diminuir a fração de fases de impureza, especialmente  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$  e  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ . Entretanto, uma desejável redução na fração de  $\text{MgO}$  precipitado ao longo dos contornos de grão, não tem sido reportada. Dentre as composições de interesse o  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM15) apresenta um dos valores mais elevados para a condutividade iônica, neste sistema e o  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM10) apresenta pequenos teores de fases de impureza comparativamente a outras composições, mantendo alto valor de condutividade iônica [7].

Uma maneira de conseguir materiais com propriedades específicas é na forma de compósitos. Os materiais compósitos consistem de dois ou mais materiais que em conjunto produzem propriedades as quais não podem ser obtidas com qualquer um dos componentes isoladamente [8].

Um compósito de LSGM e SDC (céria dopada com samária) foi explorado como um eletrólito sólido alternativo para aplicações eletroquímicas, contendo pequenas quantidades de fases de impureza e condutividade maior que o LSGM ou o SDC puros na faixa de temperatura de 500 a 700 °C. Dessa forma, foi proposto que a utilização de compósitos pode ser uma estratégia encorajadora para melhorar a condutividade iônica de eletrólitos sólidos [9].

## OBJETIVOS

Tendo em conta o que foi exposto acima, este trabalho teve como objetivos a preparação e a caracterização estrutural, microestrutural e elétrica de cerâmicas compósitas de LSGM visando otimização de uma ou mais destas propriedades.

Os principais objetivos específicos foram:

- i) preparação do LSGM a ser utilizado como fase majoritária, com composições:  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM15) e  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM10) pelo método de reação em estado sólido;
- ii) preparação do galato de estrôncio a ser utilizado como fase minoritária, com composição  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  pelo método de reação em estado sólido;
- iii) caracterização dos compostos preparados e identificação da formação do compósito, e
- iv) estudo das propriedades microestruturais e elétricas dos compósitos.



## **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

Neste item serão descritas as principais características e requisitos de condutores de íons oxigênio com potencial aplicação em células a combustível de óxido sólido (SOFC). Será feita também uma breve revisão incluindo os principais aspectos do galato de lantânio dopado e de eletrólitos sólidos compósitos. Por fim, serão sucintamente descritos os princípios das técnicas de caracterização utilizadas.

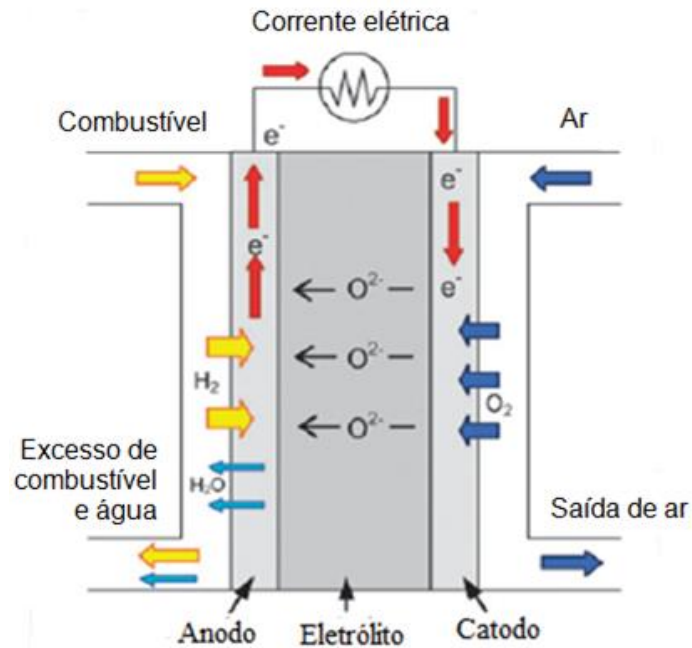
### **2.1 Condutores de íons oxigênio**

Condutores de íons oxigênio formam uma classe de materiais funcionais com aplicações tecnológicas em diversas áreas incluindo sensores de espécies químicas, membranas permeáveis ao oxigênio, e células a combustível para produção de energia [10-12]. Para essas aplicações, uma de suas propriedades mais importantes é a condutividade elétrica, que é influenciada por fatores, como pureza dos materiais de partida e parâmetros de processamento tais como introdução de aditivos, moagem e tratamentos térmicos, que definem a microestrutura do material sinterizado [13].

Células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de transformar a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor. Existem diversos tipos de células a combustível, classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam, e conseqüentemente, a sua temperatura de operação [7]. Basicamente, células a combustível são dispositivos compostos de uma seqüência de unidades, cada um com três componentes principais: eletrólito, eletrodo para o ar (oxidante) e eletrodo para o combustível (o mais comum é o hidrogênio), além do interconector, do selante e outros [7].

Dentre os principais tipos de células a combustível que trabalham em altas temperaturas, podemos destacar as células a combustível de óxido sólido (SOFC) que são compostas por um eletrólito sólido, catodo e anodo, todos cerâmicos, Figura 1.

Figura 1 - Esquema que representa os princípios básicos de operação de uma SOFC.



Fonte: figura adaptada de [3].

O projeto de células a combustível com eletrólito de óxido sólido se baseia no conceito de um eletrólito condutor de íons oxigênio através do qual os íons  $O^{2-}$  migram do catodo (eletrodo do ar) até o anodo (eletrodo do combustível), onde os íons oxigênio reagem com o combustível ( $H_2$ ,  $CO$ , etc.) gerando corrente elétrica [7].

Para um material ser considerado bom para o uso como eletrólito sólido é necessário que alguns critérios sejam atendidos, entre eles: transferência do íon  $O^{2-}$  através da interface do eletrólito/gás ou eletrólito/eletrodo; apresentar condutividade eletrônica desprezível sob atmosferas operacionais, ou seja, possuir número de transporte iônico próximo ou igual a 1; apresentar estabilidade química durante a operação, o que inclui reações no eletrodo/eletrólito bem como nas interfaces do reagente/eletrólito; possuir estabilidade mecânica contra ciclagem térmica entre temperatura ambiente e temperatura de operação; e custos do material e fabricação adequado, bem como a vida operacional de ~ 40.000 h [14].

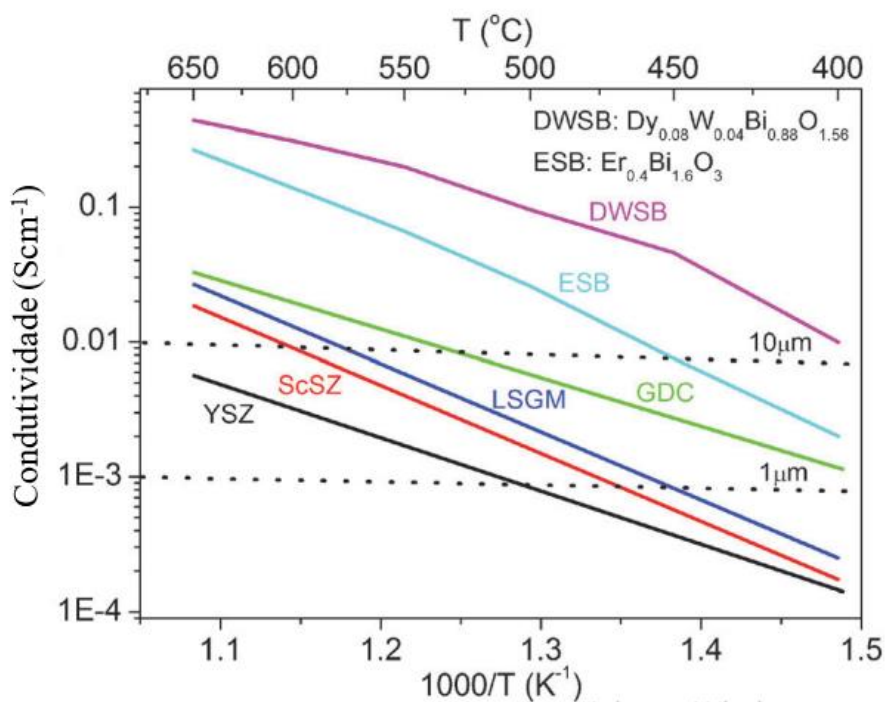
Nos eletrólitos sólidos ocorre a condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem, ou seja, são condutores de uma única espécie química e um isolante eletrônico. Isto significa

que a concentração de defeitos iônicos deve ser muito superior à de defeitos eletrônicos. Para a grande maioria dos condutores de íons oxigênio a condução se dá por meio de sucessivos saltos dos íons oxigênio em posições vacantes na estrutura cristalina. Assim, um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de alta condutividade iônica é a concentração de vacâncias de oxigênio. Estas podem ser nativas (condutores intrínsecos) ou podem ser introduzidas por meio de substituições parciais convenientes (condutores extrínsecos) [13].

Uma classe de materiais que exhibe elevada condutividade iônica são os de estrutura perovskita. Embora a estrutura ideal de perovskita não contenha vacâncias de oxigênio, a estrutura é considerada bastante versátil. Uma maneira de criar vacâncias aniônicas é por meio de substituições com cátions de valência diferente (aliovalentes) daquela do cátion da matriz. Isso resulta em criação de vacância extrínseca de ânions, em oposição a vacâncias intrínsecas inerentes à estrutura [15]. Assim, ao longo dos anos, foi desenvolvido um interesse considerável nos materiais da família perovskita baseada no galato de lantânio,  $\text{LaGaO}_3$ , no qual o lantânio é parcialmente substituído por estrôncio, cálcio ou bário no sítio A, enquanto o gálio no sítio B pode ser substituído por magnésio ou zinco [15].

A zircônia estabilizada com 8% mol ítria, 8YSZ é o eletrólito sólido mais amplamente utilizado devido a sua condutividade iônica em altas temperaturas, estabilidade em ambiente oxidante e redutor e estabilidade em relação aos materiais do eletrodo [16]. Entretanto, a condutividade iônica da 8YSZ diminui rapidamente com a redução da temperatura de operação [17, 18]. Uma abordagem frequente é a busca por novos condutores iônicos com condutividade superior à da 8YSZ [19]. Atualmente são conhecidos muitos eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio que exibem valores superiores ao da 8YSZ (Figura 2).

Figura 2 - Condutividade iônica de eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio. YSZ = zircônia estabilizada com ítria, ScSZ = zircônia estabilizada com escândia, LSGM = galato de lantânio contendo substituições parciais por Sr e Mg, GDC = céria dopada com gadolínia, ESB = bismuto dopado com érbio, DWSB = bismuto estabilizado com disprósio e tungstênio.



Fonte: figura adaptada de [19].

A Figura 2 apresenta a condutividade iônica de alguns eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio. As linhas pontilhadas indicam limites atual (10  $\mu m$ ) e desejável (1  $\mu m$ ) de produção de cerâmicas densas, impermeáveis e com boa resistência mecânica para esta aplicação. Os compostos à base de óxido de bismuto apresentam valores de condutividade iônica substancialmente mais elevados do que outros eletrólitos sólidos. Estes, entretanto, apresentam algumas desvantagens como fácil reação com outros componentes da célula e possibilidade de deterioração em baixas pressões parciais de oxigênio. A céria contendo 10-20% em mol gadolínia (GDC) tem boa condutividade iônica acima de 550  $^{\circ}C$ . Entretanto, este eletrólito sólido desenvolve condução eletrônica acima de 550  $^{\circ}C$  tornando muito difícil evitar a degradação da célula a combustível. Assim, a zircônia-escândia (ScSZ) e o galato de lantânio (LSGM) são considerados como opções mais viáveis [19].

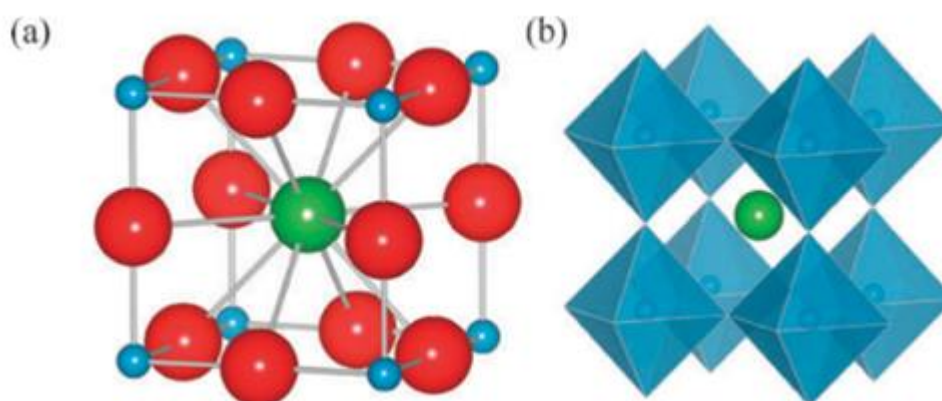
Cerâmicas à base de galato de lantânio são excelentes candidatas para serem utilizadas como eletrólito sólido em SOFCs a temperaturas

intermediárias (~ 550-700 °C). A aplicação desses materiais em SOFCs requer um compromisso entre condutividade iônica, estabilidade química e térmica, propriedades termomecânicas, além de durabilidade a longo prazo [19].

## 2.2 Galato de lantânio contendo magnésio e estrôncio - LSGM

Uma estrutura perovskita típica é geralmente descrita pela fórmula geral  $ABO_3$ , onde A representa um cátion di- ou trivalente com raio comparativamente grande, e B representa um cátion tri- ou tetravalente com raio comparativamente menor. Na perovskita de estrutura  $ABO_3$ , o cátion A maior é coordenado com doze ânions. O cátion B ocupa um sítio coordenado com seis ânions, formando uma rede octaédrica de  $BO_6$  nos vértices, Figura 3.

Figura 3 - Representação da estrutura perovskita cúbica do  $LaGaO_3$ ; (a) célula unitária com La no centro, e (b)  $GaO_6$  octaedro com cantos compartilhados e La central em 12 sítios coordenados. As esferas vermelhas maiores são íons  $O^{2-}$ , esferas verdes são íons  $La^{3+}$  e as esferas menores azuis são  $Ga^{3+}$ .



Fonte: figura adaptada de [3].

A formação de vacâncias aniônicas nesta estrutura se dá pela substituição parcial de A e/ou de B por cátions de menor valência. Estudos adotando a estratégia de substituição parcial nos sítios A e B levou à descoberta do  $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$  [ $\delta = (x+y)/2$ ], conhecido pela sigla LSGM, e que apresenta alta condutividade iônica em amplas faixas de temperatura e pressão

parcial de oxigênio [20]. O número de vacâncias aniônicas aumenta com o acréscimo do dopante estrôncio, portanto a condutividade de íons é consistente com a quantidade de dopante estrôncio adicionado, bem como com o dopante magnésio.

A alta condutividade iônica do  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  foi reportada pela primeira vez em 1994 por Ishihara e colaboradores [20] e quase simultaneamente por Feng e Goodenough [21]. Esse material apresenta condutividade iônica pura em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio com valores maiores que os da 8YSZ mesmo em temperaturas relativamente baixas, para a composição  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  [3].

O número de transporte iônico a 800 °C é igual a 1 na faixa de pressão parcial de oxigênio que vai de 0,4 até  $10^{-20}$  atm [20-22]. As composições que apresentam elevada condutividade iônica estão dentro dos limites:  $0,1 \leq x, y \leq 0,2$ .

Liu e colaboradores [23] realizaram um estudo de condutividade iônica em 27 composições, e mostraram que as de maior condutividade iônica a 800 °C são:  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . A Tabela 1 resume uma parte dos resultados obtidos nesse estudo.

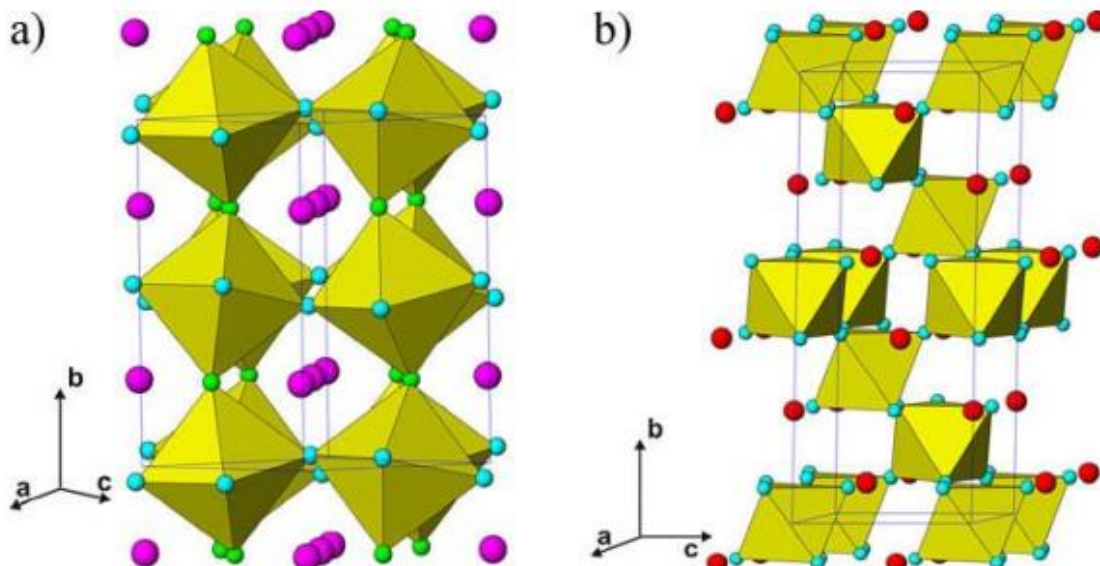
Tabela 1- Valores de condutividade iônica,  $\sigma$ , a 800 °C para o LSGM.

Eletrólito Sólido	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$	0,170
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,127
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,130
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,148
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,134
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	0,125
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	0,146
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,130

Fonte: tabela adaptada de [23].

A estrutura cristalina do LSGM depende de sua composição. O galato de lantânio ( $\text{LaGaO}_3$ ) apresenta estrutura ortorrômbica na temperatura ambiente e romboédrica entre 250 e 1000 °C [24], Figura 4.

Figura 4 - Estrutura do  $\text{LaGaO}_3$  (a) fase ortorrômbica e (b) romboédrica. Em (a) La - círculos rosas, dois tipos de oxigênio - círculos verdes e azuis. Em (b) La - círculos vermelhos e O - círculos azuis. Ga ocupa o centro do octaedro (não aparece).



Fonte: figura adaptada de [25].

A simetria do LSGM está relacionada com a concentração de Sr e Mg no composto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Em  $x + y \leq 0,25$  a estrutura é ortorrômbica;  $0,25 < x + y \leq 0,30$  a simetria é ortorrômbica e romboédrica, e  $x + y \geq 0,35$  a simetria é cúbica [26]. Quando  $x + y > 0,35$  a condutividade varia de 0,164 a 0,173  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [26]. Resultado similar foi observado por outros pesquisadores [27], que reportaram que pequenas quantidades de estrôncio e magnésio promovem simetria ortorrômbica e quantidades maiores de estrôncio e magnésio promovem simetria romboédrica ou cúbica.

O galato de lantânio dopado, entretanto, apresenta fases de impureza, especialmente  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ ,  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  e  $\text{MgO}$ . Para aplicações que envolvem longos tempos de operação, como em células a combustível de óxido sólido (~ 40.000 h), seria desejável reduzir a fração de fases de impureza, sem aumento no custo de fabricação do dispositivo [19]. Independente do método empregado, em geral, estas fases de impureza são detectadas por difração de raios X ou microscopia eletrônica. Um dos métodos mais citados na literatura para a preparação do LSGM é por meio da mistura dos óxidos/carbonatos reagentes seguido de reação em estado sólido a altas temperaturas. Poucos métodos de

solução são adequados devido à complexidade das composições, além de aumento no custo de fabricação.

A formação de fases de impurezas foi creditada ao excesso ( $x + y > 0,35$ ) de aditivos. Estas fases possuem estrutura tetragonal e condutividade inferior à da perovskita cúbica. Foi mostrado também que a fase única é, muitas vezes, obtida apenas na superfície das amostras [28].

A estabilidade termodinâmica e as propriedades elétricas destas fases de impureza foram investigadas [29]. Uma hipótese para a formação destas fases de impureza é a possível perda de Ga na forma de  $Ga_2O$  durante a sinterização, que é realizada em altas temperaturas, quando a solubilidade dos elementos constituintes é máxima [29], e especialmente em atmosferas redutoras [6]. Outra dificuldade na análise dos teores exatos das fases de impureza é que o  $MgO$  precipitado nos contornos de grão não é detectado por difração de raios X, sendo observado apenas por microscopia eletrônica [30, 31].

As fases de impureza  $LaSrGaO_4$  e  $La_4Ga_2O_9$  apresentam baixa condutividade iônica ( $\sim 10^{-4}$  e  $\sim 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>, respectivamente, a 800 °C), enquanto o  $MgO$  e o  $LaSrGa_3O_7$  estequiométrico são isolantes [29].

Rozumek e colaboradores analisaram a condutividade elétrica das fases de impureza de eletrólitos sólidos de LSGM. Foi estabelecido que temperaturas de sinterização superiores a 1400 °C na atmosfera ambiente, são adequadas para amostras com densidades relativas acima de 92%. Ficou evidente que as fases  $La_4Ga_2O_9$  e  $LaSrGaO_4$  resultaram em diminuição da condutividade iônica do LSGM, enquanto a fase  $LaSrGa_3O_7$  não influenciou negativamente o comportamento funcional da matriz, desde que em pequena concentração [29].

As fases de impureza, em geral, são encontradas em teores de 1 a 5% e, portanto, não exercem influência significativa na condutividade iônica do LSGM [32]. Entretanto, ainda é desconhecido o comportamento dessas fases de impureza durante operação em temperaturas intermediárias típicas de uma SOFC. Outro fator importante, é que os teores das fases de impureza aumentam em atmosferas oxidantes, mas também são detectadas em atmosferas redutoras [33].

Foram identificados alguns fatores que podem influenciar o tipo e o teor das fases de impurezas tais como: a) pequenas alterações no teor de estrôncio



ou magnésio, b) o método de síntese e/ou c) as condições de sinterização empregadas. Assim, diversos métodos de síntese têm sido empregados para a preparação do LSGM, como: pirólise por spray ultrassônico [28], Pechini e método dos citratos [30, 34], precursores orgânicos [31, 34], complexação de cátions [36], síntese por combustão [27, 34], além da reação em estado sólido [31, 35]. Recentemente, atenção tem sido dada para os métodos de sinterização, como: sinterização por descarga de plasma ("spark plasma sintering" - SPS) [3], sinterização por microondas [19], sinterização em atmosfera controlada [34], sinterização rápida [36], sinterização em duas etapas [37] e sinterização assistida por campo elétrico [38, 39]. Portanto, um controle cuidadoso sobre a quantidade de estrôncio e magnésio e condições de sinterização são essenciais para obter o LSGM com fase única, ou com teores reduzidos das fases de impureza.

Um estudo sobre o método de síntese do  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  reportou o uso de três rotas: reação em estado sólido a partir de óxidos, reação em estado sólido a partir de óxidos e carbonatos e spray pirólise ultrassônico. Em todas as rotas foi realizada a sinterização a 1500 °C durante 6 h, que possibilitou fase única na superfície da amostra, enquanto que no interior da amostra fases de impurezas foram detectadas [28].

Métodos do tipo sol-gel como Pechini ou citratos foram utilizados para a obtenção de galato de lantânio com adições de estrôncio e magnésio. Pós com fase única não foram obtidos, mesmo após tratamentos a 1500 °C por 10 h para ambos os métodos. Para as amostras preparadas pelo método dos citratos, após a sinterização, a concentração da fase  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  diminuiu significativamente, ou seja, o método dos citratos mostrou-se mais efetivo para reduzir o teor de fases de impurezas [30]. Reis e Muccillo prepararam a composição  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  também utilizando o método dos citratos modificado com elevada homogeneidade química e as fases de impurezas  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ ,  $\text{LaSrGaO}_4$  e  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  não foram detectadas por difração de raios X [36].

O método dos precursores orgânicos utilizando ácido tartárico possibilitou a obtenção do LSGM  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$  com fase única, segundo os autores, quando sinterizado a 1350 °C durante 6 h, com densidade de 99% da densidade teórica [31].

Outro método empregado para a obtenção do LSGM foi o método da síntese por combustão, que foi utilizado para verificar se as simetrias obtidas

eram as mesmas do método da reação em estado sólido, comprovando que as simetrias são as mesmas para ambos os métodos [27].

Estes métodos são atrativos com relação à diminuição das temperaturas de calcinação e sinterização, mas não são adequados para a preparação em ampla escala do galato de lantânio, pois requerem materiais de partida de alto custo, como nitratos e acetatos metálicos.

O método de reação em estado sólido é o mais utilizado para a obtenção do LSGM [31]. Ishihara, Matsuda e Takita utilizaram este método para obtenção do  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  e mostraram que condutividade iônica aumentou com o acréscimo de quantidades de estrôncio, aumentando assim o número de vacâncias. Além disso, a condutividade do  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  foi maior que as condutividades típicas de óxidos a base  $\text{ZrO}_2$  ou de  $\text{CeO}_2$  [26].

Liu e colaboradores prepararam diferentes composições de LSGM utilizando o método da reação em estado sólido. As composições com maiores valores de condutividade neste estudo foram  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ , ambas de fase única, de acordo com os autores [23].

Yi e Choi prepararam o  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  pelo método da reação em estado sólido e concluíram que a condutividade iônica do LSGM diminuiu em atmosferas redutoras, se decompondo. As principais fases de decomposição do eletrólito de LSGM foram:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  e  $\text{LaSrGaO}_4$  [29].

Datta e colaboradores prepararam diferentes composições de LSGM utilizando o método da reação em estado sólido. Os autores concluíram que a condutividade está relacionada com a estrutura, e a condutividade dos íons oxigênio aumenta em composições com aumento do volume livre específico associado a menor distorção de rede [26].

Reis e Muccillo utilizaram o método da reação em estado sólido para a obtenção do  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  obtido pelo processo de sinterização em duas etapas. Foram obtidas densidades superiores a 99%, condutividade maior do que as obtidas por outros métodos e os resultados mostraram que esse tipo de sinterização pode ser utilizado para diminuir os teores das fases de impurezas no LSGM [37].

A estabilidade química do  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  como eletrólito foi investigado em atmosferas redutoras. A condutividade do eletrólito LSGM diminuiu como resultado da decomposição em atmosferas redutoras [6].

Apesar dos esforços para otimizar as propriedades do galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio, não foi obtido significativo progresso quanto à redução nos teores das fases de impureza, quando sintetizado por reação em estado sólido. Além disso, pouca atenção tem sido dada para os compósitos de LSGM, provavelmente devido à complexidade da composição. A obtenção de eletrólitos sólidos compósitos é uma alternativa para diminuir a temperatura de sinterização, para obtenção de densidade adequada, e minimizar a fração das fases de impurezas.

### **2.3 Eletrólitos Sólidos Compósitos**

Neste item serão destacados apenas os eletrólitos sólidos contendo LSGM como matriz (fase majoritária) ou como aditivo (fase minoritária).

A contínua necessidade pela otimização de produtos e processos tem gerado uma crescente demanda por materiais mais eficientes e adequados para aplicações específicas. Neste cenário, surgiu uma classe de materiais denominada materiais compósitos. Inicialmente desenvolvidos para aplicação na indústria aeroespacial, a utilização dos materiais compósitos foi rapidamente difundida para diversos outros segmentos como: construção civil, indústria automobilística, indústria naval, bioengenharia e artigos esportivos [8].

A obtenção de materiais compósitos é uma maneira de conseguir materiais com propriedades específicas. Os materiais compósitos consistem de dois ou mais materiais que em conjunto produzem propriedades as quais não podem ser obtidas com qualquer um dos componentes sozinhos [8]. Assim, o material compósito é o produto da combinação de dois ou mais tipos de materiais com características distintas. Ele é projetado para alcançar um conjunto de propriedades que os materiais convencionais não conseguem oferecer com o mesmo desempenho. A versatilidade de ser projetado com uma combinação de propriedades desejável para cada aplicação é um dos principais diferenciais dessa classe de materiais [8].

Dessa maneira, os materiais compósitos são uma mistura homogênea de materiais com diferentes propriedades e/ou funções com a finalidade de, por

exemplo, otimizar as propriedades para um bom funcionamento de um dispositivo eletroquímico.

Jo, Muralidharan e Kim [40] prepararam eletrólitos sólidos compósitos de céria dopada com gadolína, GDC ou CGO, ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ) com LSGM ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) pelo método de reação em estado sólido variando a concentração de LSGM. Os teores utilizados foram 10, 20 e 50% mol de LSGM. O compósito com 10% apresentou melhoria na condutividade iônica quando comparado ao CGO puro, além de menor energia de ativação para o processo de condução. O aumento da concentração de LSGM na matriz CGO foi efetivo para expandir a região do domínio eletrolítico, com a redução da condutividade eletrônica quando comparada com CGO puro [40].

Reis e Muccillo utilizaram o método da reação em estado sólido para a obtenção de eletrólitos sólidos compósitos de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com pequenas quantidades de óxido de gálio [41]. As amostras foram sinterizadas a 1350 °C com 0,5; 1 e 1,5% mol de óxido de gálio. Houve formação de solução sólida entre os dois componentes, que foi evidenciada pelo aumento da condutividade iônica, mas também revelou formação de uma fase rica em gálio ( $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ), às custas de outras fases de impurezas. A adição de óxido de gálio promoveu o crescimento dos grãos e redução da fração relativa de fases de impureza. Os componentes intragão ou de volume ("bulk") e intergão ou dos contornos de grão, da condutividade iônica total aumentaram até a adição de 1,0% mol de óxido de gálio ao LSGM, revelando melhoria das propriedades elétricas do galato de lantânio dopado [41].

Reis e Muccillo propuseram aumentar a condutividade iônica do LSGM com a adição do galato de estrôncio com composição  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_5$ . Nesse trabalho, foram preparados compósitos de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  com galato de estrôncio por meio da mistura de óxidos. A sinterização foi feita a 1350 °C por 0,5 ou 5 h. Resultados preliminares mostraram que houve redução no teor de fases de impurezas. Este efeito foi atribuído à possível diminuição da fração de MgO livre nos contornos de grão do compósito [35].

Compósitos contendo  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  e 8YSZ foram preparados pelo método da reação em estado sólido e a adição de 8YSZ reduziu as frações das fases impurezas no LSGM. Houve pequeno acréscimo na

condutividade de volume ("bulk") adicionando 1% em massa de 8YSZ, com a diminuição da energia de ativação aparente para condução [42].

Xu e colaboradores estudaram o eletrólito compósito de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  -  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  (SDC-LSGM) obtido por meio de processo de combustão a partir de nitratos metálicos e de glicina nas proporções de 9:1, 8:2, 7:3, 4:6 e 5:5. O maior valor de condutividade elétrica foi obtido para a proporção em massa de 9:1, que apresentou condutividade superior à da SDC na faixa de temperatura de 500-700 °C [43].

Hao e colaboradores estudaram o eletrólito compósito de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,9}$  -  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  (SDC-LSGM). As amostras foram sintetizadas por processos de combustão. Foram utilizadas as proporções de 95:5, 90:10 e 85:15. O tamanho de grão dos compósitos aumentou nitidamente, enquanto a resistência das interfaces pode ser significativamente reduzida por uma pequena adição de LSGM. O compósito que exibiu máxima condutividade elétrica e densidade de potência foi o da proporção de 95:5 [44].

Raghvendra e colaboradores estudaram as propriedades estruturais e elétricas do compósito de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  -  $\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (LSGM-zircônia estabilizada com 10% mol ítria, 10YSZ) preparado pelo método de coprecipitação nas proporções de 9,5:0,5; 9:1 e 8,5:1,5 [45]. Os autores observaram que a fase predominante foi tipo perovskita do LSGM. Os grãos do compósito se apresentaram esféricos, e foi obtido aumento na condutividade elétrica LSGM-10YSZ em relação aos componentes individuais [45].

Syarif e colaboradores [46] reportaram a adição do LSGM à 8YSZ em teores de até 2,83% mol. Obtiveram como resultado aumento na condutividade iônica e identificaram o teor ótimo como 1,69% mol.

Xu e colaboradores [47] estudaram as propriedades estruturais e microestruturais de compósitos de LSGM -  $x\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  com  $x = 0, 5, 10$  e 20% massa. Obtiveram que a condutividade iônica entre 600 e 800 °C é superior no LSGM puro, mas que para temperaturas mais elevadas a composição contendo 5% massa de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  exibe maior condutividade elétrica.

## 2.4 Técnicas de Caracterização - Princípios

A seguir serão brevemente descritos os princípios das técnicas de caracterização utilizadas.

### *Densidade Aparente*

As medidas de densidade aparente foram realizadas utilizando o princípio de Arquimedes, que no século III a.C. formulou a lei fundamental da hidrostática, onde afirma que todo corpo mergulhado num líquido está sujeito a uma força denominada empuxo, que atua de baixo para cima, e é igual ao peso do volume de líquido deslocado. A determinação da densidade pelo método de Arquimedes, também conhecido como método da imersão, envolve unicamente medidas de massa. Sendo assim, a mesma pode ser determinada com a utilização de uma balança analítica. O líquido mais comumente utilizado é a água, porém, em princípio qualquer líquido pode ser utilizado, desde que sua densidade seja conhecida.

O procedimento para a determinação da densidade hidrostática dos corpos sinterizados consistiu em imergir os corpos de prova em água destilada e fervê-los por duas horas, com o intuito de completar com água os poros acessíveis presentes nos mesmos. Após o resfriamento, foram feitas as pesagens das massas imersa ( $m_i$ ) e úmida ( $m_u$ ), bem como a temperatura da água, pois a densidade da água é diretamente influenciada pela sua temperatura. As amostras foram então, secas em estufa a 120 °C, resfriadas e novamente pesadas para obtenção da massa seca ( $m_s$ ). Para fins estatísticos, foram realizadas 10 pesagens para cada massa e utilizada a média das mesmas.

Com todos esses dados, é possível, a partir da equação (1), calcular a densidade aparente (ou hidrostática),  $D_h$ , do material:

$$D_h = \frac{(d_{\text{água}} \cdot m_s) - (d_{\text{ar}} \cdot m_i)}{(m_u - m_i)} \quad (1)$$

na qual  $d_{\text{água}}$  e  $d_{\text{ar}}$  são as densidades da água e do ar na temperatura de medida.

## *Dilatometria*

A dilatometria é uma das chamadas técnicas de análise térmica. Esta técnica consiste em medir a variação linear no comprimento de uma amostra compactada em função da temperatura, sob determinado regime de tempo e numa atmosfera específica. Como resultado é possível determinar a expansão ou retração do compacto nas condições de análise.

Esta técnica é bastante utilizada para estudos de sinterização, especialmente nos casos em que a retração é importante para atingir uma densidade específica, que é o caso dos materiais cerâmicos. Neste caso, os parâmetros envolvidos nesta técnica são: a temperatura final da análise, a taxa de aquecimento, a atmosfera e a dimensão inicial do compacto. As principais informações que podem ser obtidas são: a faixa de temperaturas onde ocorre a retração da amostra, a retração linear total, a temperatura inicial e final de retração. Por meio da primeira derivada da curva de retração linear é também possível determinar a temperatura na qual a retração é máxima.

## *Difração de Raios X*

A difração de raios X é uma técnica bastante versátil que permite a identificação de fases cristalinas, determinação dos parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito, entre outros. Esta técnica consiste na detecção de um feixe de raios X difratado após incidir sobre um material. Quando os átomos estão regularmente espaçados na rede cristalina e a radiação incidente tem a mesma ordem de grandeza deste espaçamento, ocorrerá a difração desta radiação, sendo as interações construtivas descritas pela Lei de Bragg de acordo com a equação (2):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

$n$  é um número inteiro de comprimento de onda,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  o espaçamento interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração ou ângulo de Bragg.

Em geral, a identificação de fases cristalinas é feita por comparação do perfil experimental de difração com dados existentes em bancos de dados como JCPDS ou ICDD.

### *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons é acelerado entre um catodo e um anodo, passando através de lentes condensadoras que varrem a superfície da amostra, especialmente preparada e contida numa câmara mantida sob vácuo. O resultado desta interação promove a formação de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, emissão de raios X, catodoluminescência e emissão de fótons. Os elétrons secundários, os retroespalhados e os raios X são utilizados para determinar características como composição química e informações de topografia da amostra.

### *Espectroscopia de Impedância*

Muitas técnicas são utilizadas para medir a condutividade elétrica dos materiais, as quais são identificadas de acordo com o tipo de corrente aplicada, a corrente alternada (*ac*) ou corrente contínua (*dc*), com dois, três ou quatro terminais (ou pontas de prova). Os materiais cerâmicos policristalinos se comportam como um dielétrico. Por isso, quando submetidos a um campo elétrico sua resposta pode ser interpretada com o auxílio de circuitos elétricos, consistindo basicamente de elementos resistivos e capacitivos.

Desta forma, quando um dielétrico é submetido a uma tensão *dc* a tensão *V* está relacionada com a corrente *I* pela lei de Ohm:

$$V = RI \quad (3)$$

na qual *R* é a resistência da amostra e representa a dificuldade encontrada pelos portadores de carga em atravessar a amostra. Porém quando o circuito é *ac*, além dos resistores, os elementos capacitores, *C* e indutores, *L*, também oferecem



resistência à passagem da corrente alternada. Esse tipo de resistência é chamado de reatância. O efeito conjunto da resistência e da reatância é chamado de impedância. A impedância  $Z$  pode ser escrita como:

$$V = ZI \quad (4)$$

Os resultados de impedância são representados no plano complexo que, em amostras cerâmicas policristalinas resulta em arcos que descrevem as resistências e capacitâncias referentes aos fenômenos que ocorrem na amostra. Devido a limitações experimentais, nem todos os materiais cerâmicos são facilmente medidos por espectroscopia de impedância. Os materiais de interesse para este trabalho são chamados de eletrólitos sólidos, porque apresentam valores de condutividade iônica semelhantes aos dos eletrólitos líquidos, mas a uma dada temperatura.

Em eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio, a impedância total da amostra mais eletrodo resulta em um espectro de impedância ou diagrama de impedância. O diagrama de impedância de uma cerâmica dielétrica consiste de uma sequência de arcos, como mencionado acima. O significado de cada um dos arcos foi elucidado por Bauerle [48] em um eletrólito sólido de zircônia-ítria. O arco de frequência mais alta, mais a esquerda no diagrama, é atribuído a condutividade no interior dos grãos ou de volume, o arco que é detectado em frequência intermediária foi identificado como o bloqueio de portadores de carga nos contornos de grão (uma vez que não existe em monocristais) ou em interfaces, o de frequência mais baixa, mostrou estar relacionado com as reações que ocorrem na interface entre o eletrólito e os eletrodos.

Com os dados obtidos no diagrama de impedância (diâmetro do arco = resistência,  $R$ , de cada componente), calcula-se a resistividade elétrica,  $\rho$ , ou a condutividade,  $\sigma$ :

$$R = \rho \cdot (t/S) = (1/\sigma) \cdot (t/S) \quad (5)$$

na qual  $t$  é a espessura da amostra e  $S$  a área seccional.

A dependência da condutividade elétrica de um eletrólito sólido com a temperatura é dada por:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (6)$$

na qual  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial; E a energia de ativação para o processo de condução; k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

O gráfico de  $(\ln\sigma T) \times (10^3/T)$  apresenta um segmento de reta, e pelo coeficiente angular, obtém-se a energia de ativação térmica do processo de condução.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais de partida utilizados, as metodologias empregadas na elaboração das amostras e os parâmetros utilizados nas técnicas de caracterização.

#### 3.1 Materiais

Foram preparadas duas composições do galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio variando o teor do estrôncio:  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM15) e  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM10). A primeira (LSGM15) é uma das composições que apresenta maior condutividade iônica (Tabela 1), enquanto que a segunda (LSGM10), corresponde a uma composição com pequenos teores de fases de impureza. Os materiais de partida, sua origem e pureza são listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Características dos Materiais de Partida.

Material de Partida	Fórmula Química	Pureza	Fabricante
Óxido de lantânio	$\text{La}_2\text{O}_3$	99,99%	Alfa Aesar
Óxido de gálio	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	99,99%	Alfa Aesar
Óxido de magnésio	$\text{MgO}$	99,99%	Merck
Carbonato de estrôncio	$\text{SrCO}_3$	99,99%	Vetec Química

Fonte: autora da dissertação.

O galato de estrôncio com composição  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  (SG), foi utilizado como fase minoritária na confecção dos compósitos LSGM/SG. Os materiais utilizados na obtenção do SG estão também listados na Tabela 2.

Os materiais de partida foram utilizados como recebido sem qualquer purificação adicional.

## **3.2 Métodos**

As composições LSGM15 e LSGM10 bem como o SG foram preparados pelo método convencional de mistura dos materiais de partida seguida de reação em altas temperaturas.

### **3.2.1 Mistura de óxidos**

Um dos métodos mais frequentemente empregados na obtenção de sólidos policristalinos é o da reação direta, no estado sólido, de uma mistura dos materiais de partida [49]. Uma mistura de materiais sólidos só irá reagir entre si, para dar origem a uma nova fase, em altas temperaturas. Isto acontece devido a fatores termodinâmicos e cinéticos. Dessa forma, nos processos de reação em estado sólido considerações termodinâmicas e cinéticas são importantes. As considerações termodinâmicas revelam se uma reação entre dois componentes específicos poderá ocorrer, levando em conta as variações na energia livre, enquanto que os fatores cinéticos determinam a taxa de reação [49].

A obtenção de um composto por meio do método de reação em estado sólido tem como vantagem a preparação em ampla escala, e não requer materiais de partida de alto custo, quando comparado com outros métodos de síntese. Como principais desvantagens pode-se citar o possível aumento na quantidade de fases de impureza, e as altas temperaturas de calcinação e sinterização. Aumento da concentração de fases de impureza pode acontecer devido à provável contaminação durante as etapas de manuseio e reações incompletas. Altas temperaturas de calcinação podem conduzir à formação de aglomerados, que podem prejudicar a densificação no tratamento térmico posterior de sinterização. As altas temperaturas de sinterização são também indesejáveis pois

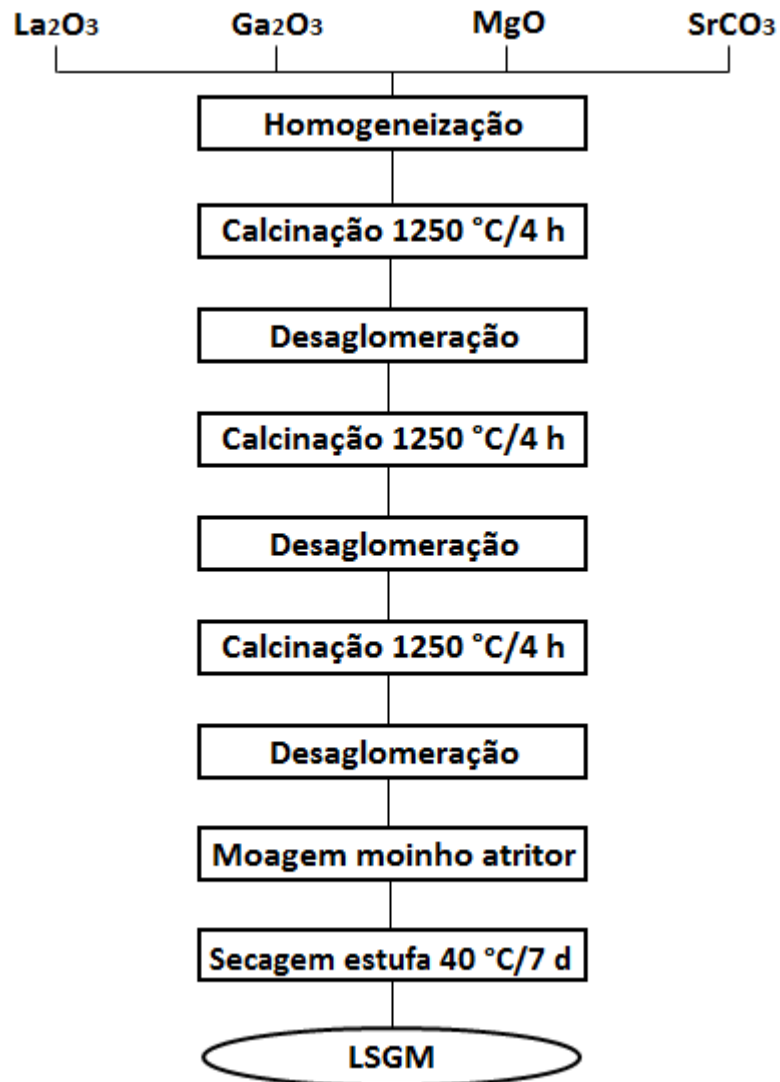
aumentam o custo de fabricação. Apesar disto, este é o método mais utilizado na indústria [49].

Para obter a composição LSGM15 e LSGM10 pelo método de mistura de óxidos, os pós foram preparados a partir dos óxidos de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{SrCO}_3$ . O  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi tratado termicamente a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h antes de ser utilizado [50]. Os materiais de partida foram secos em estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar a água adsorvida, em seguida pesados na proporção estequiométrica em balança analítica (Mettler, H315) e homogeneizados durante 5 minutos em almofariz de ágata.

O  $\text{La}_2\text{O}_3$  como recebido contém quantidade considerável de  $\text{La}(\text{OH})_3$  e o tratamento térmico a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  é realizado para decompor totalmente e obter o  $\text{La}_2\text{O}_3$  [50].

Foram realizadas três etapas de calcinação, com duração de 4 h cada, somando um total de 12 h de calcinação. Entre cada etapa, a mistura foi homogeneizada/desaglomerada em almofariz de ágata a seco, para promover uma distribuição mais homogênea entre os diferentes componentes e evitar uma possível segregação. Cada etapa de calcinação foi realizada a  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h e com taxa de aquecimento e resfriamento de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  por minuto. Ao final, a mistura foi moída em moinho tipo atritor com álcool isopropílico por 1 h, com meios de moagem de zircônia (3Y-TZP, Tosoh) com diâmetro de 2 mm. Após a moagem, a mistura foi seca em estufa de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por 7 dias [50]. A Figura 5 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada.

Figura 5 - Fluxograma da rota de preparação do LSGM.



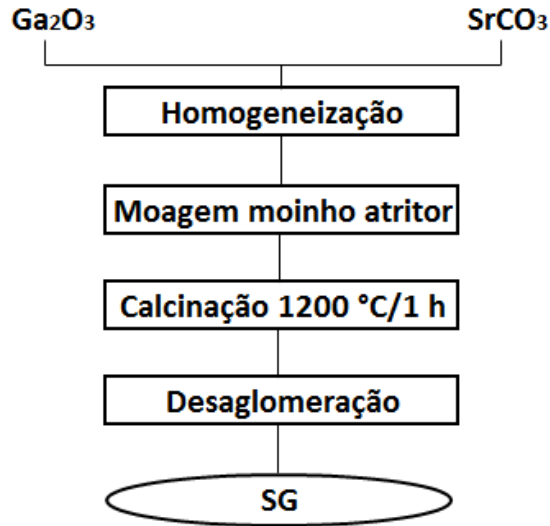
Fonte: autora da dissertação.

Em seguida, as amostras foram sinterizadas em pares nas seguintes temperaturas:  $1300$ ,  $1350$ ,  $1400$  e  $1450\text{ °C}$  por 4 h com taxa de aquecimento e resfriamento de  $10\text{ °C/minuto}$ . Estes experimentos foram realizados para determinar a temperatura ideal de sinterização para a composição LSGM15.

O galato de estrôncio,  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ , foi preparado a partir de cálculos estequiométricos dos reagentes  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Os pós secos em estufa de  $100\text{ °C}$  foram misturados em moinho tipo atritor em meio alcoólico por 1 h, seguido de secagem em estufa a  $40\text{ °C}$  por 7 dias. Após a mistura, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e, então calcinados a  $1200\text{ °C}$  por 1 h

com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C por minuto. A Figura 6 apresenta o fluxograma de obtenção do SG.

Figura 6 - Fluxograma da rota de preparação do SG.

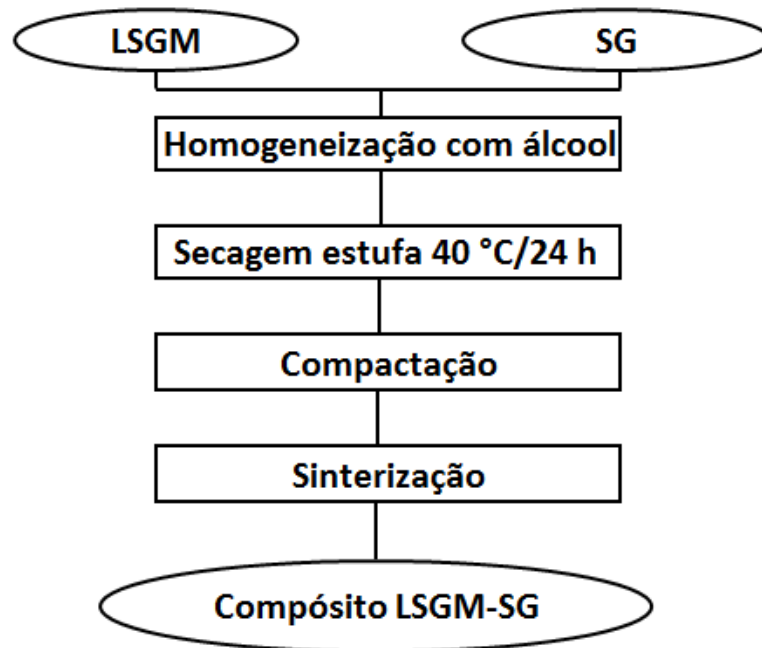


Fonte: autora da dissertação.

Os compósitos LSGM/SG foram preparados pelo mesmo método de reação em estado sólido. Foram preparadas composições de LSGM15 e LSGM10 contendo 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 e 2,0% mol de SG. Foi estabelecido o teor máximo do SG em 2% para evitar uma possível interferência deste na condutividade iônica do LSGM.

As composições foram misturadas em almofariz de ágata com 3 mL de álcool isopropílico até a secagem e mantidas em estufa de 40 °C por 24 h. Foram preparadas três amostras cilíndricas para cada composição, obtidas por compactação uniaxial em matriz de aço inoxidável de diâmetro igual a 8 mm e espessura de aproximadamente 2 mm, com pressão de 25 MPa durante 1 minuto. A Figura 7 apresenta o fluxograma de preparação dos compósitos.

Figura 7 - Fluxograma para a rota da preparação dos compósitos LSGM/SG.



Fonte: autora da dissertação.

As condições de sinterização dos compósitos foram escolhidas nos experimentos descritos anteriormente.

### 3.3 Caracterização das Amostras

As amostras tanto na forma de pó quanto de compactos foram caracterizadas por diversas técnicas.

A densidade aparente foi determinada pelo método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes por meio da equação (1), e comparada com a densidade teórica. A densidade teórica calculada para a composição LSGM15 e LSGM10 é de 6,67 g/cm<sup>3</sup> [20]. Para a determinação da densidade aparente pelo método hidrostático foi utilizada balança analítica (Mettler, H315). Foram feitas medidas de massa seca, massa úmida e massa imersa, para cada amostra, sendo dez medidas para cada caso. Para determinar a densidade relativa utilizou-



se a densidade teórica do LSGM, uma vez que os teores utilizados da fase SG são relativamente pequenos.

Medidas de retração linear foram feitas em compactos selecionados em dilatômetro vertical (Anter, Unitherm 1161) até 1450 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto ao ar. As amostras foram compactadas uniaxialmente em matriz de aço inoxidável de diâmetro igual a 5 mm e espessura de aproximadamente 2 mm, com pressão de 25 MPa.

A caracterização estrutural do LSGM e dos materiais de partida, tanto do material em pó quanto do compacto sinterizado, como recebido e após tratamentos térmicos, foi feita por difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) utilizando a radiação  $K_{\alpha}$  do Cu ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni, na faixa angular de  $2\theta$  entre 20° e 80°, com passo de 0,05° e tempo de exposição de 2 s com 40 kV e 30 mA. Os perfis de difração foram indexados de acordo com as fichas PDF: ICDD 89-6965 para o LSGM, ICDD 83-1344 para o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), ICDD 41-1103 para o óxido de gálio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), ICDD 83-2034 para o hidróxido de lantânio  $\text{La}(\text{OH})_3$  e ICDD 24-1200 para  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$ .

Alguns aspectos da microestrutura foram observados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEI, Inspect F50). Para isso, as amostras foram embutidas em resina, lixadas e polidas com pastas adiamantadas até 1  $\mu\text{m}$ . Para revelação dos contornos de grãos foi feito ataque térmico em temperatura 100 °C inferior à da sinterização e recobrimento com carbono. Em amostras selecionadas foi feita a análise elementar qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva, EDS (Octane, Elect, EDAX), para confirmar a formação dos compósitos.

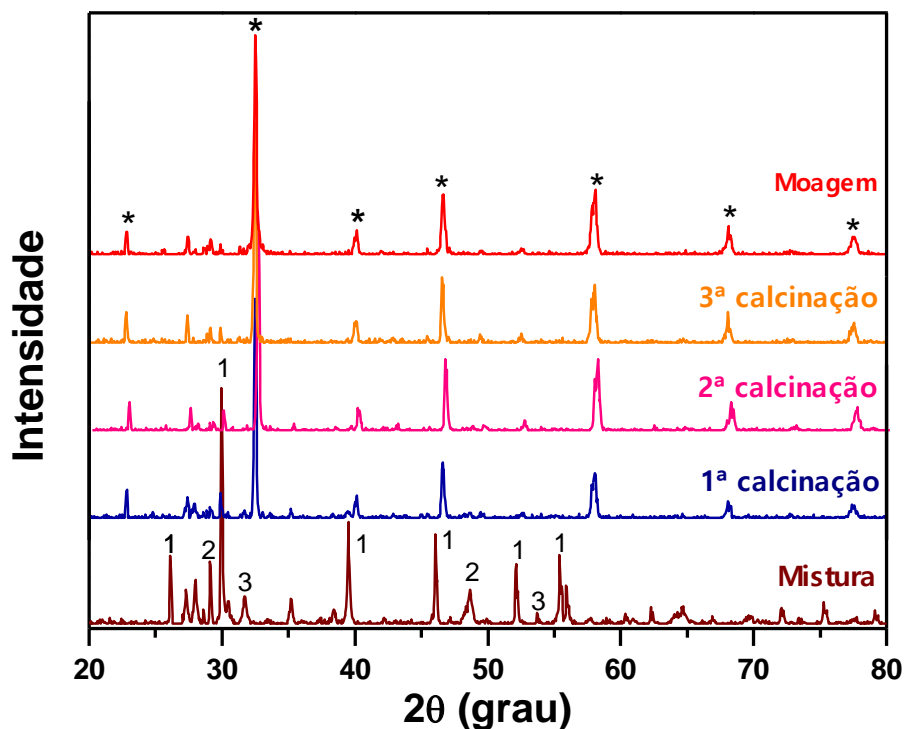
A resistividade elétrica foi determinada por espectroscopia de impedância (Hewlett Packard 4192A), em amostras selecionadas com tensão AC de 200 mV na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. Eletrodos de prata foram aplicados por pintura seguida de tratamento térmico a 400 °C para a cura da resina e fixação das partículas de prata nas amostras. As medidas foram feitas na faixa de temperatura de ~ 220 a 350 °C. Os diagramas de impedância foram analisados por aplicativo especial [51], e os resultados são apresentados na forma de gráficos de Arrhenius de acordo com a equação (6).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados os resultados das análises realizadas para os pós e, em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as amostras compactadas e sinterizadas.

Na Figura 8, são apresentados os difratogramas de raios X obtidos durante a preparação do LSGM15.

Figura 8 - Difratogramas de raios X obtidos durante as etapas de preparação do LSGM15. 1 -  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 2 -  $\text{La}(\text{OH})_3$ , 3 -  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , \* fase cúbica do LSGM.



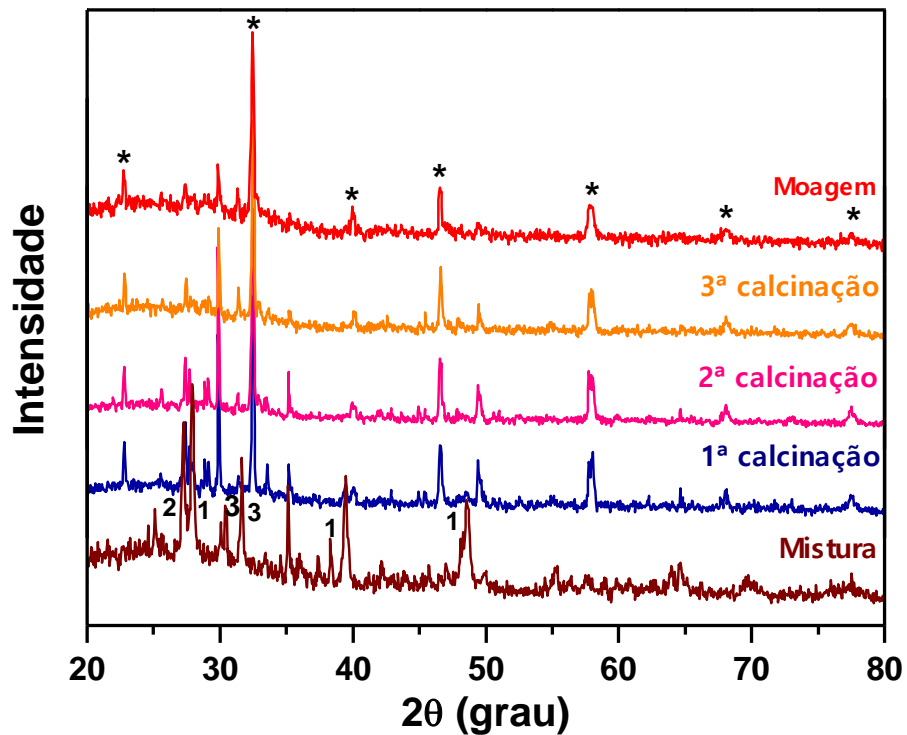
Fonte: autora da dissertação.

No difratograma de raios X da mistura observam-se picos de difração relativos ao  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (2) e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (3), como esperado e evidenciando a relativa facilidade com que o óxido de lantânio absorve umidade da atmosfera ambiente. Após a primeira calcinação a  $1250^\circ\text{C}$  por 4 h, já se observa a fase cúbica majoritária do LSGM15 (indicada por \*). Não são observadas diferenças

substanciais nos difratogramas de raios X obtidos nas calcinações subsequentes, nem após a moagem.

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X obtidos durante a preparação do LSGM10.

Figura 9 - Difratogramas de raios X obtidos durante as etapas de preparação do LSGM10. 1 -  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 2 -  $\text{La}(\text{OH})_3$ , 3 -  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , \* fase ortorrômbica do LSGM.

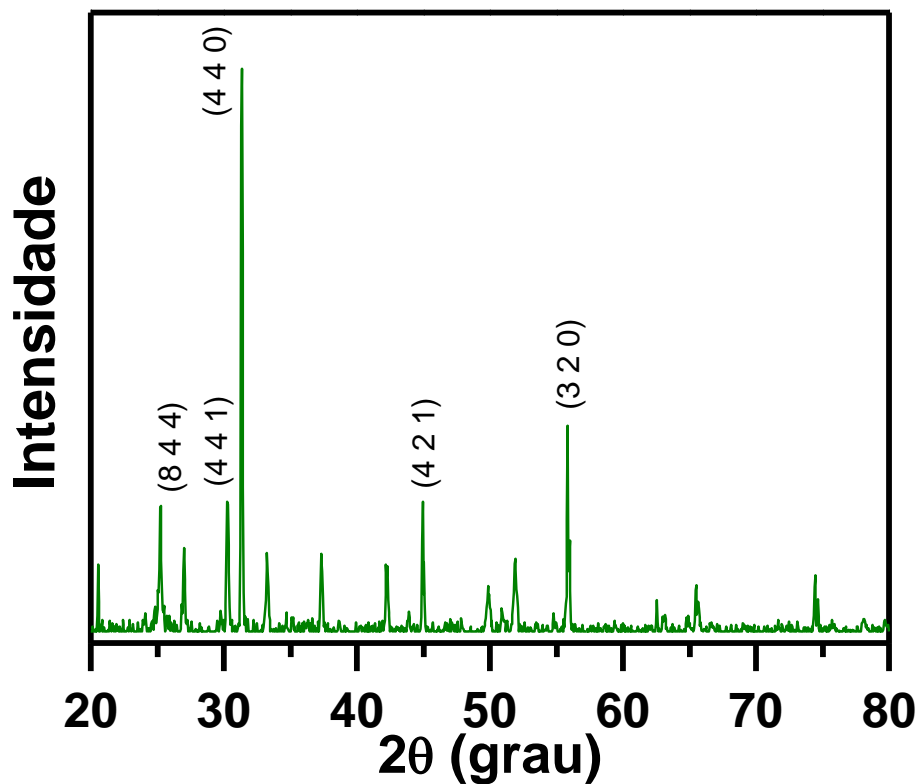


Fonte: autora da dissertação.

De forma análoga ao LSGM15, para o LSGM10 (Figura 9) são detectados os picos característicos do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}(\text{OH})_3$  após a mistura dos materiais de partida. Após a primeira calcinação os picos de difração característicos do LSGM ortorrômbico são detectados.

Na Figura 10 é apresentado o difratograma de raios X do  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  obtido por mistura de óxidos.

Figura 10 - Difratoograma de raios X do  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  obtido por mistura de óxidos.



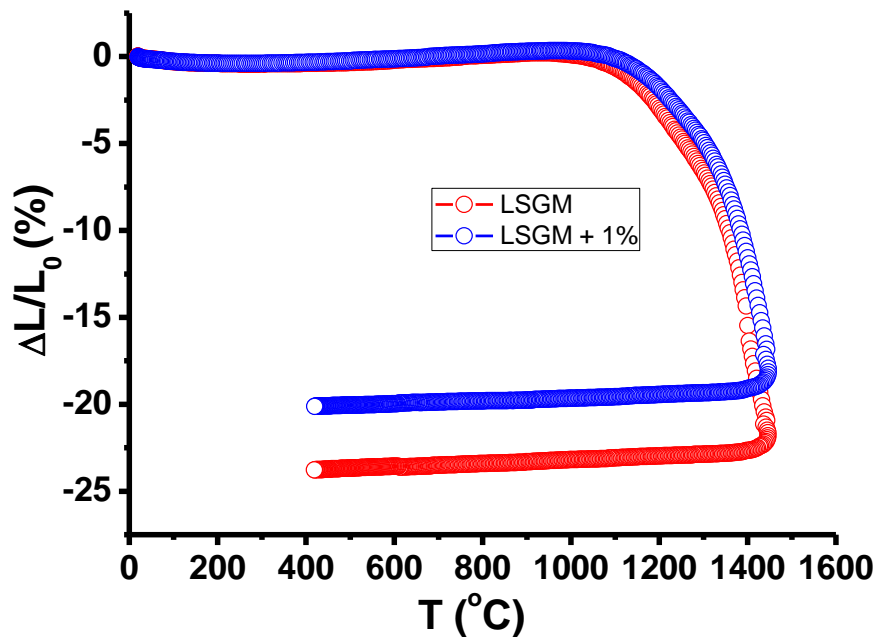
Fonte: autora da dissertação.

Os picos de difração mais intensos indexados são característicos da fase cúbica. Outros picos de menor intensidade são típicos de outras fases que são formadas em altas temperaturas, em geral acima de 1000 °C [52].

Os experimentos para a determinação da temperatura ideal de sinterização do LSGM foram realizados com a composição  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  e são mostrados a seguir.

O comportamento da retração linear de amostras LSGM15 sem e com adição de 1% mol SG é mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Retração linear de compactos de LSGM15 sem e com 1% mol de SG.

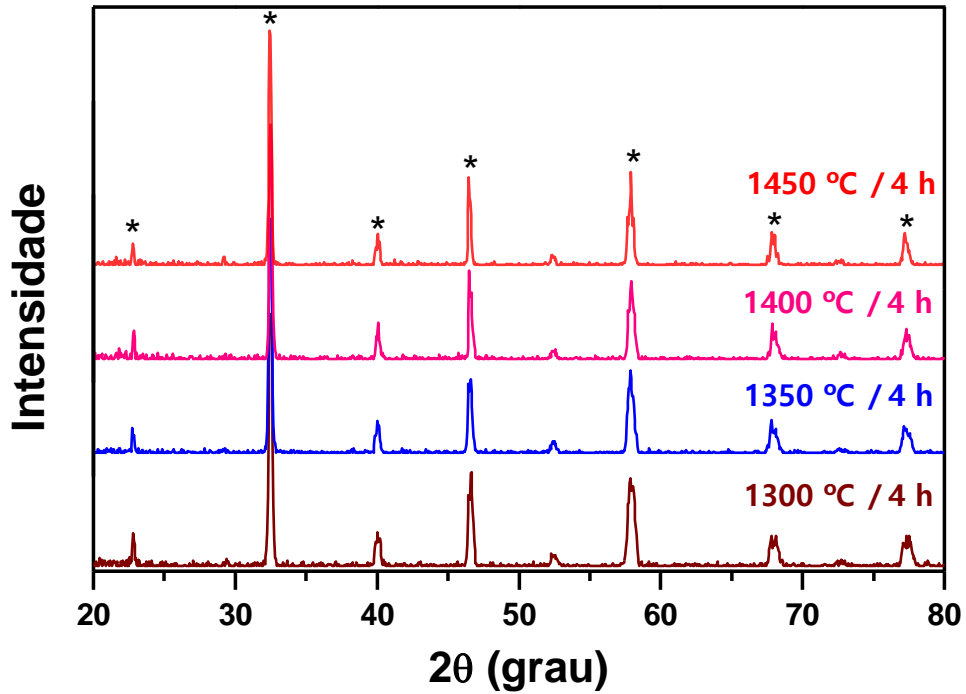


Fonte: autora da dissertação.

A retração linear em ambas as amostras inicia em temperaturas próximas a 1100 °C e atinge cerca de 24% e 20% nas amostras sem e com SG, respectivamente. Este resultado mostra que o SG retarda a densificação do LSGM. Apesar disso, o comportamento da curva de retração linear é similar para ambas as amostras.

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios X dos compactos de LSGM15 puro, sinterizados em diferentes temperaturas. Todos os difratogramas apresentam a fase característica do LSGM15, com estrutura tipo perovskita (indicada por \*).

Figura 12 - Difratogramas de raios X do LSGM15 sinterizado em diversas temperaturas.



Fonte: autora da dissertação.

Todos os difratogramas da Figura 12 apresentam características similares, sem diferenças substanciais. Isto mostra que a temperatura de sinterização não induz modificações significativas no LSGM15. Portanto, a seleção de temperatura ideal não pode ser feita com base nos resultados de difração de raios X.

A Tabela 3 lista os valores de densidade relativa obtidos após a sinterização do LSGM15 puro (sem SG) em diferentes temperaturas com patamar de 4 h.

Tabela 3 - Valores de densidade relativa do LSGM15 após sinterização em diversas temperaturas por 4 h.

Temperatura de sinterização (°C)	Densidade relativa (%)
1300	92,35 ± 0,82
1350	95,48 ± 0,82
1400	96,26 ± 0,80
1450	96,43 ± 0,80

Fonte: autora da dissertação.

Os valores de densidade são elevados (> 92% da densidade teórica) possibilitando a escolha da temperatura adequada à sinterização do LSGM. Pode ser visto que a densidade relativa é bastante elevada para a temperatura de sinterização de 1400 °C. O aumento adicional na temperatura de sinterização não produz variação significativa na densidade relativa. A partir deste resultado foi selecionada a temperatura de sinterização de 1400 °C para todas as composições e concentrações do aditivo.

A Tabela 4 lista os valores de densidade relativa obtidos após a sinterização a 1400 °C/4 h do LSGM15 e LSGM10 puros e contendo diferentes teores de SG.

Tabela 4 - Valores de densidade relativa do LSGM15 e LSGM10 puros e com diversos teores de SG, após sinterização a 1400 °C por 4 h.

<b>Teor de SG (% mol)</b>	<b>Densidade relativa LSGM15 (%)</b>	<b>Densidade relativa LSGM10 (%)</b>
0	96,26 ± 0,82	98,94 ± 0,85
0,5	95,14 ± 0,45	97,82 ± 0,27
0,75	94,39 ± 0,49	97,60 ± 0,12
1	93,48 ± 0,61	97,76 ± 0,36
1,5	94,39 ± 0,05	96,47 ± 0,36
2	94,86 ± 0,30	97,70 ± 0,12

Fonte: autora da dissertação.

O LSGM10 apresenta densidades relativas comparativamente maiores que as do LSGM15 independente do teor de SG. Este resultado sugere que o estrôncio pode inibir a densificação do LSGM.

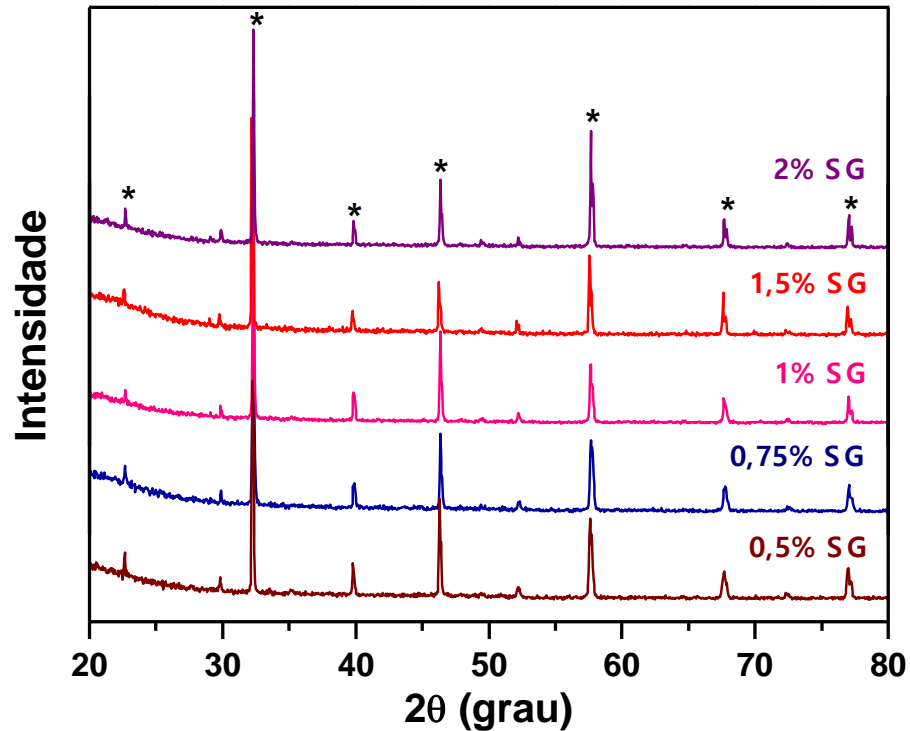
Na temperatura de 1400 °C todas as composições apresentam altos (> 92%) valores de densidade relativa. Observa-se leve diminuição na densidade relativa das amostras LSGM15 contendo SG, em concordância com os resultados de retração linear (Figura 11). No caso do LSGM10, essa diferença diminui provavelmente devido à menor concentração de Sr.

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de LSGM15 contendo diversos teores de SG, e sinterizadas a 1400 °C por 4 h.

Os difratogramas de raios X são similares entre si, independente do teor de SG. Este resultado é esperado uma vez que o SG foi adicionado em teores relativamente pequenos e, por causa do limite de detecção da técnica utilizada.



Figura 13 - Difratoformas de raios X do LSGM15 sinterizado a 1400 °C por 4 h com diferentes adições de SG.

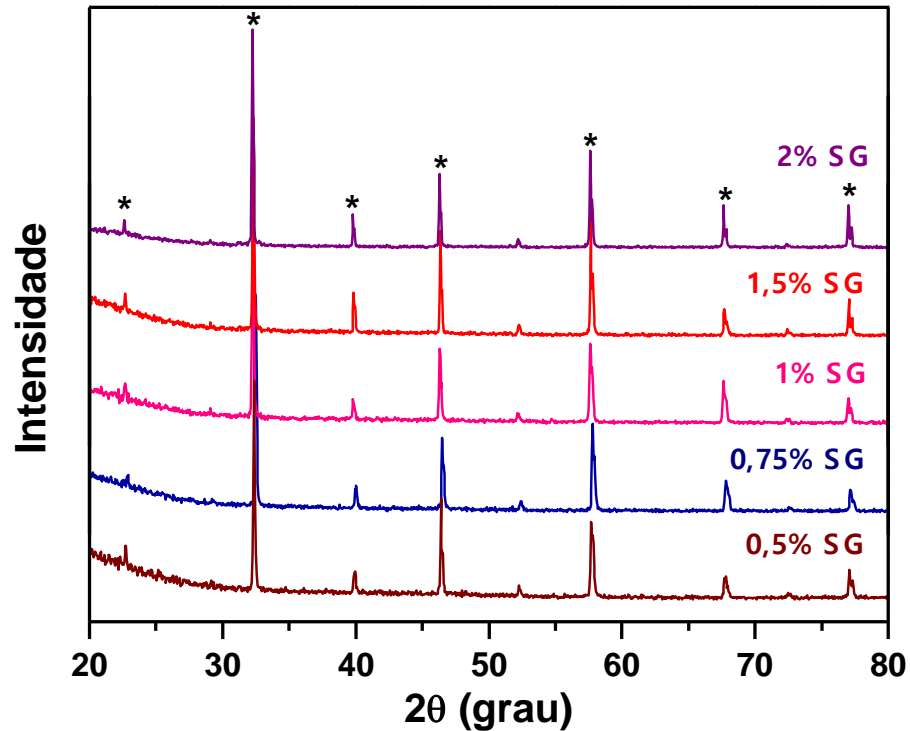


Fonte: autora da dissertação.

Nessas figuras de difração de raios X, os picos de difração mais intensos correspondentes às fases de impureza localizam-se em  $2\theta$ : 28-31°. Aparentemente essas fases de impureza não são influenciadas de forma significativa pela temperatura de sinterização nem pelo teor de SG.

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de LSGM10 contendo diversos teores de SG, e sinterizadas a 1400 °C por 4 h.

Figura 14 - Difratoformas de raios X do LSGM10 sinterizado a 1400 °C por 4 h com diferentes adições de SG.

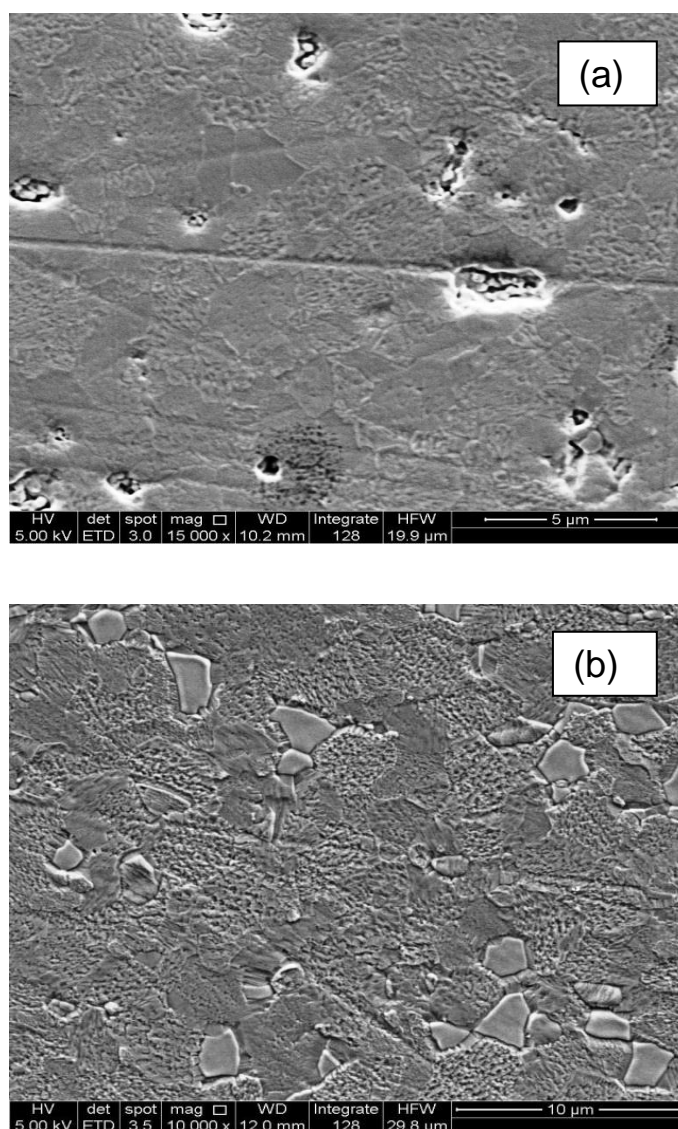


Fonte: autora da dissertação.

Os difratogramas de raios X do LSGM10 são semelhantes ao do LSGM15, exceto que na região angular das fases de impurezas ( $2\theta$ : 28-31°) os picos de difração apresentam menor intensidade, como esperado.

A microestrutura do LSGM já é conhecida como bastante heterogênea, principalmente por causa das fases de impureza normalmente formadas durante a sinterização [26, 29, 36]. A Figura 15 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, típicas do (a) LSGM15 e do (b) LSGM10 puros.

Figura 15 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do (a) LSGM15 e (b) LSGM10 puros e sinterizados a 1400 °C/4 h.

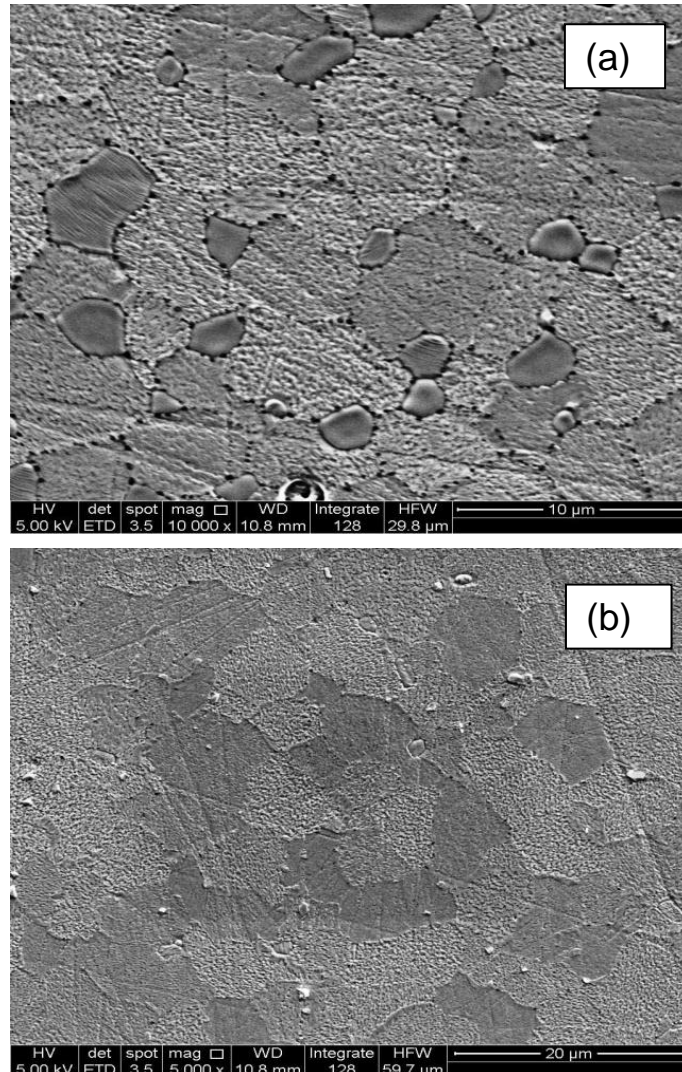


Fonte: autora da dissertação.

A matriz é constituída por grãos poligonais com contraste mais claro. Pequenas diferenças de tonalidade estão associadas com grãos de fases de impureza. Essas variações de contraste são bastante sutis, uma vez que as fases de impurezas apresentam pequenas variações de composição em relação à matriz. A porosidade residual é baixa em conformidade com os resultados de densidade relativa (Tabela 4). Alguns grãos se apresentam com formato tendendo ao esferoidal e com superfície lisa. Outros grãos apresentam superfícies rugosas. Isto é particularmente evidenciado nas imagens apresentadas na Figura 16, para

o (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 0,5% SG e sinterizados a 1400 °C/4 h.

Figura 16 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 0,5% SG e sinterizados a 1400 °C/4 h.

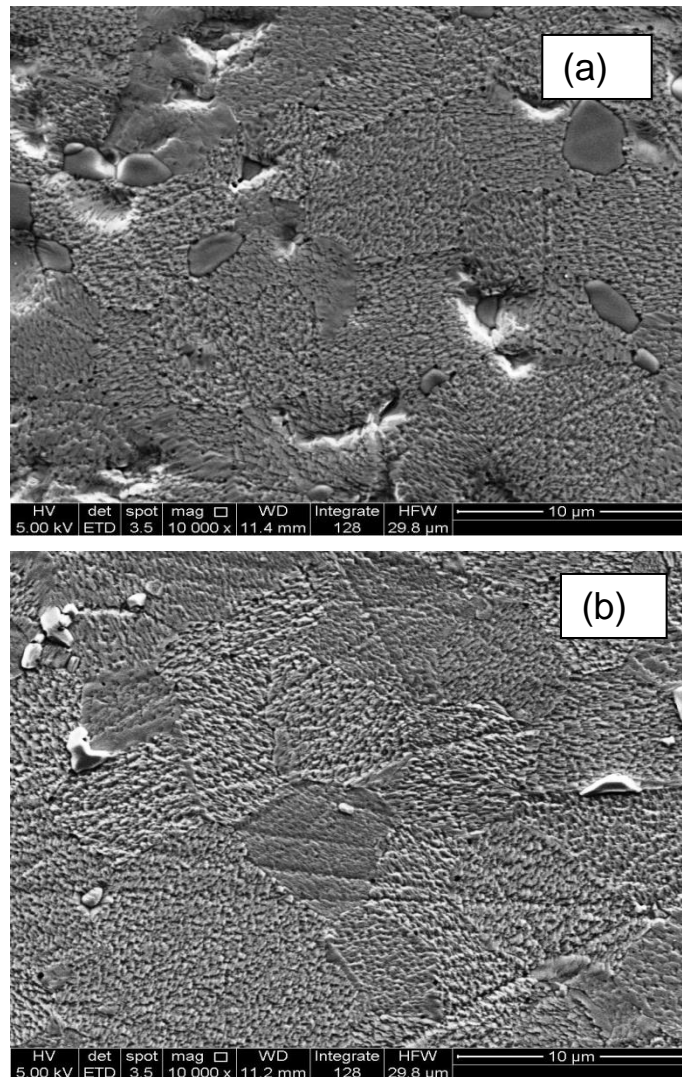


Fonte: autora da dissertação.

É importante salientar que na micrografia em (a) observam-se nitidamente grãos nanométricos, com coloração mais escura nos contornos de grão. Pode-se também notar que a amostra LSGM10 se apresenta menos heterogênea que a amostra LSGM15.

Na Figura 17 são apresentadas as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 1% SG, sinterizadas a 1400 °C/4 h, com maior aumento para melhor visualização.

Figura 17 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 1% SG e sinterizados a 1400 °C/4 h.

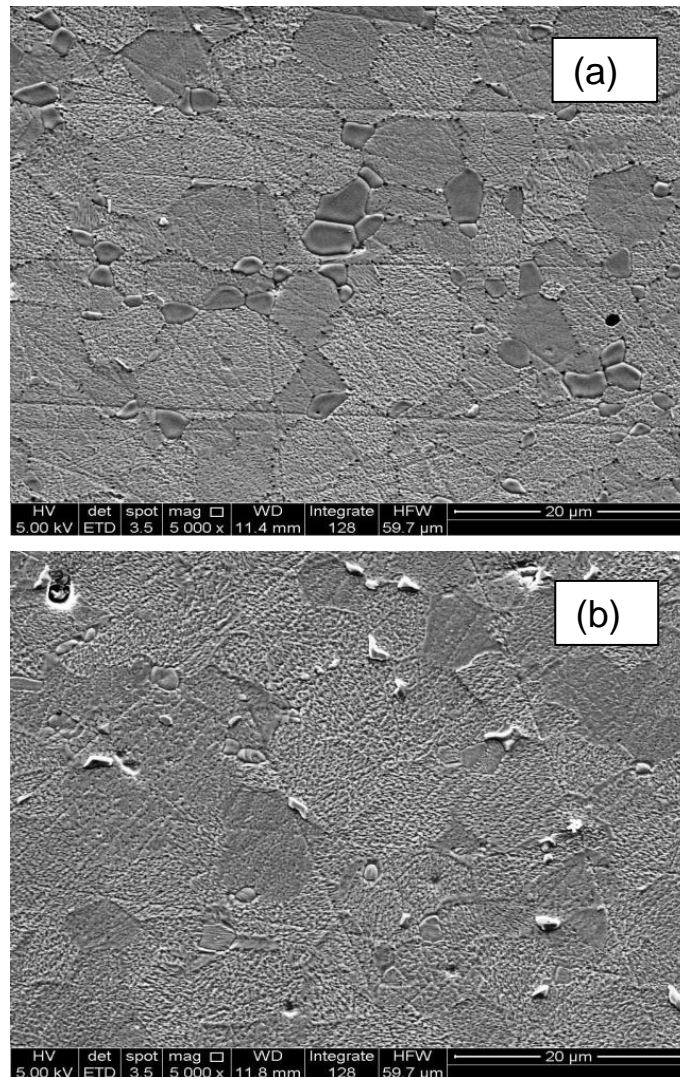


Fonte: autora da dissertação.

Nas micrografias da Figura 17, obtidas com maior aumento, nota-se melhor as diferenças de textura dos grãos, bem como uma sutil diferença de contraste. Essa diferença na textura dos grãos do LSGM já foi relatada e atribuída a diversos fatores, como a presença de falhas de empilhamento, ou mudanças na microestrutura ocorridas durante o ataque térmico ou durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização [53-55].

A Figura 18 mostra imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras de (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 1,5% SG e sinterizadas a 1400 °C/4 h.

Figura 18 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura do (a) LSGM15 e (b) LSGM10 contendo 1,5% SG e sinterizados a 1400 °C/4 h.

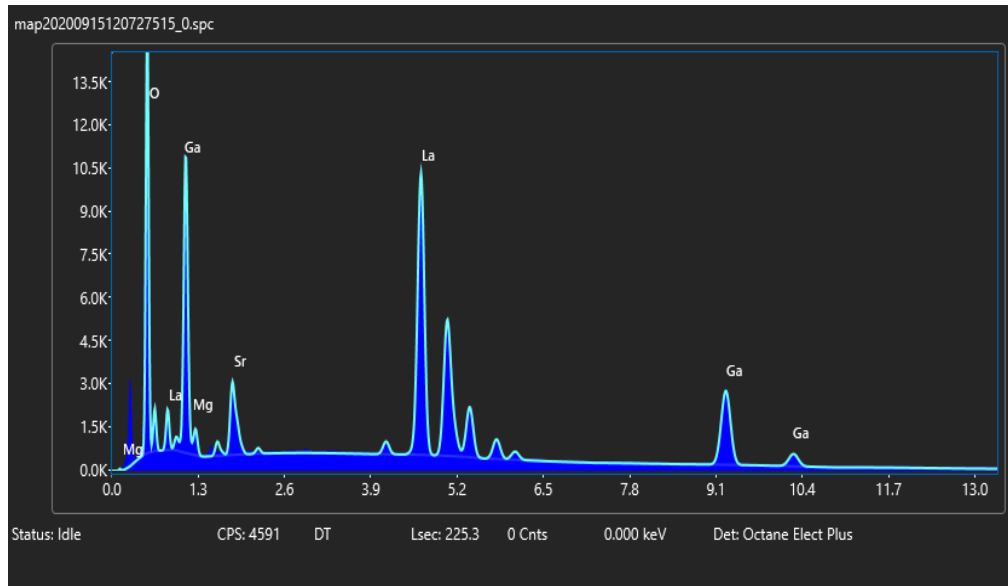


Fonte: autora da dissertação.

As micrografias apresentadas na Figura 18 evidenciam uma microestrutura similar àquelas obtidas para as demais amostras. A forma dos grãos, as diferentes texturas e diferenças de tonalidade são similares. Assim, é possível afirmar que o SG produz diferenças insignificantes na microestrutura do LSGM. Isto poderia ser associado com a formação de solução sólida do SG na matriz de LSGM.

Análise por energia dispersiva (EDS) foi feita na amostra LSGM15 contendo 0,5% SG, numa microrregião que representa a matriz (região com coloração cinza claro na Figura 16), e o resultado é apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Espectro de EDS da amostra de LSGM15 + 0,5% SG.

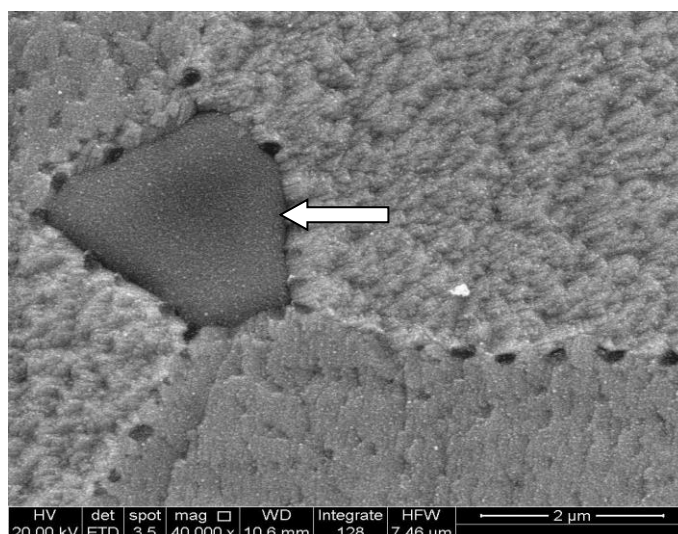


Fonte: autora da dissertação.

O espectro revela as linhas características do La, Sr, Ga, Mg e O. O pico de coloração mais escura (localizado à esquerda) de menor energia, corresponde ao carbono, que foi o recobrimento da amostra para esta análise. Este resultado evidencia a obtenção do galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio.

Com o intuito de verificar a formação do compósito foram feitas análises por energia dispersiva para a amostra de LSGM15 com o menor teor de SG (0,5% mol), em uma microrregião contendo um grão de textura lisa, Figura 20.

Figura 20 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra LSGM15 contendo 0,5% SG com elétrons retroespalhados.

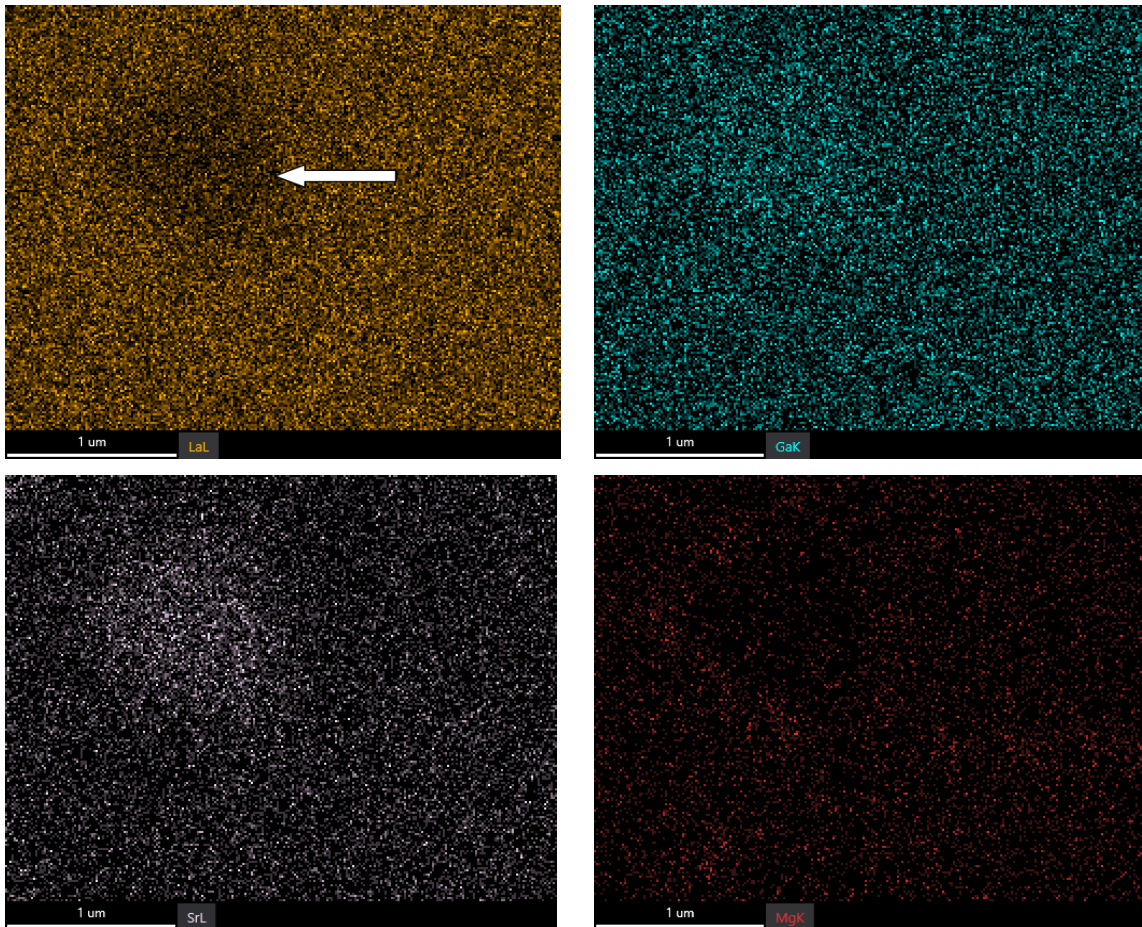


Fonte: autora da dissertação.

A microrregião selecionada apresenta um grão com superfície lisa (indicado pela seta) e no entorno desse grão e dos demais grãos são observados grãos nanométricos de tonalidade mais escura. Isto já havia sido observado anteriormente [36]. Essa microrregião foi selecionada para mapeamento elementar, como mostrado na Figura 21.



Figura 21 - Mapeamento elemental de uma microrregião da amostra LSGM15 + 0,5% SG. Amarelo: La; Azul: Ga; Roxo: Sr; Vermelho: Mg.



Fonte: autora da dissertação.

O mapeamento elemental da microrregião indicada pela seta, e que corresponde ao grão de superfície lisa na Figura 20, revela ser pobre em La (amarelo) e Mg (vermelho) e rico em Ga (azul) e Sr (roxo). Este resultado sugere que os grãos lisos e com formato tendendo a esferoidal são do SG, comprovando a formação do compósito.

Outro resultado importante é o mapeamento do Mg (Figura 21, inferior à direita) que mostra uma tonalidade avermelhada mais intensa ao redor do grão de textura lisa. Este resultado sugere que os grãos nanométricos localizados nas interfaces são devidos ao MgO precipitado.

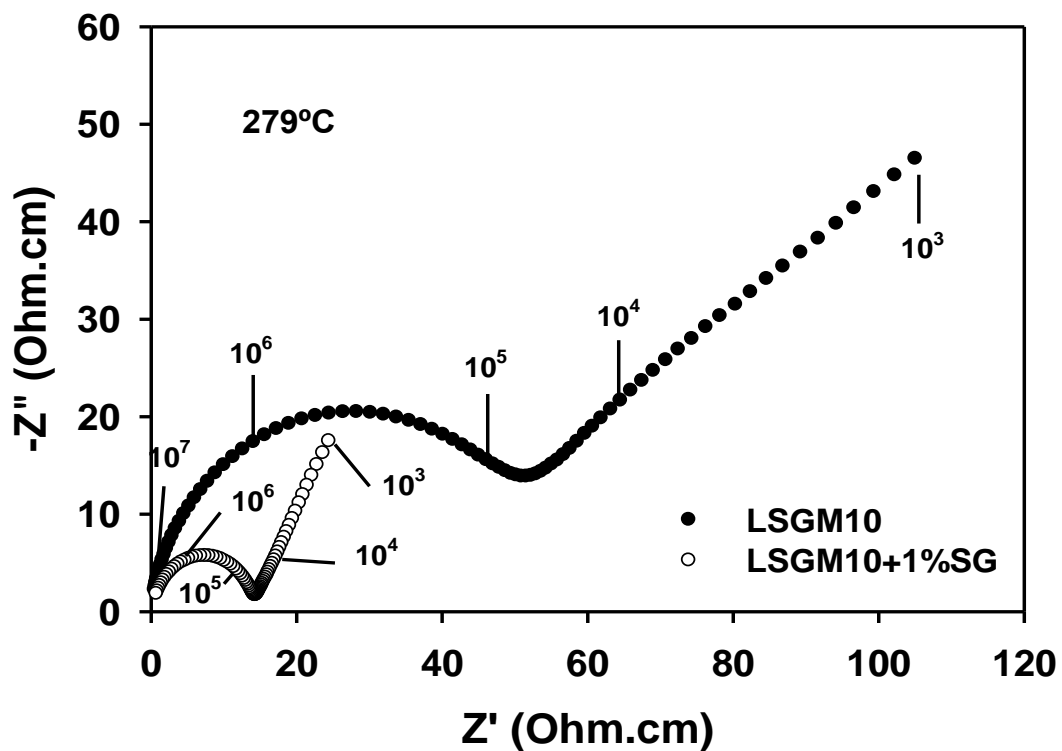
O mesmo procedimento realizado para a LSGM15 + 0,5% SG foi feito para uma amostra de LSGM10+0,5% SG e o resultado foi similar, ou seja, grãos

esferoidais e com superfície lisa são característicos do SG comprovando a obtenção do composto LSGM/SG.

Na sequência foram feitas medidas de espectroscopia de impedância em amostras selecionadas.

Na Figura 22 são mostrados os diagramas de impedância detectados a 279 °C em amostras LSGM10 sem e com 1% mol SG.

Figura 22 - Diagramas de impedância de amostras LSGM10 pura e contendo 1% mol SG, sinterizadas a 1400 °C/4 h. Temperatura de medida = 279 °C.



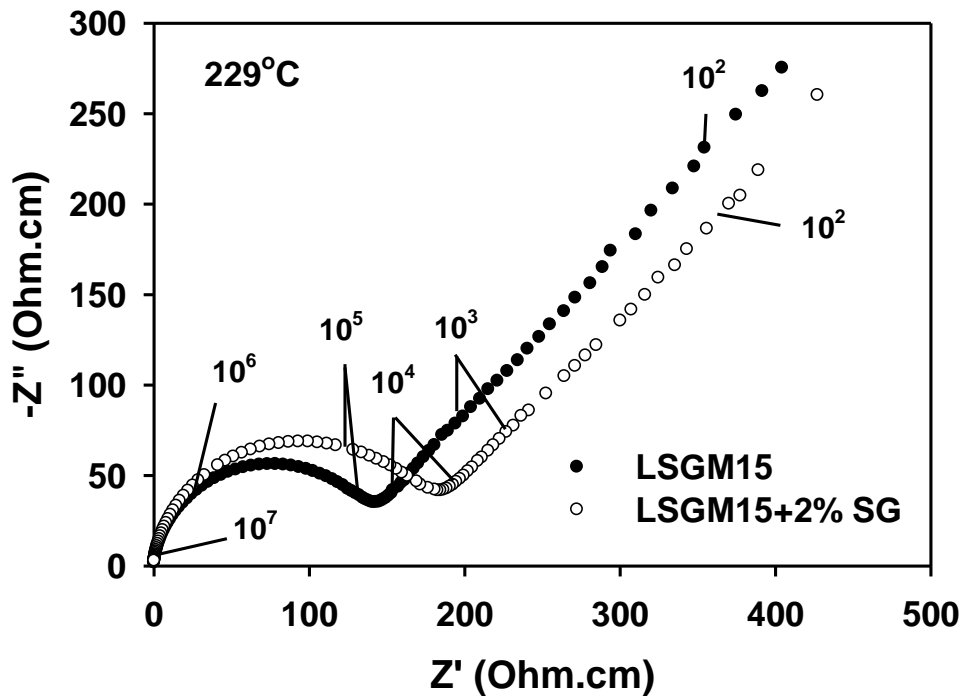
Fonte: autora da dissertação.

Como mencionado no Capítulo 2 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, 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 do compósito apresentam um tamanho relativamente grande ( $\geq 5 \mu\text{m}$ , ver, por exemplo, a Figura 16). 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 Figura 23 apresenta os diagramas de impedância de amostras de LSGM15 puro e contendo 2% SG, na temperatura de 229 °C.

Figura 23 - Diagramas de impedância de amostras LSGM15 pura e contendo 2% mol SG, sinterizadas a 1400 °C/4 h. Temperatura de medida = 229 °C.



Fonte: autora da dissertação.

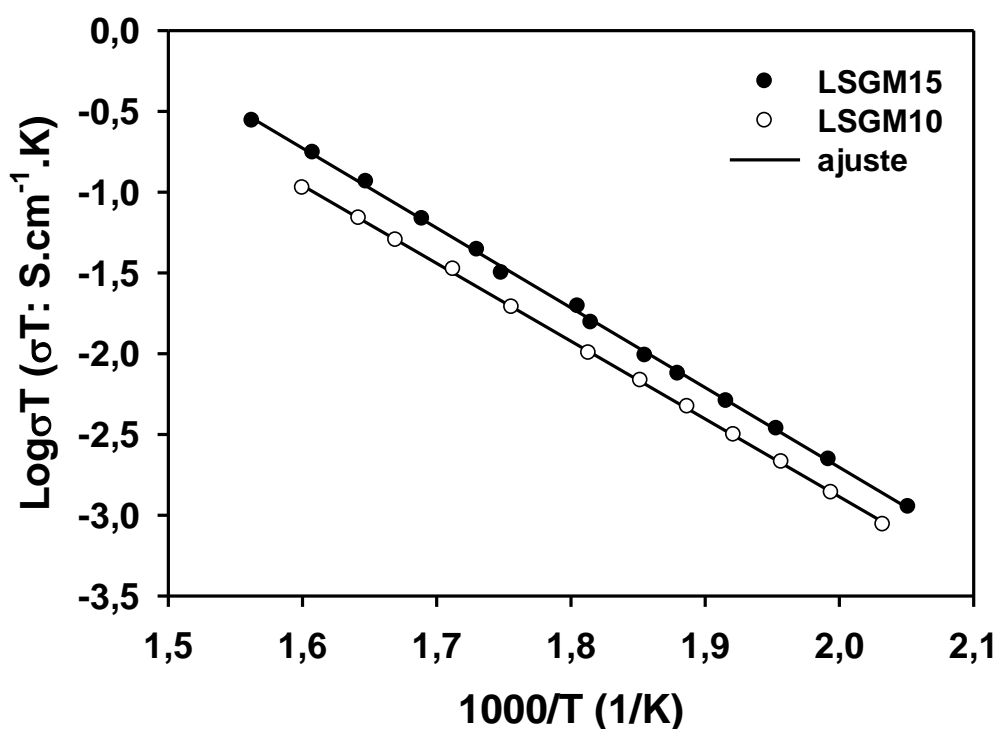
A forma dos diagramas do LSGM15 e LSGM10 com e sem SG são similares. No caso do LSGM15 (Figura 23) pode ser visto que na temperatura relativamente baixa de medida (229 °C), o galato de estrôncio (SG) produz leve aumento da resistividade elétrica do volume (bulk).

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).

Na Figura 24 são apresentados, para fins comparativos, os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras LSGM15 e LSGM10 puras e sinterizadas a 1400 °C.

Figura 24 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM15 e LSGM10 sinterizadas a 1400 °C.



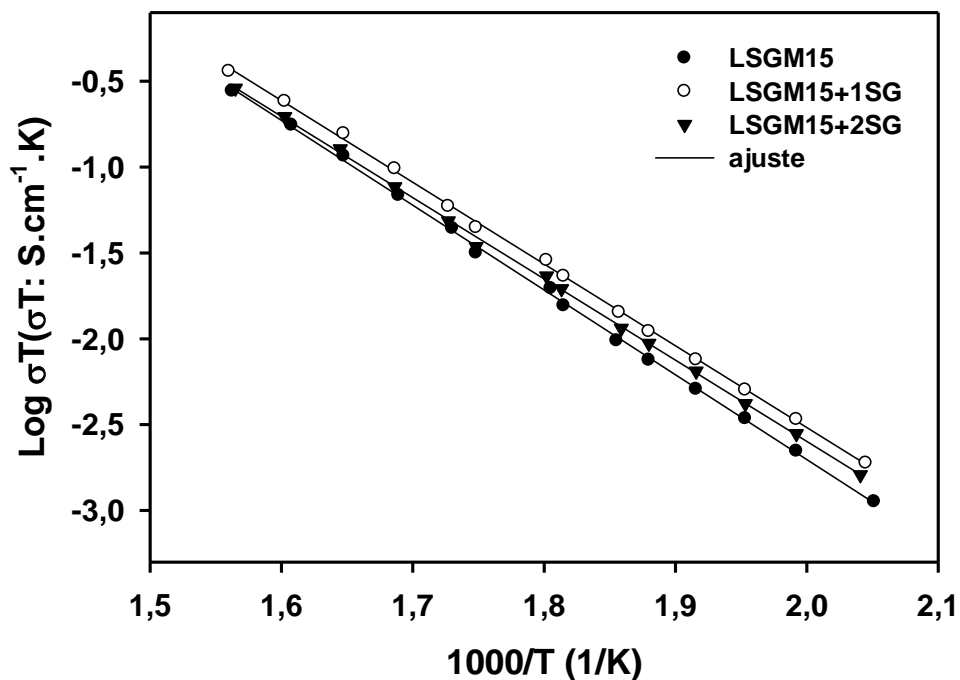
Fonte: autora da dissertação.

Como esperado, a amostra  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM15) apresenta maior condutividade elétrica de volume em comparação com a amostra  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM10). Na faixa de temperaturas de medidas ambas as composições apresentam um único segmento de reta, evidenciando que não

há mudança no mecanismo de condução. As energias de ativação determinadas pelo coeficiente angular dos segmentos de reta são iguais a  $0,98 \pm 0,05$  eV (LSGM15) e  $0,96 \pm 0,05$  eV (LSGM10). Esses valores de energia de ativação para o processo de condução estão de acordo com aqueles obtidos para amostras preparadas pelo mesmo método [50].

Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras puras e contendo SG de LSGM15 e LSGM10, respectivamente.

Figura 25 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM15 pura e contendo SG, sinterizadas a 1400 °C.

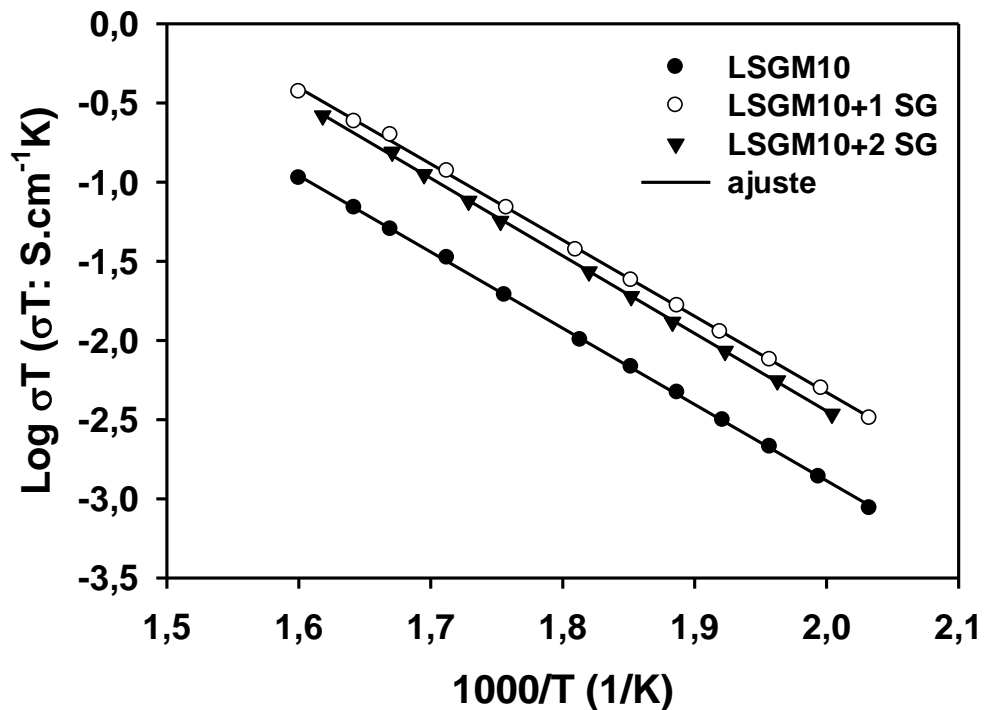


Fonte: autora da dissertação.

Os gráficos de Arrhenius das amostras LSGM15 contendo SG 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 26 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM10 pura e contendo SG, sinterizadas a 1400 °C.



Fonte: autora da dissertação.

Todas as amostras de LSGM, tanto pura quanto contendo SG, apresentam um único segmento de reta no intervalo de temperaturas de medidas. Estes segmentos de reta também são aproximadamente paralelos entre si, indicando que não há variação significativa na energia de ativação para o processo de condução iônica nessas cerâmicas.

Outro aspecto que pode ser notado nas Figuras 25 e 26 é que o SG promove aumento da condutividade de volume tanto no LSGM15 quanto no LSGM10. Entretanto, a melhoria na condutividade iônica é mais significativa para a composição LSGM10. Pode ser observado também, que a concentração de SG que promove maior aumento na condutividade do LSGM10 é 1%.

A Tabela 5 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.

Tabela 5 - Valores de condutividade elétrica de volume na temperatura de 279 °C ( $\sigma^{279}$ ) e de energia de ativação, E, de amostras de LSGM15 e LSGM10 puras e contendo SG.

<b>Composição</b>	<b><math>\sigma^{279}</math> (mS/cm)</b>	<b>E (<math>\pm 0,05</math> eV)</b>
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

Fonte: autora da dissertação.

Para as amostras puras, a 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 são similares entre si, e estão 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, contribuiu para melhorar a condutividade elétrica do LSGM tanto na forma cúbica quanto ortorrômbica.

## 5. CONCLUSÕES

As fases cristalinas do LSGM15 não apresentam mudanças significativas na faixa de temperaturas de sinterização entre 1300 e 1450 °C. Por outro lado, a densidade relativa aumenta até 1400 °C.

A adição do galato de estrôncio retarda a densificação do LSGM, em especial para a composição  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Tanto o LSGM15 quanto o LSGM10 apresentaram altos valores de densidade relativa (> 92%) após sinterização a 1400 °C.

A microestrutura do LSGM é complexa e este efeito é mais significativo para a composição  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .

A introdução do galato de estrôncio no LSGM resultou na formação de compósitos, como evidenciado por espectroscopia de energia dispersiva.

O LSGM15 puro apresenta maior condutividade elétrica que o LSGM10 puro com energias de ativação para a condução de  $0,98 \pm 0,05$  eV e  $0,96 \pm 0,05$  eV, respectivamente.

O galato de estrôncio promoveu aumento da condutividade elétrica do LSGM, em especial para a composição  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM10).

O maior valor de condutividade elétrica obtido, na faixa de temperaturas de medida, foi para a composição LSGM10 + 1% SG.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WACHSMAN, E. D.; MARLOWE, C. A.; LEE, K. Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy. *Energy & Environmental Science*, v. 5, p. 5498-5509, 2012.
- [2] LEE, K. T.; YOON, H. S.; WACHSMAN, E. D. The evolution of low temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Research*, v. 27, p. 2063-2078, 2012.
- [3] MALAVASI, L.; FISHER, C. A. J; ISLAM, M. S. Oxide-ion proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chemical Society Reviews*, v. 39, p. 4370-4387, 2010.
- [4] MORALES, M.; ROA, J. J.; TARTAJ, J.; SEGARRA, M. A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: from materials processing to electrical and thermo-mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, p. 1-16, 2016.
- [5] SHI, S.; SU, C.; RAN, R.; CAO, J.; SHAO, Z. Electrolyte material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Natural Science: Materials International*. v. 30, p. 764-774, 2020.
- [6] YI, J. Y.; CHOI, G. M. The effect of reduction atmosphere on the LaGaO<sub>3</sub>-based solid oxide fuel cell. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25 p. 2655-2659, 2005.
- [7] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, v. 50, p. 275-290, 2004.
- [8] CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: an introduction*, v. 6, 2003.
- [9] PANDEY, R.; SINGH, P.; SINGH, A. K.; SINGH, P. Polyol-mediated synthesis of La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>0,285</sub>-Ce<sub>0,85</sub>Sm<sub>0,15</sub>O<sub>1,925</sub> composite electrolyte for IT-SOFCs. *Material Today: Proceedings*, 2020
- [10] GOOL, W. V. *Fast Ion Transport in Solids*. Amsterdam, Holanda, 1973.
- [11] HAGENMULLER, P.; GOOL, W. V. *Solid Electrolytes*. Academic Press, New York, EUA, 1978.
- [12] SUBBARAO, E. C. *Solid Electrolytes and their Applications*. Plenum Press, New York, EUA, 1980.

- [13] MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. *Cerâmica*, v.54, p. 129-144, 2008.
- [14] GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research*, v. 128, p. 33:91, 2003.
- [15] BADWAL, P. S.; CIACCHI, F. T. Oxygen-ion conducting electrolyte material for solid oxide fuel cells. *Ionics*, v. 6, p 1-21, 2000.
- [16] CHEN, X. J.; KHOR, K. A.; CHAN, S .H.; YU, L.G. Influence of Microstructure on the Ionic Conductivity of Ytria-Stabilized Zirconia Electrolyte. *Materials Science and Engineering*, v. 335, p. 246, 2002.
- [17] STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Review*, v.6, p. 433-455, 2002.
- [18] HUANG, K.; WAN, J.; GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, v. 36, p. 1093-1098, 2001.
- [19] GAO, Z.; MOGNI, L. V.; MILLER, E. C.; RAILSBACK, J. G.; BARNETT, S. A. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy & Environment Science*, v. 9, p. 1602-1644, 2016.
- [20] ISHIHARA, T.; MATSUDA, H.; TAKITA, Y. Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *Journal of the American Chemical Society*, v. 116, p. 3801-3803, 1994.
- [21] FENG, M.; GOODENOUGH, J. B. A superior oxide-ion electrolyte. *Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, v. 31, p. 663-672, 1994.
- [22] ISHIHARA, T; MATSUDA, H.; TAKITA, Y. Effects of rare cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite type oxide. *Solid State Ionics*, v. 79, p. 147-151, 1995.
- [23] LIU, N.; SHI, M.; WANG, C.; YUAN, Y. P.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Microstructure and ionic conductivity of Sr- and Mg- doped LaGaO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science*, v. 41, p. 4205-4213, 2006.
- [24] SLATER, P.; IRVINE, J. T. S.; ISHIHARA, T.; TAKITA, Y. High-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide Ion Conductor La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.85</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 139, p. 135-143, 1998.
- [25] DHAK, P.; PRAMANIK, P.; BHATTACHARYA, S.; ROY, A.; ACHARY, S. N.; TYAGI, A. K.; Structural phase transition in lanthanum gallate as studied by

Raman and X-ray diffraction measurements. *Physica Status Solidi*, v. B 248, p. 1884-1893, 2011.

[26] DATTA, P.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Structural studies of Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys Compounds*, v. 438, p. 232-237, 2007.

[27] ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Metastable Crystal Structure of Strontium- and Magnesium- Substituted LaGaO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, p. 656–661, 2004.

[28] DJURADO, E.; LABEAU, M. Second phases in doped lanthanum gallate perovskites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1397-1404, 1998.

[29] ROZUMEK, M.; MAJEWSKY, P.; ALDINGER, F.; KUNSTLER, K.; TOMANDL, G. Preparation and electrical conductivity of common impurity phases in (La, Sr) (Ga, Mg) O<sub>3</sub> solid electrolytes. *Berichte DKG*, v. 80, p. E35-E40, 2003.

[30] POLINI, R.; PAMIO, A.; TRAVERSA, E. Effect of synthetic route on sintering behavior, phase purity and conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> perovskites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 1365-1370, 2004.

[31] ONCEL, C.; OZKAYA, B.; GULGUN, M. A. X-ray single phase LSGM at 1350 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 599–604, 2007.

[32] MARRERO-LÓPEZ, D.; RUIZ-MORALES, J. C.; PENA-MARTÍNEZ, J.; MARTÍN-SEDENO, M. C.; RAMOS-BARRADO, J. R. Influence of phase segregation on the bulk and grain boundary conductivity of LSGM electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 186, p. 44-52, 2011.

[33] HONG, J. E.; INAGAKI, T.; IDA, S.; ISHIHARA, T. Improved sintering and electrical properties of La-doped CeO<sub>2</sub> buffer layer for intermediate temperature solid oxide fuel cells using doped LaGaO<sub>3</sub> film prepared by screen printing process. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, p. 1493-1502, 2012.

[34] MORALES, M.; ROA, J. J.; TARTAJ, J.; SEGARRA, M. A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: From materials processing to electrical and thermo-mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, p. 1-16, 2016.

[35] REIS, S. L.; MUCCILLO, E. N. S. Ionic Conductivity of Doped Lanthanum Gallate and Strontium Gallate Composites. *ECS Transactions*, v. 80, p. 141-145, 2017.

- [36] REIS, S. L.; MUCCILLO, E. N. S. Ionic Conductivity of Chemically Synthesized  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Solid Electrolyte. ***Advanced Materials Research***, v. 975, p. 81-85, 2014.
- [37] REIS, S. L.; MUCCILLO, E. N. S. Phase composition, densification and electrical conductivity of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  consolidated by the two-stage sintering method. ***Ceramics International***, v. 41, p. 14299-14305, 2015.
- [38] SUN, K.; ZHANG, J.; JIANG, T.; QIAO, J.; SUN, W.; ROONEY, D.; WANG, Z. Flash-Sintering and characterization of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolytes for solid oxide fuel cells. ***Electrochimica Acta***, v. 196, p. 487-495, 2016.
- [39] ZHANG, J.; ZHAO, Y.; QIAO, J.; SUN, W.; SUN, K.; WANG, Z. An easily controllable flash sintering process for densification of electrolyte for application in solid oxide fuel cells. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 45, p. 17824-17832, 2020.
- [40] JO, S. H.; MURALIDHARAN, P.; KIM, D. K. Electrical conductivity studies on the LSGM-CGO composite electrolytes. ***Journal of Alloys Compounds***, v. 491, p. 416-419, 2010.
- [41] REIS, S. L.; MUCCILLO, E. N. S. Influence of small amounts of gallium oxide addition on ionic conductivity of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  solid electrolyte. ***Ceramics International***, v. 44, p. 115-119, 2018.
- [42] FUJIMOTO, T. G.; REIS, S. L.; MUCCILLO, E. N. S. Influence of yttria-stabilized zirconia on microstructure and electrical properties of doped lanthanum gallate. ***Materials Research***, v. 22 (suppl. 1), 2019.
- [43] XU, D.; LIU, X. M.; WANG, D. J.; YI, G. Y.; GAO, Y.; ZHANG, D. S.; SU, W. H. Fabrication and characterization of SDC-LSGM composite electrolytes material in IT-SOFCs. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 429, p. 292-295, 2007.
- [44] HAO, G.; LIU, X.; WANG, H.; BE, H.; PEI, L.; SU, W. Performance of  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.9}-\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  composite electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. ***Solid State Ionics***, v. 225, p. 81-84, 2012.
- [45] RAGHVENDRA; SINGH, R. K.; SINGH, P. Electrical conductivity of LSGM-YSZ composite materials synthesized via coprecipitation route. ***Journal of Materials Science***, v. 49, n. 16, p. 5571-5578, 2014.
- [46] SYARIF, D. G.; SOEPRIYANTO, S.; ISMUNANDAR, A. K. K. Effect of LSGM addition on electrical characteristics of 8YSZ ceramics for solid electrolyte. ***Journal of the Australian Ceramic Society***, v. 49, p. 52-59, 2013.

- [47] XU, S.; LIN, X.; GE, B.; AI, D.; MA, J.; PENG, Z. Microstructure and electrical conductivity of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  composite electrolytes for SOFCs. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 16, p. 108-118, 2019.
- [48] BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 30, p. 2657-2670, 1969.
- [49] WEST, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, New York, USA, pp. 5, 1984.
- [50] REIS, S. I.; MUCCILLO, E. N. S. Preparation of dense with high ionic conductivity by solid-state synthesis. *Ionics*, v. 24, p. 1693-1700, 2018.
- [51] KLEITZ, M.; KENNEDY, J. H. Resolution of multicomponent impedance diagrams. *Fast Ion Transport in Solids*. Mundy, J.N., Shenoy, G.K., Vashishta, P., Eds.; Elsevier: North Holland, The Netherlands, p. 185–188, 1979.
- [52] MOON, C. H.; SINGH, S. K.; LEE, D. G.; YI, S. S.; JANG, K.; JEONG, J. H.; BAE, J-S; CHIN, D-S. Synthesis and optical characterization of novel  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$  phosphor. *Ceramics International*, v. 38, p. 6789-6794, 2012.
- [53] ZHAO, X.; LI, X.; XU, N.; HUANG, K. Beneficial effects of Mg-excess in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_{y+z}\text{O}_{3-\delta}$  as solid electrolyte. *Solid State Ionics*, v. 214, p. 56-61, 2012.
- [54] WU, Y-C; LEE, M-Z. Properties and microstructural analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  solid electrolyte ceramic. *Ceramics International*, v. 39, p. 9331-9341, 2013.
- [55] STIJEPOVIC, I.; DARBANDI, A. J.; SRDIC, V. V. Conductivity of Co and Ni doped lanthanum gallate synthesized by citrate sol-gel method. *Ceramics International*, v. 39, p. 1495-1502, 2013.
- [56] KLEITZ, M.; BERNARD, H.; FERNANDEZ, E.; SCHOULER, E. Impedance spectroscopy and electrical resistance measurements on stabilized zirconia. Heuer AH, Hobbs LW, Eds. *Science and Technology of Zirconia*. Westerville: The American Ceramic Society, p. 310-336, 1981.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**