



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

Preparação e caracterização do condutor iônico à base de La-Sr-Ga-O

LUCAS ALMEIDA CARVALHO

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia
Nuclear – Materiais**

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Eliana Navarro dos Santos Muccillo

São Paulo

2022

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

**Preparação e caracterização do condutor iônico à base de
La-Sr-Ga-O**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

LUCAS ALMEIDA CARVALHO

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

2022

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

Como citar:

CARVALHO, L. A. **Preparação e caracterização do condutor iônico à base de La-Sr-Ga-O**. 2022. 104p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.
Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Carvalho, Lucas Almeida

Preparação e caracterização do condutor iônico à base de La-Sr-Ga-O / Lucas Almeida Carvalho; orientadora Eliana Navarro dos Santos Muccillo. -- São Paulo, 2022.

104 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. síntese química. 2. melilita. 3. condutores de íons oxigênio. 4. eletrólitos sólidos. 5. galato de lantânio e estrôncio. I. Navarro dos Santos Muccillo, Eliana, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Lucas Almeida Carvalho

Título: Preparação e caracterização do condutor iônico à base de La-Sr-Ga-O

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: _____

Aos meus pais, Ivaneide e José
Aos meus irmãos, Beatriz e Jean
À minha companheira, Fernanda

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ...

À minha orientadora, Dra. Eliana Navarro do Santos Muccillo, pela orientação, apoio, incentivo e confiança.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelos ensinamentos e contribuições,

Ao IPEN pela oportunidade de realizar esse trabalho,

À Yone V França, pela ajuda nas análises térmicas e pelo zelo com o laboratório,

Ao laboratório de Microscopia e Microanálise do CECTM/IPEN.

Aos membros da banca pelo aporte nesse trabalho.

Aos meus pais, Ivaneide de Almeida Carvalho e José Miranda de Carvalho, que sempre me apoiaram e me ajudaram em cada conquista na minha vida.

Aos meus irmãos Jean Carlos Almeida Carvalho e Beatriz Almeida Carvalho, meus primeiros melhores amigos que sempre estão dispostos a me ajudar.

Aos meus padrinhos, que me acompanham sempre lado a lado me auxiliando.

A toda minha família e amigos, que sempre me trouxeram paz e apoio para eu poder seguir, lembrando tudo que conquistamos juntos e tudo que iremos conquistar unidos.

À minha companheira Fernanda Valeriano Santos pela compreensão nas minhas ausências e pelo incentivo constante aos estudos.

Aos meus amigos do laboratório que compartilharam durante esse tempo muito conhecimento e momentos de harmonia que somaram ao nosso convívio e amizade, Débora Yohana Bertoldo da Silva, Hugo Yukio Sugimoto, Juliana Pereira de Souza, Lucas Aparecido dos Santos Ferreira, Pâmela Peres de Paula, Rafael Denaldi, Robson Grosso, Sabrina Carvalho, Shirley Leite dos Reis, Talita Fujimoto e Tatiane Porfirio.

E a todas e todos que colaboraram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

“Pra que(m) serve o teu conhecimento”?

Autoria desconhecida

“E pela lei natural dos encontros

Eu deixo e recebo um tanto”

Luis Galvão e Moraes Moreira

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CONDUTOR IÔNICO À BASE DE La-Sr-Ga-O

Lucas Almeida Carvalho

RESUMO

Eletrólitos sólidos de galato de lantânio e estrôncio contendo substituição parcial de Sr por La, $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ (LSG), com $X = 0$ e $0,55$ foram sintetizados por método de via úmida e por reação em estado sólido, para fins comparativos. O excesso de lantânio proporciona aumento na concentração de íons oxigênio em posições intersticiais, e consequente aumento na condutividade iônica tornando o LSG um material de interesse para aplicação em dispositivos que requeiram esta propriedade. O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção destes compostos com homogeneidade microestrutural em condições menos severas que aquelas normalmente utilizadas quando o método convencional é empregado. O método escolhido foi o da complexação de cátions utilizando o ácido cítrico. Os pós sintetizados quimicamente foram submetidos a diversas técnicas analíticas para sua caracterização, tais como análises térmicas, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar de H e C, difração de raios X, e microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os principais resultados mostraram que a obtenção da fase pura do $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ requer altas temperaturas de calcinação e sinterização. A densificação acontece num intervalo pequeno de tempo para as amostras preparadas por rota química. A densificação das amostras, independentemente da técnica utilizada só ocorre acima de $1400\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras de LSG preparadas por rota química apresentaram homogeneidade microestrutural com relação ao tamanho dos grãos, enquanto as amostras preparadas pelo método de reação em estado sólido apresentaram distribuição bimodal de tamanho dos grãos. A condutividade elétrica das amostras com $x = 0,55$ é mais elevada nas amostras preparadas por complexação de cátions.

Palavras-chave: síntese química, melilita, condutores de íons oxigênio, eletrólitos sólidos, galato de lantânio e estrôncio.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE IONIC CONDUCTOR BASED ON La-Sr-Ga-O

Lucas Almeida Carvalho

ABSTRACT

Solid electrolytes consisting of strontium lanthanum gallate with partial substitutions of Sr for La, $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ (LSG), with $X = 0$ and 0.55 were synthesized by chemical route and by solid state reaction for comparison purpose. The excess of lanthanum provides an increase in the concentration of interstitial oxygen ions, with consequent increase of the ionic conductivity, turning LSG an interesting material for application in devices that require this property. The main objective of this work was to obtain these compounds with microstructural homogeneity under less severe conditions than those normally used when the conventional method is utilized. The method chosen was the complexation of cations using citric acid. The chemically synthesized powders were subjected to several analytical techniques for their characterization, such as thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, elemental analysis of H and C, X-ray diffraction and scanning and transmission electron microscopy. The main results showed that high calcination and sintering temperatures are necessary for obtaining pure phase $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$. Densification takes place in a short time for samples prepared by chemical route. The densification of the samples, regardless the technique used, only occurs above $1400\text{ }^\circ\text{C}$. The LSG samples prepared by chemical route showed microstructural homogeneity with respect to grain size, while the samples prepared by solid-state reaction exhibit a bimodal distribution of grain size. The electrical conductivity of specimens prepared by the cation complexation technique is higher than that prepared by the conventional route.

Keywords: chemical synthesis, melilite, oxygen ion conductors, solid electrolytes, strontium lanthanum gallate.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Objetivos	17
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	18
2.1	Condutores de íons O^{2-}	21
2.2	LSG:.....	28
2.3	Método de síntese por complexação de cátions:.....	35
2.4	Método de síntese por reação no estado sólido	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
	Preparo das soluções.....	38
	Complexação de cátions	39
	Reação no estado sólido	40
	Elaboração dos corpos de prova	41
	Métodos de Análise.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Citratos de lantânio, estrôncio e gálio.....	50
4.2	LSG obtido por complexação de cátions	55
4.3	LSG obtido por reação em estado sólido.....	71
5	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	ANEXO A	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado de difusão por vacâncias. Os círculos verdes e vermelhos representam átomos de elementos químicos diferentes, já os círculos brancos representam as vacâncias. As setas indicam a migração dos átomos via vacâncias.....	18
Figura 2 - Esquema simplificado de difusão intersticial. Os círculos brancos representam átomos de um mesmo elemento químico. O círculo azul representa um átomo de impureza em posição intersticial. A seta indica a migração entre posições intersticiais.	19
Figura 3 - Esquema simplificado da difusão intersticial indireta. Os círculos azuis e vermelhos representam átomos da rede. O círculo azul com borda vermelha representa uma espécie que inicialmente está em posição intersticial, mas se desloca para uma posição da rede. As setas indicam a direção da migração. 20	20
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura cúbica tipo fluorita. As esferas verdes representam o íon metálico e as azuis representam os átomos de oxigênio.	21
Figura 5 - Estrutura da perovskita cúbica.	24
Figura 6 - Representação esquemática da estrutura melilita: a) vista do eixo <i>b</i> ; b) vista do eixo <i>c</i> . Os tetraedros T1 (azul) e T2 (verde) são ligados no plano <i>ab</i> . Os planos são espaçados por cátions metálicos (cinza); c) posições T1 e T2 (poliedros azul e verde) e coordenações catiônicas (ligações em branco). Ligações em rosa ressaltam a coordenação do O ² com uma posição T2 e 3 posições A/B.	26
Figura 7 - Esquema da projeção da estrutura tipo melilita, para o composto ..	29
Figura 8 — Representação da estrutura cristalina do La _{1,54} Sr _{0,46} Ga ₃ O _{7,27} , mostrando (a) camadas tetraédricas de Ga ₃ O ₇ de vértice compartilhado no plano <i>ab</i> , e (b) o empilhamento das camadas tetraédricas Ga ₃ O ₇ e camadas (La/Sr) ₂ ao longo do eixo <i>c</i> com a inclusão de sítios de oxigênio intersticiais (O ₄). (c) e (d) são anéis pentagonais na estrutura aparente e estrutura de defeito local em torno do oxigênio intersticial O ₄ , respectivamente. (e, f) mostram o tetraedro (Ga ₂)O ₄ na estrutura aparente e a bipirâmide trigonal distorcida (Ga ₂)LO ₅ na estrutura do defeito, respectivamente.	31
Figura 9 — Fluxograma do processo de complexação de cátions.....	39

Figura 10 — Fluxograma do processo de reação no estado sólido.	41
Figura 11 — Curvas TG (vermelho) e DTA (azul) obtidas durante o aquecimento do citrato de lantânio preparado por complexação de cátions e pré-calcinado a 250 °C/1 h.	50
Figura 12 — Curvas TG (vermelho) e DTA (azul) obtidas durante o aquecimento do citrato de estrôncio preparado por complexação de cátions e pré-calcinado a 250 °C/1 h.	52
Figura 13 — Curvas TG (vermelho) e DTA (azul) obtidas durante o aquecimento do citrato de gálio preparado por complexação de cátions e pré-calcinado a 250 °C/1 h.	53
Figura 14 - Difrátogramas de raios X do Ga ₂ O ₃ e de amostras de citrato de gálio tratadas termicamente a 600 °C, 700 °C e após análise de DTA a 1000 °C. ..	54
Figura 15 — Curvas DTA obtidas durante o aquecimento de amostras com composições X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul) preparadas por complexação de cátions e pré-calcinadas a 250 °C/1 h.	55
Figura 16 — Curvas TG/DTG de amostra com composição X = 0 preparada por complexação de cátions e pré-calcinada a 250 °C/1 h.	57
Figura 17 — Curvas de aquecimento TG/DTG de amostra com composição X = 0,55 preparada por complexação de cátions e pré-calcinada a 250 °C/1 h.	58
Figura 18 — Difrátogramas de raios X de amostras preparadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h de composições X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul), e arquivo PDF do LSG (verde).	59
Figura 19 — Ampliação dos difratogramas experimentais de raios X (Figura 10) na região de 2θ entre 28 e 32° evidenciando o pico mais intenso (211) do LSG de acordo com a ficha PDF 45-637.	60
Figura 20 — Difrátogramas de raios X de amostras preparadas por complexação de cátions de composições X = 0 calcinadas a 800 °C/2 h (vermelho) e após tratamento térmico adicional de 1000 °C/2 h (azul).	61
Figura 21 — Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão de amostras de LSG X = 0 (esquerda) e X = 0,55 (direita) preparadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h.	62
Figura 22 — Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão em alta resolução de amostras de LSG X = 0 (esquerda) e X = 0,55 (direita) preparadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h.	63

Figura 23 — Espectros de FTIR de amostras de LSG preparadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h com composições X= 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul).....	65
Figura 24 - Difratoformas de raios X de amostra preparada por complexação de cátions e sinterizada a 1400 °C/5 h de composição X = 0 (vermelho) e arquivo PDF do LSG (verde).	67
Figura 25 - Difratoformas de raios X de amostra preparada por complexação de cátions com composição X = 0,55 e sinterizada a 1450 °C/0,5 h (vermelho), 1450 °C/1 h (azul) e arquivo PDF do LSG (verde).	67
Figura 26 - Fotografia comparando aparência das pastilhas de composições X = 0 e X = 0,55 preparadas por complexação de cátions (CC) e por reação no estado sólido (RS).	69
Figura 27 - Micrografia da pastilha de composição X = 0,55 preparada por complexação de cátions e sinterizada a 1450 °C/ 3 h obtida por microscopia eletrônica de varredura.	70
Figura 28 - Distribuição de tamanhos dos grãos da pastilha de composição X = 0,55 preparada por complexação de cátions e sinterizada a 1450 °C/ 3 h.	71
Figura 29 — Curvas DTA das misturas dos pós precursores com composições X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul) para síntese via reação no estado sólido.	72
Figura 30 — Difratoforma de raios X do La ₂ O ₃ comercial como recebido (vermelho) e o PDF 36-1481 do La(OH) ₃ (azul).	73
Figura 31 — Difratoforma de raios X do La ₂ O ₃ comercial tratado a 1000 °C/3 h (vermelho) e o PDF 5-602 do La ₂ O ₃ (azul).....	74
Figura 32 — Difratoformas de raios X das amostras em pó calcinadas a 1250 °C/4 h de composição X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul) e preparadas por reação no estado sólido comparadas com o LSG da ficha PDF 45-637 (verde).	75
Figura 33 — Ampliação dos difratogramas experimentais de raios X (Figura 24) na região de 2θ entre 28 e 32° evidenciando o pico mais intenso (211) do LSG de acordo com a ficha PDF 45-637.....	76
Figura 34 — Difratoformas de raios X das pastilhas preparadas por reação no estado sólido e sinterizadas 1400 °C/5 h de composição X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul) comparadas com o PDF 45-637 (verde).....	77

Figura 35 - Micrografia da pastilha de composição $X = 0,55$ preparada por reação no estado sólido e sinterizada a $1450^{\circ}\text{C}/ 3 \text{ h}$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	79
Figura 36 - Distribuição de tamanhos dos grãos pequenos ($< 10 \mu\text{m}$) da pastilha de composição $X = 0,55$ preparada por reação no estado sólido e sinterizada a $1450^{\circ}\text{C}/ 3 \text{ h}$	80
Figura 37 - Distribuição de tamanhos dos grãos grandes ($> 10 \mu\text{m}$) da pastilha de composição $X = 0,55$ preparada por reação no estado sólido e sinterizada a $1450^{\circ}\text{C}/ 3 \text{ h}$	80
Figura 38 - Gráfico de Arrhenius das amostras preparadas por complexação de cátions (cc) e sinterizadas a 1450°C por 0,5 h, 1,0 h e 3,0 h e amostra preparada por reação no estado sólido (rs) e sinterizada a 1450°C por 5 h.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores estimados de temperatura na qual vacâncias e intersticiais se tornam móveis em cristais de ZnO. As espécies são representadas com a notação de Kröger-Vink (ANEXO A). Zn_{i2+} : zinco intersticial; V_{Zn2} – vacâncias de zinco; V_{O2+} e V_{O0} : vacâncias de oxigênio; O_{i0} e O_{i2} – oxigênios em posições intersticiais.	20
Tabela 2 - Propriedades dielétricas de micro-ondas do LSG e do PSG comparadas aos materiais de referência.....	34
Tabela 3 — Lista de reagentes, fórmulas químicas, fabricantes e purezas.	38
Tabela 4 — Identificação dos compostos, números das Fichas PDF, simetria e picos de maior intensidade.....	43
Tabela 5 - Bandas de FTIR e grupos funcionais correspondentes do LSG obtido por complexação de cátions com composição $X = 0$	64
Tabela 6 - Bandas de FTIR e grupos funcionais correspondentes do LSG obtido por complexação de cátions com composição $X = 0,55$	64
Tabela 7 — Teores de H, C e N nas amostras de LSG $X = 0$ e $X = 0,55$ sintetizadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h.....	66
Tabela 8 — Densidades geométrica e hidrostática e porosidade das amostras de LSG ($X=0$ e $0,55$) preparadas por complexação de cátions e sinterizadas a 1400, 1450 e 1470 °C por tempos de 0,5 a 5 h.....	68
Tabela 9 — Densidades relativas geométrica e hidrostática, e porosidade das amostras de LSG ($X=0$ e $0,55$) preparadas por reação no estado sólido e sinterizadas a 1400, 1450 e 1470 °C.	78
Tabela 10 - Energia de ativação das amostras preparadas por complexação de cátions (CC) e por reação no estado sólido (RS), sinterizadas a 1450 °C por diversos tempos de patamar.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

Ca: Cálcio

Ce: Cério

DFT: Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory)

DRX: Difração de raios X

DTA: Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis)

DTG: Termogravimetria Derivada (Derivative Thermogravimetry)

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)

Ga: Gálio

KMC: Modelo de Monte Carlo Cinético (Kinetic Monte Carlo)

La: Lantânio

Ln: Lantanídeos

LSG: Galato de lantânio e estrôncio

LSGM: Galato de lantânio, estrôncio e magnésio

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

Mg: Magnésio

PDF: Ficha de Difração do Pó (Powder Diffraction File)

Sc: Escândio

SMGG: Germanato de estrôncio e magnésio dopado com gálio

SOFC: Células a combustível de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell)

Sr: Estrôncio

TG: Termogravimetria

Tm: Túlio

TR: terras-raras

Y: Ítrio

YSZ: Zircônia estabilizada com ítria

Zr: Zircônio

1 INTRODUÇÃO

Compostos condutores de íons oxigênio são materiais funcionais que encontram aplicações em diversas áreas da tecnologia como sensores de espécies químicas, bombas de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e células a combustível para a produção de energia [1-4]. Uma das propriedades mais importantes para permitir essas aplicações é a condutividade elétrica.

O desenvolvimento de fontes de energia limpa e sustentável tem sido o tema de muitas pesquisas científicas, principalmente nas últimas décadas. Nessa área, se destacam os conversores de energia do tipo células a combustível, baterias de lítio e células solares dentre outros, que contribuem para a diminuição da emissão de carbono na atmosfera [5]. A pesquisa científica centralizada no desenvolvimento de células a combustível de óxido sólido, SOFC, se baseia em sua alta eficiência, flexibilidade e baixa emissão de poluentes. Esse tipo de dispositivo utiliza óxidos sólidos, do tipo zircônia estabilizada com ítria como eletrólito sólido, e opera a elevadas temperaturas (~ 1000 °C) [6-7]. No entanto, elevadas temperaturas aumentam a taxa de reações interfaciais entre os componentes da SOFC, o que pode influenciar o desempenho em longo prazo, ou ainda gerar problemas com o selante, que deve suportar os diversos ciclos térmicos mantendo sua integridade mecânica [8]. Assim, desde o final dos anos 80, procura-se por eletrólitos sólidos capazes de operar na faixa de temperatura chamada intermediária (< 800 °C) tem se intensificado [9-11]. Os principais benefícios apontados para essa redução de temperatura de operação são: 1) maior variedade de materiais que podem ser usados como componentes e com processos de fabricação mais simples e de menor custo; 2) menores tempos para ligar e desligar o dispositivo; 3) diminui problemas com a sinterização, como o crescimento de grãos de fase metálica no anodo, aumentando a estabilidade térmica e prolongando a vida útil da célula; 4) aumento da eficiência teórica com uso de hidrogênio ou monóxido de carbono como combustível [12]; 5) uso de SOFC em dispositivos de transporte e portáteis, com efeitos econômicos e ambientais de longo prazo [13].

Duas abordagens referentes a pesquisa de eletrólitos sólidos de baixa temperatura podem ser encontradas na literatura: a primeira consiste na otimização das propriedades dos eletrólitos sólidos conhecidos, principalmente aqueles com

estrutura tipo fluorita e perovskita, e a segunda se baseia na busca de novos materiais com valores mais elevados de condutividade iônica.

Dentre os condutores de íons oxigênio recentemente descobertos, se destacam aqueles onde o processo de condução iônica não acontece por meio da migração de vacâncias de oxigênio, como nas estruturas fluorita e perovskita, mas pela difusão de íons oxigênio em posições intersticiais. Esse tipo de mecanismo de condução pode ser encontrado na família dos materiais com estrutura do tipo apatita, como o $\text{La}_{10}\text{M}_6\text{O}_{27}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) [14], na família dos materiais com estrutura do tipo scheelita $\text{La}_{0.2}\text{Pb}_{0.8}\text{WO}_{4.1}$ [15], ou ainda dos materiais de estrutura do tipo mayenita $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [16] e melilita $\text{LnSrGa}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Ln} = \text{lantanídeos}$ [17-18].

Ainda há poucos trabalhos que tratam do $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$, LSG, e sua condutividade iônica, e não há consenso sobre a proporção da substituição de estrôncio por lantânio e seu impacto na pureza e na condutividade iônica do material [19-21].

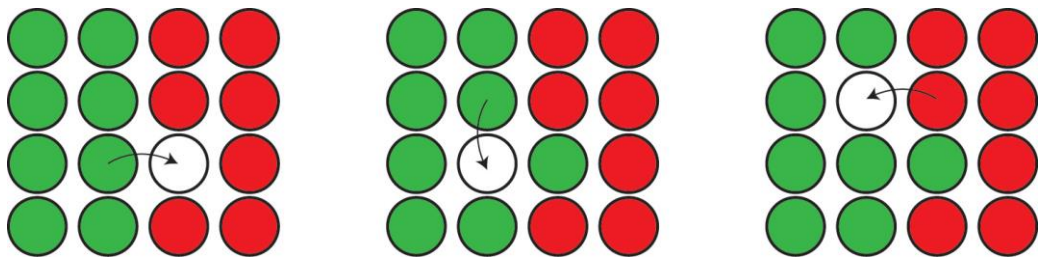
1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é a obtenção do composto $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$, com $x = 0$ e $0,55$ (composição nominal), por método químico de via úmida e sua caracterização física, estrutural e microestrutural. O método escolhido é o da complexação de cátions utilizando o ácido cítrico como agente complexante. A composição $X = 0$ é isolante e aquela com $X = 0,55$, com substituição parcial do estrôncio pelo lantânio, apresenta alta condutividade iônica devido à presença de íons oxigênio em posições intersticiais. Este estudo visa obter um roteiro otimizado para a preparação deste condutor iônico com propriedades físicas desejadas para fins de aplicação em células a combustível de óxido sólido.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A grande maioria dos condutores de íons oxigênio apresenta condução por vacâncias, ou seja, por meio de sucessivos saltos dos íons oxigênio em posições vacantes na estrutura cristalina. Levando isso em consideração, a concentração de vacâncias de oxigênio é um dos parâmetros primordiais para a obtenção de alta condutividade [1]. Estas vacâncias podem ser nativas, como ocorrem nos condutores intrínsecos, ou podem ser introduzidas por meio de substituições parciais convenientes, como ocorrem nos condutores extrínsecos [1]. Um esquema simplificado do processo de difusão por vacâncias é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema simplificado de difusão por vacâncias. Os círculos verdes e vermelhos representam átomos de elementos químicos diferentes, já os círculos brancos representam as vacâncias. As setas indicam a migração dos átomos via vacâncias.



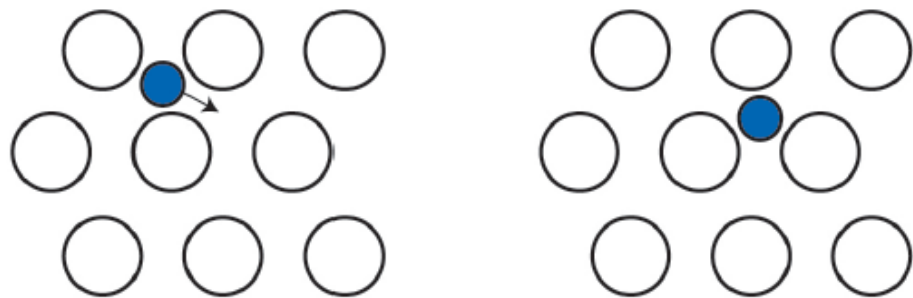
Fonte: [22]

Nos condutores intrínsecos as vacâncias de oxigênio se encontram ordenadas na estrutura cristalina a baixas temperaturas e, portanto, são praticamente imóveis. Com o aumento da temperatura as vacâncias adquirem mobilidade e passam para um estado desordenado, podendo alcançar alta condutividade em altas temperaturas [1].

Os condutores extrínsecos são aqueles nos quais as vacâncias aniônicas são formadas pela substituição parcial do cátion da matriz por outro de valência inferior para a criação de vacâncias de oxigênio como defeito complementar. O tipo do aditivo, seu teor e sua distribuição homogênea são os fatores mais importantes nesse tipo de material [1].

Por outro lado, a condução iônica intersticial direta, que é menos frequente, ocorre quando íons migram de uma posição intersticial para outra que esteja vazia. Esse mecanismo é comum em átomos pequenos (como hidrogênio, carbono e nitrogênio), pois seus tamanhos permitem posicionamento nos interstícios [22]. Um esquema simplificado da difusão intersticial direta é apresentado na Figura 2.

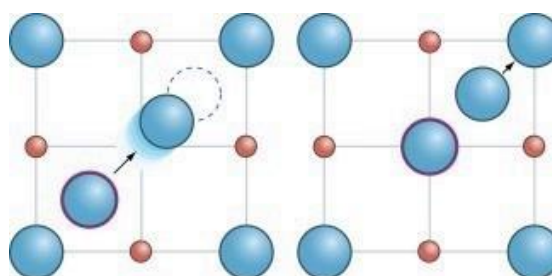
Figura 2 - Esquema simplificado de difusão intersticial. Os círculos brancos representam átomos de um mesmo elemento químico. O círculo azul representa um átomo de impureza em posição intersticial. A seta indica a migração entre posições intersticiais.



Fonte: [22]

Há também o mecanismo de condução iônica intersticial indireta (interstitialcy), no qual um átomo da estrutura (que não é impureza) em posição intersticial desloca outro átomo de seu sítio normal, passando a ocupar esse sítio. O átomo deslocado é movido para uma nova posição intersticial [23]. Um esquema simplificado da difusão intersticial indireta é apresentado na Figura 3. Este mecanismo é importante para a difusão de dopantes como o boro em silício [24], autodifusão de íons pequenos em cerâmicas ionocovalentes como UB_2 [25] e WC [26] e difusão de oxigênio em óxidos hiper-estequiométricos, como $La_2NiO_{4+\delta}$ [27].

Figura 3 - Esquema simplificado da difusão intersticial indireta. Os círculos azuis e vermelhos representam átomos da rede. O círculo azul com borda vermelha representa uma espécie que inicialmente está em posição intersticial, mas se desloca para uma posição da rede. As setas indicam a direção da migração.



Fonte: [23]

Para que essa movimentação pela rede cristalina seja possível, os átomos próximos a uma vacância ou átomos em posições intersticiais devem vencer a barreira de migração, E_m , que é a energia necessária para torná-los móveis. Essa barreira depende da espécie móvel e da temperatura. Na Tabela 1 é fornecido como exemplo o caso do ZnO.

Tabela 1 - Valores estimados de temperatura na qual vacâncias e intersticiais se tornam móveis em cristais de ZnO. As espécies são representadas com a notação de Kröger-Vink (ANEXO A). Zn_i^{2+} : zinco intersticial; V_{Zn}^{2-} vacâncias de zinco; V_O^{2+} e V_O^0 : vacâncias de oxigênio; O_i^0 e O_i^{2-} oxigênios em posições intersticiais.

Espécie móvel	E_m (eV)	Temperatura (°C)
Zn_i^{2-}	0,57	-54
V_{Zn}^{2-}	1,40	266
V_O^{2-}	1,70	382
V_O^0	2,36	636
O_i^0	0,87	62
O_i^{2-}	1,14	166

Fonte: [25-29]

2.1 Condutores de íons O^{2-}

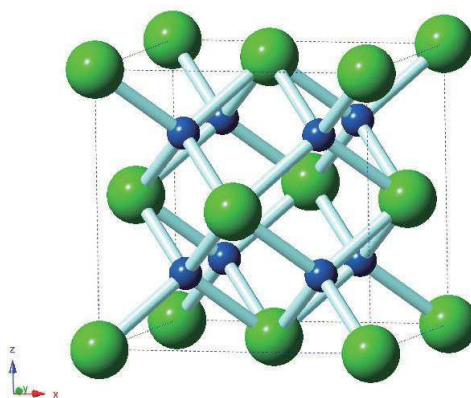
Abaixo serão apresentados os principais condutores de oxigênio, em função de suas estruturas cristalinas, suas características e aplicações.

Fluorita

Este grupo compreende materiais estudados há um longo tempo, como a zircônia e a céria.

A zircônia (óxido de zircônio, ZrO_2) não dopada e nominalmente pura apresenta baixa condutividade de íons oxigênio. Esses baixos valores são devidos às impurezas oriundas do processo de obtenção. Por sua vez, a zircônia dopada com Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sc^{3+} e terras raras trivalentes, que substituem parcialmente o Zr^{4+} , apresenta um aumento significativo na concentração de vacâncias de oxigênio e aumento substancial na condutividade iônica. O teor de aditivo pode gerar óxidos com diferentes estruturas cristalinas. Por exemplo: a introdução do Y_2O_3 em até 3% em mol favorece a fase tetragonal; acima de 7% favorece a fase cúbica, e em teores intermediários há a mistura das fases tetragonal e cúbica [1, 30]. A representação esquemática de uma estrutura cúbica tipo fluorita é apresentada na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura cúbica tipo fluorita. As esferas verdes representam o íon metálico e as azuis representam os átomos de oxigênio.



Fonte: [31]

Como mencionado anteriormente, a concentração de vacâncias de oxigênio é a responsável pela condutividade iônica. Entretanto esse comportamento não é linear. De acordo com a literatura, a condutividade isotérmica alcança um valor máximo para um teor específico do aditivo ou cátion substituinte, em geral, igual ou próximo ao mínimo necessário para a estabilização da fase cúbica e equivalente a 4 a 6% de vacâncias aniônicas [32-33]. A formação de fases intermediárias que reduzem a mobilidade das vacâncias aniônicas foi apontada como a causa da diminuição da condutividade mesmo com o aumento adicional na concentração de vacâncias [34].

Soluções sólidas à base de zircônia podem ser sintetizadas por reações em fase sólida, fase líquida ou fase vapor. Os pós obtidos apresentam características típicas dos métodos de síntese [1].

A zircônia estabilizada com ítria é o principal material usado como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido [35-36].

O dióxido de cério (CeO_2) apresenta a estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita em temperatura ambiente. A céria pura é um condutor eletrônico que se converte em condutor predominantemente iônico ao sofrer a adição de óxidos de terras raras [1].

A introdução de íons de terras raras na estrutura cristalina da zircônia faz com que as vacâncias aniônicas de compensação de carga se localizem preferencialmente próximas aos íons Zr^{4+} . Por outro lado, na céria as vacâncias ficam próximas do aditivo (íon substituinte). Este efeito pode estar relacionado com a diferença nos raios iônicos do Ce^{4+} e do Zr^{4+} [37-38].

Nas soluções sólidas com estruturas do tipo fluorita, o movimento iônico é caracterizado pela migração do íon oxigênio para uma posição vacante vizinha. As soluções sólidas à base de zircônia e a céria contendo aditivos apresentam comportamento similar quanto à condutividade isotérmica [39-40].

As soluções sólidas à base de céria podem ser sintetizadas por diversas técnicas, sendo a precipitação dos oxalatos ou hidróxidos metálicos o método mais comum [41]. O agente precipitante utilizado na síntese influencia diretamente a distribuição de tamanho e a forma das partículas. O hidróxido de amônio produz partículas esferoidais, já o oxalato origina estrutura laminar [42].

Outros métodos como combustão, sol-gel, acrilamida, precursores poliméricos, complexação de cátions e processo hidrotérmico também foram utilizados para a síntese da céria [43-49].

As soluções sólidas à base de céria necessitam de temperaturas acima de 1400 °C para alcançar densificação acima de 95% da densidade teórica, mesmo quando preparadas por métodos químicos mais frequentemente utilizados. A síntese da céria, contendo aditivos, por reação no estado sólido pode necessitar de tratamento térmico de 1600 °C para a densificação [50], dando origem a material com tamanho médio de grão de até 7 µm.

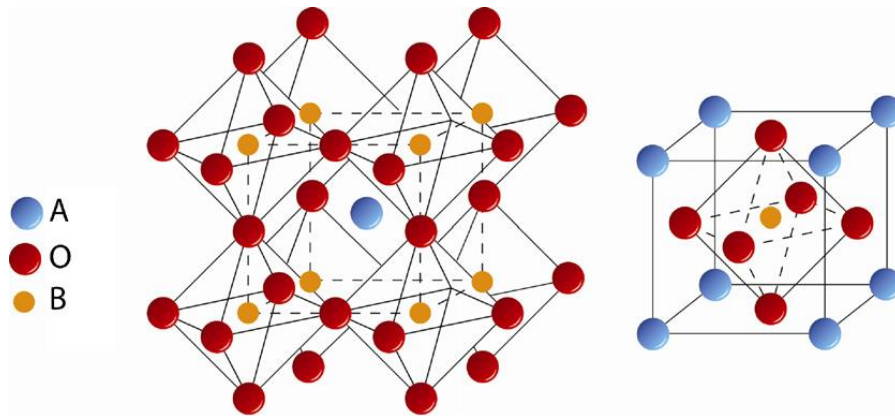
Com o uso da técnica de precipitação homogênea foi possível usar temperaturas entre 1200 e 1300 °C para obtenção da céria com alta densidade [51-53]. O uso de carbonato de amônio como agente precipitante resultou em pós que apresentaram até 99% da densidade teórica a 1200 °C, com tamanho médio de grãos de aproximadamente 230 nm [54].

Perovskita

Os estudos sistemáticos iniciais envolvendo compostos com estrutura perovskita buscavam novos condutores iônicos com altos valores de condutividade iônica e estruturas cristalinas alternativas [55].

A estrutura perovskita pode ser descrita pela fórmula geral ABO_3 , onde A representa um cátion divalente ou trivalente com raio iônico relativamente grande, e B representa um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico relativamente pequeno. A substituição parcial de A e/ou B por cátion de menor valência forma vacâncias aniônicas nessa estrutura. Inicialmente foram estudados os seguintes compostos: $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$, $CaTi_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ e $CaTi_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$, sendo que δ é a concentração de vacâncias de oxigênio [55]. Uma representação da estrutura perovskita cúbica é apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura da perovskita cúbica.



Fonte: [56]

Por meio do procedimento de substituição parcial das posições de La por Sr e de Ga por Mg foi viável a obtenção do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ [$\delta = (x+y)/2$], conhecido como LSGM. O LSGM apresenta alta condutividade iônica em amplas faixas de temperatura e pressão parcial de oxigênio [57]. O LSGM apresenta número de transferência iônica maior que o YSZ na temperatura de 800 °C e estabilidade na faixa de $p\text{O}_2$ de 0,4 a 10^{-20} atm [57-59]. Valores elevados de condutividade iônica são encontrados em composições $0,1 \leq x, y \leq 0,2$. Um estudo com 27 composições mostrou que os valores de condutividade iônica mais elevados, a 800 °C são apresentados por $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ [60]. Em relação às solubilidades dos substituintes no LaGaO_3 , ainda não há consenso sobre a solubilidade do Sr, havendo trabalhos que apontam esse valor como 10% at. [61] e outros afirmam ser apenas 2% at. a 1400 °C [62]. Em relação ao Mg a solubilidade é 14% at. [62]. Entretanto, há consenso que a adição de Mg causa expansão na estrutura cristalina e aumenta a solubilidade do Sr para 20% at. [62].

Os métodos de síntese mais adequados para a obtenção do LSGM são: reação no estado sólido [61, 63-67], combustão [68-71] e o de precursores poliméricos, proposto por Pechini e suas variações [58, 62, 71]. Apesar de todas as tentativas de produzir material com fase única, fases indesejáveis foram sempre detectadas, sendo mais frequentes $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ e LaSrGaO_4 além de MgO [1]. A fase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (LSG) reduz a condutividade iônica nos contornos de grão, pois é isolante [1].

Estudos posteriores mostraram que por muitas vezes o LSGM pode apresentar fase única apenas na superfície externa das amostras [72]. Atualmente busca-se obter o LSGM sem fases indesejáveis, ou com concentração muito pequena destas, pelo desenvolvimento de novos métodos de síntese ou pelo aprimoramento dos métodos usuais [73-74]. Amostras sinterizadas a 1120 °C de composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ apresentaram 99% de fase majoritária, sendo esse um dos melhores resultados obtidos até o momento [75].

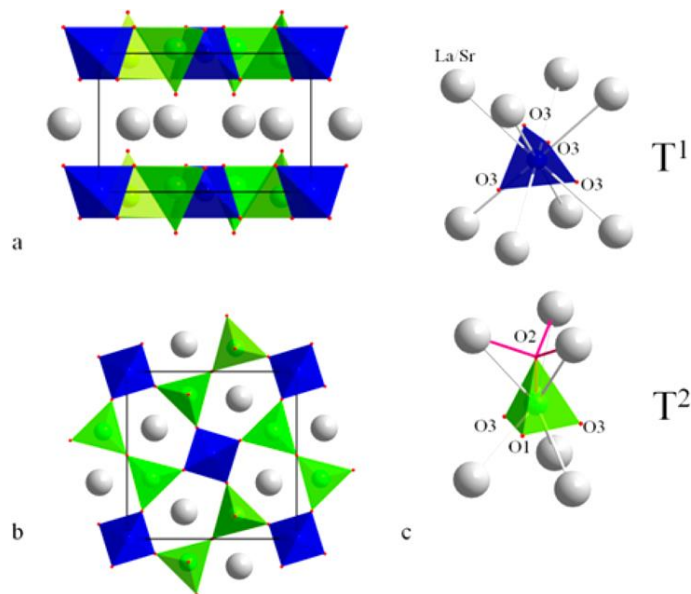
O LSGM preparado por reação no estado sólido necessita de temperaturas superiores a 1400 °C para obter alta densificação. Entretanto, é sabido que a sinterização em altas temperaturas por tempo prolongado favorece a formação de fases indesejáveis. A atmosfera de sinterização é também um fator importante na obtenção do produto final, sendo que a formação de fases indesejáveis é favorecida em atmosferas redutoras [1]. Atmosferas redutoras e temperaturas acima de 1000 °C tornam o LSGM instável pela perda de Ga, na forma de Ga_2O e pela formação de La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ e LaSrGaO_4 [76].

Melilita

A melilita apresenta estrutura tetraédrica e é alvo de diversos estudos desde que foi primeiramente sintetizado um condutor iônico à base de galato de lantânio, em 2004 por Rozumek et al. [19-20]. Em 2008 foi identificado que a condução de carga na melilita ocorre por meio de íons oxigênio em posição intersticial, e elucidado o mecanismo de migração dos íons oxigênio [77].

Os principais estudos com materiais de estrutura melilita foram realizados com óxidos à base de gálio. A fórmula geral de uma melilita é ABC_3O_7 , na qual A é geralmente um metal terra-rara de carga 3+, B é um metal de carga 2+ e C um metal de carga 3+ [20-21, 77-82]. Uma representação esquemática da estrutura melilita é apresentada na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura melilita: a) vista do eixo *b*; b) vista do eixo *c*. Os tetraedros T1 (azul) e T2 (verde) são ligados no plano *ab*. Os planos são espaçados por cátions metálicos (cinza); c) posições T1 e T2 (poliedros azul e verde) e coordenações catiônicas (ligações em branco). Ligações em rosa ressaltam a coordenação do O² com uma posição T2 e 3 posições A/B.



Fonte: [83]

Os cátions de elementos lantanídeos pequenos não se mostraram efetivos para a acomodação e transporte intersticial de íons oxigênio em melilitas preparadas pelo método cerâmico tradicional [18, 79, 84]. Entretanto, um novo método de síntese de cerâmica vítrea em sistema ADL (levitação aerodinâmica com aquecimento à laser) possibilitou o preparo de diversos galatos tipo melilita $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+0,5x}$ com condução de íons oxigênio em posição intersticial e compostos por lantanídeos menores como Gd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} com *x* até 0,6 [85].

Um novo material proposto como condutor de íon oxigênio à base de melilita é o $\text{Sr}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Ge}_2\text{O}_{7+0,5x}$ (SMGG), no qual a substituição de Ge/Ga tem a capacidade de aumentar a condução iônica. O SMGG com *x* = 0,0 – 1,0 foi preparado pelo método convencional de reação no estado sólido e apresentou como principais fases indesejáveis SrGeO_3 e $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. A maior condutividade a 700 °C foi obtida pela composição com *x* = 0,2. O decréscimo da condutividade em concentrações de *x* > 0,2, foi atribuído à inibição de transporte iônico pelas

fases indesejáveis, além da formação de "clusters" de oxigênio e íons Ga^{3+} [86]. A energia de ativação do processo de condução foi estimada em torno de 0,98 eV, valor similar a faixa de 0,95 – 1,16 eV, apresentada pelo $\text{La}_{1.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Ga}_3\text{O}_{7.025}$ [21, 77, 87]. A condutividade do $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Ge}_2\text{O}_{7.1}$ a 800 °C é $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, valor próximo ao do $\text{La}_{1.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Ga}_3\text{O}_{7.025}$. As densidades relativas dos materiais sinterizados a 1280 °C/10 h ficaram em torno de 93 - 95% [86].

A condutividade iônica está diretamente ligada à concentração de íons oxigênio intersticiais na estrutura melilita. Foi observado um aumento na condutividade do $\text{La}_{1+x}\text{MAT}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ (MAT = metal alcalino terroso) com o aumento de x, alcançando um valor máximo de aproximadamente $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ com $0,5 \leq x \leq 0,6$ [18, 82, 88]. Em concentrações maiores, $0,6 \leq x \leq 0,65$ para MAT = Sr^{2+} e $0,55 \leq x \leq 0,64$ para MAT = Ca^{2+} , há uma pequena diminuição na condutividade iônica associada à distorção ortorrômbica da estrutura [18]. O limite de substituição pela síntese cerâmica é de $x = 0,65$ para obtenção de melilita fase única com MAT = Sr^{2+} e Ca^{2+} [18, 82]. O mesmo comportamento em relação à diminuição da condutividade iônica é observado no $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$, porém a condutividade iônica máxima é obtida com a composição $x = 0,35$ [89].

Esses valores máximos de $x = 0,35$ e $0,65$ são bem menores do que o estipulado para saturação da estrutura com $x = 1$, ou seja, com a completa substituição do metal alcalino pelo metal terra-rara [82]. Levando isso em consideração, esforços estão sendo feitos para o desenvolvimento de rotas de síntese que permitam exceder o atual limite e obter materiais com concentrações de $x = 0,66$ até 1 [85, 90-92]. Essas composições com concentrações muito altas de oxigênios intersticiais foram chamadas de composições com super-excesso [93].

Em 2020, usando o método de cristalização direta de um fundido subresfriado ("direct crystallization of an under-cooled melt"), foi possível obter o galato de lantânio $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$, ou seja, material em que todo Sr foi substituído por La ($x = 1$). A condutividade iônica medida a 800 °C foi $0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, valor com 3 ordens de magnitude maior que para $x = 0$ ($\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$) e próximo ao $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ do $\text{La}_{1.54}\text{Sr}_{0.46}\text{Ga}_3\text{O}_{7.23}$ ($x = 0,54$) que apresenta maior condutividade até o momento [93].

Propriedades luminescentes são observadas em monocristais e materiais em pó de melilita à base de $\text{TRSrGa}_3\text{O}_7$ com os maiores cátions dos elementos terras-raras (TR = terra-raras e Y) [94-98]. Contudo, composições com cátions menores que o Tm ainda não haviam sido bem estudadas devido às dificuldades de síntese e por apresentarem estruturas mais complexas [92, 99]. Esse cenário deve mudar após a proposição de um novo método de síntese de completa cristalização a partir do vidro, que permite obter cerâmicas transparentes [85, 100-105], de alta densidade e sem porosidade [106] e contornos de grãos estreitos [101]. A cristalização a partir do vidro opera em baixas temperaturas quando comparada ao processo convencional de reação no estado sólido e permite a obtenção novas fases cristalinas metaestáveis, como BaAl_4O_7 [101, 108], $\text{Sr}_{1+x/2}\text{Al}_2+x\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ [101], $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ [108-109], e cerâmicas transparentes de $\text{Bi}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{Te}_{2,4}\text{O}_8$ [110]. Em 2021 essa mesma técnica (cristalização a partir do vidro) possibilitou a síntese de uma série de melilitas de terras-raras com tamanhos pequenos, com controle da estrutura cristalina e das propriedades luminescentes e com composição $\text{TRSrGa}_3\text{O}_7$ (TR = Dy - Lu, e Y) [106]. Esses compostos são metaestáveis e apresentam temperatura de decomposição térmica na faixa de 800 – 850 °C para as menores terras-raras, (Ho - Lu), razão esta pela qual são muito difíceis de serem obtidos pelos métodos convencionais de altas temperaturas [106].

2.2 LSG:

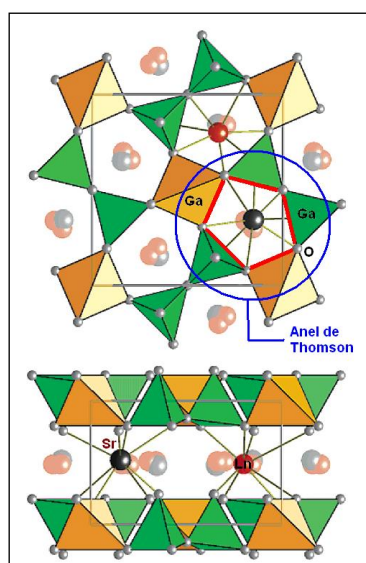
A seguir será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre o galato de lantânio e estrôncio (LSG).

No início dos anos 2000 foram descobertos os condutores com composição química $\text{LnSrGa}_3\text{O}_{7-\delta}$, do tipo melilita, que podem apresentar elevada condutividade para o íon oxigênio [38-39, 111]. O $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ foi inicialmente observado como uma fase indesejável na síntese do já bem conhecido eletrólito LaGaO_3 dopado com Sr e Mg de estrutura perovskita, e preparado por reação no estado sólido [112]. Steins et al. [113] sintetizaram um monocristal de $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ pelo método de Czochralski e analisaram sua estrutura. Essa análise mostrou que o LSG tem estrutura melilita tetragonal com parâmetros de rede $a = 8,056 \text{ \AA}$ e $c = 5,333 \text{ \AA}$.

A estrutura melilita pode ser descrita como formada por camadas de grandes poliedros alternados ao longo do eixo c, formando anéis de cinco lados, conhecidos

como cubos (ou anéis) de Thomson [114-115]. Na estrutura ideal $\text{LnSrGa}_3\text{O}_{7-\delta}$, os cubos de Thomson são preenchidos estatisticamente por íons Sr^{2+} e Ln^{3+} na razão 1:1 [115]. Todos os tetraedros são preenchidos por íons Ga. Há dois tipos diferentes de tetraedros, T1 e T2, sendo que os tetraedros tipo T2 são mais distorcidos e ligados por um vértice, formando pares de pirâmides [18,116]. Uma representação da estrutura melilita com os anéis de Thomson é apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Esquema da projeção da estrutura tipo melilita, para o composto $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$. Os tetraedros em laranja-amarelo representam aqueles do tipo T1, e os em verde representam os tetraedros do tipo T2.



Fonte: [116] (Adaptada)

O galato de lantânio e estrôncio pertence ao grupo ABC_3O_7 de estrutura tetragonal melilita, que consiste de camadas catiônicas tetraédricas alternadas de $(\text{LaSr})_2$ e Ga_3O_7 [117]. A substituição de Sr^{2+} por La^{3+} no $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, faz com que íons óxidos (ou de oxigênio) em excesso (intersticiais) sejam introduzidos na estrutura da melilita para manter a neutralidade de carga, ao invés de induzir vacâncias no sítio cristalográfico de La/Sr [84]. A análise estrutural baseada em dados de difração de nêutrons de $\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3\text{O}_{7,27}$ [77] mostrou que esses íons oxigênio entram nos anéis pentagonais em uma posição intersticial (O4) próximo

ao centro do anel (Figura 8a, b, d), que está localizado entre dois cátions La/Sr ao longo da direção do túnel pentagonal (Figura 8a-b). Isso transforma um tetraedro (Ga₂)O₄ (Figura 8e) com um oxigênio terminal (O₂) e três pontes de oxigênio (um O₁, dois O₃) entre os cinco tetraedros que definem o anel de cinco lados em uma bipirâmide trigonal (Ga₂)_LO₅ (Figura 8f). Para evitar contato curto com o oxigênio intersticial, os átomos de oxigênio da estrutura se deslocam em direção aos anéis quádruplos adjacentes e se afastam do oxigênio intersticial (Figura 8c-d). Simultaneamente, os cátions La/Sr no túnel pentagonal e um centro de Ga₂ com 3 conexões (Figura 8e) próximo ao íon óxido intersticial mostram um deslocamento em direção ao oxigênio intersticial, estabilizando ainda mais o oxigênio intersticial [84].

Íons oxigênio adicionais são introduzidos na estrutura com o aumento da razão de lantânio para estrôncio no La_{1+x}Sr_{1-x}Ga₃O_{7+x/2} (x > 0), conforme descrito na Equação 1 em notação de Kröger-Vink. De maneira semelhante, vacâncias de oxigênio são introduzidas na estrutura quando há excesso de estrôncio (x < 0), conforme descrito na Equação 2 [118].

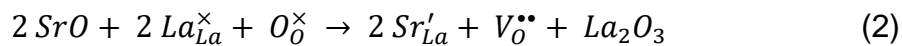
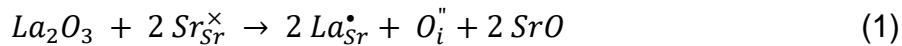
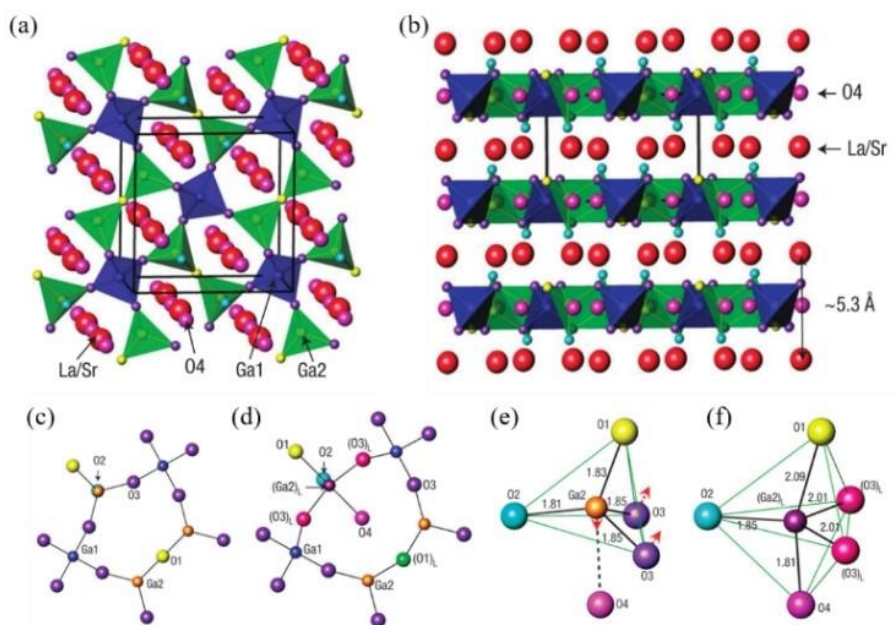


Figura 8 — Representação da estrutura cristalina do $\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3\text{O}_{7,27}$, mostrando (a) camadas tetraédricas de Ga_3O_7 de vértice compartilhado no plano ab, e (b) o empilhamento das camadas tetraédricas Ga_3O_7 e camadas $(\text{La}/\text{Sr})_2$ ao longo do eixo c com a inclusão de sítios de oxigênio intersticiais (O4). (c) e (d) são anéis pentagonais na estrutura aparente e estrutura de defeito local em torno do oxigênio intersticial O4, respectivamente. (e, f) mostram o tetraedro $(\text{Ga}2)\text{O}_4$ na estrutura aparente e a bipirâmide trigonal distorcida $(\text{Ga}2)\text{LO}_5$ na estrutura do defeito, respectivamente.



Fonte: Adaptada de [84, 115].

Apesar de seu promissor potencial como cerâmica condutora iônica, ainda há poucos estudos experimentais e computacionais sobre as estruturas melilita, suas composições e condutividades [118].

O $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ puro e estequiométrico tem estrutura melilita, tendo comportamento isolante, e pode ser encontrado como fase de impureza na síntese de eletrólitos sólidos de LaGaO_3 contendo substituições parciais de La e Ga por Sr e Mg (LSGM), respectivamente [17, 19, 77, 112] com estrutura perovskita. Ao variar a razão Ln/Sr, o $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$ (LSG) passa a ser um condutor iônico. Rozumek e colaboradores mostraram que a razão La/Sr na estrutura da fase melilita do $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$ pode ser estendida para valores de x entre -0,20 a 0,60, com valores de condutividade iônica acima de $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ para a composição

$\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$ [34-35]. Por outro lado, Raj e colaboradores mostraram que a razão La/Sr somente pode ser estendida até a composição $\text{La}_{1,05}\text{Sr}_{0,95}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$, produzindo cerâmicas do tipo melilita livres de impurezas do tipo perovskita LaGaO_7 dopado com Sr, porém com condutividades inferiores, em torno de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [21].

$\text{La}_{1,54}\text{Sr}_{0,46}\text{Ga}_3\text{O}_{7,27}$ com alta condutividade iônica (maior que $0,01 \text{ Scm}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$) foi primeiramente reportada em 2008 por Kuang e colaboradores. Nesse trabalho foi certificado que as espécies móveis eram de íons oxigênio intersticiais [77].

Somente em 2020 uma investigação detalhada usando simulações de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Modelo de Monte Carlo Cinético (KMC) permitiu melhor compreensão sobre as energias de migração dos íons oxigênio em composições do LSG com excesso e deficiência de lantânio. As energias de migração de vacâncias de oxigênio em composições com deficiência de lantânio (excesso de estrôncio) dependem da posição e aumentam na ordem $\text{O3} < \text{O2} < \text{O1}$. Isso se deve ao relaxamento individual dos poliedros de óxido de gálio vizinhos à vacância. Assim, o caminho de migração ocorre com saltos entre as posições O3 de poliedros Ga1 e Ga2 adjacentes. Todavia, a energia de migração por vacância é muito superior que a de migração intersticial e a condução iônica é baixa [118].

Esse mesmo estudo mostrou ainda que em composições com excesso de lantânio os interstícios ocupam majoritariamente posições centrais dos anéis pentagonais de GaO_4 . A energia das posições individuais está diretamente relacionada com a ocupação de sítios de cátions adjacentes, sendo que maior teor de lantânio acarreta em energias menores. Por fim, essa investigação mostrou ainda que os íons migram por condução intersticial indireta (interstitialcy), e não por saltos intersticiais diretos entre anéis adjacentes, e que duas rotas de migração com barreiras de energia baixas (0,15 e 0,35 eV) são possíveis [118].

Embora seja de conhecimento comum que a habilidade de acomodar e transportar oxigênios intersticiais no $\text{La}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$ é inversamente proporcional ao tamanho do cátion M^{2+} , a substituição de Pb^{2+} (raio iônico similar ao do Sr^{2+}) por La^{3+} não obteve êxito. Entretanto a composição estequiométrica $\text{LaPbGa}_3\text{O}_7$ pode ser obtida. Esse fato foi atribuído a diferenças nas estruturas eletrônicas dos íons Pb^{2+} e Sr^{2+} [119].

O ponto de fusão do $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ é $1650\text{ }^\circ\text{C}$ [120]. Análises térmicas (TG/DTA) permitiram a investigação da estabilidade térmica do LSG e foi verificado que não há transição de fases até o ponto de fusão [94]. A resistividade elétrica em função da temperatura do $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ foi avaliada na faixa de $300 - 700\text{ }^\circ\text{C}$, tendo sido encontrado o valor de aproximadamente $10^8\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ao longo da direção Z. Nessa direção, a resistividade é maior do que na direção X devido às camadas de GaO_4 na estrutura cristalina, que agem como barreiras para o transporte de carga [121-122]. A energia de ativação do $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ foi calculada em torno de $1,07 - 1,14\text{ eV}$ [123]. Devido a essas características o LSG é promissor para o uso em sensores de oxigênio de altas temperaturas (acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$) [124].

Visando possíveis aplicações em tecnologia de telecomunicação de quinta geração (5G) Ma e colaboradores estudaram as permissividades (ϵ_r) do galato de lantânio e estrôncio (LSG, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$) e do galato de praseodímio e estrôncio (PSG, $\text{PrSrGa}_3\text{O}_7$). Para essa aplicação são necessários materiais com baixa permissividade elétrica, para limitar diafonia (interferência), acúmulo de carga e atraso na propagação do sinal [125-127]. Também são requisitos alto fator de qualidade ($Q \times f$) e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) próximo a zero, para reduzir a sensibilidade à frequência e à temperatura das cerâmicas dielétricas de micro-ondas [128-130]. A premissa do estudo foi a substituição do estrôncio por íons de terras-raras de raios menores para obter melilitas à base de gálio $\text{TRSrGa}_3\text{O}_7$ (TR = La, Pr) com propriedades dielétricas de micro-ondas ajustadas [131]. Os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com o que é encontrado na literatura para os materiais de referência, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades dielétricas de micro-ondas do LSG e do PSG comparadas aos materiais de referência

Material	ϵ_r	Qxf (GHz)	τ_f (ppm/°C)
LSG	11,8	32.500	-32
PSG	10,9	26.400	-54
Li ₂ ZnGe ₃ O ₈	10,3	47.400	-63.9
Mg ₂ SiO ₄	6.8	27.000	-67

Fonte: [131-133]

A síntese do LaSr_{1-x}Bi_xGa₃O_{7+0,5x} com x = 0,4 via reação no estado sólido possibilitou a introdução de íons oxigênio intersticiais na estrutura cristalina que resultaram em significativo aumento na condutividade iônica, atingindo o valor de 1,62x10⁻² S·cm⁻¹ a 800 °C. Essa condutividade é mais de quatro ordens de grandeza superior à condutividade do LSG X = 0 e comparável ao La_{1+x}M_{1-x}Ga₃O_{7+0,5x} (M = Ca, Sr, Ba) X = 0,4, o que torna o LaSr_{0,6}Bi_{0,4}Ga₃O_{7,2} um bom candidato para uso em célula combustível de óxido sólido (SOFC) e em membranas de separação de oxigênio [89, 134].

A grande maioria dos estudos das cerâmicas do tipo melilita foi realizada com materiais produzidos por processo cerâmico tradicional (reação no estado sólido) [17, 19, 79, 112, 135], o que normalmente dá origem a cerâmicas não homogêneas, facilita a formação de fases de impureza ou indesejáveis, e necessita de altas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico. Além disso, a condutividade elétrica das cerâmicas pode ser influenciada por fatores como pureza dos materiais de partida, e parâmetros de processamento como introdução de aditivos, moagem e tratamentos térmicos.

Por outro lado, sabe-se que a síntese de materiais cerâmicos por via química, permite a obtenção de pós mais homogêneos, tanto química quanto estruturalmente, além da produção de partículas de tamanhos nanométricos, que por sua vez, aumenta a sinterabilidade do compacto diminuindo, em muitos casos, a temperatura ou o tempo de tratamentos térmicos. No entanto, a escolha da técnica de síntese deve ser feita cuidadosamente, observando as possíveis reações entre os cátions escolhidos, temperaturas de volatilização dos cátions

isoladamente, bem como a mudança de valência, expansão e retração das estruturas cristalinas, mudanças bruscas de fase, temperaturas, ou meios de eliminação dos solventes, ou materiais de partida utilizados, entre outros fatores.

Outras composições à base de La-Sr-Ga-O com excesso de Sr foram mais recentemente investigadas, mas a condutividade iônica destas se apresentou inferior àquela com excesso de La [136].

A reatividade química do $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$ com possíveis candidatos a eletrodos para fins de aplicação em células a combustível também foi recentemente estudada permitindo identificar os candidatos mais adequados para catodos [137].

Nesse trabalho foram realizadas as sínteses dos materiais cerâmicos $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ e $\text{La}_{1,55}\text{Sr}_{0,45}\text{Ga}_3\text{O}_{7,275}$, utilizando as técnicas de complexação de cátions e reação no estado sólido. Segue abaixo uma breve descrição dessas técnicas.

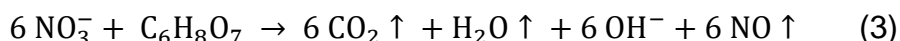
2.3 Método de síntese por complexação de cátions:

A técnica de complexação de cátions, proposta por Courty e colaboradores, [138] consiste na utilização de um ácido orgânico para promover a complexação dos íons metálicos em solução, não havendo limites quanto ao número de cátions a serem utilizados [139]. Esse método permitiu obter cerâmicas com elevadas densidades e partículas muito finas com dimensões entre 10 e 500 nm [138-140], além de proporcionar mistura homogênea dos constituintes, e bom controle da estequiometria. Os ácidos que podem ser usados como agente complexante na síntese são: cítrico, maleico, láctico, glicólico e tartárico [139].

A solução obtida é desidratada em temperatura não muita elevada para a eliminação do ácido cítrico sem que ocorra a precipitação dos compostos e/ou a segregação dos cátions [140]. A desidratação produz inicialmente uma solução viscosa que depois se transforma em sólido vítreo, amorfo e transparente que por tratamento térmico se decompõe formando o óxido [138].

Duas de cada três moléculas de ácido cítrico presentes na solução inicial se ligam aos íons metálicos e uma molécula permanece livre para posterior eliminação por evaporação ou decomposição. A complexação gera íons NO_3^- , que produzem ácido nítrico e óxidos de nitrogênio [141].

A eliminação do ácido cítrico ocorre junto a uma forte eliminação de dióxido de carbono (CO₂) [141] e pode ser representada pela Equação 3.



A precipitação e segregação dos compostos é evitada pela alta viscosidade da solução e complexidade das composições [140].

A desidratação da solução deve ocorrer em temperatura não superior a 80 °C sob pressão atmosférica ou vácuo, evitando-se a ebulição e sob agitação para impedir a cristalização. Após certo tempo forma-se uma massa rígida, que é chamada de precursor vítreo [138, 140].

A decomposição do precursor vítreo é a última etapa do processo e ocorre em atmosfera controlada ou não. A temperatura deve ser na faixa de estabilidade dos óxidos produzidos. Idealmente, a calcinação deve ser rápida, evitando-se assim a segregação dos elementos antes da formação do óxido [138].

Algumas desvantagens desse método são: uso de complexante orgânico que pode permanecer no material ou deixar resíduos orgânicos, mesmo após tratamento térmico para sua eliminação; o tratamento térmico pode influenciar a morfologia das partículas; uso de soluções aquosas dos óxidos precursores dificulta ou inviabiliza a utilização de alguns metais.

2.4 Método de síntese por reação no estado sólido

A reação no estado sólido é o método convencional para a síntese de pós cerâmicos. Neste processo os pós precursores são misturados manualmente em almofariz de ágata até formar uma mistura homogênea. Dependendo do material a ser formado, podem ser necessários ciclos de moagem e calcinação para obter melhor interação entre os constituintes. Este método requer contato efetivo das partículas reagentes e uma distribuição homogênea de cada elemento para garantir um produto uniforme. O produto final é obtido por reação de difusão no estado sólido, o que geralmente requer altas temperaturas e longo período de tratamento térmico. As principais características deste método são: baixa homogeneidade e baixo custo [142-143].

Algumas desvantagens dessa técnica são: dificuldade de controlar o crescimento exagerado dos grãos durante a sinterização, a segregação do dopante ou da fase minoritária, perda da estequiometria e possível formação de fases indesejáveis [144], além de possíveis contaminações dos materiais abrasivos usados na moagem. Por outro lado, comparado aos métodos químicos, este método é relativamente simples de ser realizado, e apresenta como principal vantagem alto volume de produção.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$, com $X = 0$ e $0,55$ (composições nominais) foi preparado pelos métodos de complexação de cátions modificado, e por reação no estado sólido. A Tabela 3 apresenta os materiais utilizados nas sínteses.

Tabela 3 — Lista de reagentes, fórmulas químicas, fabricantes e purezas.

Materiais de Partida	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	Alfa Aesar	99,99
Nitrato de gálio	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Puratronic	99,999
Nitrato de lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99,99
Óxido de gálio	Ga_2O_3	Aldric Chem	99,99
Óxido de lantânio	La_2O_3	Alfa Aesar	99,99

Fonte: Autor da dissertação

Foram também utilizados o ácido cítrico anidro P. A. 99,5% (Casa Americana), ácido nítrico 65% (Vetec) e álcool isopropílico P. A. 99,5% (Reatec).

Preparo das soluções

O método químico (complexação de cátions) usa soluções aquosas como reagentes, portanto é necessário dissolver os nitratos de gálio e lantânio e o carbonato de estrôncio conforme procedimentos abaixo. Neste caso, foi utilizado o ácido cítrico como agente complexante.

As soluções aquosas de nitrato de lantânio e gálio foram preparadas de forma similar, com a dissolução dos respectivos nitratos em água destilada. No caso da solução de nitrato de estrôncio, foi também adicionado o ácido nítrico na proporção de 1,5 mL de ácido nítrico para cada 1 g de SrCO_3 .

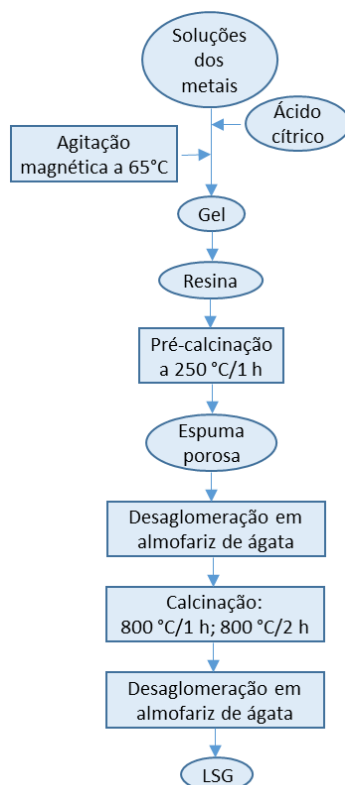
A concentração das soluções foi determinada por gravimetria.

Complexação de cátions

O método por via úmida de complexação de cátions consistiu na preparação de soluções aquosas dos reagentes iniciais na forma de nitrato e carbonato, que após aferição da concentração por gravimetria foram misturadas estequiometricamente, mantidas sob agitação magnética e aquecidas até 65 °C para homogeneização.

As médias das concentrações aferidas foram: nitrato de lantânio = 0,12 mol/L; carbonato de estrôncio = 0,15 mol/L; nitrato de gálio = 0,11 mol/L. Em seguida adicionou-se ácido cítrico na razão em mol de 3:1 de ácido cítrico:metal. Essa proporção é suficiente para complexar todos os íons metálicos, além de evitar a possível precipitação de cátions, como estrôncio. A agitação e o aquecimento foram mantidos até a completa secagem da solução formando uma espuma porosa que foi pré-calcinada a 250 °C por 1 h. O material resultante foi desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado a 800 °C por 1 ou 2 h. O fluxograma do processo é mostrado na Figura 9.

Figura 9 — Fluxograma do processo de complexação de cátions.



Fonte: Autor da dissertação

Para melhor entendimento da decomposição térmica do LSG, foram também sintetizados os pós dos óxidos precursores individuais pelo método de complexação de cátions, de acordo com o mesmo procedimento descrito acima.

É ainda importante ressaltar que, para facilitar a realização do trabalho, foram feitas adaptações no método original, que consiste em: 1) evaporação em baixa pressão (poucos mmHg) a 70 °C; 2) interrupção da desidratação antes da viscosidade aumentar até impossibilitar a transferência de recipientes (poucos milhares de cP); 3) Finalização da desidratação em forno à vácuo a 100 °C por 3 a 24 horas; 4) calcinação em atmosfera de ar ou oxigênio em temperatura apropriada para a formação do óxido misto desejado [145].

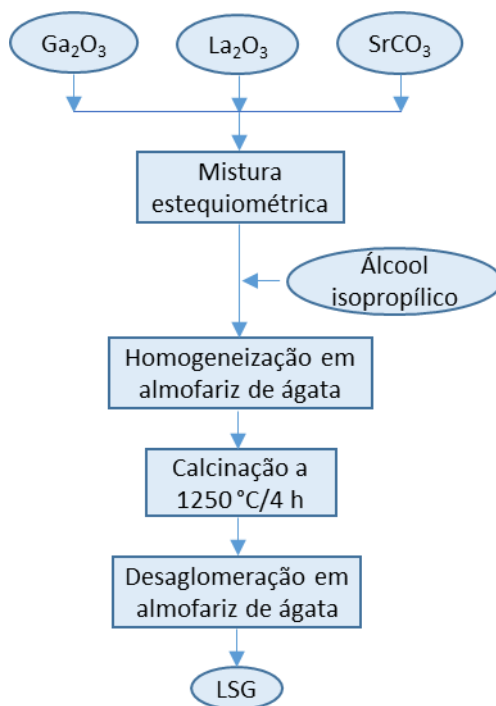
Reação no estado sólido

Antes da mistura, os óxidos de gálio e lantânio e o carbonato de estrôncio foram tratados termicamente para eliminação da água associada aos mesmos. O óxido de gálio e o carbonato de estrôncio foram tratados termicamente a 300 °C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. O óxido de lantânio é muito higroscópico e converte-se em hidróxido de lantânio, logo necessita de um processo mais intenso para a obtenção do óxido de lantânio. Esse processo consiste em tratamento térmico a 1000 °C por 3 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C por minuto [146].

Quantidades estequiométricas foram pesadas logo após o resfriamento para evitar reabsorção de água e nova conversão ao hidróxido de lantânio.

Num almofariz de ágata adicionou-se álcool isopropílico em quantidade suficiente para realizar mistura efetiva dos pós. Sempre que necessário, adicionou-se mais álcool para manter uma baixa viscosidade durante as misturas. Em seguida adicionou-se o óxido de gálio e misturou-se. Adicionou-se o óxido de lantânio e misturou-se. Adicionou-se o carbonato de estrôncio e misturou-se até secagem completa. O material foi decomposto em forno tipo caixa com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C por minuto e até atingir a temperatura de 1250 °C. Esse patamar foi mantido por 4 horas. O óxido obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata. O fluxograma do processo é mostrado na Figura 10.

Figura 10 — Fluxograma do processo de reação no estado sólido.



Fonte: Autor da dissertação

Elaboração dos corpos de prova

As amostras em pó foram prensadas na forma de pastilhas com 8 mm de diâmetro em prensa uniaxial (Kratos, Z2T) sob pressão de aproximadamente 70 MPa. A sinterização ocorreu em diferentes temperaturas (1400, 1450 e 1470 °C) por 3 ou 5 h.

Os corpos de prova foram preparados em duplicata.

Métodos de Análise

Os compostos cerâmicos obtidos foram caracterizados nas formas de pó e pastilhas. As condições das análises são detalhadas a seguir.

Análise térmica

A análise térmica é um conjunto de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de

reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura [147-148].

A análise termogravimétrica (TG) é a técnica que acompanha a variação da massa da amostra em função do tempo ou da temperatura. A termogravimetria derivada (DTG) é um arranjo matemático no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Ou seja, a DTG é a derivada primeira da TG. O principal componente do equipamento da análise termogravimétrica é a termobalança, que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, seja no aquecimento ou resfriamento. [149].

A análise térmica diferencial é a técnica que determina continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos em um forno [149]. A DTA é usada para identificar mudanças de fases e reações ocorridas na amostra durante a programação térmica.

Para análise do comportamento térmico dos precursores foram realizadas análises termogravimétricas (TG ou TGA), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). Nas análises de termogravimetria dos citratos individuais realizadas nesse trabalho, a faixa de temperatura usada foi de temperatura ambiente até 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e atmosfera de ar sintético em equipamento TGA 50H com vazão de 30 mL/min. Nas análises de termogravimetria do LSG realizadas nesse trabalho, a faixa de temperatura usada foi de temperatura ambiente até 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e atmosfera de ar sintético em equipamento TGA Q500 com vazão de nitrogênio de 40 mL/min e vazão de ar de 60 mL/min. Estas análises foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Nas análises térmicas diferenciais usou-se equipamento STA 409 (Netzsch), com faixa de temperatura partindo de temperatura ambiente até 1000 °C. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10°C por minuto. Usou-se atmosfera de ar sintético com vazão de 5 mL/minuto, cadinho de alumina e alumina- α como material de referência.

Difração de raios X

Nessa técnica, raios X incidem no cristal e são refletidos para cada um dos planos de átomos paralelos. Quando as reflexões produzem interferências construtivas, os feixes difratados se formam. A difração obedece à Lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram. O perfil obtido é característico de cada fase cristalina, tornando assim possível sua identificação [150]. A Lei de Bragg é representada pela Equação 4 [151].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

na qual: n = número inteiro de comprimentos de onda (ordem de reflexão);

λ = comprimento de onda da radiação;

d = distância interplanar entre dois planos adjacentes, e

θ = ângulo de incidência ou ângulo de Bragg

As medidas foram realizadas em difratômetro (D8 Advance, Bruker-AXS) sob as seguintes condições: intervalo de 2θ de 20 – 80°, passo de 0,05° e tempo de 2 s, com 40 kV e 30 mA. Fez-se uso de radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. Com o auxílio das fichas PDF (Powder Diffraction File) listadas na Tabela 4, as fases cristalinas foram indexadas.

Tabela 4 — Identificação dos compostos, números das Fichas PDF, simetria e picos de maior intensidade.

Composto	N° PDF	Simetria	Pico mais intenso	
			2θ (°)	hkl
LaSrGa ₃ O ₇	45-637	Tetragonal	29,90	211
SrCO ₃	5-418	Ortorrômbico	25,18	111
La(OH) ₃	36-1481	Hexagonal	27,98	101
La ₂ O ₃	5-602	Hexagonal	29,96	101
La _{0,88} Sr _{0,12} GaO _{2,94}	53-412	Ortorrômbico	32,56	211

Fonte: Autor da dissertação

Densidade

Por definição a densidade é a relação entre a massa m de um corpo e o volume V por ele ocupado (Equação 5). A determinação da densidade é importante para compreender o grau de empacotamento das partículas nos corpos de prova.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (5)$$

na qual: ρ = densidade (g/cm³)

m = massa do corpo de prova (g)

v = volume do corpo de prova (cm³)

A densidade teórica de um composto pode também ser definida pela razão da massa dos átomos em cada célula unitária pelo volume da célula unitária, conforme Equação 6.

$$\rho_{\text{teó}} = \frac{n \times M}{N_A \times V} \quad (6)$$

na qual: $\rho_{\text{teó}}$ = densidade teórica (g/cm³)

n = número de átomos na célula unitária

M = soma das massas molares dos átomos constituintes (g/mol)

N_A = constante de Avogadro (6,022 x 10²³ átomos/mol)

V = volume da célula unitária (cm³)

O volume da célula unitária em função dos parâmetros de rede da simetria tetragonal é dado pela Equação 7.

$$V_{\text{tet}} = a^2 \times c \quad (7)$$

na qual: V_{tet} = volume da célula tetragonal (cm³)

a e c são os parâmetros de rede da célula unitária do composto (Å)

Os corpos de prova podem apresentar defeitos e espaços preenchidos por ar (poros). Para medir a densidade de um material considerando esses fatores, usa-se os métodos de densidade geométrica e hidrostática.

Densidade geométrica

A densidade geométrica dos corpos de prova cilíndricos pode ser determinada pela medida da massa com uma balança e das dimensões (diâmetro e espessura) com uma régua, paquímetro ou micrômetro.

O cálculo da densidade geométrica é mostrado na Equação 8.

$$\rho_{\text{geo}} = \frac{4m}{h \times \pi \times D^2} \quad (8)$$

na qual: ρ_{geo} = densidade geométrica (g/cm³)

m = massa do corpo de prova (g)

h = espessura do corpo de prova (cm)

D = diâmetro do corpo de prova (cm)

As massas das pastilhas foram obtidas por meio de pesagem em balança analítica (Mettler, H315). O diâmetro e a espessura foram medidos com micrômetro (TESA). Cada medição foi realizada dez vezes.

Densidade hidrostática

A medida de densidade hidrostática tem como intuito verificar se há poros abertos na amostra. Esses poros não são considerados na densidade geométrica, portanto uma amostra com muitos poros apresentará diferentes valores de densidade em cada uma dessas técnicas.

O método consiste em mergulhar a amostra em um líquido inerte (geralmente água destilada) e fervê-la por 2 horas. Após o resfriamento das amostras são medidas a massa imersa em água destilada e a massa úmida. A amostra é colocada em estufa a 100 °C/1 h. Após o resfriamento é medida a massa seca.

O cálculo da densidade hidrostática é mostrado na Equação 9.

$$\rho_{\text{hid}} = \frac{(\rho_{\text{água}} \times m_s) - (\rho_{\text{ar}} \times m_i)}{m_u - m_i} \quad (9)$$

Na qual: ρ_{hid} = densidade hidrostática (g/cm³)

$\rho_{\text{água}}$ = densidade da água na temperatura da medida (g/cm³)

m_s = massa do corpo de prova seco (g)

ρ_{ar} = densidade do ar na temperatura da medida (g/cm³)

m_i = massa do corpo de prova imerso (g)

m_u = massa do corpo de prova úmido (g)

A partir das medidas das massas imersa, úmida e seca é possível calcular a porosidade aberta a partir da Equação 10.

$$P = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (10)$$

na qual: P = porosidade

m_u = massa do corpo de prova úmido (g)

m_s = massa do corpo de prova seco (g)

m_i = massa do corpo de prova imerso (g)

As massas foram medidas em balança analítica Mettler AG245 utilizando conjunto de rede, base de vidro com água destilada e termômetro. Cada medição foi realizada dez vezes.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons, sob alta tensão. São usadas lentes eletromagnéticas para focalizar o feixe de elétrons na amostra. A passagem desses feixes pela amostra gera diferentes tipos de radiação e os elétrons transmitidos são analisados pelo detector, que traduz o sinal em imagem [152].

O poder de resolução do MET atinge valores na faixa de 0,2 nm. Quanto maior a espessura da amostra ou quanto maior o número atômico, menor será o número de elétrons transmitidos, assim originando uma região mais escura na imagem gerada [152].

Nesse trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão JEM 2100, Jeol, do Laboratório de Microscopia e Microanálise do CECTM, para observação do LSG sintetizado quimicamente.

Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)

O microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo utiliza um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas. A principal diferença em relação ao microscópio eletrônico de varredura convencional é que o FEG-SEM utiliza um forte campo magnético para a extração dos elétrons junto com o aquecimento do filamento ou do cristal.

A interação do feixe com a amostra produz elétrons e fótons que são coletados por detectores e transformados em sinal de vídeo. A amostra pode emitir diferentes sinais, assim a imagem formada pode apresentar diferentes características. Os sinais mais utilizados para obtenção da imagem têm origem nos elétrons secundários ou elétrons retroespalhados [153].

Os elétrons secundários são de baixa energia (<50 eV) e formam imagens com alta resolução (3-5 nm). Geralmente somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados, assim o relevo da amostra confere contraste à imagem [153]. Por sua vez, os elétrons retroespalhados possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. O sinal é proveniente de interações ocorridas mais para o interior da amostra, assim é gerada uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) e uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [153].

Uma vantagem do FEG-SEM em relação do microscópio eletrônico de varredura convencional é sua alta resolução. Isto permite obter boas imagens com campos comparativamente menores.

Neste trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo, Inspect F50, FEI.

Para viabilizar essa análise as amostras foram embutidas em resina de metacrilato, desbastadas com carbetto de silício e polidas com pastas adiamantadas de 15, 6 e 1 μm . Para revelação dos contornos de grãos foi realizado ataque térmico de 40 minutos em temperatura 10% inferior à temperatura de sinterização e recobrimento com carbono. Foram feitas pelo menos 8 imagens em pontos diferentes de cada amostra. Os tamanhos dos grãos puderam ser medidos utilizando o software ImageJ.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas que estuda as interações da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação com determinada energia e comprimento de onda incide sobre a amostra e interage com ela, podendo levar a transições entre os níveis de energia dos átomos e moléculas [154-155].

A região espectral do infravermelho corresponde à radiação com um número de onda entre 12.800 cm^{-1} a 10 cm^{-1} , ou comprimento de onda de 780 a $1,0 \times 10^6$ nm. Essa região está situada entre o espectro visível e o de micro-ondas [156].

Para absorver radiação no infravermelho, uma molécula deve sofrer variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Só assim o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variação na amplitude de um de seus movimentos [156]. A identificação dos compostos é feita a partir dos efeitos que as moléculas desenvolvem a partir da interação da radiação eletromagnética com a matéria, podendo ocorrer por absorção, reflexão e espalhamento, juntamente com a região do espectro envolvido [157].

A FTIR é rápida, requer mínimo preparo de amostras, é sensível, seletiva e de baixo custo, além de ser um método não destrutivo [156].

Sendo assim, a técnica de espectroscopia no infravermelho (Frontier, Perkin Elmer), da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, foi usada para identificação de espécies químicas presentes nas amostras, pelo método do KBr.

Análise elementar (H, C e N)

A técnica de análise elementar é uma técnica para determinação das proporções de hidrogênio, carbono e nitrogênio em uma amostra. O processo de análise é baseado no método Pregl-Dumas, no qual as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro. Os gases resultantes dessa combustão são homogeneizados, despressurizados e carregados por um gás inerte e de alta pureza (geralmente hélio ou argônio) através de uma coluna de separação, onde são separados e em seguida analisados em um detector de condutividade térmica [158-159]. O equipamento usado foi o Analisador elementar Perkin Elmer 2400 series ii, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância permite avaliar o comportamento elétrico dos compactos sinterizados. O diagrama de impedância consiste de uma sequência de arcos, sendo o de frequência mais alta, mais a esquerda no diagrama, atribuído a condutividade no interior dos grãos (ou de volume), o arco em frequência intermediária está relacionado com a condutividade nos contornos de grãos e o arco de menor frequência está relacionado com as reações que ocorrem na interface entre o eletrólito e os eletrodos.

A partir do diâmetro do arco é possível calcular a condutividade em função da temperatura, de onde se calcula a energia de ativação térmica do processo de condução.

Nesse trabalho, as medidas foram realizadas na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz, em temperatura de 220 até 370 °C e tensão AC aplicada de 200 mV utilizando um analisador de impedância HP 4192A, acoplado a um controlador HP 362. Para viabilização das medidas foi realizada a deposição dos eletrodos com aplicação de pasta de prata em faces opostas das amostras. A cura da pasta foi feita em tratamento térmico de 400 °C por 15 minutos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

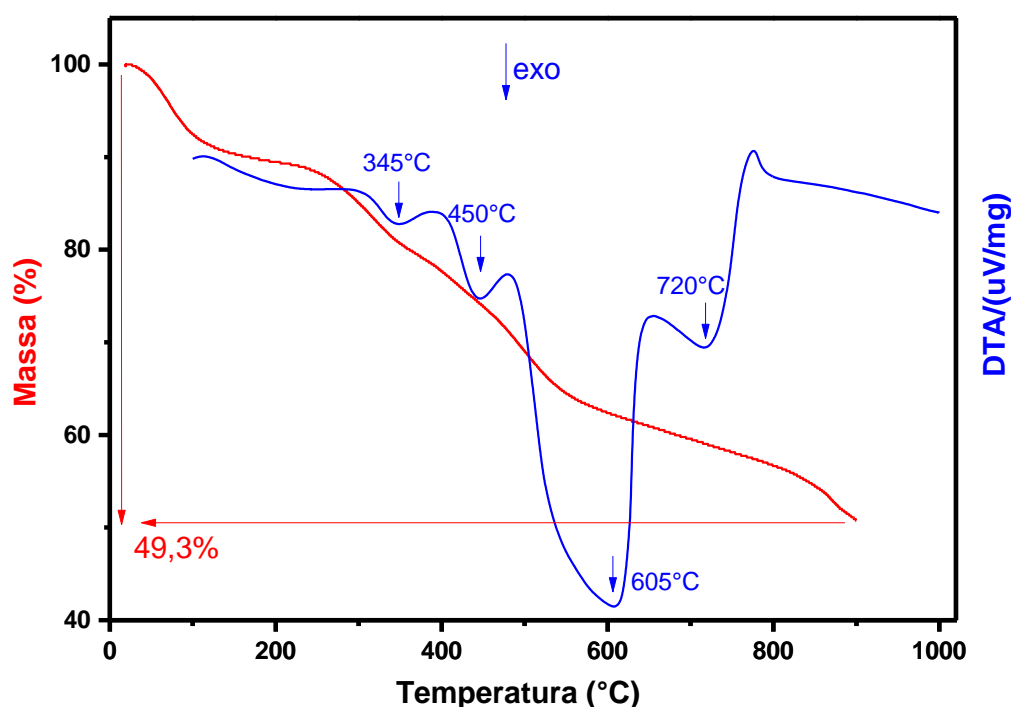
Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados das análises realizadas nos compostos sintetizados por ambos os métodos. Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos com os citratos individuais, em seguida aqueles do citrato misto e, por fim, dos materiais resultantes da reação em estado sólido.

4.1 Citratos de lantânio, estrôncio e gálio

Citrato de lantânio

A análise termogravimétrica do citrato de lantânio pré-calcinado apresentou perda contínua e gradual de massa (Figura 11, curva em vermelho) da temperatura ambiente até 900 °C, quando a análise foi encerrada.

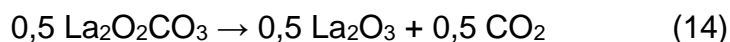
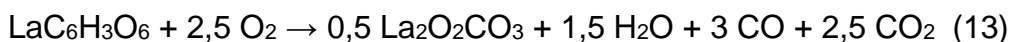
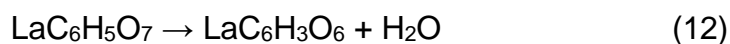
Figura 11 — Curvas TG (vermelho) e DTA (azul) obtidas durante o aquecimento do citrato de lantânio preparado por complexação de cátions e pré-calcinado a 250 °C/1 h.



Fonte: autor da dissertação

A perda de massa até a temperatura final foi de 49,3%. A primeira etapa de perda de massa, até aproximadamente 100 °C evidencia que mesmo após a pré-calcinação, o precursor é higroscópico e absorve vapor d'água da atmosfera ambiente antes da realização da análise. A decomposição do citrato de lantânio em óxido de lantânio ocorre em etapas formando compostos intermediários como carbonato e oxicarbonato de lantânio [160-161], além da eliminação de carbono residual.

Em ordem crescente de temperaturas, o citrato de lantânio perde água fisicamente adsorvida e água estrutural, além da decomposição do ácido cítrico livre até ~370 °C. Entre 370 e ~520 °C tem-se a decomposição do citrato de lantânio e formação do carbonato, que se decompõe formando oxicarbonato entre ~520 e ~660 °C. A formação do óxido ocorre com a decomposição do oxicarbonato entre ~600 e ~740 °C [162]. Esse processo é apresentado nas Equações 11-14.



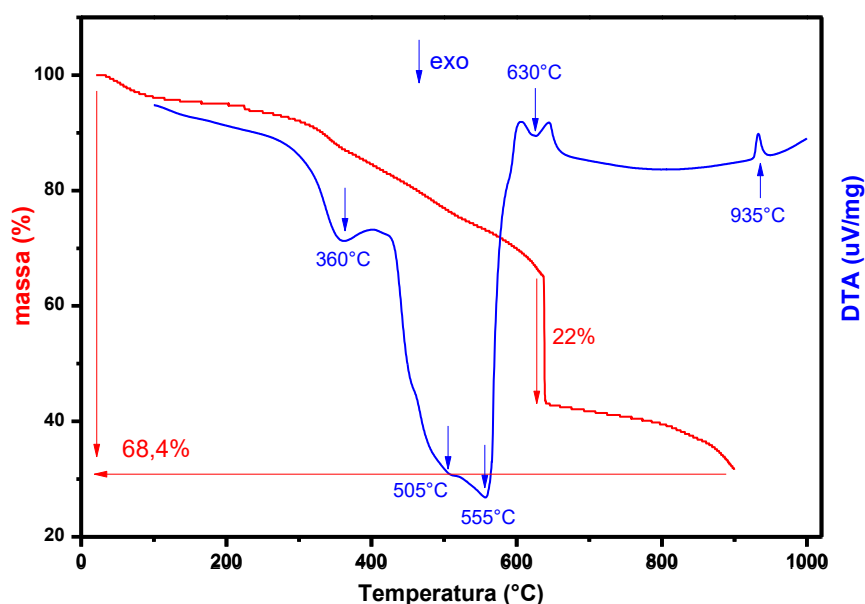
Não há concordância na literatura sobre as temperaturas de decomposição térmica dos produtos intermediários, tal que alguns autores indicam que estas podem acontecer em temperaturas mais altas [163], como neste caso.

Citrato de estrôncio

A análise termogravimétrica do citrato de estrôncio (Figura 12) mostrou perda contínua e gradual de 35% da massa na faixa da temperatura ambiente até aproximadamente 630 °C. Nessa temperatura houve uma perda brusca de 22% da massa. Esse evento aparece na forma de pico exotérmico no DTA. Após esse

fenômeno a perda voltou a ser contínua e gradual, atingindo 68,4% de perda a 900 °C, quando a medição foi finalizada.

Figura 12 — Curvas TG (vermelho) e DTA (azul) obtidas durante o aquecimento do citrato de estrôncio preparado por complexação de cátions e pré-calcinado a 250 °C/1 h



Fonte: autor da dissertação

A decomposição térmica do citrato de estrôncio pode ser descrita em três etapas, sendo prováveis as seguintes reações [164]:

1. Decomposição do precursor a um cetonadicarboxilato;
2. Decomposição do cetonadicarboxilato em carbonato, com liberação de acetona e gás carbônico, e
3. Decomposição do carbonato em óxido.

A perda de massa abrupta próxima a 630 °C está provavelmente associada com a eliminação de material volátil (acetona). A decomposição do carbonato em óxido ocorre entre 900 e 1100 °C, devendo ocorrer perda de massa nesse intervalo

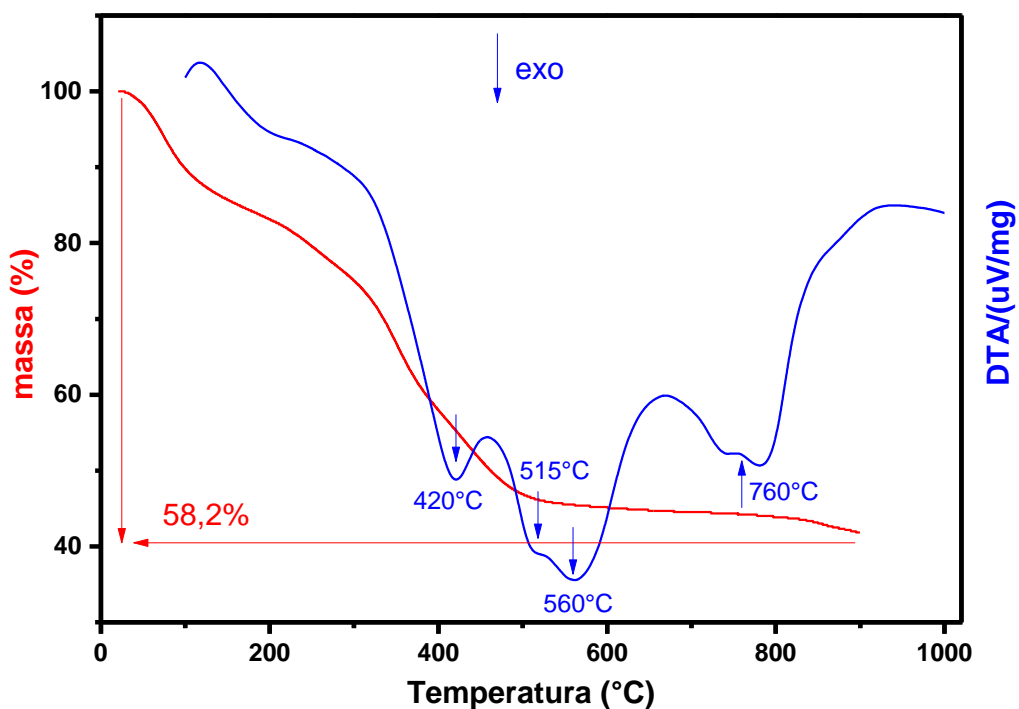
de temperatura. O pico endotérmico a 935 °C é atribuído à transição da fase ortorrômbica para hexagonal do carbonato de estrôncio [165].

É importante ressaltar que esta análise foi repetida e os mesmos fenômenos foram verificados.

Citrato de gálio

A análise termogravimétrica do citrato de gálio (Figura 13) apresentou perda de massa contínua e gradual de 28,5% da temperatura ambiente até 330°C. Na faixa entre 330 e 515°C houve uma perda mais acentuada de 25,3%, que pode ser identificada no DTA como o pico exotérmico mais intenso. Após essa temperatura a perda de massa voltou a ser contínua e gradual resultando em 58,2% a 900°C, quando a análise foi encerrada.

Figura 13 — Curvas TG (vermelho) e DTA (azul) obtidas durante o aquecimento do citrato de gálio preparado por complexação de cátions e pré-calcinado a 250 °C/1 h.

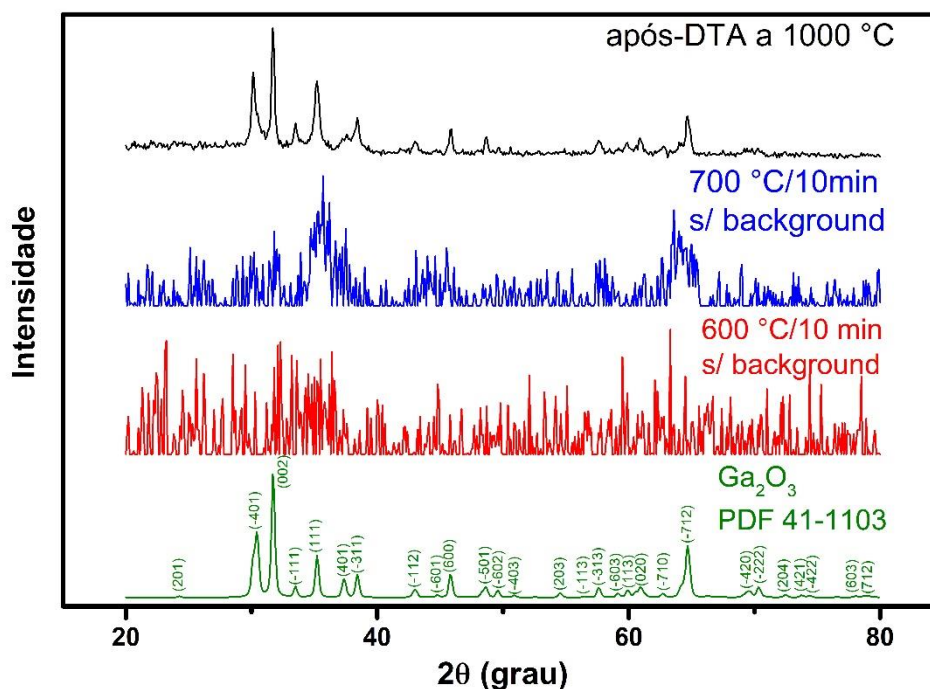


Fonte: autor da dissertação

São poucos os dados encontrados na literatura sobre o citrato de gálio e sua decomposição térmica. Entretanto, considerando as curvas TG e DTA obtidas pode-se afirmar que o citrato de gálio, analogamente ao de lantânio (ver Figura 11), também forma produtos intermediários durante sua decomposição térmica, resultando numa série de eventos térmicos até a formação do óxido. É também provável que em temperaturas mais elevadas (acima de 700 °C), o citrato de gálio já decomposto possa sofrer transformação de fase como sugere o pico endotérmico em ~760 °C sem variação de massa.

A amostra de citrato de gálio pré-calcinada a 250 °C/1 h foi submetida a tratamentos térmicos de 600 e 700 °C por 10 min e foram analisadas por difração de raios X. Também foi feita análise de raios X com a amostra que passou por análise de DTA a 1000 °C. Esses difratogramas foram comparados com PDF 41-1103, referente ao Ga₂O₃ e resultados é apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Difratogramas de raios X do Ga₂O₃ e de amostras de citrato de gálio tratadas termicamente a 600 °C, 700 °C e após análise de DTA a 1000 °C.



Fonte: autor da dissertação

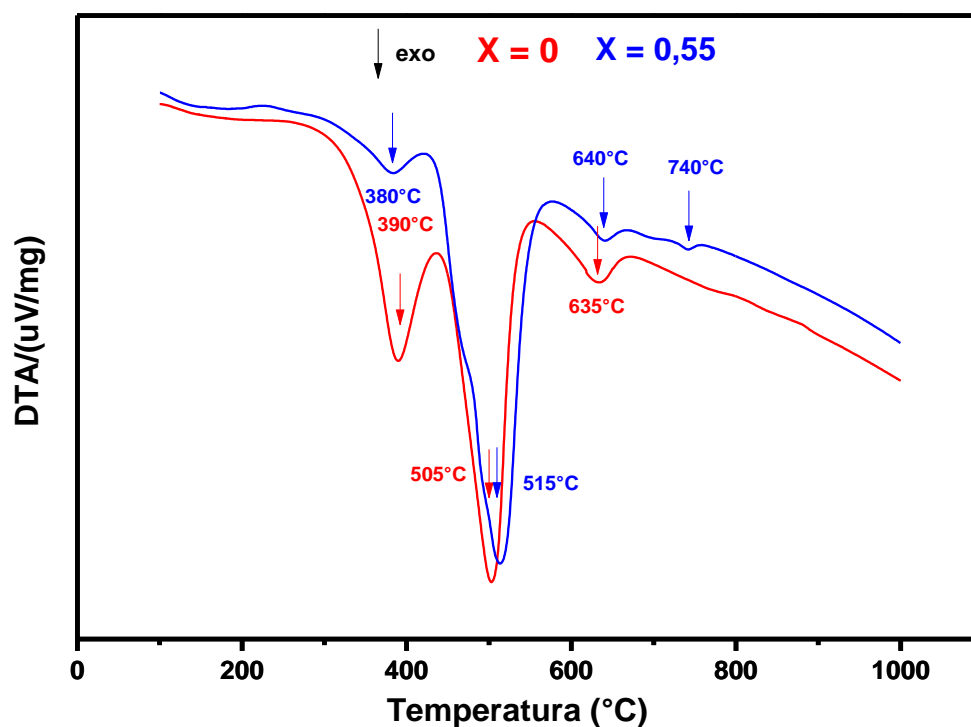
Esse resultado evidencia que temperaturas acima de 700 °C são necessárias para promover a decomposição do citrato gálio e formação do Ga₂O₃. O β-Ga₂O₃ é estável até seu ponto de fusão, sendo os demais polimorfos metaestáveis e se transformam em β-Ga₂O₃ na faixa de 750 – 900 °C [166].

4.2 LSG obtido por complexação de cátions

A seguir serão apresentados os resultados das análises de amostras de LSG sintetizadas via complexação de cátions.

Os pós de citrato misto obtidos após a pré-calcinação a 250 °C/1 h foram submetidos à análise térmica diferencial (Figura 15) e análise termogravimétrica (Figuras 16 e 17).

Figura 15 — Curvas DTA obtidas durante o aquecimento de amostras com composições X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul) preparadas por complexação de cátions e pré-calcinadas a 250 °C/1 h.

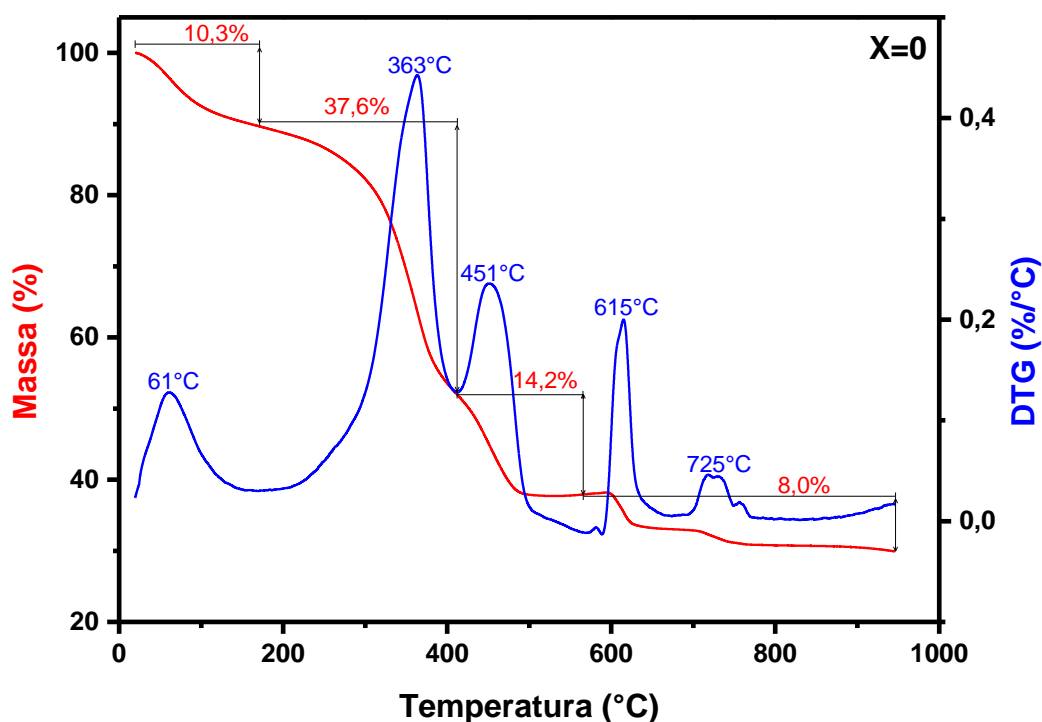


Fonte: autor da dissertação

Ambas as composições ($x = 0$ e $0,55$) apresentaram eventos térmicos em temperaturas próximas, como esperado. Na curva DTA, a amostra de composição $X = 0$ apresentou pico exotérmico em torno de $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, possivelmente relacionado com a decomposição do ácido cítrico residual. Esse pico é mais acentuado nessa composição do que naquela com excesso de lantânio (deficiência de estrôncio). Esse dado está de acordo com o que foi notado na decomposição dos citratos individuais (Figuras 11, 12 e 13) sugerindo estar também relacionado com a decomposição de compostos intermediários de estrôncio. Foram também observados outros dois picos exotérmicos em torno de 505 e $635\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foram associados com a decomposição dos citratos de lantânio, estrôncio e gálio formados durante a complexação. A amostra de composição $X = 0,55$ apresentou além do pico exotérmico com amplitude máxima em $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, outros 3 picos com amplitude máxima em 515 , 640 e $740\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foram associados com a decomposição dos citratos de lantânio, estrôncio e gálio formados durante a complexação, conforme mostrado na decomposição dos citratos individuais [146], mas com pequeno deslocamento na temperatura de máximo. O pico exotérmico a $\sim 740\text{ }^{\circ}\text{C}$, relacionado com a formação do óxido de lantânio (vide Figura 15) é mais evidente na curva DTA para a composição $X = 0,55$, que possui excesso de lantânio em relação à composição estequiométrica ($X = 0$).

As curvas TG e DTG (primeira derivada da curva TG) da amostra de composição $X = 0$ (Figura 16) apresentaram perda contínua e gradual da massa, totalizando $65,7\%$ aproximadamente. A maior parte da massa foi eliminada na faixa de temperatura compreendida entre 140 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual foi observada perda de aproximadamente $43\text{-}53\%$.

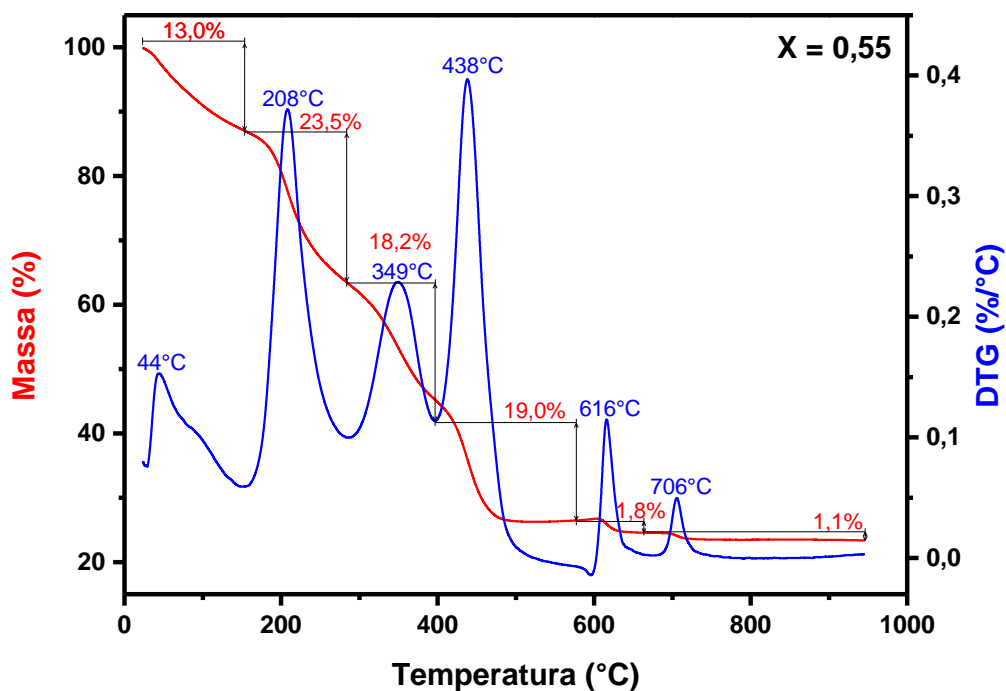
Figura 16 — Curvas TG/DTG de amostra com composição X = 0 preparada por complexação de cátions e pré-calcinada a 250 °C/1 h.



Fonte: autor da dissertação

A amostra com X = 0,55 (Figura 17) apresentou perda contínua e gradual da massa totalizando ~72,7%. A maior parte da massa foi eliminada na faixa de temperatura compreendida entre 115 e 720 °C, na qual foi observada perda de aproximadamente 59-67%. A maior perda de massa na amostra com x=0,55 está provavelmente associada com a alta higroscopicidade dos compostos de lantânio.

Figura 17 — Curvas de aquecimento TG/DTG de amostra com composição $X = 0,55$ preparada por complexação de cátions e pré-calcinada a $250\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$.

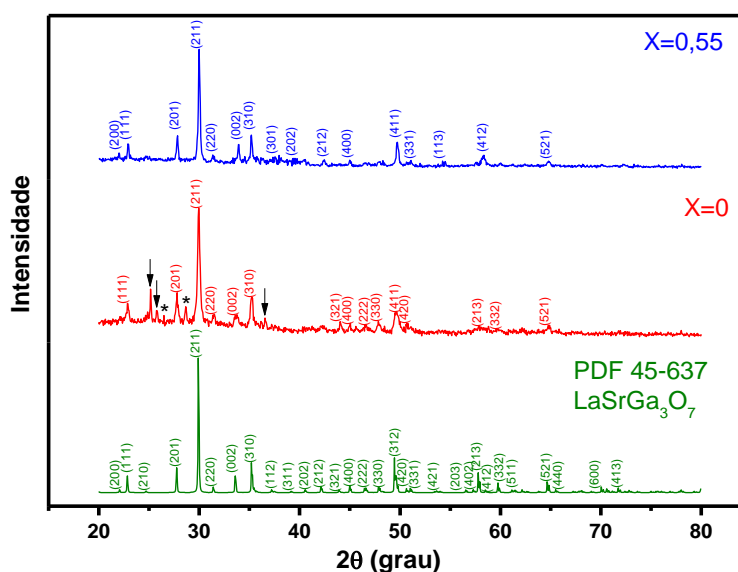


Fonte: autor da dissertação

Embora as curvas TG para as diferentes amostras apresentem algumas diferenças, estas devem estar relacionadas com a higroscopicidade do precursor, uma vez que o intervalo de tempo entre a síntese e a análise não foi o mesmo. Apesar disto, as faixas de temperaturas de perda de massa são similares.

O pó calcinado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h foi analisado por difração de raios X e os resultados foram comparadas com a ficha do padrão cristalográfico PDF 45-637, referente ao $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, Figura 18.

Figura 18 — Difratogramas de raios X de amostras preparadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h de composições X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul), e arquivo PDF do LSG (verde).

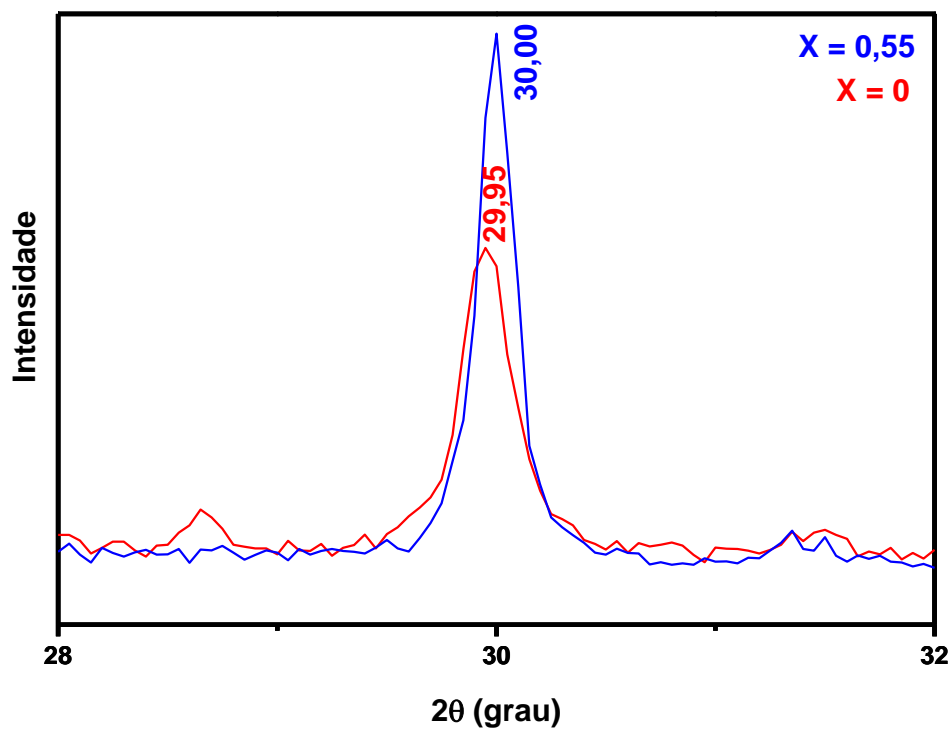


Fonte: Autor da dissertação

A comparação dos difratogramas dos pós de composição X = 0 e X = 0,55 com o PDF 45-637 (Figura 17) evidencia a formação da fase desejada (LSG) como majoritária. Picos de difração de raios X, de baixa intensidade, revelam a permanência de carbonato de estrôncio ($2\theta = 25,1; 25,8$ e $36,6$; identificados por setas PDF 5-418) na amostra X = 0 mesmo após a calcinação, uma vez que este subproduto se decompõe em temperatura mais elevada. São observados ainda dois picos que não puderam ser identificados, marcados com asterisco. Para a composição X = 0,55 não foram observadas fases de impurezas, provavelmente devido à menor concentração de estrôncio.

A Figura 18 mostra uma ampliação dos difratogramas de raios X na região de 2θ entre 28 e 32° . O pico mais intenso do LSG com índice de Miller (211) apresenta um deslocamento para a região de mais altos ângulos evidenciando a introdução de cátions extras La na estrutura cristalina. Este resultado concorda com aquele obtido por Rozumek [17].

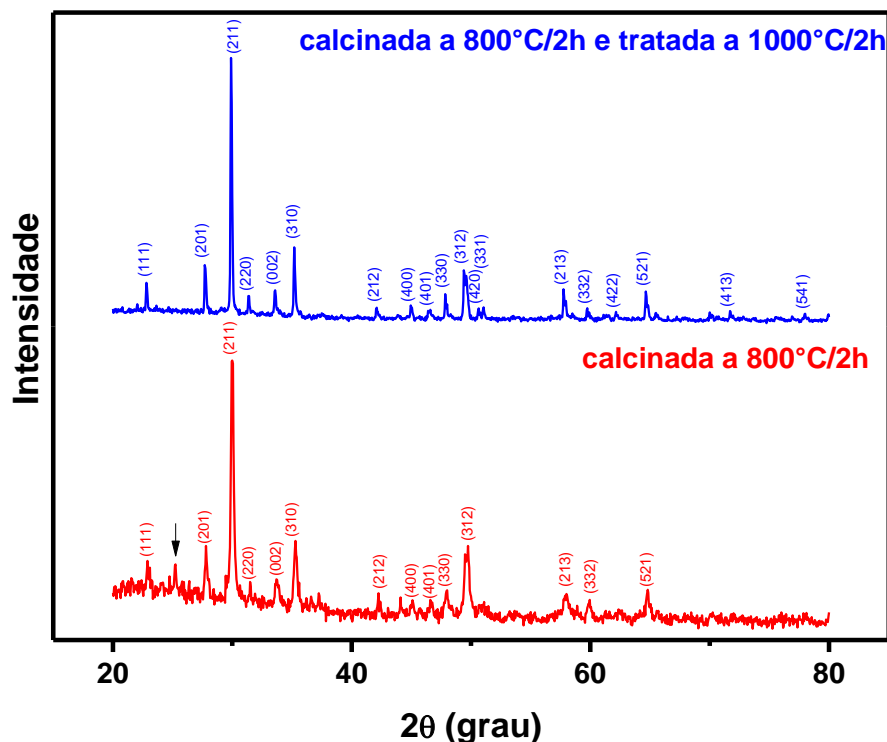
Figura 19 — Ampliação dos difratogramas experimentais de raios X (Figura 10) na região de 2θ entre 28° e 32° evidenciando o pico mais intenso (211) do LSG de acordo com a ficha PDF 45-637.



Fonte: Autor da dissertação

Em seguida, foi feito o estudo do tempo de calcinação aumentando o tempo para 2 h. Posteriormente a mesma amostra foi tratada termicamente a 1000°C por 2 h. Os resultados de difração de raios X são mostrados na Figura 20.

Figura 20 — Difratomogramas de raios X de amostras preparadas por complexação de cátions de composições X = 0 calcinadas a 800 °C/2 h (vermelho) e após tratamento térmico adicional de 1000 °C/2 h (azul).

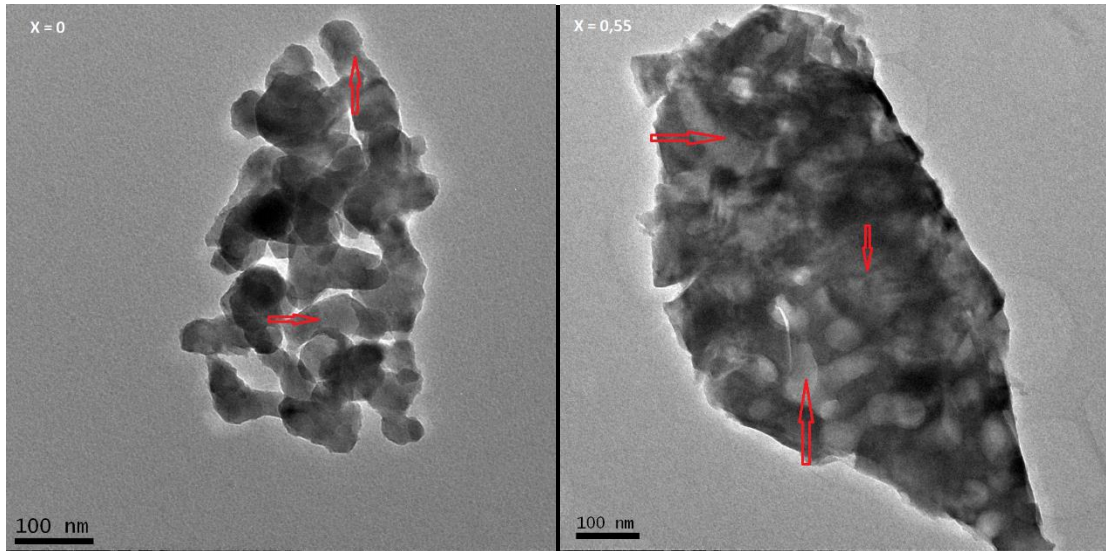


Fonte: Autor da dissertação

O aumento do tempo de patamar de 1 para 2 h a 800 °C não produziu nenhuma alteração significativa no difratograma de raios X do LSG, quando comparado com aqueles das amostras calcinadas na mesma temperatura por 1 h (Figura 18 em vermelho). Por outro lado, o tratamento térmico adicional a 1000 °C por duas horas proporcionou uma reação completa entre os componentes do citrato misto e o pico de difração do SrCO_3 ($2\theta = 25,1^\circ$ indicado por seta) não foi detectado (Figura 20, em azul). Isto porque o carbonato de estrôncio é facilmente formado e decompõe apenas em altas temperaturas. Estes resultados de difração de raios X estão de acordo com aqueles de TG/DTA, que mostram que a obtenção de um pó com fase única (fase LSG) acontece somente em altas temperaturas.

A microestrutura do LSG após calcinação foi observada em microscópio eletrônico de transmissão, como mostra a Figura 21.

Figura 21 — Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão de amostras de LSG $X = 0$ (esquerda) e $X = 0,55$ (direita) preparadas por complexação de cátions e calcinadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$.

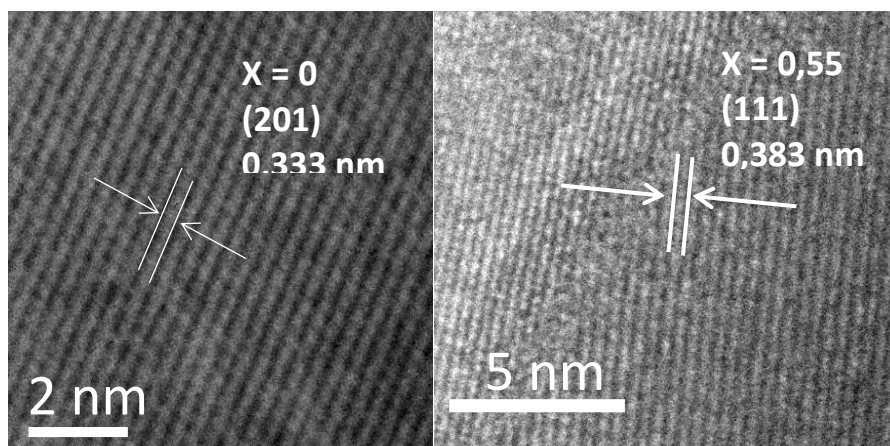


Fonte: autor da dissertação

As micrografias revelam a formação de aglomerados de partículas nanométricas. Apesar da temperatura de calcinação ser relativamente baixa para a formação completa do LSG, como mostrado por difração de raios X, já se observa um início de sinterização (as setas vermelhas indicam a formação de pescoço).

A Figura 22 mostra micrografias obtidas também em microscópio eletrônico de transmissão destas mesmas amostras, mas em alta resolução. As microrregiões mostradas nessas figuras evidenciam planos cristalinos. Para a amostra de composição $X = 0$, a micrografia mostra planos cristalinos com distância interplanar de aproximadamente $0,333\text{ nm}$, que corresponde àquela do plano (201) na estrutura melilita do $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Para a composição $X = 0,55$ foram observados os planos reticulares com distância interplanar de aproximadamente $0,383\text{ nm}$, que corresponde ao plano (111). Estes resultados corroboram a obtenção da fase desejada. Os planos cristalinos das amostras são livres de defeitos, como falhas de empilhamento, o que revela alta homogeneidade microestrutural.

Figura 22 — Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão em alta resolução de amostras de LSG X = 0 (esquerda) e X = 0,55 (direita) preparadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h.



Fonte: autor da dissertação

Em seguida, foi feita a análise de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que permitiu identificar as espécies químicas nas amostras calcinadas a 800 °C (Figura 23).

Para a composição do LSG com X = 0 as principais bandas de FTIR foram: 3437 cm⁻¹, 2349 cm⁻¹, 1768 cm⁻¹, 1633 cm⁻¹, 1456 cm⁻¹, 1384 cm⁻¹, 1071 cm⁻¹, 1045 cm⁻¹, 859 cm⁻¹, 669 cm⁻¹ e 518 cm⁻¹. Para a composição X = 0,55 as principais bandas foram: 3427 cm⁻¹, 2348 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹, 1479 cm⁻¹, 1384 cm⁻¹, 1045 cm⁻¹, 796 cm⁻¹, 659 cm⁻¹. A associação das bandas de FTIR aos grupos funcionais está sumarizada nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Bandas de FTIR e grupos funcionais correspondentes do LSG obtido por complexação de cátions com composição X = 0.

Banda	N° de onda (cm⁻¹)	Fenômeno
1	3437	Vibração do estiramento do O-H
2	2349	CO ₂ atmosférico adsorvido no cátion metálico
4	1768	Vibração do estiramento de carbonila
5	1633	Deformação do O-H
6, 8, 9 e 10	1456, 1071, 1045 e 859	Presença de CO ₃ ²⁻ , resultante da decomposição do ácido cítrico e
7	1384	Vibração de estiramento assimétrico do nitrato remanescente
11 e 13	669 e 518	Ligação metal-oxigênio

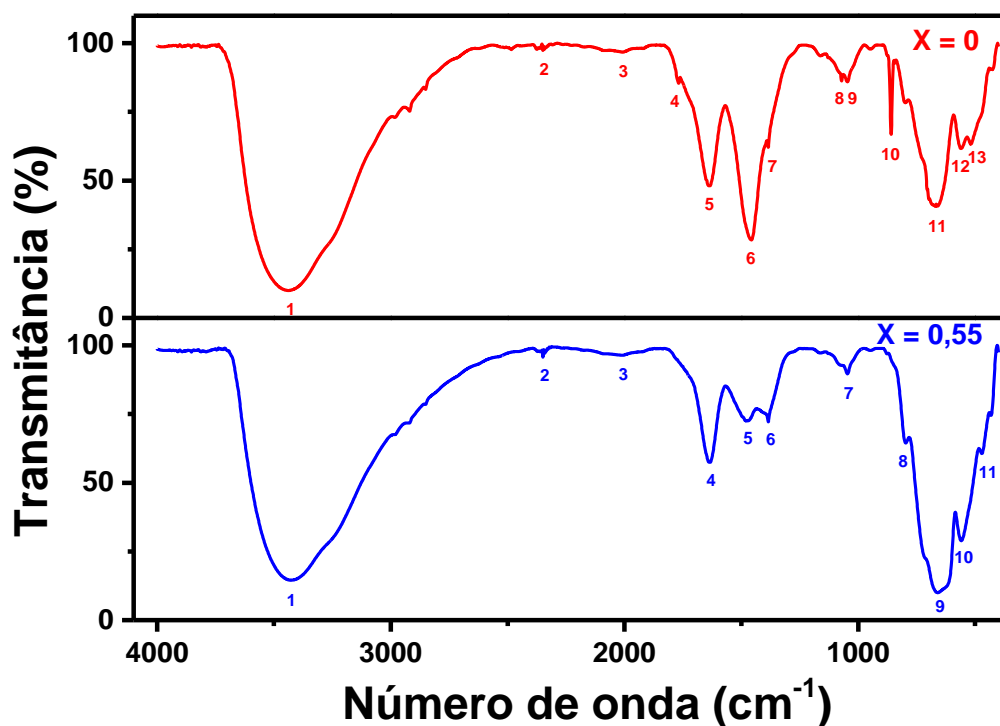
Fonte: [167-169]

Tabela 6 - Bandas de FTIR e grupos funcionais correspondentes do LSG obtido por complexação de cátions com composição X = 0,55.

Banda	N° de onda (cm⁻¹)	Fenômeno
1	3427	Vibração de estiramento do O-H
2	2348	CO ₂ adsorvido em cátion metálico
4	1634	Deformação do O-H
6	1384	Vibração de estiramento assimétrico do nitrato remanescente
5, 7 e 8	1479, 1045 e 796	Presença de CO ₃ ²⁻ , resultante da decomposição do ácido cítrico
9	659	Ligação metal-oxigênio

Fonte: [167-169]

Figura 23 — Espectros de FTIR de amostras de LSG preparadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h com composições X= 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul).



Fonte: autor da dissertação

Assim, pode-se afirmar que o LSG mesmo após a calcinação a 800 °C interage fortemente com a umidade ambiente dando origem às bandas características das vibrações O-H, além de absorver CO₂ da atmosfera, o que dá origem à banda característica de carbonato em ~1456 cm⁻¹.

É importante observar que a ligação metal-oxigênio foi registrada em ~669 e 659 cm⁻¹ para o LSG com X = 0 e X = 0,55, respectivamente. Sabe-se da literatura que mudanças no número de onda característico de uma vibração M-O é devida à variação de massa. Assim, para o LSG com X = 0,55, o excesso de lantânio pode ser o responsável por essa variação.

Foram realizadas análises dos teores de hidrogênio, carbono e nitrogênio nas amostras calcinadas a 800 °C/1 h. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 — Teores de H, C e N nas amostras de LSG X = 0 e X = 0,55 sintetizadas por complexação de cátions e calcinadas a 800 °C/1 h.

Composição	H (%)	C (%)	N (%)
X = 0	0,20±0,04	0,60±0,17	0,05±0,04
X = 0,55	0,09±0,00	0,17±0,05	0,01±0,01

Fonte: autor da dissertação

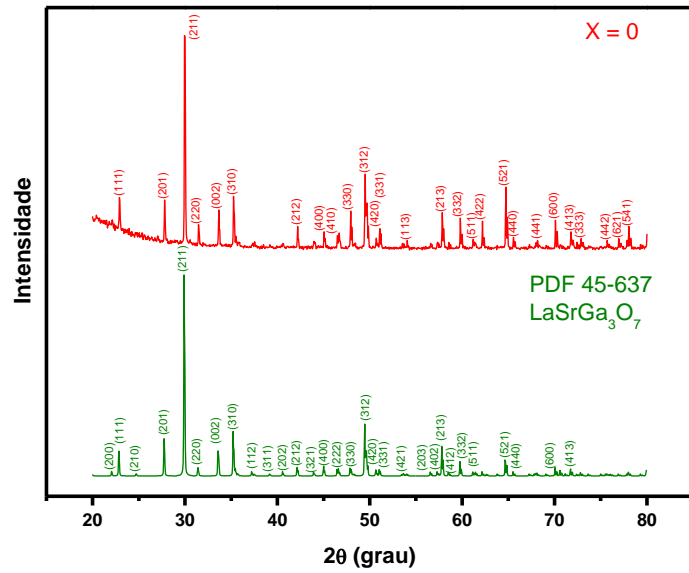
A partir desses dados é possível notar que a substituição do estrôncio pelo lantânio diminui os teores residuais de hidrogênio e carbono no material sintetizado.

No preparo da amostra de composição X = 0,55 há menor adição de ácido cítrico e substituição de uma parte do carbonato por nitrato, isso pode explicar os menores teores de hidrogênio e carbono para essa amostra.

A seguir serão apresentados os resultados das análises de amostras de LSG em pastilha sintetizados via complexação de cátions. As condições de sinterização foram: 1400 °C/5 h, 1450 °C/0,5 h, 1450 °C/1 h, 1450 °C/3 h, 1450 °C/5 h, 1470 °C/5 h. A literatura reporta temperaturas que variam de 1350 – 1470 °C e tempos de 6 – 12 h, com obtenção de densidade relativa em torno de 90% [18-20, 77, 111, 131].

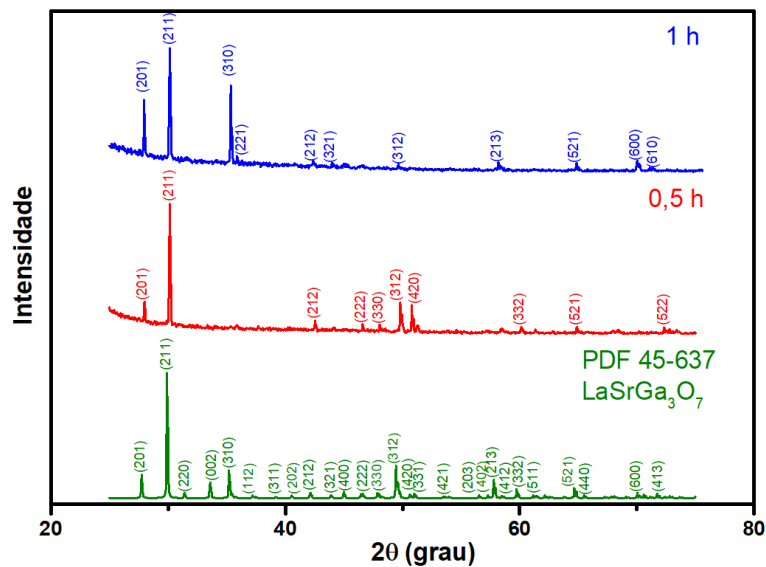
Foi realizada análise de difração de raios X da pastilha composição X = 0 sinterizada a 1400 °C/5 h (Figura 24), na qual verificou-se que essa condição é adequada para evitar a formação de fases indesejadas no LSG, porém com densidade abaixo do esperado, como será discutido a seguir. Também foram analisadas amostras de composição X = 0,55 sinterizadas as 1450 °C por 0,5 h e 1 h (Figura 25), nas quais verificou-se alteração nas intensidades dos picos, prevenção de formação de fases indesejadas e obteve-se amostras com altas densidades relativas (> 92%).

Figura 24 - Difratoogramas de raios X de amostra preparada por complexação de cátions e sinterizada a 1400 °C/5 h de composição X = 0 (vermelho) e arquivo PDF do LSG (verde).



Fonte: Autor da dissertação

Figura 25 - Difratoogramas de raios X de amostra preparada por complexação de cátions com composição X = 0,55 e sinterizada a 1450 °C/0,5 h (vermelho), 1450 °C/1 h (azul) e arquivo PDF do LSG (verde).



Fonte: Autor da dissertação

Para efeito comparativo, as densidades teóricas dos galatos de lantânio e estrôncio com $X = 0$ e $X = 0,55$ são respectivamente $5,26 \text{ g/cm}^3$ (PDF 45-637) e $5,61 \text{ g/cm}^3$. Não foi encontrada na literatura a densidade para a composição $X = 0,55$. O valor apresentado foi calculado usando-se o software Unit Cell, que utiliza dados extraídos das análises de difração de raios X das amostras preparadas.

As densidades medidas das amostras sintetizadas e sinterizadas são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 — Densidades geométrica e hidrostática e porosidade das amostras de LSG ($X=0$ e $0,55$) preparadas por complexação de cátions e sinterizadas a 1400, 1450 e 1470 °C por tempos de 0,5 a 5 h.

LSG	Sinterização	ρ geométrica (%) ($\pm 0,5\%$)	ρ hidrostática (%) ($\pm 0,5\%$)	Porosidade (%) ($\pm 0,2\%$)
X = 0	1400 °C/5 h	72,1	*	*
X = 0	1450 °C/0,5 h	91	92,1	0,3
X = 0	1450 °C/1 h	91,1	92,4	0,2
X = 0	1450 °C/3 h	91,8	91,8	0,0
X = 0	1450 °C/5 h	86,7	89,8	0,3
X = 0	1470 °C/5 h	88,0	89,5	1,0
X = 0,55	1400 °C/5 h	89,3	93,0	0,0
X = 0,55	1450 °C/0,5 h	92,3	93,9	0,3
X = 0,55	1450 °C/1 h	92,1	93,5	0,2
X = 0,55	1450 °C/3 h	91,3	93,3	0,0
X = 0,55	1450 °C/5 h	90,0	91,7	0,1
X = 0,55	1470 °C/5 h	90,0	91,8	0,4

*Não foi medida a densidade hidrostática, e conseqüentemente a porosidade, da pastilha que apresentou densidade geométrica relativa abaixo de 80% devido ao risco de desintegração da mesma.

Fonte: autor da dissertação

Para as amostras com $x = 0$, a sinterização a 1400 °C não foi efetiva resultando em valor muito baixo de densidade. O aumento da temperatura de

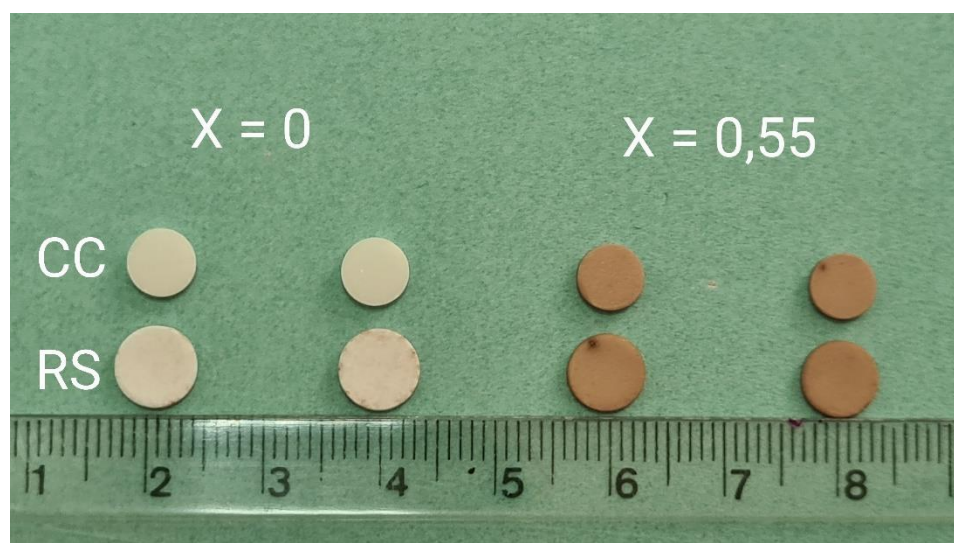
sinterização para 1450 °C favoreceu a densificação. Aumento adicional para 1470 °C, não resultou em benefício da densificação. Por outro lado, a diminuição do tempo de sinterização de 5 h para 3 h, 1 h e 0,5 h a 1450 °C resultou em incremento na densificação. Este resultado sugere que em tempos longos de sinterização ocorre perda de estequiometria da composição.

Para a composição $X = 0,55$, em todas as condições de sinterização observou-se densidade relativa acima de 90,0%, sendo o maior resultado obtido para a condição de 1450 °C/ 0,5 h.

Por meio dos dados apresentados na Tabela 6 é possível verificar também que o aumento do teor de lantânio acarreta em aumento da densidade do LSG. Essa relação era esperada devido às diferenças das densidades dos óxidos de lantânio e de estrôncio e também estão de acordo com o reportado na literatura [20]. De forma geral, os valores de porosidade aberta de todas as amostras é relativamente baixo ($\leq 1\%$).

As pastilhas foram fotografadas para comparação de aspecto (Figura 26).

Figura 26 - Fotografia comparando aparência das pastilhas de composições $X = 0$ e $X = 0,55$ preparadas por complexação de cátions (CC) e por reação no estado sólido (RS).



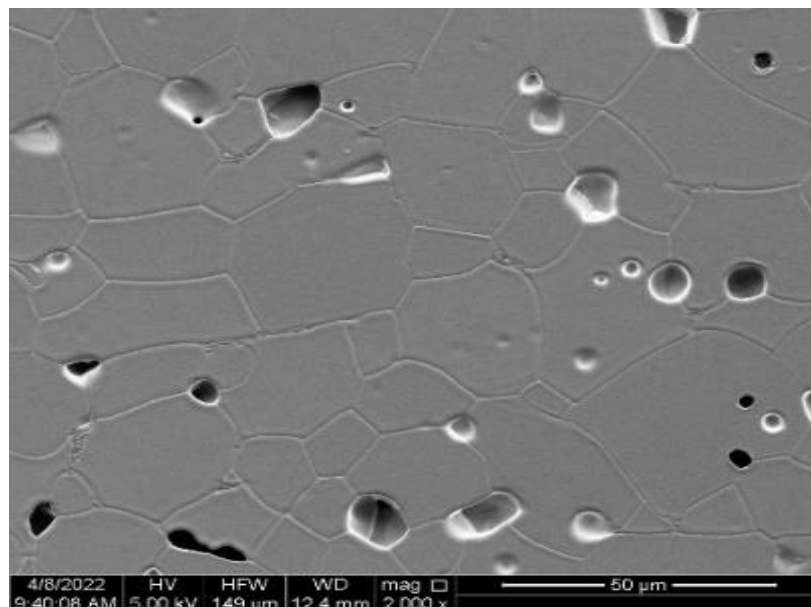
Fonte: Autor da dissertação

São perceptíveis duas diferenças entre esses corpos de prova:

- Coloração: materiais de composição $X = 0$ são brancos/amarelados, enquanto que os de composição $X = 0,55$ vermelhos/amarronzados;
- Tamanho: materiais preparados por complexação de cátions apresentam diâmetro menor (aproximadamente 17%) e altura maior (aproximadamente 32%) que os materiais preparados por reação no estado sólido. Este resultado sugere que a sinterização não é isotrópica.

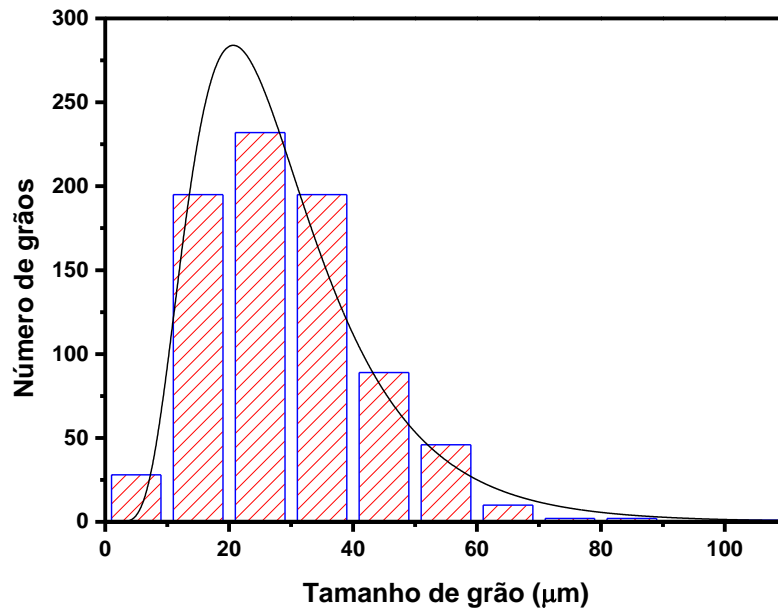
A pastilha de composição $X = 0,55$ sinterizada a $1450^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ foi submetida à análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 27), na qual verificou-se contornos de grãos bem definidos, a presença de grãos com tamanho médio de aproximadamente $29\ \mu\text{m}$. Observam-se também arrancamentos, e o formato dos grãos é poligonal. Os poros são relativamente grandes e estão distribuídos ao longo dos contornos de grão. São também observados poros de menor tamanho no interior dos grãos.

Figura 27 - Micrografia da pastilha de composição $X = 0,55$ preparada por complexação de cátions e sinterizada a $1450\ ^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.



A distribuição de tamanho dos grãos é apresentada na Figura 28.

Figura 28 - Distribuição de tamanhos dos grãos da pastilha de composição $X = 0,55$ preparada por complexação de cátions e sinterizada a $1450\text{ }^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$.



Fonte: Autor da dissertação

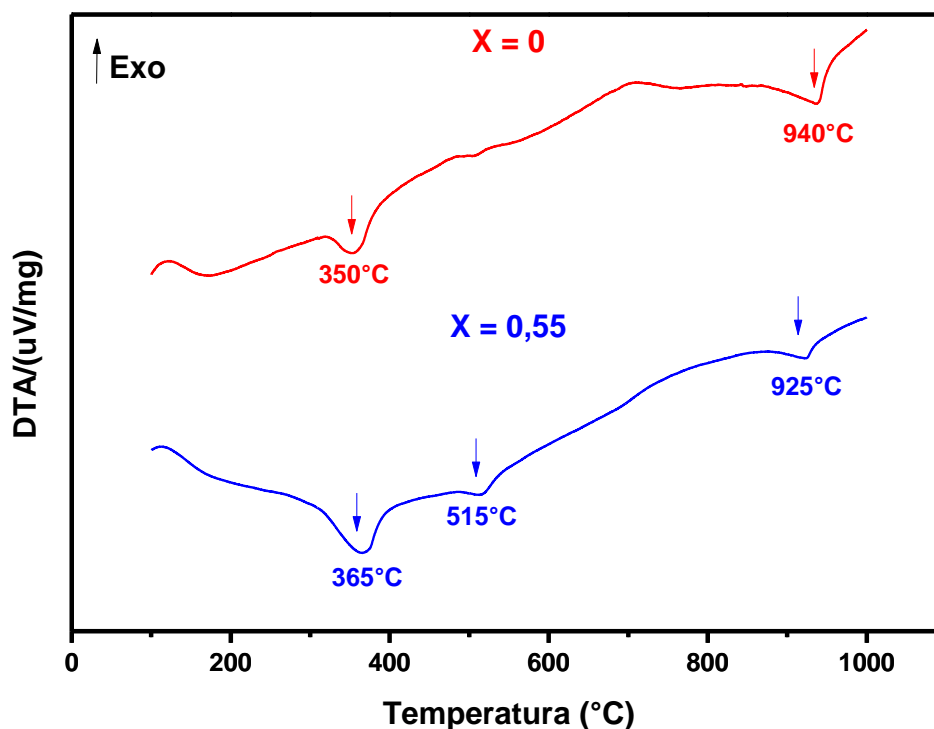
Como principal característica da distribuição, cabe salientar que é unimodal.

4.3 LSG obtido por reação em estado sólido

A seguir serão apresentados os resultados das análises de amostras de LSG sintetizados via reação no estado sólido antes e após sinterização.

As curvas DTA das misturas dos materiais de partida com $X = 0$ e $X = 0,55$ são apresentadas na Figura 29.

Figura 29 — Curvas DTA das misturas dos pós precursores com composições $X = 0$ (vermelho) e $X = 0,55$ (azul) para síntese via reação no estado sólido.



Fonte: Autor da dissertação

A análise térmica diferencial (DTA) da amostra com composição $X = 0$ apresentou pico endotérmico com máxima amplitude em 350°C , possivelmente relacionado com a decomposição do hidróxido de lantânio $[\text{La}(\text{OH})_3]$, que pode ter se formado por absorção da umidade após tratamento térmico e pesagem do óxido de lantânio [170]. Outro pico endotérmico foi observado em aproximadamente 940°C , sendo este relacionado com a mudança de fase ortorrômbica para hexagonal do SrCO_3 [171]. É importante lembrar que de acordo com a literatura, a decomposição do carbonato de estrôncio em óxido de estrôncio e gás carbônico ocorre em aproximadamente 1140°C , sendo evidenciada por um pico endotérmico [172]. De maneira similar, a amostra com composição $X = 0,55$ apresentou dois picos endotérmicos com amplitude máxima em 365°C e 515°C . Ambos foram relacionados com a decomposição do $\text{La}(\text{OH})_3$. Outro pico endotérmico foi

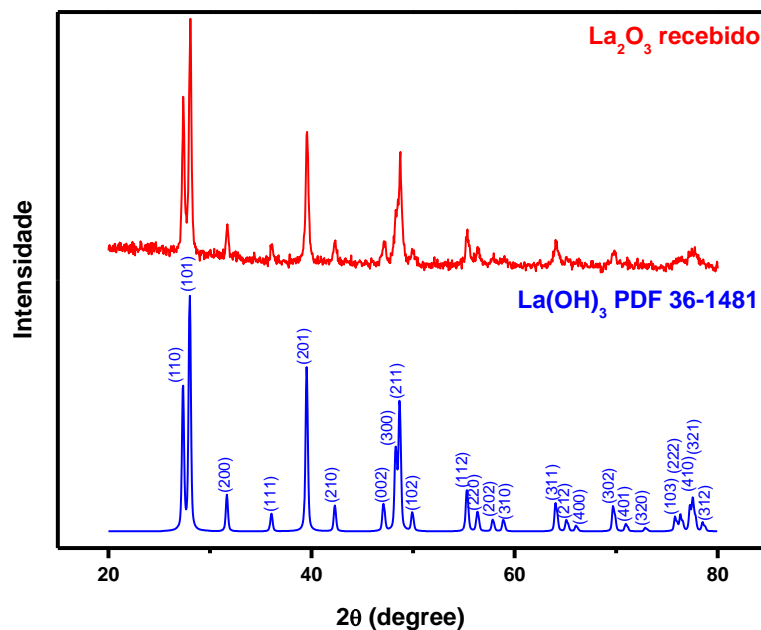
observado com amplitude máxima em 925 °C e foi relacionado com a mudança de fase ortorrômbica para hexagonal do SrCO₃.

Na amostra com excesso de lantânio, (X = 0,55), observa-se deslocamento do pico referente a decomposição do La(OH)₃ para temperatura mais alta (de 350 para 365 °C). Também é observado deslocamento do pico referente à mudança de fase do carbonato de estrôncio para temperatura mais baixa (de 940 para 925°C).

Não foram observados fenômenos térmicos durante o resfriamento do material não calcinado, e nem no aquecimento e resfriamento do material calcinado.

Conforme mencionado no capítulo anterior (3 MATERIAIS E MÉTODOS), o óxido de lantânio absorve umidade do ambiente e converte-se em hidróxido de lantânio. Esse fenômeno fica evidenciado na Figura 30, que compara os difratogramas do La₂O₃ comercial como recebido com o a ficha PDF 36-1481, referente ao hidróxido de lantânio.

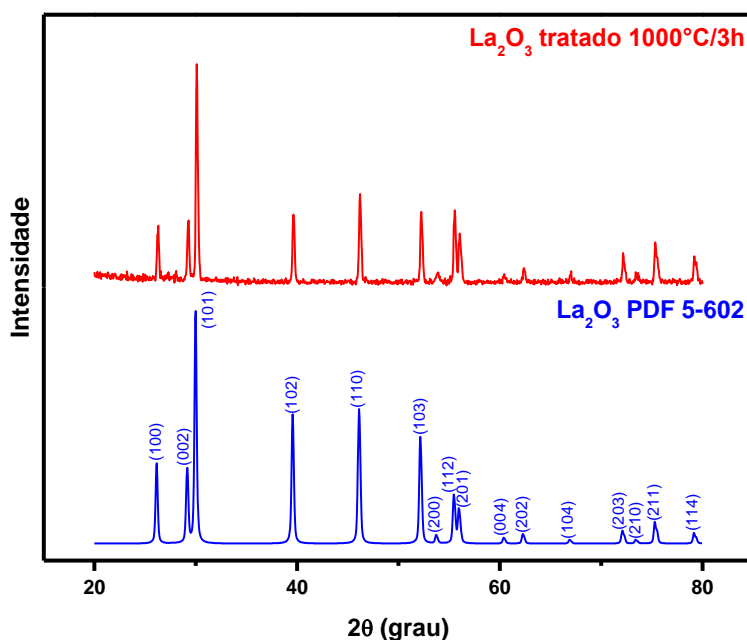
Figura 30 — Difratograma de raios X do La₂O₃ comercial como recebido (vermelho) e o PDF 36-1481 do La(OH)₃ (azul).



Fonte: autor da dissertação

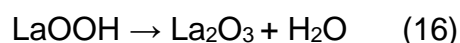
Antes de ser usado o material recebido foi tratado termicamente 1000 °C durante 3 horas. A Figura 31 evidencia que esse tratamento foi adequado para a formação do óxido de lantânio, que assim pôde ser usado na síntese do LSG.

Figura 31 — Difratoograma de raios X do La₂O₃ comercial tratado a 1000 °C/3 h (vermelho) e o PDF 5-602 do La₂O₃ (azul).



Fonte: autor da dissertação

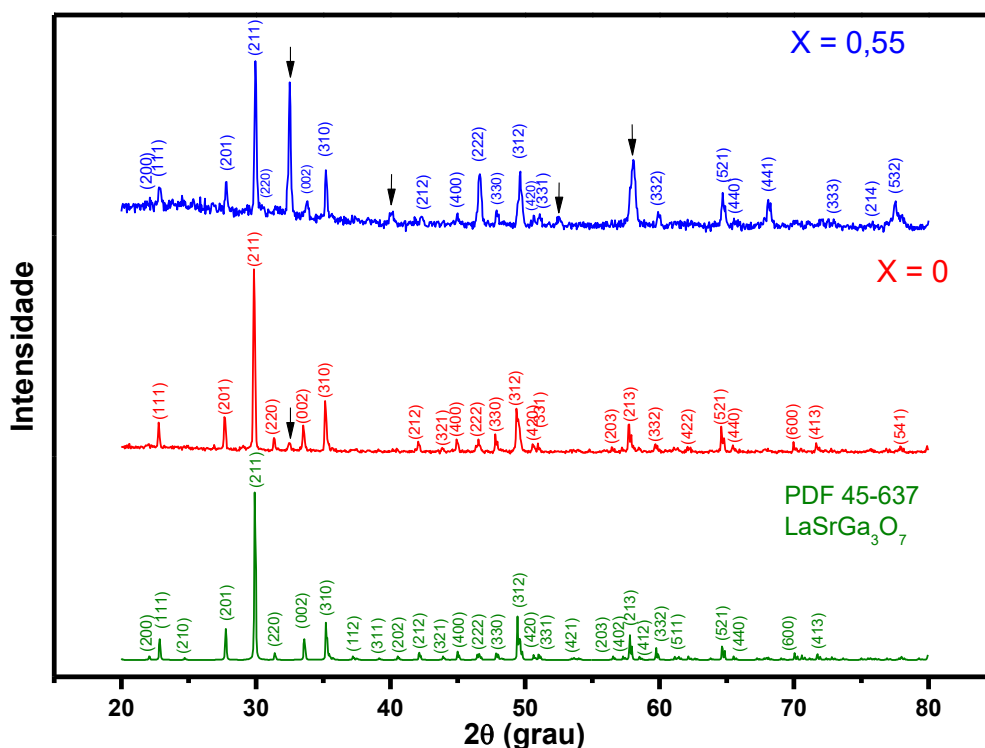
A decomposição térmica do hidróxido de lantânio hexagonal (La(OH)₃) ocorre via oxihidróxido de lantânio monoclinico (LaOOH), para óxido de lantânio hexagonal (La₂O₃) [173-174], conforme as Equações 15 e 16.



A reação inversa de La₂O₃ para La(OH)₃ ocorre sob temperatura ambiente em atmosfera úmida dentro de 24 horas [173, 175].

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 1250 °C/4 h são apresentados na Figura 32.

Figura 32 — Difratomogramas de raios X das amostras em pó calcinadas a 1250 °C/4 h de composição X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul) e preparadas por reação no estado sólido comparadas com o LSG da ficha PDF 45-637 (verde).



Fonte: Autor da dissertação

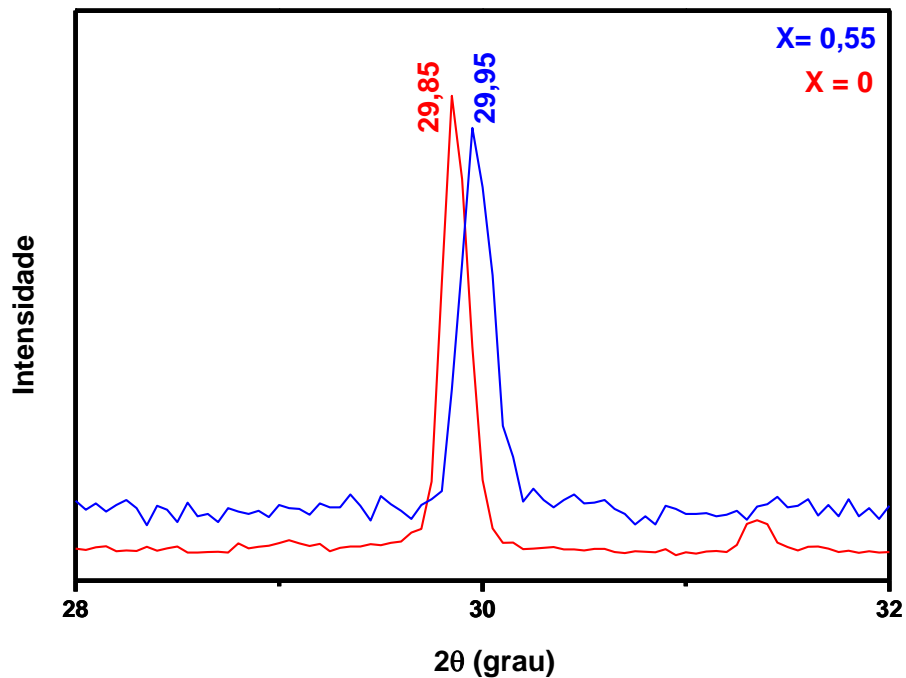
No difratograma de raios X da amostra de composição X = 0 há um pico não característico do LSG em $2\theta = 32,5^\circ$. O pico foi associado a uma fase de composição $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{GaO}_{2,94}$ (PDF 53-412) cujo plano cristalino com índice de Miller (211) é o que exibe maior intensidade. Por sua vez a amostra de composição X = 0,55 apresentou picos de difração de baixa intensidade característicos da mesma fase $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{GaO}_{2,94}$ em $2\theta = 32,5^\circ$; $40,1^\circ$; $52,4^\circ$ e $58,1^\circ$. Esses picos estão identificados por setas.

Ambos os difratogramas revelam uma fase pobre em lantânio, que pode ter sido formada devido a uma distribuição não homogênea dos constituintes iniciais, ou pode ser uma fase precursora daquela de interesse.

A Figura 33 mostra a faixa angular entre 28 e 32° dos difratogramas da Figura 31 ampliada. Observa-se que o pico de difração (211) se desloca com o

aumento no teor de La. O mesmo efeito havia sido observado nas amostras preparadas por complexação de cátions.

Figura 33 — Ampliação dos difratogramas experimentais de raios X (Figura 24) na região de 2θ entre 28 e 32° evidenciando o pico mais intenso (211) do LSG de acordo com a ficha PDF 45-637.

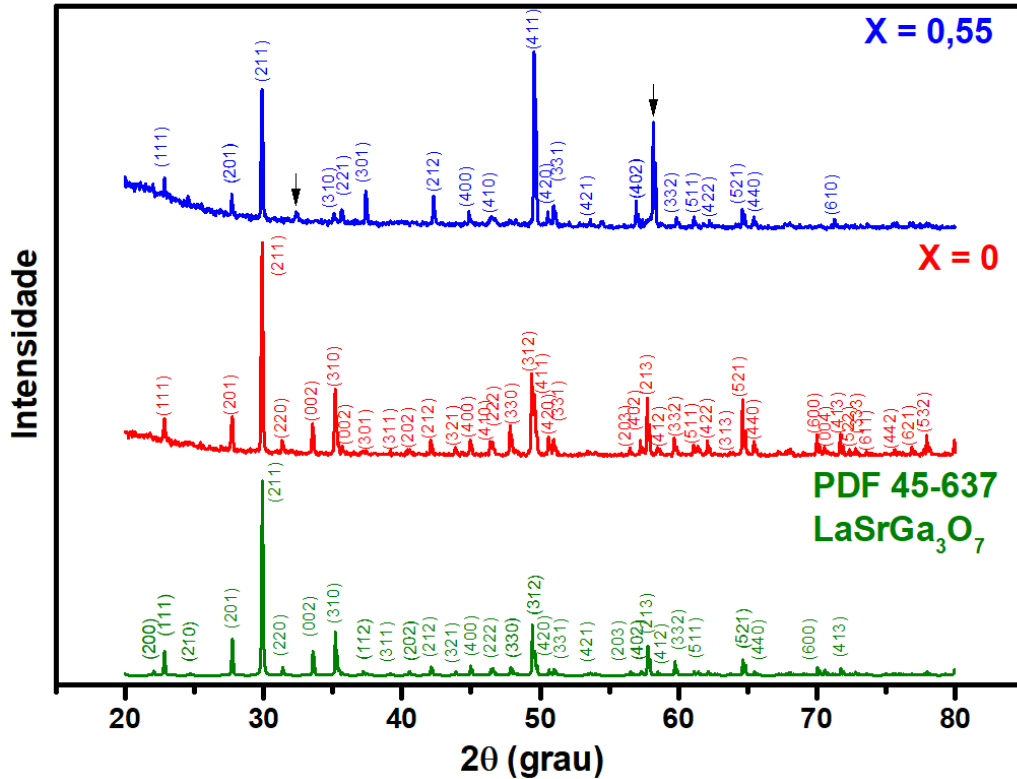


Fonte: Autor da dissertação

A seguir serão apresentados os resultados das análises de amostras de LSG em pastilha sintetizados via reação no estado sólido, após sinterização.

Os difratogramas de raios X das amostras em pastilhas após sinterização são apresentados na Figura 34.

Figura 34 — Difratomogramas de raios X das pastilhas preparadas por reação no estado sólido e sinterizadas 1400 °C/5 h de composição X = 0 (vermelho) e X = 0,55 (azul) comparadas com o PDF 45-637 (verde).



Fonte: Autor da dissertação

Observa-se que tanto a amostra com X = 0 quanto aquela com X = 0,55 apresentam a fase característica do LSG como majoritária. Algumas diferenças nas intensidades de alguns picos de difração são observadas e estão provavelmente relacionadas com o teor de lantânio nestas amostras. As setas indicam a presença da fase de impureza $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{GaO}_{2,94}$ (PDF 53-412).

Valores de densidade obtidos para as amostras sinterizadas e preparadas por reação em estado sólido são apresentados na Tabela 9. Analogamente ao que foi observado para as amostras sintetizadas por complexação de cátions, nestas amostras a temperatura de sinterização de 1400 °C foi ineficiente para a densificação, apesar de ter a fase desejada formada.

Tabela 9 — Densidades relativas geométrica e hidrostática, e porosidade das amostras de LSG (X=0 e 0,55) preparadas por reação no estado sólido e sinterizadas a 1400, 1450 e 1470 °C.

LSG	Sinterização	ρ geométrica (%) ($\pm 0,5\%$)	ρ hidrostática (%) ($\pm 0,5\%$)	Porosidade (%) ($\pm 0,2\%$)
X = 0	1400 °C/5 h	64,9	*	*
X = 0	1450 °C/0,5 h	82,1	86,5	0,7
X = 0	1450 °C/1 h	82,3	86,9	0,5
X = 0	1450 °C/3 h	81,5	85,3	0,9
X = 0	1450 °C/5 h	84,4	89,2	0,3
X = 0	1470 °C/5 h	82,0	89,4	0,6
X = 0,55	1400 °C/5 h	68,6	*	*
X = 0,55	1450 °C/0,5 h	84,0	91,8	0,5
X = 0,55	1450 °C/1 h	82,8	91,9	0,5
X = 0,55	1450 °C/3 h	87,6	93,3	0,1
X = 0,55	1450 °C/5 h	86,9	94,0	0,2
X = 0,55	1470 °C/5 h	86,2	93,9	0,3

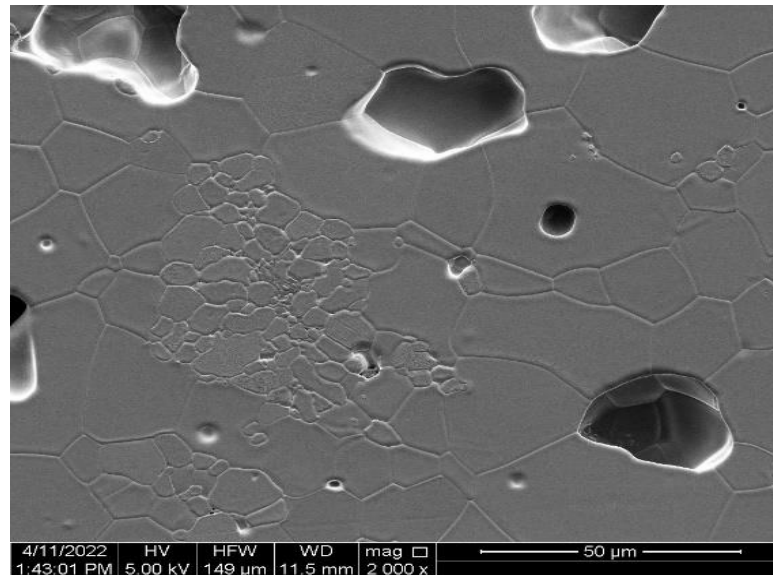
*Não foram medidas as densidades hidrostáticas, e conseqüentemente as porosidades, das pastilhas que apresentaram densidade geométrica relativa abaixo de 80% devido ao risco de desintegração das mesmas.

Fonte: Autor da dissertação

Nas temperaturas de 1450 e 1470 °C as densidades ficaram próximas às obtidas por método químico. Resultado similar foi obtido para ambas as composições. Novamente observa-se que o aumento no teor de lantânio favorece a densificação. Este resultado é mais evidente para as pastilhas preparadas pela reação em estado sólido. A porosidade aberta das amostras preparadas por reação em estado sólido também ficou abaixo de 1%.

A pastilha de composição X = 0,55 sinterizada a 1450°C/3 h foi submetida à análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 35).

Figura 35 - Micrografia da pastilha de composição $X = 0,55$ preparada por reação no estado sólido e sinterizada a $1450^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.

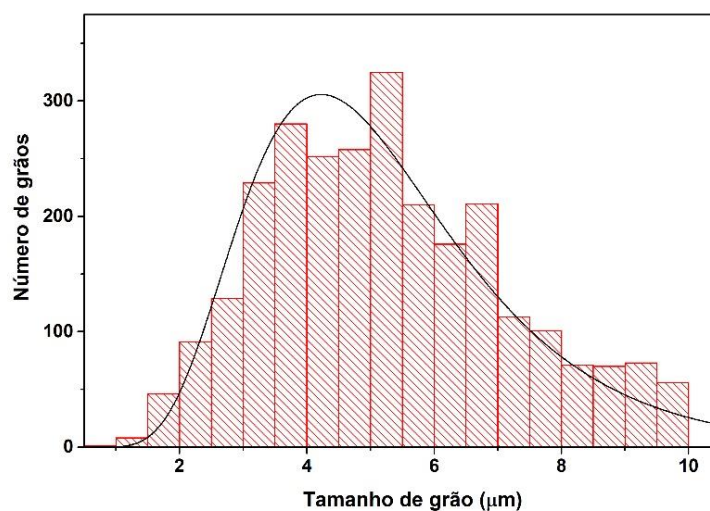


Fonte: autor da dissertação

Em algumas microrregiões são observados grãos de tamanhos bem menores ($< 10\ \mu\text{m}$) e agrupados. Isto sugere uma distribuição bimodal de tamanho de grãos, e torna a microestrutura menos homogênea que aquela obtida para materiais sintetizados por complexação de cátions (Figura 26). Os grãos são poligonais e os poros são distribuídos ao longo dos contornos de grão e no interior dos grãos.

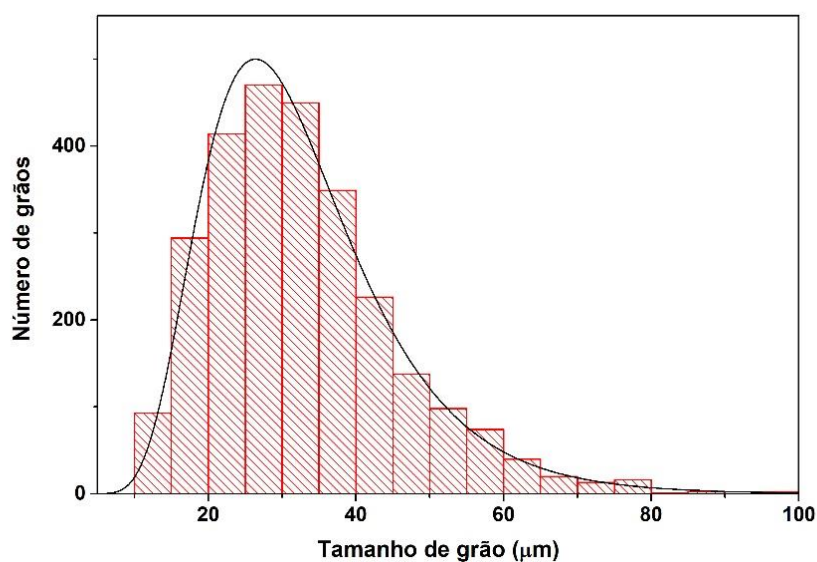
Os tamanhos médios dos grãos são aproximadamente $5,3\ \mu\text{m}$ para os grãos pequenos e $33\ \mu\text{m}$ para os grãos grandes. As distribuições de tamanhos dos grãos são apresentadas nas Figuras 36 e 37.

Figura 36 - Distribuição de tamanhos dos grãos pequenos ($< 10 \mu\text{m}$) da pastilha de composição $X = 0,55$ preparada por reação no estado sólido e sinterizada a $1450^\circ\text{C}/3 \text{ h}$.



Fonte: autor da dissertação

Figura 37 - Distribuição de tamanhos dos grãos grandes ($> 10 \mu\text{m}$) da pastilha de composição $X = 0,55$ preparada por reação no estado sólido e sinterizada a $1450^\circ\text{C}/3 \text{ h}$.

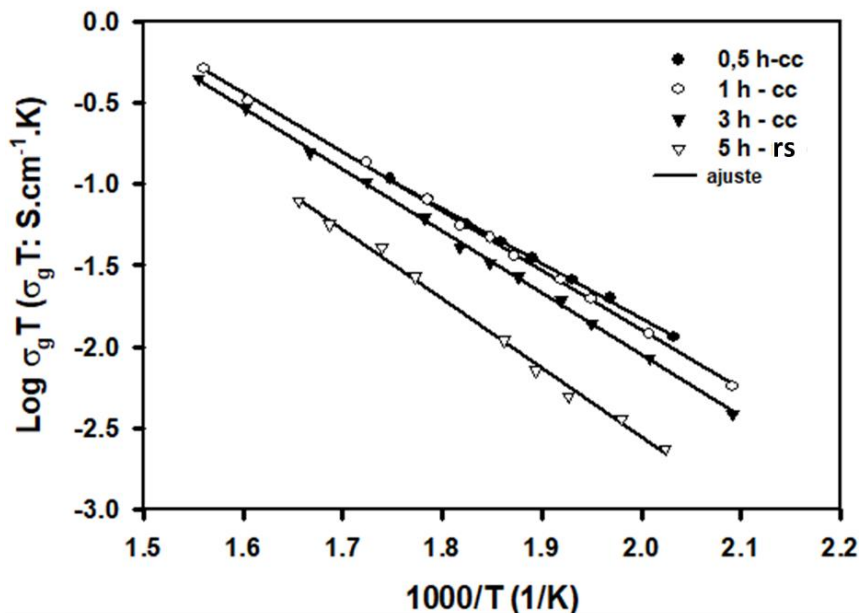


Fonte: autor da dissertação

Medida elétrica

O gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras sinterizadas a 1450 °C é mostrado na Figura 38. Esse gráfico foi obtido a partir da análise da condutividade dos grãos. Não foi possível avaliar as condutividades nos contornos de grãos e na interface eletrodo-eletrólito devido a superposição dos arcos referentes a esses fenômenos. O gráfico mostra que quanto menor o tempo de sinterização maior é o valor da condutividade. É possível observar também uma superposição nas condutividades de amostras sinterizadas por 0,5 e 1,0 h. Essa superposição está relacionada com variações nas energias de ativação dessas amostras.

Figura 38 - Gráfico de Arrhenius das amostras preparadas por complexação de cátions (cc) e sinterizadas a 1450 °C por 0,5 h, 1,0 h e 3,0 h e amostra preparada por reação no estado sólido (rs) e sinterizada a 1450 °C por 5 h.



Fonte: Autor da dissertação

A energia de ativação das amostras é mostrada na Tabela 10, na qual verifica-se a tendência de aumento da energia de ativação conforme aumenta-se o tempo de sinterização. Esse fenômeno pode estar relacionado com a perda de Ga

na forma de Ga_2O (volátil), porém para melhor compreensão são necessários estudos sobre a difusão do lantânio na matriz do LSG.

Tabela 10 - Energia de ativação das amostras preparadas por complexação de cátions (CC) e por reação no estado sólido (RS), sinterizadas a 1450 °C por diversos tempos de patamar.

Método de síntese	Tempo de sinterização (h)	Energia de ativação (eV) ($\pm 0,05$ eV)
CC	0,5	0,67
CC	1	0,72
CC	3	0,75
RS	5	0,84

Fonte: Autor da dissertação

Roteiro otimizado

De acordo com o que foi mostrado nesse trabalho, pode-se considerar o roteiro a seguir para síntese do LSG por complexação de cátions:

- Preparar as soluções aquosas dos metais de interesse.
- Misturar as soluções estequiometricamente em béquer, sob agitação magnética a aproximadamente 65 °C.
- Adicionar o ácido cítrico em pó na razão de 3:1 (mol de ácido cítrico: mol de metais).
- Manter a temperatura de 65 °C até completa evaporação da solução líquida e formação de resina.
- Pré-calcinar a 250 °C/1 h.
- Desaglomerar em almofariz.
- Calcinar a 800 °C/1 h.
- Desaglomerar em almofariz.
- Compactar e sinterizar a 1450 °C por tempo de patamar de no máximo 1 h.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados no capítulo anterior, as principais conclusões deste trabalho são:

- ❖ A decomposição térmica dos citratos individuais de lantânio, estrôncio e gálio ocorre em diversas etapas originando produtos de decomposição como carbonatos e oxicarbonatos;
- ❖ A decomposição térmica do citrato misto ocorre de acordo com a decomposição dos citratos individuais;
- ❖ Após calcinação a 800 °C do citrato misto, obtém-se o $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ como fase majoritária. Entretanto, para sua completa formação é necessário o emprego de temperaturas mais elevadas (≥ 1000 °C);
- ❖ Mesmo após calcinação, o LSG interage com a atmosfera ambiente e forma subprodutos, como detectado por FTIR;
- ❖ Os pós de LSG sintetizados por complexação de cátions apresentaram partículas com dimensões inferiores a 100 nm, cristalinas e com distância interplanar características;
- ❖ O LSG preparado pela rota química apresenta densificação máxima em 1450 °C por tempos relativamente pequenos (0,5 a 1 h);
- ❖ A microestrutura do LSG preparado por rota química é homogênea;
- ❖ Os estudos de calcinação e sinterização permitiram obter um roteiro otimizado para a obtenção do LSG por esta rota química;
- ❖ A obtenção da fase majoritária do LSG preparado por reação em estado sólido requer temperatura de calcinação (1250 °C) muito superior comparada com aquela da rota química (800 °C).
- ❖ Os valores de densidade mais elevados para as amostras de LSG preparados por mistura de óxidos foram obtidos para 1450 °C/5 h;
- ❖ A microestrutura do LSG obtido por reação em estado sólido é heterogênea apresentando uma distribuição bimodal de tamanhos de grãos;
- ❖ Comparando os métodos de síntese, o LSG preparado por complexação de cátions apresenta maior homogeneidade estrutural e microestrutural, além de leve incremento na densificação quando sinterizado nas mesmas condições, além de apresentar mais elevada condutividade elétrica. Dessa

forma, o método de complexação de cátions demonstrou ser viável para a obtenção do LSG e que permite obtê-lo em condições mais brandas que o método convencional de síntese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. **Cerâmica**, v. 54, p. 129-144, 2008.
2. GOOL, W. Van. **Fast ion transport in solids**. North-Holland, Amsterdam, 1973.
3. GOOL, W. V.; HAGENMULLER, P. **Solid electrolytes**: General principles, characterization, materials, application. Academic, New York, 1978.
4. SUBBARAO, E. C. **Solid electrolytes and their applications**. Plenum, New York, 1980.
5. ISLAM, M. S. Theme issue: New energy materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 3069-3070, 2007.
6. STAMBOULI, B; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, p. 433-455, 2002.
7. ETSSELL, T. H.; FLENGAS, S. N. Electrical properties of solid oxide electrolytes, **Chemistry Reviews**, v. 70, p. 339–376, 1970.
8. RALPH, J. M.; SCHOELER, A. C.; KRUMPELT, M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1161-1172, 2001.
9. ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P; MALDENER, T.; ALDINGER, F. Study of the solid state reactions between (La,Sr)(Ga,Mg)O₃ and (La,Sr)MnO₃, (La,Ca)CrO₃, and Ni. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 33, p. 348-354, 2002.
10. YAHIRO, H.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, v. 36, p. 71-75, 1989.
11. DOSHI, R.; RICHARDS, V. L; CARTER, J. D.; WANG, X.; KRUMPELT, M. Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500 °C. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, p. 1273-1278, 1999.
12. GIDDEY, S; BADWAL, S. P. S.; KULKARNI, A.; MUNNINGS, C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 360–399, 2012.
13. BOLDRIN, P.; BRANDON, N. P. Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications. **Nature Catalysis**, v. 2, p. 571–577, 2019.

14. ARIKAWA, H.; NISHIGUCHI, H.; ISHIHARA, T.; TAKITA, Y. Oxide ion conductivity in Sr-doped $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ apatite oxide. ***Solid State Ionics***, v. 136-137, p. 31–37, 2000.
15. ESAKA, T.; MINA-AI, T.; IWAHARA, H. Oxide ion conduction in the solid solution based on the scheelite-type oxide PbWO_4 . ***Solid State Ionics***, v. 52, p. 319–325, 1992.
16. LACERDA, M.; IRVINE, J. T. S.; GLASSER, F. P.; WEST, A. R. High oxide ion conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. ***Nature***, v. 332, p. 525-526, 1988.
17. ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F.; KUNSTLER, K.; TOMANDL, G. Preparation and electrical conductivity of impurity phases in $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_3$ solid electrolytes. ***Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft***, v. 80, p. 35-40, 2003.
18. THOMAS, C. I.; KUANG, X.; DENG, Z.; NIU, H.; CLARIDGE, J. B.; ROSSEINSKY, M. J. Phase stability of interstitial oxide ion conductivity in the $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$ melilite family. ***Chemistry of Materials***, v. 22, p. 2510-2516, 2010.
19. ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; SAUTER, L.; ALDINGER, F. $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$ melilite-type ceramics: Preparation, composition, and structure. ***Journal of the American Ceramic Society***, v. 87, p. 662-669, 2004.
20. ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; SCHLUCKWERDER, H.; ALDINGER, F.; KUNSTLER, K.; TOMANDL, G. Electrical conduction behavior of $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$ melilite-type ceramics. ***Journal of the American Ceramic Society***, v. 87, p. 1795-1798, 2004.
21. RAJ, E. S.; SKINNER, S. J.; KILNER, J. A. Electrical conductivity, oxygen diffusion and surface exchange studies on a melilite-type $\text{La}_{1.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Ga}_3\text{O}_{7+\delta}$. ***Solid State Ionics***, v. 176, p. 1097-1101, 2005.
22. ÁVILA, N. V. ***Ciência dos materiais***: Volume único. Fundação Cecierj, Rio de Janeiro, 2019.
23. BURR, P. A.; RUSHTON, M. J. D.; CHRONEOS, A.; GRIMES, R. W. Fundamental point defect properties in ceramics. ***Comprehensive Nuclear Materials***, 2nd ed., v. 1, p. 50-73, 2020.

24. SADIGH, B.; LENOSKY, T. J.; THEISS, S. K.; CATURLA, M. J.; DE LA RUBIA, T.; FOAD, M. A. Mechanism of boron diffusion in silicon: An ab initio and kinetic Monte Carlo study. *Physical Review Letters*, v. 83, n. 21, p. 4341-4344, 1999.
25. BURR, P. A.; KARDOULAKI, E.; HOLMES, R.; MIDDLEBURGH, S. C. Defect evolution in burnable absorber candidate material: Uranium diboride, UB_2 . *Journal of Nuclear Materials*, v. 513, p. 45–55, 2019.
26. BURR, P. A.; OLIVER, S. X. Formation and migration of point defects in tungsten carbide: Unveiling the sluggish bulk self-diffusivity of WC. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 1-2, p. 165–172, 2019.
27. CHRONEOS, A.; PARFITT, D.; KILNER, J. A.; GRIMES, R. W. Anisotropic oxygen diffusion in tetragonal $La_2NiO_{4+\delta}$: molecular dynamics calculations. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 2, p. 266-270, 2010.
28. JANOTTI, A.; WALLE, C. G. V. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, v. 76, p. 165202, 2007.
29. SOUZA, A. O. *Síntese, propriedades estruturais e magnéticas dos óxidos ZnO e ZrO₂ dopados com ferro*. 2016. 222p. Tese (Doutorado em Física) Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
30. SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, v. 10, p. 1527–1535, 1975.
31. SUZUKI, M.; IKEDA, H.; OPPENEER, P. First-principles theory of magnetic multipoles in condensed matter systems. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 87, p. 041008, 2018.
32. STEEL, B. C. H.; ALCOCK, C. B. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 233, p. 1359, 1965.
33. TAKAHASHI, T.; IWAHARA, H.; NAGAI, Y. High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO, CaO or La_2O_3 . *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 2, p. 97-104, 1972.
34. ROOSEN, A.; HAUSNER, H. Sintering kinetics of ZrO_2 powders. *Advances in Ceramics*, v. 12: Science and technology of zirconia II, CLAUSSEN, N.; RÜLHE, M.; HEUER, A. H. *The American Ceramic Society*, Columbus, p. 714–726, 1984.
35. GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research*, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 91–128, 2003.

36. YOKOKAWA, H.; SAKAI, N.; HORITA, T.; YAMAJI, K.; BRITO, M. E. Solid oxide electrolytes for high temperature fuel cells. *Electrochemistry*, v. 73, n. 1, p. 20-30, 2005.
37. ZACATE, M. O.; MINERVINI, L.; BRADFIELD, D. J., GRIMES, R. W.; SICKAFUS, K. E. Defect cluster formation in M_2O_3 -doped cubic ZrO_2 . *Solid State Ionics*, v. 128, n. 1-4, p. 243-254, 2000.
38. MINERVINI, L.; ZACATE, M. O.; GRIMES, R. W. Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2 . *Solid State Ionics*, v. 116, n. 3-4, p. 339-349, 1999.
39. FABER, J.; GEOFFROY, C.; ROUX, A.; SYLVESTER, A.; ABÉLARD, P. A systematic investigation of the dc electrical conductivity of rare-earth doped ceria. *Applied Physics A*, v.49, p. 225-232, 1989.
40. RALPH, J. Tese de Doutorado, Universidade de Londres, Inglaterra (1998).
41. TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Influence of the precursor purity and the precipitating agent on impedance spectroscopy of $CeO_2:Y_2O_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, n. 1-2, p. 190-193, 2004.
42. MUCCILLO, E. N. S.; ROCHA, R. A.; TADOKORO, S. K.; REY, J. F. Q.; MUCCILLO, R.; STEIL, M. C. Electrical conductivity of CeO_2 prepared from nanosized powders. *Journal of Electroceramics*, v. 13, p. 609-612, 2004.
43. ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S. Preparation of nanocrystalline gadolinia doped ceria powders by combustion synthesis process. *British Ceramic Transactions*, v. 102, n. 5, p. 216-218, 2003.
44. BHATTACHARYA, A. K.; HARTRIDGE, A.; MALLICK, K. K.; WOODHEAD, J. L. Low-temperature synthesis and characterization of ceria-based oxide ion conductors. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 5005-5007, 1996.
45. PIÑOL, S.; NAJIB, M.; BASTIDAS, D. M.; CALLEJA, A.; CAPDEVILA, X. G.; SEGARRA, M.; ESPIELL, F.; RUIZ-MORALES, J. C.; MARRERO-LÓPEZ, D.; NUÑEZ, P. Microstructure-conductivity relationship in Gd- and Sm-doped ceria-based electrolytes prepared by the acrylamide sol-gel-related method. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 8, p. 650-654, 2004.
46. HUANG, K.; FENG, M.; GOODENOUGH, J. B. Synthesis and electrical properties of dense $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 2, p. 357-362, 1998.

47. ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S. Physical and chemical properties of nanosized powders of gadolinia-doped ceria prepared by the cation complexation technique. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 15, p. 1979-1986, 2003.
48. DIKMEN, S.; SHUK, P.; GREENBLATT, M.; GOCMEZ, H. Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ solid solutions. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 5, p. 585-590, 2002.
49. MA, J.; JIANG, C.; ZHOU, X.; MENG, G.; LIU, X. Polyvinyl alcohol-induced low temperature synthesis of CeO_2 -based powders. **Journal of Power Sources**, v. 162, n. 2, p. 1082-1087, 2006.
50. HERLE, J. V.; HORITA, T.; KAWADA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M. Fabrication and sintering of fine yttria-doped ceria powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 4, p. 933-940, 1997.
51. ROJAS, T. C.; OCAÑA, M. Uniform nanoparticles of Pr(III)/ceria solid solutions prepared by homogeneous precipitation. **Scripta Materialia**, v. 46, n. 9, p. 655-660, 2002.
52. MARKMANN, J.; TSCHÖPE, A.; BIRTINGER, R. Low temperature processing of dense nanocrystalline yttrium-doped cerium oxide ceramics. **Acta Materialia**, v. 50, n. 6, p. 1433-1440, 2002.
53. LI, J. G.; WANG, Y.; IKEGAMI, T.; MORI, T.; ISHIGAKI, T. Reactive 10 mol% RE_2O_3 (RE = Gd and Sm) doped CeO_2 nanopowders: Synthesis, characterization, and low-temperature sintering into dense ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 121, n. 1-2, p. 54-59, 2005.
54. WANG, Y.; MORI, T.; LI, J. G.; IKEGAMI, T. Low-temperature synthesis of praseodymium-doped ceria nanopowders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 12, p. 3105-3107, 2002.
55. TAKAHASHI, T.; IWAHARA, H. Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell. **Energy Conversion**, v. 11, n. 33, p. 105-111, 1971.
56. CHRONEOS, A.; VOVK, R.V.; GOULATIS, I.L.; GOULATIS, L.I. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1-2, p. 190-195, 2010.

57. ISHIHARA, T.; MATSUDA, H.; TAKITA, Y. Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 116, p. 3801-3803, 1994.
58. FENG, M.; GOODENOUGH, J. B. A superior oxide-ion electrolyte. ***European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry***, v. 31, n. 8-9, p. 663-672, 1994.
59. ISHIHARA, T.; MATSUDA, H.; TAKITA, Y. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide. ***Solid State Ionics***, v. 79, p. 147-151, 1995.
60. LIU, N.; SHI, M.; WANG, C.; YUAN, Y. P.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Microstructure and ionic conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO₃. ***Journal of Materials Science***, v. 41, p. 4205-4213, 2006.
61. CHEN, T. Y.; FUNG, K. Z. Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO₃ and LaAlO₃. ***Journal of Power Sources***, v.132, n. 1-2, p. 1-10, 2004.
62. MATRASZEK, A.; SINGEISER, L.; KOBERTZ, D.; HILPERT, K.; MILLER, M.; SCHULZ, O.; MARTIN, M. Phase diagram study in the La₂O₃-Ga₂O₃-MgO-SrO system in air. ***Solid State Ionics***, v. 166, n. 3-4, p. 343-350, 2004.
63. GORELOV, V. P.; BRONIN, D. I.; SOKOLOVA, J. V.; NÄFE, H.; ALDINGER, F. The effect of doping and processing conditions on properties of La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-α}. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 21, n. 13, p. 2311-2317, 2001.
64. ISHIHARA, T.; ANDO, M.; ENOKI, M.; TAKITA, Y. Oxide ion conductivity in La(Sr)Ga(Fe,Mg)O₃ and its application for solid oxide fuel cells. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 408-412, p. 507-511, 2006.
65. POLITOVA, E. D.; STEFANOVICH, S. Y.; AVETISOV, A. K.; ALEKSANDROVSKII, V. V.; GLAVATSKIH, T. Y.; GOLUBKO, N. V.; KALEVA, G. M.; MOSUNOV, A. S.; VENS KOVSKII, N. U. Processing, structure, microstructure, and transport properties of the oxygen-conducting ceramics (La,Sr)(Ga,M)O_y (M=Mg, Fe, Ni). ***Journal of Solid State Electrochemistry***, v. 8, p. 655-660, 2004.
66. KHARTON, V. V.; VISKUP, A. P.; YAREMCHENKO, A. A.; BAKER, R. T.; GHARBAGE, B.; MATHER, G. C.; FIGUEIREDO, F. M.; NAUMOVICH, E. N.;

- MARQUES, F. M. B. Ionic conductivity of $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg},\text{M})\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ti, Cr, Fe, Co, Ni): effects of transition metal dopants. ***Solid State Ionics***, v. 132, n. 1-2, p. 119-130, 2000.
67. KIMPTON, J.; RANDLE, T. H.; DRENNAN, J.; AUCHTERLONIE, G. An investigation of the microstructure/electrical conductivity relationship in In_2O_3 -substituted LSGM. ***Materials Research Bulletin***, v. 36, n. 3-4, p. 639-649, 2001.
68. STEVENSON, J. W.; ARMSTRONG, T. R.; MCCREADY, D. E.; PEDERSON, L. R.; WEBER, W. J. Processing and electrical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate. ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 144, n. 10, p. 3613-3620, 1997.
69. KINGSLEY, J. J.; PATIL, K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. ***Materials Letters***, v. 6, n. 11-12, p. 427-432, 1998.
70. TAS, A. C. Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 20, n. 14-15, p. 2389-2394, 2000.
71. MAJEWSKI, P.; ROZUMEK, M.; TAS, C. A.; ALDINGER, F. Processing of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_3$ solid electrolyte. ***Journal of Electroceramics***, v. 8, p. 65-73, 2002.
72. DJURADO, E.; LABEAU, M. Second phases in doped lanthanum gallate perovskites. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 18, n. 10, p. 1397-1404, 1998.
73. RAMBABU, B.; GHOSH, S.; ZHAO, W.; JENA, H. Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's. ***Journal of Power Sources***, v. 159, n. 1, p. 21-28, 2006.
74. ONCEL, C.; OZKAYA, B.; GULGUN, M. A. X-ray single phase LSGM at 1350 °C. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 27, n. 2-3, p. 599-604, 2007.
75. LIU, N.; SHI, M.; YUAN, Y. P.; CHAO, S.; FENG, J. P.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. Thermal shock and thermal fatigue study of Sr- and Mg-doped lanthanum gallate. ***International Journal of Fatigue***, v. 28, n. 3, p. 237-242, 2006.

76. YI, J. Y.; CHOI, G. M. The effect of reduction atmosphere on the LaGaO₃-based solid oxide fuel cell. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 12, p. 2655-2659, 2005.
77. KUANG, X. J.; GREEN, M.A.; NIU, H. J.; ZAJDEL, P.; DICKINSON, C.; CLARIDGE, J. B.; JANTSKY, L.; ROSSEINSKY, M. J. Interstitial oxide ion conductivity in the layered tetrahedral network melilite structure. *Nature Materials*, v. 7, p. 498–504, 2008.
78. TEALDI, C.; MUSTARELLI, P.; ISLAM, M. S. Layered LaSrGa₃O₇-based oxide-ion conductors: Cooperative transport mechanisms and flexible structures. *Advanced Functional Materials*, v. 20, n. 22, p. 3874-3880, 2010.
79. LIU, B.; DING, D.; LIU, Z.; CHEN, F.; XIA, C. Synthesis and electrical conductivity of various melilite-type electrolytes Ln_{1+x}Sr_{1-x}Ga₃O_{7+x/2}. *Solid State Ionics*, v. 191, n. 1, p. 68-72, 2011.
80. WEI, F.; BAIKIE, T.; AN, T.; SCHREYER, M.; KLOC, C.; WHITE, T. J. Five-dimensional incommensurate structure of the melilite electrolyte [CaNd]₂[Ga]₂[Ga₂O₇]₂. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, p. 15200-15211, 2011.
81. WEI, F.; BAIKIE, T.; AN, T.; KLOC, C.; WEI, J.; WHITE, T. Crystal chemistry of melilite [CaLa]₂[Ga]₂[Ga₂O₇]₂: a five dimensional solid electrolyte. *Inorganic Chemistry*, v. 51, p. 5941-5949, 2012.
82. LI, M. R.; KUANG, X.; CHONG, S. Y.; XU, Z.; THOMAS, C.I.; NIU, H.; CLARIDGE, J. B.; ROSSEINSKY, M. J. Interstitial oxide ion order and conductivity in La_{1.64}Ca_{0.36}Ga₃O_{7.32} melilite. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, p. 2362-2366, 2010.
83. FERRARA, C.; TEALDI, C.; MUSTARELLI, P.; HOELZEL, M.; PELL, A. J.; PINTACUDA, G. Melilite LaSrGa_{3-x}Al_xO₇ series: A combined solid-state NMR and neutron diffraction study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118 (27), p. 15036-15043, 2014.
84. ZHOU, L.; XU, J.; ALLIX, M.; KUANG, X. Development of melilite-type oxide ion conductors. *The Chemical Record*, v. 20, n. 10, p. 1117–1128, 2020.
85. BOYER, M.; YANG, X. Y.; CARRIÓN, A. J. F.; WANG, Q. C.; VÉRON, E.; GENEVOIS, C.; HENNET, L.; MATZEN, G.; SUARD, E.; THIAUDIÈRE, D.; CASTRO, C.; PELLOQUIN, D.; KONG, L. B.; KUANG, X.; ALLIX, M. First

- transparent oxide ion conducting ceramics synthesized by full crystallization from glass. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, p. 5276–5289, 2018.
86. PARK, H. J.; KIM, T.-G.; KWAK, C.; JUNG, D. W.; LEE, S.; LEE, K. H. $\text{Sr}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Ge}_2\text{O}_{7+0.5x}$: Melilite-type oxygen ionic conductor associated with fivefold coordinated germanium and gallium. *Journal of Power Sources*, v. 275, p. 884-887, 2015.
87. LEÓN-REINA, L.; LOSILLA, E. R.; MARTÍNEZ-LARA, M.; MARTÍN-SEDEÑO, M. C.; BRUQUE, S.; NÚÑEZ, P.; SHEPTYAKOV, D. V.; ARANDA, M. A. G. High oxide ion conductivity in Al-doped germanium oxyapatite. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 596-600, 2005.
88. WEI, F.; GASPARYAN, H.; KEENAN, P. J.; GUTMANN, M.; FANG, Y.; BAIKIE, T.; CLARIDGE, J. B.; SLATER, P. R.; KLOC, C. L.; WHITE, T. J. Anisotropic oxide ion conduction in melilite intermediate temperature electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 3091–3096, 2015.
89. XU, J.; WANG, J.; TANG, X.; KUANG, X.; ROSSEINSKY, M. J. $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+0.5x}$ oxide ion conductor: Cationic size effect on the interstitial oxide ion conductivity in gallate melilites. *Inorganic Chemistry*, v. 56, p. 6897–6905, 2017.
90. DIAZ-LOPEZ, M.; SHIN, J. F.; LI, M.; DYER, M. S.; PITCHER, M. J.; CLARIDGE, J. B.; BLANC, F.; ROSSEINSKY, M. J. Interstitial oxide ion conductivity in the langasite structure: Carrier trapping by formation of $(\text{Ga,Ge})_2\text{O}_8$ units in $\text{La}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Ge}_{1+x}\text{O}_{14+x/2}$ ($0 < x \leq 1.5$). *Chemistry of Materials*, v. 31, n. 15 p. 5742–5758, 2019.
91. XU, J.; WANG, J.; RAKHMATULLIN, A.; ORY, S.; FERNÁNDEZ-CARRIÓN, A. J.; YI, H.; KUANG, X.; ALLIX, M. Interstitial oxide ion migration mechanism in aluminate melilite $\text{La}_{1+x}\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_3\text{O}_{7+0.5x}$ ceramics synthesized by glass crystallization. *American Ceramic Society Applied Energy Materials*, v. 2, n. 4, p. 2878–2888, 2019.
92. BOYER, M.; CARRION, A. J. F.; ORY, S.; BECERRO, A. I.; VILLETTE, S.; ELISEEVA, S. V.; PETOUD, S.; ABALLEA, P.; MATZEN, G.; ALLIX, M. Transparent polycrystalline $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ melilite ceramics: Potential phosphors for tuneable solid state lighting. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 15, p. 3238–3247, 2016.

93. FAN, J.; SAROU-KANIAN, V.; YANG, X.; DIAZ-LOPEZ, M.; FAYON, F.; KUANG, X.; PITCHER, M. J.; ALLIX, M. $\text{La}_2\text{Ga}_3\text{O}_{7.5}$: A metastable ternary melilite with a super-excess of interstitial oxide ions synthesized by direct crystallization of the melt. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 20, p. 9016-9025, 2020.
94. ZHANG, Y.; YIN, X.; YU, H.; CONG, H.; ZHANG, H.; WANG, J.; BOUGHTON, R. I. Growth and piezoelectric properties of melilite ABC_3O_7 crystals. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 2, p. 622–628, 2012.
95. KARBOWIAK, M.; GNUTEK, P.; RUDOWICZ, C.; RYBA-ROMANOWSKI, W. Crystal-field analysis for RE^{3+} ions in laser materials: II. Absorption spectra and energy levels calculations for Nd^{3+} ions doped into $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ and $\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$ crystals and Tm^{3+} ions in $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$. **Chemical Physics**, v. 387, n. 1-3, p. 69-78, 2011.
96. XIA, H.; FENG, J.; WANG, Y.; LI, J.; JIA, Z.; TU, C. Evaluation of spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$: $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ crystal for use in mid-infrared lasers. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 13988, 2015.
97. KAMINSKII, A. A.; YU, H. H.; WANG, J. Y.; ZHANG, Y. Y.; ZHANG, H. J.; LUX, O.; RHEE, H.; EICHLER, H. J.; HANUZA, J.; YONEDA, H.; SHIRAKAWA, A. Tetragonal $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7$ and $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ - Novel SRS active crystals. **Laser Physics**, v. 24, n. 8, p. 085803, 2014.
98. ZHANG, X.; ZHANG, J.; LIANG, L.; SU, Q. Luminescence of $\text{SrGdGa}_3\text{O}_7:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu, Tb) phosphors and energy transfer from Gd^{3+} to RE^{3+} . **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 2, p. 281-288, 2005.
99. SKAKLE, J. M. S.; HERD, R. Crystal chemistry of $(\text{RE}, \text{A})_2\text{M}_3\text{O}_7$ compounds (RE = Y, lanthanide; A = Ba, Sr, Ca; M = Al, Ga). **Powder Diffraction**, v. 14, n. 3, p. 195–202, 1999.
100. ALLIX, M.; ALAHRACHE, S.; FAYON, F.; SUCHOMEL, M.; PORCHER, F.; CARDINAL, T.; MATZEN, G. Highly transparent BaAl_4O_7 polycrystalline ceramic obtained by full crystallization from glass. **Advanced Materials**, v. 24, n. 41, p. 5570-5575, 2012.
101. AL SAGHIR, K.; CHENU, S.; VERON, E.; FAYON, F.; SUCHOMEL, M.; GENEVOIS, C.; PORCHER, F.; MATZEN, G.; MASSIOT, D.; ALLIX, M.

- Transparency through structural disorder: A new concept for innovative transparent ceramics. *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 2, p. 508–514, 2015.
102. BERTRAND, A.; CARREAUD, J.; CHENU, S.; ALLIX, M.; VÉRON, E.; DUCLÈRE, J.-R.; LAUNAY, Y.; HAYAKAWA, T.; GENEVOIS, C.; BRISSET, F.; CÉLARIÉ, F.; THOMAS, P.; DELAIZIR, G. Scalable and formable tellurite- based transparent ceramics for near infrared applications. *Advanced Optical Materials*, v. 4, n. 10, p. 1482–1486, 2016.
103. IRIFUNE, T.; KAWAKAMI, K.; ARIMOTO, T.; OHFUJI, H.; KUNIMOTO, T.; SHINMEI, T. Pressure-induced nano-crystallization of silicate garnets from glass. *Nature Communications*, v. 7, n. 1, p. 13753, 2016.
104. MA, X.; LI, X.; LI, J.; GENEVOIS, C.; MA, B.; ETIENNE, A.; WAN, C.; VÉRON, E.; PENG, Z.; ALLIX, M. Pressureless glass crystallization of Transparent Yttrium Aluminum Garnet-Based Nanoceramics. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, p. 1175, 2018.
105. ALAHRACHÉ, S.; AL SAGHIR, K.; CHENU, S.; VÉRON, E.; MENESES, D. S.; BECERRO, A. I.; OCAÑA, M.; MORETTI, F.; PATTON, G.; DUJARDIN, C.; CUSSÓ, F.; GUIN, J.-P.; NIVARD, M.; SANGLEBOEUF, J.-C.; MATZEN, G.; ALLIX, M. Perfectly transparent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ polycrystalline ceramic elaborated from glass crystallization. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 20, p. 4017-4024, 2013.
106. GENEVOIS, C.; BAZZAOU, H.; BOYER, M.; ORY, S.; LEDEMI, Y.; MESSADDEQ, Y.; PITCHER, M. J.; ALLIX, M.. Emergence of A-site cation order in the small rare-earth melilites $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (RE = Dy–Lu, Y). *Inorganic Chemistry*, v. 60, n. 16, p. 12339-12354, 2021.
107. CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE. Salaheddine Alahrache; Mathieu Allix; Guy Matzen; Francis Millot; Marina Licheron; Thierry Cardinal; Alain Garcia; Kholoud Al Saghir. **Verres, Vitrocéramiques et Céramiques d'aluminates Transparents**. WO2013/079707 A1, 2013.
108. WISNIEWSKI, W.; FERNÁNDEZ-CARRIÓN, A. J.; SCHÖPPE, P.; RÜSSEL, C.; ALLIX, M. Oriented nucleation and crystal growth in $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tectosilicate glasses. *CrystEngComm*, v. 20, n. 25, p. 3455–3466, 2018.
109. FERNANDEZ-CARRION, A. J.; AL SAGHIR, K.; VERON, E.; BECERRO, A. I.; PORCHER, F.; WISNIEWSKI, W.; MATZEN, G.; FAYON, F.; ALLIX, M. Local

- disorder and tunable luminescence in $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) transparent ceramics. *Inorganic Chemistry*, v. 56, n. 23, p. 14446–14458, 2017.
110. ROUSSE, G.; BAPTISTE, B.; LELONG, G. Crystal structures of $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ and $\text{Li}_3\text{B}_{11}\text{O}_{18}$ and application of the dimensional reduction formalism to lithium borates. *Inorganic Chemistry*, v. 53, n. 12, p. 6034-6041, 2014.
111. LIU, B.; GUO, W.; CHEN, F.; XIA, C.; Ga site doping and concentration variation effects on the conductivities of melilite-type lanthanum strontium gallate electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 961-966, 2012.
112. HUANG, K.; TICHY, R. S.; GOODENOUGH, J. B. Superior perovskite oxide-ion conductor, strontium-and magnesium-doped LaGaO_3 : I, phase relationships and electrical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, p. 2565–2575, 1998.
113. STEINS, M.; SCHMITZ, W.; UECKER, R.; DOERSCHEL, J. Crystal structure of strontium lanthanum trigallium heptoxide, $(\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ga}_3\text{O}_7$. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, v. 212, p. 76-, 1997.
114. BARB, D.; CONSTANTINESCU, S.; TARINA, D.; LYUBUTIN, I.S.; MILL, B.V.; TERZIEV, V.G.; DMITRIEVA, T. D.; BUTASHIN, A. V. Magnetic hyperfine fields in ferrigehlenites. *Hyperfine Interactions*, v. 50, p. 645-650, 1989.
115. SCOTT, M. A.; RUSSELL, D. L.; HENDERSON, B.; HAN, T. P. J.; GALLAGHER, H. G. Crystal growth and optical characterization of novel $3d^2$ ion laser hosts. *Journal of Crystal Growth*, v. 183, p. 366-376, 1998.
116. BARBIER, J.; PENIN, N.; CRANSWICK, L. M.; Melilite-type borates $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ and $\text{CaBiGaB}_2\text{O}_7$. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 3130-3136, 2005.
117. ZHOU, L.; GENG, S.; FANG, X.; XU, J. Synthesis, phases, structures, and electrical properties of melilite-type $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{S}_6\text{O}_{1+0.5x}$ materials. *Ionics*, v. 26, 273-279, 2020.
118. SCHUETT, J.; SCHULTZE, T. K.; GRIESHAMMER, S. Oxygen ion migration and conductivity in $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ melilites from first principles. *Chemistry of Materials*, v. 32, n. 11, p. 4442-4450, 2020.

119. XU, J.; LI, Y.; ZHOU, L.; TANG, X.; KUANG, X.; Chemical bonding effect on the incorporation and conduction of interstitial oxide ions in gallate melilites, ***Advanced Theory and Simulations***, v. 2, n. 9, p. 1-8, 2019.
120. THERENTIEV, A. V.; PROKOSHIN, P. V.; YUMASHEV, K. V.; MIKHAILOV, V.P.; RYBA-ROMANOWSKI, W.; GOLAB, S.; PISARSKI, W. Passive mode locking of a Nd³⁺:SrLaGa₃O₇ laser. ***Applied Physics Letters***, v. 67, n. 17, p. 2442-2444, 1995.
121. SHEN, C.; ZHANG, S.; WANG, D.; XU, T.; YU, H.; CAO, W.; WANG, J.; ZHANG, H. Growth and property characterization of CaNdGa₃O₇ and SrNdGa₃O₇ melilite single crystals. ***CrystEngComm***, v. 17, p. 1791-1799, 2015.
122. SHEN, C.; ZHANG, H.; CONG, H.; YU, H.; WANG, J.; ZHANG, S. Investigations on the thermal and piezoelectric properties of fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ single crystals. ***Journal of Applied Physics***, v. 116, p. 044106, 2014.
123. YU, F.; ZHAO, X.; PAN, L.; LI, F.; YUAN, D.; ZHANG, S. Investigation of zero temperature compensated cuts in langasite-type piezocrystals for high temperature applications. ***Journal of Physics D: Applied Physics***, v. 43, p. 165402, 2010.
124. SHEN, C.; ZHANG, Y.; YU, H.; ZHANG, S.; CAO, W.; WANG, J.; ZHANG, H. Dielectric, elastic and piezoelectric properties of SrLaGa₃O₇ and BaLaGa₃O₇ crystals with Melilite structure. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 647, p. 1069-1074, 2015.
125. EVANS, A. M.; GIRI, A.; SANGWAN, V. K.; XUN, S.; BARTNOF, M.; TORRES-CASTANEDO, C. G.; BALCH, H. B.; RAHN, M. S.; BRADSHAW, N. P.; VITAKU, E.; BURKE, D. W.; LI, H.; BEDZYK, M. J.; WANG, F.; BRÉDAS, J.; MALEN, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H.; HERSAM, M. C.; DICHTTEL, W. R.; HOPKINS, P. E. Thermally conductive ultra-low-k dielectric layers based on two-dimensional covalent organic frameworks. ***Nature Materials***, v. 20, p. 1142–1148, 2021.
126. NELO, M.; VAHERA, T.; SIPONKOSKI, T.; JUUTI, J.; JANTUNEN, H. Ultra-low permittivity ULTCC composite materials. ***Applied Physics Letters***, v. 118, n. 14, p. 142901, 2021.
127. GUO, H.; ZHOU, D.; DU, C.; WANG, P.; LIU, W.; PANG, L.; WANG, Q.; SU, J.; SINGH, C.; TRUKHANOV, S. Temperature stable Li₂Ti_{0.75}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}O₃-

- based microwave dielectric ceramics with low sintering temperature and ultra-low dielectric loss for dielectric resonator antenna applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, p. 4690-4700, 2020.
128. ZHOU, D.; GUO, H.; FU, M.; YAO, X.; LIN, H.; LIU, W.; PANG, L.; SINGH, C.; TRUKHANOV, S.; TRUKHANOV, A.; REANEY, I. M. Anomalous dielectric behaviour during the monoclinic to tetragonal phase transition in $\text{La}(\text{Nb}_{0.9}\text{V}_{0.1})\text{O}_4$, **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 8, p. 156–163, 2021.
129. ZOU, Z.; LOU, Y.; SONG, X.; JIANG, H.; DU, K.; YIN, C.; LU, W.; WANG, X.; WANG, X.; FU, M.; LEI, W. Near-zero thermal expansion $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -based microwave dielectric ceramics for 3D printed dielectric resonator antenna with integrative lens. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 15, p. 2100584, 2021.
130. SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**, Elsevier, Amsterdam, Boston, 2008.
131. MA, J.; CHEN, J.; XIANG, H.; LI, J.; TANG, Y.; FANG, L.; Modulation of microwave dielectric properties in melilite-structured $\text{SrREGa}_3\text{O}_7$ (RE = La, Pr) ceramics. **Ceramics International**, v. 48, n. 5, p. 6218-6224, 2022.
132. XIANG, H.; LIANG, F.; FANG, W.; YING, T.; LI, C. A novel low-firing microwave dielectric ceramic $\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$ with cubic spinel structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 625–629, 2017.
133. SASIKALA, T. S.; SEBASTIAN, M. T. Mechanical, thermal and microwave dielectric properties of Mg_2SiO_4 filled Polytetrafluoroethylene composites. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7551–7563, 2016.
134. LI, Y.; YI, H.; XU, J.; KUANG, X. High oxide ion conductivity in the Bi^{3+} doped melilite $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 740, p. 143-147, 2018.
135. ISHIHARA, T.; TABUCHI, J.; ISHIKAWA, S.; YAN, J.; ENOKI, M.; MATSUMOTO, H. Recent progress in LaGaO_3 based solid electrolyte for intermediate temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 1949-1953, 2006.
136. XU, J.; LI, X.; LU, F.; FU, H.; BROWN, C. M.; KUANG, X. Oxygen interstitials and vacancies in $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ -based melilites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 230, p. 309-317, 2015.

137. MANCINI, A.; FELICE, V.; SORA, I. N.; MALAVASI, L.; TEALDI, C. Chemical compatibility study of melilite-type gallate solid electrolyte with different cathode materials. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 213, p. 287-292, 2014.
138. COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE et INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANT ET LUBRIFIANTS. Bernard Delmon ; Christian Marcilly ; André Sugier ; Philippe Courty. **Procédé de préparation d'oxydes homogènes de plusieurs éléments sous forme divisée et produits obtenus.** FR 1.604.707, 02/07/1968.
139. TAGUCHI, H.; MATSU-RA, S.; NAGAO, M. A solid oxide fuel cell based on Sr and Mg-doped LaGaO₃ electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 129, p. 60-65, 1997.
140. COURTY, P.; AJOT, H.; MARCILLY, C. Oxydes mixtes on en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes. *Powder Technology*, v. 7, p. 21-38, 1973.
141. BAYTHOUN, M. S. G.; SALE, F. R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. *Journal of Materials Science*, v. 17, p. 2757-2769, 1982.
142. MICHEL, D.; FAULDOT, E.; GAFFET, E.; MAZEROLLES, L. Stabilized zirconia prepared by mechanical alloying. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 11, p. 2884-2888, 1993.
143. FARNE, G.; RICCIARDIELLO, F. G.; PODDA, L. K.; MINICHELLI, D., Innovative milling of ceramic powders: influence on sintering zirconia alloys. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 347-353, 1999.
144. SEGAL, D. L. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials.** Cambridge University, Cambridge, 1989.
145. MARCILLY, C.; COURTY, P.; DELMON, B. Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous organic precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 53, n. 1, p. 56-57, 1970.
146. REIS, S. L. **Efeito dos métodos de síntese e sinterização na densificação, estrutura, microestrutura e condutividade elétrica do galato de lantânio.** 2014. 131 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

147. MACKENZIE, R. C. **Differential Thermal Analysis - Vol. 1: Fundamental aspects**. Academic, New York, 1970.
148. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, p. 17-24, 1980.
149. DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**: Material de apoio. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2012.
150. ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.
151. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, 2nd ed. Addison-Wesley, Massachusetts, 1978.
152. KESTENBACH, H.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica**: Transmissão e varredura. Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1989.
153. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.
154. BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4 ed. Pearson/ Prentice Hall, São Paulo, 2006.
155. SKOOG, D.; WEST, D. M.; CROUCH, S. R.; HOLLER, J. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. Thomson-Paraninfo, Madrid, 2005.
156. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Bookman, Porto Alegre, 2009.
157. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; de Alencastro, R. B. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2007.
158. THOMPSON, M. **CHNS Elemental Analyzers**. AMC Technical Briefs - The Royal Society of Chemistry, 2008.
159. MA, T. S.; GUTTERSON, M. Organic elemental analysis. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 5, p. 437-451, 1974.
160. VANHOYLAND, G.; PAEGNAER, J.; D'HAEN, J.; MULLENS, S.; MULLENS, J. Characterization and structural study of lanthanum citrate trihydrate

- [La(C₆H₅O₇)(H₂O)₂]H₂O. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 166-171, 2005.
161. SILVA, M. F. P. da; MATOS, J. R.; ISOLANI, P. C.; Synthesis, characterization and thermal analysis of 1:1 and 2:3 lanthanide (III) citrates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 94, p. 305-311, 2008.
162. DEVI, P. S.; RAO, M. S. Study of the thermal decomposition of lanthanum and chromium citrate hydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 22, p. 187-195, 1992.
163. BAGGIO, R.; PEREC, M. Isolation and characterization of a polymeric lanthanum citrate. *Inorganic Chemistry*, v. 43, p. 6965-6968, 2004.
164. GAJBHIYE, N. S.; VIJAYALAKSHMI, A. Thermal decomposition of strontium iron citrate. *Journal of Thermal Analysis*, v. 5, p. 517-527, 1998.
165. FRUTH, V.; ANDRONESCU, C.; HORNOIU, C.; TENEA, E.; RUSU, A.; SCURTU, R. Processing of (La,Sr)(Ga,Mg)O₃ solid electrolyte using an enhanced solid state technique. *Romanian Journal of Materials*, v. 41, p. 56-63, 2011.
166. LEE, S.-D.; AKAIWA, K; FUJITA, S. Thermal stability of single crystalline alpha gallium oxide films on sapphire substrates. *Physica Status Solidi (c)*, v. 10, n. 11, p. 1592-1595, 2013.
167. LI, T. W; YANG, S. Q.; LI, S. Preparation and characterisation of perovskite La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815} electrolyte using a poly(vinyl alcohol). *Journal of Advanced Ceramics*, p. 167–175, 2016.
168. TAS, A. C.; MAJEWSKI, P. J.; ALDINGER, F. Preparation of strontium- and zinc-doped LaGaO₃ powders via precipitation in the presence of urea and/or enzyme urease. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 85, p. 1414-1420, 2002.
169. CHAUBEY, N.; WANI, B. N.; BHARADWAJ, S. R.; Influence of synthesis route on physicochemical properties of nanostructured electrolyte material La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d} for IT-SOFCs. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 155-164, 2013.
170. MOURA, J. S.; SOUZA, M. O. G.; RANGEL, M. C. Efeito da adição de magnésio nas propriedades texturais de catalisadores à base de níquel e óxido de Lantânio. *Revista Matéria*, v. 12, p. 29-28, 2007.

171. DIAS, M. C. F. **Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da céria-gadolínia com adições de SrO, TiO₂ e SrTiO₃**. 2013. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
172. BESAHEL, S. N.; DIEFALLAH, E. -H. M. Kinetic analysis of thermal decomposition reactions. VII. Effect of radiation and doping on the thermal decomposition of BaCO₃-TiO₂ and SrCO₃-TiO₂ crystalline mixtures. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 70, n. 3, p. 888-893, 1992.
173. FÜGLEIN, E; WALTER, D. Thermal analysis of lanthanum hydroxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 1, p. 199-202, 2012.
174. NEUMANN A.; WALTER D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. **Thermochimica Acta**. v. 445, n. 2, p. 200-204, 2006.
175. BERNAL S.; DÍAZ J. A.; GARCÍA R.; RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J. Study of some aspects of the reactivity of La₂O₃ with CO₂ and H₂O. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 537-541, 1985.

ANEXO A

Notação de Kröger-Vink

A notação de Kröger-Vink permite representar as espécies presentes num processo de condução iônica, facilitando assim o entendimento desse fenômeno. A Figura A1 representa de maneira simplificada a notação.

Figura A1 - Representação simplificada da Notação Kröger-Vink. M: espécie envolvida; i: posição na rede; •: carga na rede



Fonte: [A1]

O tipo ou símbolo principal denota a espécie química envolvida usando o símbolo do elemento químico ou M para cátion e X para ânion. No caso de denotar uma vacância usa-se a letra V [A1-A2].

A posição na rede é indicada por símbolos subscritos, sendo M para cátions, X para ânions e i para posições intersticiais [A1-A2].

A carga na rede é indicada por símbolos sobrescritos e denota a carga elétrica efetiva do defeito, que é a diferença entre a carga real da espécie de defeito e a espécie que teria ocupado o mesmo sítio em um cristal perfeito. X indica carga efetiva neutra, • indica uma carga efetiva positiva (+1) e ' indica uma carga efetiva negativa (-1). As cargas livres – elétrons e buracos – são representadas, respectivamente, por e' e h' [A1-A2].

A Tabela A1 apresenta as principais notações de defeitos combinando os símbolos acima.

Tabela A1 - Notação de Kröger-Vink para defeitos em sólidos iônicos (baseado em uma rede cristalina tipo MO).

Simbologia	Definição
M_M	Cátion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
X_X	Ânion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
V_M	Vacância catiônica
V_M''	Carga efetiva na vacância catiônica
V_X	Vacância aniônica
$V_X^{\bullet\bullet}$	Carga efetiva na vacância aniônica
M_i	Cátion em sítio intersticial
$M_i^{\bullet\bullet}$	Carga efetiva do cátion em sítio intersticial
X_i	Ânion em sítio intersticial
X_i''	Carga efetiva do ânion em sítio intersticial

Fonte: [A3]

Referências Bibliográficas

- A1. SCARABELOT, E. G. ***Síntese por combustão de óxidos de cério dopado com lantânio tendo em vista sua utilização como ânodo em célula a combustível de óxido sólido (SOFC)***. Trabalho de diplomação (Engenharia de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.
- A2. KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. ***Solid State Physics***. V. 3, Academic, New York, 1956.
- A3. LQES INDEX. ***Notação de Kröger-Vink para defeitos pontuais em sólidos iônicos***. Editoria LQES. Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, Unicamp, Campinas.

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.