



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

**Preparação e caracterização de compósitos condutores iônicos à base de zircônia estabilizada com ítria e galato de lantânio dopado**

**TALITA GISHITOMI FUJIMOTO**

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

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

**#  
#**

**São Paulo  
2021**

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

**Preparação e caracterização de compósitos condutores iônicos à base de zircônia  
estabilizada com ítria e galato de lantânio dopado**

Versão Corrigida  
Versão Original disponível no IPEN

**TALITA GISHITOMI FUJIMOTO**

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

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

São Paulo  
2021

Fonte de Financiamento: CNPq

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

Como citar:

GISHITOMI FUJIMOTO, T. **Preparação e caracterização de compósitos condutores iônicos à base de zircônia estabilizada com ítria e galato de lantânio dopado**. 2021. 113 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Gishitomi Fujimoto, Talita Preparação e caracterização de compósitos condutores iônicos à base de zircônia estabilizada com ítria e galato de lantânio dopado / Talita Gishitomi Fujimoto; orientadora Eliana Navarro dos Santos Muccillo. -- São Paulo, 2021. 113 p.

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

1. zircônia-ítria. 2. galato de lantânio dopado. 3. microestrutura. 4. propriedades mecânicas. 5. propriedades elétricas. I. Navarro dos Santos Muccillo, Eliana, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autora: Talita Gishitomi Fujimoto

Título: Preparação e caracterização de compósitos condutores iônicos à base de zircônia estabilizada com ítria e galato de lantânio dopado.

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

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

### Banca examinadora:

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Dra. Eliana Navarro dos Santos Muccillo pela orientação, ensinamentos, dedicação desde a iniciação científica.

Ao CNPq pela bolsa concedida para realização deste trabalho (Processo n. 155114/2016-6).

Ao Dr. Marlu César Steil pela orientação, ensinamentos e oportunidade de estágio na Universidade de Grenoble Alpes. À CAPES pela bolsa atribuída à realização do estágio no exterior pelo Programa Institucional de Internacionalização (CAPES-PRINT 88887.371190/2019-00).

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelos ensinamentos e medidas de difração de raios X e dilatometria.

Agradeço à Dra. Izabel F. Machado e Vanessa Seriacopi pelas medidas de nanoindentação e sinterização assistida por campo elétrico.

À Dra. Renata Ayres Rocha, ao Dr. Almir Oliveira Neto, à Dra. Larissa Otubo, ao Dr. Estevam Vitorio Spinacé, à Dra. Izabel F. Machado e à Dra. Márcia T. Escote pelas ricas discussões e sugestões ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos e colegas do grupo de eletrocerâmica: Shirley Reis, Sabrina Carvalho, Midilane Sena, Cesar Albornoz, Robson Grosso, Pamela Peres, Rafael Denaldi, Lucas Aparecido, Lucas Almeida, Deborah Bertoldo, Hugo Sugimoto, Tatiane Porfirio, Juliana Souza, e do IPEN: Mariana Lima, Armando Zuffi, Mariana Araújo, Fernando Benitez, Marina Machado, Gabriel Lima, Rodrigo Teixeira, Celso Sona e Rene de Oliveira pelas importantes discussões, apoio, por compartilharem experiências e conhecimentos, além dos momentos de descontrações.

Carinhosamente, agradeço à Renata Bicev, Vivian Vieira, ao Luis Henrique, Cleber Bernardo e Fabio Giavoni pelo companheirismo desde a graduação. Ao Alejandro Pulgarin pelo carinho e incentivo.

Agradeço à toda minha família, em especial à minha mãe, irmãos, Carlinha, tias Marcia, Sue e Mi, pelo exemplo, apoio e união, que com certeza ajudaram para realização deste trabalho.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho. Muito obrigada!

## RESUMO

FUJIMOTO, T. G. *Preparação e caracterização de compósitos condutores iônicos à base de zircônia estabilizada com ítria e galato de lantânio dopado*. 2021. 113 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Zircônia estabilizada com ítria, YSZ, e galato de lantânio com substituições parciais por estrôncio e magnésio, LSGM, são eletrólitos sólidos que vem sendo estudados para aplicação em células a combustível de óxido sólido. Recentemente, atenção vem sendo dada a eletrólitos sólidos compósitos com características complementares visando a obtenção de materiais com performance otimizada. Neste trabalho eletrólitos sólidos compósitos à base de YSZ e LSGM (fase majoritária) contendo como fases minoritárias a zircônia-escandia-céria (ScCeSZ), o galato de lantânio contendo estrôncio (LSG), além de LSGM e YSZ, em proporções em massa de até 20% foram preparadas por reação em altas temperaturas e caracterizadas por diversas técnicas instrumentais. Estudos sistemáticos da microestrutura, densificação, condutividade elétrica e dureza e módulo elástico foram realizados com o intuito de correlacionar microestrutura-propriedades. Os principais resultados mostraram que a estabilidade de fase do LSGM é substancialmente melhorada nos compósitos, que também apresentaram incremento na condutividade elétrica. A dureza de todos os compósitos analisados se mostrou pouco sensível com relação à composição-base. O LSG como fase minoritária, não influenciou o mecanismo de condução do LSGM até temperaturas de 700°C. Os compósitos apresentaram também melhoria no módulo elástico reduzido. Nos compósitos contendo LSGM e YSZ não foi possível evitar a formação da fase zirconato de lantânio, com estrutura pirocloro. A fase minoritária ScCeSZ resultou em leve aumento da condutividade elétrica da YSZ. A densificação da YSZ foi consideravelmente favorecida no compósito contendo LSGM.

**Palavras-chave:** zircônia-ítria, galato de lantânio dopado, microestrutura, propriedades mecânicas, propriedades elétricas

## ***ABSTRACT***

FUJIMOTO, T. G. *Preparation and characterization of composite ionic conductors based on yttria-stabilized zirconia and doped lanthanum gallate*. 2021. 113 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Yttria-stabilized zirconia, YSZ, and lanthanum gallate with partial substitutions for strontium and magnesium, LSGM, are solid electrolytes that have been studied for application in solid oxide fuel cells. Recently, attention has been given to composite solid electrolytes with complementary characteristics in order to obtain materials with optimized performance. In this work, composite solid electrolytes based on YSZ and LSGM (major phase) containing as minor phases zirconia-scandia-ceria (ScCeSZ), lanthanum gallate containing strontium (LSG), in addition to LSGM and YSZ, in mass proportions of up to 20% were prepared by reaction at high temperatures and characterized by several instrumental techniques. Systematic studies of microstructure, densification, electrical conductivity and hardness and elastic modulus were carried out in order to correlate microstructure-properties. The main results showed that the phase stability of LSGM is substantially improved in composites, which also showed an increase in electrical conductivity. The hardness of all analyzed composites was not very sensitive in relation to the base composition. LSG as a minor phase did not influence the LSGM conduction mechanism until temperatures of 700°C. Composites also showed improvement in the reduced elastic modulus. In composites containing LSGM and YSZ as both major or minor phases, it was not possible to avoid the formation of the lanthanum zirconate phase, with a pyrochlor structure. The minor phase ScCeSZ resulted in a slight increase in the electrical conductivity of YSZ. The densification of YSZ was considerably favored in the composite containing LSGM.

**Keywords:** yttria-stabilized zirconia, doped lanthanum gallate, microstructure, mechanical properties, electrical properties.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades características da 8YSZ.	18
Tabela 2 - Propriedades características da ScSZ.	24
Tabela 3 - Propriedades características do LSGM na estrutura ortorrômbica.	28
Tabela 4 - Propriedades características do LSG tetragonal.	32
Tabela 5 - Características dos materiais de partida utilizados.	37
Tabela 6 - Abreviação conforme a composição.	39
Tabela 7 - Características das fases cristalinas de interesse e ficha PDF.	42
Tabela 8 - Valores de densidade ( $\rho_r$ ) relativa e tamanho médio de grão (G) das amostras de (100 - x)LSGM-(x)8YSZ(x= 0, 1, 10, 20) sinterizadas em diversas temperaturas por 4 h.	57
Tabela 9 - Valores de módulo elástico reduzido, M.E.R. (GPa) e dureza (GPa) das amostras sinterizadas a 1450°C/4 h.	68
Tabela 10 - Valores de densidade relativa, $\rho_r$ , e tamanho médio de grãos, G, das amostras LSGM+LSG sinterizadas a 1450°C/4 h.	71
Tabela 11 - Valores de densidade relativa, $\rho_r$ , e tamanho médio de grãos, G, das amostras sinterizadas a 1450°C/4 h.	80
Tabela 12 - Valores de dureza (GPa) e módulo elástico reduzido (GPa) das amostras sinterizadas.	84
Tabela 13 - Valores de densidade relativa, $\rho_r$ , e o tamanho médio de grãos, G, das amostras sinterizadas.	88
Tabela 14 - Valores de dureza (GPa) e módulo elástico reduzido, M.E.R. (GPa) das amostras sinterizadas.	104



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática da estrutura cúbica do tipo fluorita. Esferas maiores e claras = oxigênio; esferas menores e escuras = zircônio ou cério. 17
- Figura 2 - Diagrama de fases do sistema zircônia-íttria. m, t e c representam a fase monoclinica, tetragonal e cúbica respectivamente. 19
- Figura 3 - Condutividade iônica isotérmica de fluoritas  $ZrO_2 - M_2O_3$ : impacto de vários dopantes na condutividade da zircônia. 21
- Figura 4 - Dependência da temperatura com a condutividade elétrica para condutores de íons oxigênio. 22
- Figura 5 - Diagrama de fases do sistema  $ZrO_2-Sc_2O_3$ . 23
- Figura 6 - Gráficos de Arrhenius da condutividade de íons oxigênio dos eletrólitos de 8YSZ e 10Sc1CeSZ. 25
- Figura 7 - Representação esquemática da estrutura cúbica do tipo perovskita. Oxigênio = esferas mais escuras; Cátion A = esferas maiores e claras; Cátion B = esfera no centro do cubo. 26
- Figura 8 - Diagrama de fases do sistema metaestável  $LaGaO_3 - SrGaO_{2.5}-LaMgO_{2.5}$ , que mostra a extensão das modificações estruturais em temperatura ambiente de amostras LSGM sinterizadas a 1500 °C 27
- Figura 9 - Representação esquemática da estrutura tetragonal do tipo melilita do  $LaSrGa_3O_7$ .(a) Esta vista se dá ao longo do eixo c, mostrando dois tipos de Ga de forma tetraédricas (Cinza claro e cinza escuro) conectadas por pontes de oxigênio (esferas menores pretas) formando anéis pentagonais distorcidos, La/Sr estão representados pelas esferas cinza claro. (b) A Figura mostra que o oxigênio intersticial fica no centro das camadas de Ga com cátions La/Sr acima e abaixo destas camadas. 30
- Figura 10 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total das amostras de  $La_{1+x}Sr_{1-x}Ga_3O_{7-\delta}$  ( $-0,15 \leq x \leq 0,60$ ) e, para comparação, de uma amostra LSGM, em atmosfera de ar. 31
- Figura 11 - Diagrama de fase do sistema  $Ga_2O_3-La_2O_3-SrO$  para  $T=1470^\circ C$  em ar atmosférico. 32
- Figura 12 - Diagrama de blocos completo da elaboração dos compósitos pela técnica de reação em estado sólido. 41
- Figura 13 - Diagrama de impedância característico de uma cerâmica policristalina condutora iônica. 45
- Figura 14 - Circuito equivalente de um eletrólito sólido.  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam as resistências e  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  as capacitâncias associadas a parte intragranular, intergranular e as reações de eletrodo. 45

- Figura 15 - Circuito equivalente de um eletrólito sólido.  $R_1$  e  $R_2$  representam as resistências e  $CPE_1$  e  $CPE_2$  os elementos de fase constante associadas a parte intragranular e intergranular. 47
- Figura 16 - Diagrama esquemático do sistema de medidas: (a) cilindro do gás vetor, (b) bomba de oxigênio e fonte de corrente, (c) célula de medidas e o analisador de impedância, e (d) sensor de oxigênio e milivoltímetro. 48
- Figura 17 - Exemplo da medida das diagonais impressas da pirâmide de base quadrada. 49
- Figura 18 - Difratoograma de raios X do pó de  $La_2O_3$  após calcinação a  $1000^\circ C/3$  h. (PDF – 5-602). 52
- Figura 19 - Difratoogramas de raios X do pó de LSGM após a mistura, três calcinações sucessivas a  $1250^\circ C/4$  h e moagem em atritor por 1 h. 1-  $La_2O_3$ , 2-  $Ga_2O_3$ , 3-  $La_4Ga_2O_9$ , 4-  $LaSrGa_3O_7$ , 5-  $LaSrGaO_4$  e (\*) LSGM. 53
- Figura 20 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós de (a) LSGM, (b) LSGM-8YSZ1, (c) LSGM-8YSZ10, (d) LSGM-8YSZ20 e (e) 8YSZ. 54
- Figura 21 - Difratoogramas de raios X das amostras de 8YSZ, LSGM, LSGM-8YSZ1, LSGM-8YSZ10, LSGM-8YSZ20 sinterizadas a  $1450^\circ C$  por 4 horas. \* - LSGM,  $\Delta$  - 8YSZ,  $\square$  -  $La_2Zr_2O_7$ . 56
- Figura 22 - Micrografias obtidas por FEG-SEM de (a) LSGM, (b) 8YSZ, (c) LSGM-8YSZ1 (d) LSGM-8YSZ10 e (e) LSGM-8YSZ20 sinterizadas a  $1450^\circ C/4$  h. 58
- Figura 23 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura utilizando (a, c) BSE e (b, d) EDS em linha de LSGM -8YSZ10 sinterizados a  $1450^\circ C/4$  h. 60
- Figura 24 - Diagramas de impedância do LSGM, LSGM-8YSZ1, LSGM-8YSZ10 medidos à  $268^\circ C$ . 62
- Figura 25 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume ( $\sigma_b$ ) das amostras de LSGM puro sinterizados a 1350, 1400 e  $1450^\circ C$  por 4 h. 63
- Figura 26 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM-8YSZ1 sinterizadas a 1350, 1400 e  $1450^\circ C$  por 4 h. 63
- Figura 27 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM, LSGM-8YSZ1, LSGM-8YSZ10, LSGM-8YSZ20 sinterizadas à  $1450^\circ C/4$  h. 64
- Figura 28 - Micrografias das amostras do compósito LSGM+20% em massa de 8YSZ (a,d); gradientes de deslocamento (em nm) do indentador sobre a amostra em áreas de  $10 \times 10 \mu m^2$  (imagens *in-situ*); e topografia 3D das referidas áreas. 66
- Figura 29 - Imagens obtidas *in situ* por SPM do gradiente de deslocamento (a,c) e da topografia 3D (b,d) em duas áreas da amostra do compósito LSGM+20% em massa de 8YSZ, submetida a ensaios de nanoindentação. As setas indicam algumas marcas de dureza com a formação de *pile-up*. 67

Figura 30 - Micrografias obtida com diferentes aumentos em microscópio eletrônico de varredura do pó de LSG preparado por mistura de óxidos.	69
Figura 31 - Difratoograma de raios X do pó de LSG sintetizado por mistura de óxidos e ficha PDF 45-637.	70
Figura 32 - Difratoogramas de raios X das amostras de LSGM, LSGM-LSG1 e LSGM-LSG5 sinterizadas a 1450°C/4 h, e da ficha PDF 51-290.	71
Figura 33 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de (a) LSGM, (b) LSGM-LSG1 e (c) LSGM-LSG5 sinterizadas a 1450°C/4 horas.	72
Figura 34 - Diagramas de impedância das amostras de LSGM, LSGM-LSG1, LSGM-LSG5 medidos a 275°C.	74
Figura 35 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do volume das amostras de LSGM, LSGM-LSG1, LSGM-LSG5 sinterizadas a 1450°C/4 h.	75
Figura 36 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio nas temperaturas de 700, 800 e 900°C da amostra de LSGM puro sinterizada a 1450 °C/4 h.	76
Figura 37 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio nas temperaturas de 700, 800 e 900°C da amostra de LSGM-LSG1 sinterizada a 1450 °C/4 h.	77
Figura 38 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio nas temperaturas de 700, 800 e 900°C da amostra de LSGM-LSG5 sinterizada a 1450 °C/4 h.	77
Figura 39 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós de ScCeSZ como recebido.	79
Figura 40 - Difratoogramas de raios X das amostras de 8YSZ-xScCeSZ (x = 0, 1 e 5) sinterizadas a 1450°C/4 h.	80
Figura 41 - FEG-SEM micrografia de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-ScC Z5 sinterizadas a 1450°C/4 h.	81
Figura 42 - Diagramas de impedância das amostras 8YSZ, 8YSZ-ScCeSZ1, 8YSZ-ScCeSZ5 e ScCeSZ sinterizadas a 1450°C por 4 h medidos a 330°C.	82
Figura 43 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume dos compósitos de (100 - x) 8YSZ + x ScCeSZ(x = 0, 1 e 5) e ScCeSZ sinterizados à 1450°C/4 h medidos em baixas temperaturas.	83
Figura 44 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume dos compósitos de (100 - x)8YSZ + xScCeSZ(x = 0, 1 e 5) sinterizados à 1450°C/4 h medidos em altas temperaturas.	83
Figura 45 - Curvas de retração linear em função da temperatura das amostras de 8YSZ, 8YSZ-LSGM10 e 8YSZ-LSGM20.	85
Figura 46 - Derivada da curva de retração linear das amostras de 8YSZ, 8YSZ-LSGM10 e 8YSZ- LSGM20.	86

- Figura 47 - Difractogramas de raios X das amostras de 8YSZ-LSGM10 sinterizadas em diversas temperaturas por 4 horas; \*La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 87
- Figura 48 - Difractogramas de raios X das amostras de 8YSZ-LSGM20 sinterizadas em diversas temperaturas por 4 horas; \*La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 87
- Figura 49 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1 e (c) 8YSZ-LSGM5 sinterizadas a 1250°C/4 h. 90
- Figura 50 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1, (c) 8YSZ-LSGM10 e (d) 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1350°C/4 h. 91
- Figura 51 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1, (c) 8YSZ-LSGM10 e (d) 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1400°C/4 h. 93
- Figura 52 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1, (c) 8YSZ-LSGM10 e (d) 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1450°C/4 h. 94
- Figura 53 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo BSE de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1 e (c) 8YSZ-LSGM10 e (d) 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1450°C/4 h. 96
- Figura 54 (a) e (b) - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de 8YSZ-LSGM20 sinterizada a 1450°C/4 h e observadas por elétrons retro-espalhados. Análise de linha realizada por EDS na direção indicada pela seta vermelha. 97
- Figura 55 - Diagramas de impedância das amostras 8YSZ, 8YSZ-LSGM1, 8YSZ-LSGM10, 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1450°C por 4 h medidos a 340°C. 98
- Figura 56 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular do compósito de (100 - x) 8YSZ + x LSGM (x = 0, 1, 10, 20 e 100) sinterizado a 1450°C por 4 h. 99
- Figura 57 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume do compósito de 8YSZ-LSGM20 sinterizado em diversas temperaturas, por 4 h. 100
- Figura 58 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume dos compósitos de (100 - x) 8YSZ + x LSGM (x = 0 e 10) sinterizados à 1250 e 1450°C por 4 h e 8YSZ-LSGM10 sinterizada por SPS, além da 8YSZ sinterizada a 1250 e 1450°C. 101
- Figura 59 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio da 8YSZ pura sinterizada a 1250 °C/4 h. 102
- Figura 60 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio do compósito de 8YSZ-LSGM10 sinterizado a 1250°C/4 h. 102
- Figura 61 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio do compósito de 8YSZ-LSGM20 sinterizado a 1250 °C/4 h. 103
- Figura 62 - Curvas de testes de nanoindentação com carga de 4 e 8 mN da amostra de 8YSZ+LSGM20 sinterizadas a 1450°C por 4 h. 104

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivo	16
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
2.1 Zircônia Estabilizada com Ítria	17
2.2 Zirconia-Escandia-Ceria	22
2.3 Galato de Lantânio dopado com Sr e Mg	25
2.4 Galato de Lantânio dopado com Sr	29
2.5 Compósitos à base de 8YSZ e de LSGM	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Materiais	37
3.1.1 Elaboração dos compostos de partida: LSGM e LSG	39
3.1.2 Elaboração dos compósitos	40
3.2 Métodos de caracterização	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Compósito: LSGM+8YSZ	51
4.2 Compósito: LSGM+LSG	69
4.3 Compósito: 8YSZ+ScCeSZ	78
4.4 Compósito: 8YSZ+LSGM	85
5 CONCLUSÕES	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

## 1 INTRODUÇÃO

Célula a combustível de óxido sólido, comumente conhecida como SOFC (*solid oxide fuel cell*) é um sistema eletroquímico de geração de energia com alta eficiência (da ordem de 70%) de conversão de energia química em elétrica por meio de reações eletroquímicas. Muitos estudos estão sendo realizados nesta área devido as características destes dispositivos, tais como: alta eficiência, flexibilidade de combustível e baixa emissão de poluentes [1-3].

SOFC são compostos basicamente de eletrólito sólido, cátodo e ânodo cerâmicos, além de interconector. Para fins de aplicação todos os componentes devem possuir algumas características necessárias, como boa estabilidade e compatibilidade química, boa resistência mecânica e tenacidade à fratura [4].

O eletrólito sólido tem importância significativa neste tipo de dispositivo, pois é quem determina os materiais dos eletrodos e a temperatura de operação, por ser responsável pela potência gerada na célula. O custo do dispositivo ainda é consequência, dentre outros, da temperatura de operação. Com base nisso, tem-se estudado o desenvolvimento e processamento de materiais que permitam reduzir esse custo [2].

Dentre todos os eletrólitos condutores de íon oxigênio conhecidos, o mais utilizado é a 8YSZ [2, 5]. Por isso, há um grande número de trabalhos publicados buscando a otimização das suas propriedades elétricas. Este eletrólito sólido é em geral utilizado em altas temperaturas (acima de 800°C).

São também intensos os estudos em outros eletrólitos sólidos que apresentam condutividade iônica superior à da zircônia-ítria, e que poderiam permitir reduzir a temperatura de operação de células a combustível de óxido sólido como, por exemplo, o galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio.

Uma das abordagens que pode ser utilizada para obter propriedades específicas de determinados materiais é por meio da fabricação de compósitos, onde são empregados materiais com propriedades desejáveis e complementares. No caso dos eletrólitos sólidos para SOFC são requeridos materiais com propriedades elétricas e mecânicas específicas para esta aplicação, como alta condutividade iônica e dureza. Neste tipo de abordagem, uma questão de destaque é a microestrutura, uma vez que as propriedades de volume, como a condutividade elétrica, são dependentes das características microestruturais da cerâmica sinterizada.

Na vasta literatura que envolve materiais para SOFC, relativamente poucos trabalhos foram reportados sobre eletrólitos sólidos compósitos, que serão destacados no próximo capítulo. Na maior parte dos estudos já realizados, uma ou mais propriedades foram otimizadas em relação à matriz. Além disso, uma avaliação cuidadosa da microestrutura pode conduzir a um melhor entendimento sobre o comportamento de materiais multifásicos com propriedades dependentes deste parâmetro (microestrutura).

### **1.1 Objetivo**

De acordo com o que foi exposto acima, este projeto de doutorado tem como objetivo principal estudar as propriedades elétricas e microestruturais de eletrólitos sólidos compósitos com base na zircônia estabilizada com ítria (8YSZ) e no galato de lantânio contendo substituições parciais de lantânio e gálio por estrôncio e magnésio (LSGM), respectivamente. Como fases minoritárias foram escolhidos: a zircônia estabilizada com escândio e céria (ScCeSZ), o galato de lantânio com substituição parcial de La por Sr (LSG), além de 8YSZ e LSGM.

Como objetivos específicos foram selecionados: (i) investigar o efeito da fase minoritária no domínio eletrolítico do compósito LSGM+LSG; (ii) avaliar a dureza nos compósitos LSGM+8YSZ, 8YSZ+ScCeSZ e 8YSZ+LSGM; (iii) obter valores do módulo elástico reduzido nos compósitos LSGM+8YSZ, 8YSZ+ScCeSZ e 8YSZ+LSGM; (iv) verificar o efeito da fase minoritária na composição de fases dos compósitos com matriz de LSGM, e (v) analisar o efeito do LSGM na densificação da 8YSZ.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

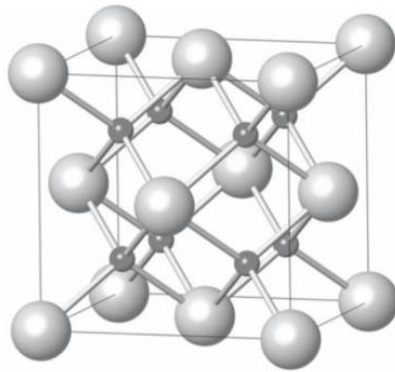
Neste capítulo serão descritos sucintamente alguns conceitos referentes aos eletrólitos sólidos à base de zircônia estabilizada com itria (YSZ), zircônia estabilizada com escandia e céria (ScCeSZ), galato de lantânio com substituições parciais de estrôncio e magnésio (LSGM) e galato de lantânio com substituição de estrôncio (LSG).

Na sequência será feita uma breve revisão da literatura envolvendo eletrólitos sólidos compósitos com base na 8YSZ e no LSGM como componente majoritário. Não serão mencionados os trabalhos nos quais o segundo componente (minoritário) é utilizado para fins de estabilização de fases ou para remoção da sílica dos contornos de grão da zircônia ou ainda para reduzir a temperatura de sinterização.

### 2.1 Zircônia Estabilizada com Ítria

Inicialmente, os óxidos comumente estudados para aplicação como eletrólito sólido em SOFC foram os de estrutura do tipo fluorita ( $AO_2$ ). Nesta família de materiais, os que vêm sendo mais estudados são o de zircônia ( $ZrO_2$ ) e céria ( $CeO_2$ ). A figura 1 é uma representação esquemática da estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita. Nesta estrutura as esferas maiores representam os íons oxigênio, e as esferas menores os íons zircônio. Nesta configuração, cada íon zircônio se coordena com 8 íons oxigênio.

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura cúbica do tipo fluorita. Esferas maiores e claras = oxigênio; esferas menores e escuras = zircônio ou cério.



Fonte: CARTER, C.B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials Science and Engineering*, New York: Springer Science & Business Media, 2007.



Esta estrutura cristalina é adotada pelo  $\text{CeO}_2$  na temperatura ambiente e pelo  $\text{ZrO}_2$  em temperaturas acima de  $2370^\circ\text{C}$ . A estabilização da estrutura cúbica tipo fluorita, em temperatura ambiente, na zircônia acontece também com a introdução de cátions de valência inferior à do  $\text{Zr}^{4+}$ , tais como  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{TR}^{3+}$  (TR=terras raras), em concentrações específicas [7, 8]. A tabela 1 apresenta as propriedades da 8YSZ.

Tabela 1 - Propriedades características da 8YSZ.

Propriedade	Valor
Parâmetro de rede cúbico	5,139 Å
Densidade da fase cúbica	5,958 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusão	~2680 °C

Fonte: PFOERTSCH, D. E.; MCCARTHY, G. J. Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. ICDD Grant-in-Aid, PDF: 30-1468, 1977.

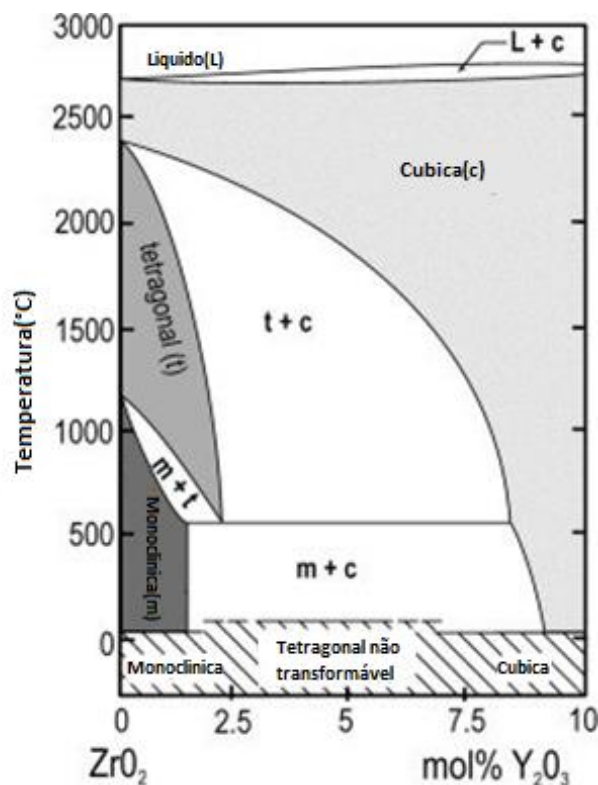
Em um condutor de íons oxigênio o processo de condução pode ocorrer por meio do transporte de vacâncias de oxigênio ou de íons oxigênio em posições intersticiais dependendo da estrutura do cristal. Ambos são considerados como defeitos em relação à estrutura cristalina ideal. Em um composto puro, defeitos intrínsecos são formados em função da temperatura, de acordo com considerações termodinâmicas. A presença de dopantes com valência diferente (cátions aliovalentes) à do cátion da matriz conduz à formação de defeitos extrínsecos. Na zircônia, a introdução de cátions de valência inferior à do  $\text{Zr}^{4+}$  promove a formação de vacâncias de oxigênio para fins de compensação de carga. Essas vacâncias de oxigênio são comumente denominadas "portadores de carga", uma vez que a migração do íon oxigênio acontece por saltos sucessivos em posições vacantes [6, 10].

A  $\text{ZrO}_2$  pura é um condutor extrínseco de baixa condutividade para o íon oxigênio, devido as impurezas introduzidas durante o processamento ou provenientes do processo de obtenção. Contudo, a substituição parcial do  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  ou outros cátions de menor valência introduz um número substancial de vacâncias de oxigênio, aumentando significativamente a condutividade iônica [6, 10]. Para cada dois íons  $\text{Y}^{3+}$  introduzidos na rede cristalina da zircônia, uma vacância de oxigênio é criada. Outro exemplo, o  $\text{CeO}_2$  puro é um condutor eletrônico, por isso, a substituição parcial do  $\text{Ce}^{4+}$  por  $\text{TR}^{3+}$  (TR=terras raras) se faz necessária para aumentar sua condução iônica, por meio do aumento na concentração de vacâncias de oxigênio, sem alterar sua estrutura cristalina original.

As propriedades dos eletrólitos sólidos à base de zircônia com diversos cátions dopantes divalentes e trivalentes tem sido estudadas por muitos anos e foram descritas em

alguns artigos [11, 12]. Vários autores investigaram o diagrama de fases do sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , para determinar as condições de obtenção das propriedades desejadas de acordo com as fases cristalinas [13, 14]. A figura 2 apresenta o diagrama de fases do sistema zircônia-ítria [14].

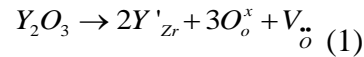
Figura 2 - Diagrama de fases do sistema zircônia-ítria. m, t e c representam a fase monoclinica, tetragonal e cúbica respectivamente.



Fonte: RAZA, M. Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties. 2017. 154 p. Tese (Doutorado em Ciências) - University of Mons, Bélgica. Disponível em: <DOI: 10.13140/RG.2.2.30274.58566> Acesso em: 03/02/2021.

Para o dióxido de zircônio puro, existem três polimorfos predominantes: monoclinico, tetragonal e cúbico. A estrutura cristalina passa por várias transições de fase em temperaturas mais baixas: de cúbica para tetragonal (em  $\sim 2370^{\circ}C$ ) e de tetragonal para monoclinica (em  $\sim 1170^{\circ}C$ ). Buscando a dopagem adequada, por exemplo, com óxidos do terceiro grupo da tabela periódica, a estrutura cúbica em altas temperaturas pode ser estabilizada gradualmente, até mesmo à temperatura ambiente. É o caso da dopagem com ítria ( $Y_2O_3$ ) em níveis de 8 mol% (ou mais), levando a substituição de cada cátion  $Zr^{4+}$  por dois íons  $Y^{3+}$ . Esta dopagem também aumenta drasticamente a condutividade do íon

oxigênio, como mencionado acima, de acordo com a reação química (na notação de Kroeger-Vink) apresentada na equação 1 [15]:



onde  $Y_2O_3$  é o dopante,  $V_{\ddot{O}}$  é a vacância de oxigênio duplamente ionizada,  $Y'_{Zr}$  é o átomo de ítrio incorporado na estrutura da zircônia,  $O_o^x$  é o átomo de oxigênio na sua posição normal da rede cristalina.

O transporte de íons de oxigênio ocorre por meio de um mecanismo de salto através dos locais vazios da rede (vacâncias de oxigênio), e é termicamente ativado. Assim, a condutividade iônica,  $\sigma$ , obedece a equação de Arrhenius (2):

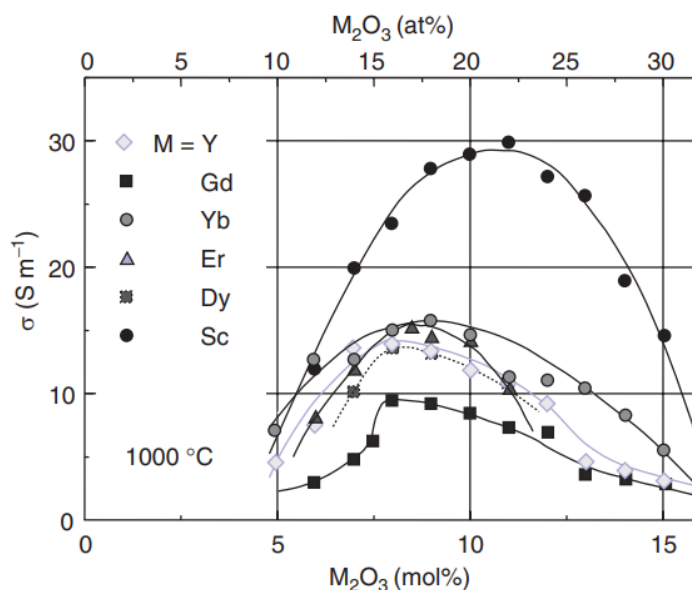
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2)$$

onde T é a temperatura absoluta,  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial, k a constante de Boltzmann, e  $E_A$  é a energia de ativação, que é da ordem de 1 eV na YSZ.

A condutividade iônica em zircônia aumenta com a concentração de dopante, atingindo um máximo em 8 mol%  $Y_2O_3$ , quando a fase cúbica é estabilizada à temperatura ambiente. A condutividade iônica atinge  $\sim 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $1000^\circ\text{C}$ . Numa aplicação em SOFC, esta alta temperatura pode trazer significativos problemas em relação à degradação dos componentes da célula a combustível. [16].

A figura 3 mostra a condutividade iônica isotérmica de fluoritas  $ZrO_2-M_2O_3$  (M= Y, Gd, Yb, Er, Dy, Sc) [16].

Figura 3 - Condutividade iônica isotérmica de fluoritas  $ZrO_2 - M_2O_3$ : impacto de vários dopantes na condutividade da zircônia.



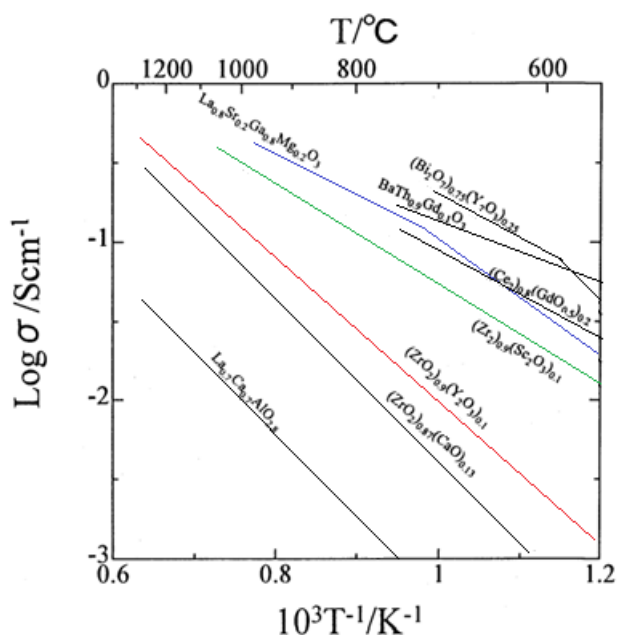
Fonte: IVERS-TIFFÉE, E. Solid: Oxygen Ions. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, p. 181–187.

De forma geral, a condutividade iônica aumenta com a contração do dopante até atingir um valor máximo, e para teores mais elevados diminui gradativamente. Para a zircônia-ítria, o máximo em condutividade iônica acontece próximo a 8 mol% de  $Y_2O_3$ . A diminuição da condutividade iônica em concentrações mais elevadas dos dopantes é atribuída a interação entre defeitos e a formação de aglomerados de defeitos.

Maiores valores de condutividade iônica foram obtidos com a escândia ( $Sc_2O_3$ ) como dopante, com teores de aproximadamente 10 mol %  $Sc_2O_3$  [16].

A 8YSZ tem boa estabilidade química e mecânica em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio e temperatura, conseqüentemente estudos para manter essa alta condutividade iônica em temperaturas inferiores estão sendo realizados, melhorando o controle da microestrutura, por exemplo [5, 17]. Entretanto, estudos recentes mostram que com a tecnologia atual de fabricação de membranas impermeáveis, resistentes e densas, a menor temperatura de operação de uma SOFC contendo 8YSZ como eletrólito sólido é de  $\sim 800^\circ C$  [18, 19]. Dessa forma seria desejável a utilização de eletrólitos sólidos com maior condutividade iônica, que possibilitassem reduzir ainda mais a temperatura de operação, para uma faixa denominada intermediária (IT-SOFC). A figura 4 apresenta a condutividade iônica de alguns eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio [20].

Figura 4 - Dependência da temperatura com a condutividade elétrica para condutores de íons oxigênio.



Fonte: YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, v. 45 n. 15-16, p. 2423–2435, 2000.

Outras opções de eletrólitos sólidos para operação de SOFCs em temperaturas intermediárias são o galato de lantânio com substituições parciais de lantânio e gálio por estrôncio e magnésio, respectivamente, e a zircônia escandia, destacados em azul e verde na figura 4, respectivamente, que apresentam valores de condutividade iônica significativamente mais elevados que a 8YSZ.

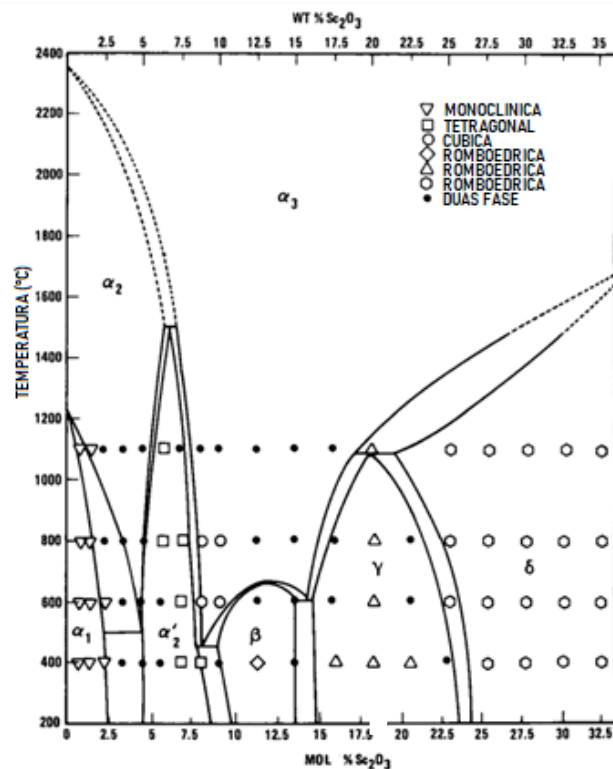
Dentre eles, o galato de lantânio dopado com Sr e Mg (LSGM) tem sido proposto como um eletrólito viável e promissor com boa condutividade iônica operando em temperaturas intermediárias [21].

A zircônia estabilizada com escandia (ScSZ) é uma outra alternativa para utilização em temperatura intermediária por apresentar alta condutividade iônica [22, 23]. Composições com 8-12 % mol de escandia possuem maior condutividade iônica entre todos os óxidos de zircônio [24, 19].

## 2.2 Zirconia-Escandia-Ceria

O diagrama de fases do sistema zircônia-escandia é apresentado na figura 5 [25].

Figura 5 - Diagrama de fases do sistema  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ .



Fonte: RUH, R., GARRETT, H. J., DOMAGALA, R. F., & PATEL, V. A. The System Zirconia-Scandia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 60, n. 9-10, p. 399–403, 1977.

O gráfico mostra a evolução das fases variando com temperatura e a composição em massa e mol. Para teores inferiores a 9% em mol de  $Sc_2O_3$  o sistema zircônia-escandia apresenta três fases: monoclinica ( $\alpha_1$ ), tetragonal ( $\alpha_2$ ) e tetragonal não transformável ( $\alpha'_2$ ). Quando a porcentagem de massa composicional aumenta, observa-se uma interface na qual as fases ( $\alpha_2$ ) e ( $\alpha'_2$ ) coexistem, e também encontra-se a fase cúbica ( $\alpha_3$ ). Na faixa de concentração entre 9 e 13% em mol de  $Sc_2O_3$  ocorre a estabilização da estrutura romboédrica à temperatura ambiente [26, 27]. Para teores superiores a 9% mol existem três fases romboédricas:  $Sc_2Zr_7O_{17}$ ,  $Sc_2Zr_5O_{13}$ ,  $Sc_4Zr_3O_{12}$  [28],  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , respectivamente.

Dessa forma, ao resfriar uma cerâmica de zircônia contendo entre 9 e 11% mol escandia a partir da temperatura de sinterização, ocorre uma transformação de fase dando origem à fase romboédrica, estável à temperatura ambiente, e que apresenta baixa condutividade iônica [19].

A tabela 2 apresenta algumas propriedades da ScSZ na fase cúbica de alta temperatura.

Tabela 2 - Propriedades características da ScSZ.

Propriedade	Valor
Parâmetro de rede cúbico	5,0900 Å
Densidade da fase cúbica	5,740 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusão	~ 2870 °C

Fonte: FUJIMORI, H.; YASHIMA, M.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Structural Changes of Scandia-Doped Zirconia Solid Solutions: Rietveld Analysis and Raman Scattering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 11, p. 2885–93, 1998.

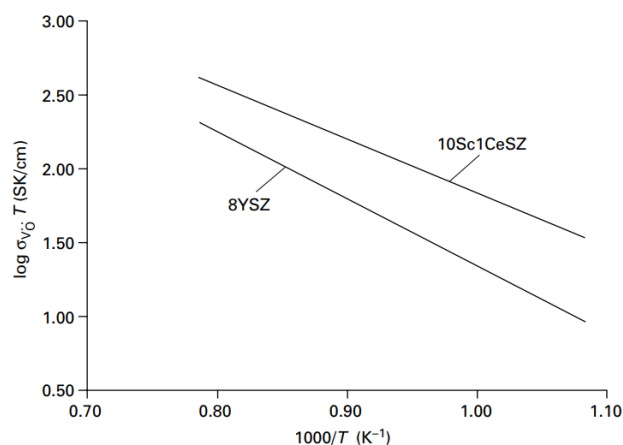
O parâmetro de rede da ScSZ tem uma sutil diminuição comparado com o da 8YSZ, devido a substituição do Sc ao invés do Y, pois o raio iônico do Sc<sup>3+</sup> é 0,74 Å e do Y<sup>3+</sup>, 1,02 Å. A massa molar do Sc (44,95591 u) é inferior à do Y (88,90584(2) u), o que ocasiona a diminuição da densidade.

Com o objetivo de obter a estabilização da fase de maior simetria e maior condutividade iônica, muitos trabalhos estão sendo realizados utilizando os teores entre 7 e 13% em mol de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde encontram-se as fases cúbica, tetragonal e romboédrica [28, 30-32]. Entre os sistemas baseados em zircônia (ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> - Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o dopado com Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta o maior valor de condutividade iônica (0,31 Scm<sup>-1</sup> para 7,8% mol de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,35 Scm<sup>-1</sup> para 9,3% em mol de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1000°C) [19, 33]. Isto pode estar relacionado com a semelhança no raio iônico dos cátions Zr<sup>4+</sup> e Sc<sup>3+</sup>.

Apesar da condutividade iônica da zircônia-escândia ser mais elevada que a da zircônia-ítria (ambos na fase cúbica), o primeiro apresenta uma transição de fase de cúbica para romboédrica próximo a 600 °C, o que diminuiu a sua condutividade, estável na temperatura ambiente. Assim, com o intuito de aprimorar a estabilidade de fases da zircônia-escândia, foram estudados diferentes adições de óxidos metálicos como: CeO<sub>2</sub> [34], Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11], YbO<sub>3</sub> [18], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12], HfO<sub>2</sub> [34], Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35], Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34]. Dentre eles, a céria tem sido reportada com resultados promissores. A adição de céria diminui a condutividade da ScSZ (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 9 e 11% em mol), porém a condutividade da zircônia-escândia-céria (ScCeSZ) é superior à da YSZ em temperaturas intermediárias [22], além de promover a estabilização da fase cúbica [34, 23]. Dentre os diversos teores de escândia e céria investigados, os melhores valores de condutividade iônica foram obtidos para 10% mol escândia e 1% mol céria, 10Sc1CeSZ.

A figura 6 apresenta o gráfico de Arrhenius da condutividade de íons oxigênio dos eletrólitos de 8YSZ e 10Sc1CeSZ, para fins comparativos [36].

Figura 6 - Gráficos de Arrhenius da condutividade de íons oxigênio dos eletrólitos de 8YSZ e 10Sc1CeSZ.



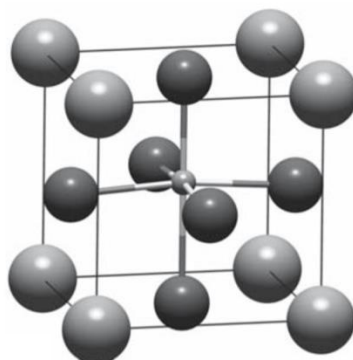
Fonte: HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B.; Materials for solid oxide fuel cells (SOFCs). *Solid Oxide FuelCell Techonology*, p. 220-268, 2009.

### 2.3 Galato de Lantânio dopado com Sr e Mg

Compostos com estrutura do tipo perovskita são representados por dois cátions, A e B, onde o cátion A é divalente ou trivalente e possui maior tamanho, e B um cátion trivalente ou tetravalente com raio iônico menor, formando um composto do tipo  $ABO_3$ , exemplificado na figura 7. Na figura 7 as esferas mais escuras representam os íons oxigênio; as esferas claras representam os cátions A e a esfera menor no centro, o cátion B. Nesta estrutura a formação de vacâncias aniônicas é por meio da substituição parcial de A e/ou de B por cátions de menor valência [6, 37].



Figura 7 - Representação esquemática da estrutura cúbica do tipo perovskita. Oxigênio = esferas mais escuras; Cátion A = esferas maiores e claras; Cátion B = esfera no centro do cubo.



Fonte: C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*. New York: Springer Science & Business Media, 2007.

Ishihara e colaboradores reportaram alta condução extrínseca para o íon oxigênio em perovskitas do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-0,5(x+y)}$ , e este tipo de óxido tem sido estudado e otimizado para uso em SOFC [38, 39]. O LSGM possui condutividade iônica cerca de duas vezes superior à da 8YSZ em menor temperatura de operação, cerca de  $700^\circ\text{C}$  (vide figura 4). O principal inconveniente deste eletrólito sólido são as fases de impurezas usualmente encontradas mesmo em composições sintetizadas quimicamente.

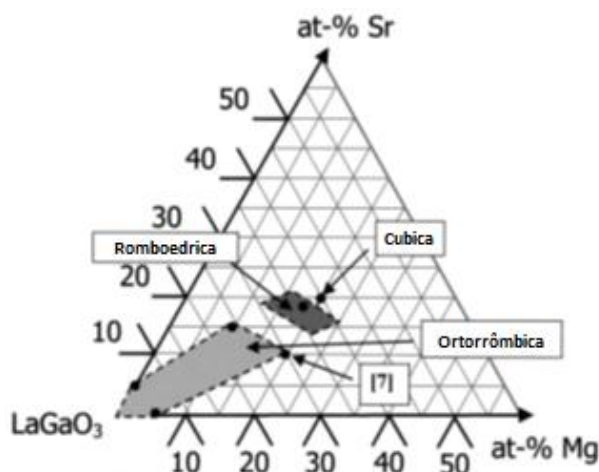
As composições que apresentam maiores valores de condutividade iônica estão entre  $0,1 \leq x, y \leq 0,2$  no  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Muitos trabalhos experimentais utilizaram a composição  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ , que apresenta menores teores de fases de impureza, embora os pesquisadores concordem que a composição  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$  é a de maior condutividade iônica, cerca de  $0,17 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $800^\circ\text{C}$  [40, 41].

O LSGM é frequentemente obtido por reação em estado sólido pela simplicidade na preparação e obtenção do material, e na reprodução em larga escala. Nas últimas décadas foram estudados outros métodos de síntese [42], porém apenas recentemente o método de síntese por co-precipitação foi empregado para o galato de lantânio [43], com o objetivo de reduzir a fração de fases de impureza. Reis e Muccillo estudaram a obtenção da composição  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  preparada pela técnica de complexação de cátions, obtendo o pó de LSGM mais homogêneo e com menos fases de impureza [44].

A figura 8 mostra o diagrama de fases do sistema ternário  $\text{LaGaO}_3 - \text{SrGaO}_{2,5} - \text{LaMgO}_{2,5}$  com base nas informações estruturais para o LSGM obtidas a partir dos resultados

que tiveram e que previamente foram relatados por outros autores do LSGM sinterizado a 1500°C [45].

Figura 8 - Diagrama de fases do sistema metaestável  $\text{LaGaO}_3 - \text{SrGaO}_{2.5} - \text{LaMgO}_{2.5}$ , que mostra a extensão das modificações estruturais em temperatura ambiente de amostras LSGM sinterizadas a 1500 °C



Fonte: ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F.; Metastable Crystal Structure of Strontium- and Magnesium-Substituted  $\text{LaGaO}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, p. 656-661, 2004.

Nesse diagrama de fases é relativamente simples identificar a composição da fase cristalina de interesse.

Latorrata e colaboradores mostraram que mesmo após tratamento térmico do pó de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  em altas temperaturas: 1000°C e 1400°C por 10 horas (taxa de aquecimento/resfriamento 2°C/min), o LSGM apresentava fases de impureza. Amostras de LSGM contendo  $\text{LaSrGaO}_4$  apresentaram estrutura romboédrica e de LSGM com  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ , ortorrômbica. Observaram que o LSGM com estrutura romboédrica mostra o maior valor de condutividade iônica ( $0.074 \text{ Scm}^{-1}$ ) medido à 800 °C [46]. A tabela 3 apresenta algumas propriedades do LSGM.

Tabela 3 - Propriedades características do LSGM na estrutura ortorrômbica.

Propriedade	Valor
Parâmetro de rede	3,9866 Å
Densidade	6,29 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusão	>1500

Fonte: LERCH, M.; BOYSEN, H.; HANSEN, T. High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate – PDF: 51-290. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 62, p. 445-455, 2001.

Comparando as propriedades do LSGM com a 8YSZ, pode se observar que o parâmetro de rede do LSGM é muito inferior ao da 8YSZ, o que auxilia no aumento da densidade deste composto. A temperatura de fusão do LSGM é superior a 1500 °C, o que delimita a sinterização a esta temperatura.

Eletrólitos sólidos à base de LSGM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x = 0,1$  e  $0,2$ ) são difíceis de sintetizar sem apresentar fases de impureza como  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ,  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  e  $\text{MgO}$ . Marrero-López e colaboradores estudaram o LSGM preparado por *freeze-drying*, sinterizado entre 1200 e 1500°C por 5 min e 4 horas e estudaram a condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos das cerâmicas produzidas. Concluíram que as fases de impureza não influenciam as propriedades de transporte [48]. Apesar disto, existem dúvidas com relação a influência destas fases em condições de altas temperaturas por tempos prolongados, como é o caso de operação de SOFCs.

Além do estrôncio e magnésio no galato de lantânio, foi também verificada a influência do Ba no LSGM. Composições de  $\text{La}_{0,9-x}\text{Ba}_x\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  ( $x \leq 0,15$ ) foram preparadas pelo método convencional de reação em estado sólido, calcinadas a 1250°C por 12 horas e sinterizadas a 1400°C por 12 horas. Foi mostrado que para  $x > 0,07$  houve a formação de uma fase adicional rica em Ba. A menor condutividade iônica deste material foi atribuída a esta fase adicional [49].

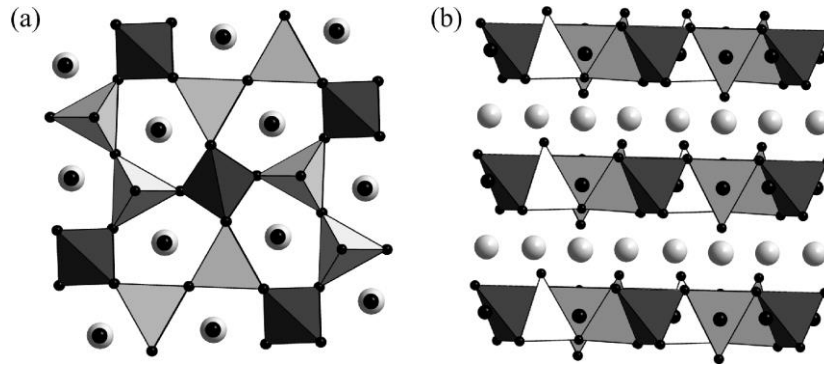
Reis e Muccillo investigaram o  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sintetizado pela rota química de complexação de cátions buscando uma microestrutura mais homogênea. Foram realizadas sinterização convencional usando a temperatura de 1450°C por 4 h e sinterização rápida a 1450°C por 5 e 10 min e 1500°C por 5 min. Foi mostrado que amostras sinterizadas por sinterização rápida podem atingir valores de condutividade dos grãos similares aos das

amostras sinterizadas convencionalmente, e que a fração de fases de impureza é menor nas amostras sintetizadas quimicamente [44]. Também foi investigado os efeitos do processamento de materiais por reação em estado sólido, do  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  a partir de uma rota otimizada para a obtenção de boa densificação e alta condutividade iônica deste eletrólito sólido. Foram realizadas três calcinações sucessivas a  $1250^\circ\text{C}$  seguidas por moagem em moinho atritor, e com duas calcinações a  $1350^\circ\text{C}$  com moagem e sinterizações entre  $1300$  a  $1500^\circ\text{C}$  por 1 a 6 horas. Densidade próxima da teórica foi obtida com sinterização a  $1450^\circ\text{C}$ . A condutividade iônica dos grãos permaneceu inalterada com o perfil de sinterização [50].

## 2.4 Galato de Lantânio dopado com Sr

O  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  é um composto de estrutura do tipo melilita ( $\text{ABC}_3\text{O}_7$ ) com estrutura cristalina tetragonal, onde A é um elemento de terra rara, B um elemento alcalino terroso e C alumínio, gálio ou índio. Nesta estrutura, os átomos A e B ocupam estatisticamente o mesmo sítio. O átomo C entra em duas diferentes posições com coordenação tetraédrica. O cristal consiste do plano ab, separado por camadas de cátions A e B. Conforme a variação dos elementos constituintes em A, B e C, os parâmetros de rede  $a_0$  e  $c_0$  podem se relacionar em uma ampla faixa de aplicação, por exemplo, em substrato em filmes epitaxiais e materiais para laser, entre outros [51]. A figura 9 apresenta representações esquemáticas da estrutura tetragonal do tipo melilita, onde os tetraedros cinza claro e escuro representam dois tipos de Ga, as esferas menores e pretas representam o O, e La/Sr são representados pelas esferas cinzas claro [52].

Figura 9 - Representação esquemática da estrutura tetragonal do tipo melilita do  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ . (a) Esta vista se dá ao longo do eixo  $c$ , mostrando dois tipos de Ga de forma tetraédrica (Cinza claro e cinza escuro) conectadas por pontes de oxigênio (esferas menores pretas) formando anéis pentagonais distorcidos, La/Sr estão representados pelas esferas cinza claro. (b) A Figura mostra que o oxigênio intersticial fica no centro das camadas de Ga com cátions La/Sr acima e abaixo destas camadas.

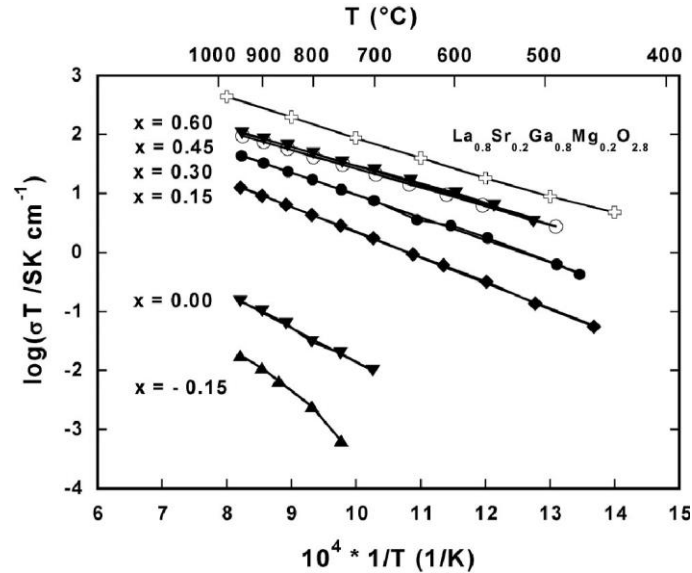


Fonte: THOMAS, C. I.; KUANG, X.; DENG, Z.; NIU, H.; CLARIDGE, J. B.; ROSSEINSKY, M. J. Phase Stability Control of Interstitial Oxide Ion Conductivity in the  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+x/2}$  Melilite. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 8, p. 2510-2516, 2010.

Recentemente o LSG tem recebido mais atenção por ser uma fase de impureza encontrada no LSGM [53-55]. O composto tinha sido estudado apenas na composição ideal ( $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ) que é isolante. Rozumek e colaboradores estudaram o efeito da variação de La no LSG. Foram preparadas amostras com desvios de estequiometria  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $-0,20 \leq x \leq 0,60$ ), e foi realizada a caracterização termofísica, termoquímica e estrutural das soluções sólidas tipo melilita [51]. Como resultado desses estudos, concluíram que o galato de lantânio com substituição parcial por estrôncio com excesso de La apresenta elevada condutividade iônica. Neste caso, o mecanismo de condução é por meio da migração dos íons oxigênio em posições intersticiais. Para  $x = 0,54$  a condutividade iônica se apresentou da mesma ordem de grandeza daquela do LSGM.

A figura 10 apresenta o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total das amostras de  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $-0,15 \leq x \leq 0,60$ ), e de uma amostra LSGM [56].

Figura 10 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica total das amostras de  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $-0,15 \leq x \leq 0,60$ ) e, para comparação, de uma amostra LSGM, em atmosfera de ar.

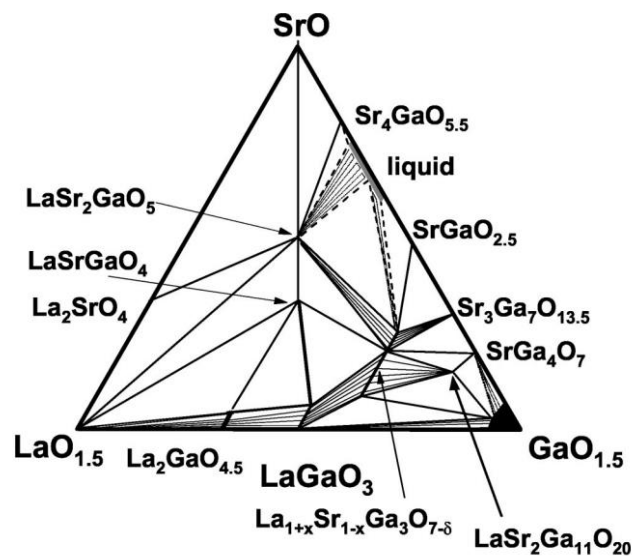


Fonte: ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; SCHLUCKWERDER, H.; ALDINGER, F.; KÜNSTLER, K.; TOMANDL, G. Electrical conduction behavior of  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$  melilite-type ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, p. 1795–1798, 2004.

Nesse trabalho, concluíram que o  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$  apresenta tendência de aumentar a condutividade elétrica quando são composições ricas em lantânio. A condutividade atinge a saturação para uma composição de aproximadamente  $\text{La}_{1,45}\text{Sr}_{0,55}\text{Ga}_3\text{O}_{7,225}$  com altos valores, que estão na mesma faixa dos eletrólitos de LSGM ( $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $950^{\circ}\text{C}$ ).

A figura 11 mostra o diagrama de fase do sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$  na temperatura de  $1470^{\circ}\text{C}$  em ar atmosférico [51].

Figura 11 - Diagrama de fase do sistema  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  para  $T=1470^\circ\text{C}$  em ar atmosférico.



Fonte: 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, n. 4, p. 662–669, 2004.

O estudo do diagrama de fase ( $1470^\circ\text{C}$ , ar) mostrou que a fase  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7-\delta}$  exibiu uma região de homogeneidade notavelmente ampla, variando de  $x = -0,20$  a  $0,60$ . O composto coexistiu com as seguintes fases:  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{GaO}_3$ ,  $\text{SrGaO}_{2,5}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ga}_7\text{O}_{13,5}$ ,  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{LaSr}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$ ,  $\text{LaSr}_3\text{GaO}_5$ , e um líquido rico em estrôncio no sistema binário  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ . A tabela 4 apresenta as propriedades do LSG.

Tabela 4 - Propriedades características do LSG tetragonal.

Propriedade	Valor
Parâmetros de rede	$a=3,9866 \text{ \AA}$ $c=5,3325 \text{ \AA}$
Densidade	$5,240 \text{ g/cm}^3$
Temperatura de fusão	-

Fonte: IVANOV, S.; ZHUROV, V.; KARPOV. Inst. Of Physical Chemistry, Moscow, Russia. ICSS Grant-in-Aid (1994). Unit Cell: TOROPOV, N.; ISMATOV, A.; DOKL; AKAD; NAUK. SSSR, 183, 609, (1968).

O LSG possui estrutura do tipo tetragonal, o que faz os parâmetros de rede entre este composto e o LSGM serem diferentes. Devido aos parâmetros de rede do LSG serem significativamente maiores que o do LSGM, mesmo a massa molar do Ga  $69,723 \text{ u}$  ser maior

que a do Mg de 24,305 u, aumentando assim a massa molar do composto, sua densidade é inferior ao LSGM.

## 2.5 Compósitos à base de 8YSZ e de LSGM

A fim de melhorar ainda mais o desempenho das SOFCs, muitas pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de eletrólitos sólidos compósitos visando somar as vantagens de ambos os componentes em termos de condutividade e/ou estabilidade [58-62]. Portanto, eletrólitos sólidos compósitos ou nanocompósitos constituem uma nova classe de condutores iônicos com propriedades melhoradas.

Mishima e colaboradores investigaram o eletrólito compósito de céria dopada com samária, SDC, e zircônia-ítria  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}-(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$  (SDC-8YSZ). Como apenas uma camada de SDC não foi adequada para o eletrólito, por causa de sua facilidade de redução ( $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$ ) em  $\text{H}_2$ , utilizou-se a 8YSZ como matriz para bloquear os elétrons. As partículas de SDC dispersas na matriz de 8YSZ foram eficazes na redução da resistência interna geral da célula. A deterioração da performance da célula pela reação entre SDC e 8YSZ é esperada. No entanto, essa reação foi evitada. Os autores concluíram que os eletrólitos bifásicos podem ser uma aplicação vantajosa atuando também na redução da incompatibilidade de expansão térmica [49].

Xu e colaboradores estudaram o eletrólito compósito de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}\text{-La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  (SDC-LSGM) obtido por meio do processo de combustão a partir de nitratos metálicos e de glicina nas proporções de 9:1, 8:2, 7:3, 4:6 e 5:5. O maior valor de condutividade elétrica foi obtido para a proporção em massa de 9:1, que apresentou condutividade superior à da SDC na temperatura de 500-700 °C [63].

O sistema de eletrólito compósito de (x% em mol)  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (100 - x)  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (LSGM-GDC) com x=0; 10; 20 e 50 foi estudado. O pó de LSGM utilizado foi obtido por síntese de combustão com ácido cítrico e o de GDC comercial, foram moídos em moinho atritor por 24 horas em etanol com esferas de zircônia, seguido de reação em estado sólido, e sinterizados a 1450°C por 10 horas. Os compostos apresentaram as fases LSGM e GDC e uma fase de impureza:  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ . A composição específica do compósito GDC com 10 mol% LSGM mostrou melhor condutividade elétrica em comparação com o eletrólito GDC puro na faixa de temperatura de medida, o que foi atribuído pelos autores ao aumento na condutividade elétrica dos contornos de grão. O aumento da concentração de



LSGM na matriz GDC foi eficaz para expandir a região de domínio eletrolítico com a redução da condutividade eletrônica em comparação com a GDC original para a região de pressões parciais de oxigênio,  $pO_2$ , mais baixas [64].

Hao e colaboradores estudaram o eletrólito compósito de  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,9} - La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$  (SDC-LSGM). As amostras foram sintetizadas por processos de combustão. Utilizaram as proporções de 95:5, 90:10 e 85:15. O tamanho de grão dos compósitos aumentou nitidamente, enquanto que a resistência dos contornos de grão pode ser significativamente diminuída por uma pequena adição de LSGM. O compósito que exibiu máxima condutividade elétrica e densidade de potência foi o da proporção de 9,5:0,5 [65].

Raghvendra e colaboradores estudaram as propriedades estruturais e elétricas do compósito de  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85} - Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,95}$  (LSGM-YSZ) preparado pelo método de co-precipitação nas proporções de 9,5:0,5, 9:1 e 8,5:1,5. Os autores observaram que a fase predominante foi tipo perovskita do LSGM. Os grãos do compósito se apresentaram esféricos, e foi obtido aumento na condutividade elétrica LSGM-YSZ10 em relação aos componentes individuais. As propriedades elétricas de sistemas com duas fases podem ser entendida em termos de defeitos químicos. Assim, as interfaces desempenham um papel muito importante para as propriedades de transporte dos sistemas policristalinos e compósitos. A interdifusão e a taxa de reação dependem fortemente da morfologia do pó. Neste trabalho, Raghvendra e colaboradores obtiveram partículas finas pelo método de síntese utilizado, o que levou a um contato otimizado também entre a interface do LSGM e YSZ [66]. O aumento da concentração de vacâncias é esperado na região de carga espacial, e é mais provável se formar nas interfaces dos contornos de grão [67]. Em outras palavras, as cargas móveis no eletrólito composto podem existir ao longo dos contornos de grão e, portanto, formar uma camada de carga espacial nas interfaces [66].

Jiang e Wagner [68] propôs que para eletrólitos compósitos, a carga espacial é originada da formação de uma fase amorfa fina por meio da reação de defeito na interface entre a segunda fase e a matriz.

As propriedades elétricas do compósito de YSZ-SDC também preparado pelo método de combustão utilizando glicina foram investigadas nas proporções de 9,5:0,5, 9:1 e 8,5:1,5. Segundo os autores, o perfil de difração de raios X dos sistemas revelou a formação de fases compostas. Foram observadas microestruturas bifásicas, nas quais os grãos de SDC estavam dispersos na matriz YSZ. Foi também observado que a interface forneceu um canal para o transporte iônico, levando a uma notável condutividade iônica com o aumento do teor

de SDC. Para a proporção em massa 8,5: 1,5, a condutividade elétrica foi considerada maior do que a de YSZ na faixa de temperatura de 400–700°C. Além disso, para razão de massa superior a 8,5:1,5, verificou-se que a condutividade diminuiu devido à formação de algumas outras fases de impureza isolantes [69].

A utilização de compósitos para aplicação em cátodos de SOFCs também tem sido estudada, Duong e Mumm escolheram o compósito de  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC) e  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (SSC-LSGM), por serem bons condutores eletrônico e iônico, respectivamente. Foi avaliada a compatibilidade entre SSC e LSGM para aplicação como cátodo compósito em SOFC. É interessante o estudo dos materiais do eletrodo e eletrólito, pois estes sofrem o processo de interdifusão ao longo do tempo de exposição durante o funcionamento de uma SOFC. Em temperaturas acima de 800°C, a interdifusão foi acompanhada pela formação de uma fase secundária de  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ , cuja prevalência aumentou com o aumento da temperatura de sinterização. Dentre as proporções analisadas (80:20, 70:30 e 50:50) a que apresentou maior condutividade foi a 80:20 [70].

O eletrólito compósito de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  e  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (LSGM - SDC) foi investigado por Li e colaboradores. Este apresentou como fase predominante a fluorita típica da  $\text{CeO}_2$  e uma fase minoritária  $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . O compósito LSGM-SDC apresentou pequena contribuição elétrica da região dos contornos de grãos em comparação aos compostos puros, explicado pela camada de carga espacial formada na interface entre as diferentes fases. O eletrólito sólido exibiu a maior condutividade na faixa de temperatura de 250–600°C, em comparação com LSGM e SDC [71].

As propriedades elétricas e mecânicas do compósito de 8YSZ e 3YSZ (zircônia estabilizada com ítria 3% em mol) (8YSZ-3YSZ) foram investigados. Os compósitos estudados foram na proporção de 90:10, 75:25, 65:35 e preparados por mistura convencional dos óxidos constituintes. Os resultados da medição da condutividade elétrica provaram que ao aumentar o teor de 3YSZ das amostras compostas, a condutividade elétrica em altas temperaturas ( $T > 550$  °C) diminuiu, enquanto que em baixas temperaturas ( $T < 550$ °C) a condutividade aumentou. Além disso, os eletrólitos compostos apresentaram menor energia de ativação da condutividade em baixas e altas temperaturas. Foi demonstrado que tanto a tenacidade à fratura quanto a resistência mecânica de amostras compostas melhoraram com a adição de partículas de 3YSZ [72].

Bellino e colaboradores investigaram as propriedades de transporte iônico de nanocompósitos densos de céria dopada com ítria (YDC) e zircônia estabilizada com ítria (YSZ), em uma proporção em volume de 1:1. Esses materiais foram preparados por meio de

um processo de queima rápida a partir de nanopós com alta área superficial específica, evitando a formação de fases secundárias e minimizando a oportunidade de crescimento de grãos durante a sinterização. Os autores verificaram que a condutividade iônica total das amostras nanoestruturadas aumentou significativamente com a diminuição do tamanho do cristalito. Segundo os autores, isto poderia se dar devido a uma conexão paralela quase ideal entre ambas as nanofases produzida nos compósitos com o menor tamanho de cristalito, acoplado a um aumento da difusividade iônica nos contornos de grão. Além disso, propriedades mecânicas foram melhoradas nos nanocompósitos (10YDC-8YSZ) em comparação com as nanocerâmicas YDC obtendo 8,2 GPa em comparação com 5,7 GPa, respectivamente nos testes de microdureza [73].

O efeito da adição de zircônia tetragonal policristalina (3YTZP) à 8YSZ foi também investigado por Marques e colaboradores [74]. Foi utilizada a proporção de 25% em massa de 3YTZP na 8YSZ. Foi observada melhora nas propriedades mecânicas e obtiveram também melhora na sinterabilidade do compósito. Quando os compactos foram consolidados pelo método de sinterização em dois estágios observaram aumento na condutividade iônica ( $1,77 \text{ Scm}^{-1}$ ) mesmo a  $700^\circ\text{C}$  para teores de 25% em massa de 3YTZP em relação a matriz 8YSZ ( $1,73 \text{ Scm}^{-1}$ ). Esse efeito foi atribuído à redução do potencial de carga espacial nos contornos de grão [74].

Um novo eletrólito sólido nanocompósito consistindo de 8YSZ e óxido de bismuto contendo érbio (ESB) foi proposto recentemente. O novo eletrólito sólido contendo 20% mol de óxido de bismuto estabilizado com érbio atingiu alta densidade (superior a 97% da densidade teórica) após sinterização a  $800^\circ\text{C}$  (lembrando que a 8YSZ densifica a temperaturas de  $1450^\circ\text{C}$  ou superiores). Análise da microestrutura mostrou que a fase nanoestruturada ESB permaneceu ao longo dos contornos de grão e resultou em aumento da condutividade iônica por 5 ordens de magnitude, o que foi atribuído ao rápido transporte de íons oxigênio através na fase nanoestruturada ESB [75].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram preparados quatro compósitos: (i) LSGM + 8YSZ, (ii) LSGM + LSG, (iii) 8YSZ + 10Sc1CeSZ e (iv) 8YSZ + LSGM, sendo o material da esquerda do sinal +, a matriz ou fase majoritária, e o da direita a fase minoritária. Foram também preparados o LSGM e o LSG utilizados na obtenção dos compósitos.

A seguir serão apresentados os materiais de partida utilizados, o método de elaboração dos compósitos e os métodos de caracterização empregados.

#### 3.1 Materiais

Para o preparo do LSGM, do LSG e dos compósitos foram utilizados os materiais listados na tabela 5.

Tabela 5 - Características dos materiais de partida utilizados.

Fórmula Química	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Pureza (%)	Fabricante
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51	99,9	Alfa Aesar
SrCO <sub>3</sub>	3,74	99,99	Alfa Aesar
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,44	99,99	Alfa Aesar
MgO	6,50	P. A.	Merck
8YSZ	5,90	99,6	Tosoh
10Sc1CeSZ	6,05	99,98	Fuel Cell Materials

Fonte: autora da tese.

Os quatro tipos de compósito, o LSGM e o LSG, foram preparados pela mistura dos materiais de partida seguido de tratamento térmico em alta temperatura, ou reação em estado sólido. A seguir serão fornecidos detalhes em relação a cada tipo de compósito.

Compósito: 8YSZ + LSGM

Para este compósito as composições estudadas foram (100-x)8YSZ+ (x)LSGM, x = 0, 1, 5, 10 e 20 % em massa. O LSGM foi adicionado à 8YSZ pelo método de mistura de óxidos seguida de tratamento térmico em alta temperatura. Para isso, os materiais de

partida (LSGM e 8YSZ) foram secos em estufa. Quantidades estequiométricas dos materiais secos foram pesadas, misturadas em almofariz de ágata em meio alcoólico e secas em estufa.

Compósito: LSGM + 8YSZ

As composições utilizadas foram  $(100 - x)\text{LSGM} + (x)\text{8YSZ}$ ,  $x = 0, 1, 10$  e  $20\%$  em massa. Este tipo de compósito foi preparado de forma semelhante ao anterior.

Compósito: LSGM + LSG

A preparação deste compósito também foi feita pelo método convencional de reação em estado sólido, e o LSG foi adicionado nas seguintes proporções:  $(100 - x)\text{LSGM} + (x)\text{LSG}$ ,  $x = 0, 1$  e  $5\%$  em massa.

Compósito: 8YSZ + 10Sc1CeSZ

Para este compósito as composições estudadas foram  $(100 - x)\text{8YSZ} + (x)\text{10Sc1CeSZ}$ ,  $x = 0, 1, 5\%$  em massa. A 10Sc1CeSZ foi adicionada à 8YSZ pelo método de mistura de óxidos seguida de tratamento térmico em alta temperatura.

A tabela 6 sumariza as composições estudadas e as abreviações utilizadas neste e nos próximos capítulos.

Tabela 6 - Abreviação conforme a composição.

Composição das amostras	Abreviação
$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$	8YSZ
$(100 - x) Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93} + (x)La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}(x = 1)$	8YSZ-LSGM1
$(100 - x) Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93} + (x)La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}(x = 5)$	8YSZ-LSGM5
$(100 - x) Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93} + (x)La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}(x = 10)$	8YSZ-LSGM10
$(100 - x) Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93} + (x)La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}(x = 20)$	8YSZ-LSGM20
$(100 - x) Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93} + (x)(Sc_2O_3)_{0,10}(CeO_2)_{0,01}(ZrO_2)_{0,89}(x = 1)$	8YSZ-ScCeSZ1
$(100 - x) Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93} + (x)(Sc_2O_3)_{0,10}(CeO_2)_{0,01}(ZrO_2)_{0,89}(x = 5)$	8YSZ-ScCeSZ5
$(Sc_2O_3)_{0,10}(CeO_2)_{0,01}(ZrO_2)_{0,89}$	ScCeSZ
$La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$	LSGM
$(100 - x) La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta} + (x)Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}(x = 1)$	LSGM-8YSZ1
$(100 - x) La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta} + (x)Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}(x = 10)$	LSGM-8YSZ10
$(100 - x) La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta} + (x)Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}(x = 20)$	LSGM-8YSZ20
$(100 - x) La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta} + (x)La_{1,55}Sr_{0,45}Ga_3O_{7,275}(x = 1)$	LSGM-LSG1
$(100 - x) La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta} + (x)La_{1,55}Sr_{0,45}Ga_3O_{7,275}(x = 5)$	LSGM-LSG5

Fonte: autora da tese.

### 3.1.1 Elaboração dos compostos de partida: LSGM e LSG

#### a) LSGM

O condutor iônico com composição nominal  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$  foi preparado pelo método convencional de mistura de óxidos seguido de reação em altas temperaturas, conforme trabalhos anteriores [50, 76]. O  $La_2O_3$  foi tratado termicamente na temperatura de 1000°C durante 3 horas. Os demais reagentes foram secos em estufa a 100°C. A seguir, quantidades estequiométricas dos materiais de partida secos foram misturadas e foram feitas três calcinações a 1250°C/4 h. Após cada tratamento térmico a mistura foi desaglomerada e homogeneizada em almofariz de ágata, para facilitar a reação entre os diversos componentes. Ao final da etapa de calcinação, a mistura foi moída em moinho tipo atritor utilizando meios de moagem de zircônia ( $\phi$  2 mm, YTZP, Tosoh), em meio alcoólico por 1 hora, e seco em estufa a 40°C.

#### b) LSG

O condutor iônico com composição nominal  $La_{1,55}Sr_{0,45}Ga_3O_{7,275}$  foi sintetizado pelo método de reação em altas temperaturas. Para a preparação deste material pelo método convencional foi realizado o tratamento térmico do  $Ga_2O_3$  e  $SrCO_3$  a 300°C por 3 horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min [77]. O  $La_2O_3$  foi tratado termicamente a 1000°C por 3

horas para evitar seu caráter higroscópico. Quantidades estequiométricas destes materiais foram pesadas após os tratamentos térmicos, misturadas em almofariz de ágata em meio alcoólico, secos em estufa a 40°C e calcinada a 1250°C por 4 horas.

### 3.1.2 Elaboração dos compósitos

A elaboração dos diversos tipos de compósito foi feita utilizando o mesmo procedimento. Amostras cilíndricas de 3 mm de espessura foram compactadas por prensagem uniaxial (Kratos, Z2T) em matriz de aço inoxidável de diâmetro de 9 mm com pressão de 50 MPa.

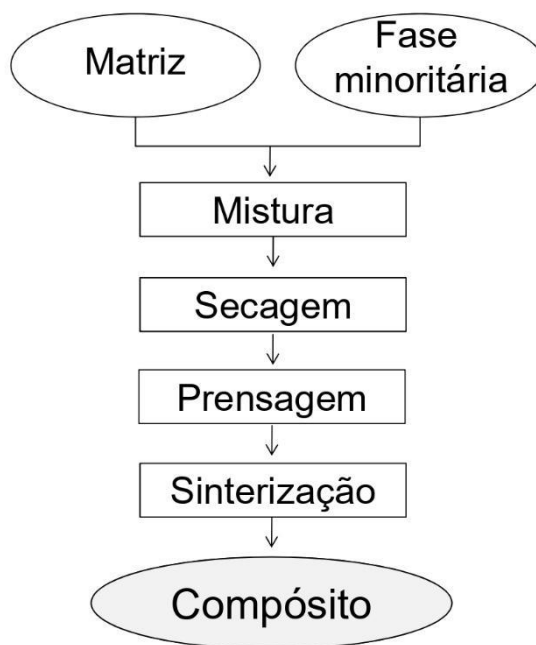
Para a análise de retração linear as amostras foram compactadas uniaxialmente (Kratos, Z2T) em matriz de aço inoxidável de diâmetro de 5 mm com pressão de 50 MPa, seguida de compactação isostática (National Forge Co.) a frio a 210 MPa.

A sinterização dos compactos foi feita em forno resistivo tipo caixa (Lindberg, BlueM) ao ar, em duplicata, e em diversas condições de sinterização. Foram utilizadas temperaturas de patamar entre 1000 e 1500°C, e o tempo de patamar variou entre 0 (sinterização não isotérmica) e 4 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

O compósito 8YSZ-LSGM10 foi também consolidado por sinterização assistida por campo elétrico, também denominada sinterização por centelha de plasma ("spark plasma sintering", SPS 1050, Sumitomo Coal Mining Co., Japão) no Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). O pó do compósito 8YSZ-LSGM10 foi colocado em molde de grafita com diâmetro de 10 mm. Foram utilizadas folhas de grafita (Perma Foil, PF40R2) no entorno do molde, incluindo a interface entre os punções e pó para proteção do molde de possíveis difusões de espécies químicas, e também para facilitar a extração da amostra após a sinterização. O molde com o pó foi introduzido em uma câmara selada sob vácuo (<20 Pa). A amostra foi sinterizada na forma de disco, de ~2 mm de espessura, utilizando a taxa de aquecimento de ~100°C/min., temperatura de patamar de 1000°C por 10 min e aplicação de pressão uniaxial de 55 MPa no patamar. A taxa de resfriamento foi de ~300°C/min.

A figura 12 apresenta o diagrama de blocos simplificado do método de reação em estado sólido empregado na obtenção dos diferentes compósitos.

Figura 12 - Diagrama de blocos completo da elaboração dos compósitos pela técnica de reação em estado sólido.



Fonte: autora da tese.

### 3.2 Métodos de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas que permitiram estudar as propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e microestrutura das amostras são sucintamente descritas a seguir.

A caracterização estrutural das amostras na forma de pó e de compacto foi feita por meio da técnica de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance), no intervalo angular de 20-80° (2 $\theta$ ), com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s utilizando a radiação K $_{\alpha}$  do Cu ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni. A identificação das fases cristalinas foi obtida pelo programa computacional *Search-Match*, por comparação do perfil de difração experimental com o das fichas *Powder Diffraction File* (PDF). Na tabela 7 estão relacionadas as fichas correspondentes aos compostos estudados, além daquelas de fases de impureza.



Tabela 7 - Características das fases cristalinas de interesse e ficha PDF.

Composto	Ficha PDF	Sistema cristalino	Parâmetro de rede (Å)
8YSZ	30-1468	Cúbico	5,139
LSGM	51-290	Ortorrômico	3.9866
LSG	45-637	Tetragonal	a = 8,054 c = 5,332
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-602	Hexagonal	a = 3,9373 c = 6,1299
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	73-444	Cúbico	10,800
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41-1103	Monoclínico	a = 12,27 b = 3,0389 c = 5,8079
La <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	53-1108	Monoclínico	a = 7,9724 b = 11,1964 c = 11,6184
LaSrGaO <sub>4</sub>	24-1208	Tetragonal	a = 3,843 c = 12,68
10Sc1CeSZ	89-5483 (ScSZ)	Cúbico	a = 5,09000

Fonte: autora da tese.

A análise de retração linear de compactos a verde do compósito (100-x)8YSZ+(x)LSGM (x = 0, 10 e 20 % em massa) foi realizada em dilatômetro (Anter, Unitherm 1161). As medidas foram feitas ao ar na faixa de temperatura ambiente até 1500°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

Valores de densidade aparente das amostras sinterizadas foram determinados por densidade geométrica e hidrostática. Para o cálculo da densidade geométrica, a espessura e o diâmetro foram medidos com paquímetro digital (Digimess). Foram feitas 10 medidas de diâmetro e espessura das amostras para obtenção de resultados com precisão adequada para este tipo de medida. Para a realização da medida de densidade hidrostática ( $\rho_H$ ), inicialmente as amostras foram imersas em água destilada e fervidas por 2 horas, com o propósito de completar os poros acessíveis contidos nas amostras. Após o resfriamento, foram feitas medidas das massas imersas ( $m_i$ ), massas úmidas ( $m_u$ ), temperatura da água e ambiente. A seguir, as amostras foram secas em estufa de 100°C, resfriadas e pesadas as massas secas ( $m_s$ ). Foram feitas 10 medidas das massas  $m_i$ ,  $m_u$  e  $m_s$ . As medidas de massa foram realizadas em balança analítica (Mettler, H315).

Assim, foi possível calcular a densidade hidrostática das amostras sinterizadas, com a seguinte equação:

$$\rho_H = \frac{(\rho_{\text{água}} m_s) - (\rho_{\text{ar}} m_i)}{(m_u - m_i)} \quad (3)$$

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

A densidade relativa ( $\rho_r$ ) das amostras sinterizadas foi determinada a partir das densidades obtidas pelo método hidrostático, calculada pela equação (4):

$$\rho_r = \left( \frac{\rho_h}{\rho_{\text{compósito}}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

onde  $\rho_{\text{compósito}}$  foi obtida utilizando a seguinte equação:

$$\rho_{\text{compósito}} = \rho_1 (V_{r1}) + \rho_2 (V_{r2}) \quad (5)$$

na qual:

$V_{r1}$  = volume da fase 1

$V_{r2}$  = volume da fase 2

$\rho_{1,2}$  são as respectivas densidades.

Para a caracterização microestrutural, o pó dos compostos foi disposto sobre a superfície de fita de carbono em porta-amostra específico e recoberto com carbono, ou ouro por *sputtering*.

Para observação da superfície das amostras, inicialmente foi feito o embutimento das mesmas em resina. Após o endurecimento da resina, as amostras foram lixadas, aplanadas em carbetto de silício (400, 600 e 1000  $\mu\text{m}$ ) e polidas em pastas adiamantadas (15, 6 e 1  $\mu\text{m}$ ). Após serem removidas das resinas, as amostras foram atacadas termicamente em temperatura 100°C inferior à da sinterização em forno tubular (Lindberg, BlueM). Para observação no microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram coladas em fita de carbono dupla face, em porta-amostra específico e recobertas com carbono, ou ouro por *sputtering*.

A microestrutura das amostras polidas e atacadas termicamente foi observada utilizando elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM, FEI, Inspect F50 e Jeol, JSM 6701F). A determinação do tamanho médio de grãos foi realizada

pelo método de Mendelson [78] ou dos interceptos em uma amostragem superior a 500 grãos usando o programa *Image J*. Foram também feitas observações utilizando elétrons retroespalhados (Philips, XL30), com o intuito de observar os contrastes composicionais das amostras. A técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, foi utilizada visando obter informações qualitativas contidas no espectro de raios X sobre a composição da amostra, em escala microscópica (Jeol, JSM 6701F).

A condutividade elétrica das amostras foi obtida com base na técnica AC de espectroscopia de impedância, na qual a resistência das amostras é medida em função da temperatura e da frequência. A condutividade elétrica pode também ser determinada variando a pressão parcial de oxigênio, obtendo-se informações relacionadas ao mecanismo de condução (iônico, eletrônico ou misto) das amostras em estudo.

As medidas em pressão ambiente ( $p_{O_2}=0,21$  atm) foram realizadas em analisador de impedância (HP 4192A) acoplado a um controlador HP 362, na faixa de frequências de 5 Hz a 13 MHz, com amplitude do sinal de 200 mV, no intervalo de temperatura entre 250 e 550°C. O porta-amostras de inonel foi inserido em forno tubular (EDG), para variação da temperatura. Os dados obtidos foram analisados por meio de programa computacional [79]. Para estas medidas de espectroscopia de impedância, aplicaram-se eletrodos de prata nas superfícies paralelas das amostras que posteriormente foram tratadas termicamente a 400°C por 15 minutos com o intuito de eliminar os resíduos orgânicos e promover a cura da resina. Medidas em pressão ambiente e em altas temperaturas, até ~850°C, foram feitas em câmara de alumina inserida em forno resistivo (Lindberg, 1500°C, BlueM). Para estas medidas foi utilizado o analisador Solartron SI 1260, e tensão aplicada de 200 mV na faixa de frequência de  $10^{-2}$  Hz a 32 MHz. Neste caso, eletrodos de platina foram aplicados por pintura seguido de cura da resina a 800°C. A análise dos diagramas de impedância foi feita utilizando o programa computacional *ZView*.

Como forma de simplificar a análise dos dados é utilizado modelo de circuitos elétricos equivalentes, para interpretação dos resultados podendo ser em série ou em paralelo, e compostos por resistores e/ou capacitores.

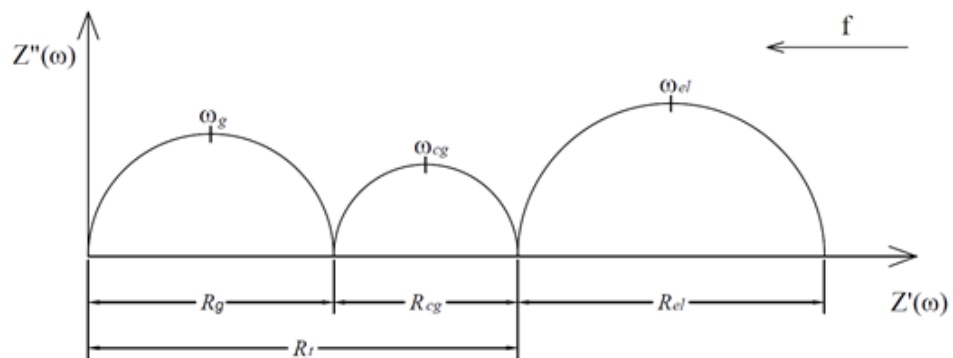
O gráfico da parte real versus imaginária da impedância é conhecido como diagrama de impedância. Bauerle [80], em seu estudo mostrou que o diagrama de impedância de uma cerâmica policristalina condutora iônica é formado por três semicírculos. O semicírculo, situado na região de alta frequência corresponde a resposta elétrica dos grãos, na região de frequências intermediárias corresponde a resposta elétrica dos contornos de

grãos e a em baixa frequência, a resposta elétrica da reação entre os materiais do eletrólito-eletródo.

A condutividade do material pode ser analisada por meio do diagrama de impedância, onde o eixo real representa o componente resistivo, e imaginário, o capacitivo.

A figura 13 mostra um diagrama de impedância característico de uma cerâmica policristalina condutora iônica medida em uma temperatura fixa.

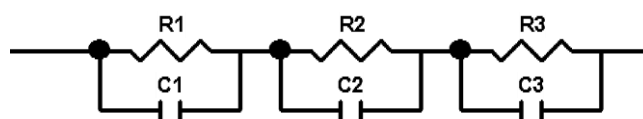
Figura 13 - Diagrama de impedância característico de uma cerâmica policristalina condutora iônica.



Fonte: adaptado de BAUERLE J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.30, p. 2657-2670, 1969.

Desta maneira, o diagrama de impedância permite obter informações sobre a resistência, capacitância, condutividade, frequência no ponto de máxima amplitude, entre outros. Assim, para estudar o comportamento elétrico dos eletrólitos sólidos pode ser usado o circuito RC em paralelo conectados em série (figura 14).

Figura 14 - Circuito equivalente de um eletrólito sólido.  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam as resistências e  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  as capacitâncias associadas a parte intragranular, intergranular e as reações de eletrodo.



autora da

tese.

Fonte:

Um comportamento observado nos diagramas de impedância é que os semicírculos raramente tem seu centro no eixo da parte real. O parâmetro que quantifica esse desvio do semicírculo é o ângulo de descentralização, é o ângulo formado entre o eixo real e o centro do semicírculo. Este comportamento é comum quando a medida é feita em sistema heterogêneo [81]. Quanto maior a heterogeneidade, maior é o ângulo de descentralização.

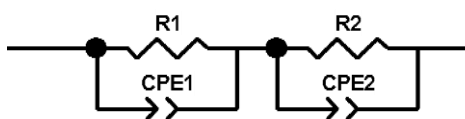
O elemento de constante de fase (CPE – *constant phase element*) é um elemento que foi postulado como alternativa matemática para o modelamento de semicírculos não ideais, ou seja, com uma distribuição de constante de tempo que causa o deslocamento do centro dos semicírculos em relação ao eixo real. A impedância de um CPE é dada pela expressão [82]:

$$Z_{CPE}^* = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (6)$$

onde A é constante,  $\omega=2\pi f$ , j a unidade imaginária, se  $\alpha=1$  tem-se impedância de um capacitor.

Uma representação simplificada de um circuito equivalente foi utilizado para a análise dos dados de espectroscopia de impedância no programa *Zview* está apresentado na figura 15, onde R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> representam as resistências e CPE<sub>1</sub> e CPE<sub>2</sub> os elementos de fase constante associadas à parte intragranular e intergranular.

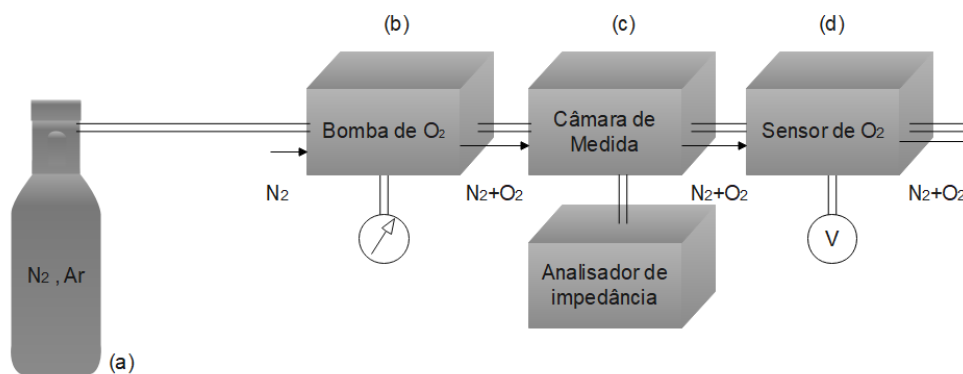
Figura 15 - Circuito equivalente de um eletrólito sólido. R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> representam as resistências e CPE<sub>1</sub> e CPE<sub>2</sub> os elementos de fase constante associadas a parte intragranular e intergranular.



Fonte: autora da tese.

As medidas feitas em pressões controladas de oxigênio foram realizadas no Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) na Universidade de Grenoble Alpes, variando a pressão parcial de oxigênio ( $pO_2$ ) de 1 a  $\sim 10^{-24}$  atm em temperaturas fixas de 700, 800 e 900°C. As diferentes pressões parciais de oxigênio foram obtidas por meio de um sistema bomba de oxigênio-sensor de oxigênio [83]. Foram aplicados eletrodo de platina (Pt-I, Fuel Cell Materials) nas superfícies paralelas das amostras seguida de tratamento térmico a 1100°C por 1 hora. Diferentes gases foram usados: ar sintético, argônio,  $O_2$  e  $H_2$  com fluxo de 4 L/h. O equipamento utilizado na medida da condutividade elétrica foi o Solartron SI 1260. Os dados das medidas elétricas foram analisados por meio da utilização do programa computacional *ZView*. A figura 16 mostra um esquema da montagem experimental do sistema utilizado. Os principais componentes são: o sensor de oxigênio, que determina a pressão parcial de  $O_2$  presente no gás vetor, a bomba de oxigênio, que é responsável pelo enriquecimento ou empobrecimento de oxigênio do gás vetor, a câmara de medidas estanque e impermeável aos gases, onde encontra-se um porta amostras. Além, dos fornos do sensor, da bomba e da câmara de medidas, um milivoltímetro e uma fonte de corrente são acoplados ao sistema [83].

Figura 16 - Diagrama esquemático do sistema de medidas: (a) cilindro do gás vetor, (b) bomba de oxigênio e fonte de corrente, (c) célula de medidas e o analisador de impedância, e (d) sensor de oxigênio e milivoltímetro.



Fonte: STEIL, M. C.; FONSECA, F. C.; FRANÇA, Y. V.; REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Montagem, calibração e testes de um sistema de medidas elétricas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. *Cerâmica*, v. 48, n. 307 Jul/Ago/Set, 2002.

A nanoindentação é uma técnica que permite medir as propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e dureza dos materiais, desde superligas duras a biomateriais macios. O módulo de elasticidade (E) ou módulo de Young, é calculado pela seguinte equação [84, 85]:

$$E = \frac{\delta}{\varepsilon} \quad (7)$$

onde  $\delta$  é a tensão e  $\varepsilon$  é a deformação, considerando a deformação totalmente elástica.

O módulo de elasticidade é característico para cada material, e representa a medida da força de ligação entre os átomos que o compõe. Quanto maior o módulo elástico, tem-se um material mais rígido.

A dureza (H) é caracterizada pela resistência do material à deformação feita por indentação da sua superfície. A resistência ao escoamento de um determinado material pode ser realizada com a introdução de imperfeições, ligas ou contornos de grãos.

A dureza dos materiais pode ser aumentada de diferentes maneiras, como na adição ou substituição de átomos na rede atômica.

Em 1800, Hertz, Sneddon e outros pesquisadores estudaram e desenvolveram a mecânica de contato entre dois corpos. Foi em 1990, que Oliver e Pharr [84, 85] conseguiram encontrar uma forma de medir o módulo elástico e a dureza de um material referenciando o contato com outro material conhecido. Dentre os indentadores, o mais conhecido é o diamante.

Durante o processo de medida, é utilizado um indentador conhecido para a realização do contato com a amostra, é feita a medida da carga e a profundidade de penetração na amostra. Os valores de profundidade de penetração são utilizados para calcular a área da ponta do indentador que teve contato com a amostra. Esta área é utilizada para medir a dureza do material conforme a equação (8):

$$H = \frac{F}{S} \quad (8)$$

onde  $F$  é o valor da carga aplicada e  $S$  é a área de impressão.

A área de impressão pode ser calculada medindo as diagonais impressas da pirâmide de base quadrada.

$$S = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (9)$$

onde  $d$  é a diagonal média  $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$  obtida pela medida das imagens conforme mostrado na figura 17 [84, 85].

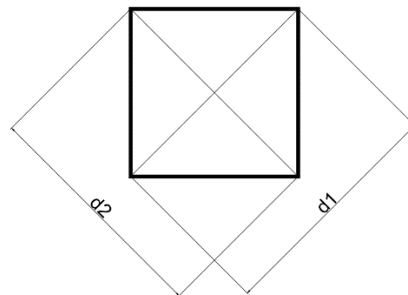


Figura 17 - Exemplo da medida das diagonais impressas da pirâmide de base quadrada.



Fonte: adaptado de OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, p. 1564–83, 1992.

Os valores obtidos de profundidade de carga e descarga contém informações sobre a rigidez dos materiais, pois estão relacionados com a área de contato. Com essas informações é possível calcular o módulo reduzido do sistema.

O módulo elástico reduzido e a dureza de amostras selecionadas foram analisados por meio de testes de indentação (TI-950 Triboindenter Hysitron, Bruker Co.) realizados no Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Foram utilizadas cargas normais máximas de: 4 e 8 mN. O tempo de carregamento foi de 5 s, o tempo de permanência de 5 s e o tempo de descarga igual a 5 s. Nos ensaios foi utilizado o indentador de diamante com geometria Vickers, sendo obtidas curvas carga-deslocamento (curvas P-h) para as amostras sinterizadas. Também foi utilizado um microscópio de varredura por sonda (SPM-Scanning Probe Microscope) acoplado ao nanodurômetro, no módulo de baixa carga (até 10 mN) com intuito de indentar as diferentes fases do compósito LSGM-LSG. Foi conduzida uma perfilometria de uma pequena área da amostra ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), com contato da ponta Vickers com a amostra. As informações que podem ser obtidas do SPM são: topografia 3D; gradiente de deslocamento da ponta; e gradiente de força de contato na região.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

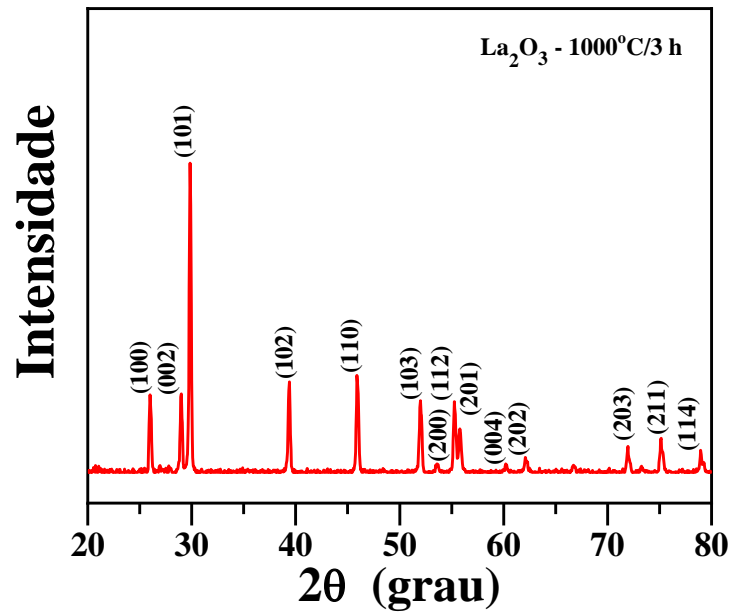
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos dos materiais de partida e das amostras sinterizadas. Os resultados estão divididos pelo tipo de compósito. Inicialmente serão apresentados os resultados referentes ao compósito de matriz LSGM e, em seguida, de 8YSZ.

### 4.1 Compósito: LSGM+8YSZ

A sequência dos resultados inclui aqueles obtidos na preparação do pó de LSGM, em seguida, do compósito de LSGM+8YSZ.

Com base em estudos anteriores [76] dos pós de LSGM obtidos pelo método convencional de reação em estado sólido, optou-se por utilizar o processamento otimizado desenvolvido no Laboratório de Eletrocerâmicas devido a boa densificação obtida na temperatura de sinterização utilizada. Para isso, o  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi tratado termicamente, para decomposição das possíveis fases contendo hidróxido e/ou oxihidróxido presentes no material de partida. Em seguida, foi realizada análise por difração de raios X do  $\text{La}_2\text{O}_3$  após calcinação a  $1000^\circ\text{C}/3\text{ h}$  (figura 18).

Figura 18 - Difratoograma de raios X do pó de  $\text{La}_2\text{O}_3$  após calcinação a  $1000^\circ\text{C}/3\text{ h}$ . (PDF – 5-602).

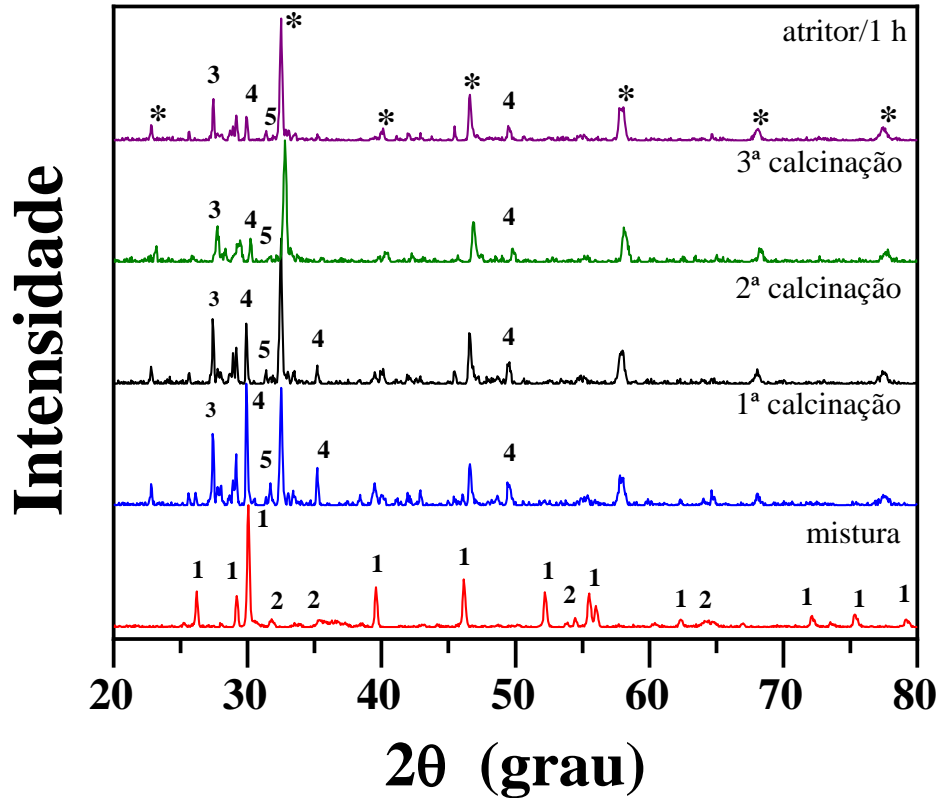


Fonte: autora da tese.

O difratograma de raios X (figura 18) mostra que o tratamento térmico realizado foi suficiente para decompor o hidróxido de lantânio dando origem ao óxido de lantânio, tais como o oxihidróxido de lantânio. O difratograma foi indexado de acordo com a ficha PDF 5-602 correspondente ao  $\text{La}_2\text{O}_3$  hexagonal. Esse pó foi utilizado no preparo do LSGM.

A figura 19 apresenta os difratogramas de raios X do pó de LSGM após a mistura, seguida de três calcinações a  $1250^\circ\text{C}$  por 4 horas e moagem em atritor por 1 hora.

Figura 19 - Difratomogramas de raios X do pó de LSGM após a mistura, três calcinações sucessivas a 1250°C/4 h e moagem em atritor por 1 h. 1-  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 2-  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 3-  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ , 4-  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ , 5-  $\text{LaSrGaO}_4$  e (\*) LSGM.

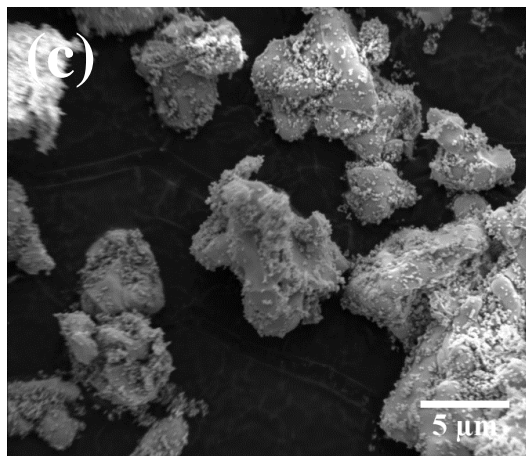
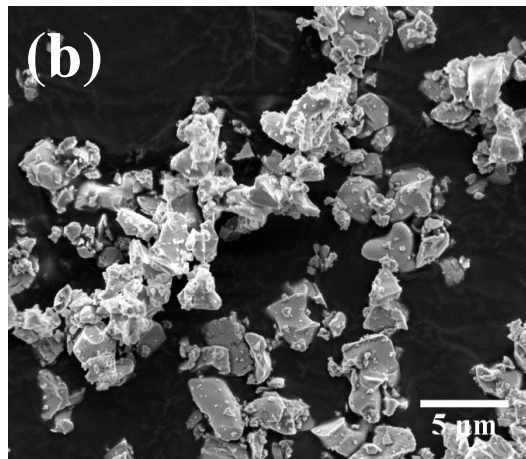
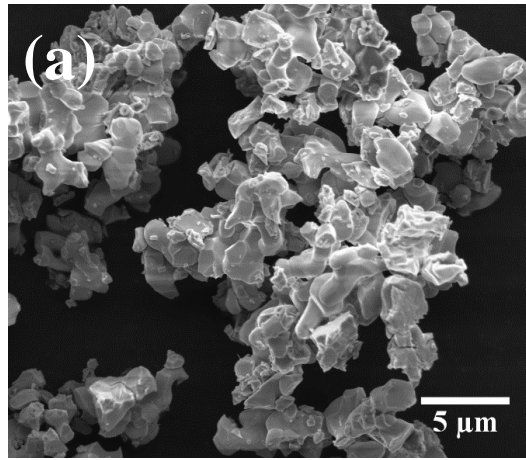


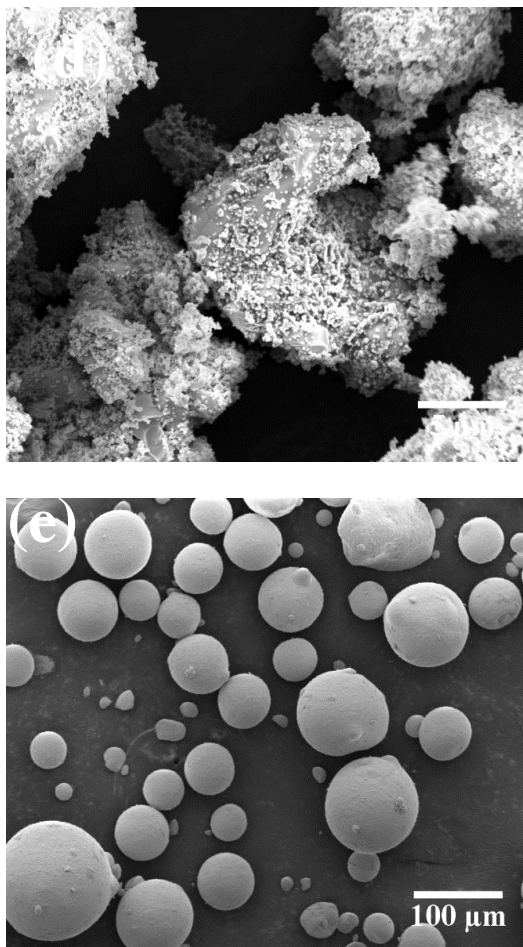
Fonte: autora da tese.

Na figura 19 é possível observar que após a mistura, os principais picos de difração são aqueles do  $\text{La}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , como esperado. Após a primeira calcinação a 1250°C, a fase LSGM (indicada por \*) já se formou. Apesar disto, como a reação entre os diversos componentes ainda é incompleta, observam-se picos característicos dos materiais de partida e de outras fases, especialmente  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  e  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ . As etapas subsequentes de calcinação promovem redução na fração das fases indesejáveis (fases de impureza), tal que após a terceira calcinação o pó consiste principalmente da fase LSGM e de uma pequena fração (~5% estimada pela razão entre as intensidades dos picos de difração) de fases de impureza. A etapa de moagem não produz alterações significativas nas fases cristalinas do pó.

A figura 20 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós LSGM puro e contendo 8YSZ, e da 8YSZ pura.

Figura 20 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós de (a) LSGM, (b) LSGM-8YSZ1, (c) LSGM-8YSZ10, (d) LSGM-8YSZ20 e (e) 8YSZ.



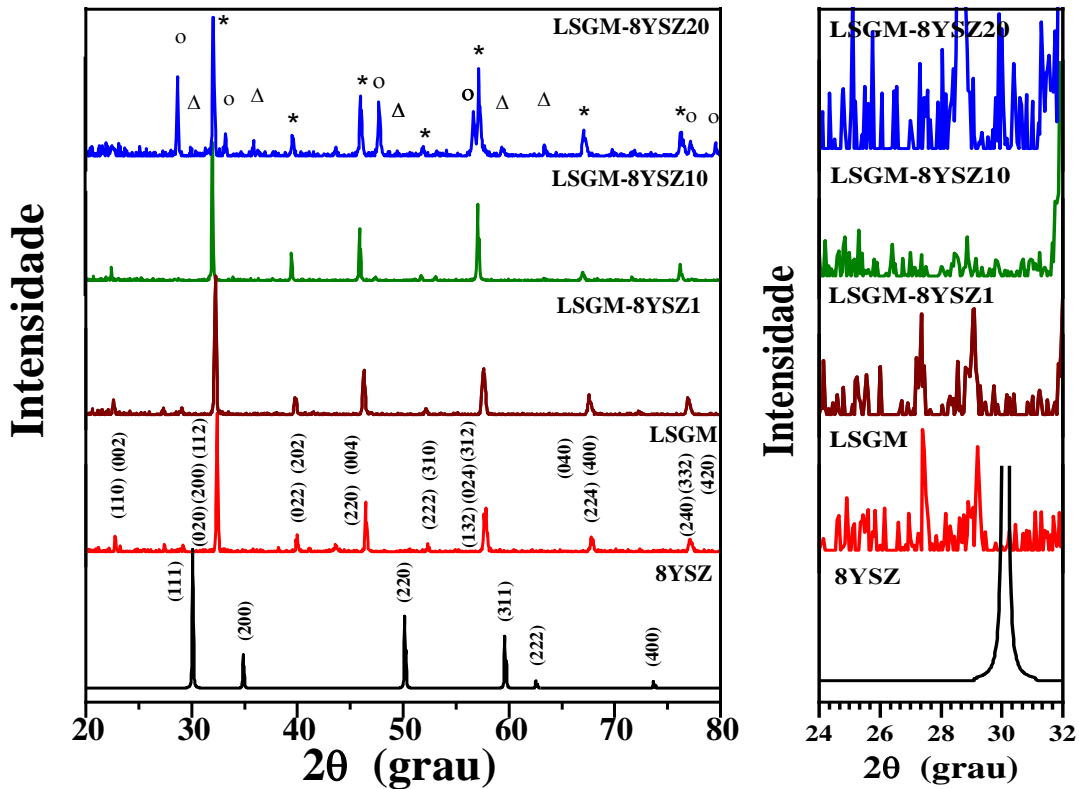


Fonte: autora da tese.

As micrografias mostram que as partículas de LSGM (figura 20a) formam aglomerados de formato irregular. O tamanho dos aglomerados aumenta com o teor de 8YSZ (figura 20b, 20c, 20d). A microestrutura da 8YSZ comercial (figura 20e) consiste de grânulos esféricos micrométricos, devido ao processo de produção de secagem por nebulização (“*spray drying*”).

Os perfis de difração de raios X das amostras sinterizadas a 1450°C/4 h são mostrados na figura 21. Os gráficos à esquerda exibem toda a faixa angular das medidas de difração de raios X, enquanto aqueles à direita são uma ampliação da faixa de  $2\theta$  24-32°, onde os principais picos de difração de fases de impureza são detectados.

Figura 21 - Difratogramas de raios X das amostras de 8YSZ, LSGM, LSGM-8YSZ1, LSGM-8YSZ10, LSGM-8YSZ20 sinterizadas a 1450°C por 4 horas. \* - LSGM,  $\Delta$  - 8YSZ, eo -  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .



Fonte: autora da tese.

As amostras de 8YSZ e LSGM apresentam estruturas cristalinas cúbica do tipo fluorita e perovskita ortorrômbica, respectivamente. Somente na amostra contendo 20% em massa de 8YSZ foi possível detectar as fases LSGM (\*) e 8YSZ ( $\Delta$ ) do compósito, provavelmente devido as condições de análise empregadas. O resultado de maior destaque na figura 21 é que a adição de 8YSZ ao LSGM promove redução na fração de fases de impureza e, para adição de 10% em massa, o perfil de difração de raios X não evidencia nenhuma fase de impureza (figura à direita). Aumentando a fração de 8YSZ para 20% em massa, uma nova fase atribuída ao zirconato de lantânio,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  com estrutura pirocloro, foi detectada revelando uma forte interação entre os elementos individuais do eletrólito compósito.

Singh e colaboradores sintetizaram o compósito LSGM-YSZ por meio do método de co-precipitação e a fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  também foi observada para o compósito contendo 15% em massa de YSZ [66].

A tabela 8 sumariza os valores de densidade relativa,  $\rho_r$ , e do tamanho médio de grãos,  $G$ , dos compósitos de matriz de LSGM sinterizados em diversas temperaturas.

Tabela 8 - Valores de densidade ( $\rho_r$ ) relativa e tamanho médio de grão (G) das amostras de  $(100 - x)\text{LSGM}-(x)\text{8YSZ}$  ( $x = 0, 1, 10, 20$ ) sinterizadas em diversas temperaturas por 4 h.

Temperatura/Tempo de sinterização (°C/h)	Teor 8YSZ (% em massa)	$\rho_r$ (%)	G ( $\mu\text{m}$ )
1350/4	0	93,69±0,01	5,33±0,11
1350/4	1	95,86±0,01	3,20±0,08
1350/4	10	70,62±0,01	3,10±0,07
1350/4	20	74,63±0,01	4,40±0,21
1400/4	0	≈ 99±0,01	4,99±0,09
1400/4	1	≈ 99±0,02	4,10±0,09
1400/4	10	85,53±0,02	3,48±0,07
1400/4	20	85,01±0,01	4,09±0,11
1450/4	0	98,75±0,01	6,35±0,09
1450/4	1	≈ 99±0,02	7,15±0,13
1450/4	10	≈ 99±0,01	11,48±0,19
1450/4	20	92,75±0,03	13,30±0,29
1500/4	0	95,49±0,01	10,12±0,35
1500/4	10	94,11±0,02	13,89±0,28
1500/4	20	96,26±0,02	14,48±0,36

Fonte: autora da tese.

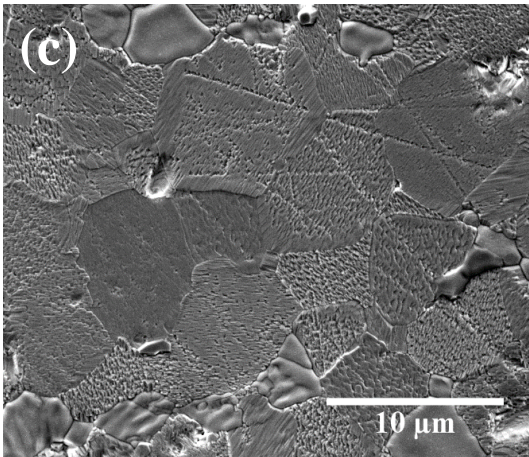
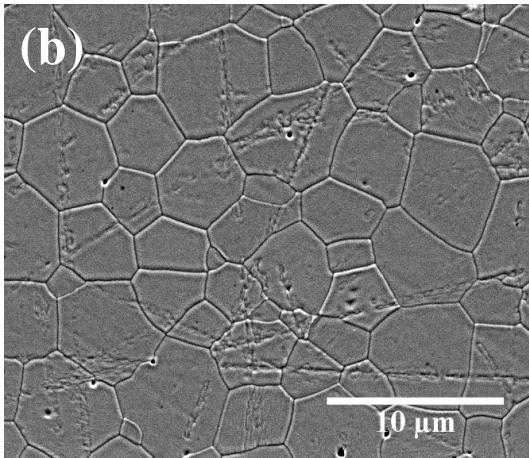
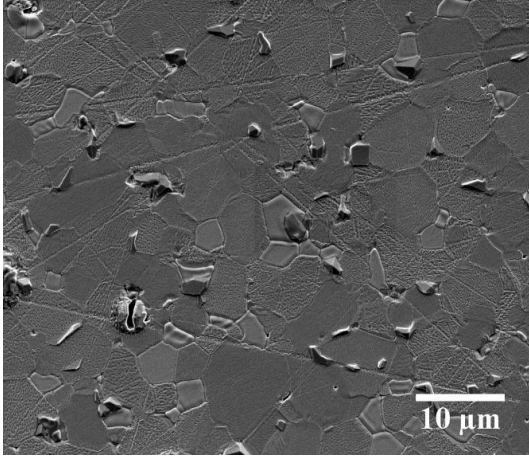
A densidade relativa do LSGM puro sinterizado a 1350°C é de apenas 93,5%. Entretanto, para temperaturas de sinterização mais altas, a densidade relativa atinge 99%. A densidade relativa dos eletrólitos compósitos diminui com o aumento da adição de 8YSZ, para temperaturas mais altas. A 1450°C, todas as amostras apresentaram densidades muito elevadas, exceto a amostra contendo 20% massa de 8YSZ. A densidade das fases de impurezas comuns não foi levada em consideração nesses cálculos, porque sua quantidade total é relativamente baixa.

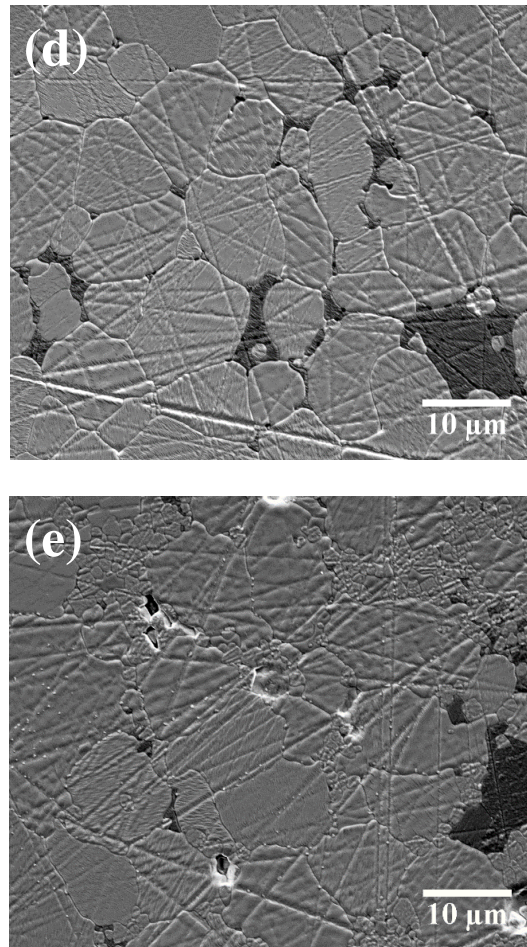
Em seguida, apenas os resultados dos compactos sinterizados a 1450°C/4 h serão mostrados.

A Figura 22 mostra micrografias obtidas por FEG-SEM de amostras sinterizadas, polidas e atacadas termicamente de (a) LSGM, (b) 8YSZ, (c) LSGM-8YSZ1, (d) LSGM-8YSZ10 e (e) LSGM-8YSZ 20 sinterizadas a 1450°C/4 h.

Figura 22 - Micrografias obtidas por FEG-SEM de (a) LSGM, (b) 8YSZ, (c) LSGM-8YSZ1 (d) LSGM-8YSZ10 e (e) LSGM-8YSZ 20 sinterizadas a 1450 °C/4 h.







Fonte: autora da tese.

As principais características microestruturais do LSGM (Figura 22a) são grãos poligonais com porosidade desprezível. Observam-se grãos com superfícies lisas e rugosas. Características semelhantes são encontradas na microestrutura da 8YSZ (Figura 22b) com grãos de superfícies lisas. Essa diferença na textura dos grãos do LSGM já foi relatada e atribuída a diversos fatores, como a presença de falhas de empilhamento, ou mudanças na microestrutura ocorridas durante o ataque térmico ou durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização [25-29].

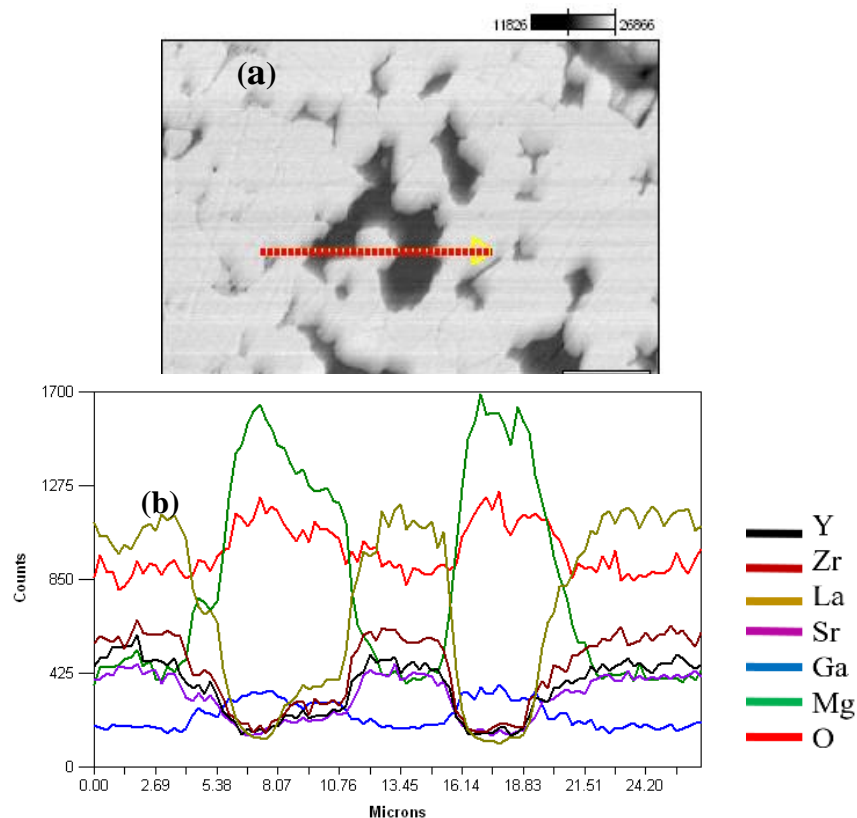
Os eletrólitos compósitos exibem características semelhantes aos dos materiais cerâmicos de base, exceto por microrregiões com contraste diferente (escuro), sugerindo o surgimento de uma nova fase. Esses resultados estão de acordo com os de DRX, que revelaram o zirconato de lantânio como uma segunda fase nessas cerâmicas.

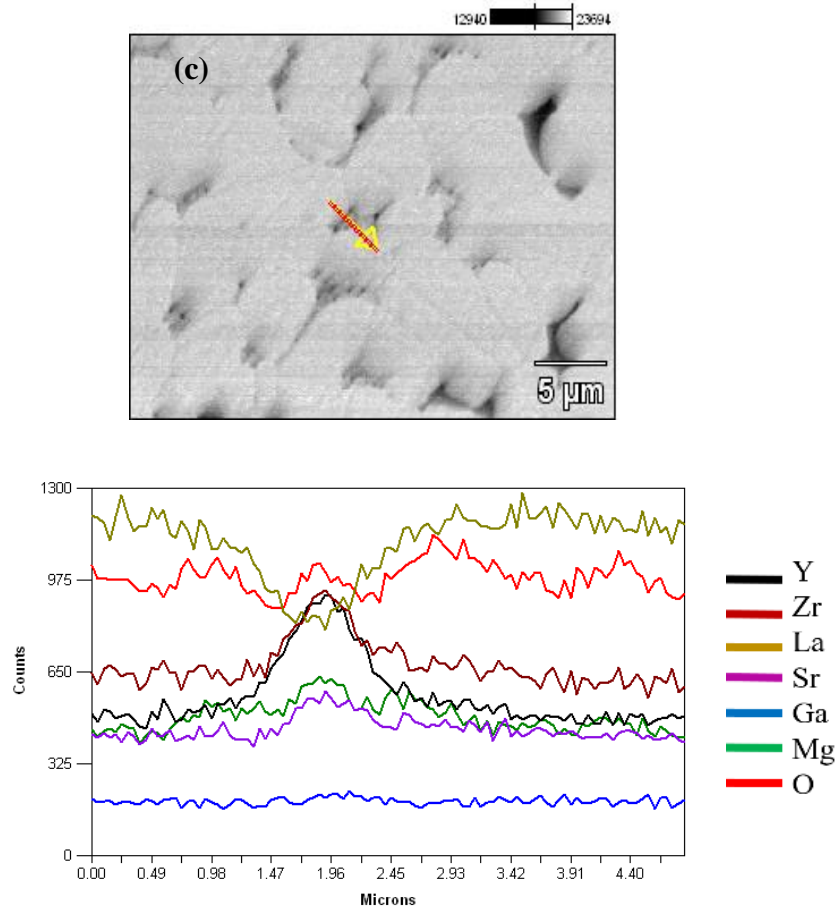
Os valores do tamanho médio de grão das amostras sinterizadas estão resumidos na tabela 8. O tamanho médio de grãos do LSGM é 6,35  $\mu\text{m}$ , que é próximo ao da 8YSZ (5,55  $\mu\text{m}$ ) sinterizada nas mesmas condições experimentais. A adição de 8YSZ ao LSGM

produziu um crescimento substancial dos grãos durante a sinterização nas temperaturas mais elevadas. Para as amostras sinterizadas a 1450°C/4 h o tamanho médio dos grãos da amostra contendo 20% 8YSZ (~13  $\mu\text{m}$ ) é mais que 2 vezes aquele da LSGM pura (~6  $\mu\text{m}$ ). O processo de crescimento do grão é rápido até 10% em massa de 8YSZ e desacelera para maiores teores de aditivos.

Os resultados de FEG-SEM e utilizando o detector de elétrons retro-espalhados (BSE) na captura das imagens estão apresentados na Figura 19. Esse tipo de sinal fornece imagens sobre a variação da composição da amostra, por meio da diferença de contraste. Ao longo da seta (em vermelho na figura 23a) a distribuição elementar (figura 23b) não é constante. As regiões mais escuras (figura 23a) são caracterizadas por aumento substancial da concentração de Mg (linha verde em figura 23b) e suave aumento da concentração de O (linha vermelha em figura 23b), e correspondem ao MgO precipitado ao longo dos contornos de grão. Esta fase de impureza é normalmente encontrada no LSGM, mesmo sintetizado quimicamente [50]. Entre estas duas regiões observa-se um aumento das concentrações de La e Zr, sugerindo a possível formação da fase pirocloro, mesmo para a concentração de 10% em massa de 8YSZ.

Figura 23 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura utilizando (a, c) BSE e (b, d) EDS em linha de LSGM -8YSZ10 sinterizados a 1450°C/4 h.





Fonte: autora da tese.

As figuras 23c e 23d mostram que nas regiões de interface entre os grãos também ocorre pequena variação nas concentrações dos elementos, evidenciando diferenças composicionais nas interfaces.

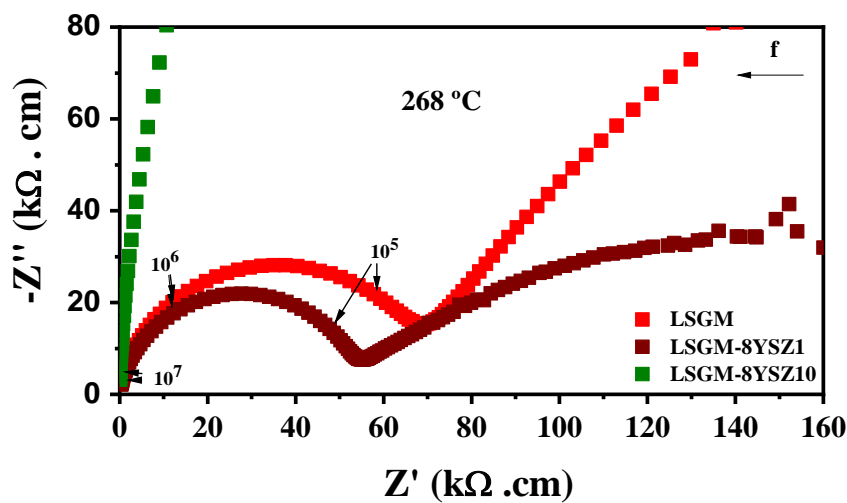
Em ambos os perfis de composição em linha é possível observar praticamente todos os elementos do LSGM e da 8YSZ

É importante salientar que os resultados de difração de raios X, densidade e microestrutura mostrados para as amostras sinterizadas a 1450°C são qualitativamente similares aos obtidos para outras temperaturas (1350, 1400 e 1550°C) e, por essa razão, não são aqui mostrados.

Diagramas de impedância medidos a 268°C destas amostras são mostrados na figura 24. Os componentes real ( $Z'$ ) e imaginário ( $-Z''$ ) da impedância foram normalizados para as dimensões das amostras, para fins de comparação. Os números nesses gráficos representam as frequências de relaxação. De forma geral, os diagramas de impedância mostram dois arcos em frequências altas e baixas. O arco atribuído aos contornos de grão, que geralmente é detectado em frequências intermediárias (~ 1 kHz), torna-se significativo

em cerâmicas policristalinas apenas para tamanhos de grão menores que  $5\ \mu\text{m}$  [86]. Por isso, apenas o componente intragranular ou de volume ("*bulk*") da condutividade total foi analisado. O ângulo de descentralização é de  $\sim 14^\circ$  e a capacitância no ponto de máxima amplitude do arco de alta frequência é de  $\sim 7,0\ \text{pf/cm}$ . A resistividade do LSGM com 1% em massa de 8YSZ é ligeiramente menor do que a do LSGM. Em contraste, a adição de 10% em massa de 8YSZ resultou em aumento substancial da resistividade, como esperado.

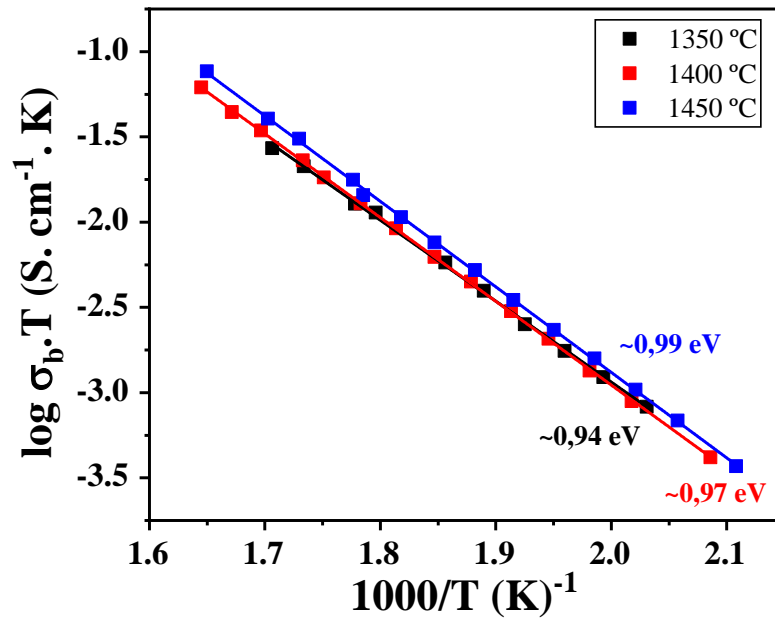
Figura 24 - Diagramas de impedância do LSGM, LSGM-8YSZ1, LSGM-8YSZ10 medidos à  $268^\circ\text{C}$ .



Fonte: autora da tese.

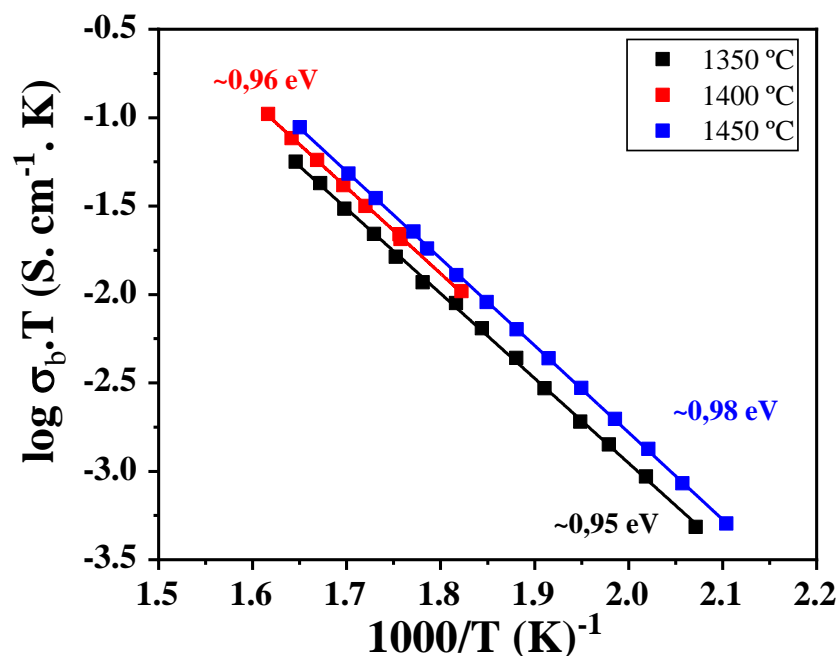
Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do componente de alta frequência das amostras de LSGM puras sinterizadas em diferentes temperatura são apresentados na figura 25, e das amostras de LSGM-8YSZ1 na figura 26. Os segmentos de reta são o ajuste dos valores experimentais. Dentre as temperaturas de sinterização empregadas, a maior condutividade elétrica obtida foi na condição de  $1450^\circ\text{C}/4\ \text{h}$ . Este resultado contribuiu para a escolha da temperatura de sinterização ideal como  $1450^\circ\text{C}$ .

Figura 25 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume ( $\sigma_b$ ) das amostras de LSGM puro sinterizados a 1350, 1400 e 1450°C por 4 h.



Fonte: autora da tese.

Figura 26 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM-8YSZ1 sinterizadas a 1350, 1400 e 1450°C por 4 h.



Fonte: autora da tese.

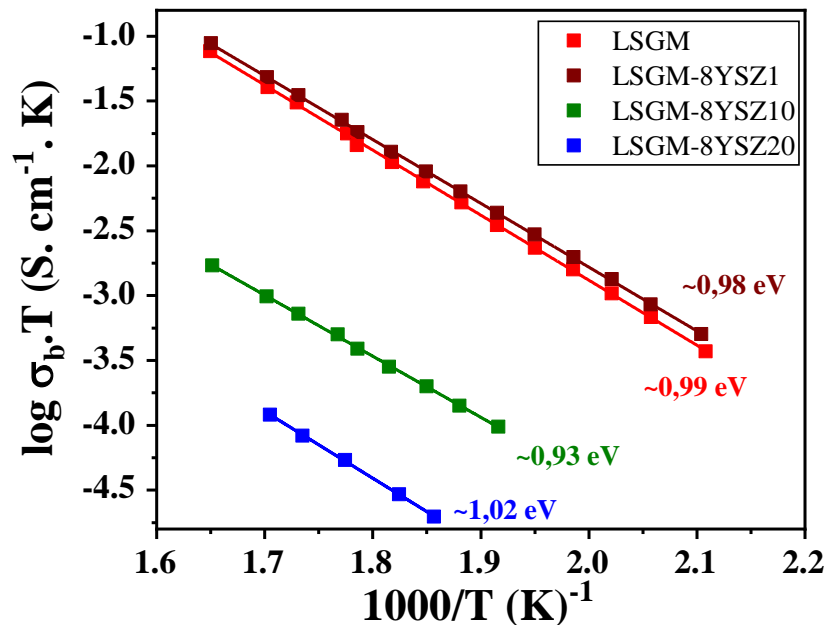
Na Figura 26 é também observado que a sinterização a 1450°C produz maior condutividade elétrica para amostras com adição de 1% em massa de 8YSZ ao LSGM. Os

valores de energia de ativação do processo de condução são comparáveis aos da literatura [76].

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras de  $(100 - x)$  LSGM –  $x$ 8YSZ ( $x = 0, 1, 10, 20$ ) sinterizadas em  $1450^{\circ}\text{C}$  por 4 h são apresentados na Figura 27.

A adição de 1% em massa de 8YSZ ao LSGM resultou em um pequeno aumento da condutividade de volume do LSGM, resultado não esperado levando em conta que a 8YSZ apresenta menor condutividade iônica que o LSGM.

Figura 27 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de LSGM, LSGM-8YSZ1, LSGM-8YSZ10, LSGM-8YSZ20 sinterizadas à  $1450^{\circ}\text{C}/4$  h.



Fonte: autora da tese.

A figura 27 mostra que a adição de até 1% em massa de 8YSZ ao LSGM promoveu diminuição da energia de ativação em relação ao LSGM puro, e leve aumento na condutividade de volume das amostras.

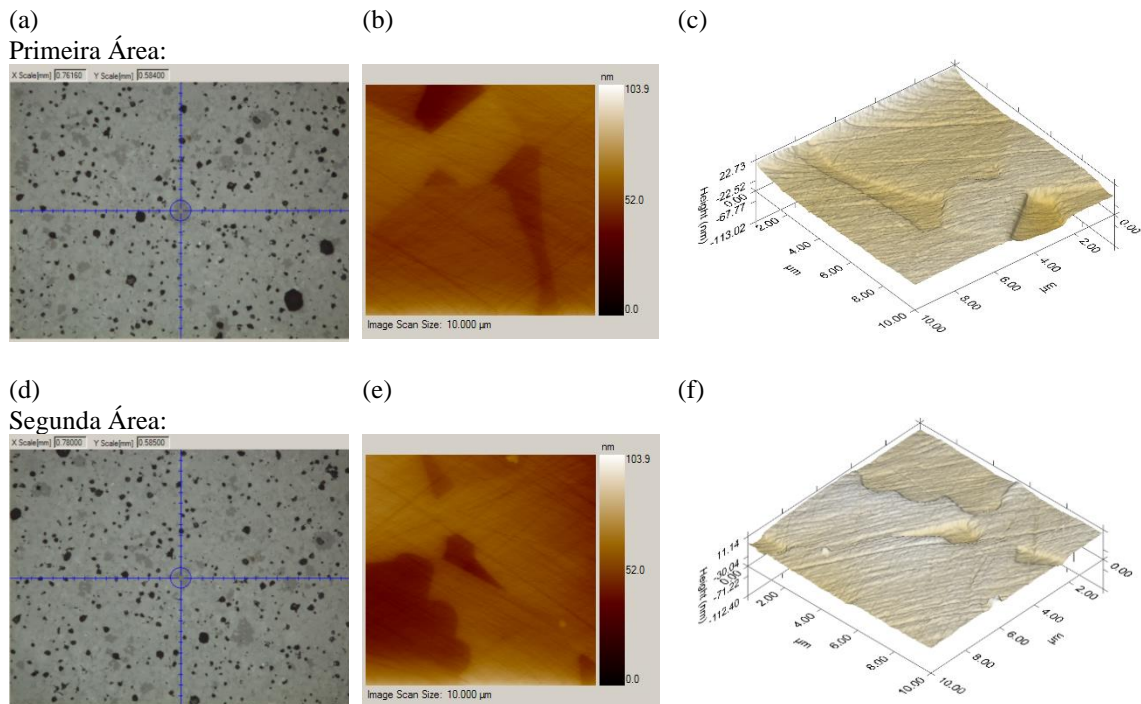
Sabe-se que o tamanho dos grãos não exerce influência na condutividade elétrica dos grãos em cerâmicas policristalina, mas apenas no componente intergranular. A densidade ou porosidade, por outro lado (tabela 8) pode reduzir drasticamente a condutividade iônica. A amostra com 20% em massa de 8YSZ, por exemplo, exibe a menor condutividade de volume (figura 27), o que é provavelmente consequência da diferença nas condutividades das diferentes fases, principalmente da fase pirocloro ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), além de sua menor densidade comparado com as demais amostras.

Com o intuito de investigar as propriedades mecânicas de cada fase, o compósito LSGM-8YSZ20 foi submetido a análises por microscopia de varredura por sonda (ScanningProbeMicroscopy – SPM) acoplado ao nanoindentador instrumentado TI-950 da Bruker Inc. Essa amostra foi selecionada por possuir a melhor identificação da fase 8YSZ, com 20% em massa. O procedimento consistiu em conduzir uma perfilometria (varredura) da amostra com a ponta de diamante Berkovich, em duas áreas de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . As figuras 28(a, d) exibem a microestrutura do compósito obtida por meio da parte óptica do equipamento ( $780 \times 585 \mu\text{m}^2$ ), sendo que o alvo foi posicionado sobre a fase 8YSZ (acinzentada). Em adição, as figuras 28(b, e) denotam a imagem inicial fornecida pelo escaneamento com o uso do SPM de cada uma das áreas. Os gradientes de cores nestas figuras indicam a variação de deslocamento (em nm) da ponta do indentador ao percorrer as fases distintas; as imagens de SPM *in-situ* auxiliam na localização das fases. Portanto, por meio da topografia resultante, observa-se que a fase 8YSZ está mais pronunciada (elevada) do que a matriz LSGM.

Nas figuras 28(c, f), têm-se a projeção tridimensional das duas áreas analisadas; nota-se que as regiões das áreas mais altas possuem uma diferença de 123,5 a 135,8 nm em relação à matriz. Tal diferença de altura é um primeiro indicativo que a fase 8YSZ possui uma dureza maior quando comparada à matriz LSGM, visto que a preparação metalográfica resultou em seu ressalto; ou seja, a remoção de material da matriz foi mais acentuada no decorrer do lixamento e do polimento da amostra com aplicação de abrasivos distintos. Após a definição das regiões, criou-se um *script* com vários pontos nas fases a fim de caracterizar as propriedades mecânicas utilizando uma automação com o piezoelétrico no módulo SPM.



Figura 28 - Micrografias das amostras do compósito LSGM+20% em massa de 8YSZ (a,d); gradientes de deslocamento (em nm) do indentedor sobre a amostra em áreas de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (imagens *in-situ*); e topografia 3D das referidas áreas.

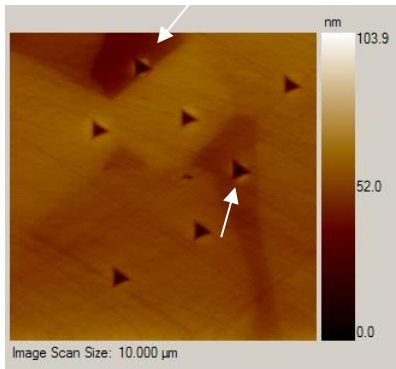


Fonte: autora da tese.

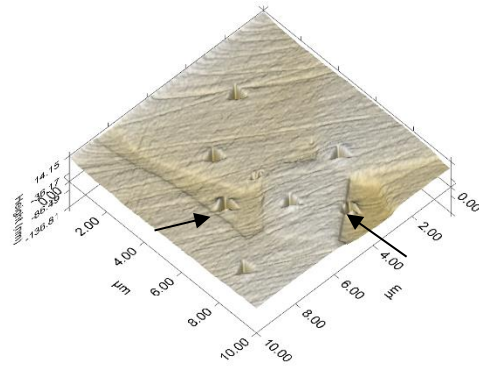
A caracterização por SPM das áreas após a indentação (Figura 29) permite identificar mecanismos de deformação das fases. Em especial em regiões da matriz de LSGM e em interfaces, verificou-se a formação mais acentuada de empilhamento de material (*pile-up*) nas bordas das marcas de nanoindentação. Apontados por setas nas imagens de gradiente de deslocamento e topografia 3D, o *pile-up* tende a influenciar os resultados obtidos pela aplicação dos algoritmos de Oliver-Pharr [87]. Nestes casos, a profundidade de contato real pode ser subestimada, que traz como consequência o valor sobrestimado do módulo reduzido e da dureza instrumentada. Logo, baseadas nas imagens de SPM *in-situ*, uma possível hipótese para a amostra LSGM-8YSZ20 é que os valores obtidos das propriedades mecânicas da matriz (fornecidos na tabela 9) tendem a ser menores do que os valores previstos pelo algoritmo empregado. Justifica-se, portanto, a aplicação do compósito com melhorias em termos de propriedades mecânicas, sendo que a segunda fase 8YSZ pode vir a contribuir no que tange suporte à carga mecânica no material como um todo.

Figura 29 - Imagens obtidas in situ por SPM do gradiente de deslocamento (a,c) e da topografia 3D (b,d) em duas áreas da amostra do compósito LSGM+20% em massa de 8YSZ, submetida a ensaios de nanoindentação. As setas indicam algumas marcas de dureza com a formação de *pile-up*.

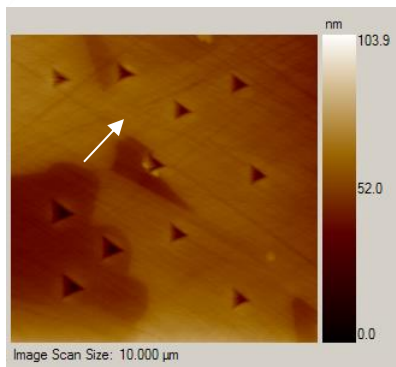
(a)  
Primeira Área:



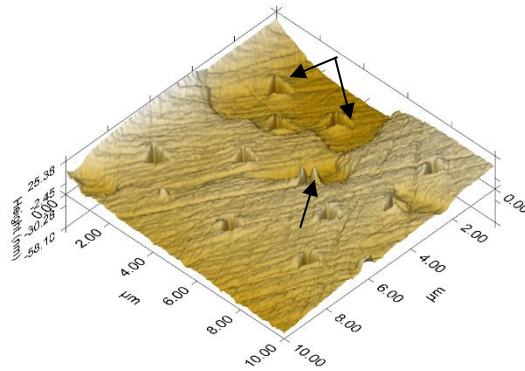
(b)



(c)  
Segunda Área:



(d)



Fonte: autora da tese.

A tabela 9 resume os valores de dureza (em GPa) e módulo elástico reduzido, M.E.R. (em GPa) de algumas amostras sinterizadas. O módulo elástico reduzido e a dureza podem ser previstos empregando os dados de curva carga-deslocamento a serem analisados pelo algoritmo Oliver-Pharr [84, 85].

Tabela 9 - Valores de módulo elástico reduzido, M.E.R. (GPa) e dureza (GPa) das amostras sinterizadas a 1450°C/4 h.

Material	Carga (mN)	M.E.R. (GPa)	Dureza (GPa)	Carga (mN)	M.E.R. (GPa)	Dureza (GPa)
8YSZ	4	210 ± 3	19,1 ± 0,5	8	206 ± 5	18,2 ± 0,3
LSGM	4	201 ± 2	13,5 ± 0,3	8	189 ± 9	13,6 ± 0,4
LSGM-8YSZ10	4	206 ± 17	15,5 ± 0,5	8	216 ± 2	15,1 ± 0,3
LSGM-8YSZ20 fase LSGM	4	212 ± 2	14,7 ± 0,1	8	212 ± 1	14,6 ± 0,5
LSGM-8YSZ20 fase 8YSZ	4	216 ± 2	15,7 ± 0,2	8	217 ± 5	15,5 ± 0,2

Fonte: autora da tese.

Na tabela 9 observa-se que tanto a dureza quanto o módulo elástico reduzido do componente majoritário (LSGM) são inferiores ao do componente minoritário (8YSZ) independente da carga aplicada. Assim, os compósitos contendo 10 e 20% em massa de 8YSZ apresentaram aumento no módulo elástico com o aumento da concentração de 8YSZ, enquanto que a dureza aumenta até 10% em massa de 8YSZ.

No compósito LSGM-8YSZ10 foi obtido aumento de ao menos 2 GPa na dureza em relação ao LSGM puro. Na amostra de LSGM-8YSZ20 foi possível identificar dois valores distintos de dureza, um relacionado com a fase da matriz de LSGM, e outra com a fase minoritária do 8YSZ (tabela 9), ambas contribuíram para melhorar as propriedades mecânicas do compósito.

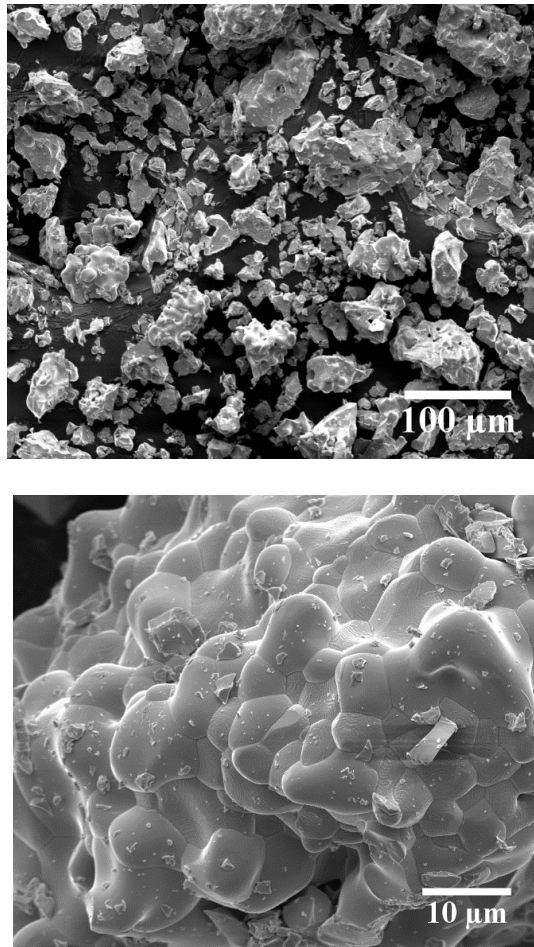
De forma geral, os resultados obtidos mostram que a adição de 8YSZ ao LSGM permite aprimorar algumas de suas propriedades. Com relação à microestrutura, adições de até 10% em massa de 8YSZ melhoram a estabilidade de fases, por redução no teor de fases de impurezas. Além disso, a adição de 1% em massa de 8YSZ permitiu um leve e inesperado aumento da condutividade de volume do LSGM, que pode estar relacionado com pequena redução na energia de ativação para a condução nos compósitos, provavelmente devido à uma estequiometria otimizada em relação ao LSGM puro. A 8YSZ também foi responsável pelo aumento no módulo elástico reduzido e na dureza dos compósitos em relação ao LSGM puro.

#### 4.2 Compósito: LSGM+LSG

A sequência dos resultados inclui aqueles obtidos na preparação do pó de LSG e, em seguida, do compósito de LSGM+LSG.

A figura 30 mostra micrografias obtidas com diferentes aumentos, em microscópio eletrônico de varredura do pó de LSG preparado pelo método de mistura de óxidos.

Figura 30 - Micrografias obtida com diferentes aumentos em microscópio eletrônico de varredura do pó de LSG preparado por mistura de óxidos.

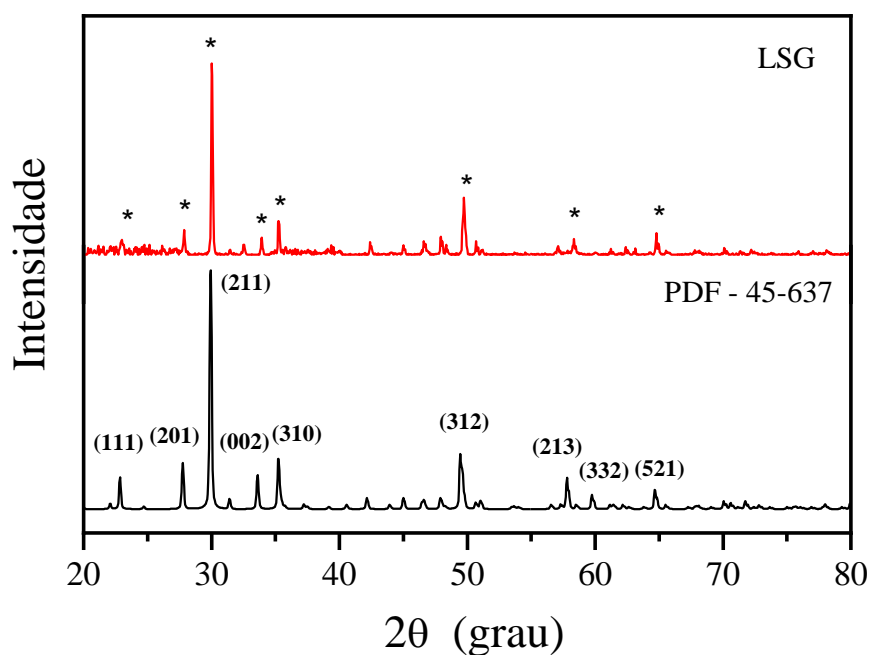


Fonte: autora da tese.

A micrografia superior (menor aumento) exhibe aglomerados de partículas com diferentes tamanhos e formato irregular. Aparentemente esses aglomerados não são porosos. A imagem inferior evidencia que as partículas estão fortemente aglomeradas e que possivelmente já acontece o início da sinterização das mesmas durante a calcinação a 1250°C/4 h.

A figura 31 apresenta o difratograma de raios X do pó de LSG sintetizado por mistura de óxidos e a correspondente ficha PDF.

Figura 31 - Difratograma de raios X do pó de LSG sintetizado por mistura de óxidos e ficha PDF 45-637.



Fonte: autora da tese.

O difratograma de raios X (figura 31), indexado com a ficha PDF 45-637 mostra que foi obtida fase única do LSG, após preparação pelo método convencional de reação em estado sólido, confirmando a sua estrutura tetragonal e o grupo espacial  $P-421m$ . Após a obtenção deste pó, ele foi misturado ao LSGM, compactado e sinterizado em ar a 1450°C por 4 h.

A tabela 10 sumariza os resultados de densidade e tamanho médio de grãos conforme a condição de sinterização e composição.

Tabela 10 - Valores de densidade relativa,  $\rho_r$ , e tamanho médio de grãos,  $G$ , das amostras LSGM+LSG sinterizadas a 1450°C/4 h.

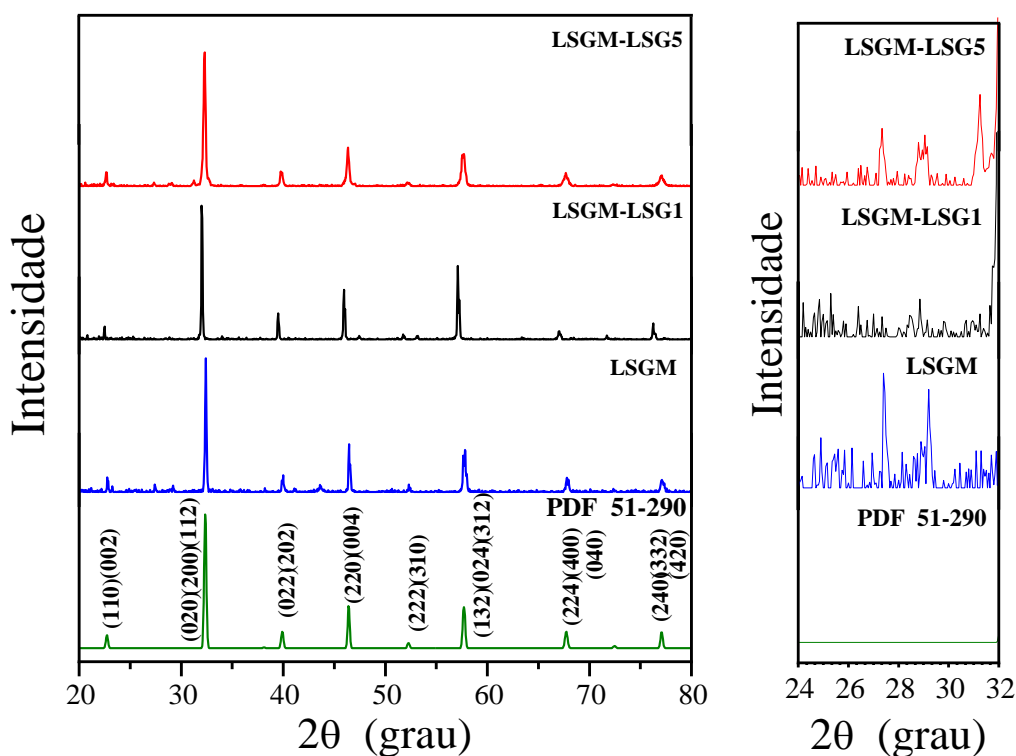
Teor de LSG (% em massa)	$\rho_r$ (%)	G ( $\mu\text{m}$ )
0	98,35 $\pm$ 0,01	6,35 $\pm$ 0,09
1	98,21 $\pm$ 0,01	7,45 $\pm$ 0,14
5	99,72 $\pm$ 0,01	5,92 $\pm$ 0,13

Fonte: autora da tese.

Para todos os teores de LSG adicionados na matriz LSGM, obteve-se amostras densas. Para o teor mais elevado observou-se aumento considerável na densidade evidenciando que o LSG favorece este parâmetro.

A figura 32 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de (100-X)LSGM-(x)LSG (x=0, 1 e 5) sinterizadas a 1450°C por 4 horas e o arquivo PDF do LSGM com estrutura ortorrômbica. À esquerda, os difratogramas exibem toda a faixa angular, enquanto que à direita é destacada a região típica onde são detectadas as fases de impureza.

Figura 32 - Difratogramas de raios X das amostras de LSGM, LSGM-LSG1 e LSGM-LSG5 sinterizadas a 1450°C/4 h, e da ficha PDF 51-290.



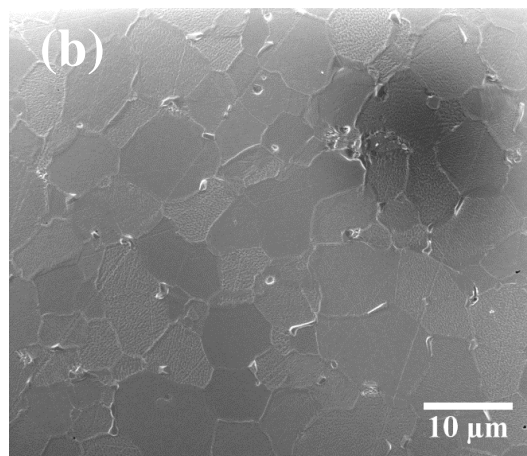
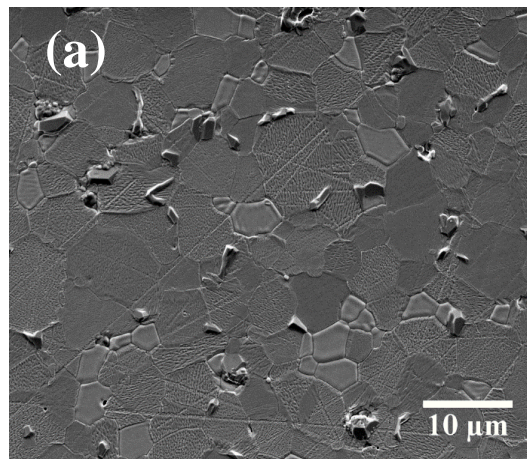
Fonte: autora da tese.

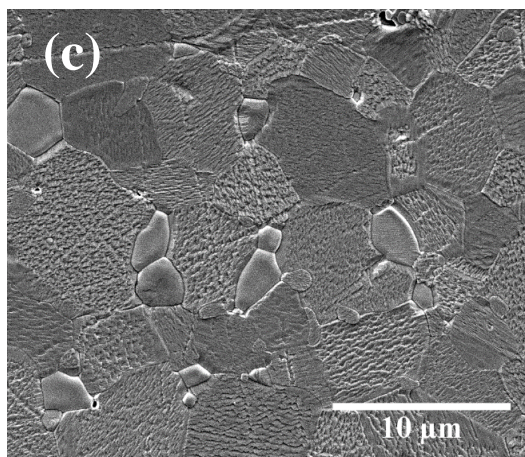
Pode-se observar que para teores até 5% em massa de LSG a fase obtida após sinterização foi aquela característica do LSGM. Entretanto, não é possível afirmar que esta amostra possui fase única, devido à precisão da técnica de medida, e também devido à

proximidade dos picos de difração de ambas as fases, LSGM e LSG. É importante salientar que analogamente ao efeito da adição de 8YSZ na LSGM (figura 21), o LSG também promove redução na fração de fases de impureza (figura 32 à direita). Neste caso, a adição de apenas 1% em massa de LSG foi suficiente para minimizar essas fases indesejáveis no LSGM.

As figuras 33 apresentam micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de (a) LSGM puro e contendo (b) 1 e (c) 5% em massa de LSG.

Figura 33 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de (a) LSGM, (b) LSGM-LSG1 e (c) LSGM-LSG5 sinterizadas a 1450°C/4 horas.





Fonte: autora da tese.

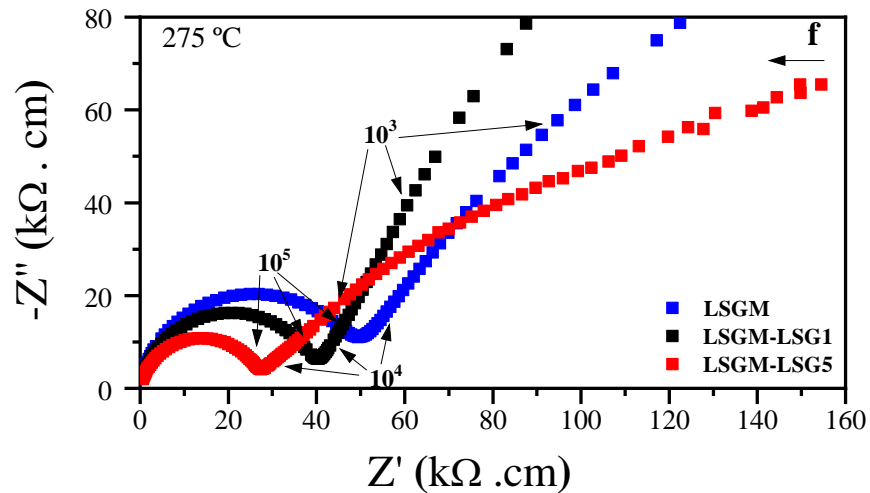
A microestrutura das composições contendo LSG como aditivo exibe grãos poligonais heterogêneos e superfícies com texturas diferentes, lisas e rugosas, e desprezível porosidade (< 2%). Não há diferença substancial na microestrutura da amostra sem e daquelas com LSG. O tamanho médio de grãos (tabela 10) também não evidencia variação substancial nesse parâmetro da microestrutura.

Como mencionado no Capítulo 2, o  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  puro tem caráter isolante, no entanto, estudos sobre a estrutura e estabilidade de fases sobre este material sugeriu uma região de homogeneidade quando se varia as razões La:Sr, tal que composições com excesso de La exibem alta condutividade elétrica [56]. Assim, é desejável conhecer o efeito do LSG na condutividade elétrica do LSGM.

A figura 34 apresenta os diagramas de impedância das amostras de LSGM pura e contendo LSG sinterizadas a 1450°C por 4 horas. A medida foi realizada na temperatura de 275°C. Os diagramas foram normalizados pelas dimensões das amostras para fins comparativos e os números representam a frequência de relaxação, em Hz.



Figura 34 - Diagramas de impedância das amostras de LSGM, LSGM-LSG1, LSGM-LSG5 medidos a 275°C.



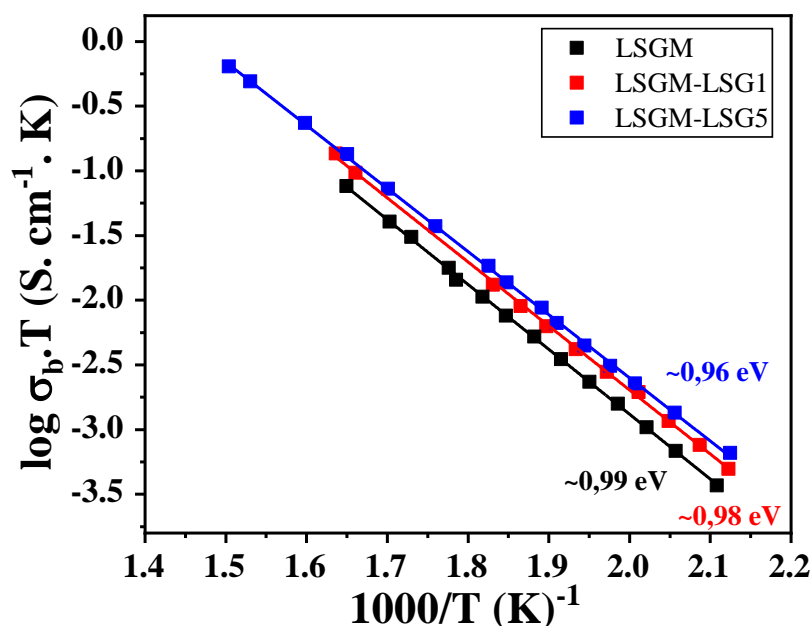
Fonte: autora da tese.

Os diagramas de impedância, analogamente ao composto LSGM+8YSZ, apresentam dois arcos no intervalo de frequência de medidas. Novamente, devido ao tamanho médio de grãos ser relativamente elevado ( $> 5 \mu\text{m}$ ), somente o componente de volume foi analisado em detalhes.

Pode-se observar que a menor resistividade (diâmetro do arco) obtida foi para a amostra contendo 5% em massa de LSG. Os ângulos de descentralização são todos muito próximos ao do LSGM puro ( $\sim 14^\circ$ ). As capacitâncias no ponto de máxima amplitude dos arcos exibem pequena variação: 6,9 (1%) e 6,5 (5%) pf/cm.

Com base nos dados de impedância foi possível obter o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume, figura 35.

Figura 35 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do volume das amostras de LSGM, LSGM-LSG1, LSGM-LSG5 sinterizadas a 1450°C/4 h.

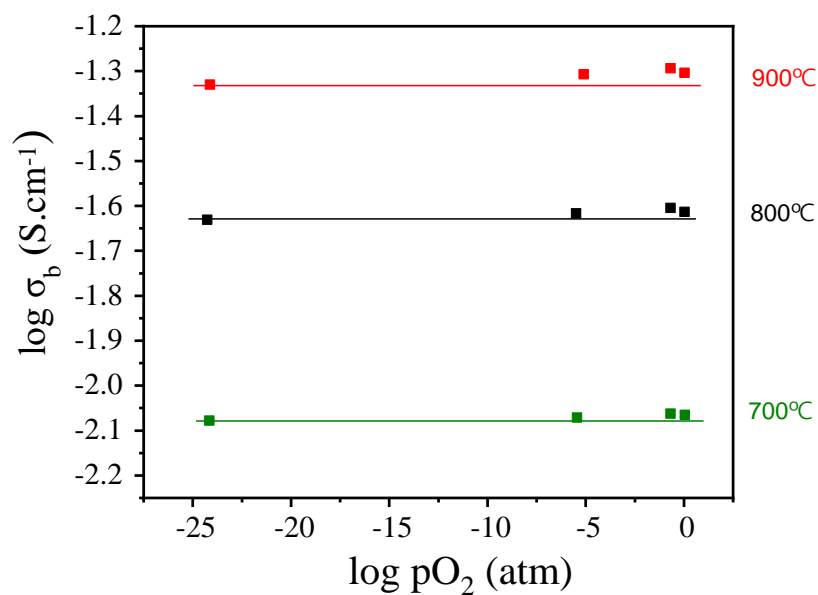


Fonte: autora da tese.

Os compósitos apresentam condutividade elétrica superior à do LSGM puro. Este resultado é surpreendente uma vez que apesar do LSG com excesso de La apresentar elevada condutividade elétrica, esta é inferior à do LSGM, como mostrado na figura 10 (Capítulo 2). Pode-se observar que a condutividade elétrica de volume apresenta valores mais elevados para a amostra contendo 5% em massa de LSG, mas o aumento foi mais significativo para 1% em massa LSG. Os valores de energia de ativação do processo de condução (indicados na Figura 35) revelam uma leve diminuição com o aumento na concentração de LSG.

As figuras 36 apresentam a dependência da condutividade de volume,  $\sigma_b$ , das amostras de LSGM, LSGM-LSG1 e LSGM-LSG5 com a pressão parcial de oxigênio,  $pO_2$ , nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.

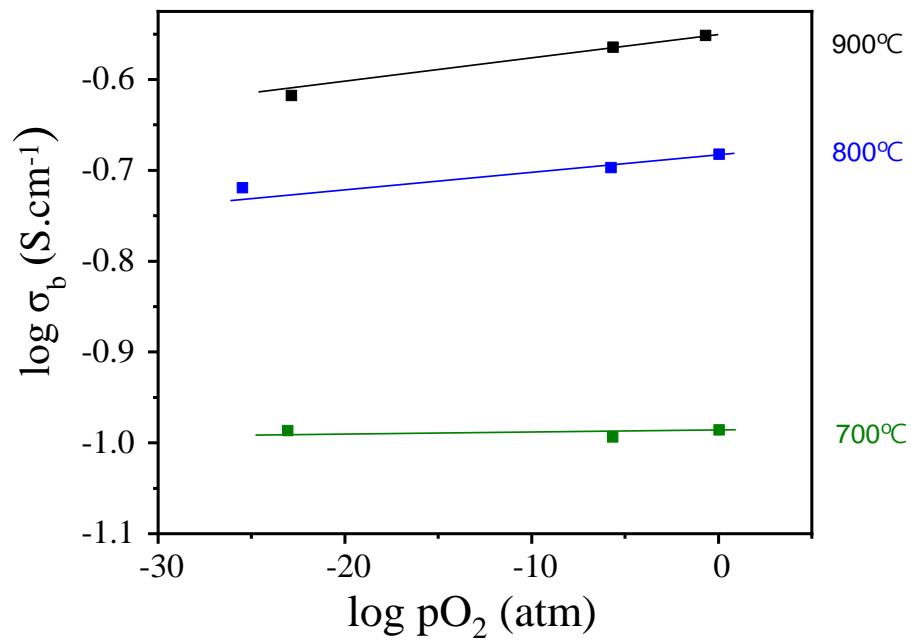
Figura 36 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio nas temperaturas de 700, 800 e 900°C da amostra de LSGM puro sinterizada a 1450 °C/4 h.



Fonte: autora da tese.

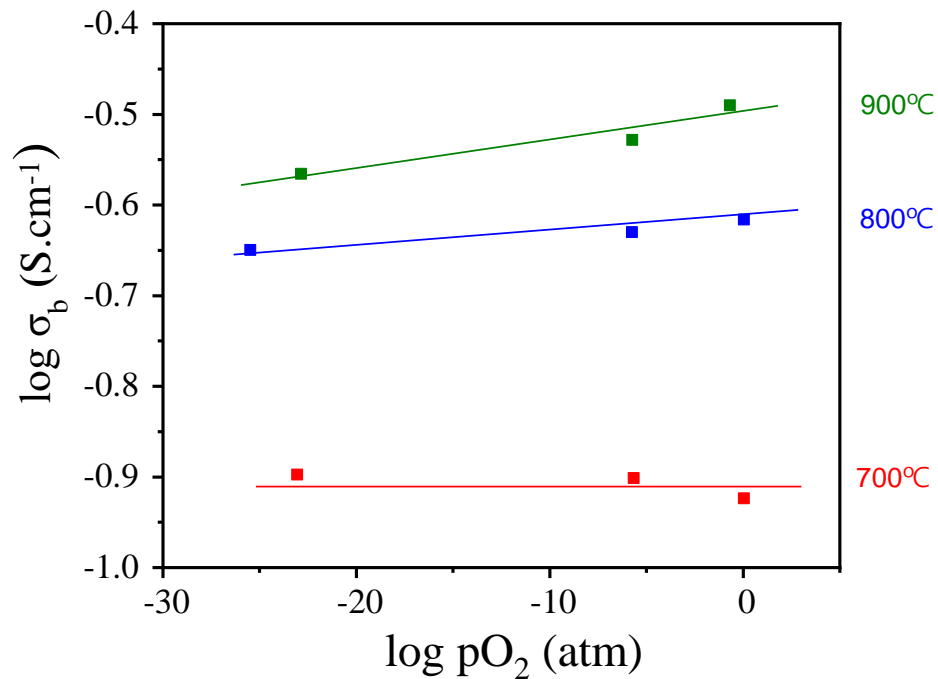
Como já é conhecido, o LSGM apresenta amplo domínio eletrolítico (região na qual a condutividade é puramente iônica e independe de pO<sub>2</sub>). O domínio eletrolítico se estende até altas temperaturas. No caso, até 900°C não se observa mudança de inclinação nos segmentos de reta (Figura 36).

Figura 37 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio nas temperaturas de 700, 800 e 900°C da amostra de LSGM-LSG1 sinterizada a 1450 °C/4 h.



Fonte: autora da tese.

Figura 38 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio nas temperaturas de 700, 800 e 900°C da amostra de LSGM-LSG5 sinterizada a 1450 °C/4 h.



Fonte: autora da tese.

Os compósitos contendo LSG também apresentam independência com  $pO_2$  até  $10^{-24}$  atm na temperatura de 700°C (figuras 37 e 38). Com o aumento da temperatura para

800 e 900°C observa-se leve inclinação, característica de condução eletrônica tipo p. Estes resultados mostram que a utilização dos compósitos LSGM+LSG se restringe a temperaturas de até 700°C para aplicação em SOFC.

Rozumek e colaboradores reportaram que o LSG rico em La possui dependência com a pressão parcial de oxigênio, e segundo os estudos indicam, possui um mecanismo de condução do tipo p. Os experimentos em atmosferas umidificadas de ar sugerem ainda a condução de prótons, que é persuasiva para a presença de vacância de oxigênio [56].

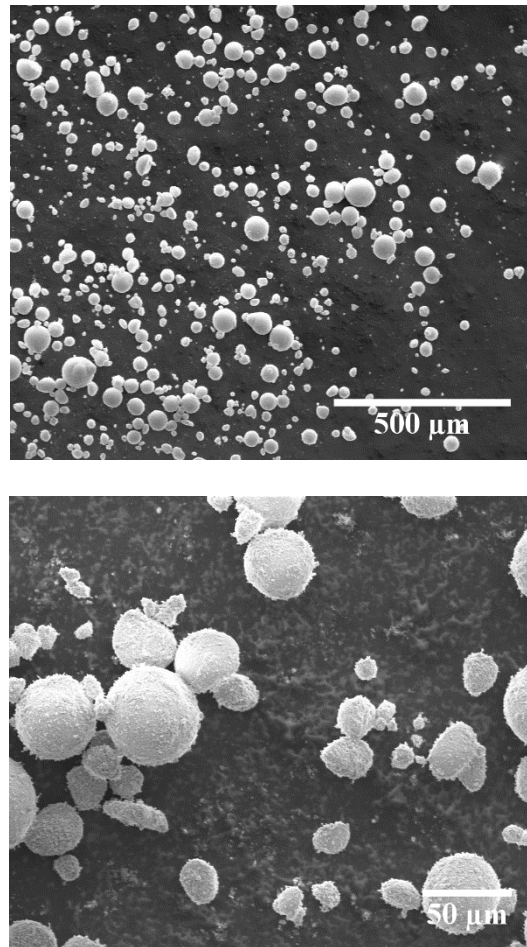
Sucintamente, os resultados obtidos mostram que a adição de LSG ao LSGM permite melhorar algumas de suas propriedades. Há um pequeno aumento (~1%) na densidade relativa com a adição de 5% em massa de LSG ao LSGM. A fração de fases de impureza, normalmente encontradas no LSGM, foi reduzida substancialmente com 1% de LSG. Foi também verificado, de modo inesperado, aumento na condutividade iônica do LSGM, sendo este mais significativo para 1% em massa de LSG. Novamente, este resultado pode ser consequência da redução na energia de ativação do processo de condução. A condutividade elétrica mostrou ser puramente iônica até a temperatura de 700°C nos compósitos.

### **4.3 Compósito: 8YSZ+ScCeSZ**

Este compósito, dentre os demais, é o que apresenta maior similaridade estrutural entre as fases majoritária (8YSZ) e minoritária (ScCeSZ). Além da estrutura cristalina e do parâmetro de rede cúbico, outra similaridade é encontrada na densidade. Neste caso, as diferenças esperados para este compósito não são tão relevantes quanto para os demais materiais estudados. Desta forma, as propriedades elétricas e mecânicas são destacadas em relação à estrutura, microestrutura e densificação.

A figura 39 mostra micrografias do pó de ScCeSZ como recebido, em microscópio eletrônico de varredura, com diferentes aumentos.

Figura 39 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós de ScCeSZ como recebido.



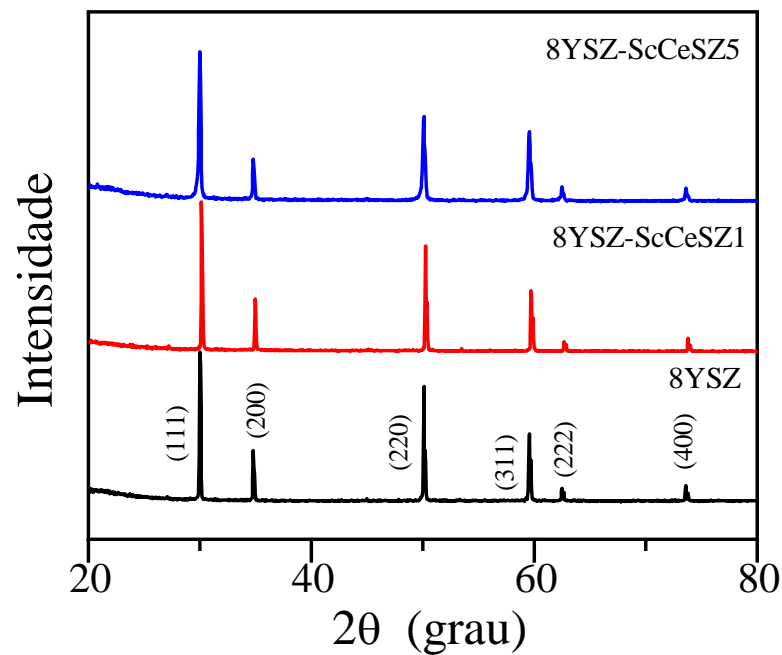
Fonte: autora da tese.

A microestrutura do pó de ScCeSZ se assemelha à da 8YSZ consistindo de grânulos esferoidais de diversos tamanhos. A superfície evidencia a formação dos grânulos por partículas nanométricas. Estas características microestruturais, além daquelas já mencionadas, permite suportar a obtenção de amostras com elevada homogeneidade estrutural, microestrutural e boa densificação.

A figura 40 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de 8YSZ-xScCeSZ sinterizadas a 1450 °C por 4 horas.

O perfil de difração de raios X de todas as amostras exibe a estrutura cúbica tipo fluorita característica tanto da 8YSZ quanto do ScCeSZ, como esperado. Por isso, os perfis de difração de raios X não apresentariam diferenças significativas.

Figura 40 - Difratogramas de raios X das amostras de 8YSZ-xScCeSZ ( $x = 0, 1$  e  $5$ ) sinterizadas a 1450°C/4 h.



Fonte: autora da tese.

A tabela 11 sumariza os resultados de densidade relativa e tamanho médio de grãos conforme a condição de sinterização e composição.

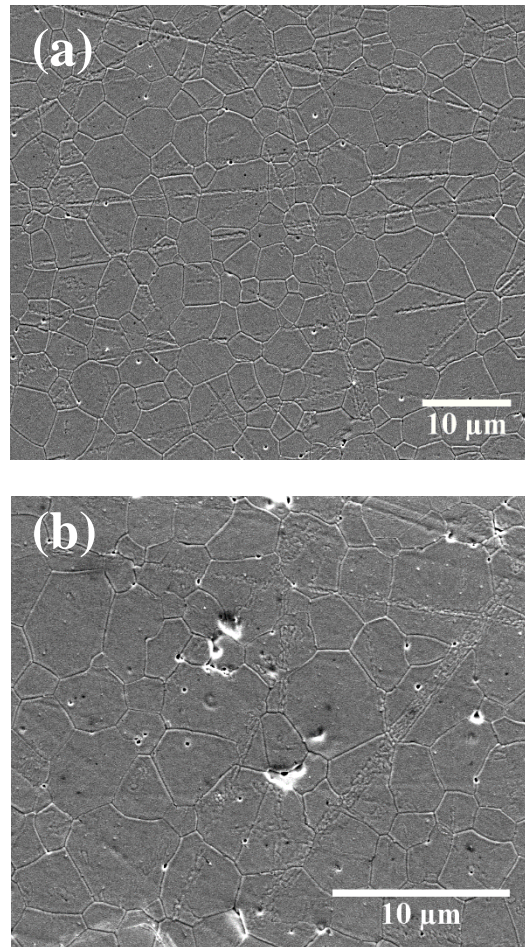
Tabela 11 - Valores de densidade relativa,  $\rho_r$ , e tamanho médio de grãos,  $G$ , das amostras sinterizadas a 1450°C/4 h.

Teor ScCeSZ (% em massa)	$\rho_r$ (%)	$G$ ( $\mu\text{m}$ )
0	97,96±0,01	5,54±0,89
1	97,74±0,01	6,73±0,17
5	97,07±0,01	4,65±0,22
100	96,05±0,01	5,22±0,13

Fonte: autora da tese.

Todas as amostras apresentam alta densidade (>95%) e tamanho médio de grãos entre 4,6 e ~6,5  $\mu\text{m}$ . A figura 41 apresenta, como exemplo, micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de 8YSZ e 8YSZ-ScC Z5 sinterizadas a 1450 °C por 4 horas.

Figura 41 - FEG-SEM micrografia de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-ScC Z5 sinterizadas a 1450°C/4 h.



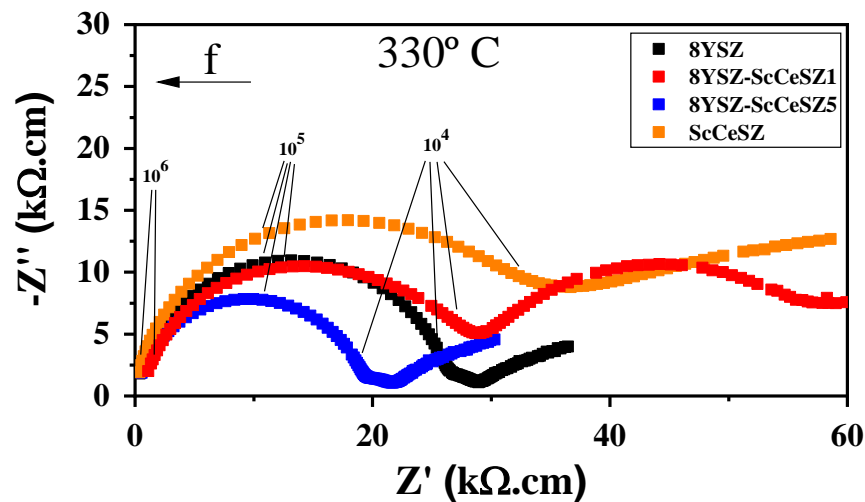
Fonte: autora da tese.

Pode-se observar que estas são compostas de grãos poligonais e superfícies lisas, além de pouca porosidade no interior dos grãos e nos contornos de grão. A distribuição de tamanhos é alargada, mas não se observa crescimento anormal de grãos.

A figura 42 apresenta diagramas de impedância das amostras de 8YSZ-(x)ScCeSZ medidos na temperatura de 330°C. Para esta temperatura, a resistividade da ScCeSZ é significativamente maior do que as demais amostras.

Figura 42 - Diagramas de impedância das amostras 8YSZ, 8YSZ-ScCeSZ1, 8YSZ-ScCeSZ5 e ScCeSZ sinterizadas a 1450°C por 4 h medidos a 330°C.





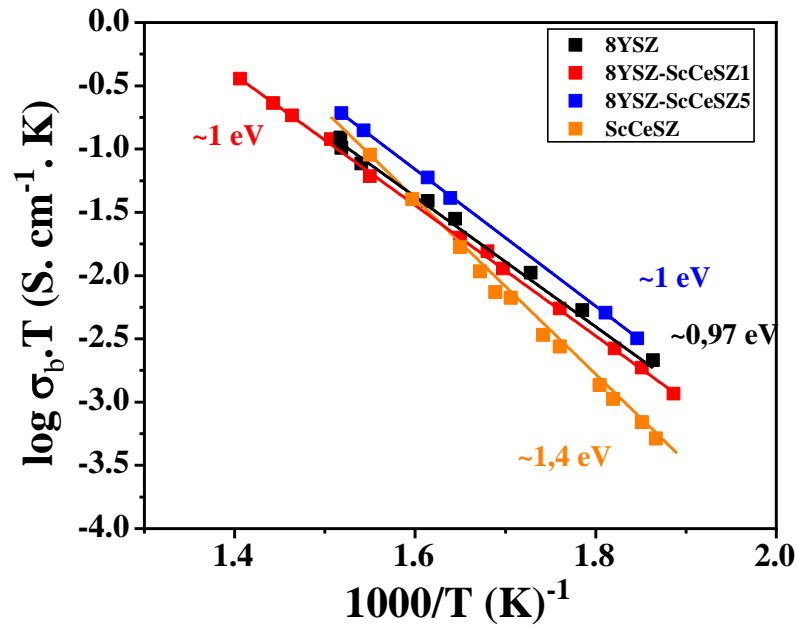
Fonte: autora da tese.

Os ângulos de descentralização ( $\sim 14^\circ$ ) e a capacitância no ponto de máxima amplitude do arco de alta frequência ( $\sim 7$  pF/cm) são similares aos da 8YSZ.

A figura 43 mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume dos compósitos de 8YSZ-xScCeSZ.

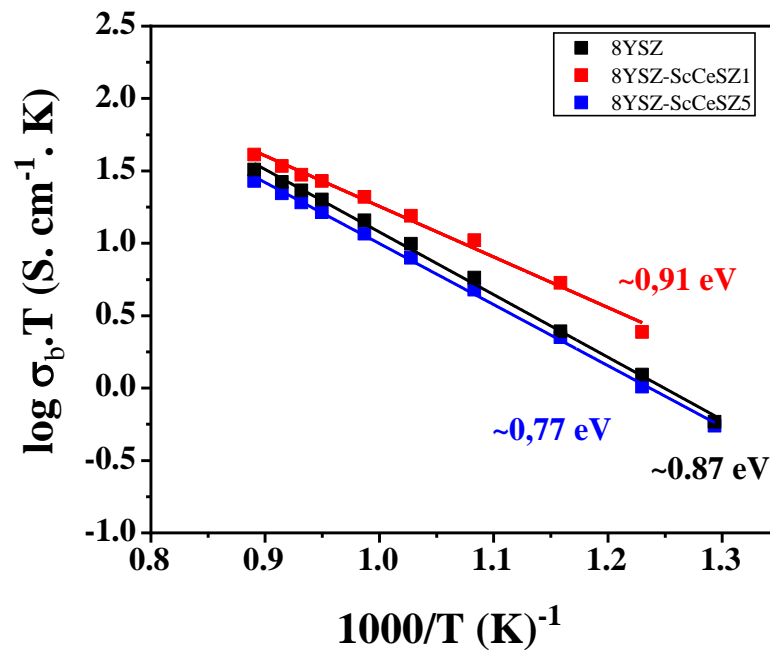
Como observado na figura 43 a condutividade elétrica da ScCeSZ medida em temperaturas baixas é inferior as das demais composições. Contudo, com o aumento da temperatura ( $> 350^\circ\text{C}$ ) a condutividade elétrica desta amostra aumenta gradativamente. Em baixas temperaturas a energia de ativação do processo de condução da ScCeSZ ( $\sim 1,4$  eV) é bastante elevada comparada com a da 8YSZ ( $\sim 0,97$  eV). Estes valores estão de acordo com o que é conhecido da literatura [88]. As amostras contendo 1 e 5% em massa de ScCeSZ apresentam valores de energia de ativação similares ( $\sim 1,0$  eV) nesta faixa de baixas temperaturas. Valores de condutividade elétrica mais elevados foram obtidos para as amostras contendo 5% em massa de ScCeSZ.

Figura 43 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume dos compósitos de  $(100 - x)$  8YSZ +  $x$  ScCeSZ ( $x = 0, 1$  e  $5$ ) e ScCeSZ sinterizados à  $1450^\circ\text{C}/4$  h medidos em baixas temperaturas.



Fonte: autora da tese.

Figura 44 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume dos compósitos de  $(100 - x)8\text{YSZ} + x\text{ScCeSZ}$  ( $x = 0, 1$  e  $5$ ) sinterizados à  $1450^\circ\text{C}/4 \text{ h}$  medidos em altas temperaturas.



Fonte: autora da tese.

A condutividade elétrica de amostras contendo ScCeSZ é mais elevada que a da 8YSZ. Na região de temperaturas mais elevadas (figura 44), todas as amostras analisadas

apresentaram valores menores de energia de ativação para o processo de condução do que aqueles obtidos em baixas temperaturas, como esperado. Isto é normalmente atribuído ao efeito de rompimento da ligação entre defeitos dipolares, que a partir de uma temperatura específica (na zircônia próximo de 600°C) libera as vacâncias de oxigênio para o processo de condução [89]. Então, a energia de ativação,  $E_a$ , em altas temperaturas é dada por:

$$E_a = E_m \quad (10)$$

na qual  $E_m$  corresponde à energia de migração da vacância de oxigênio na matriz de zircônia.

Em baixas temperaturas a energia de ativação,  $E_a$  é dada por:

$$E_a = E_m + E_a \quad (11)$$

na qual  $E_a$  corresponde à energia de associação dos defeitos ( $Y'_{Zr} - V_{\dot{O}}$ ) formados.

A tabela 12 apresenta os valores de dureza e módulo elástico reduzido da 8YSZ, ScCeSZ e dos compósitos de 8YSZ-ScCeSZ.

Tabela 12 - Valores de dureza (GPa) e módulo elástico reduzido (GPa) das amostras sinterizadas.

Material	Carga (mN)	M.E.R. (GPa)	Dureza (GPa)	Carga (mN)	M.E.R. (GPa)	Dureza (GPa)
8YSZ	4	211,67±3,37	19,05±0,51	8	205,80 ± 5,29	18,15 ± 0,26
ScCeSZ	4	224,72 ±5,25	18,73 ±0,31	8	222,81 ± 6,25	18,42 ± 0,17
ScCeSZ1	4	216,47 ±7,13	17,99 ±0,68	8	216,36 ± 4,35	17,43 ± 0,71
ScCeSZ5	4	221,01 ±4,01	18,17 ±0,42	8	216,66 ± 5,24	18,18 ± 0,37

Fonte: autora da tese.

A ScCeSZ apresenta dureza próxima à da 8YSZ, mas o módulo elástico é mais elevado.

A dureza dos compósitos de 8YSZ-ScCeSZ apresentaram pouca variação em relação à da 8YSZ, porém o módulo elástico reduzido aumentou com a adição de ScCeSZ na matriz de 8YSZ.

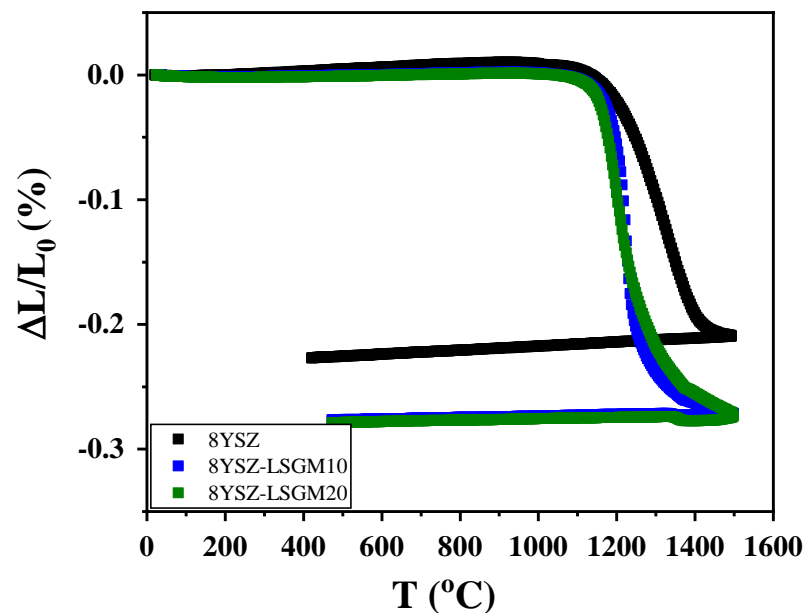
Os resultados experimentais obtidos para compósitos de 8YSZ-xScCeSZ mostraram que as características estruturais e microestruturais são semelhantes às da matriz

(8YSZ), como esperado, mas a fase minoritária (ScCeSZ) produziu leve aumento na condutividade elétrica e no módulo elástico reduzido dos compósitos em relação a 8YSZ.

#### 4.4 Compósito: 8YSZ+LSGM

A figura 45 apresenta a curva de retração linear dos compactos a verde sem e com 10 e 20% em massa de LSGM.

Figura 45 - Curvas de retração linear em função da temperatura das amostras de 8YSZ, 8YSZ-LSGM10 e 8YSZ-LSGM20.



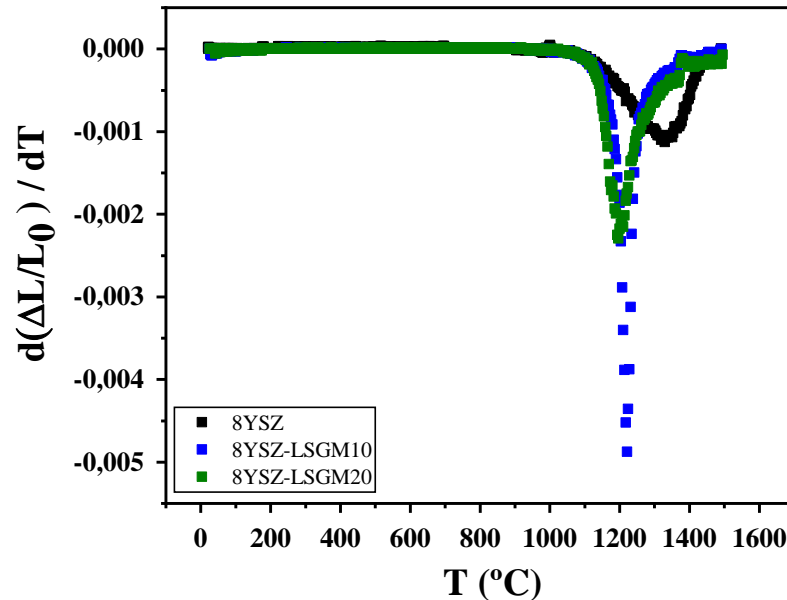
Fonte: autora da tese.

A retração do compacto 8YSZ tem início em aproximadamente 1200 °C. Para os compactos dos compósitos a retração linear também tem início próximo de 1200 °C, ou seja, o LSGM não produz alteração significativa na temperatura inicial de retração da 8YSZ. A retração total até 1500 °C é de ~22% e 27% para os compactos de 8YSZ e compósitos, respectivamente. A retração total é a mesma (27%) nos compósitos.

A figura 46 mostra a curva da primeira derivada da curva de retração linear das amostras 8YSZ sem e com LSGM. A taxa de retração (figura 45) do compósito contendo 10% massa de 8YSZ é a mais elevada (~ -0,005). A temperatura final de retração é pouco superior a 1400 °C para a 8YSZ, e entre 1300 e 1400 °C para os compósitos. Por fim, a

temperatura onde a retração é máxima é ~ 1200 e 1225 °C para os compósitos (20 e 10% em massa, respectivamente) e ~1330°C para a 8YSZ.

Figura 46 - Derivada da curva de retração linear das amostras de 8YSZ, 8YSZ-LSGM10 e 8YSZ- LSGM20.

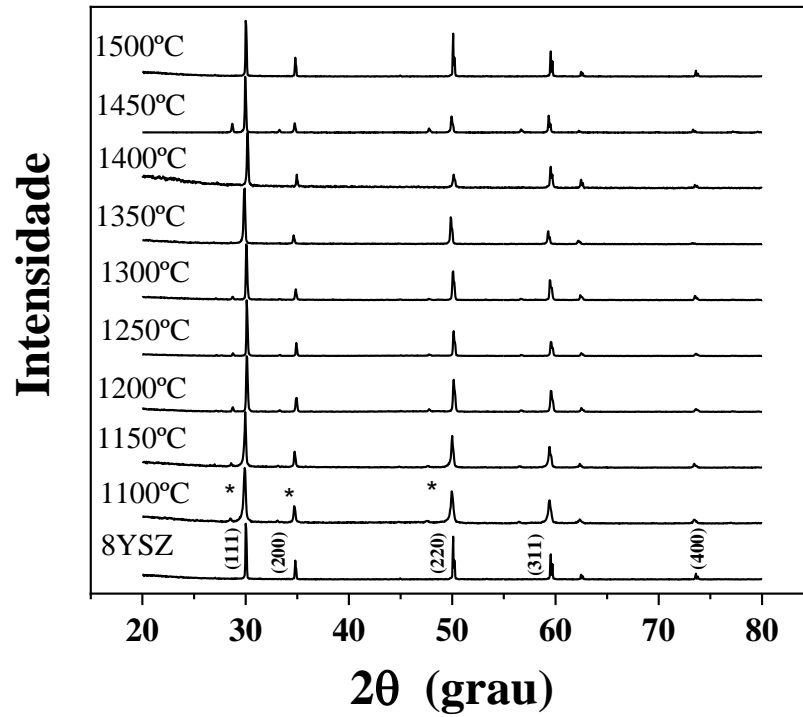


Fonte: autora da tese.

Esses resultados mostram que o LSGM adicionado à 8YSZ, embora não altere a temperatura inicial de retração acelera a cinética de densificação.

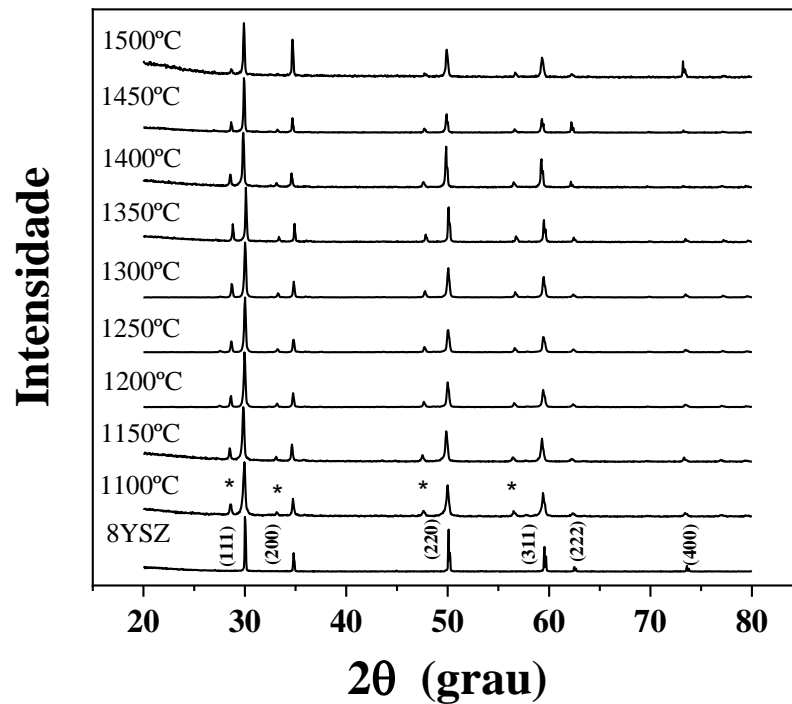
As figuras 47 mostram os difratogramas de raios X dos compósitos sinterizados entre 1100°C e 1500°C por 4 horas contendo diferentes teores de LSGM (1, 10 e 20% em massa). Para fins comparativos são também plotados os difratogramas de raios X da 8YSZ puro.

Figura 47 - Difratogramas de raios X das amostras de 8YSZ-LSGM10 sinterizadas em diversas temperaturas por 4 horas; \*La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



Fonte: autora da tese.

Figura 48 - Difratoogramas de raios X das amostras de 8YSZ-LSGM20 sinterizadas em diversas temperaturas por 4 horas; \*La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



Fonte: autora da tese.

Nas Figuras 46 e 47 os perfis de difração de raios X das amostras 8YSZ foram indexados com o arquivo PDF 30-1468. Nos difratogramas de raios X dos compósitos pode-

se observar que a fase predominante é a cúbica, tipo fluorita da 8YSZ. Nos compósitos, independente da temperatura de sinterização, são observados picos de difração relativos ao zirconato de lantânio,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , indicados por \*. Com o aumento da concentração de LSGM, de 10 para 20% massa, ocorre aumento da intensidade dos picos da fase zirconato de lantânio. Estes resultados mostram que o LSGM interage com a 8YSZ, provavelmente pela migração do Zr e do La para uma interface comum dando origem à nova fase. A formação da fase zirconato de lantânio é detectada a partir dos difratogramas obtidos após sinterização a 1100°C.

A tabela 13 sumariza os resultados de densidade conforme a condição de sinterização e composição dos compósitos de 8YSZ+LSGM. A densidade relativa foi calculada de acordo com a equação 4, e não foi considerada a densidade do zirconato de lantânio nestes cálculos.

Tabela 13 - Valores de densidade relativa,  $\rho_r$ , e o tamanho médio de grãos, G, das amostras sinterizadas.

Temperatura/ Tempo de sinterização (°C/h)	Teor LSGM (% em massa)	$\rho_r$ (%)	G ( $\mu\text{m}$ )
1150/4	10	91,34±0,01	-
1150/4	20	88,51±0,01	-
1200/4	0	72,53±0,01	-
1200/4	1	85,02±0,01	-
1200/4	5	96,25±0,01	-
1200/4	10	94,438±0,004	-
1200/4	20	92,11±0,01	-
1250/4	0	91,10±0,01	0,69±0,01
1250/4	1	94,647±0,004	1,24±0,02
1250/4	5	97,005±0,004	4,37±0,08
1250/4	10	95,762±0,004	-
1250/4	20	93,845±0,004	-
1300/4	0	98,54±0,01	-
1300/4	1	96,789±0,005	-
1300/4	10	96,548±0,004	-
1300/4	20	94,93±0,01	-
1350/4	0	98,55±0,01	2,67±0,05
1350/4	1	≈ 99±0,01	3,68±0,08
1350/4	10	95,91±0,01	10,31±0,23
1350/4	20	95,59±0,01	6,60±0,21
1400/4	0	98,160±0,008	4,23±0,09
1400/4	1	≈ 99±0,01	4,00±0,08
1400/4	10	96,49±0,01	17,51±0,39
1400/4	20	92,31±0,01	12,68±0,32
1450/4	0	97,824±0,008	5,54±0,89
1450/4	1	≈ 99±0,02	5,21±0,13
1450/4	10	95,521±0,006	19,53±0,39
1450/4	0	94,45±0,01	26,68±0,37
1500/4	0	99,62±0,01	7,54±0,14
1500/4	10	96,591±0,008	30,93±0,59
1500/4	20	93,42±0,01	15,15±0,55

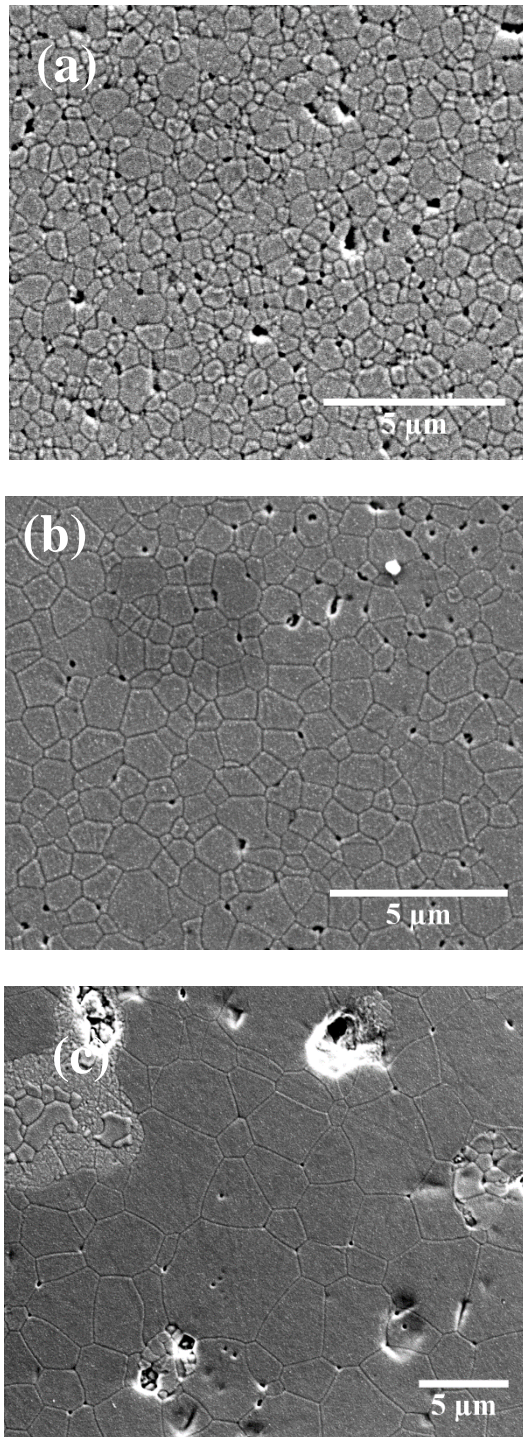
Fonte: autora da tese.

Os resultados de densidade mostram que a adição do LSGM auxilia na densificação das amostras. Por exemplo, para adições de 5% em massa e após sinterização a 1200 °C, observa-se incremento de ~24% na densidade. Para as amostras com LSGM e temperaturas de sinterização de até 1250°C foram obtidas amostras com densidades superiores à da 8YSZ. Para temperaturas igual ou superiores a 1300 °C, a densidade dos compósitos não difere significativamente da 8YSZ. Estes resultados concordam com os de dilatométrica, onde se observou rápida retração num intervalo de temperatura relativamente estreito. Para todos os teores, as amostras sinterizadas a partir de 1250°C resultaram em altas densidades (>92%). De forma geral, os resultados mostram que a densidade aumenta com o teor de LSGM até 10%, sendo assim, possível obter a densificação do compósito em temperaturas inferiores a utilizada na sinterização de amostras de 8YSZ (1300 °C).

A superfície polida e atacada termicamente das amostras foi observada em microscópio eletrônico de varredura após sinterização a 1250°C (figura 49) 1350 °C (figura 50), 1400 °C (figura 51) e 1450 °C (figura 52).

Figura 49 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ–LSGM1 e (c) 8YSZ-LSGM5 sinterizadas a 1250°C/4 h.





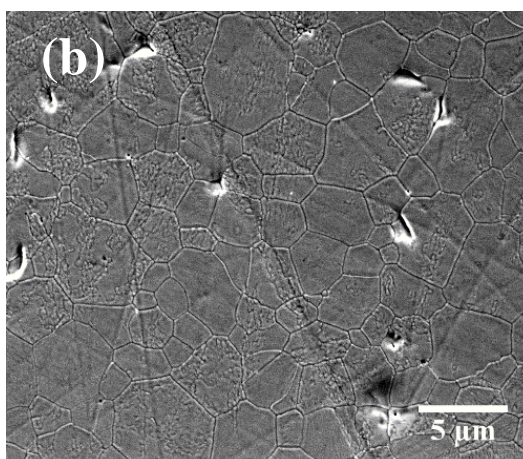
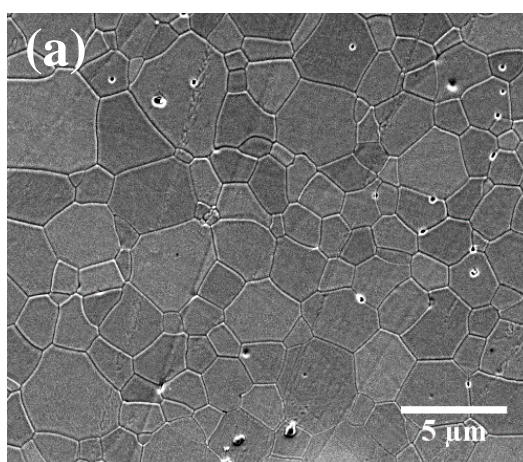
Fonte: autora da tese.

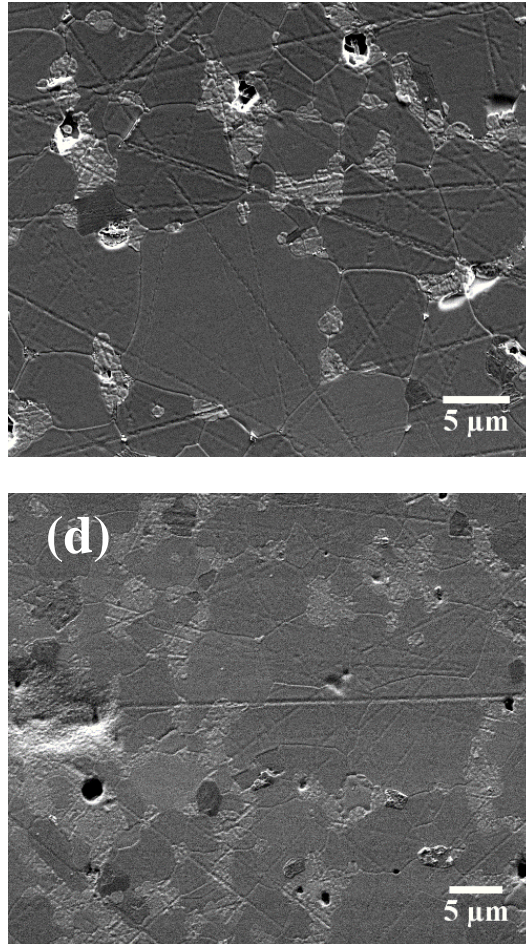
A 8YSZ sinterizada a 1250°C (figura 49) apresenta uma microestrutura consistindo de grãos relativamente pequenos e extensiva porosidade. Por outro lado, os compósitos sinterizados na mesma temperatura apresentam menor porosidade nos contornos de grão e junções triplas (figura 49b e 49c). A fração de poros nos compósitos diminui com o aumento na concentração de LSGM. Finalmente, se observa, principalmente na Figura 48c

uma região com morfologia diferente, que pode estar relacionada com o zirconato de lantânio. Em todas as amostras os grãos possuem formato poligonal.

As amostras sem o LSGM apresentam grãos poligonais e (figuras 50a, 51a e 52a), como esperado pelos altos valores de densidade determinados. A introdução de 1% em massa de LSGM no 8YSZ não influencia de forma significativa a microestrutura (figuras. 50b, 51b e 52b). A adição de 10% em massa de LSGM promove aumento no tamanho médio de grãos (figuras 50c, 51c e 52c), sendo esta uma evidência da formação de solução sólida. Pode também ser observada uma fase com dimensão submicrométrica nos contornos de grão. A fração dessa fase secundária aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Nas amostras contendo 20% em massa de LSGM, pode ser observada (figuras 50d, 51d e 52d) além da fase secundária submicrométrica uma outra fase contendo grãos de formato poligonal, apesar do tamanho dos grãos ser menor que o da matriz. Esta última pode estar relacionada com a fase zirconato de lantânio detectado por difração de raios X.

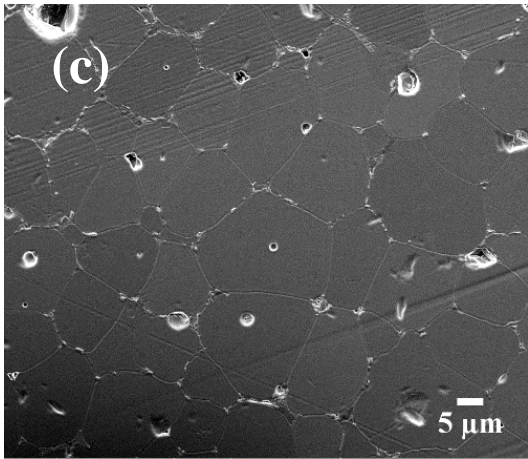
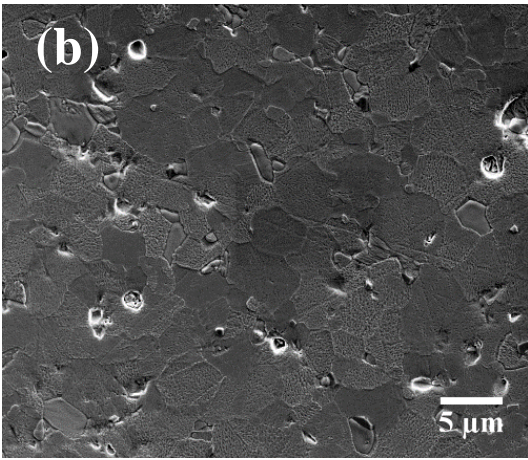
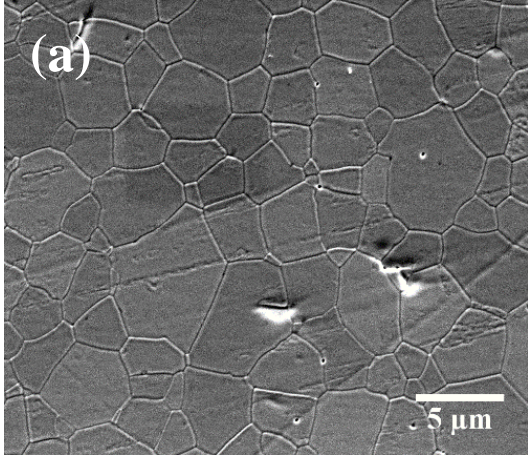
Figura 50 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1, (c) 8YSZ-LSGM10 e (d) 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1350°C/4 h.

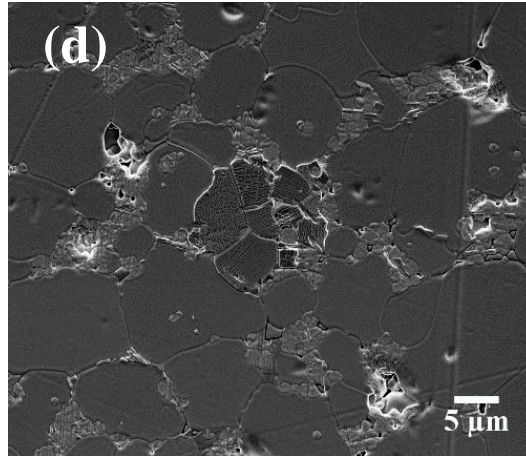




Fonte: autora da tese.

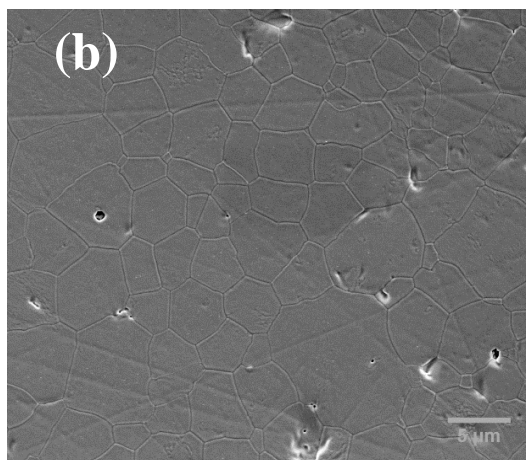
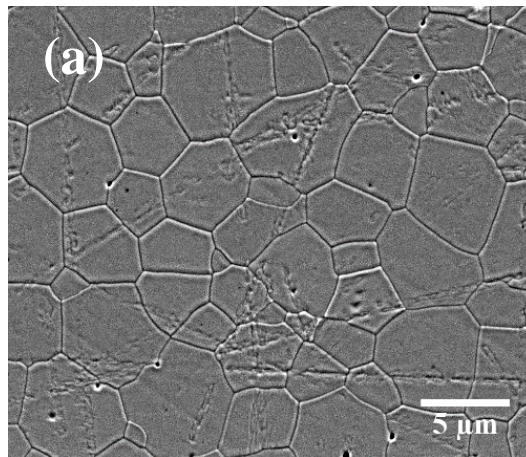
Figura 51 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1, (c) 8YSZ-LSGM10 e (d) 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1400°C/4 h.

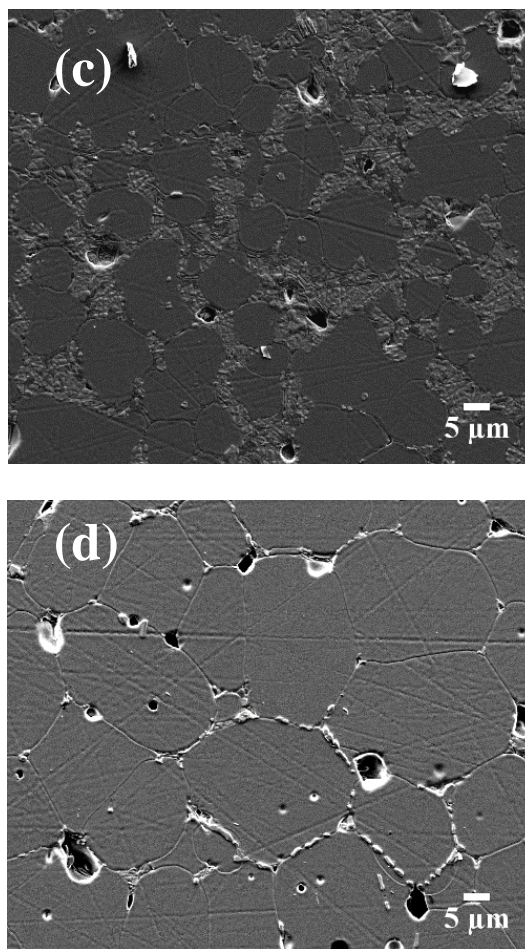




Fonte: autora da tese.

Figura 52 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1, (c) 8YSZ-LSGM10 e (d) 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1450°C/4 h.





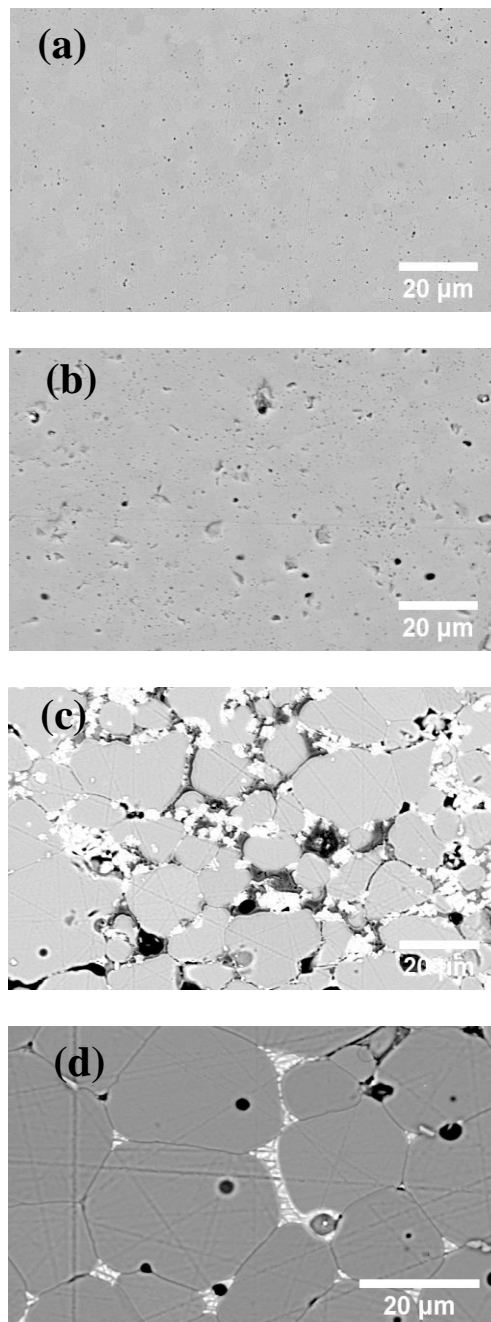
Fonte: autora da tese.

Após sinterização a 1450°C, a microestrutura da 8YSZ (figura 52a) apresenta crescimento no tamanho dos grãos e homogeneidade quanto ao formato dos mesmos. O compósito contendo 1% LSGM (figura 51b) apresenta microestrutura similar à da matriz. Os compósitos com maiores concentrações da fase minoritária (figura 52c e 52d), entretanto, apresentam grãos com tamanho consideravelmente maior e arredondados, sugerindo possível formação de líquido, além de uma fase com grãos nanométricos nos contornos de grão.

A figura 53 mostra as micrografias dos compósitos de (100-x) 8YSZ+ x LSGM (x = 1, 10 e 20% massa) sinterizados a 1450°C por 4 h obtidas em MEV utilizando o modo BSE (elétrons retro-espalhados). Esse tipo de sinal fornece imagens sobre a variação da composição da amostra, por meio da diferença de contraste. Assim, é possível observar que na região dos contornos de grãos do compósito 8YSZ-LSGM10 (figura 53c) existem cerca de quatro fases com coloração distintas: a matriz, em fundo claro; nos contornos de grãos

aparecem pontos pretos, além de uma fase de coloração branca e outra acinzentada. Esta última se estende ao longo dos contornos de grão.

Figura 53 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura em modo BSE de (a) 8YSZ, (b) 8YSZ-LSGM1 e (c) 8YSZ-LSGM10e (d) 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1450°C/4 h.



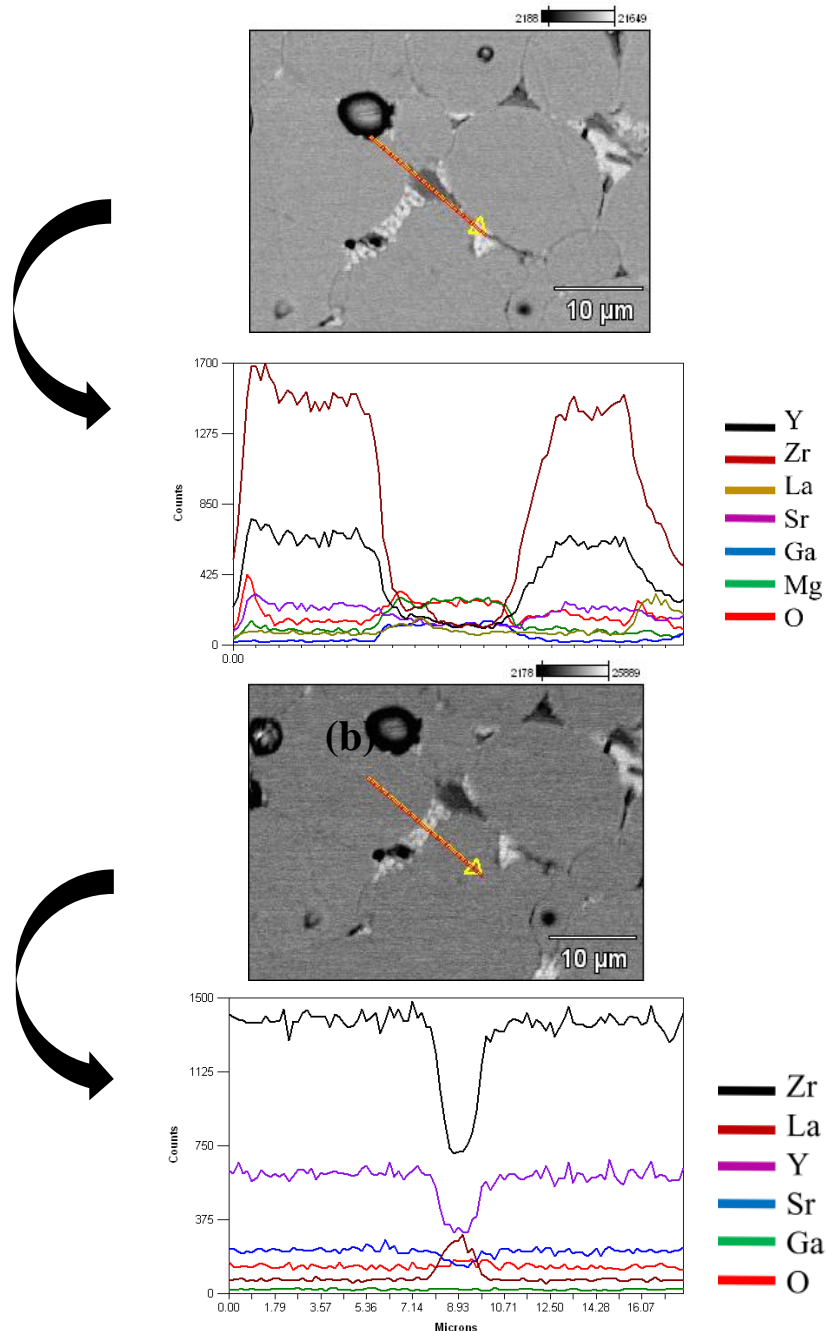
Fonte: autora da tese.

Em sequência, com o intuito de obter mais detalhes sobre essas fases, foi realizada a observação por microscopia eletrônica de varredura do composto 8YSZ-

LSGM20 sinterizado a 1450°C por 4 h utilizando a espectroscopia por energia dispersiva, como mostrado na figura 54.

Nessa figura 54 foram selecionadas duas microrregiões para a realização da varredura em linha (seta vermelha). Uma destas microrregiões está localizada ao longo dos contornos de grão, e a outra atravessa o interior de dois grãos da matriz.

Figura 54 (a) e (b) - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de 8YSZ-LSGM20 sinterizada a 1450°C/4 h e observadas por elétrons retro-espalhados. Análise de linha realizada por EDS na direção indicada pela seta vermelha.



Fonte: autora da tese.

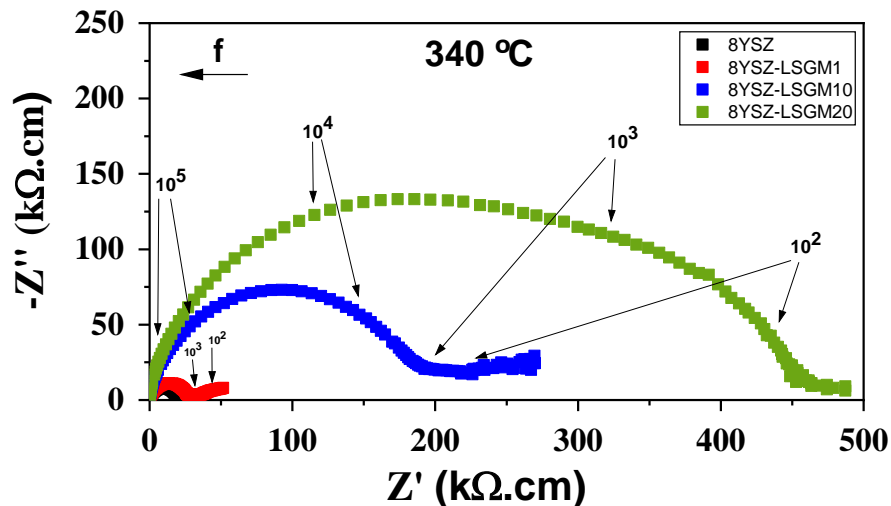


Na varredura com linha que contempla o contorno de grão (figura superior) ocorre enriquecimento de Mg (linha verde) e O (linha vermelha), leve aumento de Ga (linha azul) e empobrecimento dos demais elementos (figura 54a). Este resultado sugere que a fase encontrada nos contornos de grão, que aparecem acinzentadas em BSE correspondem ao MgO precipitado. Na microrregião que atravessa um grão da matriz (figura abaixo) observa-se redução nas concentrações de Y e Zr e aumento na concentração de La evidenciando ser uma fase rica neste elemento (figura 54b).

Na sequência foram feitas caracterizações elétrica e mecânica visando identificar o efeito desta microestrutura complexa nestas propriedades.

A figura 55 mostra os diagramas de impedância dos compósitos de (100-x) 8YSZ- (x) LSGM (x = 1, 10 e 20 % massa). A medida foi realizada a 340°C, e os valores de Z' e Z'' foram normalizados pelas dimensões das amostras, para fins comparativos. Os números nos diagramas são as frequências, em Hz.

Figura 55 - Diagramas de impedância das amostras 8YSZ, 8YSZ-LSGM1, 8YSZ-LSGM10, 8YSZ-LSGM20 sinterizadas a 1450°C por 4 h medidos a 340°C.



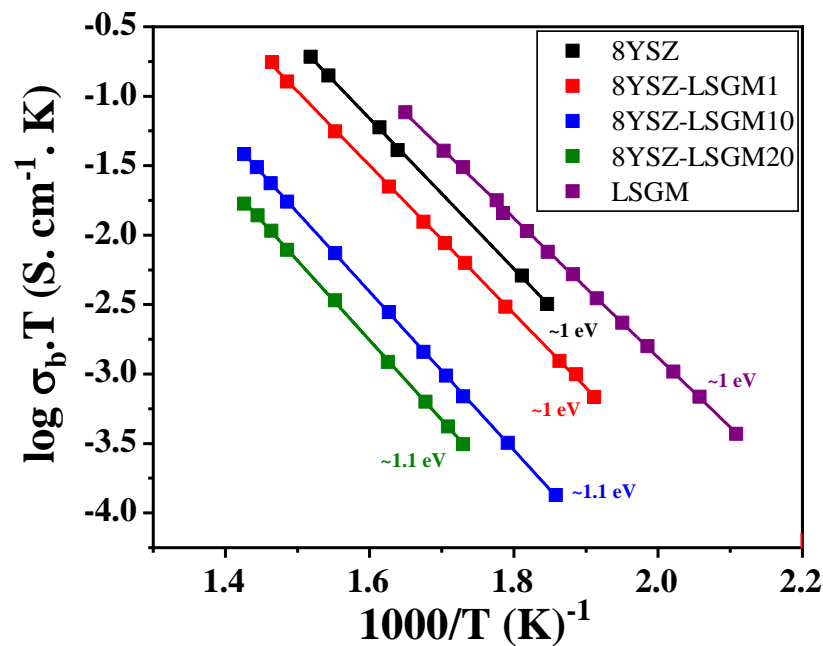
Fonte: autora da tese.

Com o aumento da quantidade de LSGM adicionado, houve um aumento da resistividade de volume do compósito. Isso se deve provavelmente a reação da 8YSZ e LSGM, formando fases com características isolantes, como consequência da retirada do Zr da solução sólida 8YSZ e do La do óxido misto LSGM. Os ângulos de descentralização dos compósitos ( $\sim 14^\circ$ ) e a capacitância na amplitude máxima do arco de alta frequência ( $\sim 7$

pF/cm) são similares aos dos demais compósitos. Medidas realizadas em diversas temperaturas foram utilizadas para obter a condutividade elétrica em função da temperatura.

A figura 56 apresenta o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume dos compósitos  $(100 - x)$  8YSZ +  $x$  LSGM ( $x = 0, 1, 10, 20$  e  $100$ ) sinterizado a  $1450^{\circ}\text{C}$  por 4 h.

Figura 56 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular do compósito de  $(100 - x)$  8YSZ +  $x$  LSGM ( $x = 0, 1, 10, 20$  e  $100$ ) sinterizado a  $1450^{\circ}\text{C}$  por 4 h.

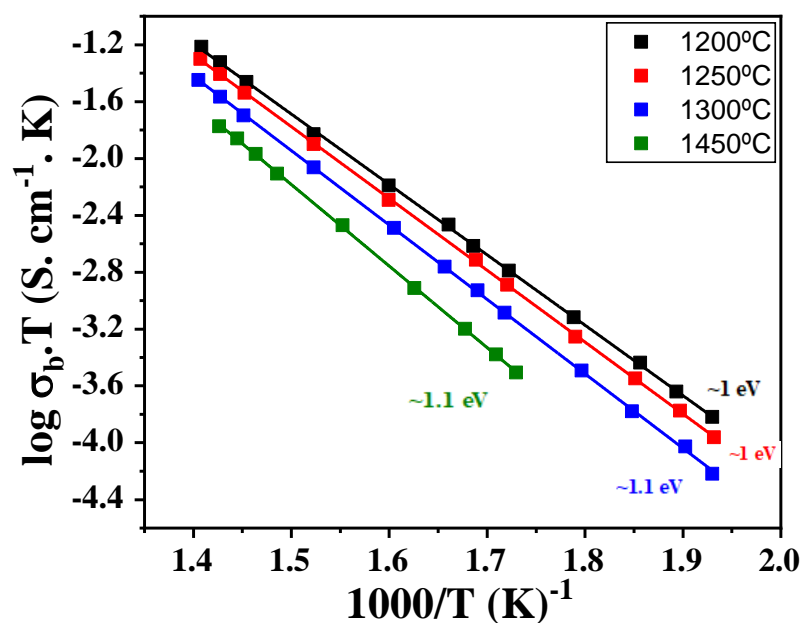


Fonte: autora da tese.

Conforme esperado a condutividade do LSGM é superior à da 8YSZ, porém ao ser adicionado o LSGM na 8YSZ não ocorre aumento da condutividade elétrica. Ao contrário, com o aumento na concentração de LSGM a condutividade gradualmente diminui. Uma das causas prováveis para esse efeito deletério são as reações entre os dois materiais e a formação da fase com estrutura pirocloro,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , que é isolante. Na temperatura de sinterização de  $1450^{\circ}\text{C}$ , este efeito deletério acontece mesmo para a concentração mais baixa (1% massa) de LSGM.

Com o intuito de compreender mais sobre a reação que está ocorrendo e relacioná-la com a temperatura de sinterização foram feitas sinterizações em diversas temperaturas, com tempo fixo de 4 h, para as amostras 8YSZ-LSGM20, figura 57.

Figura 57 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume do composto de 8YSZ-LSGM20 sinterizado em diversas temperaturas, por 4 h.



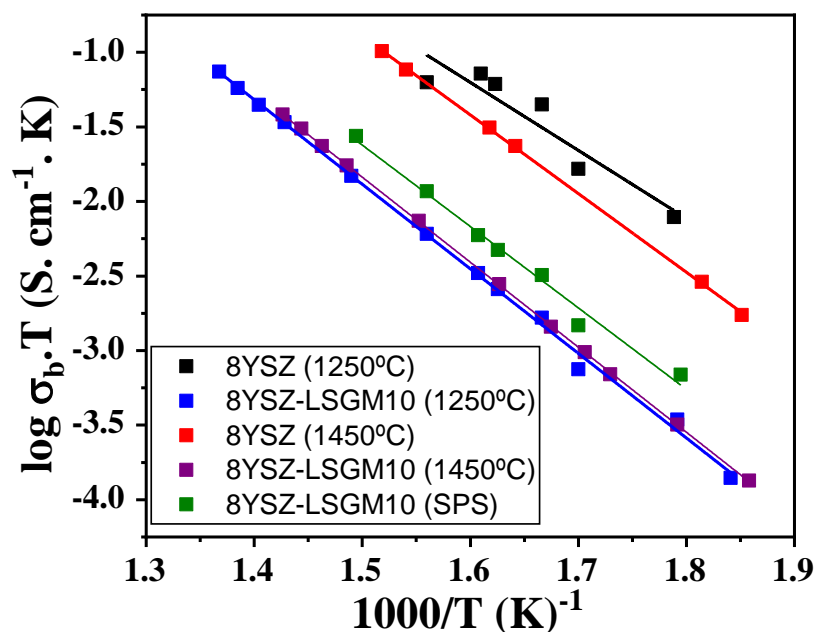
Fonte: autora da tese.

Pode se observar que as amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas possuem maior condutividade elétrica. Esse resultado corrobora a hipótese de que a reação entre a 8YSZ e LSGM está diretamente relacionada com a temperatura de sinterização utilizada e, portanto, influencia diretamente a condutividade elétrica.

Por fim, para verificar a importância das condições de sinterização (temperatura e tempo), o composto 8YSZ-LSGM10 foi sinterizado por centelha de plasma em temperatura (1000°C) substancialmente mais baixa e tempo (10 minutos) mais curto que os utilizados nas sinterizações convencionais. A amostra apresentou densidade relativa de ~98%.

A figura 58 apresenta os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica de volume das amostras de 8YSZ, 8YSZ-LSGM10 sinterizadas convencionalmente em forno resistivo à 1250°C, 1450°C por 4 h e 8YSZ-LSGM10 sinterizada por SPS.

Figura 58 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica de volume dos compósitos de  $(100 - x)$  8YSZ +  $x$  LSGM ( $x = 0$  e  $10$ ) sinterizados à 1250 e 1450°C por 4 h e 8YSZ-LSGM10 sinterizada por SPS, além da 8YSZ sinterizada a 1250 e 1450°C.

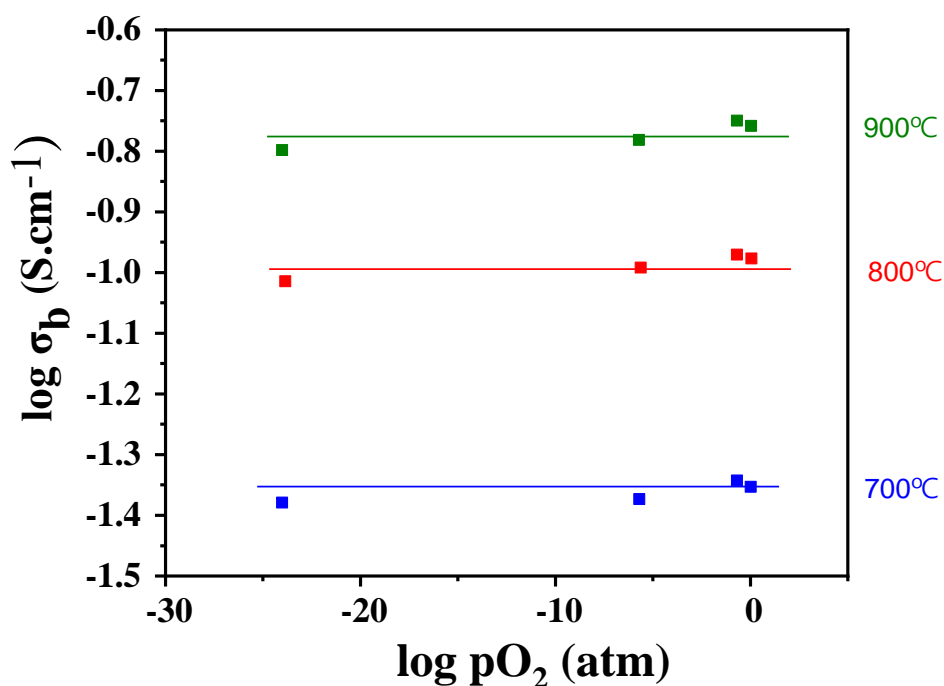


Fonte: autora da tese.

A amostra 8YSZ-LSGM10 sinterizada por SPS tem condutividade elétrica superior as das amostras de igual composição sinterizadas convencionalmente a 1250 e 1450°. Este resultado sugere que o tempo de sinterização também é fator importante na formação da fase pirocloro.

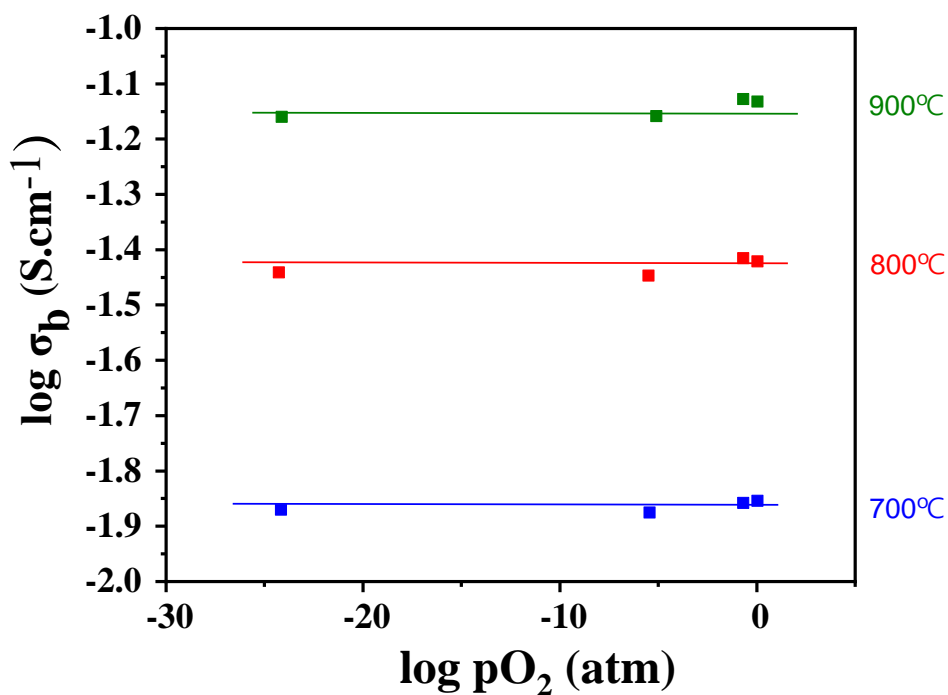
As figuras 59, 60 e 61 apresentam a dependência da condutividade de volume,  $\sigma_b$ , das amostras de 8YSZ, 8YSZ-LSGM10 e 8YSZ-LSGM20 sinterizados a 1250 °C por 4 h com a pressão parcial de oxigênio, nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.

Figura 59 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio da 8YSZ pura sinterizada a 1250 °C/4 h.



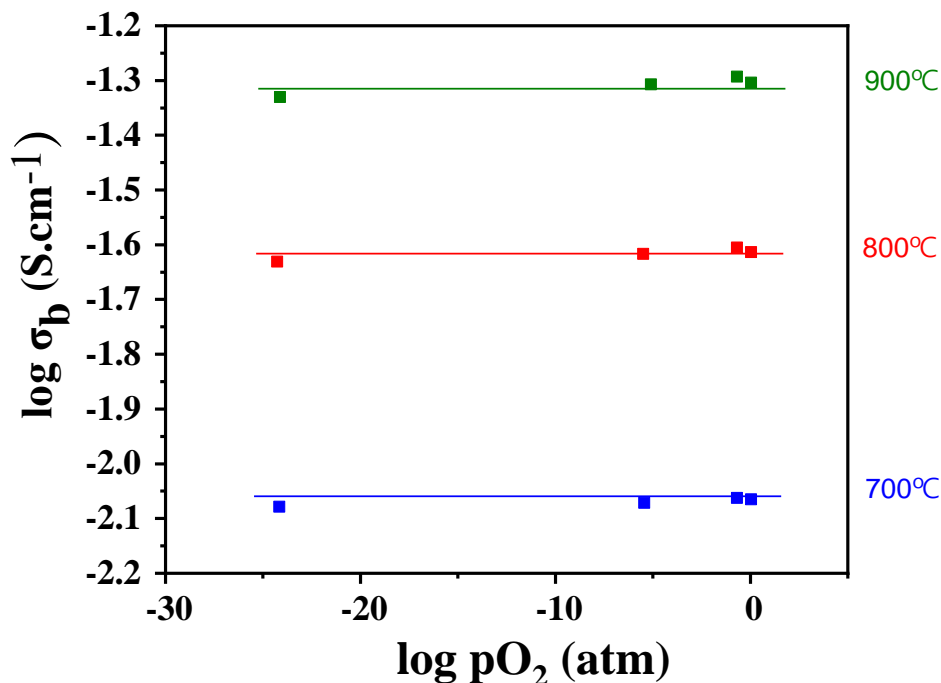
Fonte: autora da tese.

Figura 60 - Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio do composto de 8YSZ-LSGM10 sinterizado a 1250°C/4 h.



Fonte: autora da tese.

Figura 61- Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio do compósito de 8YSZ-LSGM20 sinterizado a 1250 °C/4 h.



Fonte: autora da tese.

Assim como o LSGM, a 8YSZ apresenta amplo domínio eletrolítico, que se estende até altas temperaturas. No caso, até 900°C não se observa mudança de inclinação no segmento de reta (figura 59). Este resultado mostra que apesar da complexidade da microestrutura, não há mudança no mecanismo de condução.

A tabela 14 sumariza os valores de dureza (em GPa) e módulo elástico reduzido (em GPa) das amostras sinterizadas. O módulo elástico reduzido e a dureza podem ser previstos empregando os dados de curva carga-deslocamento a serem analisados pelo algoritmo Oliver-Pharr [24,25].

Tabela 14 - Valores de dureza (GPa) e módulo elástico reduzido, M.E.R. (GPa) das amostras sinterizadas.

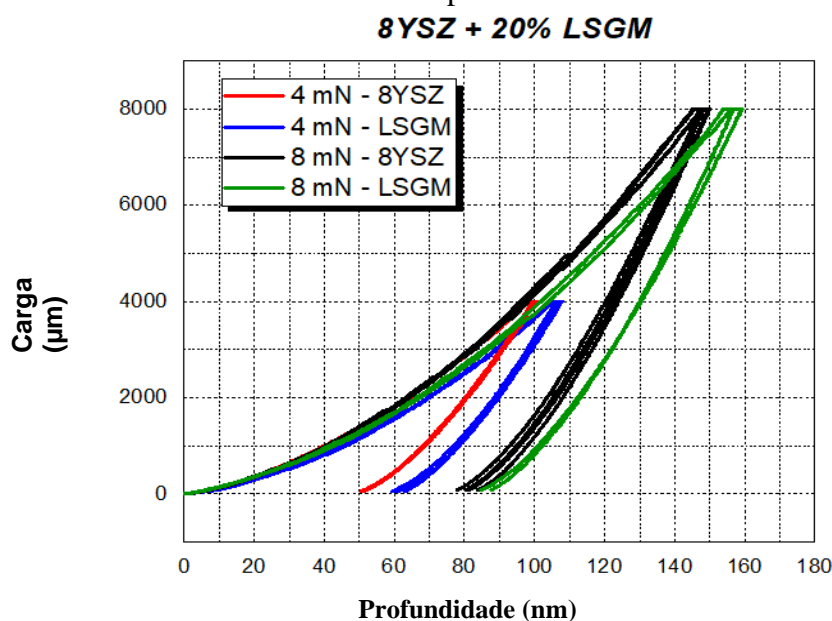
Material	Carga (mN)	M.E.R. (GPa)	Dureza (GPa)	Carga (mN)	M.E.R. (GPa)	Dureza (GPa)
8YSZ	4	210 ± 3,0	19,1 ± 0,5	8	206 ± 5	18,2 ± 0,3
LSGM	4	201 ± 2	13,5 ± 0,3	8	189 ± 9	13,6 ± 0,4
8YSZ-LSGM10	4	218 ± 3	18,5 ± 0,5	8	216 ± 2	18,4 ± 0,3
8YSZ-LSGM20 fase 8YSZ	4	220 ± 2	18,4 ± 0,2	8	217 ± 5	18,2 ± 0,4
8YSZ-LSGM20 fase LSGM	4	210 ± 6	15,3 ± 0,2	8	202 ± 9	15,5 ± 0,1

Fonte: autora da tese.

Por sua vez, matrizes de indentações desenvolvidas nos compósitos apontaram os seguintes resultados: no compósito 8YSZ+LSGM10 há aumento no módulo elástico reduzido, enquanto que a dureza permanece próxima à da matriz.

Na amostra de 8YSZ+LSGM20 foi possível observar distintas durezas, uma sem alterações em relação à fase matriz e outra com um valor inferior, porém superior ao da fase minoritária (Tabela 14). A figura 61 apresenta as curvas de testes de nanoindentação com carga de 4 e 8 mN da amostra de 8YSZ+LSGM20 sinterizadas a 1450°C por 4 h.

Figura 62 - Curvas de testes de nanoindentação com carga de 4 e 8 mN da amostra de 8YSZ+LSGM20 sinterizadas a 1450°C por 4 h.



Fonte: autora da tese.

No compósito de 8YSZ+LSGM20, os comportamentos mecânicos da matriz 8YSZ e da fase LSGM podem ser distinguidos, conforme observado nas curvas de

indentação (figura 61 - ambas as condições de carga). Com relação as amostras de 8YSZ e LSGM, foi possível observar por meio das curvas que a 8YSZ apresenta maior dureza do que LSGM, devido as profundidades de penetração mais baixas. Além disso, em termos estatísticos, as dispersões das medidas para a amostra LSGM são maiores quando comparadas à da 8YSZ, principalmente para 8 mN, o que sugere a presença de porosidade (menor densidade) na mesma.

Na figura 61, as curvas carga-profundidade não seguem o mesmo caminho de carregamento e descarregamento, indicando uma pequena porção de trabalho plástico realizado na amostra e, portanto, características de comportamento elastoplástico. Por sua vez, o módulo elástico reduzido de cada fase é calculado com base na rigidez de contato, que resulta da derivada (inclinação) da curva de descarregamento traçada no ponto de máxima carga. A observação das curvas sugere que o módulo reduzido não variou com a carga, mas sim possui uma ligeira variação com as fases presentes no material.

Sob outro aspecto, ao analisar as curvas de carregamento, em especial a condição de 8 mN, fase 8YSZ, nota-se um “*pop-in*” (degrau) suave que pode denotar a presença de descontinuidades, poros e/ou propagação de uma trinca. Por outro lado, as curvas de descarregamento não mostram quaisquer oscilações para esses materiais (exemplo: “*pop-in*” ou “*pop-out*”, que pode induzir a investigação de transformações de fase) proporcionando apenas a verificação de dureza, por meio da variação de profundidade de penetração para as diferentes fases.

Em resumo, este compósito, 8YSZ+LSGM, foi aquele para o qual a fase minoritária (LSGM) trouxe mais benefícios relacionados com a densificação. Apesar disto, a composição de fases dos compósitos é complexa e envolve a formação da fase zirconato de lantânio, com estrutura pirocloro. Apesar do mecanismo de condução (iônica) predominante não ser alterado até altas temperaturas, a condutividade dos compósitos é inferior à da matriz. Este resultado pode estar associado com a complexidade da microestrutura contendo diferentes fases cristalinas, com características elétricas distintas.



## 5 CONCLUSÕES

Todos os compósitos apresentaram uma ou mais propriedades melhoradas com relação aos eletrólitos sólidos utilizados como matriz.

Para os compósitos com matriz de LSGM, ambas as fases minoritárias (LSG e 8YSZ), em proporções específicas, contribuíram para aumentar a estabilidade da fase ortorrômbica com conseqüente redução na fração de fases de impureza. Outra característica comum foi o aumento na condutividade elétrica, com concomitante redução na energia de ativação. A 8YSZ contribuiu também para aumento discreto na densificação do LSGM. O compósito LSGM+LSG se mostrou puramente iônico até a temperatura de 700°C, permitindo sugerir sua utilização em SOFCs que operam em temperaturas intermediárias. A 8YSZ contribuiu para aumento na dureza e no módulo elástico reduzido do LSGM

Para os compósitos com matriz de 8YSZ, maiores diferenças foram obtidas para a fase minoritária LSGM favorecendo de modo significativo a densificação. Para este compósito, foi observada a formação da fase pirocloro do  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , mesmo em temperaturas relativamente baixas (1100 °C). Os compósitos apresentaram ainda menor condutividade elétrica, apesar da segunda fase não influenciar o domínio eletrolítico. O módulo elástico reduzido, ao contrário do esperado apresentou aumento em relação ao da 8YSZ. Os compósitos 8YSZ+ScCeSZ, apresentaram aumento na condutividade elétrica e no módulo elástico reduzido.

De forma geral, os compósitos contendo LSGM foram os que apresentaram microestrutura mais complexa, mas maior sinterabilidade. Os parâmetros de sinterização como temperatura e tempo podem influenciar significativamente a composição de fases, além da densificação e, por conseqüência, a condutividade elétrica dos eletrólitos sólidos compósitos. Dentre as propriedades avaliadas, a dureza dos compósitos se mostrou menos susceptível em comparação com as fases matriz.

Por fim, os resultados deste trabalho podem contribuir para o universo científico e/ou tecnológico onde foram introduzidos estudos destes eletrólitos compósitos e sendo possível posteriores aprofundamentos de pesquisa e aplicações em SOFC.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRANDON, N. P.; SKINNER, S.; STEELE, B. C. H. Recent advances in materials for fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, v. 33, p. 183-213, 2009.
- [2] GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research*, v. 33, p. 91–128, 2003.
- [3] LINARDI, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*, São Paulo: Artliber, 2010.
- [4] BADWAL, S. P. S.; FOGER, K. Solide oxide electrolyte fuell cell review. *Ceramics International*, v. 22, p. 257-265, 1996.
- [5] MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão. *Cerâmica*, v. 54, p. 129-144, 2008.
- [6] CARTER, C.B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials Science and Engineering*, New York: Springer Science & Business Media, 2007.
- [7] BADWAL, S. P. S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. *Solid State Ionics*, v. 52, p. 23–32, 1992.
- [8] ETSSELL, S. T. H.; FLENGAS, S. N. Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes. *Chemical Reviews*, v. 70, p. 339–336, 1970.
- [9] PFOERTSCH, D. E.; MCCARTHY, G. J. Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. ICDD Grant-in-Aid, PDF: 30-1468, 1977.
- [10] GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion conductors by design. *Nature*, v. 404, p. 821–823, 2000.
- [11] POLITOVA, T. I.; IRVINE, J. T. S. Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells-influence of yttria content in system  $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$ . *Solid State Ionics*, v. 168, p. 153-165, 2004.
- [12] TIETZ, F.; FISCHER, W.; HAUBERTH, T.; MARIOTTO, G. Structural evolution of Sc-containing zirconia electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 100, p. 289-295, 1997.
- [13] SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, v. 10, p. 1527-1535, 1975.
- [14] RAZA, M. Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties. 2017. 154 p. Tese (Doutorado em Ciências) - University of Mons, Bélgica. Disponível em: <DOI: 10.13140/RG.2.2.30274.58566> Acesso em: 03/02/2021.
- [15] KROGER, F.A.; VINK, H. J.; SEITZ, F. (Eds); TURNBULL, D. (Eds) *Solid State Physics*. 1. ed. New York: Academic Press, 1956.
- [16] IVERS-TIFFÉE, E. Solid: Oxygen Ions. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, p. 181–187.

- [17] BUTLER, E. P.; BONANOS, N. The characterization of ZrO<sub>2</sub> engineering ceramics by A.C. impedance spectroscopy. *Materials Science and Engineering*, v. 71, p. 49-56, 1985.
- [18] YAMAMOTO, O.; ARATI, Y.; TAKEDA, Y.; IMANISHI, N.; MIZUTANI, Y.; KAWAI, M.; NAKAMURA, Y. Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia. *Solid State Ionics*, v. 79, p. 137-142, 1995.
- [19] BADWAL, S. P. S.; CIACCHI, F. T.; MILOSEVIC, D. Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation. *Solid State Ionics*, v. 136/137, p. 91-99, 2000.
- [20] YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, v. 45 n. 15-16, p. 2423–2435, 2000.
- [21] 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, p. 105-111, 1971.
- [22] FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Powder Sources*, v. 162, p. 30-40, 2006.
- [23] LIU, M.; HE, C.; WANG, J.; WANG, W. G.; WANG, Z. Investigation of (CeO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>(0.11-x)</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub> (x=0.01-0.10) electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 502, n. 1, p. 319-323, 2010.
- [24] ARACHI, Y.; SAKAI, H.; YAMAMOTO, O.; TAKEDA, Y.; IMANISHAI, N. Electrical conductivity of the ZrO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = lanthanides) system. *Solid State Ionics*, v. 121, p. 133-139, 1999.
- [25] RUH, R., GARRETT, H. J., DOMAGALA, R. F., & PATEL, V. A. The System Zirconia-Scandia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 60, n. 9-10, p. 399–403, 1977.
- [26] LEONI, M.; JONES, R. L.; SCARDEI, P. Phase stability of scandia-yttria-stabilized zirconia TBCs. *Surface and Coatings Technology*, v. 108-109, p. 107-113, 1998.
- [27] ABDALA, P. M.; CRAIEVICH, A. F.; FANTINI, M. C. A.; TEMPERINI, M. L. A.; LAMAS, D. G. Metastable phase diagram of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions. *Journal of Physical Chemical C*, v. 113, p. 18661-18666, 2009.
- [28] HUANG, H.; HSIEH, C. H.; KIM, N.; STEBBINS, J.; PRINZ, F. Structure, local environment, and ionic conduction in scandia stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, v. 179, p. 1442-1445, 2008.
- [29] FUJIMORI, H.; YASHIMA, M.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Structural Changes of Scandia-Doped Zirconia Solid Solutions: Rietveld Analysis and Raman Scattering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 11, p. 2885–93, 1998.

- [30] BADWAL, S. P. S.; CIACCHI, F. T.; RAJENDRAN, S.; DRENNAN, J. An investigation of conductivity microstructure and stability of electrolyte compositions in the system 9 mol% (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-ZrO<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Solid State Ionics*, v. 109, p. 167-186, 1998.
- [31] ABDALA, P. M.; LAMAS, D. G.; FANTINI, M. C. A.; CRAIEVICH, A. F. Retention at room temperature of the tetragonal t'-form in Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 495, p. 561-564, 2010.
- [32] NOMURA, K.; MIZUTANI, Y.; KAWAI, M.; NAKAMURA, Y.; YAMAMOTO, O. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia. *Solid State Ionics*, v. 132, p. 235-239, 2000.
- [33] CIACCHI, F.T.; BADWAL, S. P. S. The system Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: phase stability and ionic conductivity studies. *Journal of the European Ceramic Society*, 1991, v. 7, n. 3, p. 197-206.
- [34] ARACHI, Y.; ASAI, T.; YAMAMOTO, O.; TAKEDA, Y.; IMANISHI, N.; KAWATE, K.; TAMAKOSHI, C. Electrical conductivity of ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with HfO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 5, p. A520-A523, 2001.
- [35] LEI, Z.; ZHU, Q. Phase transformation and low temperature sintering of manganese oxide and Scandia co-doped zirconia. *Materials Letters*, v. 61, n. 6, p. 1311-1314, 2007.
- [36] HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B.; Materials for solid oxide fuel cells (SOFCs). *Solid Oxide FuelCell Technology*, p. 220-268, 2009.
- [37] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciências e engenharia de materiais uma introdução*. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [38] ISHIHARA, T.; MATSUDA, H.; TAKITA, Y. Doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *Journal of the American Chemical Society*, v. 116, p. 3801-3802, 1994.
- [39] HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, p. 2565-2581, 1998.
- [40] HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. Wet chemical synthesis of Sr-and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub>, a perovskite-type oxide-ion conductor. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 136, p. 274-283, 1998.
- [41] HUANG, K.; TICHY, R. S.; GOODENOUGH, J. B. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO<sub>3</sub>: I, Phase Relationships and Electrical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 10, p. 2565-2575, 1998.
- [42] LI, M.; ZHANG, Y.; AN, M.; LU, Z.; HUANG, X.; XIAO, J.; BO, X.; ZHU, W. X.; SU, W. Synthesis and characterization of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> intermediate-temperature electrolyte using conventional solid state reaction. *Journal of Power Sources*, v. 218, p. 233-236, 2012.

- [43] CHAE, N. S.; PARK, K. S.; YOON, Y. S.; YOO, I. S.; KIM, J. S.; YOON, H. H. Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> powder synthesis by carbonate coprecipitation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 313-314, p. 154-156, 2008.
- [44] REIS, S. L.; MUCCILLO, E. N. S. Ionic Conductivity of Chemically Synthesized La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> Solid Electrolyte. *Advanced Materials Research*, v. 975, p. 81-85, 2014.
- [45] ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F.; Metastable Crystal Structure of Strontium- and Magnesium-Substituted LaGaO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, p. 656-661, 2004.
- [46] LATORRATA, S.; ZAMPORI, L.; PELOSATO, R.; DOTELLI, G.; CRISTIANI, C.; RUFFO, R. Electrical characterization of LSGM electrolytes synthesized via coprecipitation route. *ECS Transactions*, v. 25, n. 2, p. 1729-1736, 2009.
- [47] LERCH, M.; BOYSEN, H.; HANSEN, T. High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate – PDF: 51-290. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 62, p. 445-455, 2001.
- [48] LÓPEZ, M. D.; MORALES, J. C. R.; MATÍNEZ, J. P.; SEDEÑO, M. C. M.; BARRADO, J. R. R. Influence of phase segregation on the bulk and grain boundary conductivity of LSGM electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 186, n. 1, p. 44-52, 2011.
- [49] RAGHVENDRA; SINGH, R. K.; SINGH, P. Electrical conductivity of barium substituted LSGM electrolyte materials for IT-SOFC. *Solid State Ionics*, v. 262, p. 428-432, 2014.
- [50] REIS, S. L.; MUCCILLO, E.N. S. Preparation of dense La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> with high ionic conductivity by solid-state synthesis. *Ionics*, v. 24, p. 1693–1700, 2018.
- [51] ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; SAUTER, L.; ALDINGER, F. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Melilite-Type Ceramics: Preparation, Composition, and Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, n. 4, p. 662–669, 2004.
- [52] THOMAS, C. I.; KUANG, X.; DENG, Z.; NIU, H.; CLARIDGE, J. B.; ROSSEINSKY, M. J. Phase Stability Control of Interstitial Oxide Ion Conductivity in the La<sub>1+x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>7+x/2</sub> Melilite. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 8, p. 2510-2516, 2010.
- [53] DJURADO, E.; LABEAU, M. Second Phases in Doped Lanthanum Gallate Perovskites. *Journal of the European Ceramic Society*, v.18, p. 1396-1404, 1998.
- [54] MAJEWSKI, P.; ROZUMEK, M.; SCHLUCKWERDER, H.; ALDINGER, F. Phase Diagram Studies in the Systems LaO<sub>1.5</sub>-SrO-GaO<sub>1.5</sub>, LaO<sub>1.5</sub>-MgO-GaO<sub>1.5</sub>, and SrO-MgO-GaO<sub>1.5</sub> at 1400 °C in Air. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, p. 1093-1096, 2001.
- [55] MAJEWSKI, P.; ROZUMEK, M.; ALDINGER, F. Phase Diagram Studies in the Systems La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-MgO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1350<sup>a</sup>-1400°C in Air with Emphasis on Sr- and Mg-Substituted LaGaO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 329, p. 253-258, 2001.

- [56] ROZUMEK, M.; MAJEWSKI, P.; SCHLUCKWERDER, H.; ALDINGER, F.; KUÜNSTLER, 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.
- [57] IVANOV, S.; ZHUROV, V.; KARPOV. Inst. Of Physical Chemistry, Moscow, Russia. ICSS Grant-in-Aid (1994). Unit Cell: TOROPOV, N.; ISMATOV, A.; DOKL; AKAD; NAUK. SSSR, 183, 609, (1968).
- [58] LIANG, C. C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminium oxide solid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 120, p. 1289-1292, 1973.
- [59] MAIER, J. Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution-I. Conductance enhancement in the system ionic conductor-‘inert’ phase and application on  $\text{AgCl}:\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{AgCl}:\text{SiO}_2$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 46, p. 309-320, 1985.
- [60] MISHIMA, Y.; MITSUYASU, H.; OHTAKI, M.; EGUCHI, K. Solid Oxide Fuel Cell with Composite Electrolyte Consisting of Samaria-Doped Ceria and Ytria-Stabilized Zirconia. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, n. 4, p. 1004-1007, 1998.
- [61] JANG, W. S.; HYN, S. H.; KIM, S. G. Preparation of YSZ/YDC and YSZ/GDC composite electrolytes by the tape casting and sol-gel dip-drawing coating method for low-temperature SOFC. *Journal of Materials Science*, v. 37, p. 2535-2541, 2002.
- [62] WEI, B.; LU, Z.; HUANG, X.; LI, S.; AI, G.; LUI, Z.; SU, W. Electrochemical characteristics of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composite materials for low-temperature solid oxide fuel cell cathodes. *Materials Letters*, v. 60, p. 3642-3646, 2006.
- [63] XU, D.; LIU, X. M.; WANG, D. J.; YI, G. Y.; GAO, Y.; ZHANG, D. S.; SU, W. H. Fabrication and characterization of SDC-LSGM composite electrolytes material in IT-SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 429, p. 292–295, 2007.
- [64] JO, S. H.; MURALIDHARAN, P.; KIM, D. K. Electrical conductivity studies on the LSGM–CGO composite electrolytes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 491, n. 1-2, p. 416–419, 2010.
- [65] HAO, G.; LIU, X.; WANG, H.; BE, H.; PEI, L.; SU, W. Performance of  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.9}-\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  composite electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v. 225, p. 81–84, 2012.
- [66] RAGHVENDRA; SINGH, R. K.; SINGH, P. Electrical conductivity of LSGM–YSZ composite materials synthesized via coprecipitation route. *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 16, p. 5571–5578, 2014.
- [67] FABBRI, E.; PERGOLESI, D.; TRAVERSA, E. Ionic conductivity in oxide heterostructures: the role of interfaces. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 11, p. 054503–054512, 2010.
- [68] JIANG, S.; WAGNER, J. B. Jr. A theoretical model for composite electrolytes—I. space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 56, p. 1101-1111, 1995.

- [69] RAGHVENDRA; SINGH, P. Electrical conductivity of YSZ-SDC composite solid electrolyte synthesized via glycine-nitrate method. *Ceramics International*, v. 43, n. 15, p. 11692–11698, 2017.
- [70] DUONG, A. T.; MUMMA, D. R. On the interaction of SSC and LSGM in composite SOFC electrodes. *Journal of Power Sources*, v. 241, p. 281–287, 2013.
- [71] LI, S.; LI, Z.; BERGMAN, B. Lanthanum gallate and ceria composite as electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 492, n. 1-2, p. 392–395, 2010.
- [72] GHATEE, M.; SHARIAT, M. H.; IRVINE, J. T. S. Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 180, p. 57-62, 2009.
- [73] BELLINO, M. G.; LAMAS, D. G.; RECA, N. E. W. Preparation and ionic transport properties of YDC–YSZ nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, v. 38, p. 4537-42, 2008.
- [74] FERNANDES, C. M.; CASTELA, A.; FIGUEIREDO, F. M.; FRADE, J. R. Microstructure-property relations in composite yttria-substituted zirconia solid electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 193, p. 52-59, 2011.
- [75] JOH, D. W.; PARK, J. H.; KIM, D. Y.; YUN, B. –H.; LEE, K. T. High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 320, p. 267-73, 2016.
- [76] REIS, S. L. *Efeito dos métodos de síntese e sinterização na densificação, estrutura, microestrutura e condutividade elétrica do galato de lantânio*. 2014. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> > Acesso em: 5 mar. 2021.
- [77] 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, n. 1, p. 961-966, 2012.
- [78] MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 52, n. 8, p. 443-446, 1969.
- [79] KLEITZ, M.; KENNEDY, J. H. Resolution of multicomponents impedance diagrams. (P. Vashishta, J. N. Mundy, S. G. K., Eds.) *Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids*. Anais, North-Holland, Amsterdam: Electrodes and Electrolytes, 1979.
- [80] BAUERLE J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.30, p. 2657-2670, 1969.
- [81] MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy, Emphasizing solid materials and systems. New York : John Wiley & Sons: 1989.
- [82] DESSEMOND, L.; KLEITZ, M. Effects of mechanical damage on the electrical properties of zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 9, n. 1, p.35, 1992.

[83] STEIL, M. C.; FONSECA, F. C.; FRANÇA, Y. V.; REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Montagem, calibração e testes de um sistema de medidas elétricas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. *Cerâmica*, v. 48, n. 307 Jul/Ago/Set, 2002.

[84] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, p. 1564–83, 1992.

[85] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. . *Journal of Materials Research*, v. 19, p. 3–20, 2004.

[86] KLEITZ, M.; BERNARD, H.; FERNANDEZ, E.; SCHOULER, E.; in: A.H. Hobbs, L.W. Hobbs (Eds.). *Science and Technology of Zirconia I, Advances in Ceramics*. vol. 3, Cleveland, USA: The American Ceramic Society, 1981.

[87] SULLIVAN, M.; PROROK, B. C. Evaluating indent pile-up with metallic films on ceramic-like substrates. *Journal of Materials Research*, v. 30, p. 2046-2054, 2015.

[88] GROSSO, R. L. *Investigação da estabilidade de fase da Zircônia-Escândia*. 2016. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> > Acesso em: 16 mar. 2021.

[89] [89] KILNER, J. A.; BROOK, R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides. *Solid State Ionics*, v. 6, p. 237-252, 1982.



**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.**