INFLUÊNCIA DAS ETAPAS DE CALCINAÇÃO E MOAGEM NA MICROESTRUTURA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO LSGM OBTIDO PELO MÉTODO DE SINTERIZAÇÃO RÁPIDA

S. L. Reis, E. N. S. Muccillo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP, Brasil; e-mail: shirley.reis@usp.br

RESUMO

O galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃₋₅ (LSGM) é um eletrólito sólido promissor para uso em células a combustível de óxido sólido devido sua alta condutividade iônica em temperaturas intermediárias (600 – 800°C) guando comparado à zircônia estabilizada com ítria (YSZ). Além disso, o LSGM exibe desprezível condutividade eletrônica e elevada estabilidade química em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio. Neste trabalho, a composição $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$ foi preparada pelo método convencional de reação em estado sólido a partir de duas rotas e consolidada por sinterização rápida. Foram variados os seguintes parâmetros de processamento: temperatura de calcinação (1250 e 1350°C), e moagem no final do processamento ou entre calcinações. Amostras preparadas com calcinações sucessivas a 1250°C seguida de moagem possuem densidade relativa de 95% quando sinterizadas a 1500°C/5 min e menor tamanho médio de grão (3,40 μm), quando comparadas com amostras preparadas com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas. A condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos das amostras preparadas com calcinações sucessivas a 1250°C é superior àquelas preparadas com duas calcinações a 1350°C e com moagens intercaladas sinterizadas nas mesmas condições de sinterização.

Palavras-chave: LSGM, sinterização rápida, condutividade elétrica.

INTRODUÇÃO

O galato de lantânio contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio (LSGM) é considerado um material promissor para o uso como eletrólito sólido em células a combustível de oxido sólido em temperaturas intermediárias (600-800°C), devido suas propriedades elétricas e eletroquímicas [1-7]. Entre os diversos

compostos formados variando os teores de estrôncio e magnésio, quando x=0,1 e y=0,2 a composição La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3- δ} exibe estrutura cristalina ortorrômbica perovsquita e elevada condutividade iônica (0,17 S.cm⁻¹ a 800°C) e número de transporte iônico aproximadamente 1 em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio [1,8,9].

Um dos métodos mais citados na literatura para a preparação do LSGM é por meio da mistura dos óxidos/carbonatos como reagentes, seguido de reação em estado sólido a altas temperaturas [1-2,10]. Entretanto, pequenas quantidades de fases secundárias são formadas tais como: LaSrGaO₄, LaSrGa₃O₇, La₄Ga₂O₉ e MgO [11-13].

Mais recentemente atenção tem sido dada ao método de sinterização do LSGM. A técnica de sinterização por descarga de plasma (*spark plasma sintering*) foi utilizada no LSGM. Foi observada pequena fração de fases secundárias após sinterização a 1300°C. As densidades relativas foram de acima de 90% entre (1200-1300°C) [14,15].

O LSGM também foi preparado por solidificação rápida a laser. A sinterização do LSGM foi produzida com densidade relativa de 98%. A condutividade elétrica obtida foi de 0,027; 0,079 e 0,134 S.cm⁻¹ em 600, 700 e 800°C, respectivamente [16].

Em estudo recente, a composição La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-δ} foi sintetizada pelo método de complexação de cátions e consolidada por sinterização rápida (*fast firing*). Densidades de 90% foram obtidas para amostras sinterizadas a 1500°C por apenas 5 min com pequeno teor de fases secundárias [17]. A sinterização rápida tem sido empregada em diversos materiais como alumina, zircônia, céria, entre outros [18-22].

Neste trabalho foi verificada a influência das etapas de calcinação e moagem na microestrutura e condutividade elétrica da composição La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-δ} consolidada por sinterização rápida.

MATERIAIS E MÉTODOS

A composição $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$ foi preparada a partir da mistura estequiométrica de La_2O_3 (99,9%-Alfa Aesar), Ga₂O₃ (99,99%-Alfa Aesar), MgO

1313

(P.A-Merk.) e SrCO₃ (P.A.-Vetec). O La₂O₃ foi tratado termicamente a 1000°C por 3 h antes de ser utilizado.

Foram realizadas três etapas de calcinação sucessivas por tempo de 4 h cada na temperatura de 1250°C. Entre cada etapa de calcinação as misturas foram desaglomeradas em almofariz de ágata. Ao final as misturas foram moídas em moinho tipo atritor em meio alcoólico por 1 h com meios de moagem de zircônia com diâmetro de 2 mm (Rota 1). Outra rota utilizada tem como característica inicial a moagem em moinho tipo atritor duas calcinações a 1350°C. Ao final, as misturas foram novamente moídas em meio alcoólico por 30 min (Rota 2). Estas condições foram selecionadas a partir de estudos prévios [23].

Foram preparadas amostras cilíndricas por compactação uniaxial, seguido de compactação isostática a frio a 100 MPa. Os compactos foram, em seguida, consolidados por sinterização rápida na qual a amostra é rapidamente conduzida a temperatura desejada, em 10 min, permanecendo por um tempo específico em seguida é resfriada rapidamente, em 10 min. As condições utilizadas na sinterização rápida foram 1450°C por 5 ou 10 min e 1500°C/5 min.

Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas por meio de medidas de densidade aparente utilizando o princípio de Arquimedes e difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance), no intervalo $20^{\circ} \le 20 \le 80^{\circ}$, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s, utilizando a radiação K α do Cu (λ = 1,5405 Å) e filtro de Ni. Os teores das fases secundárias não foram quantificados e apenas uma avaliação qualitativa foi realizada. A observação da microestrutura foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Philips, XL30 e FEI Inspect F50) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado (EDAX, Apollo 10). O tamanho médio de grãos foi determinado utilizando o método dos interceptos [24]. Medidas da condutividade iônica foram realizadas por espectroscopia de impedância, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, e no intervalo de temperatura de 280 a 420°C. Para estas medidas foi utilizado um analisador de impedância HP 4192A, acoplado a um controlador HP 362, e tensão AC de 100 mV. Eletrodos de prata foram empregados nestas medidas. Os dados foram coletados e analisados por meio de um programa computacional [25].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram realizadas medidas de difração de raios X para verificar a composição de fases em função das etapas de moagem e calcinações realizadas. As Figuras 1 e 2 mostram difratogramas de raios X das amostras obtidas com calcinações sucessivas a 1250°C e com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas, respectivamente. A sinterização rápida promoveu a formação da fase ortorrômbica do LSGM característica desta composição, mas não inibiu a formação de fases secundárias, especificamente LaSrGaO₄, La₄Ga₂O₉ e LaSrGa₃O₇.



Figura 1: Difratogramas de raios X das pastilhas com calcinações sucessivas a 1250°C após sinterização rápida na faixa de 2θ entre (esquerda) 20 e 80° e (direita) 25 e 32° - (*) LSGM, (1) LaSrGaO₄, (2) La₄Ga₂O₉ e (3) LaSrGa₃O₇.



Figura 2: Difratogramas de raios X das pastilhas com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas após sinterização rápida na faixa de 2 θ entre (esquerda) 20 e 80° e (direita) 25 e 32° - (*) LSGM, (1) LaSrGaO₄, (2) La₄Ga₂O₉ e (3) LaSrGa₃O₇.

Condições de sinterização intermediárias (1450°C/10 min), possibilitaram a diminuição do teor das fases secundárias. Embora não tenha sido determinada quantitativamente a fração de cada fase secundária, os difratogramas foram normalizadas de modo a permitir uma avaliação destas frações, por meio das intensidades relativas.

A Tabela I lista as condições de sinterização empregadas na preparação das amostras, e suas respectivas densidades. Neste trabalho, a densidade teórica (DT) utilizada foi 6,67 g/cm³ obtida da ficha ICSD #51-288 [8].

Tabela I - Densidade relativa (%) das amostras preparadas por mistura de óxidos com calcinações sucessivas a 1250°C e com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas e obtidas por sinterização rápida.

Condição (°C / min)	Densidade (%) 1250	Densidade (%) 1350
1450/5	91± 1	78± 1
1450/10	93± 1	82± 1
1500/5	95± 1	84± 1

A densidade aparente do LSGM aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de patamar. As amostras obtidas pela rota 1 possuem maior valor de densidade quando comparado com as amostras obtidas pela rota 2 nas mesmas condições de sinterização. Isto provavelmente está associado com a temperatura de calcinação utilizada e a moagem em moinho tipo atritor realizado no final do processo.

As Figuras 3 e 4 mostram micrografias das amostras com calcinações sucessivas a 1250°C e com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas, consolidadas por sinterização rápida, respectivamente.



Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras preparadas pelo método de mistura de óxido com calcinações sucessivas a 1250°C obtidas por sinterização rápida a) 1450°C/5 min, b) 1450°C/10 min e c) 1500°C/5 min.



Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras preparadas pelo método de mistura de óxido com duas calcinações sucessivas a 1350°C com moagens intercaladas obtidas por sinterização rápida a) 1450°C/5 min, b) 1450°C/10 min e c) 1500°C/5 min.

A microestrutura é bastante heterogênea como pode ser observado nas micrografias. Observam-se grãos grandes e outros pequenos. O aumento da temperatura e do tempo de patamar promove diminuição da porosidade e aumento no tamanho médio de grãos.

Na sinterização rápida as amostras exibem microrregiões com morfologias distintas. Esta é uma característica observada em amostras consolidadas por sinterização rápida. O aumento da temperatura promove a densificação e o aumento do tamanho médio de grãos, Tabela II.

Tabela II – Tamanho médio de grãos para as amostras preparadas por mistura de óxidos obtidas por sinterização rápida.

Rota	Condição de sinterização (°C/h)	Tamanho médio de grãos (μm)
1250	1450/5 min	2,37±0,06
1250	1450/10 min	2,60±0,06
1250	1500/5 min	3,40±0,07
1350	1450/5 min	3,19±0,08
1350	1450/10 min	3,35±0,09
1350	1500/5 min	4,07±0,08

As amostras estudadas apresentam tamanho médio de grão micrométrico. O aumento do tempo e da temperatura favoreceu o aumento do tamanho médio de grãos. Amostras preparadas com calcinações sucessivas a 1250°C apresentam menor tamanho médio de grãos do que as amostras obtidas com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas nas mesmas condições de sinterização.

As Figuras 5 e 6 mostram diagramas de impedância para as amostras com calcinações sucessivas a 1250°C, e com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas, e consolidadas por sinterização rápida.



Figura 5: Diagramas de impedância das amostras com calcinações sucessivas a 1250°C e consolidas por sinterização rápida.

A resistividade do grão e contorno de grãos é inferior para as amostras sinterizadas a 1450°C/10 min quando preparadas pela rota 1.



Figura 6: Diagramas de impedância das amostras com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas e consolidas por sinterização rápida.

A resistividade do grão é similar para as amostras sinterizadas a 1450°C/10 min e 1500°C/5 min e a resistividade do contorno de grão é inferior para as amostras sinterizadas a 1450°C/10 min quando preparadas com duas calcinações sucessivas a 1350°C com moagens intercaladas.

As Figuras 7 e 8 mostram o comportamento da condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos para as amostras preparadas com calcinações sucessivas a 1250°C, com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas obtidas por sinterização rápida.



Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (a) e contornos de grãos (b) das amostras com calcinações sucessivas a 1250°C e obtidas por sinterização rápida.

A condutividade do grão é levemente menor para as amostras consolidas por sinterização rápida a 1450°C/5 min, Figura 7a. Este efeito pode ser atribuído a menor homogeneidade nesta condição. De fato, elevada homogeneidade são esperadas para amostras sinterizadas em temperaturas elevadas (~1500 °C), quando a solubilidade do estrôncio e magnésio é máxima. A condutividade das amostras sinterizadas 1450°C/10 min e 1500°C /5 min são similares dentro do erro experimental. A condutividade elétrica dos contornos de grãos é superior para as amostras sinterizadas a 1450°C/5 min, Figura 7b. Esta diferença na condutividade iônica nas regiões dos contornos de grãos evidencia a alta heterogeneidade na interface das amostras comparado ao grão.



Figura 8: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos das amostras com duas calcinações a 1350°C com moagens intercaladas e obtidas por sinterização rápida.

A condutividade dos grãos das amostras sinterizadas a 1450°C/10 min e 1500°C/5 min são similares e superiores a das amostras sinterizadas por 1450°C/5 min, Figura 8. A condutividade do contorno de grão é superior as amostras sinterizadas a 1450°C/10 min. A diferença da condutividade dos contornos de grãos entre as amostras sinterizadas a 1450°C/5 min e 1450°C/10 min permanece aproximadamente metade de uma ordem de grandeza. Temperaturas elevadas promovem a volatilização do gálio e consequentemente causam um desvio na estequiometria e consequentemente diminuição da condutividade iônica [26].

	Condições	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Route	de Sinterização (ºC/ min)	E _g (eV)	E _{cg} (eV)	E⊤ (eV)	σ (10⁵ S/cm) 360 °C
1250	1450/5	$0,84 \pm 0,05$	$0,99 \pm 0,05$	0,95 ± 0,05	7,33
1250	1450/10	0,87 ± 0,05	0,87±0,05	0,81±0,05	6,71
1250	1500/5	0,84±0,05	1,02±0,05	0,86±0,05	4,13
1350	1450/5	0,99±0,05	$0,98 \pm 0,05$	1,01±0,05	4,26
1350	1450/10	0,98±0,05	0,91±0,05	$0,98 \pm 0,05$	6,67
1350	1500/5	0,97 ± 0,05	0,87±0,05	$0,93 \pm 0,05$	6,36

Tabela III- Valores de energia de ativação do processo de condução dos grãos (E_g) contornos de grão (E_{cg}), total (E_T), e valores de condutividade total na temperatura de 360 °C para amostras preparadas pelo método de mistura de óxidos.

Os valores de energia de ativação para a condutividade dos grãos, contornos de grãos e total praticamente não variam para as amostras obtidas por sinterização rápida. A condutividade total é inferior a obtida para amostras sinterizadas convencionalmente.

CONCLUSÕES

A sinterização rápida promoveu a formação da fase ortorrômbica do LSGM e pequenos teores de fases secundárias.

Os compactos preparados de acordo com a sequência de três calcinações (1250°C) seguida de moagem apresentam maiores valores de densidade e condutividade elétrica do grão e contorno de grãos e menor tamanho médio de grão quando comparado com as amostras preparadas com duas calcinações (1350°C) com moagens intercaladas.

Condutividades elétrica mais elevada foi obtida para as amostras sinterizadas a 1450°C/10 min para as duas rotas utilizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] T. Ishihara, M. Honda, Y. Takita, Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 3801-3803.

[2] M. Feng, J. B. Goodenough, A superior oxide-ion electrolyte. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **31** (1994) 663-672.

[3] R. Maric, S. Ohara, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura, Solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte and LaSrCoO₃ cathode, and Ni-samaria-doped ceria cermet anode, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2006-2010.

[4] T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi, Y. Takita, Intermediate temperature solid oxide fuel cells using LaGaO₃ electrolyte II. Improvement of oxide ion conductivity and power density by doping Fe for Ga site of LaGaO₃, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1332-1337.

[5] Y. Lin, S. A. Barnett, Co-firing of anode-supported SOFCs with thin $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolytes, Electrochem. Solid State Lett. 9 (2006) A285-A288.

[6] F. Bozza, R. Polini, E. Traversa, High performance anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte films prepared by electrophoretic method, Electrochem. Commun. 11 (2009) 1680-1683.

[7] N. Yang, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, C. Pugnalini, A. Tebano, G. Balestrino, S. Licoccia, La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} thin films for IT-SOFCs: Microstructure and transport properties, J. Power Sources 222 (2013) 10-14.

[8] M. Lerch, H. Boyse, T. Hanse, high-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate, J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 445-455.

[9] P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, Structural studied of Sr- and Mg-doped LaGaO₃, J. Alloy Compd. 438 (2007) 232-237.

[10] E. Djurado, M. Labeu, Second phases in doped lanthanum gallate perovskites, J. Eur. Ceram. Soc. **18** (1998) 1397-1404.

[11] S. Li, B. Bergman, Doping effect on secondary phases, microstructure and electrical conductivities of LaGaO₃ based perovskites. J. Eur. Ceram. Soc. **29** (2009) 1139-1146.

[12] F. Zheng, R. K. Bordia, L. R. Pederson, Phase constitution in Sr and Mg doped LaGaO₃ system, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 141-155.

[13] P. Majewski, M. Rozumek, F. Aldinger, Phase diagram studies in the systems La₂O₃-SrO-MgO-Ga₂O₃ at 1350-1400°C in air with emphasis on Sr and Mg substituted LaGaO₃, J. Alloy Compd. 329 (2001) 253-258.

[14] B. Liu, Y. Zhang, La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} sintered by spark plasma sintering (SPS) for intermediate temperature SOFC electrolyte, J. Alloy Compd. 458 (2008) 383-389.

[15] H. Borodianska, P. Badica, T. Uchikoshi, Y. Sakka, Q. Vasylkiv, Nanometric La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃₋₈ ceramic prepared by low-pressure reactive spark-plasma-sintering J. Alloy Compd. 509 (2011) 2535-2539.

[16] J. Zhang, E. J. Liang, X. H. Zhang, Rapid synthesis of $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte by a CO₂ laser and its electric properties for intermediate temperature solid state oxide full cells, J. Power Sources **195** (2010) 6758-6763.

[17] S. L. Reis, E. N. S. Muccillo, Ionic conductivity of chemically synthesized La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} solid electrolyte, Adv. Mater. Res. 975 (2014) 81-85.

[18] M. P. Harmer, R. J. Brook, Fast firing-microstructural benefits, J. Br. Ceram. Soc. 80 (1981) 147-148.

[19] H. Mostaghaci, R. J. Brook, Production of dense and fine grain size BaTiO₃ by fast firing, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 82 (1983) 167-170.

[20] D. H. Kim, C. H. Kim, Effect of heating rate on pore shrinkage in yttria-doped zirconia, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1877-1878.

[21] G. J. Pereira, R. H. R. Castro, D. Z. de Florio, E. N. S. Muccillo, D. Gouvea, Densification and electrical conductivity of fast fired manganese-doped ceria ceramics, Mater. Lett. 59 (2005) 1195-1199.

[22] M. Lee, M. P. Borom, L. E. Szala, Rapid rate sintering of ceramics, US Patent 4490319, 1984.

[23] S. L. Reis, E. N. S. Muccillo, Effect of attrition milling and calcination temperature on phase composition of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate, Mater. Sci. Forum 727-728 (2012) 516-521.

[24] M. J. Mendelson, Average grain size in polycrystalline ceramics, J. Am. Ceram. Soc. **52** (1969) 443-446.

[25] M. Kleitz, J. H. Kennedy, Resolution of multicomponents impedance diagrams.
In: Proc. Intern. Conf. Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes, ed.
P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdam, p. 1858, 1979.
[26] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, Chemical stability of the La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} electrolyte in reduzing atmosphere, Solid State Ionics, 121 (1999) 217-224.

INFLUENCE OF CALCINATION AND MILLING STEPS IN THE MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF LSGM OBTAINED BY FAST FIRING

ABSTRACT

Strontium and magnesium-doped lanthanum gallate $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ (LSGM) is a promising solid electrolyte for using in solid oxide fuel cells, due to its high ionic conductivity at intermediate temperatures (600 – 800 °C) compared to yttria-stabilized zirconia (YSZ). In addition, LSGM has negligible electronic conductivity and high chemical stability over a broad range of oxygen partial pressures. In this work, the composition $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ was prepared by solid state reactions from two routes and consolidated by fast firing. The following processing parameters were investigated: calcination temperature (1250 and 1350°C), and milling. Samples prepared with subsequent calcinations at 1250°C followed by milling have a relative density of 95% after sintering at 1500°C/5 min and lower average grain size (3.40 μ m) compared to samples prepared with two calcinations at 1250°C is higher than those prepared with two calcinations at 1350°C and sintered with the same profile.

Key-words: LSGM, fast firing, electric conductivity.