

INFLUÊNCIA DAS ETAPAS DE CALCINAÇÃO E MOAGEM NA COMPOSIÇÃO DE FASES DO GALATO DE LANTÂNIO CONTENDO ESTRÔNCIO E MAGNÉSIO

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

Galato de lantânio contendo estrôncio e magnésio ($La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$) é um material promissor para uso como eletrólito sólido e componente de eletrodos em células a combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias, devido sua alta condutividade elétrica e estabilidade em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio. Neste trabalho o $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ foi preparado pelo método de reação em estado sólido a partir de diferentes rotas. O principal objetivo é determinar a rota que permite obter a cerâmica sinterizada com elevada densidade e livre, ou com teor desprezível, de fases secundárias. As principais técnicas de caracterização foram difração de raios X e medida da densidade aparente sinterizada. Medidas de difração de raios X mostraram que fases secundárias são sempre formadas mesmo para temperaturas elevadas de sinterização. A densidade relativa obtida foi superior a 95% da densidade teórica para todas as rotas utilizadas, mas a composição de fases difere dependendo da rota escolhida.

Palavras-chave: difração de raios X, galato de lantânio, densificação.

INTRODUÇÃO

A perovskita $LaGaO_3$ contendo substituições parciais de estrôncio e magnésio (LSGM), exibe uma maior condutividade iônica a 800 °C que a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) em 1000 °C, em uma ampla faixa de pressão parcial de oxigênio. Esta superior propriedade elétrica e estabilidade fazem dos óxidos à base

de LaGaO_3 serem os mais promissores candidatos para uso como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido (SOFC) que operam em temperaturas intermediárias ^(1,2).

Entretanto diversas fases secundárias, como LaSrGaO_4 , $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, LaGa_2O_9 e MgO ^(3,4), são frequentemente formadas. Isso dificulta a preparação da fase pura do LSGM em baixas temperaturas de calcinação.

O galato de lantânio tem sido geralmente preparado pelo método convencional de mistura dos reagentes de partida seguida de reação em estado sólido ^(1, 5, 6). Outros métodos alternativos para a preparação do LSGM têm sido propostos com o objetivo de produzir pós com maior homogeneidade química. Por exemplo, processo sol-gel ⁽⁷⁾, co-precipitação ⁽⁸⁾, spray pirólise ⁽⁹⁾ e Pechini ⁽¹⁰⁾. Estes métodos são atrativos com relação à diminuição das temperaturas de calcinação e sinterização, mas não são adequados para a preparação em ampla escala do galato de lantânio, porque requerem materiais de partida de alto custo, como nitratos e acetatos metálicos.

Este trabalho tem como objetivo obter o LSGM pelo método convencional de reação em estado sólido, com pequena quantidade de fases secundárias empregando etapas consecutivas de moagem e calcinação.

MATERIAIS E MÉTODOS

A composição $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) foi preparada a partir dos óxidos de La_2O_3 (99,9%), Ga_2O_3 (99,99%), MgO e SrCO_3 . O La_2O_3 foi aquecido até 1000 °C por 3 h antes da pesagem, para decomposição do carbonato e do hidróxido.

Para obter pós com a menor quantidade possível de fases secundárias, foram empregadas três rotas denominadas LSGM-R1, LSGM-R2-1 e LSGM-R2-2.

Na rota LSGM-R1, após a pesagem os pós foram misturados em almofariz de ágata e em seguida foi realizada a calcinação da mistura a 1000 °C/12 h (dividida em três etapas de 4 h cada, com desaglomerações intermediárias em almofariz de ágata). Finalmente, os pós foram moídos em moinho tipo atritor por 1 h em meio alcoólico, seguido de secagem.

Na rota LSGM-R2-1, após a pesagem os pós foram misturados em almofariz de ágata e em seguida a mistura foi feita moagem em moinho atritor por 30 min em

meio alcoólico, seguido de calcinação na temperatura de 1350 °C/4 h, e desaglomeração em almofariz de ágata. Este processo foi repetido (moagem/calcinação) e, por fim, o material foi moído pela terceira vez. Como foi possível obter a fase LSGM após a 1ª calcinação também foi utilizada a rota denominada LSGM-R2-2, onde foi realizada moagem por 30 min, calcinação a 1350°C/ 4 h e moagem por 30 min.

A figura 1 mostra as etapas realizadas em cada rota de preparação.

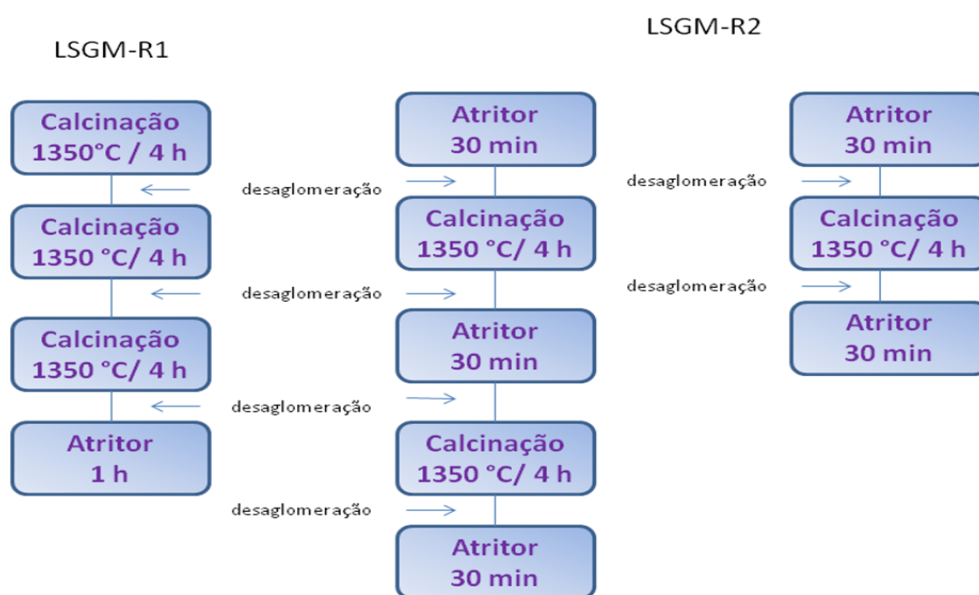


Figura 1: Fluxograma das etapas realizadas.

Quantidades convenientes das misturas obtidas pelas rotas LSGM-R1, LSGM-R2-1 e LSGM-R2-2, foram compactadas por prensagem uniaxial com pressão de 18 MPa, seguido de compactação isostática a frio a 103 MPa. Os compactos foram, em seguida, sinterizados em diversas temperaturas e tempos de patamar.

Após a sinterização as amostras foram caracterizadas por meio de medidas de densidade aparente utilizando o princípio de Arquimedes, e medidas de difração de raios X, DRX (Bruker-AXS, D8 Advance) para caracterização de fases cristalinas. A identificação das diversas fases foi feita com o auxílio de fichas ICSD.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente as amostras foram sinterizadas a 1450 °C por 4 h ao ar. A figura 2 mostra o difratograma de raios X das amostras preparadas pelas rotas LSGM-R1, LSGM-R2-1 e LSGM-R2-2 após a sinterização.

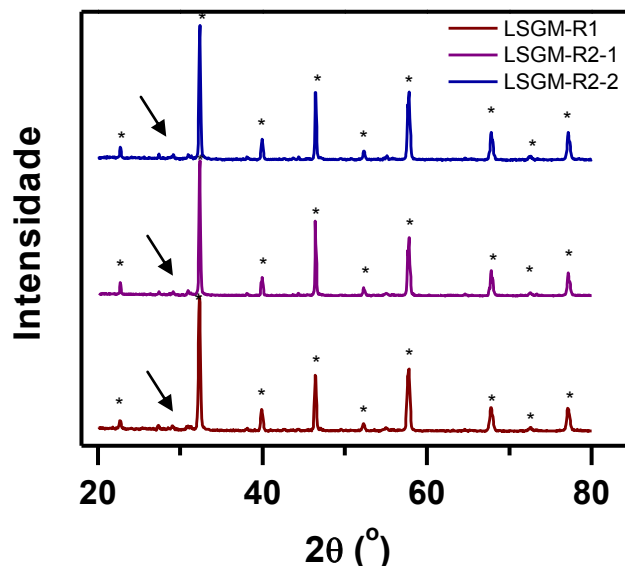


Figura 2: Difratogramas de raios X das pastilhas após sinterização a 1450 °C/4 h para as três rotas utilizadas. * LSGM. As setas indicam a região com fases secundárias.

Nestas condições de sinterização não foi possível eliminar as fases secundárias, especificamente SrLaGaO_4 e $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. As amostras sinterizadas a 1450 °C/4 h preparadas pela rota LSGM-R2-1 apresentaram menores quantidades de fases secundárias. Isso pode estar relacionado com o fato de que nessa rota os pós foram calcinados em temperaturas mais elevadas e moídos em moinho atritor um número maior de vezes que nas demais rotas. Para complementar este estudo, foram realizadas sinterizações ao ar variando as temperaturas e o tempo de patamar, com o objetivo de minimizar a formação de fases secundárias para as três rotas.

As tabelas I e II listam as condições de sinterização empregadas na preparação das amostras, e suas respectivas densidades. A densidade teórica (DT) utilizada foi 6,67 g/cm³ obtida da ficha ICSD # 51-288.

Tabela I - Densidade relativa, DR, das amostras sinterizadas com o tempo de patamar fixo em 2 h.

Condições	DR (%)	DR (%)	DR (%)
	R1	R2-1	R2-2
1430 °C/2 h	98	96	97
1450 °C/2 h	97	95	95
1480 °C/2 h	99	97	97

Tabela II - Densidade relativa das amostras sinterizadas com a temperatura de patamar fixa em 1450°C e 1480°C.

Condições	DR (%)	DR (%)	DR (%)
	R1	R2-1	R2-2
1450 °C/1 h	98	97	96
1450 °C/2 h	97	95	95
1450 °C/4 h	96	98	97
1480°C/1 h	98	98	97
1480°C/2 h	99	97	97

As amostras obtidas pela rota LSGM-R1 apresentam maiores densidades do que aquelas obtidas para as outras rotas nas mesmas condições de sinterização. Para todas as rotas variando a temperatura ocorre uma variação na densidade que pode estar relacionada com a formação de fases secundárias que possuem densidade e simetria variadas (Tabela III).

Tabela III – Características das diversas fases.

Fase	Densidade (g/cm ³)	ICDD #	Simetria
La ₂ O ₃	6,573	5-602	Hexagonal
La(OH) ₃	-----	36-1481	Hexagonal
SrCO ₃	3,436	74-1624	Romboédrica
SrO	5,068	75-263	Cubica
Ga ₂ O ₃	5,928	41-1103	Monoclínica
MgO	3,563	89-7746	Cúbica
La(GaO ₃)	6,986	89-8037	Romboédrica
SrLaGa ₃ O ₇	5,240	45-637	Tetragonal
La ₄ Ga ₂ O ₉	5,699	53-1108	Monoclinica
SrLaGaO ₄	6,388	24-1208	Tetragonal

As figuras 3, 4, 5 mostram os difratogramas de raios X para amostras preparadas pela diferentes rotas e sinterizadas em diversas condições.

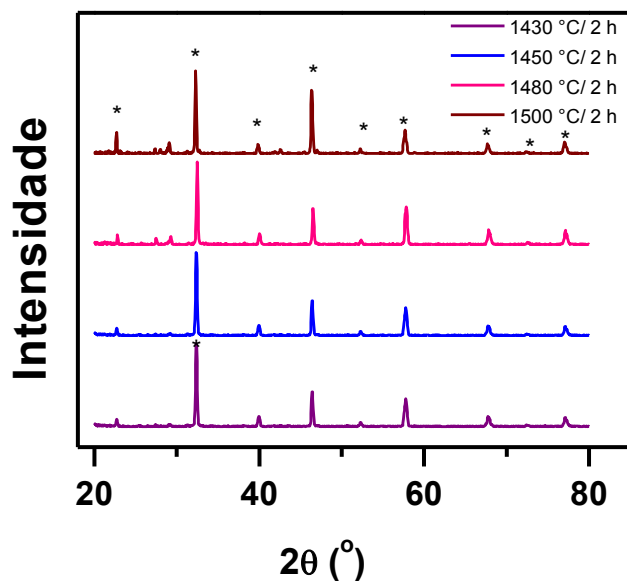


Figura 3: Difratogramas de raios X das pastilhas preparadas pela rota LSGM-R1 variando a temperatura de sinterização. * LSGM.

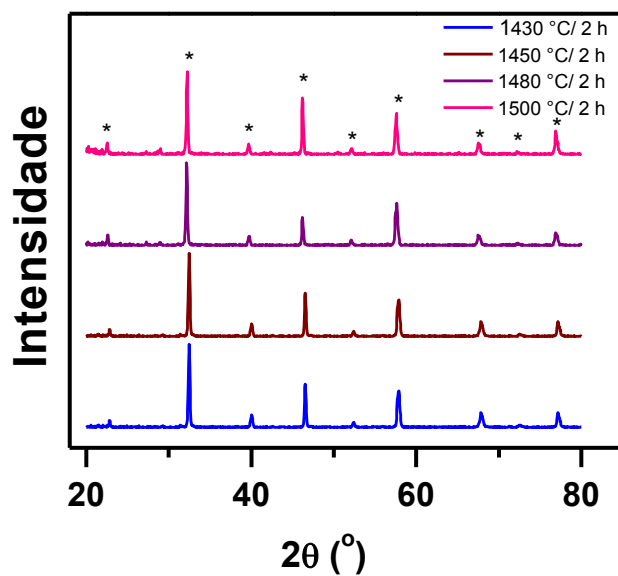


Figura 4: Difratogramas de raios X das pastilhas preparadas pela rota LSGM-R2-1 variando a temperatura de sinterização. * LSGM.

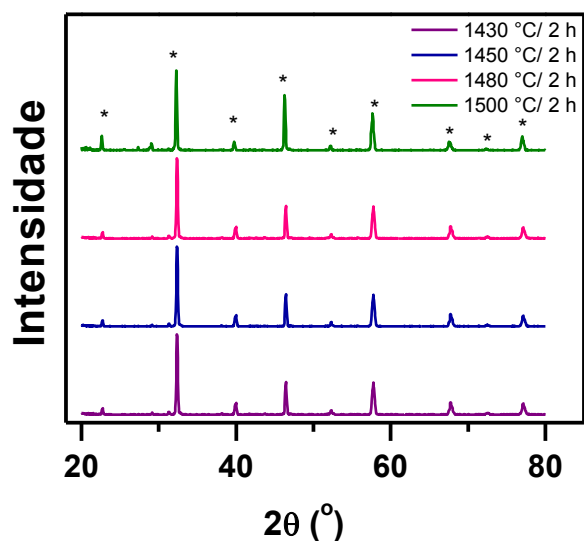


Figura 5: Difratomogramas de raios X das pastilhas preparadas pela rota LSGM-R2-2 variando a temperatura de sinterização. * LSGM.

Temperaturas mais elevadas resultam em maior quantidade das fases $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, SrLaGaO_4 e $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$. Este fato está provavelmente relacionado com a perda de gálio que ocorre em temperaturas acima de 1400 °C ⁽¹¹⁾.

Para a temperatura de 1450 °C, uma diminuição no tempo de patamar de 4 para 2 h diminuiu a quantidade de fases secundárias.

As figuras 6, 7 e 8 mostram os difratogramas de raios X para as amostras sinterizadas a 1450 °C variando o tempo de patamar.

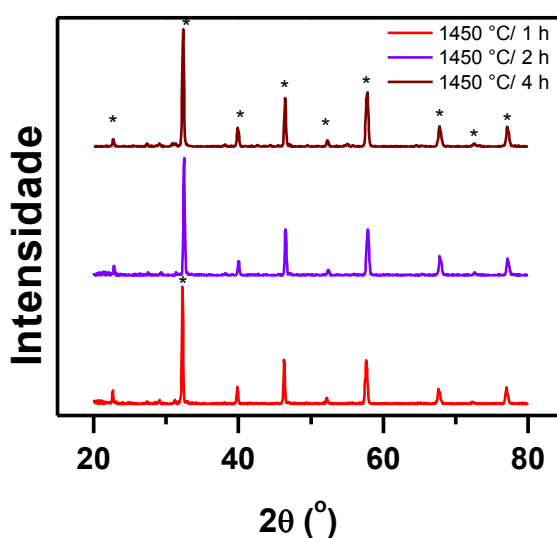


Figura 6: DRX das pastilhas preparadas pela rota LSGM-R1 variando o tempo de patamar. * LSGM.

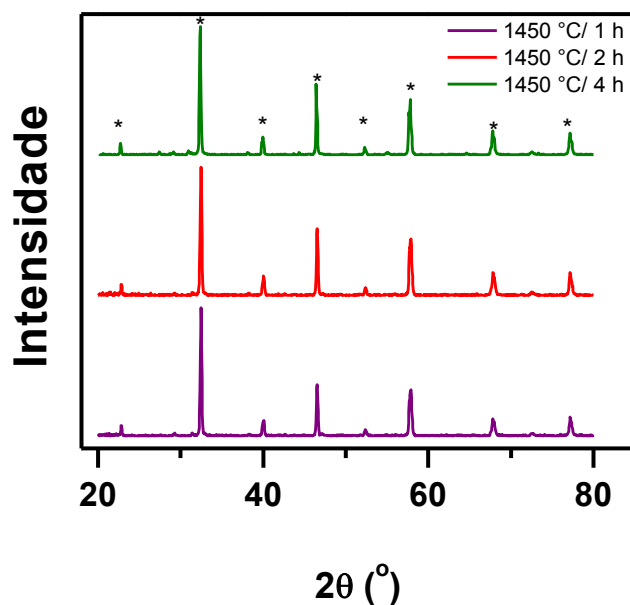


Figura 7: DRX das pastilhas preparadas pela rota LSGM-R2-1 variando o tempo de patamar. * LSGM.

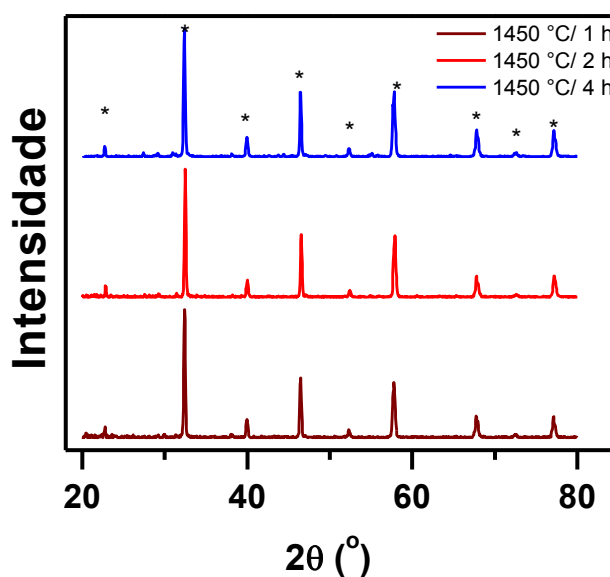


Figura 8: DRX das pastilhas preparadas pela rota LSGM-R2-2 variando o tempo de patamar. * LSGM.

Para amostras sinterizadas a 1450 °C, tempos de patamares mais longos favorecem a formação de fases secundárias, exceto para aquelas preparadas pela rota LSGM-R2-2.

Amostras preparadas pela rota LSGM-R2-1 apresentaram menores quantidades de fases secundárias. Isso pode estar associado com o aumento da temperatura de calcinação em relação à rota LSGM-R1, e ao acréscimo de etapas de moagem e calcinação com relação à rota LSGM-R2-2 (figura 1).

Para efeito de comparação foram obtidos difratogramas de raios X para amostras sinterizadas a 1480 °C/1 h nas diferentes rotas utilizadas (figura 9).

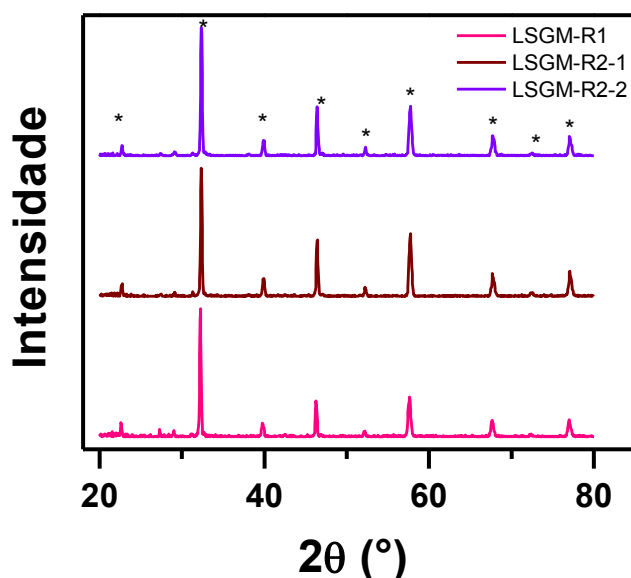


Figura 9: DRX das pastilhas sinterizadas a 1480 °C/1 h. * LSGM.

Para as amostras obtidas na temperatura de 1480 °C em diferentes tempos, as fases secundárias permaneceram e as amostras LSGM-R1 apresentaram a maior quantidade destas.

Pode-se concluir que, o aumento da temperatura e do tempo de patamar favorecem a formação de fases secundárias e as amostras obtidas pela rota LSGM-R2-1 apresentaram menores teores com relação às outras rotas utilizadas.

Temperaturas mais baixas (1000 °C) nas etapas de preparação dos pós favorecem melhores densidades e aumentos na temperatura (1350 °C) e etapas de moagem favorecem menores quantidades de fases secundárias.

CONCLUSÕES

Foram testados três roteiros para a preparação do LSGM incluindo diferentes temperaturas de calcinação e procedimentos de moagem. Nenhum dos roteiros

estudados permitiu obter o LSGM sem fases secundárias, mas foi possível identificar aquele onde os teores destas são mínimos.

Temperaturas mais elevadas resultam em maior quantidade de fases secundárias, da mesma forma que tempos mais longos de patamar, devido à perda de gálio, que ocorre em temperaturas superiores a 1400 °C.

Amostras preparadas pela rota LSGM-R2-1 (três etapas de moagem em atritor entremeadas por calcinações a 1350 °C) apresentaram menores quantidades de fases secundárias comparado com as outras rotas.

Temperaturas mais baixas (1000 °C) nas etapas de preparação dos pós favorecem melhores densidades e aumentos na temperatura (1350 °C) e etapas de moagem favorecem menores quantidades de fases secundárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ishihara, T.; Honda, M.; Takita Y.; Doped LaGaO₃ Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, p.3801 – 3803, (1994).
- [2] Feng, M.; Goodenough, J. B.; A superior oxide-ion electrolyte. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.** v.31, p. 663-672, 1994.
- [3] Djurado, E.; Labeu, M.; Second phases in doped lanthanum gallate perovskites, **J. Eur. Ceram. Soc** v.18, p.1397- 1404, 1998.
- [4] Polini, R.; Pamio, A.; Travessa, E.; Effect of synthetic route on sintering behaviour, phase purity and conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ perovskites, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.24, p. 1365-1370, (2004).
- [5] Zha, S. W.; Xia, C. R.; Fang, X. H.; Processing and electrical properties of doped-LaGaO₃ by gelcasting, **J. Ceram. Inter.** v.27 p. 649- 654, 2001.
- [6] Majewski, P.; Rozumek, M.; Tas, A. C.; Aldinger, F.; Processing of (La,Sr)(Ga,Mg)O₃ Solid Electrolyte, **J. Electroceram.** v. 8, p.65-73, 2002.
- [7] Huang, K.; J. B. Goodenough, Wet Chemical Synthesis of Sr- and Mg-Doped LaGaO₃, a Perovskite-Type Oxide-Ion Conductor, **J. Solid State Chem.** v. 136, p.274-283, 1998.
- [8] Huang, K.; Feng, M.; Goodenough, J. B.; Sol-gel synthesis of a new oxide-ion conductor Sr-and Mg doped LaGaO₃ perovskite, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.79 p. 1100 - 1104, 1996.

- [9] Maric, R.; Fukui, T.; Ohara, S.; Yoshida, H.; Nishimura, M.; Inagaki, T.; Miura, K.; Powder prepared by spray pyrolysis as an electrode material for solid oxide fuel cells **J. Mater. Sci.**, v. 35, p.1397-1404, 2000.
- [10] Tas, A. C.; Majewski, P.J.; Aldinger, F.; Chemical preparation of pure and strontium- and/ or magnesium-doped lanthanum gallate powder, **J. Am. Ceram. Soc.** v. 83, p. 2954-2960, 2000.
- [11] Khanlou, A. A.; Tietz, F.; Stöver, D.; Material properties of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,9+x}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ as a function of Ga content, **Solid State Ionic**, v. 135, p.543-547, 2000.

INFLUENCE OF MILLING AND CACINATION STEPS ON PHASE ASSEMBLAGE OF STRONTIUM AND MAGNESIUM DOPED LANTHANUM GALLATE

ABSTRACT

Sr- and Mg- doped lanthanum gallate ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$) is one of the most promising solid electrolyte and electrode components for solid oxide fuel cells operating at low-temperature, due to its high electric conductivity and stability over a wide range of oxygen partial pressures. In this work, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ was prepared by different solid state reaction routes. The main purpose is to determine a suitable processing route that enables high sintering density along with free or negligible secondary phase contents. Phase analysis was carried out by X-ray diffraction and the sintered density was obtained from the water immersion method. Results on X-ray diffraction showed negligible secondary phases formed even for sintering at relatively high temperatures. The apparent density obtained was higher than 95% of the theoretical value for all routes. The main difference observed among the studied routes is the final contents of secondary phases.

Key-words: X-ray diffraction, lanthanum gallate, densification.