

Desenvolvimento microestrutural e mobilidade de íons oxigênio em perovskitas do tipo LaAlO_3 dopadas com Sr, Ba e Ca

Microstructural development and oxygen ion mobility in Sr, Ba, and Ca-doped LaAlO_3 perovskites

Lúcia Adriana Villas-Boas¹, Celso Antonio Goulart²,
Dulcina Pinatti Ferreira de Souza²

¹ Faculdade de Ciências e Engenharia, Universidade Estadual Paulista, CEP: 17602-496, Tupã, SP, Brasil.

² Departamento de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, CEP: 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

e-mail: lucia.villas-boas@unesp.br, celsogoulart@ppgcem.ufscar.br; dulcina@ufscar.br

RESUMO

Materiais com estrutura do tipo perovskita têm sido extensamente investigados na tentativa de encontrar novos eletrólitos para Células a Combustível de Óxido Sólido que operem em baixas temperaturas. Dentre esses materiais destaca-se o LaAlO_3 que, quando apropriadamente dopado, apresenta condutividade iônica considerável. Neste trabalho LaAlO_3 puro e dopado com Sr, Ba e Ca foram estudados. O método utilizado para preparação dos pós foi o de reação no estado sólido. Análises microestrutural, estrutural e elétrica das amostras sinterizadas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de impedância, respectivamente. Entre os diferentes tipos de dopantes, a amostra dopada com Sr foi a que apresentou maior condutividade, tanto do grão (a 800°C) como total (a 800°C). Em todas as amostras dopadas, a condutividade total é controlada pelo contorno de grão e as microestruturas são heterogêneas e o grau de heterogeneidade depende do dopante.

Palavras-chave: eletrólito, SOFC, perovskita, aluminato de lantânio.

ABSTRACT

Perovskite-type materials have been extensively investigated in the attempt to find new electrolyte materials for Solid Oxide Fuel Cell that work at low temperatures. Among these materials, LaAlO_3 stands out for presenting considerable ionic conductivity when adequately doped. In this work, pure and Sr, Ba, and Ca-doped LaAlO_3 were studied. The powders were prepared by solid state reaction. Microstructural, structural and electrical conductivity of sintered samples were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and impedance spectroscopy, respectively. Among the different kinds of dopants, Sr-doped sample presented the higher conductivity, for both the grain (at 800°C) and total (at 800°C) conductivity. In all doped samples, the total conductivity is controlled by the grain boundary, i.e., the grain boundary is more resistive than the grain, and the microstructures are heterogeneous and the degree of heterogeneity is determined by the dopant.

Keywords: electrolyte, SOFC, perovskite, lanthanum aluminate.

1. INTRODUÇÃO

A revolução industrial do século XVIII trouxe para população mundial novas perspectivas de vida e capacidades de locomoção muito além do que existia para época. Desde então, os combustíveis fósseis têm oferecido excelentes oportunidades. No entanto, esta transição trouxe riscos significativos para a mudança climática que vivemos atualmente e que é decorrente da superexploração destes combustíveis. No início da revolução industrial, a população do mundo era de 700 milhões e hoje é de 7 bilhões e estima-se que irá crescer para 9 bilhões até 2050 [1]. Sem contar que o mundo contemporâneo é fortemente dependente de energia elétrica e que, com o aumento da população, esta dependência só tende a aumentar. Em conjunção com

esses fatores, o contínuo desenvolvimento socioeconômico, em escala global e nacional requer melhor qualidade e maior grau de confiabilidade da energia elétrica distribuída. A demanda global de serviços de energia deverá aumentar em até uma ordem de magnitude em 2050, enquanto a demanda de energia primária é esperada um aumento de 1,5 a 3 vezes [1-3].

Este fato tem provocado um grande interesse em pesquisas voltadas para a geração de energias alternativas, que sejam econômicas e ecologicamente viáveis. Certamente, energia é um dos fatores mais importantes que devem ser considerados em discussões de desenvolvimento sustentável. É neste cenário que células a combustível se destacam como uma tecnologia bastante promissora tendo como característica intrínseca a elevada eficiência de conversão de energia. Estes são dispositivos eletroquímicos cuja função é produzir eletricidade e calor mediante a combinação eletroquímica de um combustível com um agente oxidante [3,4].

Materiais utilizados em Células a Combustível de Óxido Sólido (CaCOS) vêm sendo desenvolvidos intensamente nos últimos anos com o intuito de reduzir a temperatura de operação (800-1000°C) e aumentar a durabilidade dos componentes da célula possibilitando sua viabilidade econômica [5,6]. Neste contexto, materiais do tipo perovskita tem sido considerados materiais promissores para substituir o atual estado da arte de eletrólitos que é a zircônia estabilizada com ítria, devido a sua peculiar estrutura, que pode acomodar diversos cátions em ambas as sub-redes catiônicas A e B gerando vacâncias de oxigênio que aumentam a condutividade iônica [4,7,8].

A condutividade iônica de cerâmicas com estrutura cristalina tipo perovskita depende em grande parte de dopagem, uma vez que o dopante cria vacâncias de oxigênio pelas quais a difusão iônica acontece. A presença de vacâncias de oxigênio varia o número de coordenação e os raios iônicos dos cátions vizinhos. O número de coordenação dos sítios A e B são 12 e 6, respectivamente, nos óxidos de perovskitas ideais, e diminui em proporção à deficiência de oxigênio nas perovskitas dopadas [9]. Para explicar a condutividade iônica em óxidos do tipo perovskita, o modelo do mecanismo de condução iônica envolve parâmetros estruturais como o fator de tolerância, volume livre e raio crítico. O fator de tolerância de Goldschmidt (t) [7], equação 1, estabelece a relação entre a simetria e o raio iônico nas perovskitas. A maioria das perovskitas tem uma geometria cúbica distorcida. Essa distorção está associada a um alto grau de anisotropia em sítios de oxigênio e o aumento na distorção da rede cristalina diminui a condutividade iônica. O volume livre de rede (V_l) [10], equação 2, é definido como o “espaço vazio” da célula unitária e é calculado subtraindo o volume da célula unitária total (V_c), equação 3, do volume dos cátions e íons oxigênio formadores da célula unitária (V_i), equação 4. O volume livre varia com dois fatores: o tamanho da rede original sem vacâncias de oxigênio e a deficiência de oxigênio por unidade da rede. O raio crítico (r_{crit}) [11] para a migração iônica entre dois sítios de ânions é estabelecido por um triângulo composto de dois cátions de sítio A e um cátion de sítio B, através do qual um ânion pode passar sem perturbar os cátions circunvizinhos. Valores grandes de r_{crit} resultam em uma perturbação menor da rede circunvizinha assim que o ânion migra através desta. Usando um cálculo geométrico simples, o valor de r_{crit} pode ser calculado para qualquer material de estrutura tipo perovskita a partir dos raios iônicos e valores da célula unitária, equação 5.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

$$V_l = V_c - V_i \quad (2)$$

$$V_c = a^3 \quad (3)$$

$$V_i = \frac{4}{3}\pi r_A^3 + \frac{4}{3}\pi r_B^3 + 3\frac{4}{3}\pi r_O^3 \quad (4)$$

$$r_{crit} = \frac{a[(3/4)a - \sqrt{2}r_B] - [(r_A - r_B)(r_A + r_B)]}{[2(r_A - r_B) + \sqrt{2}a_o]} \quad (5)$$

onde a é o parâmetro de rede; r_A , r_B e r_O são os raios iônicos do cátion A, cátion B e íon oxigênio levando em conta o número de coordenação, respectivamente.

Vários óxidos com estruturas perovskitas têm sido estudados, entre eles, óxidos baseados em LaAlO_3 tem sido citado para uso como materiais de eletrólito para CaCOS de temperatura intermediária ($< 800^\circ\text{C}$). As propriedades deste material surgem da substituição por diferentes dopantes nos sítios La ou Al. Consequentemente, as vacâncias de oxigênio são geradas para compensar a carga pela substituição dos íons. Estes materiais também possuem baixo custo, maior estabilidade em relação à redução e volatilização dos elementos metálicos e moderada expansão térmica, o que os torna adequados para eletrólitos em CaCOS [4,12-16].

No presente trabalho, foi investigado o efeito da adição de estrôncio (Sr), bário (Ba) e cálcio (Ca) na microestrutura e propriedades elétricas de LaAlO_3 . A condutividade elétrica de amostras sinterizadas foi avaliada por espectroscopia de

impedância em uma ampla faixa de temperaturas e faixa de frequência para estudar o efeito de Sr, Ba e Ca na condutividade elétrica do sistema baseado em LaAlO_3 .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação de amostras

Pós de aluminato de lantânio puro (LaAlO_3 - LAO), dopado com estrôncio ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ - LSO), bário ($\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ - LBO) e cálcio ($\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ - LCO) foram sintetizados pelo método de reação em estado sólido. As matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos foram: La_2O_3 (Aldrich, 99,9%), Al_2O_3 (Baikowski-CR30), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Riedel-de Haën, 99,99%) (CH_3COO)Ca.H₂O (Reagen, ≥99%) e BaCO_3 (Aldrich, ≥99%). As composições dopadas com 10% mol de dopantes foram preparadas via mistura mecânica em moinho vibratório, com álcool isopropílico como meio de dispersão em jarro de polietileno (Nalgene) contendo esferas de zircônia ($\Phi = 3$ mm, YTZ Grinding Media Tosoh, Japan) como elementos de moagem. Primeiramente foi realizada a dispersão (2h) dos óxidos de lantânio e de alumínio seguido da adição dos dopantes [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; (CH_3COO)Ca.H₂O; BaCO_3]. Após a moagem (12 h), as composições foram secas, granuladas e calcinadas a 800 °C durante 30 minutos. Esse processo foi repetido por duas vezes e, por fim, na última moagem foi adicionado 1% em peso de ligante polivinil butiral (B-98, Solutia).

O pó foi conformado no formato de pastilhas por prensagem uniaxial. Posteriormente as pastilhas a verde foram colocadas em moldes de látex e prensadas isostaticamente com 200 MPa. As amostras foram sinterizadas a 1600°C durante 6 horas.

2.2 Caracterização de amostras

Os ensaios de difração de raios X (DRX) de corpos sinterizados foram realizados em difratômetro Siemens D 5005, radiação Cu K_α com 2θ variando de 15 a 90° com passo de 0,033 °/seg. Os parâmetros de rede foram obtidos a partir do refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld empregando software “General Structure Analysis System” (GSAS) através da interface gráfica EXPGUI. A densidade das amostras sinterizadas foi calculada empregando o princípio de Arquimedes com álcool isopropílico como meio de imersão e utilizando uma balança analítica de precisão (Mettler-Toledo AX204). A densidade relativa foi determinada utilizando o valor da densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$) de cada composição calculada a partir dos parâmetros de rede refinados obtidos através dos difratogramas de raios X. Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30 FEG) foram preparadas amostras para a observação da superfície polida e atacadas termicamente. A condutividade elétrica das amostras sinterizadas foi medida ao ar pela técnica de espectroscopia de impedância utilizando um impedancímetro HP (HP 4192 A LF Impedance Analyzer) em uma faixa de temperatura de 250 a 650°C em intervalos de 25°C e faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. Pasta de platina (Demetron 308A) foi aplicada nos dois lados das amostras e queimada a 1100°C por 30 min para servir de eletrodo para o ensaio de espectroscopia de impedância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização estrutural

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade teórica e densificação das composições estudadas, onde ρ_r é a densidade relativa das amostras sinterizadas. Os parâmetros de rede foram calculados através do método de Rietveld, a partir da ficha cristalográfica do aluminato de lantânio (LaAlO_3) (JCPDS 85-0848). O grupo espacial utilizado foi R3m (160) com parâmetros de rede 3,7890 Å e 90°12'. A densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$) de cada composição foi calculada a partir dos parâmetros de rede refinados obtidos através dos raios X utilizando a equação 6 [17]:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{\sum A}{V N_A} \quad (6)$$

onde $\sum A$ é a soma do peso atômico de todos os átomos na célula unitária, N_A é o número de Avogrado ($N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e V o volume da célula unitária. O peso de cada íon por célula unitária é dado por (número de sítios)x(fração de sítios ocupados)x(peso atômico)/(número de Avogrado) [18]. O LaAlO_3 possui uma unidade de fórmula por célula unitária, ou seja, cada célula unitária possui um cátion La^{3+} , um cátion Al^{3+} e três ânions O^{2-} . Portanto:

$$\sum A = 1 \cdot A_{La} + 1 \cdot A_{Al} + 3 \cdot A_O \quad (7)$$

onde A_{La} é o peso atômico do La^{3+} , A_{Al} é o peso atômico do Al^{3+} e A_O é o peso atômico do O^{2-} . Com a dopagem temos ($La_{1-x}M_x$) $AlO_{3-\delta}$, portanto:

$$\sum A = [(1-x) \cdot A_{La} + x \cdot A_M] + 1 \cdot A_{Al} + (3-\delta) \cdot A_O \quad (8)$$

onde x e A_M é a quantidade e o peso atômico do dopante do sítio do La^{3+} , respectivamente.

Tabela 1: Parâmetro de rede, volume da célula unitária, densidade teórica e densificação (% ρ_T).

composição	Parâmetro de rede (Å)	volume da célula unitária (Å ³)	densidade teórica (g/cm ³)	% ρ_T
LAO	3,7914(1)	54,498(5)	6,52	99,9
LSO	3,7923(1)	54,541(6)	6,33	90,1
LBO	3,7920(3)	54,53(1)	6,48	91,3
LCO	3,7920(1)	54,527(6)	6,19	92,0

A Tabela 1 mostra que, caso toda a quantidade adicionada de Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Ca^{2+} seja incorporada na estrutura e leve à substituição do La^{3+} , há uma queda na densidade teórica das amostras em relação ao $LaAlO_3$ puro. Isto se deve ao fato de Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+} possuírem peso atômico menor do que o La^{3+} . Entre as amostras dopadas com 10 % mol de Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+} , a de menor densidade é a dopada com 10 % mol de Ca^{2+} , uma vez que Ca^{2+} possui peso atômico (40,078 u.m.a.) muito menor do que La^{3+} (138,9055 u.m.a.). Em seguida está a amostra dopada com Sr^{2+} , com peso atômico igual a 87,62 u.m.a. Já para a amostra dopada com Ba^{2+} , essa queda não é tão significativa, uma vez que possui peso atômico (137,327 u.m.a.) similar ao La^{3+} . Outro fato que pode influenciar a queda na densidade é a geração de vacâncias de oxigênio devido a adição de Sr^{2+} (Ba^{2+} ou Ca^{2+}) que pode ser incorporada nos sítios da sub-rede catiônica A, a fim de manter o equilíbrio eletrostático na estrutura, de acordo com a seguinte reação de defeito (equação 9):



Nestas composições, a concentração de vacâncias por célula unitária (δ) é 0,05, pois $[V_O^{**}] = \delta = x/2$. No entanto, o limite de solubilidade de Ba^{2+} e Ca^{2+} na rede do $LaAlO_3$ é de 3 a 5 % mol, respectivamente [12]. A variação da solubilidade no sistema $LaAlO_3$ pode ser causada pela diferença no raio iônico dos cátions divalentes (Tabela 2) [12,15,19]. Isto significa que a concentração de dopantes usada para as amostras com Ba^{2+} e Ca^{2+} excedeu o limite de solubilidade, de forma que o excesso desses elementos levou à formação de outras fases e afetou a homogeneidade da microestrutura de $LaAlO_3$, o que será apresentado e discutido posteriormente.

Tabela 2: Raios iônicos dos principais íons envolvidos [20].

íons	La^{3+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}
Raio Iônico (Å)	1,36	1,44	1,61	1,34

Os valores de densidade relativa das amostras (% ρ_T) apresentados na Tabela 1 também refletem os efeitos da adição de dopantes na densificação, sendo que a maior densidade obtida foi para as amostras de aluminato de lantânio puro sintetizadas a 1600 °C/6h.

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras LSO, LBO e LCO comparados com a composição LAO. Para esta temperatura de sinterização foram detectados picos de difração característicos da estrutura tipo perovskita para todas as composições.

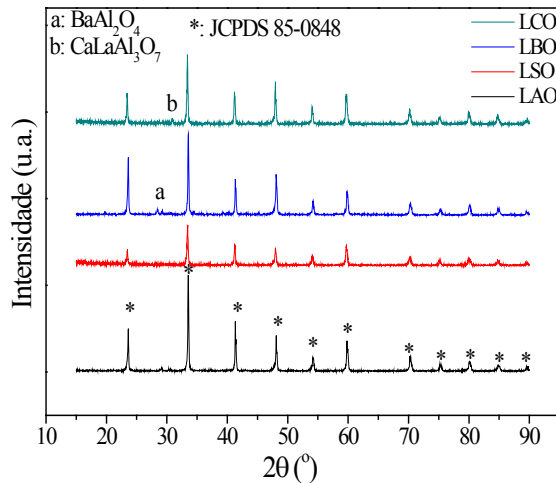


Figura 1: Difratogramas de raios X de LSO, LBO e LCO comparados com LAO.

Fazendo uma ampliação dos difratogramas apresentados na Figura 1 tem-se que os picos de difração estão deslocados para ângulos menores para as composições dopadas em relação a amostra pura, que, e acordo com a lei de Bragg, equação 10, o valor da distância interplanar d aumentou, visto que o comprimento de onda é constante. Para que d aumente, é necessário que íons que substituam o La^{3+} sejam maiores do que o La^{3+} , sendo o maior deslocamento observado para a composição dopada com Sr. Isto significa que os íons Sr^{2+} formaram solução sólida na sub rede do La^{3+} , provocando o deslocamento dos picos em questão. Isso fica evidente observando os dados dos parâmetros de rede apresentados na Tabela 1, onde o maior paramento de rede é para a composição LSA.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda do raio X, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência do raio X.

Já para as composições LBO e LCO, além da estrutura tipo perovskita, foram detectados picos adicionais de baixa intensidade, os quais indicam a presença de fases secundárias, BaAl_2O_4 e $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$, mas em uma quantidade muito pequena, indicada pela intensidade muito baixa dos respectivos picos. Essas fases podem se formar devido à diversos fatores, entre eles, o grau de mistura, a temperatura de sinterização e o tempo de permanência na temperatura máxima de sinterização. Verifica-se também que a adição de Ca^{2+} em LaAlO_3 provoca o deslocamento dos picos indicando, segundo a equação 10, que estes íons formam solução sólida na sub-rede do La^{3+} e que há um aumento do volume da célula unitária (Tabela 1). Entretanto, apesar do Ba^{2+} possuir maior raio iônico dentre os dopantes, não houve o deslocamentos dos picos, uma vez que o limite de solubilidade é muito pequeno (~3% mol) [12], não sendo suficiente para provocar o deslocamento dos picos em questão. De qualquer forma, a pequena quantidade de Ba^{2+} incorporada na estrutura foi suficiente para aumentar o volume da estrutura do LaAlO_3 (Tabela 1), visto que o raio iônico de Ba^{2+} é maior do que o de La^{3+} (Tabela 2).

Portanto, os difratogramas de raios X mostram que a variação do parâmetro de rede e do volume da célula (Tabela 1) estão relacionados à variação da solubilidade do dopante na rede do LaAlO_3 . A quantidade de dopante e as diferentes condições de processamento podem alterar a cinética de formação da solução sólida e levar a condições de não equilíbrio, o que, em alguns casos, leva à formação de fases secundárias.

3.2 Caracterização elétrica e microestrutural

As amostras de LAO, LSO, LBO e LCO foram analisadas por espectroscopia de impedância em temperatura entre 250 e 650°C em intervalos de 25°C. A amostra de LAO é bastante resistiva, sendo a condutividade total a 600°C de $1,91 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$. A Figura 2 apresenta os espectros de impedância típicos destas composições. Os espectros são mostrados no intervalo completo de frequência analisado e também no intervalo de alta frequência para permitir a visualização do semicírculo devido ao grão.

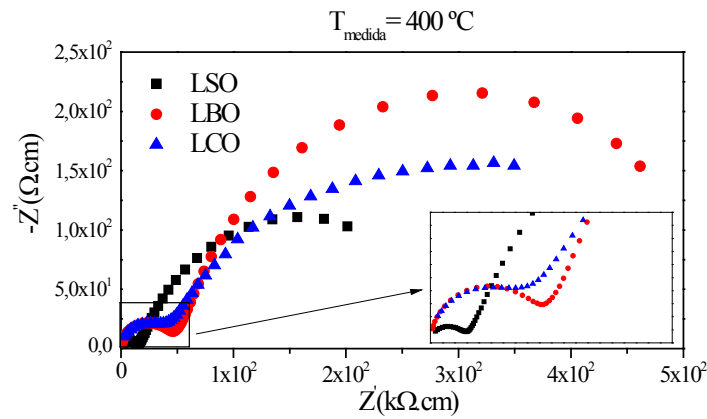


Figura 2: Espectros de impedância das composições LSO, LBO e LCO.

A Figura 3 compara a condutividade elétrica do grão das composições LSO, LBO e LCO sinterizadas a 1600°C/6h.

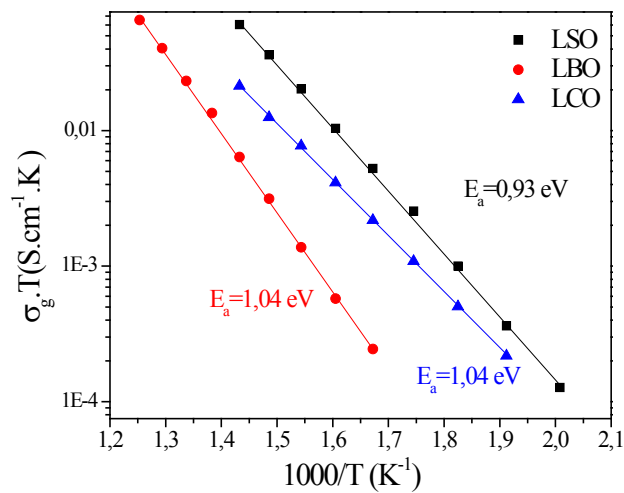


Figura 3: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras LSO, LBO e LCO.

A condutividade do grão (σ_g) das amostras dopadas com Ca^{2+} e Ba^{2+} é menor do que a σ_g da amostra dopada com Sr^{2+} . Em LBO e LCO, como o limite de solubilidade é 3 e 5% mol, respectivamente, a quantidade de vacâncias introduzidas nestes materiais é menor do que em LSO, uma vez que nem todo Ba^{2+} e Ca^{2+} entra em solução sólida na rede do LaAlO_3 . Outra razão para a σ_g de Ba^{2+} e Ca^{2+} ser menor pode estar relacionada com a estrutura cristalina. Na Tabela 3 estão os valores do raio crítico (r_{crit}), volume livre (V) e fator de tolerância (t) calculados a partir das Equações 5, 2 e 1, respectivamente, juntamente com a energia de ativação (E_a) para estas composições comparadas com LaAlO_3 . No caso de amostras dopadas com Ba^{2+} e Ca^{2+} , estes parâmetros foram calculados considerando o limite de solubilidade destas composições.

Tabela 3: Raio Crítico, Volume Livre, Fator de tolerância e Energia de Ativação (E_a):

composição	raio crítico (Å)	volume livre (Å ³)	Fator de Tole-rância	E_a (eV)
LaAlO_3	0,9055	13,45	1,009	-
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	0,9016	14,06	1,011	0,93
$\text{La}_{0,97}\text{Ba}_{0,03}\text{AlO}_{3-\delta}$	0,9008	13,72	1,015	1,04
$\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{AlO}_{3-\delta}$	0,9002	13,39	1,008	1,04

A amostra dopada com Sr^{2+} é a que apresenta maior volume livre e raio crítico, condições necessárias para se obter uma elevada mobilidade de íons oxigênio. Outro parâmetro que influencia a condutividade é o fator de tolerância. Uma pequena deformação a partir da simetria cúbica é desejável para que sítios de oxigênio sejam equivalentes; caso contrário, pode se tornar difícil para que os íons oxigênio se movam, devido a uma tensão local da rede. Ba^{2+} é muito grande o que

causa uma distorção relativamente elevada da rede e Ca^{2+} é pequeno com uma pequena distorção da rede. Dessa forma, a amostra dopada com Sr^{2+} é a que fornece o melhor equilíbrio entre a distorção da rede e o volume livre, ou seja, possui uma estrutura cristalina favorável para mobilidade iônica, onde se nota a menor energia de ativação observada para a condutividade do grão (Tabela 3).

As Figuras 4 (a) e (b) comparam a condutividade elétrica do contorno de grão e total, respectivamente, das composições LSO, LBO e LCO sinterizadas 1600°C/6h. A partir dos espectros de impedância, Figura 2, pode se perceber que a condutividade total da amostra é determinada pelo contorno de grão. A condutividade do contorno de grão das amostras dopadas com Sr^{2+} é superior à das amostras com Ca^{2+} e Ba^{2+} , que pode ser devido a presença de fases secundárias, BaAl_2O_4 e $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$, como observado nos ensaios de difração de raios X (Figura 1). Esses resultados indicam que as fases secundárias, as quais estão presentes em uma quantidade muito pequena, se encontram distribuídas nos contornos de grão, o que contribui para a redução da área de contato grão-grão e para o aumento da resistividade do contorno de grão.

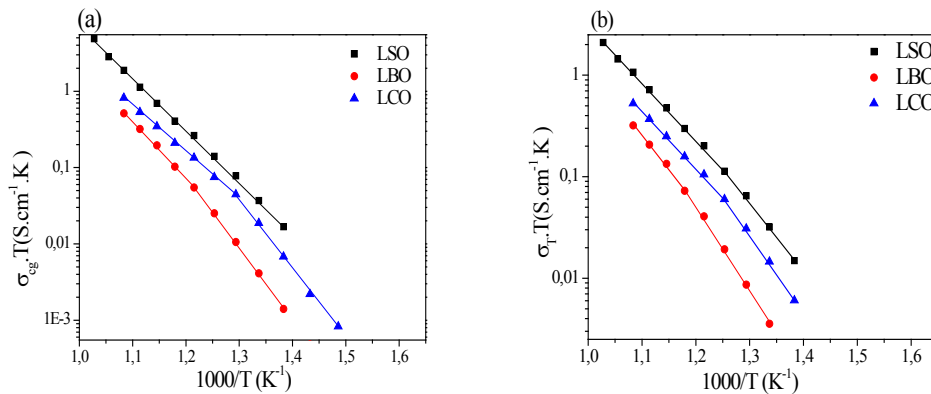


Figura 4: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão (a) e total (b) das amostras LSO, LBO e LCO.

A Figura 5 apresenta as micrografias das composições LSO, LBO e LCO sinterizadas a 1600°C/6h comparadas com LAO. É interessante notar que as amostras dopadas apresentam microestruturas heterogêneas, nas quais é possível observar dois tipos de grãos distintos, um mais claro e outro mais escuro. Essa heterogeneidade está relacionada a pequenas variações na composição química, uma vez que a imagem de BSE fornece o contraste de número atômico, a região escura corresponde a uma fase que é rica em elementos de baixo número atômico, quando comparadas com a matriz clara. Dessa forma, os grãos escuros são ricos em Al e os grãos mais claros são ricos em La [21], como mostra a análise de mapeamento por MEV-EDS para uma amostra de LSO apresentada na Figura 6. O mapeamento também indica que o dopante está distribuído uniformemente na amostra. Esse gradiente de composição química para um material que apresenta apenas uma estrutura cristalina não foi apresentado na literatura até esse momento para materiais a base de LaAlO_3 , apesar de vários trabalhos terem usados composições similares e até mesmo com diferentes dopantes tanto para o sítio A como para o B [8, 10, 12].

Além das diferenças observadas na condutividade do contorno de grão das amostras dopadas, em que as amostras LBO e LCO apresentam menor condutividade devido à presença de fases contaminantes, a composição dopada com Sr^{2+} também apresentou maior condutividade de grão (Figura 3), o que pode estar relacionado com a formação da microestrutura heterogênea. Os resultados de espectroscopia de impedância em conjunto com as análises das microestruturas indicam que a região mais condutiva da amostra corresponde a região de grãos claros: as amostras de LSO são compostas por uma matriz de grãos claros interconectados e com menor quantidade de grãos escuros, comparado às amostras LBO e LCO, respectivamente. A combinação de microestrutura mais homogênea, maior volume livre e ausência de fases secundárias seria o motivo pelo qual as amostras de LSO apresentam maior condutividade, enquanto as amostras dopadas com Ba^{2+} e Ca^{2+} , as quais possuem maior quantidade de grãos escuros, apresentam menor condutividade.

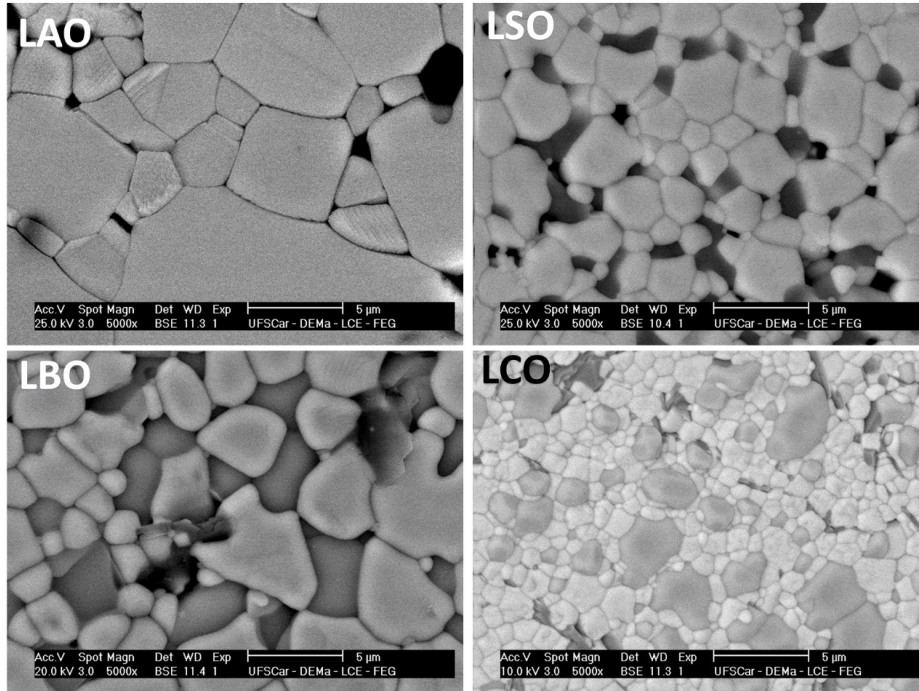


Figura 5: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de LSO, LBO e LCO comparadas com LAO.

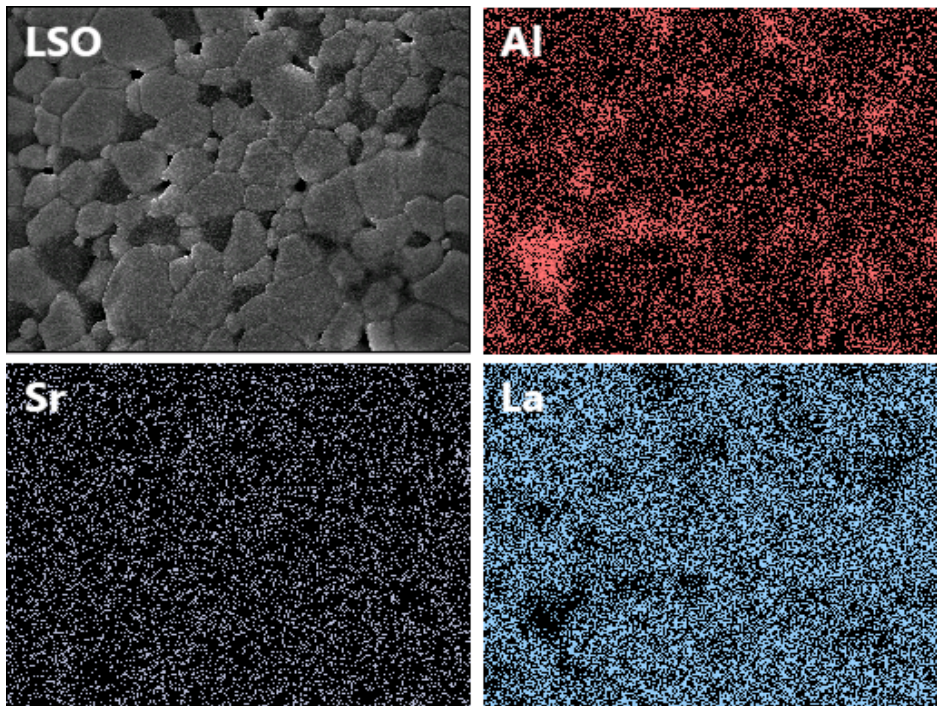


Figura 6: Mapeamento realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura em LSA.

Finalizando, a Tabela 4 resume os valores de condutividade total (σT) calculados a 800°C a partir dos gráficos de Arrhenius das composições estudadas utilizando a equação 11:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \tag{11}$$

onde T é a temperatura absoluta, E_a a energia de ativação e k a constante de Boltzmann.

Na Tabela 4 também são apresentados os dados da literatura para composições de LaAlO_3 puro e dopado e da Zircônia Estabilizada com Ítria.

Tabela 4: Valores de condutividade total medida ao ar de LaAlO_3 puro e dopado comparada com ZrO_2 estabilizada com 8% mol ítria (8YSZ).

composição	temperatura de medida (°C)	σ_T (S/cm)	referência
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	800	$0,9 \times 10^{-2}$	Este trabalho
$\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	800	$0,2 \times 10^{-2}$	Este trabalho
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	800	$0,1 \times 10^{-2}$	Este trabalho
LaAlO_3	800	$2,0 \times 10^{-4}$	[19]
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	800	$2,0 \times 10^{-3}$	[10]
$\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	900	$8,9 \times 10^{-3}$	[12]
$\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{AlO}_{3-\delta}$	900	$1,2 \times 10^{-2}$	[12]
8YSZ	800	$3,4 \times 10^{-2}$	[22]

A composição que exibiu a maior condutividade total foi a amostra LSA, cujo valor é ligeiramente maior do que os valores de condutividade total reportados na literatura, mas menor do que para 8YSZ (Tabela 4).

Resumindo a condutividade elétrica do LaAlO_3 é influenciada pelo tipo de dopante, sendo a amostra mais condutiva a dopada com Sr^{2+} . A condutividade total é controlada pela condutividade do contorno de grão que, por sua vez é controlada pela microestrutura, tanto pela presença de fases secundárias como pela presença de grãos com menor condutividade, que criam interfaces bloqueantes ao movimento do portador de carga.

4. CONCLUSÕES

A condutividade elétrica do LaAlO_3 é influenciada pelo tipo de dopante (Ba, Ca e Sr), sendo a amostra mais condutiva a dopada com Sr^{2+} . A maior condutividade da composição dopada com Sr ($\sigma_{\text{grão}} = 1,8 \times 10^{-2}$ S/cm e $\sigma_{\text{total}} = 0,9 \times 10^{-2}$ S/cm a 800°C) pode ser atribuída à maior mobilidade do íon oxigênio devido à ausência de fases indesejadas e à uma estrutura cristalina mais favorável, a qual se deve ao maior limite de solubilidade de Sr^{2+} na estrutura e à uma combinação otimizada entre raio crítico, volume livre e fator de tolerância.

A microestrutura de LaAlO_3 dopado apresenta heterogeneidade química, ou seja, é constituída por grãos claros (composição estequiométrica desejada) e grãos escuros (rico em Al e deficiente de La). A formação desta microestrutura heterogênea influencia a condutividade do contorno de grão e, conseqüentemente, a condutividade total. Este comportamento ocorre uma vez que os grãos claros possuem a composição mais apropriada para uma elevada condutividade elétrica visto que as amostras mais condutivas são aquelas nas quais os grãos claros formam uma matriz contínua. Sendo assim, a condutividade total é controlada pela condutividade do contorno que, por sua vez é controlada pela microestrutura, tanto pela presença de fases secundárias como pela presença de grãos de menor condutividade que criam interfaces bloqueantes ao movimento do portador.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/UFSCar).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] CHU, S., MAJUMDAR, A. "Opportunities and challenges for a sustainable energy future" Nature, v. 488, pp. 294-303, 2012.
- [2] BALZANI, V., ARMAROLI, N., Energy for a Sustainable World: Wiley, 2010.
- [3] ROSHANDEL, R., GOLZAR, F., ASTANEH, M. "Technical, economic and environmental optimization of combined heat and power systems based on solid oxide fuel cell for a greenhouse case study" Energy Conversion and Management, v. 164, pp. 144-156, 2018.

- [4] DA SILVA, C. A., DE MIRANDA, P. E. V. "Synthesis of LaAlO₃ based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes" *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 10002-10015, 2015.
- [5] ANDÚJAR, J. M., SEGURA, F. "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, pp. 2309-2322, 2009.
- [6] WACHSMAN, E. D., LEE, K. T. "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells" *Science*, v. 334, pp. 935-939, 2011.
- [7] COOK, R. L., SAMMELLS, A. F. "On the systematic selection of perovskite solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells" *Solid State Ionics*, v. 45, pp. 311-321, 1991.
- [8] ARACHI, Y., ASAI, T., YAMAMOTO, O., *et al.* "Oxygen-deficient perovskite compounds with oxide ion conduction" *Solid State Ionics*, v. 135, pp. 757-760, 2000.
- [9] YOKOKAWA, H., SAKAI, N., KAWADA, T., *et al.* "Thermodynamic stability of perovskites and related compounds in some alkaline earth-transition metal-oxygen systems" *Journal of Solid State Chemistry*, v. 94, pp. 106-120, 1991.
- [10] NOMURA, K., TANASE, S. "Electrical conduction behavior in (La_{0.9}Sr_{0.1})M_{III}O_{3-δ} (M_{III}=Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites" *Solid State Ionics*, v. 98, pp. 229-236, 1997.
- [11] KILNER, J. A., BROOK, R. J. "A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides" *Solid State Ionics*, v. 6, pp. 237-252, 1982.
- [12] CHEN, T.-Y., PAN, R.-Y., FUNG, K.-Z. "Effect of divalent dopants on crystal structure and electrical properties of LaAlO₃ perovskite" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, pp. 540-546, 2008.
- [13] FU, Q. X., TIETZ, F., LERSCH, P., *et al.* "Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as potential SOFC anode materials" *Solid State Ionics*, v. 177, pp. 1059-1069, 2006.
- [14] FU, Q., TIETZ, F., STÖVER, D. "Synthesis and electrical conductivity of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as a possible SOFC anode material" *Solid State Ionics*, v. 177, pp. 1819-1822, 2006.
- [15] CHEN, T.-Y., FUNG, K.-Z. "A and B-site substitution of the solid electrolyte LaGaO₃ and LaAlO₃ with the alkaline-earth oxides MgO and SrO" *Journal of Alloys and Compounds*, v. 368, pp. 106-115, 2004.
- [16] PARK, J. Y., CHOI, G. M. "Electrical conductivity of Sr and Mg doped LaAlO₃" *Solid State Ionics*, v. 154-155, pp. 535-540, 2002.
- [17] CULLITY, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [18] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., and UHLMANN, D. R., *Introduction to ceramics*: Wiley, 1976.
- [19] CHEN, T.-Y., FUNG, K.-Z. "Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO₃ and LaAlO₃" *Journal of Power Sources*, v. 132, pp. 1-10, 2004.
- [20] SHANNON, R. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, pp. 751-767, 1976.
- [21] ANDERSON, P. S., MATHER, G. C., MARQUES, F. M. B., *et al.* "Synthesis and characterisation of La_{0.95}Sr_{0.05}GaO_{3-δ}, La_{0.95}Sr_{0.05}AlO_{3-δ} and Y_{0.95}Sr_{0.05}AlO_{3-δ}" *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, pp. 1665-1673, 1999.
- [22] LYBYE, D., POULSEN, F. W., MOGENSEN, M. "Conductivity of A- and B-site doped LaAlO₃, LaGaO₃, LaScO₃ and LaInO₃ perovskites" *Solid State Ionics*, v. 128, pp. 91-103, 2000.

ORCID

Lúcia Adriana Villas-Boas

<https://orcid.org/0000-0002-0168-9001>

Celso Antonio Goulart

<https://orcid.org/0000-0002-4724-6636>

Dulcina Pinatti Ferreira de Souza

<https://orcid.org/0000-0002-6106-840X>