

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ALUMINATO DE LANTÂNIO PURO E DOPADO: OBTENÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Lúcia Adriana Villas-Bôas

São Carlos
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ALUMINATO DE LANTÂNIO PURO E DOPADO: OBTENÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Lúcia Adriana Villas-Bôas

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza

Agência Financiadora: CAPES, FINEP-Rede PaCOS

São Carlos

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

V726al

Villas-Bôas, Lúcia Adriana.

Aluminato de lantânio puro e dopado: obtenção e caracterização elétrica / Lúcia Adriana Villas-Bôas. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

122 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Cerâmica eletrônica. 2. Célula a combustível. 3. Condutividade elétrica. 4. Eletrólito sólido. I. Título.

CDD: 666 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

LÚCIA ADRIANA VILLAS-BÔAS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 20 DE FEVEREIRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

Dulcina M. Pinatti Ferreira de Souza

PROF^a DR^a DULCINA M. PINATTI FERREIRA DE SOUZA

PPG-CEM/ UFSCar

Pedro Iris Paulin Filho

PROF. DR. PEDRO IRIS PAULIN FILHO

PPG-CEM/ UFSCar

Marcello R.B. Andreeta

DR. MARCELLO RUBENS BARSÍ ANDREETA

IFSC/ USP

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO

Nº 506,09 DE 10,09,2009

SECRETARIA DO PPG-CEM

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Laércio e Terezinha, pelo grande exemplo de honra, dignidade e amor. Serão sempre meu exemplo de vida.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Física pela UFSCar (2006)

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fortaleza e meu refúgio, pelo dom precioso da vida, pela oportunidade de sermos seres em crescimento e pela força concedida nos momentos difíceis para prosseguir e acreditar na realização deste trabalho.

Aos meus pais: Laércio e Terezinha, que com sua simplicidade e humildade, ensinaram-me a valorizar as coisas simples da vida e a reconhecer que a maior herança que se pode deixar a um filho é a educação.

Aos meus irmãos, todos sem excessão, porto seguro com quem sempre posso contar; amigos inseparáveis em todos os momentos, pela força, carinho e compreensão dispensados ao longo destes anos.

A minha orientadora Dulcina, por toda condução dos trabalhos, confiança, paciência, amizade e pela oportunidade que me ofereceu de conhecer novos caminhos no exercício da minha profissão.

Ao Marcelo, meu namorado, amigo, companheiro, que sempre esteve e está ao meu lado com muita dedicação e carinho, compartilhando todas as minhas alegrias e tristezas. Em todos os momentos difíceis recorria a ele e, muitas vezes, quando não conseguia mais achar a saída, era ele a minha solução. Sua presença foi e sempre será muito importante para mim.

As minhas amigas, Ana Cláudia, Anna, Ariane, Francisca, Glaciele, Greyce, Juliana, Lisandra, Loany, Tatiellen. Sempre me lembrarei das nossas conversas até altas horas, das festinhas, dos filmes, do aprendizado nos diferentes cursos de cada uma. Foram estes momentos especiais que fizeram com que cada uma se tornasse parte de mim.

Aos amigos do LAPCEC, pela convivência solidária ao compartilhar as apreensões, ansiedades, pelas ricas trocas de experiências, pela cumplicidade e momentos de alegria. Em especial, ao Guilherme e Raphael, pelo tempo dedicado a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materias – PPGCEM, pelo apoio e colaboração.

A todos os professores e funcionários do DEMA, pelo auxílio durante a execução deste trabalho.

À CAPES, FINEP e à Rede PaCOs pelo suporte financeiro desta pesquisa.

A todos que, embora aqui não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Na tentativa de encontrar novos materiais de eletrólito para Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) que operem em baixas temperaturas, materiais tipo perovskita tem sido extensamente investigados. Estes materiais possuem estrutura cristalina favorável para a formação de vacâncias de oxigênio uma vez que uma variedade de elementos podem ser acomodados na rede cristalina. Dentre estes materiais destaca-se a perovskita LaAlO_3 que, quando apropriadamente dopada, apresenta condutividade iônica considerável. Entretanto, apesar de LaAlO_3 dopado apresentar elevada condutividade iônica, ele também apresenta condução eletrônica do tipo p sob condições oxidantes, o que limitaria seu uso como eletrólito. Nesta dissertação, pós de LaAlO_3 puro, dopado com Sr, Ca e Ba individualmente e, no caso do Sr, também co-dopado Pr e Mn, foram preparados através de mistura de óxidos via calcinações sucessivas. Amostras, obtidas por prensagem isostática, foram sinterizadas a 1500 e 1600 °C com patamar de 6 horas. Amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Entre os diferentes tipos de dopantes (Ca, Ba e Sr), a amostra dopada com Sr foi a que apresentou maior condutividade, tanto do grão ($\sigma_{\text{grão}}=1,8 \times 10^{-2}$ S/cm a 800 °C) como total ($\sigma_{\text{total}}=9,3 \times 10^{-3}$ S/cm a 800 °C). Amostras dopadas com Sr e Pr apresentaram maior condutividade iônica do que amostras sem Pr ($\sigma_{\text{total}}=2,3 \times 10^{-2}$ S/cm a 800 °C). Este aumento foi atribuído à maior mobilidade do íon oxigênio visto que a presença de Pr^{+3} na rede cristalina não introduz vacâncias adicionais de oxigênio. A co-dopagem com Mn gerou amostras com elevada condutividade eletrônica. Foi observado também que todas as amostras apresentaram duas características comuns: a condutividade total é controlada pelo contorno de grão, isto é, o contorno de grão é mais resistivo que o grão, e as microestruturas são bifásicas sendo que a fase majoritária depende do dopante.

PURE AND DOPED LANTHANUM ALUMINATE: OBTAINING AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION

ABSTRACT

In the attempt to find new electrolyte materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) that works at low temperature, perovskite-type materials have been intensively investigated. These materials have favorable crystal structure for the creation of oxygen vacancies since a variety of elements can be accommodate in the crystal lattice. Among these materials stands out LaAlO_3 -based perovskite which, when adequately doped, presents considerable ionic conductivity. However, in spite of doped LaAlO_3 presents high ionic conductivity, it also presents p-type electronic conductivity under oxidizing conditions, which would limit his use as electrolyte. In this work, powders of pure LaAlO_3 and Sr, Ca and Ba-doped individually and, in the case of Sr, also Pr and Mn-co-doped, were prepared by oxide mixture through successive calcinations. Samples, obtained via isostatic pressing, were sintered at 1500 and 1600 °C in air during 6 h of soaking time. Sintered samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. Among the different kind of dopants (Ca, Ba and Sr), the Sr-doped sample was that one which had the higher conductivity, both the grain ($\sigma_{\text{grain}} = 1,8 \times 10^{-2}$ S/cm at 800 °C) and total ($\sigma_{\text{total}} = 9,3 \times 10^{-3}$ S/cm at 800 °C) conductivity. Sr- and Pr-doped samples presented higher ionic conductivity than Pr-undoped samples ($\sigma_{\text{total}} = 2,3 \times 10^{-2}$ S/cm at 800 °C). This increase was attributed to the highest oxygen vacancy mobility since the presence of Pr^{+3} in crystal lattice did not introduce additional oxygen vacancies. The Mn co-doping generated samples with high electronic conductivity. It was also observed that all of the samples presented two common features: the total conductivity is controlled by the grain boundary, i. e., the grain boundary is more resistive than the grain, and the microstructures are two-phase and the majority phase is dopant depend.

PUBLICAÇÕES

- VILLAS-BÔAS, L. A.; DE SOUZA, D. P. F. Eletrólito Sólido de LaAlO_3 : Processamento Cerâmico e Caracterização Elétrica. In: **4º Seminário da Rede Pacos**. Resumo. Livro de Resumos. Piracicaba – SP. Abril de 2007.
- VILLAS-BÔAS, L. A.; DE SOUZA, D. P. F. LaAlO_3 dopado com Sr e Ca: Obtenção e Caracterização Elétrica. In: **Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Florianópolis – SC. Junho de 2008.
- VILLAS-BÔAS, L. A.; DE SOUZA, D. P. F. Electrical Characterization of Sr and Ca-doped LaAlO_3 . In: **VII Encontro da SBPMAT – 7th Brazilian MRS Meeting**. Resumo. Anais (Mídia Eletrônica) Guarujá – SP. Setembro de 2008.
- VILLAS-BÔAS, L. A.; DE SOUZA, D. P. F. Efeito da co-dopagem nas propriedades elétricas de Sr- LaAlO_3 . In: **5º Seminário da Rede Pacos. Resumo. Livro de Resumos**. Rio de Janeiro – RJ. Novembro de 2008.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS.....	5
2.1. Condutividade Elétrica em Cerâmica.....	5
2.1.1. Portadores de Cargas em Óxidos Cerâmicos	7
2.1.1.1. Condutividade Iônica	9
2.1.1.2. Condutividade Eletrônica.....	10
2.2. Estrutura Cristalina	10
2.2.1. Perovskita.....	10
2.2.2. Fator de Tolerância de Goldschmidt.....	12
2.2.3. Volume Livre de Rede	12
2.2.4. Deficiência de Oxigênio (Vacâncias).....	13
2.2.5. Raio Crítico.....	16
2.3. Medidas Elétricas.....	17
2.3.1. Espectroscopia de Impedância.....	17
2.3.1.1. Impedância	18
2.3.1.2. Análise do Espectro de Impedância	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido	23
3.1.1. Componentes de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido	25
3.1.2. Materiais para Eletrólitos de PaCOS para operação em baixas temperaturas.....	26
3.1.3. Materiais de anodo para PaCOS.....	28

3.2. LaAlO_3	29
3.3. Condutividade elétrica de LaAlO_3	30
3.3.1. LaAlO_3 puro	30
3.3.2. LaAlO_3 dopado.....	30
3.3.2.1. Efeito do tamanho dos íons dopantes.....	30
3.3.2.2. Efeito do limite de solubilidade.....	32
3.3.2.3. Efeito da temperatura.....	35
3.3.2.4. Efeito do processamento cerâmico	37
3.3.2.5. Efeito da pressão parcial de oxigênio P_{O_2}	40
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.1. Materiais e Equipamentos.....	43
4.2. Composições.....	44
4.3. Preparação de pós.....	45
4.3.1. Mistura de Óxidos	45
4.4. Conformação dos corpos de prova	46
4.5. Sinterização	46
4.6. Caracterização dos corpos de prova.....	47
4.6.1. Medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado	47
4.6.2. Difração de Raios X	48
4.6.3. Microscopia eletrônica de varredura	48
4.6.4. Medidas de Condutividade Elétrica - Espectroscopia de Impedância.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1. Sinterização de LaAlO_3 puro, dopado e co-dopado.	51
5.1.1. Medidas de Densidade.	51
5.1.2. Difração de raios X	54
5.2. Efeito do dopante na condutividade elétrica e microestrutura do $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ (M=Sr, Ba e Ca).....	66
5.3. Efeito da estequiometria de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ na condutividade elétrica e microestrutura.....	75
5.4. Efeito do teor de Sr na condutividade elétrica e microestrutura de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$	82

5.5. Efeito da co-dopagem com Pr na condutividade elétrica e microestrutura de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$	89
5.6. Efeito da co-dopagem com Mn na condutividade elétrica e microestrutura de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$	98
6. CONCLUSÕES	103
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICE A	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores de condutividade total medida ao ar de LaAlO_3 puro e dopado comparada com ZrO_2 estabilizada com 8% mol ítria (8YSZ).	38
Tabela 4.1: Matérias-Primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.	43
Tabela 5.1: Parâmetro de rede, volume da célula unitária e densidade teórica.	52
Tabela 5.2: Medidas da densificação das composições estudadas.....	53
Tabela 5.3: Raios iônicos dos principais íons envolvidos [25].	66
Tabela 5.4: Raio Crítico, Volume Livre e Fator de tolerância.....	70
Tabela 5.5: Valores de condutividade do grão a 325 °C das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	76
Tabela 5.6: Energia de ativação para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ e 8YSZ.....	85
Tabela 5.7: Energia de ativação para $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$	91
Tabela 5.8: Raio Crítico, Volume Livre e Fator de tolerância.....	91
Tabela 5.9: Energia de ativação para $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	95
Tabela 5.10: Valores de condutividade elétrica do grão (σ_g), do contorno de grão (σ_{cg}) e total (σ_T) a 800 °C de LaAlO_3 dopado.	97
Tabela 5.11: Energia de ativação para $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	100
Tabela A.1: Volume da célula unitária para cada composição.....	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Princípio de funcionamento das pilhas PaCOS, MCFC, PAFC, PEMCFC e ACF [5].	2
Figura 2.1: Estrutura Cristalina da perovskita cúbica (Bolas rachuradas: cátions do sítio A; Bolas pretas pequenas: cátions do sítio B; Bolas brancas: íons de O^{2-}) [15].	11
Figura 2.2: Diagrama esquemático mostrando o plano (110) de uma estrutura tipo perovskita cúbica, indicando como o raio crítico é determinado a partir do espaço disponível para a migração do íon de oxigênio [20].	16
Figura 2.3: Representação da impedância no plano complexo.	20
Figura 2.4: Esquema de um espectro de impedância idealizado e o circuito equivalente associado (R_G = resistência do interior do grão, R_{CG} = resistência do contorno de grão, C_G = capacitância do interior do grão, C_{CG} = capacitância do contorno de grão) [27].	22
Figura 3.1: Desenho esquemático indicando o funcionamento da PaCOS [1].	24
Figura 3.2: Influência da razão do raio iônico ($r_{dopante}/r_{rede}$) na condutividade elétrica de $(La\ ou\ Nd)_{0,9}A_{0,1}(Ga\ ou\ Al)O_{2,95}$ ($A = Ca, Sr\ e\ Ba$) a 1000 K [12].	31
Figura 3.3: Parâmetro de rede de $La_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ como uma função do valor de x. (+) eixo a, (●) eixo c. [66]	34
Figura 3.4: Micrografia de LSA preparado pelo (a) método de reação no estado sólido e (b) método de precipitação química [69].	39
Figura 4.1: Fluxograma da preparação dos pós via mistura de óxidos.	46
Figura 5.1: Difratoograma de raios X de La_2O_3 .	54
Figura 5.2: Difratoogramas de raios X de $La_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a 1500 °C/6h comparados com $LaAlO_3$.	55
Figura 5.3: Comparação entre os picos de difração mais intensos de $La_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a 1500 °C/6h com $LaAlO_3$.	56
Figura 5.4: Difratoogramas de raios X de $La_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a 1600 °C/6h comparados com $LaAlO_3$.	57
Figura 5.5: Comparação entre os picos de difração mais intensos de $La_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a 1600 °C/6h com $LaAlO_3$.	58

Figura 5.6: Difratogramas de raios X de $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h comparados com LaAlO_3 .	60
Figura 5.7: Difratogramas de raios X de $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h comparados com LaAlO_3 .	61
Figura 5.8: Comparação entre os picos de difração mais intensos de $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e a 1600 °C/6h (B) com LaAlO_3 .	62
Figura 5.9: Difratogramas de raios X de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h comparados com LaAlO_3 .	63
Figura 5.10: Difratogramas de raios X de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h comparados com LaAlO_3 .	64
Figura 5.11: Comparação entre os picos de difração mais intensos de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e a 1600 °C/6h (B) com LaAlO_3 .	65
Figura 5.12: Espectro de impedância de LaAlO_3 à 600 °C.	67
Figura 5.13: Espectros de impedância das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$.	68
Figura 5.14: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e a 1600 °C/6h (B).	69
Figura 5.15: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e a 1600 °C/6h (B).	71
Figura 5.16: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e a 1600 °C/6h (B).	72
Figura 5.17: Micrografias da superfície polida de amostras de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h comparadas com LaAlO_3 .	74

Figura 5.18: Espectro de impedância das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	76
Figura 5.19: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.	78
Figura 5.20: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.	79
Figura 5.21: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h.	80
Figura 5.22: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.	81
Figura 5.23: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h. ...	82
Figura 5.24: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.	83
Figura 5.25: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h. ...	83
Figura 5.26: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h comparada com a 8YSZ.	84
Figura 5.27: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h comparada com a 8YSZ.	85
Figura 5.28: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h no modo SE (A) e BSE (B).	87
Figura 5.29: Micrografias da superfície polida de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h no modo SE (A) e BSE (B).	88

Figura 5.30: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão (A), do contorno de grão (B) e total (C) das amostras $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ comparadas com $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.	90
Figura 5.31: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h medido ao ar e a $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$	93
Figura 5.32: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h medido ao ar e a $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$	93
Figura 5.33: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h medido ao ar e a $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$	94
Figura 5.34: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h.	96
Figura 5.35: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.	96
Figura 5.36: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h.	96
Figura 5.37: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.	97
Figura 5.38: Espectro de impedância da composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. ..	98
Figura 5.39: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão (A), do contorno de grão (B) e total (C) das amostras $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.	99
Figura 5.40: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h.	101
Figura 5.41: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.	102

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca por fontes alternativas de produção de energia elétrica têm sido intensa devido aos problemas econômicos e ambientais decorrentes da crescente dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária para geração de energia. Grande atenção tem sido dada ao problema do aquecimento global, ocasionado, principalmente, pela emissão de gases gerados na queima desses combustíveis. Este fato tem provocado um grande interesse em pesquisas voltadas para a geração de energias alternativas, que sejam econômicas e ecologicamente viáveis. Destas novas tecnologias alternativas podem ser citadas: micro-hidráulicas, microturbinas, uso de biomassa, energia eólica, células fotovoltaicas, sistemas geotérmicos e pilhas a combustível. Dentre estas, as pilhas a combustível destacam-se como uma tecnologia bastante promissora [1].

Pilhas a combustível podem ajudar a diminuir a dependência em combustíveis fósseis e a diminuir a emissão de gases que provocam o efeito estufa na atmosfera. Além disso, possuem geração de energia elétrica com alta eficiência, possibilidade de operação com diversos tipos de combustível, desde hidrogênio até hidrocarbonetos, dispensando os de origem fóssil, adequação para aplicações estacionárias ou móveis, confiabilidade e baixa probabilidade de falha, requisitos fundamentais, por exemplo, em hospitais e serviços essenciais [2-4].

A pesquisa em pilhas a combustível é intensa no mundo atualmente. Existem diferentes tipos e na maioria dos casos, o nome da pilha está relacionado com o tipo de eletrólito utilizado. Os principais tipos em desenvolvimento são: pilhas a combustível alcalina (AFC), pilhas contendo eletrólito polimérico (PEMFC), pilhas contendo ácido fosfórico (PAFC), carbonatos fundidos (MCFC), e as pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). A Figura 1.1 apresenta o desenho esquemático do princípio de funcionamento destas pilhas. AFC, PEMFC e PAFC exigem como combustível hidrogênio relativamente puro que será fornecido no anodo. Conseqüentemente, a utilização de combustíveis hidrocarboneto ou álcool

requer um reformador externo de combustível que deve ser acoplado ao sistema. Este item não só aumenta a complexidade e o custo do sistema, mas também diminui a eficiência global. Por outro lado, MCFC e PaCOS que operam em temperaturas mais altas têm a vantagem de que tanto CO e H₂ podem ser oxidado eletroquimicamente no anodo sem a necessidade de um reformador externo de combustível [5].

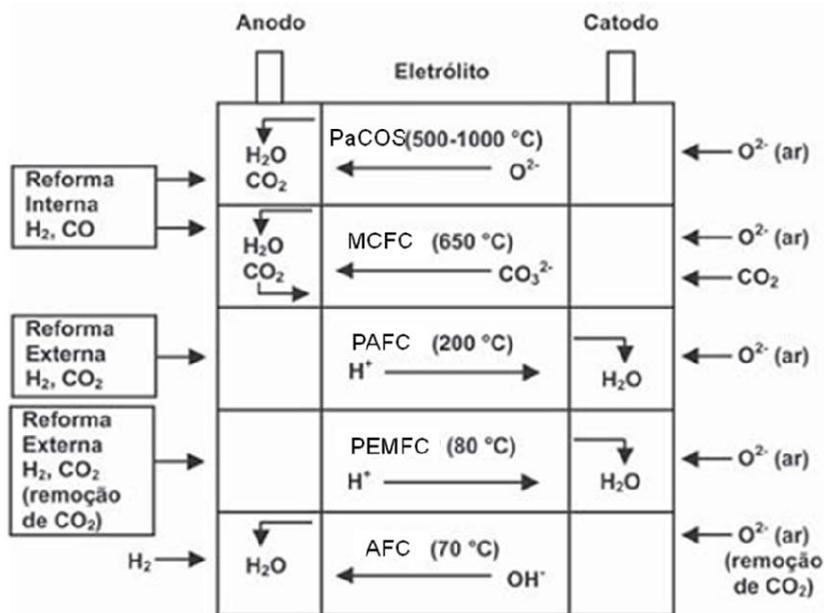


Figura 1.1: Princípio de funcionamento das pilhas PaCOS, MCFC, PAFC, PEMFC e AFC [5].

Apesar das PAFC, PEMFC e AFC trabalharem em temperaturas menores que 300 °C, elas requerem a utilização de combustíveis de alta pureza e catalisadores de alto custo, como a platina. Operando em altas temperaturas, em torno de 600 °C, as pilhas MCFC apresentam corrosão devido ao eletrólito líquido e apresenta menor tolerância a contaminação por enxofre [5, 6]. As PaCOS são bastante atrativas devido a alta potência gerada, alta eficiência e também grande tolerância às possíveis impurezas nos combustíveis [7].

Entretanto, uma das questões essenciais para o emprego de PaCOS é a redução da temperatura de operação que está diretamente vinculada ao

eletrólito, seja por meio da redução de sua espessura, seja por meio do uso de um material com maior condutividade elétrica, sem deixar de obedecer a outros requisitos, como resistência mecânica. Dentre as possibilidades, os eletrólitos à base de LaAlO_3 têm sido extensamente apontados na literatura como uma das alternativas. Entretanto, apesar de LaAlO_3 dopado apresentar elevada condutividade iônica, ele também é conhecido como um condutor iônico sob condições redutoras e condutor misto (iônico e eletrônico do tipo p) sob condições oxidantes, o que limitaria seu uso como eletrólito [8]. Por isso, este material tem sido citado na literatura para ser utilizado como anodo em PaCOS.

Considerando o cenário abordado anteriormente e as potenciais aplicações do LaAlO_3 dopado, este trabalho teve como objetivo a investigação sistemática da condutividade elétrica de LaAlO_3 dopado individualmente com estrôncio (Sr), cálcio (Ca) e bário (Ba) e co-dopado com manganês (Mn) e praseodímio (Pr). A análise dos resultados foi feita buscando relacionar a componente da condutividade iônica com a estrutura cristalina e com a microestrutura. Os resultados obtidos mostram que a condutividade elétrica do LaAlO_3 dopado contém contribuição iônica e eletrônica e que a contribuição iônica pode ser majorada com a combinação apropriada de dopantes. Foi observado também que as microestruturas são bifásicas sendo que a fase majoritária depende do dopante e que uma das fases contribui de forma mais efetiva para a condutividade.

2. FUNDAMENTOS

2.1. Condutividade Elétrica em Cerâmica

As propriedades elétricas de materiais cerâmicos são importantes para um grande número de aplicações: materiais semicondutores são usados como elementos de aquecimento; dispositivos semicondutores tais como retificadores, transistores, termistores, etc. Uma aplicação importante das cerâmicas é como isoladores elétricos; porcelanas e vidros são usados como isolantes de baixa e alta-voltagem. Isto porque os valores de condutividade elétrica possui um amplo intervalo que se estende por mais de 25 ordens de grandeza [9]. Este intervalo pode ser dividido em categorias de acordo com o principal mecanismo de condução elétrica envolvido, que pode ser eletrônica ou iônica.

Em um cristal, as condutividades eletrônica e iônica geralmente são quantidades tensoriais que relacionam a densidade de corrente j (Ampere/metro², A/m²) ao campo elétrico aplicado E (Volt/metro, V/m) de acordo com a Lei de Ohm. Em um meio isotrópico tais como um cristal cúbico ou uma cerâmica policristalina, a condutividade σ (Siemens/metro, S/m) é um escalar e a Lei de Ohm é dada pela equação 2.1 [10]:

$$j_o = \sigma_o E \quad \text{ou} \quad j_o = nq v_d \quad (2.1)$$

onde n é o número de portadores de carga por unidade de volume, q é a carga elétrica do portador e v_d é a velocidade de deslocamento efetivo.

O inverso da condutividade é a resistividade ρ (ohm.metro, $\Omega.m$), que é uma característica de cada material, pode ser definida como:

$$\rho = \frac{E}{j_o} \quad (2.2)$$

Experimentalmente, o campo elétrico é aplicado entre os terminais da amostra devidamente conectados aos eletrodos metálicos estabelecendo uma diferença de voltagem ΔV entre os eletrodos. Se a área da secção reta "A" da amostra é constante, a medida da corrente estabelecida no circuito permite o cálculo da condutividade utilizando a equação 2.3 [9]:

$$\sigma = \frac{I L}{A(\Delta V)} \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{A} \quad (2.3)$$

onde L é a distância entre os dois eletrodos, I a corrente elétrica estabelecida e R a resistência elétrica apresentada que é a dificuldade oferecida pelo material ao fluxo da corrente elétrica.

Importante observar que a condutividade e corrente são parâmetros macroscópicos. Porém, em nível microscópico, qualquer partícula que possua carga elétrica contribui para a corrente e, por conseqüência, para a condutividade elétrica. Desde que a partícula carregada eletricamente, por ação do campo elétrico, adquire uma velocidade " v ", a contribuição microscópica para a condutividade pode ser descrita em termos da mobilidade " μ " que mede a relação entre a componente da velocidade na direção do campo e a magnitude do campo.

$$\mu = \frac{v_d}{E} \quad (2.4)$$

onde v_d é a velocidade de deslocamento efetivo.

Portanto, a condutividade σ gerada por " n " partículas com carga " q " e mobilidade " μ " é:

$$\sigma = n q \mu \quad (2.5)$$

sendo " n " medido em cm^{-3} e " q " em Coulombs.

É importante ter claro que experimentalmente medimos a condutividade macroscópica enquanto que teoricamente calculamos as grandezas "mobilidade" e "densidade de corrente". Também é importante notar que a condutividade elétrica não é um processo em equilíbrio pois um campo elétrico deve ser aplicado para se obter uma corrente. O campo externo é uma força que destrói o equilíbrio termodinâmico. Ele causa um fluxo de carga, isto é, uma corrente, que pode ser medida se um estado estacionário ou transiente é atingido. Se o campo é nulo a amostra está em equilíbrio e não há fluxo de corrente.

2.1.1. Portadores de Cargas em Óxidos Cerâmicos

Na maioria dos óxidos cerâmicos a ligação química predominante é iônica, com certo caráter covalente estabelecido pela diferença de eletronegatividade dos íons formadores. Os portadores de carga elétrica, isto é, as entidades microscópicas que irão adquirir mobilidade quando um campo elétrico for aplicado, são os defeitos pontuais presentes na estrutura cristalina. Os defeitos pontuais básicos são: vacâncias, átomos intersticiais, átomos substitucionais, impurezas, e os defeitos eletrônicos, que são os elétrons livres e buracos eletrônicos.

Os quatro defeitos citados acima (vacância, intersticial, átomos trocados e impurezas) são descritos em termos de átomos. A vacância ou lacuna é a falta de um átomo na posição regular da rede cristalina; átomos intersticiais são átomos que podem ocupar um sítio intersticial, ou seja, um sítio da rede cristalina antes não ocupado; átomos substitucionais são defeitos provocados pela existência de átomos estranhos que ocupam um sítio que antes era ocupado por um átomo regular da rede. Os defeitos atômicos, uma vez formados, se ionizam absorvendo ou liberando carga elétrica. Portanto, primeiro ocorre a formação do defeito atômico e em seguida sua ionização. Porém, a neutralidade elétrica de longo alcance deve ser mantida no cristal. Isto é, se defeitos de uma determinada carga são criados, defeitos de carga oposta também devem surgir [11].

Os defeitos pontuais nas cerâmicas podem ser formados por excitação térmica em altas temperaturas, por adição de impurezas através do processo de dopagem, ou por processos de oxidação e redução que causam a variação na estequiometria dos íons cátion/ânion.

Nos materiais cerâmicos iônicos também se encontram os defeitos eletrônicos que são excitações dos estados eletrônicos de menor energia do cristal e são formados quando elétrons de valência (responsáveis pelas ligações) são promovidos para um nível de energia mais elevado, criando um elétron na banda de condução e/ou um buraco na banda de valência do cristal.

Além desses seis tipos básicos de defeitos podem existir as combinações entre eles formando outros defeitos tais como Schottky (um par de vacância, sendo uma catiônica e a outra aniônica), Frenkel (um íon deixa sua posição normal na rede e ocupa uma posição intersticial: o par vacância-ion intersticial é um defeito Frenkel) ou mesmo um aglomerado de defeitos (clusters) [11].

A desordem atômica observada em cristais é classificada como:

- Intrínseca: Os defeitos que caracterizam a desordem intrínseca são Schottky, Frenkel e intersticial.
- Extrínseca: A estrutura de defeitos é estabelecida pela presença de íons diferentes dos constituintes do cristal. Se esses íons estão presentes de forma involuntária, são chamados de impurezas. Caso sejam introduzidos intencionalmente são chamados dopantes. Em ambos os casos, é dito que o íon forma uma solução sólida e pode estar presente em concentração menor ou igual ao limite de solubilidade. Quando o íon estranho ao cristal substitui um íon normal da rede forma-se uma solução sólida substitucional; caso este íon ocupe posições intersticiais a solução é chamada solução sólida intersticial. Em óxidos, os principais fatores que determinam a formação da solução sólida são o tamanho do íon soluto e sua valência, sendo este último o fator responsável pela introdução de defeitos pontuais garantindo assim a neutralidade elétrica do cristal. Portanto, a condutividade elétrica pode possuir três componentes principais: iônica (σ_i), eletrônica (σ_e) e buracos eletrônicos (σ_b), de forma que:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_b = \sum_j (n_j z_j q \mu_j) - n_e q \mu_e + n_b q \mu_b \quad (2.6)$$

onde q é a carga do elétron e z_j pode ser positivo ou negativo dependendo do tipo de íon.

2.1.1.1. Condutividade Iônica

A condutividade iônica (σ_i) é resultante do movimento de íons e depende da concentração e da mobilidade desses portadores. A mobilidade de cada portador está relacionada com o coeficiente de difusão iônica (D). Então:

$$\sigma_i = n z q \mu = \frac{D z^2 q^2 n}{f k T} \quad (2.7)$$

e

$$D = D_o \exp(-\Delta G_m / k T) \quad (2.8)$$

onde " f " é um fator de correlação (=1 para difusão intersticial e <1 para difusão por vacâncias), D_o é uma constante, ΔG é a energia livre de Gibbs, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Portanto, a expressão geral para a condutividade iônica é

$$\sigma_i = \frac{\sigma_o}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k T}\right) \quad (2.9)$$

onde

$$\sigma_o = \frac{z^2 q^2 n D_o \exp(\Delta S_m / k)}{f k} \quad (2.10)$$

e E_a é a energia de ativação para o movimento iônico.

A mobilidade iônica é um processo ativado e aumenta fortemente com a temperatura. Contudo, raramente excede 10^{-3} cm²/ V-seg sendo portanto

extremamente pequena quando comparada com a mobilidade eletrônica que é da ordem de $10\text{-}10^6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$.

2.1.1.2. Condutividade Eletrônica

Quando elétrons e buracos eletrônicos estão presentes, mesmo em pequenas concentrações, sua elevada mobilidade, várias ordens de grandeza maiores do que a mobilidade iônica, fornecem uma apreciável contribuição para a condutividade elétrica. Isto se deve ao fato de que a mobilidade dos elétrons e buracos, devido à sua pequena massa comparada com a massa do núcleo dos átomos, respondem muito mais rápido às perturbações da rede [10]. Comparando a velocidade que os elétrons e íons adquirem devido a vibração térmica temos que, na temperatura ambiente, a velocidade dos elétrons é de 10^7 cm/seg enquanto que a do íon é de 10^4 cm/seg . Devido à essa diferença é possível separar experimentalmente a condutividade eletrônica da iônica em qualquer sólido.

2.2. Estrutura Cristalina

2.2.1. Perovskita

O LaAlO_3 possui estrutura cristalina tipo perovskita. Esta estrutura é cubica simples onde o íon do sítio A ocupa os vértices do cubo, o íon do sítio B ocupa o centro e íon oxigênio está localizado nas faces, fornecendo a composição ABO_3 com uma unidade de fórmula por célula unitária [12]. A estrutura é mostrada na Figura 2.1. O cátion B está coordenado octaedralmente a seis oxigênios, e este octaedro (BO_6) é compartilhado pelos vértices. O cátion A ocupa o espaço entre oito octaedros e tem doze oxigênios como vizinhos mais próximos. Há muitas distorções possíveis da estrutura tipo perovskita dependendo dos tamanhos relativos dos cátions A e B [13, 14]. Uma ampla faixa de elementos pode ocupar os sítios A e B na estrutura;

conseqüentemente, existe um grande número de modificações que podem ser feitas para influenciar a condutividade iônica em cerâmicas do tipo perovskita.

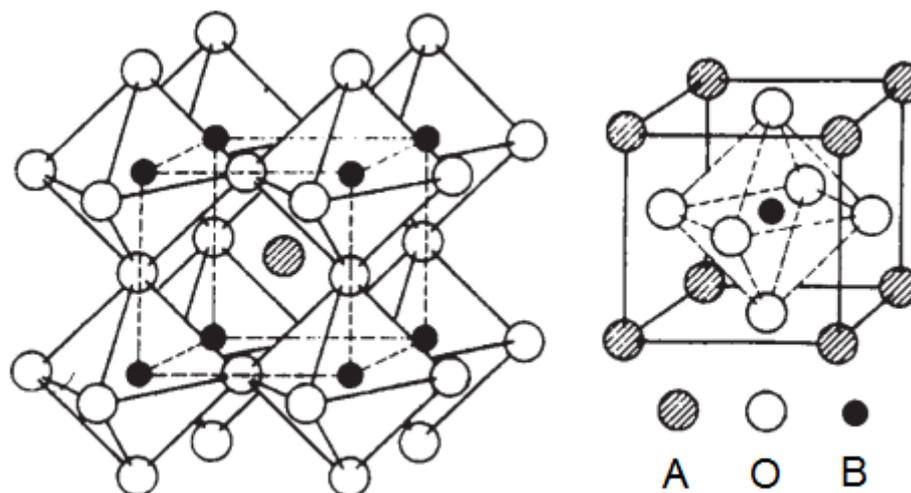


Figura 2.1: Estrutura Cristalina da perovskita cúbica (*Bolas rachuradas*: cátions do sítio A; *Bolas pretas pequenas*: cátions do sítio B; *Bolas brancas*: íons de O^{2-}) [15].

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 [16].

Para caracterizar a condutividade iônica de óxidos do tipo perovskita, usamos os parâmetros relacionados estruturalmente, tais como fator de tolerância, o volume livre, a deficiência de oxigênio e o raio crítico.

2.2.2. Fator de Tolerância de Goldschmidt

O fator de tolerância de Goldschmidt (t) descreve a relação entre a simetria e o raio iônico nas perovskitas e é obtido a partir dos raios iônicos como segue [17]:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.11)$$

onde r_A e r_B são os raios iônicos médios para os cátions dos sítios A e B levando em conta o número de coordenação, respectivamente, e r_O é o raio do íon oxigênio.

A partir de uma análise geométrica, a estrutura cúbica ideal deve possuir um fator de tolerância 1 e uma diminuição em t corresponde a um aumento no grau de distorção. No entanto, para uma perovskita cúbica, o fator de tolerância normalmente cai numa faixa entre 0.95 e 1.0. Nominalmente, a estrutura perovskita só é estável para $1.0 < t < 0.75$. Para conseguir a estabilidade, o sítio A da rede perovskita deve ser estável em coordenação 12 [18]. Isto coloca um limite sobre o tamanho do cátion do sítio A de $r > 0,90 \text{ \AA}$.

Distorção da rede a partir da geometria cúbica está associada com um alto grau de anisotropia em sítios de oxigênio e o aumento na distorção da rede cristalina diminui a condutividade iônica.

2.2.3. Volume Livre de Rede

O volume livre (V_f) é definido como o “espaço vazio” da célula unitária e é calculado subtraindo o volume da célula unitária total (V_c) do volume dos cátions e íons oxigênio formadores da célula unitária (V_i) [19]:

$$V_f = V_c - V_i \quad (2.12)$$

$$V_c = a^3 \quad (2.13)$$

$$V_i = \frac{4}{3}\pi R_A^3 + \frac{4}{3}\pi R_B^3 + 3 \cdot \frac{4}{3}\pi R_O^3 \quad (2.14)$$

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, respectivamente.

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. A composição deste grupo é descrita por $A^{3+}B^{3+}O_3$ e é modificada para $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ quando ocorre a presença de dopantes na posições A e B.

Uma vez que o volume livre e o fator de tolerância são ambos uma função do raio iônico, o efeito do tamanho dos cátions do sítio A e do sítio B na relação entre o volume livre e o fator de tolerância é importante. Um fator de tolerância maior que a unidade implica que o cátion A é muito grande para a composição adotar a estrutura perovskita ideal, porém, com esta condição o volume livre diminui ligeiramente. Se um cátion maior é introduzido no sítio B, o volume livre irá aumentar e o fator de tolerância irá diminuir. É desejável ter um volume livre grande para se obter maior mobilidade iônica e uma pequena distorção da simetria cúbica para que sítios de oxigênio sejam equivalentes; caso contrário, pode se tornar difícil para os íons de oxigênio se moverem devido a uma tensão local da rede [20].

Para satisfazer a condição de um volume livre grande e uma pequena distorção da simetria cúbica é necessário um cátion A maior para que o cátion B seja grande. O cátion trivalente maior entre os elementos disponíveis é La^{3+} e o cátion do sítio B mais satisfatório para perovskitas das séries de La é Ga^{3+} , pois $LaGaO_3$ tem o fator de tolerância próximo a 0.96, onde a condutividade iônica se torna máxima. Ou seja, a ótima composição tem um volume livre de rede grande e é cúbica ou perto de estrutura cúbica [21].

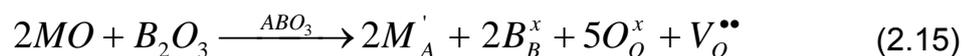
2.2.4. Deficiência de Oxigênio (Vacâncias)

A condutividade iônica (equação 2.7) depende da concentração de portadores de carga e de sua mobilidade. Portanto, para que haja uma elevada

condutividade iônica, deve se possuir uma elevada concentração de íons móveis e a mobilidade desses íons deve ser facilitada. Uma vez que um íon da rede cristalina só pode se mover se houver sítios vagos, torna-se necessário obter uma alta concentração de vacâncias nas posições normais da rede disponíveis para o íon em questão [22]. Para satisfazer esta exigência, apenas uma certa concentração e tipo de vacâncias são desejáveis. Tendo em vista que a condutividade é uma função aproximadamente linear da concentração de vacâncias (equação 2.7), a pequena porcentagem de vacâncias formadas devido ao equilíbrio térmico é quase que insuficiente. Torna-se então necessária a criação destas a partir de dopagem.

As vacâncias, ou deficiência de oxigênio δ , em perovskita dopada é expressa por $ABO_{3-\delta}$ e pode ser calculada usando a condição de eletroneutralidade.

Vamos supor a formação de defeito em $A^{3+}B^{3+}O_3$, quando o cátion do sítio A^{3+} é substituído por um cátion de valência mais baixa M^{2+} . Vamos supor M'_A , $V_o^{\bullet\bullet}$, e' e h^\bullet como os possíveis defeitos de $(A_{1-x}M_x)BO_{3-\delta}$, utilizando a notação Kröger-Vink [23]. A reação de formação de defeito é dada por:



A eletroneutralidade é mantida pela equação:

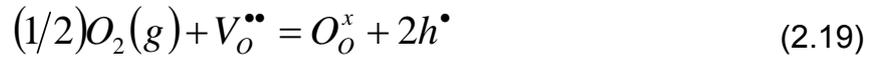
$$[M'_A] + [e'] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [h^\bullet] \quad (2.16)$$

O equilíbrio entre os defeitos eletrônicos é dado por:

$$e' + h^\bullet = 0 \quad (2.17)$$

$$K_i = [e'] [h^\bullet] \quad (2.18)$$

onde K_i é a constante de equilíbrio da equação 2.17. O equilíbrio entre a fase gasosa e $(A_{1-x}M_x)BO_{3-\delta}$ pode ser expresso por:



$$K_{ox} = [O_o^x][h^\bullet]^2[V_o^{\bullet\bullet}]^{-1}P_{O_2}^{-1/2} \quad (2.20)$$

onde K_{ox} é a constante de equilíbrio da equação 2.19.

A mudança em δ com P_{O_2} é muito pequena quando comparada com $[M'_A]$. Portanto, considera-se que as concentrações de defeitos eletrônicos na equação 2.16 é muito menor do que as concentrações de defeitos iônicos, e a condição de eletroneutralidade da equação 2.16 pode ser simplificada como aproximadamente:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = (1/2)[M'_A] \quad (2.21)$$

Para $(A_{1-x}M_x)BO_{3-\delta}$, temos:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \delta \quad (2.22)$$

$$[M'_A] = x \quad (2.23)$$

Então a equação 2.21 torna-se:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \delta = x/2 \quad (2.24)$$

Ou seja, a não-estequiometria de oxigênio é essencialmente controlada pela concentração de dopante e não por P_{O_2} . Usando a equação 2.24, $[O_o^x]$ está relacionado com x pela equação:

$$[O_o^x] = 3 - [V_o^{\bullet\bullet}] = 3 - x/2 \quad (2.25)$$

A formula da solução sólida pode ser expressa por $(A_{1-x}M_x)BO_{3-x/2}$.

2.2.5. Raio Crítico

Em compostos de perovskita, a migração de ânions é feita através do mecanismo de vacância. Um parâmetro, r_{crit} pode ser calculado, que é o raio crítico entre dois cátions do sítio A e um cátion do sítio B (Figura 2.2) 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 [24]:

$$r_{crit} = \frac{a_o[(3/4)a_o - \sqrt{2}r_B] - [(r_A - r_B)(r_A + r_B)]}{[2(r_A - r_B) + \sqrt{2}a_o]} \quad (2.26)$$

onde a_o é o parâmetro de rede, r_A é o raio do cátion A e r_B é o raio do cátion B.

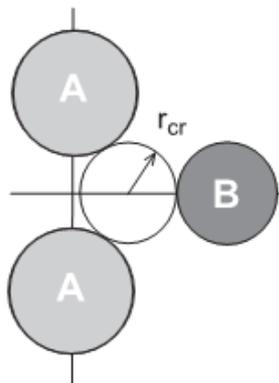


Figura 2.2: Diagrama esquemático mostrando o plano (110) de uma estrutura tipo perovskita cúbica, indicando como o raio crítico é determinado a partir do espaço disponível para a migração do íon de oxigênio [20].

As tendências observadas são: (a) um aumento no tamanho do cátion do sítio B aumenta r_{crit} , e (b) uma diminuição no tamanho do cátion do sítio A aumenta r_{crit} .

Para estruturas do tipo perovskita, raios críticos foram calculados como sendo $<1.05 \text{ \AA}$, ou seja, significativamente menor do que $1,40 \text{ \AA}$, o raio de um íon oxigênio em uma coordenação 6, tal como é indicado por Shannon [25]. Mesmo assim, em sua posição de meio-caminho, o íon oxigênio temporariamente adota uma coordenação 3, reduzindo assim o seu raio para $1,36 \text{ \AA}$, indicando também que a vibração térmica dos cátions desempenham um papel para permitir que o íon oxigênio migre através do raio crítico.

2.3. Medidas Elétricas

2.3.1. Espectroscopia de Impedância

A condutividade elétrica de cerâmicas policristalinas é fortemente influenciada por suas microestruturas, especificamente pelos grãos, contorno de grãos, poros e pela presença de fases secundárias. Por isso, para se caracterizar eletricamente um material cerâmico, é fundamental a utilização de uma ferramenta capaz de analisar a contribuição de cada região da microestrutura à condutividade elétrica total.

Dessa forma, em sistemas policristalinos, a condutividade total é resultado das contribuições do grão, do contorno de grão e de reações de eletrodo na interface eletrodo-cerâmica. Assim, a condutividade elétrica depende de vários fatores, tais como: homogeneidade da microestrutura, composição química, distribuição e volume de poros e distribuição heterogênea de cargas (polarização). A taxa com que cada região se polariza é característica de cada tipo de interface. As medidas em corrente contínua avaliam apenas a condutividade de longo alcance do material, fornecendo apenas a condutividade total do material. No entanto, como o movimento dos portadores de carga através dos grãos, contornos de grão, eletrodos, apresentam diferentes tempos de resposta em relação a uma determinada excitação

elétrica, se torna necessário avaliar distintamente a impedância associada a cada processo separadamente em função da frequência do sinal aplicado. De modo geral, este tempo é mais longo para os processos na interface eletrodo-cerâmica do que aqueles que ocorrem na região do contorno de grão. Já no interior dos grãos esta resposta se dá num tempo mais curto (altas frequências) do que os dois últimos processos. Portanto, as interfaces podem ser caracterizadas pelos tempos de relaxação associados à dupla camada elétrica formada e a sua inerente reatância capacitiva [26].

A espectroscopia de impedância (IS) é uma ferramenta poderosa de caracterização de propriedades elétricas de materiais por tornar possível o estudo de interfaces. Sua importância está no fato de que, por ser uma técnica sensível a variações microestruturais da amostra, permite uma correlação entre a propriedade elétrica e a microestrutura dos materiais analisados. A medida é realizada em amostras com formato cilíndrico ou de paralelepípedo contendo eletrodos metálicos em suas faces opostas. Um sinal alternado conhecido (tensão ou corrente) é aplicado e a amostra fornece uma resposta na forma de corrente ou tensão.

2.3.1.1. Impedância

O conceito de impedância é mais abrangente que a resistência elétrica, pois fornece valores de tensão e corrente além da defasagem de fase entre a tensão alternada aplicada a um circuito e a corrente alternada fornecida como resposta pelo mesmo. Assim, aplicando-se a um sistema uma tensão senoidal $V(t)$ (eq. 2.27), de frequência angular ω (eq. 2.28), a corrente $I(t)$ (eq. 2.29) fornecida como resposta também será senoidal, como a excitação, com a mesma frequência angular mas com amplitude e fase diferentes, dependendo do elemento de circuito apresentado [26].

$$V(t) = V_{\text{máx}} \text{sen}(\omega t) \quad (2.27)$$

$$f = \omega / 2\pi \quad 2.28)$$

$$I(t) = I_{\text{máx}} \text{sen}(\omega.t + \theta) \quad (2.29)$$

onde θ é a diferença de fase entre a tensão e a corrente; ela é zero para um comportamento puramente resistivo. A definição convencional de impedância é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.30)$$

e sua magnitude ou módulo é dada por:

$$|Z(\omega)| = \frac{V_{\text{MAX}}}{I_{\text{MAX}}}(\omega) \quad (2.31)$$

e o ângulo de fase é $\theta(\omega)$.

A impedância pode ser expressa como uma grandeza complexa, sendo representada na forma de vetores ou pode ser expressa em coordenadas retangulares ou polares através das equações abaixo:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2.32)$$

Sendo:

$$Z' = Z_o \cos \theta \quad (2.33)$$

$$Z'' = Z_o \text{sen} \theta \quad (2.34)$$

onde Z' é a parte real da impedância ($\text{Re}(Z)$), representando a parte resistiva (R) e Z'' é a parte imaginária da impedância ($\text{Im}(Z)$), representando a reatância (X), podendo esta ser capacitiva ou indutiva.

Portanto a impedância $Z = Z' + jZ''$ é um vetor soma e pode ser graficado em um plano de coordenadas polar ou retangular e as duas coordenadas retangulares, real e imaginária são:

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \theta \quad (2.35)$$

e

$$\operatorname{Im}(Z) = Z'' = |Z| \operatorname{sen} \theta \quad (2.36)$$

com ângulo de fase:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.37)$$

e módulo:

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (2.38)$$

Após estas observações, podemos verificar que a impedância se assemelha com a equação da Lei de Ohm, sendo inclusive também medida em ohms (Ω). Tanto resistência como impedância expressam uma oposição ao fluxo de cargas (corrente elétrica). No entanto, a impedância leva em consideração também a oposição imposta à corrente elétrica devido à presença de elementos capacitivos e indutivos. Sendo assim, a impedância é o vetor soma das componentes real e imaginária de oposição ao fluxo de cargas em corrente alternada. A Figura 2.4 mostra uma representação do vetor impedância em coordenadas polares e retangulares.

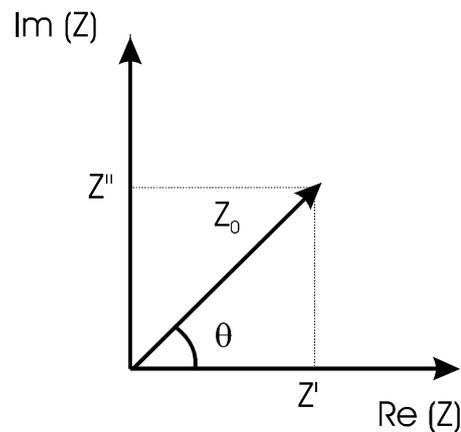


Figura 2.3: Representação da impedância no plano complexo.

Uma das vantagens da espectroscopia de impedância em relação as outras técnicas está no tratamento dos dados através da associação do sistema físico estudado a um circuito elétrico equivalente composto por componentes elétricos. Este procedimento empírico pode ser seguido por ajuste de curva, a partir do qual obtêm-se os valores dos elementos do circuito.

2.3.1.2. Análise do Espectro de Impedância

Uma das formas de analisar os resultados obtidos no ensaio de espectroscopia de impedância é a utilização de circuitos elétricos equivalentes. Em outras palavras, procura-se associar o sistema em estudo a uma série de resistores, capacitores e indutores ideais, montados em série e/ou paralelo de forma que o circuito represente o sistema físico investigado [27]. Em tais circuitos, a resistência representa a dificuldade de fluxo de corrente por um caminho condutivo, seja no interior dos grãos, no contorno ou mesmo na interface do material com o eletrodo. A capacitância e a indutância são associadas às regiões de polarização espacial de carga. A adoção de componentes ideais representando sistemas físicos é justificada pelo grande intervalo de frequências utilizado em ensaios de espectroscopia de impedância tornando possível tratar circuitos reais como ideais. Nos espectros de impedância, é possível observar semi-círculos que estão associados a um efeito de polarização característico de cada região do material (grão, contorno de grão e eletrodo) e podem ser representados por um circuito elétrico tipo RC em paralelo. Assim, o espectro de impedância de um material monocristalino pode ser representado por dois circuitos elétricos paralelos montados em série, sendo um associado ao comportamento do interior do cristal e o outro associado à resposta do eletrodo. Para um material policristalino existem no mínimo três circuitos RC paralelos montados em série, sendo um associado ao interior do grão, um segundo semi-círculo associado ao contorno de grão e um terceiro à interface eletrólito-eletrodo [26].

A análise de dados experimentais que resultam em semi-círculos no plano complexo, como o da Figura 2.5a, permite que sejam determinados parâmetros

como R e C que levam a estimativa de quantidades físicas importantes no estudo de propriedades elétricas e dielétricas dos materiais, como condutividade, tempo de relaxação, capacitância interfacial, permissividade dielétrica e taxas de reação. A Figura 2.5b mostra um circuito muito utilizado em IS como circuito equivalente em que o interior do grão (R_b e C_b) e o seu contorno (R_{gb} e C_{gb}) são representados por simples circuitos RC em paralelo ligados em série.

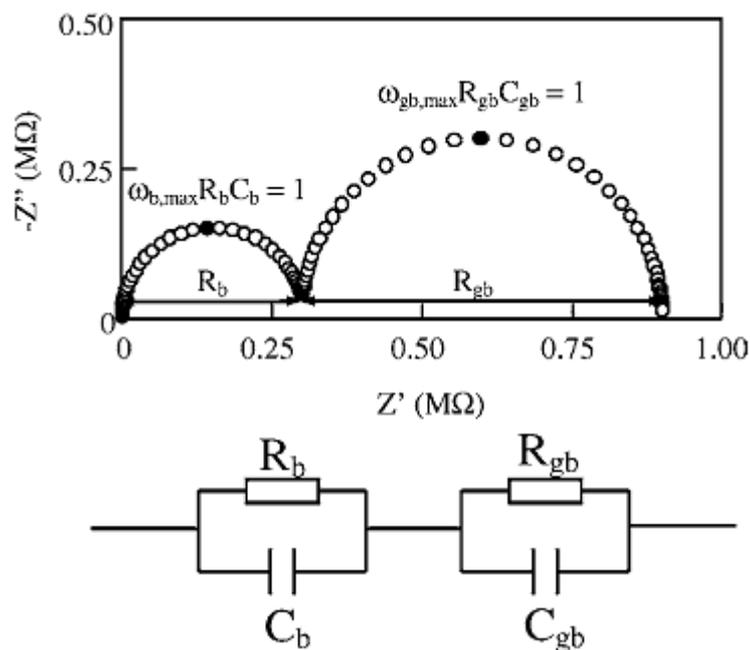


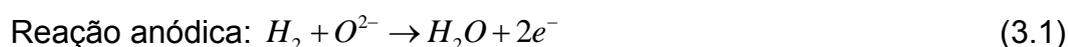
Figura 2.4: Esquema de um espectro de impedância idealizado e o circuito equivalente associado (R_G = resistência do interior do grão, R_{CG} = resistência do contorno de grão, C_G = capacitância do interior do grão, C_{CG} = capacitância do contorno de grão) [27].

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

Tecnologias baseadas no uso de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) fornecem vantagens importantes, pois têm potencial excepcional para uso como sistema de geração de energia elétrica por causa da alta eficiência de conversão de energia que pode alcançar até 65% [28]. Apresentam também outras vantagens, tais como a simplicidade de geometria do sistema e a possibilidade de se utilizar vários tipos de combustíveis em função da elevada temperatura de operação incluindo as perspectivas para operar diretamente com gás natural. Além disso, o calor de exaustão de vários processos pode ser usado como uma fonte de calor para mover uma máquina térmica tradicional. Isto, juntamente com a possibilidade de se utilizar a energia de outros processos em um ciclo fechado para geração de energia elétrica, conduz a um aumento adicional na eficiência global deste tipo de pilha a combustível [29-32]. Estas vantagens fazem com que a PaCOS ocupem uma posição de destaque nas pesquisas de novos sistemas de conversão de energia.

As pilhas a combustíveis são dispositivos cuja função é produzir eletricidade e calor mediante a combinação eletroquímica de um combustível com um agente oxidante. Estas são constituídas por dois eletrodos, um anodo e um catodo, separados por um eletrólito. Possuem uma operação contínua graças à alimentação constante de um combustível. A conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos separados por um eletrólito apropriado. Ocorre então a oxidação do combustível no anodo e a redução do oxidante no catodo. Sendo assim, haverá um fluxo de corrente elétrica no sentido do anodo para o catodo. As reações que ocorrem no anodo irão depender do combustível utilizado e para o caso do combustível ser hidrogênio, temos:



Uma representação esquemática de uma pilha a combustível com os reagentes, produtos e as direções dos fluxos de condução de íons através da pilha é mostrada na Figura 3.1.

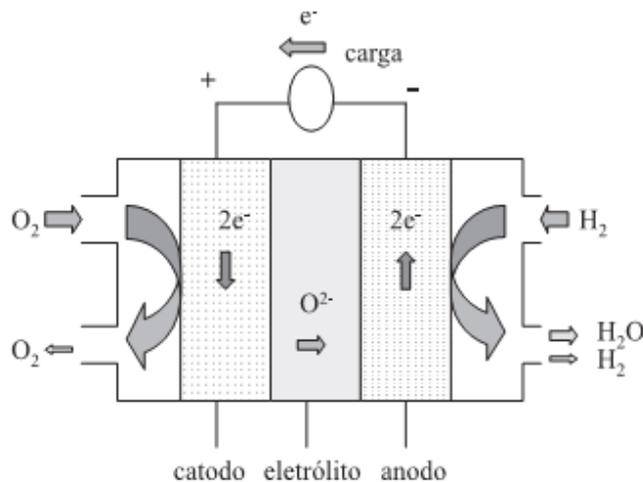


Figura 3.1: Desenho esquemático indicando o funcionamento da PaCOS [1].

Porém, a aplicação prática de PaCOS ainda é limitada por razões econômicas, particularmente como resultado dos altos custos de materiais dos componentes. Isto se deve ao fato da alta temperatura de operação da pilha a combustível. Esta alta temperatura de operação possui algumas vantagens, como por exemplo, a possibilidade de se trabalhar diretamente com hidrocarbonetos, dispensando o uso de um reformador de combustível externo; maior eficiência global, devido à produção de calor como um subproduto da geração de energia elétrica, tornando possível seu aproveitamento para movimentação de turbinas, a chamada geração combinada de potência e calor. Porém, esta alta temperatura de operação também implica em algumas desvantagens tais como: longo tempo para aquecimento e resfriamento, pois o uso de materiais frágeis e sujeitos a fratura frágil e as diferenças nos coeficientes de expansão entre os materiais empregados requer uma lenta variação entre a temperatura ambiente e a de operação [33, 34]. Deste modo, a viabilidade econômica e prática da PaCOS estão diretamente vinculadas à redução da temperatura de operação.

3.1.1. Componentes de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido

Cada um dos componentes da pilha (anodo, catodo e eletrólito) tem requisitos em termos de propriedades e tem mais de uma função. São requisitos comuns a todos eles: estabilidade química e física na atmosfera de operação (oxidante ou redutora), compatibilidade química e coeficiente de expansão semelhante ao dos demais componentes, condutividade elétrica apropriada, além de resistência mecânica, baixo custo e facilidade de fabricação [35].

O anodo é a região da pilha onde ocorre a oxidação do combustível. Assim, um bom material para anodo deve possuir atividade catalítica e também ser um bom condutor elétrico para conduzir os elétrons para o circuito externo. Esse papel é bem desempenhado por metais, desde que os mesmos não sejam oxidados na temperatura de operação da pilha. Isto restringe as opções de escolha de materiais, geralmente o níquel e o cobalto são utilizados. Devido ao menor custo, níquel é escolha geral.

O anodo deve apresentar uma estrutura porosa que deve se manter inalterada durante toda a operação da pilha, por isso é necessário impedir a sinterização do níquel, o que é feito pela formação de um composto cermeto entre o metal e uma cerâmica, que será a fornecedora de O^{2-} para a reação anódica. Ainda, a escolha da cerâmica deve levar em conta a diferença de sinterabilidade, que causa grande dificuldade de fabricação, e de coeficiente de expansão entre ela e o metal, que causa grandes problemas operacionais devido aos ciclos de aquecimento e resfriamento da pilha. Este último aspecto também é importante devido à problemas de descolamento entre anodo e eletrólito.

Assim como para o anodo, os principais requisitos para o catodo são a estabilidade em ambiente oxidante, elevada condutividade eletrônica e estrutura porosa que deve ser mantida em elevadas temperaturas. Esta combinação restringe as escolhas a metais nobres, descartados por falta de viabilidade econômica, ou óxidos com condutividade eletrônica suficientemente

alta e com isso exige-se do catodo coeficiente de expansão térmica compatível com o do eletrólito e ausência de reação com o mesmo.

Em PaCOs o eletrólito sólido é um condutor de íons oxigênio e estes devem satisfazer numerosas exigências, incluindo: elevada condutividade iônica, condutividade eletrônica desprezível e estabilidade termodinâmica sobre uma ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigênio. Além disso, eles devem possuir expansão térmica compatível com as dos eletrodos, volatilização desprezível dos componentes, propriedades mecânicas adequadas e interação desprezível com materiais de eletrodo sob condições de operação [36, 37].

O material até hoje mais usado por ser o que mais se aproxima de cumprir estes requisitos é a zircônia estabilizada com ítria. Contudo, este eletrólito apresenta condutividade adequada para que a pilha forneça bom rendimento em temperatura muito elevada, 1000 °C. Esta alta temperatura de operação da pilha restringe a utilização de materiais para seus componentes tornando o custo de fabricação da pilha excessivamente elevado, e a aplicação prática das PaCOS é limitada por inúmeros problemas. Dessa forma, as pesquisas no mundo são intensas na busca de eletrólitos que apresentam condutividade iônica elevada em temperaturas inferiores a 1000 °C com o objetivo de reduzir a temperatura de operação de PaCOS.

3.1.2. Materiais para Eletrólitos de PaCOS para operação em baixas temperaturas

Um dos possíveis caminhos para a redução de temperatura das PaCOS é a redução da espessura do eletrólito de forma que se possa reduzir as perdas ôhmicas e resultando assim numa maior densidade de potência [38]. Entretanto, esta alternativa encontra algumas limitações referentes às propriedades mecânicas, ao fato de as perdas ôhmicas não diminuírem proporcionalmente à redução da espessura do eletrólito [39] e ao fato de existir um limite da espessura (~10 µm) abaixo do qual observa-se uma redução do desempenho da pilha [40].

Outro caminho possível é o desenvolvimento de materiais que possuam maior condutividade iônica e que ainda possam atender aos demais requisitos para um eletrólito. Dessa forma, vários autores se intensificaram na busca por novos tipos de materiais com elevada condutividade iônica e perceberam que um estudo sobre a estrutura dos materiais seria um dos possíveis caminhos [41].

Neste contexto, eletrólitos baseados em óxidos do tipo perovskita (ABO_3) receberam muita atenção nos últimos anos como uma alternativa aos eletrólitos baseados em zircônia para PaCOS [42-44], pois esta estrutura cristalina única é muito tolerante à vários tamanhos de cátions em ambas as sub-redes catiônicas A e B. Assim, cátions aliovalentes podem ser dissolvidos em ambos os sítios das sub-redes. Conseqüentemente, vacâncias de oxigênio são geradas para compensar a carga dos íons substituídos. Em outras palavras, óxidos do tipo perovskita oferecem numerosas vantagens, especialmente pela estabilidade da estrutura, a variedade de elementos que podem ser acomodados na rede cristalina e a facilidade com que vacâncias de oxigênio podem ser produzidas através da substituição parcial dos cátions dos sítios A e/ou B com cátions de valência mais baixa [45-48].

Vários óxidos com estruturas perovskitas têm sido estudados. Entre eles, óxidos baseados em $LaGaO_3$ [49, 50] foram investigados extensivamente para uso como materiais de eletrólito para PaCOS de temperatura intermediária (<800 °C). A vantagem do uso de eletrólitos baseados em galato de lantânio é a sua elevada condutividade iônica (0,12 S/cm a 800 °C), significativamente superior comparada a ZrO_2 estabilizada com 8% mol ítria, onde a condutividade é 0.034 S/cm a 800 °C [51]. Apesar de sua alta condutividade iônica, materiais baseados em $LaGaO_3$ apresentam limitações de uso a altas temperaturas devido à sua baixa estabilidade química e mecânica. O elevado custo de Ga também é um problema adicional. Embora outros sistemas óxidos com a estrutura tipo perovskita tenham sido procurados, poucos materiais podem suportar concomitantemente alta temperatura e baixa pressão parcial de oxigênio (por exemplo, $T > 800$ °C e $P_{O_2} < 10^{-10}$ atm), situação à qual é submetida a região do eletrólito próximo do anodo da PaCOS. $LaAlO_3$ dopado

é um material promissor para superar estes problemas devido à sua estabilidade nestas condições. Sistemas baseados em LaAlO_3 podem se tornar possivelmente bons condutores iônicos através da adição de dopantes adequados [52]. Entretanto, ainda faltam informações básicas sobre os aluminatos de lantânio dopados, tais como a influência da microestrutura na condutividade elétrica e na contribuição relativa da condutividade iônica e eletrônica com a variação de temperatura e pressão parcial de oxigênio. LaAlO_3 dopado pode ser um condutor misto [53-55] ou predominantemente um condutor eletrônico, dependendo da combinação de dopantes. Neste caso ele pode ser utilizado como material de ânodo em PaCOS [56, 57].

3.1.3. Materiais de anodo para PaCOS

Conforme dito anteriormente, o anodo é um cermeto, isto é, um compósito formado por um metal, geralmente o níquel (Ni), e uma cerâmica. Uma vez que zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é o material mais comumente usado como eletrólito, é também o principal componente cerâmico do cermeto, pois isso minimiza problemas de compatibilidade entre as expansões térmicas do anodo e do eletrólito. Além disso, o cermeto Ni-YSZ é quimicamente estável em atmosfera redutora a alta temperatura. Entretanto, apresenta algumas desvantagens tais como sinterização do Ni em altas temperaturas de operação, contaminação por enxofre, deposição de carbono e variação significativa do volume sob o ciclo redox [56]. Dessa forma, novos materiais têm sido investigados no sentido de minimizar os problemas do Ni/YSZ: cermeto Ni/ CeO_2 , Ni/YSZ com adição de CeO_2 , adição de dopantes como Mo, Au, Ru, Li aos cermetos Ni/YSZ e Ni/ CeO_2 , LaCrO_3 e SrTiO_3 , dopados ou não, apenas para citar as possibilidades aparentemente mais viáveis [57].

Na literatura de catálise, há uma evidência crescente de que materiais do tipo perovskita condutoras mista (eletrônica e iônica) com elementos de metal de transição promovem oxidação parcial ou até mesmo total de metano [58]. Entre o grande número de óxidos de perovskita investigado até aqui, LaGaO_3 dopado com Sr e Mg (LSGM) é o mais citado devido a sua alta condutividade

iônica, mas apresenta problemas de estabilidade devido à alta volatilidade do componente gálio na atmosfera do anodo pela formação de GaOH(g) [59]. Entre as alternativas para o material LaGaO_3 está LaAlO_3 que, embora possua condutividade iônica mais baixa do que LSGM, é maior do que alguns outros materiais, como por exemplo, LaCrO_3 . No LaAlO_3 , através de substituição apropriada no sítio Al por elementos de metal de transição, é obtida uma melhoria na condutividade eletrônica de um modo semelhante aos materiais LaGaO_3 . Devido à condutividade iônica mais elevada do material $(\text{La,Sr})\text{AlO}_3$ dopado com Mn, este poderia exibir um melhor desempenho do que $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ dopado com Mn [57].

3.2. LaAlO_3

Aluminato de lantânio com a estrutura tipo perovskita tem atraído muita atenção no últimos anos devido à sua variedade de aplicações. Além de ser citado para uso como eletrólito ou anodo em PaCOS devido à sua condutividade elétrica quando dopado, o LaAlO_3 possui também ótimas características dielétricas e é amplamente usado como substrato de supercondutores de alta temperatura e filmes ferroelétricos finos devido a sua baixa perda dielétrica e excelente compatibilidade entre filme e substrato [60-63].

Na perovskita LaAlO_3 (ABO_3), cátions de La^{3+} tendem a ocupar posições do sítio A e cátions de Al^{3+} ocupam as posições do sítio B devido à diferença dos seus raios iônicos. O fator de tolerância, equação 2.11, foi calculado como sendo 1.009, baseado nos raios iônicos de La^{3+} , Al^{3+} e O^{2-} . O fator de tolerância maior que 1 sugere que os cátions Al^{3+} são relativamente menores que o interstício disponível no octaedro rodeado por íons oxigênio. Então, LaAlO_3 a temperatura ambiente forma uma estrutura romboédrica, mas sofre uma possível transição de fase a ~ 435 °C para a estrutura cúbica [64]. Já Nomura e Tanase citaram a temperatura de transição como sendo 500 °C [19], porém, outros autores não observaram esta transição de fase. Em LaAlO_3 com uma pequena quantidade de dopantes tende a possuir a mesma estrutura

romboédrica. Entretanto, nenhum autor cita uma transição de fase em LaAlO_3 dopado.

3.3. Condutividade elétrica de LaAlO_3

3.3.1. LaAlO_3 puro

A condução iônica em LaAlO_3 puro pode ser obtida pelo movimento de íons oxigênio através de vacâncias de oxigênio induzidas intrinsecamente. Sendo assim, sua condutividade é baixa se comparada à condutividade de LaAlO_3 dopado, uma vez que a formação de vacâncias de oxigênio intrínsecas através do processo termicamente ativado é difícil devido à elevada força de ligação de Al-O. A célula unitária menor do LaAlO_3 puro também tem um efeito contrário na migração de íons oxigênio. Assim, LaAlO_3 puro exibe baixa condutividade iônica e conseqüentemente uma energia de ativação elevada, pois as energias de ativação para amostras não dopadas têm que incluir a entalpia para formação de vacâncias de oxigênio como também a entalpia para a migração destes íons [65].

3.3.2. LaAlO_3 dopado

Cátions aliovalentes possuem um papel importante na alteração da estrutura e propriedades elétricas do LaAlO_3 com diferentes tipos de dopantes. A vacância de oxigênio neste tipo de material pode ser aumentada através de substituição do sítio de La^{3+} por cátions de valência menores, tais como Sr^{2+} e Ca^{2+} , através de substituição do sítio de Al^{3+} por cátions de valência menores, como Mg^{2+} , ou por ambas as substituições dos sítios A e B [66].

3.3.2.1. Efeito do tamanho dos íons dopantes

Sabe-se que a condutividade de LaAlO_3 dopado é maior do que a condutividade do óxido original [65, 66]. A condutividade elétrica de LaAlO_3

versus a razão do raio iônico do dopante (r_{dopante}) e raio iônico do íon formador da rede (r_{rede}) no sítio A ($r_{\text{dopante}}/r_{\text{rede}}$) é mostrada na Figura 3.2. A condutividade iônica máxima aparece na razão $r_{\text{dopante}}/r_{\text{rede}}$ ao redor de 1.05 indicando que o melhor dopante para o cátion do sítio A na série de La é Sr^{2+} (1,44 Å), por seu raio iônico ser semelhante ao do La^{3+} (1,36 Å). Nota-se também que o tamanho do íon dopante quase do mesmo tamanho que o íon da rede é desejável para minimizar a tensão local ao redor do íon dopante e a tensão de longo alcance na rede [12].

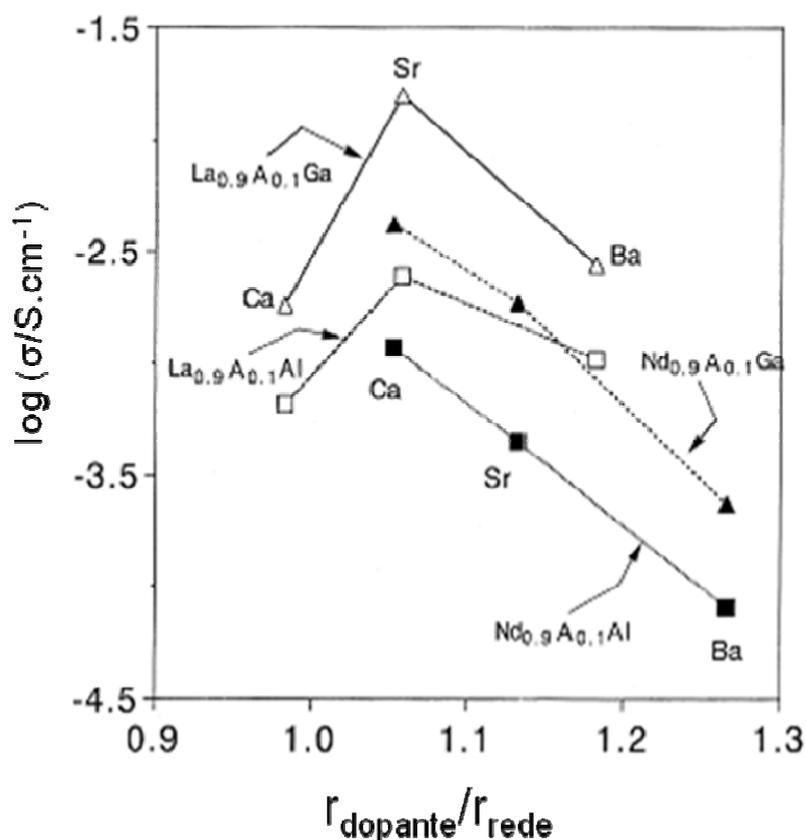


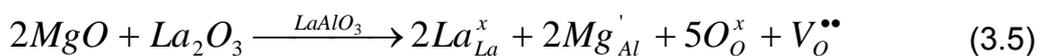
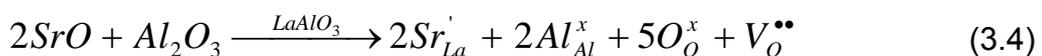
Figura 3.2: Influência da razão do raio iônico ($r_{\text{dopante}}/r_{\text{rede}}$) na condutividade elétrica de $(\text{La ou Nd})_{0,9}\text{A}_{0,1}(\text{Ga ou Al})\text{O}_{2,95}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) a 1000 K [12].

A estrutura tipo perovskita pode acomodar cátions de uma ampla faixa de raio iônico e valência e, portanto, elevadas concentrações de vacâncias de oxigênio. Em uma perovskita ideal o cátion do sítio A tem o mesmo tamanho

que o íon oxigênio, e os cátions do sítio A e os íons oxigênio juntos constituem uma estrutura cúbica com empacotamento máximo. Para evitar deformações na rede, o cátion B tem que se ajustar ao espaço do octaedro disponível. Entretanto, a maioria dos materiais caracterizados como perovskitas não são cúbicos devido à distorções ou inclinações do octaedro de oxigênio que cerca os íons do sítio B. Então, o tamanho ótimo ($r_{\text{Bótimo}}$) de B pode ser calculado a partir do fator de tolerância, equação 2.11. Quando La^{3+} é usado como cátion do sítio A, o $r_{\text{Bótimo}}$ é 0.56 Å. Isto significa que alumínio é muito pequeno (0,535 Å) e o gálio é ligeiramente grande (0,62 Å). Mas, devido à introdução das vacâncias de oxigênio, o íon do sítio B é aproximadamente 10% maior para minimizar a deformação. Isto significa que $r_{\text{Bótimo}} \approx 0.6$ Å, o qual está perto do raio de Ga. La^{3+} no sítio A é o ótimo íon, pois La^{3+} (1,36 Å) tem o raio iônico mais perto do raio de O^{2-} (1,40 Å). Sr^{2+} (1,44 Å) é o melhor dopante no sítio La^{3+} , pois aumenta o raio iônico médio em direção ao tamanho do íon oxigênio. Mg^{2+} (0,72 Å) é muito grande como um dopante no sítio B, mas é o mais próximo de Al^{3+} em tamanho. A condutividade iônica máxima é obtida com dopantes que possuam raio iônico próximo ao raio iônico do elemento da matriz, ou seja, deve-se ter um equilíbrio entre baixas tensões na rede, que permite que os íons oxigênio possam se mover, e a quantidade de vacâncias que tornam isto possível [8]. Portanto, para o sítio B não existe um ótimo dopante para substituir o Al^{3+} .

3.3.2.2. Efeito do limite de solubilidade

Como visto anteriormente, os tipos de dopantes mais utilizados para aumentar a condutividade iônica de LaAlO_3 são Sr^{2+} e Mg^{2+} . A adição de Sr^{2+} e Mg^{2+} pode ser incorporada nos sítios da sub-rede catiônica A e B de acordo com as seguintes reações de defeito [65, 66]:



onde a notação de defeito de Kröger e Vink [23] foi usada. Assim, a vacância de oxigênio é criada para compensar a carga negativa do Sr'_{La} . É mais apropriado escrever a fórmula de LaAlO_3 dopado com Mg^{2+} ou Sr^{2+} como $\text{LaAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$, respectivamente, onde δ representa o número de vacâncias de oxigênio por célula unitária. Portanto, a adição de SrO e/ou MgO pode aumentar a condutividade iônica de LaAlO_3 . A quantidade de Sr^{2+} e/ou Mg^{2+} introduzida como dopante deve ser apenas aquela que favoreça as reações 3.4 e 3.5, ou seja, a quantidade de dopante é escolhida de forma a introduzir vacâncias de oxigênio sem produzir fases secundárias.

Chen et al. [65] mostraram que para LaAlO_3 dopado com 10% mol de Mg^{2+} , uma fase secundária é formada. O processo de preparação do pó utilizado por Chen foi o método de reação no estado sólido. Difração de raios X (DRX) da fase analisada identificou esta fase secundária como $\text{La}_4\text{Al}_2\text{MgO}_{10}$. Este resultado indica que a solubilidade de MgO em LaAlO_3 deveria ser menor que 10% mol. A observação da fase secundária em LaAlO_3 dopado com Mg^{2+} também foi mostrada por Nguyen [67] e Lybye et al. [8], cujo processo de preparação do pó foi método Pechini e o método glicina-nitrato, respectivamente. Em LaAlO_3 dopado com 30% mol de Sr^{2+} , a fase secundária LaSrAlO_4 foi formada. Este resultado indica que a solubilidade de íons Sr^{2+} na sub-rede do sítio A de LaAlO_3 está entre 20 e 30% mol. A mesma faixa de solubilidade também foi informada por Nguyen e Lybye. Em LaAlO_3 dopado duplamente, o comportamento de solubilidade observado é diferente das amostras dopadas individualmente, onde a solubilidade de um dopante é afetada pela presença de outro dopante. A adição de Mg^{2+} diminui o limite de solubilidade de Sr^{2+} de 20 para 10% mol. Isto pode ser explicado pelas características de ligação da rede ABO_3 . Sabe-se que óxidos com força de ligação mais forte exibem ponto de fusão mais elevado. O ponto de fusão de LaAlO_3 é 2110 °C [66]. O elevado ponto de fusão de LaAlO_3 é causado pela forte ligação entre o Al e O. Assim, a rede de LaAlO_3 não pode ser facilmente expandida pela adição de MgO .

A partir de resultados de difração de raios X (DRX) não foi possível determinar o limite de solubilidade exato, mas apenas uma faixa de

solubilidade. A solubilidade de diferentes cátions também foi verificada a partir da medida de parâmetros de rede em LaAlO_3 . Por exemplo, os parâmetros de rede de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($x=0-0.3$) aumentaram com a adição de SrO como mostra a Figura 3.3. Após ~20% mol do sítio A estar ocupado por íons Sr^{2+} , o parâmetro de rede de LaAlO_3 dopado com SrO permaneceu quase constante. Este resultado sugere que a solubilidade de íons Sr^{2+} no sítio A de LaAlO_3 está próximo de 20% mol [66].

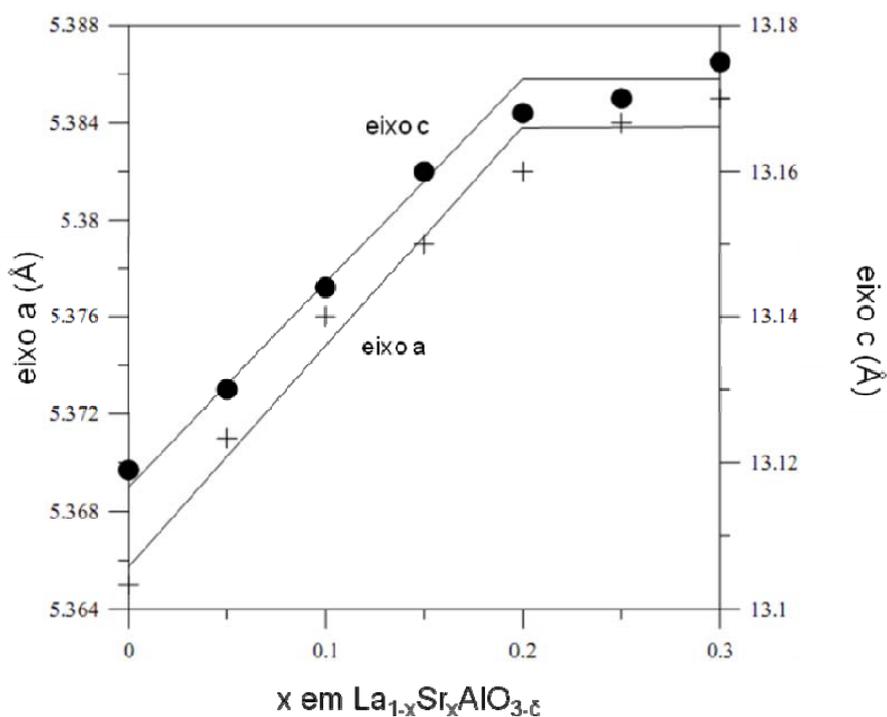


Figura 3.3: Parâmetro de rede de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ como uma função do valor de x . (+) eixo a, (●) eixo c. [66]

A formação de fase secundária é devido a menor solubilidade do íon Mg^{2+} do que o íon Sr^{2+} na rede do LaAlO_3 . Isto se deve ao fato do raio iônico do íon Mg^{2+} ser 34.6% maior do que o raio iônico do íon Al^{3+} . Conseqüentemente, íons Mg^{2+} não seriam facilmente tolerados na estrutura de LaAlO_3 e podem segregar ou formar a fase secundária $\text{La}_4\text{Al}_2\text{MgO}_{10}$ [66].

Medidas da condutividade elétrica de LaAlO_3 mostraram claramente que a condutividade aumentou com a adição de SrO e MgO quando a concentração

destes dopantes estava dentro do limite de solubilidade [65, 66, 68]. Quando o íon Sr^{2+} substitui o cátion do sítio A em LaAlO_3 a carga negativa Sr'_{La} é compensada pela formação de vacância de oxigênio carregada positivamente, V_{O}'' de acordo com a reação 3.4. Assim, a concentração de vacância de oxigênio aumenta com o aumento da concentração do dopante Sr^{2+} . De forma semelhante, a substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} também é compensada pela formação de vacância de oxigênio, reação 3.5. Portanto, ocorre um aumento na condutividade iônica quando o dopante divalente Mg^{2+} ou Sr^{2+} é dissolvido na rede de LaAlO_3 . Para amostras de LaAlO_3 duplamente dopadas, as vacâncias de oxigênio também podem ser formadas pela adição de dopantes divalentes em ambas as sub-redes dos cátions dos sítios A e B.

Com a adição de SrO ou MgO em LaAlO_3 , as energias de ativação também foram reduzidas [65]. A energia de ativação de LaAlO_3 dopado é somente a energia necessária para o movimento dos portadores uma vez que as vacâncias de oxigênio foram criadas extrinsecamente (reações 3.4 e 3.5). Entretanto, após a concentração de dopantes exceder o limite de solubilidade ocorre a formação de fase secundária. Em amostras de LaAlO_3 excessivamente dopadas, as fases secundárias foram identificadas como $\text{La}_4\text{Al}_2\text{MgO}_{10}$ e LaSrAlO_4 [68]. Estas fases possuem estruturas cristalinas diferentes da estrutura perovskita e exibem baixa condutividade elétrica. Além disso, a estequiometria da fase perovskita foi significativamente afetada pela presença das fases secundárias, visto que estas também contêm cátions de La^{3+} e de Al^{3+} . Portanto a condutividade de LaAlO_3 excessivamente dopado é limitada drasticamente pela segregação de LaSrAlO_4 e um máximo na condutividade é obtido quando a concentração de dopante alcança o limite de solubilidade [65].

3.3.2.3. Efeito da temperatura

A mobilidade iônica é um processo termicamente ativado e aumenta fortemente com a temperatura. Dessa forma, a condutividade iônica aumenta com o aumento da temperatura.

Park et al. [52] estudaram amostras de LaAlO_3 dopado com 10% mol de Sr e 10% mol de Mg ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) preparadas pelo método de reação no estado sólido, com apenas uma calcinação a 1300 °C/4h e sinterizada a 1650 °C/4h. Espectros de impedância mostraram que a resistência do grão (R_g) e a resistência do contorno de grão (R_{gb}) puderam ser facilmente obtidas a partir de dois semi-círculos bem-separados em medidas realizadas até 500 °C. Porém, com o aumento da temperatura acima de 500 °C, os dois semi-círculos começam a se sobrepor. O semi-círculo que representa o processo do contorno de grão quase desaparece acima de 650 °C. Utilizando os valores da resistência calculados a partir dos espectros de impedância obtidos ao ar foi calculada a condutividade e traçada a curva $\log \sigma$ versus $1/T$. A partir deste gráfico foi possível calcular as energias de ativação (E_a) para a condutividade total (σ_{tot}) em altas temperaturas ($T \geq 800$ °C) e em baixas temperaturas ($T \leq 550$ °C), que foram de 0,9 e 1,18 eV, respectivamente [52]. Para comparação, a energia de ativação obtida por Lybye et al. [8] ao ar foi 0,9 eV em altas temperaturas e 1,4 eV em baixas temperaturas.

No estudo de Park, a σ_{tot} é devido ao contorno de grão em baixas temperaturas ($< \sim 600$ °C) e ao grão em altas temperaturas ($> \sim 800$ °C). Assim, a energia de ativação para a condutividade total, 0,9 eV, acima de 800 °C é devido a condução no grão. As energias de ativação para a condução do contorno de grão (E_{gb}) e do grão (E_g) abaixo de 550 °C foram de 1,22 e 1,04 eV, respectivamente. Assim, a energia de ativação para a condução do grão muda de 1,04 eV em baixas temperaturas para 0,9 eV em altas temperaturas [52].

Nomura e Tanase [19] estudaram amostras de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$, cujo processo de preparação foi o método de reação no estado sólido com calcinação dupla a 1300 °C/10h intercalda por moagem e sinterizada a 1650 °C/10h, e os seus resultados não estão de acordo com os de Park [52]. Composições de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ exibiu, na maioria dos casos, dois semi-círculos nos gráficos de impedância. O semi-círculo de alta frequência, que representa a impedância do grão, desapareceu gradualmente com o aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura, a simetria da célula unitária

de LaAlO_3 aumenta gradualmente, ou seja, o fator de tolerância se aproxima de 1. Além disso, os parâmetros de rede também aumentam com o aumento da temperatura, o que resulta em um aumento no volume livre de rede. Conseqüentemente, a condutividade iônica aumenta e a energia de ativação diminui. A energia de ativação foi de 0,95 eV, acima de 730 °C e 1,30 abaixo de 580 °C [19].

3.3.2.4. Efeito do processamento cerâmico

A Tabela 3.1 lista alguns valores de condutividade para LaAlO_3 puro e dopado, onde tem-se que condutividade mais elevada foi a de LaAlO_3 dopado com 10% mol de Sr^{2+} e 10% mol de Mg^{2+} [52], que é uma ordem de grandeza inferior à da 8YSZ [8]. Portanto, apesar do grande potencial, a condutividade elétrica de LaAlO_3 dopado ainda é baixa para ser usado como eletrólito em PaCOS.

É bom ressaltar que nos valores de condutividade da Tabela 3.1 deve-se levar em conta o processo de preparação das amostras, uma vez que a condutividade está fortemente relacionada com a microestrutura. Uma forma de relacionar microestrutura e condutividade em materiais cerâmicos é através da espectroscopia de impedância.

Anderson et al. [69] prepararam amostras de LaAlO_3 dopado com 5% mol de Sr^{2+} (LSA) por dois processos diferentes: uma pelo método de reação no estado sólido e sinterizada a 1675 °C/4h e a outra pelo método de precipitação química e sinterizada a 1700 °C/4h. Amostras de LSA preparadas pelo método de reação no estado sólido foram de baixa densidade, ao redor 77% da densidade teórica, e amostras preparadas pelo método de precipitação tinham maior resistência mecânica e densidade da ordem de 89% da densidade teórica.

Tabela 3.1: Valores de condutividade total medida ao ar de LaAlO_3 puro e dopado comparada com ZrO_2 estabilizada com 8% mol ítria (8YSZ).

Composição	T(°C)	$\sigma(\text{S/cm})$	Processo de Preparação	Referência
8YSZ	800	$3,4 \times 10^{-2}$	-	[8]
LaAlO_3	900	$1,3 \times 10^{-5}$	Método Pechini	[67]
LaAlO_3	800	2×10^{-4}	Método Reação no estado sólido	[65]
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	800	$4,3 \times 10^{-3}$	Método Reação no estado sólido	[65]
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	800	3×10^{-3}	Método Nitrato-Glicina	[8]
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	800	8×10^{-4}	Método Reação no estado sólido	[55]
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Al}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	800	$6,3 \times 10^{-3}$	Método Reação no estado sólido	[52]
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	900	$5,8 \times 10^{-3}$	Método Pechini	[67]
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	800	2×10^{-3}	Método Reação no estado sólido	[19]
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{AlO}_{3-\delta}$	1000	$2,4 \times 10^{-3}$	Método Precipitação Química	[69]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{AlO}_{3-\delta}$	800	5×10^{-3}	Método Reação no estado sólido	[65]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{AlO}_{3-\delta}$	800	$1,8 \times 10^{-3}$	Método Pechini	[57]
$\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$	900	$8,9 \times 10^{-3}$	Método Reação no estado sólido	[68]
$\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{AlO}_{3-\delta}$	900	$1,2 \times 10^{-2}$	Método Reação no estado sólido	[68]
$\text{LaAl}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	800	$1,7 \times 10^{-3}$	Método Reação no estado sólido	[65]

Embora DRX indicou que LSA preparado pelos dois métodos possuía estruturas idênticas, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicou que havia grandes diferenças na microestrutura entre as duas amostras. A amostra preparada pelo método de reação no estado sólido era altamente porosa com grãos finos (Figura 3.4a). Em contraste, MEV da amostra preparada pela rota química (Figura 3.4b) indicou a presença de três fases: duas fases com grãos grandes sendo um mais escuro (na Figura 3.4b chamado de A) e outro mais claro (na figura 3.4b chamado de B) e uma terceira fase com uma matriz de grão fino (na Figura 3.4b chamado de C).

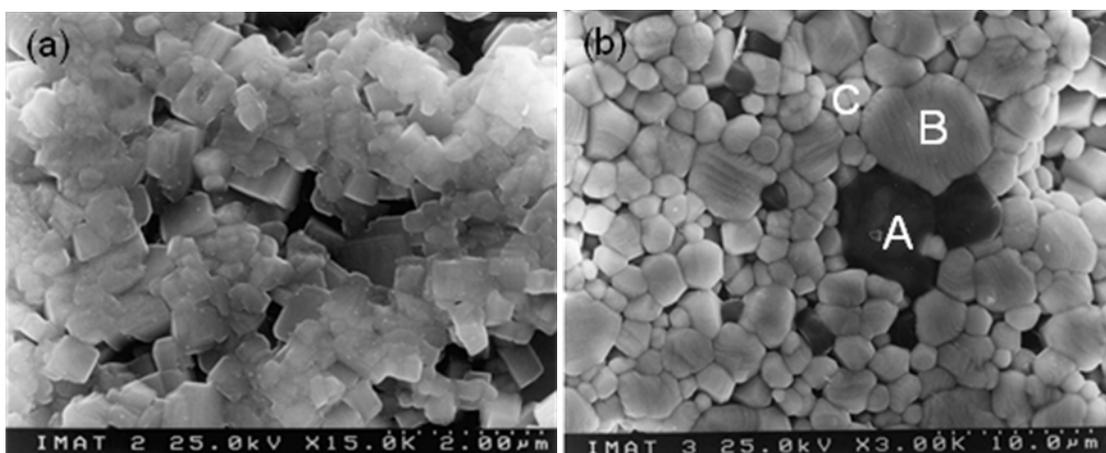


Figura 3.4: Micrografia de LSA preparado pelo (a) método de reação no estado sólido e (b) método de precipitação química [69].

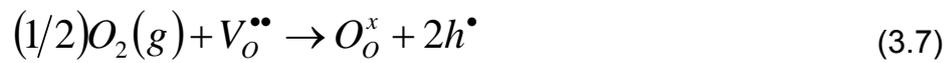
No caso de LSA preparado pelo método de reação no estado sólido, ele se mostrou mais resistivo do que LSA preparado pela rota química, apresentando apenas um arco discernível no gráfico de impedância. Este comportamento é típico de uma cerâmica mal sinterizada. A porosidade (ligeiramente mais alta do que 20%) também pode responder por uma queda relativamente pequena na condutividade com respeito a uma amostra densa [69].

Embora a condutividade total pudesse ser determinada a partir dos espectros de impedância, não foi possível separar as condutividades iônicas e eletrônicas nestes materiais por medidas de espectroscopia de impedância ao ar. Este é frequentemente o principal problema ao tentar correlacionar as

características estruturais destes materiais com as suas propriedades elétricas. Para obter mais informação sobre a condutividade iônica e eletrônica destes materiais é necessário realizar a medida de condutividade como uma função da pressão parcial de oxigênio.

3.3.2.5. Efeito da pressão parcial de oxigênio P_{O_2}

Medidas de condutividade elétrica em função da P_{O_2} das amostras indicaram que $LaAlO_3$ dopado exhibe condutividade eletrônica do tipo p relativamente grande sob altas pressões parciais de oxigênio. O modelo de defeitos, baseado nas vacâncias de oxigênio geradas por dopantes (Sr, Mg) e no preenchimento das vacâncias por oxigênio gasoso a altas P_{O_2} , pode ser usado para explicar o comportamento da condutividade observado. Isto sugere o aparecimento de condução por buracos em óxidos perovskita de acordo com [19]:



$$K_{ox} = [O_o^x][h^{\bullet}]^2[V_o^{\bullet\bullet}]^{-1}P_{O_2}^{-1/2} \quad (3.8)$$

onde $V_o^{\bullet\bullet}$ denota a vacância de oxigênio, O_o^x o íon oxigênio no sítio normal da rede, h^{\bullet} o buraco eletrônico e K_{ox} é a constante de equilíbrio da equação 3.8. Em alta P_{O_2} , as vacâncias de oxigênio, criadas devido a substituição de La^{3+} por Sr^{2+} ou Al^{3+} por Mg^{2+} , são preenchidas por O_o^x gerando h^{\bullet} . Assim, sob altas pressões parciais de oxigênio, o portador de carga será o íon oxigênio e o buraco eletrônico.

Por outro lado, sob baixas pressões parciais de oxigênio, o número de transporte iônico ($t_{ion} = \sigma_{ion}/\sigma_{tot}$) excede 0,8. Assim, o portador de carga será predominantemente o íon oxigênio [19].

A equação 3.7 implica que a contribuição do buraco eletrônico irá variar com $P_{O_2}^{1/4}$, nas condições onde a neutralidade é alcançada, por exemplo,

$[Sr'_{La}] = 2[V_O^{**}]$. Assim, para o material dopado podemos prever a forma do gráfico de $\log \sigma$ x $\log P_{O_2}$ a medida que partimos de atmosferas oxidantes para redutoras. Para pressões parciais de oxigênio muito baixa, onde t_i é 1, a condutividade permanecerá constante, estabelecida pelo teor de dopante que determina o nível de concentração de vacância de oxigênio. Em alta P_{O_2} a condutividade por buracos eletrônicos se tornará importante, e a inclinação de $\log \sigma$ x $\log P_{O_2}$ vai mudar para $\frac{1}{4}$ [70, 71].

Portanto, $LaAlO_3$ dopado é um condutor iônico sob condições redutoras e condutor misto (iônica e eletrônica) sob condições oxidantes.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Equipamentos

As matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Matérias-Primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos.

Matéria Prima	Fornecedor
La_2O_3	ALDRICH
Al_2O_3	ALUMINA BAIKOWSKI-CR30
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	RIEDEL-DE HAËN
$(\text{CH}_3\text{COO})\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$	REAGEN
BaCO_3	ALDRICH
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ALDRICH
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ALDRICH
Polivinil Butiral 98 (PVB)	SOLUTIA

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a obtenção e caracterização das amostras:

- Balança de precisão Gehaka – BG440
- Balança de precisão Mettler Toledo – AX204
- Jarro de polietileno de alto peso molecular (HDPE) – Nalgene
- Bolas para moagem de YTZ ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) – Tosoh
- Forno CM, Inc. – temperatura máxima de 1700 °C
- Estufa Soc. Fabbe Ltda - temperatura máxima de 300 °C
- Mufla EDG – Equipamentos e controle Ltda – temperatura máxima de 1100 °C
- Prensa uniaxial Schwing Siwa – capacidade de 15 toneladas
- Prensa isostática CP360/AIP

- Politriz MiniMet[®] 1000/Grinder-Polisher/Buehler
- Analisador de impedância LF modelo HP 4192 A
- Multímetro Agilent 3442-0A/34401A
- Multímetro Digital HP 3457 A/HP 3468 A
- Controlador de temperatura Incon/Gefran 500 e Incon TD 502
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30 FEG (Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE – DEMa)
- Difratorômetro de raios-X modelo D5000 – Siemens - radiação Cu K_α, (DEMa)
- Dilatômetro Netzsch DIL402C.

4.2. Composições

Os seguintes sistemas cerâmicos foram escolhidos para este estudo:

- LaAlO₃ puro;
- LaAlO₃ dopado com 10% mol Sr - La_{0.9}Sr_{0.1}AlO_{3-δ};
- LaAlO₃ dopado com 10% mol Sr e deficiente em 20% mol La₂O₃ - La_{0.72}Sr_{0.1}AlO_{3-δ};
- LaAlO₃ dopado com 10% mol Sr e deficiente em 30% mol La₂O₃ - La_{0.63}Sr_{0.1}AlO_{3-δ};
- LaAlO₃ dopado com 20% mol Sr - La_{0.8}Sr_{0.2}AlO_{3-δ};
- LaAlO₃ dopado com 10% mol Ba - La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{3-δ};
- LaAlO₃ dopado com 10% mol Ca - La_{0.9}Ca_{0.1}AlO_{3-δ};
- LaAlO₃ dopado com 10% mol Sr e co-dopado com 10% mol Pr - La_{0.8}(Sr_{0.1}Pr_{0.1})AlO_{3-δ};
- LaAlO₃ dopado com 10% mol Sr e co-dopado com 20% mol Pr - La_{0.7}(Sr_{0.1}Pr_{0.2})AlO_{3-δ};
- LaAlO₃ dopado com 20% mol Sr e co-dopado com 20% mol Mn - La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-δ}.

Todas as composições foram preparadas pelo método tradicional de mistura de óxidos com calcinações sucessivas intercaladas por processos de moagem com o intuito de obter pó com maior homogeneidade.

4.3. Preparação de pós

4.3.1. Mistura de Óxidos

As composições preparadas a partir deste método sofreram mistura mecânica em moinho vibratório, com álcool isopropílico em jarro de polietileno e contendo como elementos de moagem esferas de zircônia YTZ da TOSOH. Primeiramente foram adicionados os óxidos de lantânio e de alumínio. Após a dispersão dos óxidos foi adicionado os dopantes $[(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2; (\text{CH}_3\text{COO})\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}; \text{BaCO}_3; \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}; \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Depois de 12 horas de moagem, as composições foram secas, utilizando-se fluxo de ar e granulados em malha de nylon 80 mesh. A secagem em fluxo de ar é necessária para acelerar a secagem evitando a separação dos componentes da mistura. Posteriormente, a mistura foi calcinada a 800 °C por 30 minutos. O processo de mistura seguido de calcinação foi repetido por duas vezes. Após a segunda calcinação, durante a moagem em álcool isopropílico foi adicionado 1% em massa de ligante polivinil butiral (PVB), para garantir uma melhor densidade a verde dos corpos. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do processamento através da mistura de óxidos.

Um fato importante a ser levado em consideração no processo de preparação das composições é que o óxido de lantânio é um material higroscópico e a presença de hidróxido de lantânio na matéria-prima pode ter levado a um cálculo errôneo na estequiometria das composições. Sendo assim, a estequiometria das composições foi calculada novamente e está indicada no apêndice A considerando a presença de hidróxido de lantânio na mistura.

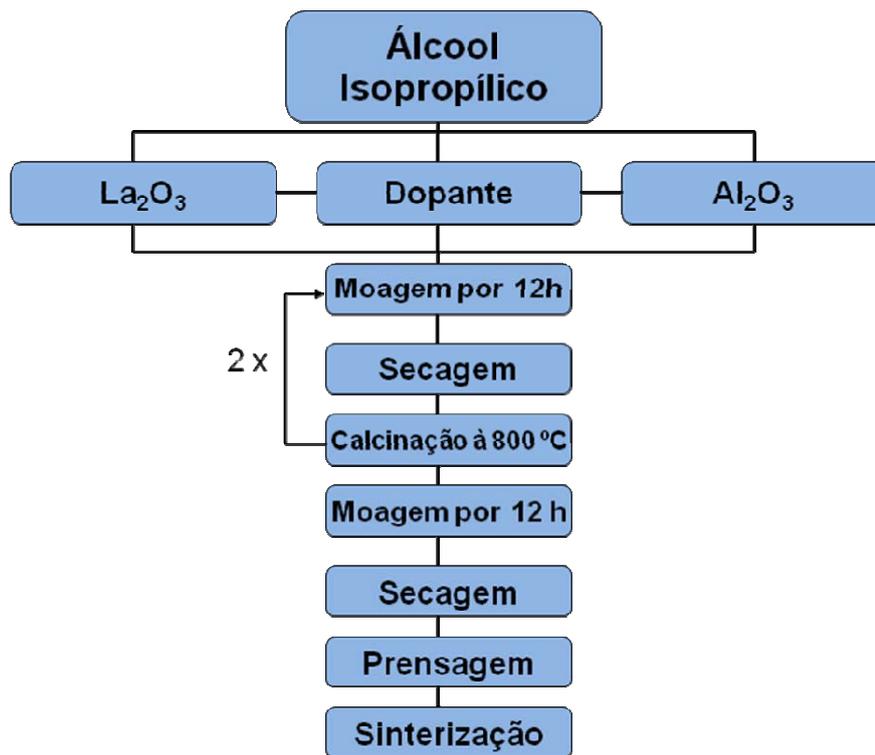


Figura 4.1: Fluxograma da preparação dos pós via mistura de óxidos.

4.4. Conformação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram prensados uniaxialmente com 55 MPa seguida de prensagem isostática em ~200 MPa na forma de pastilhas com 9,5 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura.

4.5. Sinterização

Os resultados dos ensaios dilatométricos foram usados para orientar os programas de sinterização. Para cada material sinterizado foi obedecido um mesmo procedimento de queima sendo variada apenas a temperatura de sinterização. A rampa de aquecimento teve taxa inicial de 300 °C/h, com um primeiro patamar a 400 °C por 0,5 h, para a queima do PVB. Após este primeiro patamar a taxa de aquecimento utilizada foi de 800 °C/h até a temperatura de sinterização de cada material permanecendo nesta temperatura

em atmosfera ambiente. Foram utilizadas duas temperaturas de sinterização: 1500 °C e 1600 °C. O tempo de patamar foi de 6 horas.

4.6. Caracterização dos corpos de prova

As amostras sinterizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medidas elétricas por espectroscopia de impedância descritas a seguir.

4.6.1. Medida de densidade a verde e densidade do corpo sinterizado

A densidade à verde das amostras foi determinada geometricamente, pela determinação da massa, em balança analítica de precisão (Mettler Toledo) e das dimensões, com paquímetro.

As medidas de densidade aparente do corpo sinterizado foram feitas utilizando-se o princípio de Arquimedes [72]. Inicialmente mediu-se o peso das amostras sinterizadas (P_s) com 4 algarismos de precisão (Mettler Toledo). Após estas medidas, as amostras foram mantidas imersas em álcool isopropílico por 24h, medindo-se então seu peso imerso (P_i). Para esta medida tomou-se o cuidado de utilizar um porta amostra próprio com um fio muito fino para minimizar o erro introduzido devido ao empuxo do próprio suporte. Depois foi medido o peso úmido (P_u) e, com base no princípio de Arquimedes, calculou-se a densidade do corpo (D_c) de cada amostra pela equação 4.1.

$$D_c = \frac{P_s}{P_u - P_i} \rho_L \quad (4.1)$$

onde ρ_l é a densidade do álcool, neste caso álcool isopropílico.

4.6.2. Difração de Raios X

Os ensaios de difração de raios X 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 para todas as composições. A superfície de ambas as faces das pastilhas foi lixada para a caracterização por difratometria de raios X. Através da relação de Bragg, equação 4.2, é obtido o espectro de difração [73].

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (4.2)$$

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.

4.6.3. Microscopia eletrônica de varredura

Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura foram preparadas amostras para a observação da superfície polida. A superfície observada foi a de corte diametral, revelando o interior da amostra.

As amostras preparadas para a caracterização da superfície polida foram embutidas com resina poliéster e desbastadas utilizando-se lixas de carvão de silício (lixas #240, #320, #400 e #600). Em seguida foram polidas em uma politriz, em um feltro com pasta de diamante, com granulometrias de 15, 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm . Após o polimento, a amostra foi retirada da resina e termicamente atacada a 100 °C abaixo da temperatura de sinterização por 6 minutos. As amostras foram então coladas em suportes de alumínio e recobertas com fina camada de ouro para aterramento elétrico.

As análises foram realizadas em microscópio Philips XL 30 FEG, usando elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

4.6.4. Medidas de Condutividade Elétrica - Espectroscopia de Impedância

Para as análises por espectroscopia de impedância, foram pintados eletrodos de platina em ambas as superfícies das pastilhas. Utilizou-se tinta de platina (Demetron 308A) que foi curada a 1100 °C por 30 minutos. As medidas foram feitas num impedancímetro HP (HP 4192 A LF Impedance Analyzer), na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com 10 pontos por década e nível e tensão de 0,5 V. As impedâncias das amostras foram obtidas na atmosfera ambiente entre 250 °C e 650 °C com intervalos de 25 °C e em atmosfera redutora entre 250 °C e 800 °C com intervalos de 25 °C.

O espectro de impedância foi analisado por um software que calcula os elementos do circuito equivalente, isto é, resistência e capacitância. Com os dados da resistência elétrica pode-se calcular a condutividade elétrica pela equação 4.3:

$$\sigma_x = \frac{d}{R_x A} \quad (4.3)$$

onde σ_x é a condutividade (x = grão ou contorno de grão), d a espessura da amostra, R_x a resistência (x = grão ou contorno de grão) e A a área do eletrodo. A condutividade elétrica, um processo termicamente ativado, segue a equação de Arrhenius 4.4:

$$\sigma T = \sigma_o \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] \quad (4.4)$$

onde T é a temperatura absoluta, E_a a energia de ativação e k a constante de Boltzmann. Portanto, graficando σT na ordenada em escala logarítmica versus $1/T$ na abcissa é obtido uma reta cujo coeficiente angular é igual a E_a/k e assim é possível calcular a energia de ativação E_a , tanto para a condução no grão (E_{ag}) como para o contorno de grão (E_{acg}).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Sinterização de LaAlO_3 puro, dopado e co-dopado.

5.1.1. Medidas de Densidade.

A densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$) de cada composição foi calculada a partir dos parâmetros de rede refinados obtidos através dos raios X. O cálculo da densidade teórica está no apêndice A.

Dados obtidos na difração de raios X permitem o cálculo do parâmetro de rede da célula unitária e, portanto, seu volume. A Tabela 5.1 resume os valores obtidos dos parâmetros de rede, volume e densidade teórica para as composições estudadas. Os parâmetros de rede foram calculados através do método de Rietveld, utilizando o “software General Structure Analysis System” (GSAS) através da interface gráfica EXPGUI [74, 75], a partir da ficha cristalográfica do aluminato de lantânio (LaAlO_3) [76]. O grupo espacial utilizado foi R3m (160) com parâmetros de rede 3.7890 Å e $90^\circ 12'$.

A Tabela 5.1 mostra que a adição de Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Ca^{2+} , que substituem o La^{3+} , provoca uma queda na densidade teórica das amostras com 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 introdução de vacâncias de oxigênio de acordo com a equação 3.4. Nestas composições, a concentração de vacâncias por célula unitária (δ) é 0.05, pois $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \delta = x/2$. Para as composições deficientes em La^{3+} , pode-se observar também que houve uma queda da densidade comparada com a composição $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$. A composição dopada com 20% mol de Sr^{2+} , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, o valor de δ é 0.1.

Pode-se observar que uma maior quantidade de Sr^{2+} para substituir o La^{3+} aumenta a queda da densidade das amostras com relação ao LaAlO_3 puro. A densidade das amostras co-dopadas são similares às amostras dopadas com Sr^{2+} , uma vez que o peso atômico de Pr (140,91 u.m.a.) é similar ao de La e o peso atômico de Mn (54,938 u.m.a.) é maior do que Al (26,981 u.m.a.).

Tabela 5.1: Parâmetro de rede, volume da célula unitária e densidade teórica.

Composição	T_{sint} (°C)	Parâmetro de rede(Å)	Volume(Å ³)	Densidade Teórica (g/cm ³)
LaAlO_3	1500 °C	3.790259	54.451	6.52
	1600 °C	3.791268	54.501	
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	3.791690	54.513	6.33
	1600 °C	3.792345	54.541	
$\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	3.791445	54.502	5.48
	1600 °C	3.791526	54.506	
$\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	3.791356	54.498	5.06
	1600 °C	3.791445	54.502	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	3.798550	54.809	6.13
	1600 °C	3.797001	54.742	
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	3.791759	54.516	6.48
	1600 °C	3.792007	54.526	
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	3.793375	54.585	6.19
	1600 °C	3.792020	54.527	
$\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	3.789891	54.435	6.37
	1600 °C	3.786290	54.280	
$\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	3.789397	54.414	6.36
	1600 °C	3.789411	54.414	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$	1500 °C	3.800621	54.899	6.32
	1600 °C	3.801149	54.922	

A Tabela 5.2 apresenta a densificação das composições estudadas, onde $\% \rho_T$ é a porcentagem da densidade teórica, T_{sint} é a temperatura de sinterização e t é o patamar de sinterização. A densidade do corpo sinterizado foi obtida pela técnica de imersão em álcool isopropílico.

Portanto, a adição de dopantes inibe a densificação visto que a máxima $\% \rho_T$ obtida é a do aluminato de lantânio puro sinterizado a 1600 °C/6h.

Tabela 5.2: Medidas da densificação das composições estudadas.

Composição	T_{sint} (°C)/t (h)	$\% \rho_T$
LaAlO ₃	1500 °C/6	99.2
	1600 °C/6	99.9
La _{0.9} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	1500 °C/6	77.0
	1600 °C/6	90.1
La _{0.72} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	1500 °C/6	91.9
	1600 °C/6	94.6
La _{0.63} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	1500 °C/6	82.7
	1600 °C/6	91.0
La _{0.8} Sr _{0.2} AlO _{3-δ}	1500 °C/6	96.6
	1600 °C/6	97.3
La _{0.9} Ba _{0.1} AlO _{3-δ}	1500 °C/6	89.7
	1600 °C/6	91.3
La _{0.9} Ca _{0.1} AlO _{3-δ}	1500 °C/6	82.8
	1600 °C/6	92.0
La _{0.8} (Sr _{0.1} Pr _{0.1})AlO _{3-δ}	1500 °C/6	94.7
	1600 °C/6	93.6
La _{0.7} (Sr _{0.1} Pr _{0.2})AlO _{3-δ}	1500 °C/6	93.0
	1600 °C/6	97.7
La _{0.8} Sr _{0.2} Al _{0.8} Mn _{0.2} O _{3-δ}	1500 °C/6	91.4
	1600 °C/6	98.2

5.1.2. Difração de raios X

A Figura 5.1 apresenta o difratograma de La_2O_3 onde pode ser verificada a presença de hidróxido de lantânio. A presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ na matéria-prima gera uma distribuição não homogênea de La_2O_3 o que dificulta que este entre em solução sólida.

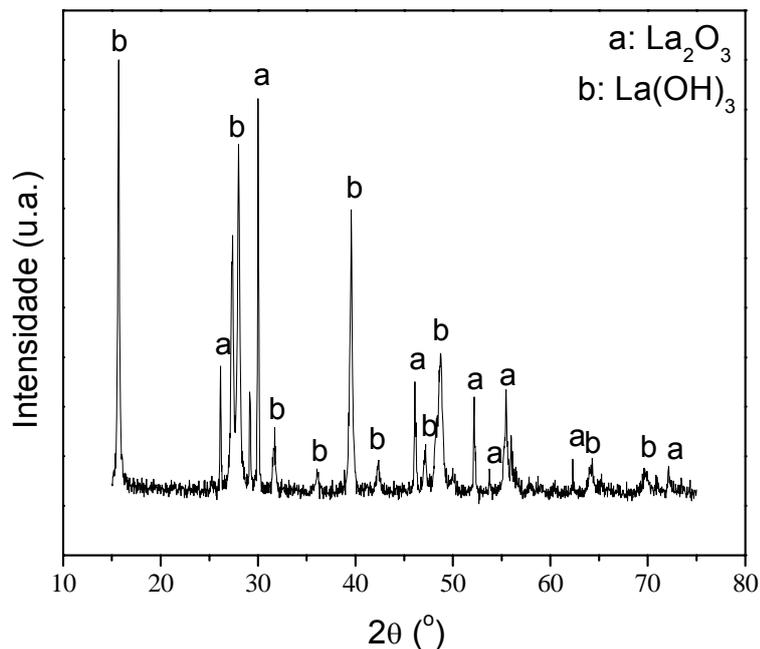


Figura 5.1: Difratograma de raios X de La_2O_3 .

A Figura 5.2 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as composições $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ comparados com a composição LaAlO_3 sinterizada a $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$. É observado que para esta temperatura de sinterização a formação da solução sólida não foi completa sendo detectado picos de La_2O_3 . Isto pode ser confirmado com a ampliação da escala entre 31 e 37° , Figura 5.3, onde pode-se notar que houve apenas um pequeno deslocamento dos picos das amostras dopadas com relação a LaAlO_3 puro.

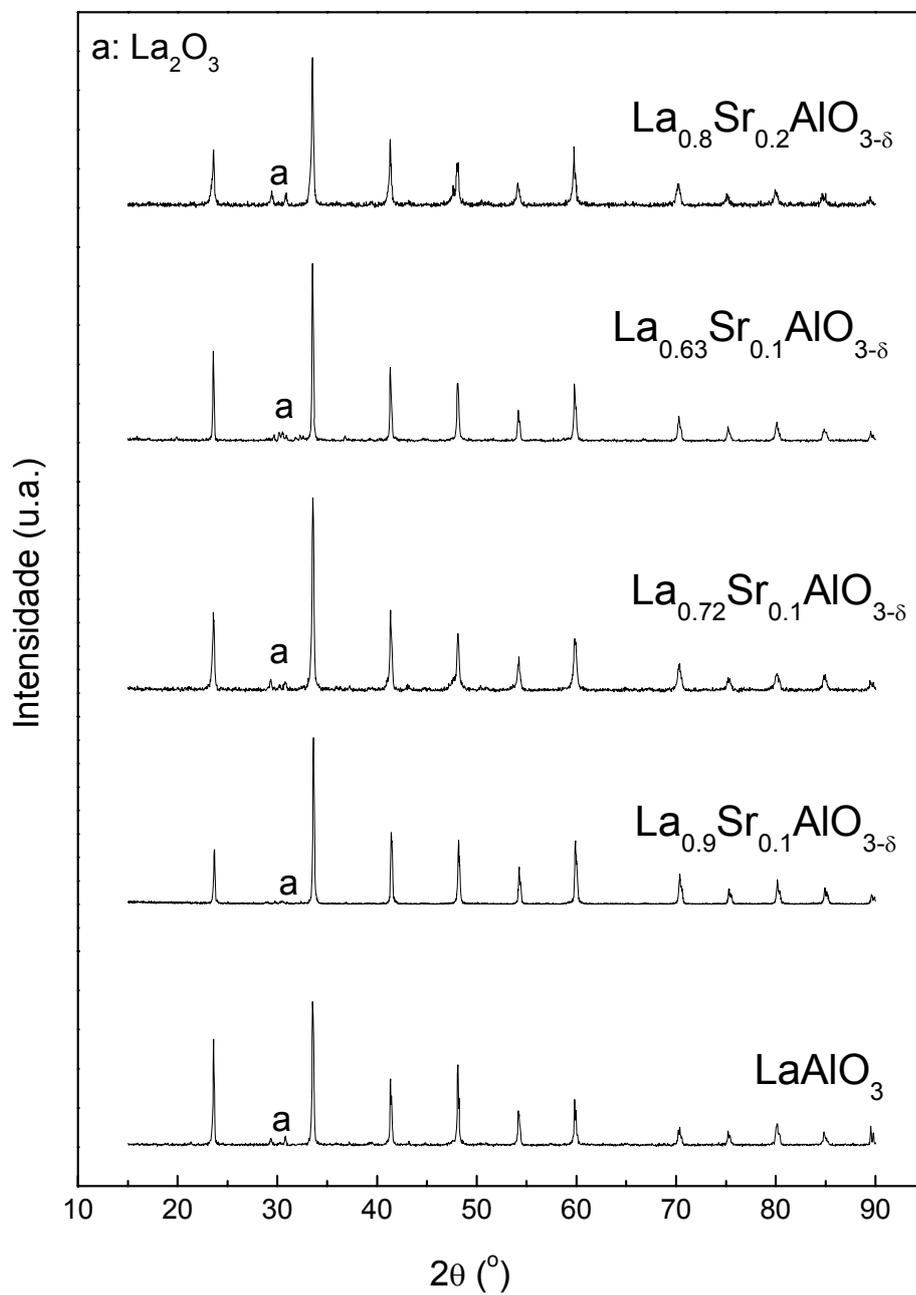


Figura 5.2: Difratoigramas de raios X de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ comparados com LaAlO_3 .

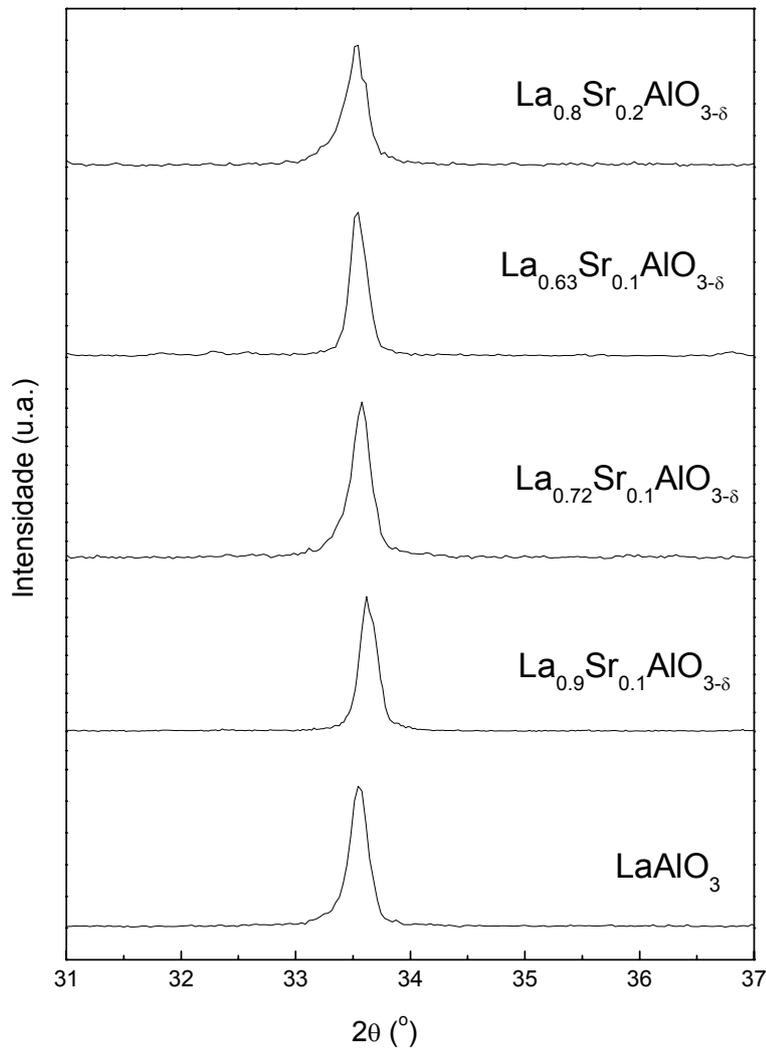


Figura 5.3: Comparação entre os picos de difração mais intensos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a 1500 °C/6h com LaAlO_3 .

A Figura 5.4 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as composições $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a 1600 °C/6h comparados com a composição LaAlO_3 também sinterizada a 1600 °C/6h. Para esta temperatura de sinterização foi detectado picos de difração característicos da estrutura tipo perovskita para todas as composições.

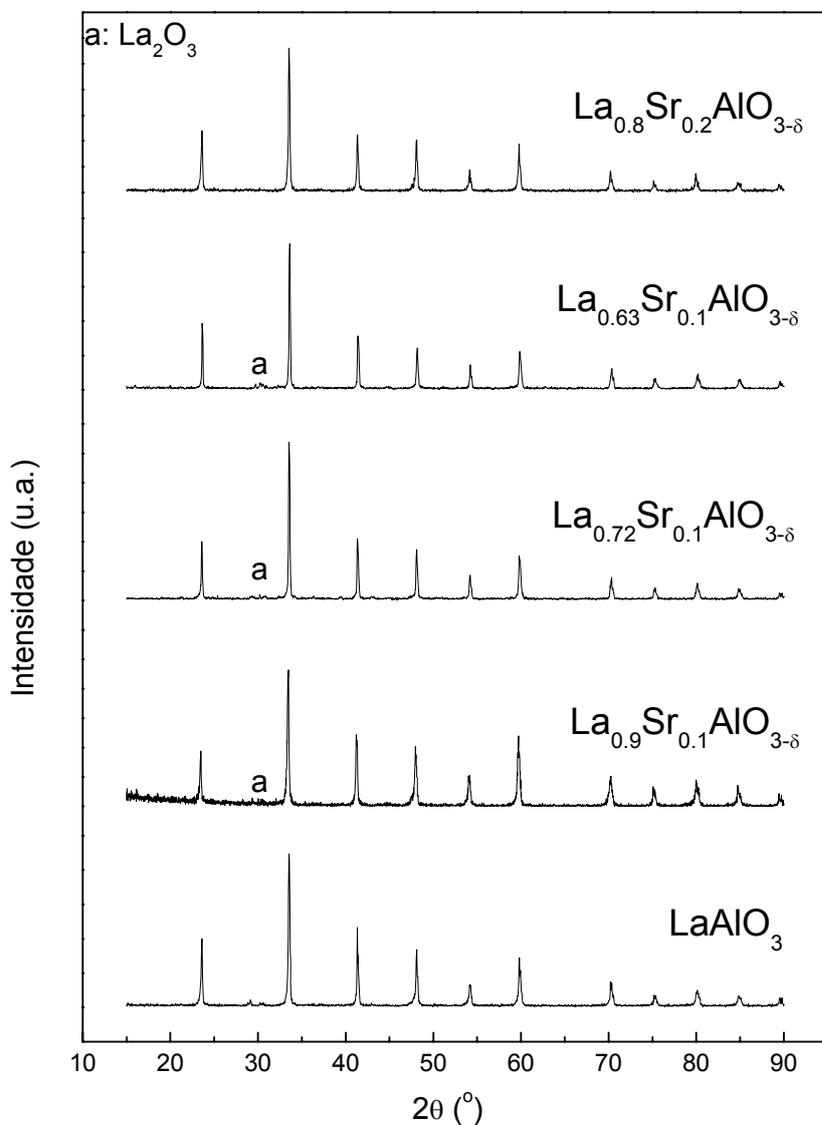


Figura 5.4: Difratogramas de raios X de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ comparados com LaAlO_3 .

Da Figura 5.4 poderia se considerar que os picos de difração das amostras dopadas não sofreram deslocamento com relação a composição LaAlO_3 pura. No entanto, fazendo-se uma ampliação da escala entre 32 e 36° , nota-se que os picos de difração estão deslocados para ângulos menores para as composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, enquanto que para as

amostras deficientes em La^{3+} não houve deslocamento dos picos, como pode ser visto na Figura 5.5. A pequena variação do parâmetro de rede das composições $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ (Tabela 5.1) pode estar relacionada com a presença de vacâncias de La^{3+} , que compensam o raio iônico maior de Sr^{2+} . A presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ na matéria-prima pode gerar uma distribuição não homogênea de La_2O_3 o que dificulta que La_2O_3 entre em solução sólida.

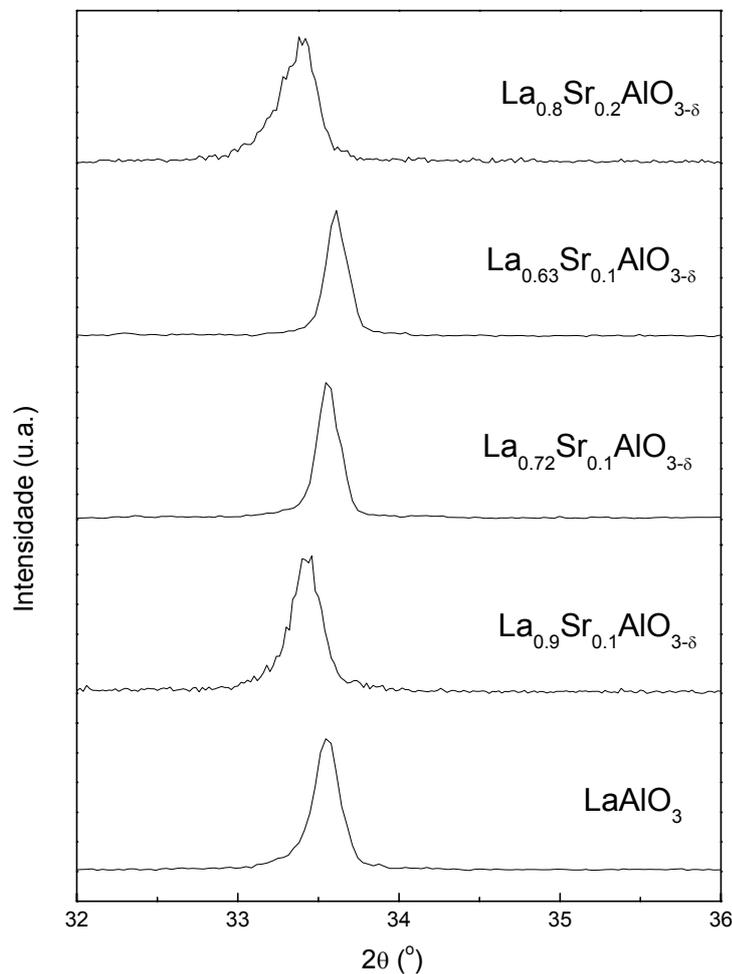


Figura 5.5: Comparação entre os picos de difração mais intensos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ($0.1 < x < 0.2$) sinterizadas a $1600\text{ °C}/6\text{h}$ com LaAlO_3 .

Para as amostras onde houve o deslocamento dos picos, pode-se perceber que houve uma diminuição do ângulo θ e, de acordo com a lei de Bragg (equação 4.2), 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+} . Isto significa que os íons Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}}=1,44$ Å) formaram solução sólida na sub-rede do La^{3+} ($r_{\text{La}}=1,36$ Å), provocando o deslocamento dos picos em questão. Os parâmetros de rede e o volume também aumentaram com o aumento na concentração de dopante (Tabela 5.1).

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam os difratogramas de raios X obtidos para as composições $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e 1600 °C, respectivamente, comparados com a composição LaAlO_3 . Além da estrutura tipo perovskita, nas amostras dopadas foram detectados picos adicionais de fases secundárias, BaAl_2O_4 e $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$. Estes picos adicionais podem se formar devido à diversos fatores, entre eles, o grau de mistura e a temperatura de sinterização. Outro fator que pode influenciar a formação de fases secundárias é o limite de solubilidade. Chen et. al. [68] determinaram que o limite de solubilidade de Ba^{2+} e Ca^{2+} na rede LaAlO_3 é de 3 e 5% mol, respectivamente. Isto significa que a concentração de dopantes, para amostras dopadas com Ba^{2+} e Ca^{2+} , excedeu o limite de solubilidade indicado por Chen. A variação da solubilidade no sistema LaAlO_3 pode ser causada pela diferença no raio iônico dos cátions divalentes ($r_{\text{La}}=1.36$ Å, $r_{\text{Ca}}=1.34$ Å e $r_{\text{Ba}}=1.61$ Å) [65, 66, 68].

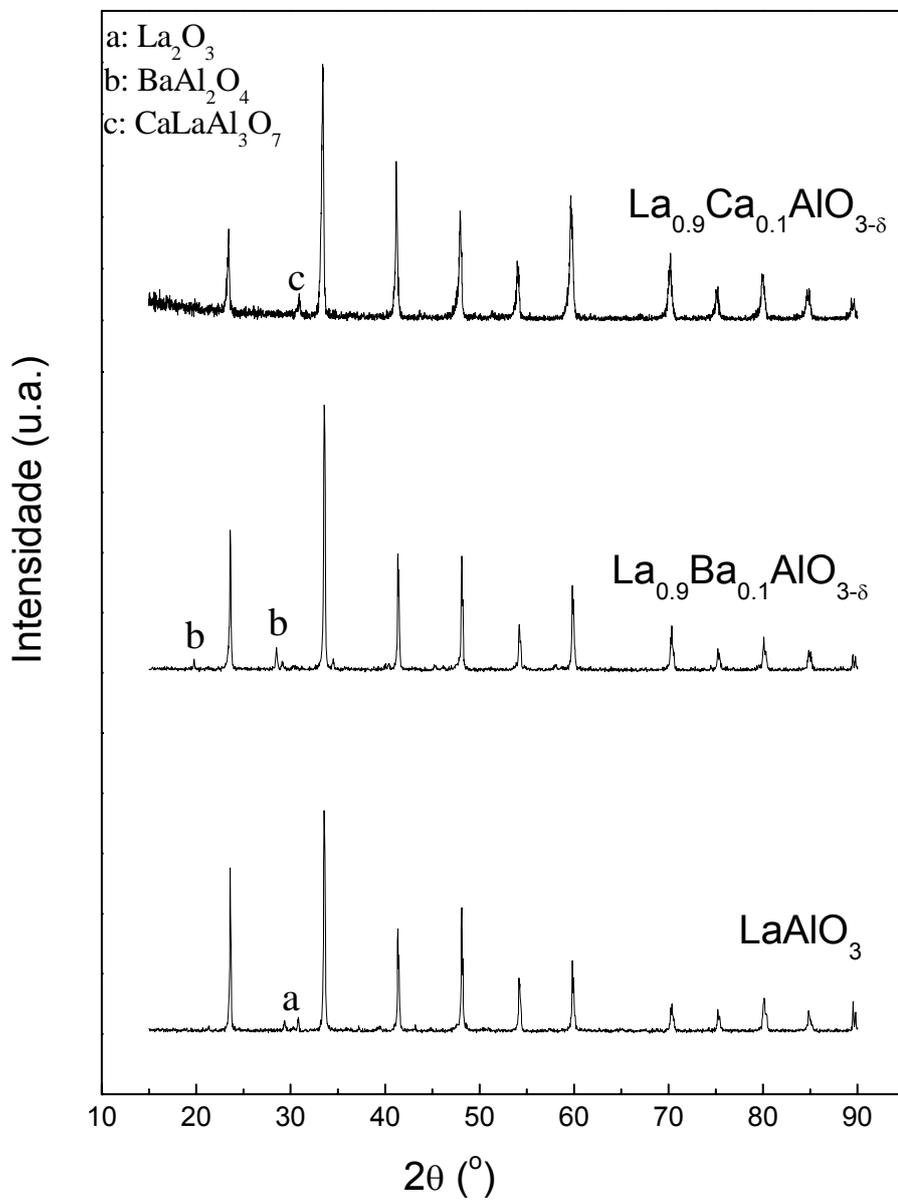


Figura 5.6: Difratoogramas de raios X de La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{3-δ} e La_{0.9}Ca_{0.1}AlO_{3-δ} sinterizadas a 1500 °C/6h comparados com LaAlO₃.

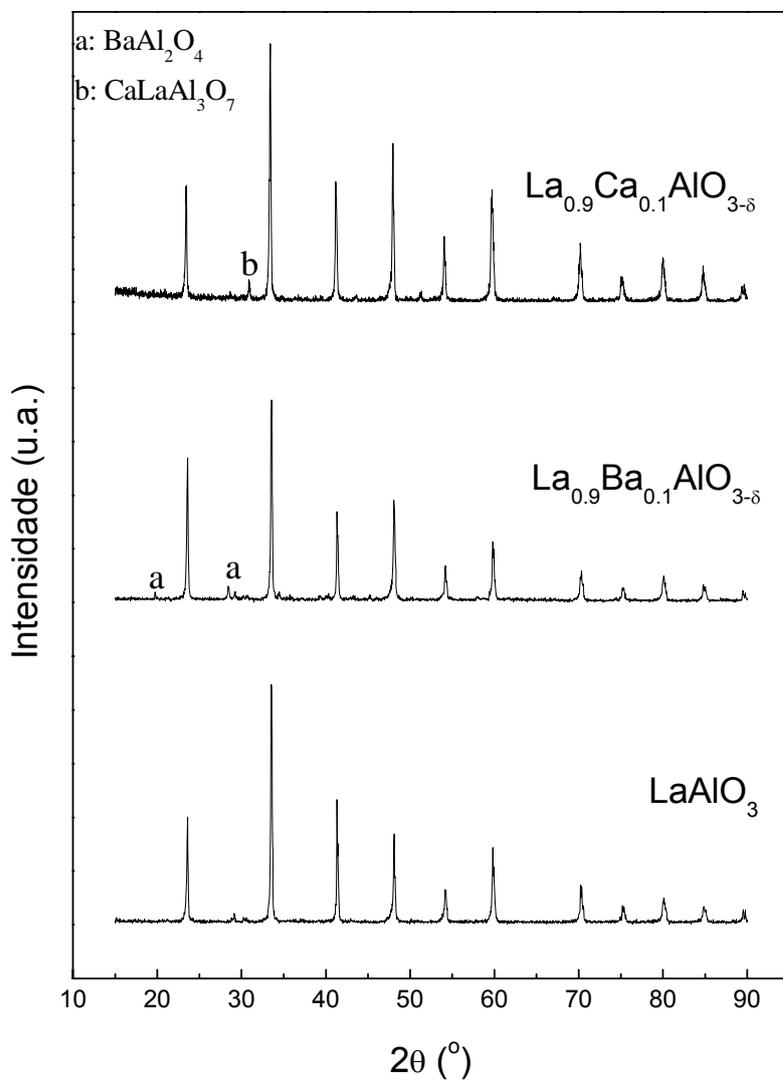


Figura 5.7: Difratoogramas de raios X de $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h comparados com LaAlO_3 .

De maneira semelhante à análise anterior, o pico de difração mais intenso nos difratogramas de raios X de composições dopadas com Ba^{2+} e Ca^{2+} foi analisado no intervalo de 2θ variando de 32 a 35° (Figura 5.8). Verifica-se que a adição de Ca^{2+} em LaAlO_3 provoca o deslocamento dos picos indicando, segundo a equação 4.2, que estes íons formam solução sólida na sub-rede do La^{3+} e que há um aumento do volume da célula unitária (Tabela 5.1).

Entretanto, a dopagem com Ba^{2+} não provocou o deslocamentos dos picos, uma vez que, segundo Chen [68], o limite de solubilidade é muito pequeno ($\sim 3\%$ mol) e não é suficiente para provocar o deslocamento dos picos em questão. O volume desta composição dopada com Ba^{2+} aumentou (Tabela 5.1), visto que o raio iônico de Ba^{2+} é maior do que o de La^{3+} .

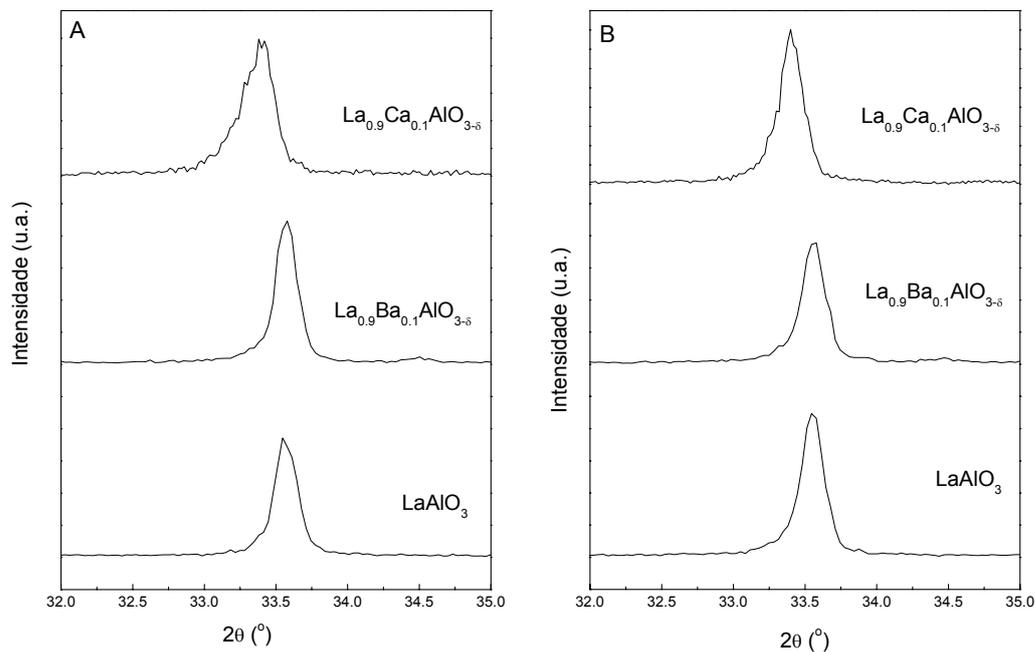


Figura 5.8: Comparação entre os picos de difração mais intensos de $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a $1500\text{ °C}/6\text{h}$ (A) e a $1600\text{ °C}/6\text{h}$ (B) com LaAlO_3 .

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os difratogramas de raios X obtidos para as composições $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C e $1600\text{ °C}/6\text{h}$, respectivamente, comparados com a composição LaAlO_3 . Observa-se que para as duas temperaturas de sinterização a formação da solução sólida não foi completa sendo detectado picos de La_2O_3 e Pr_2O_3 para as composições dopadas com praseodímio e manganês.

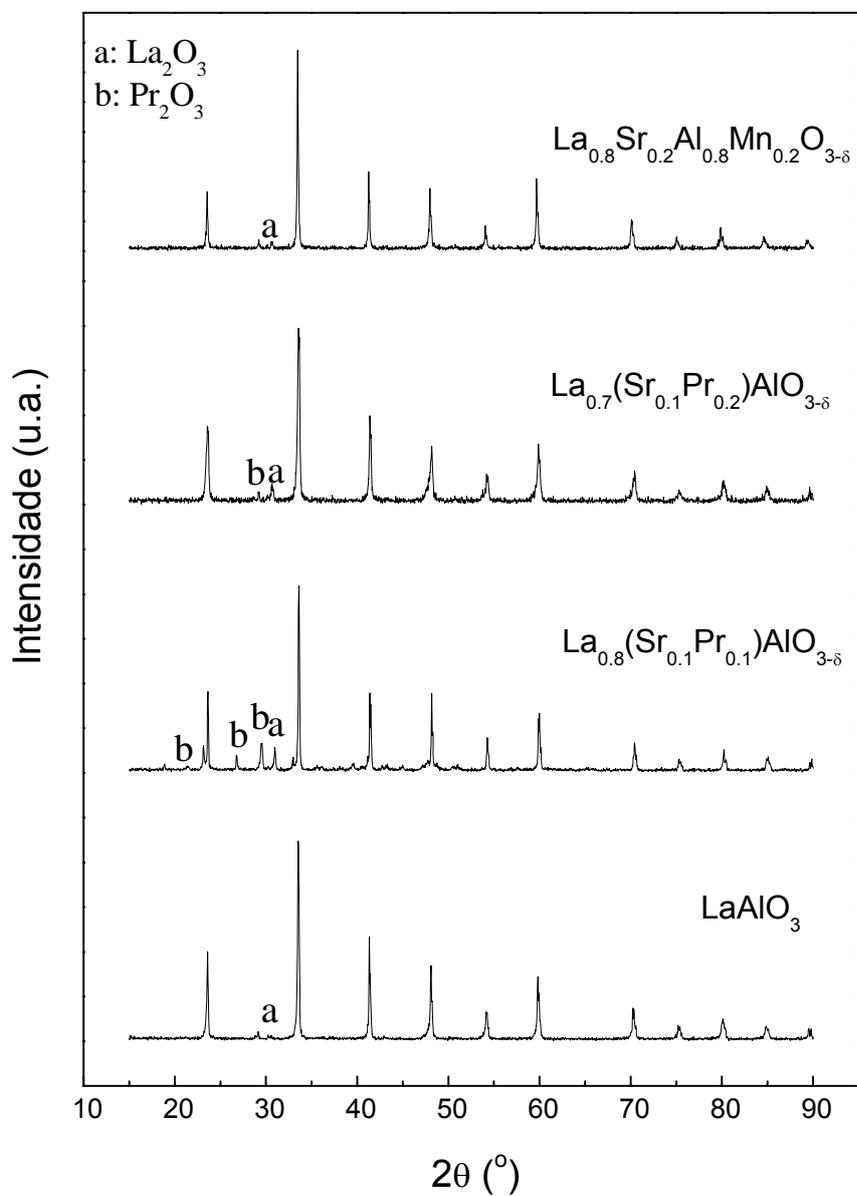


Figura 5.9: Difractogramas de raios X de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h comparados com LaAlO_3 .

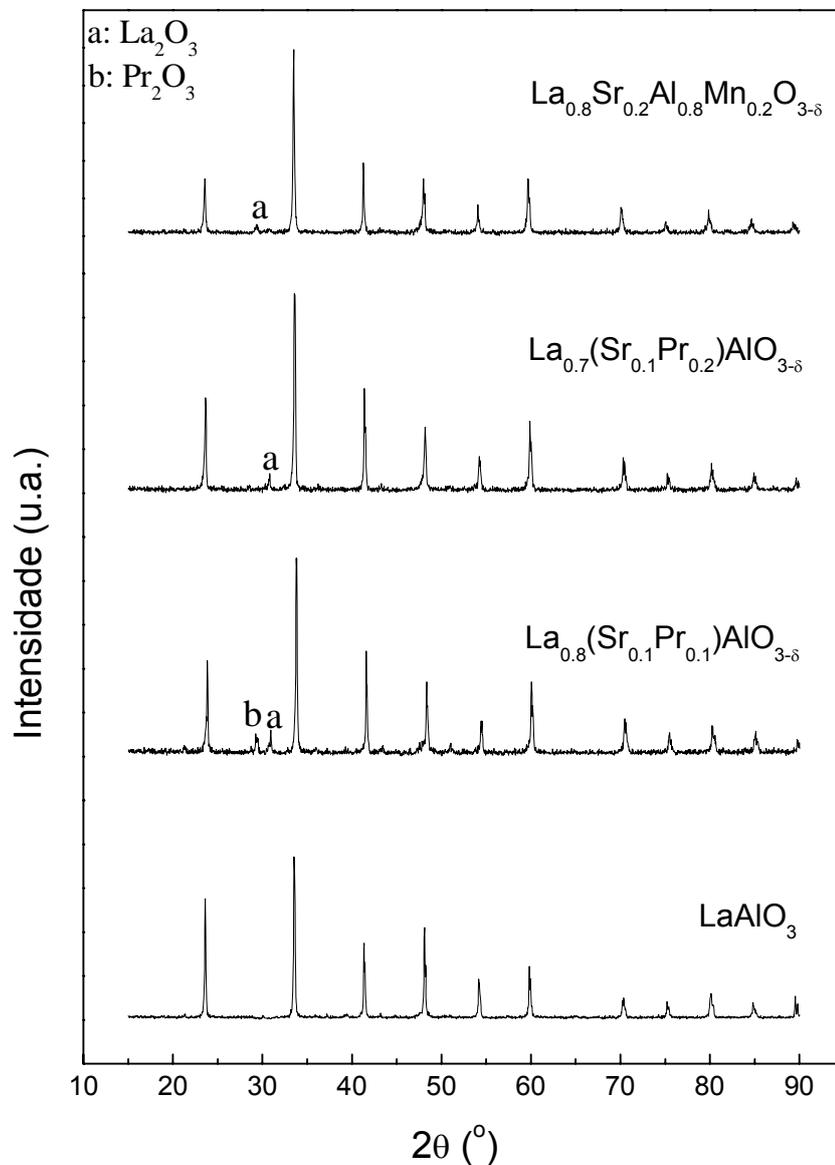


Figura 5.10: Difratomogramas de raios X de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ comparados com LaAlO_3 .

A Figura 5.11 apresenta o pico de difração mais intenso nos difratogramas de raios X de composições $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, analisadas no intervalo de 2θ variando de 32 a 35° .

Nestas composições também houve deslocamento dos picos, porém com a adição de Pr o deslocamento ocorre no sentido de ângulos maiores e a adição de Mn no sentido de ângulos menores. Com o aumento do ângulo θ , o valor da distância interplanar d diminui, de acordo com a Lei de Bragg, equação 4.2, o que significa que íons dopantes são menores do que o íon formador da rede. Analisando os valores dos raios iônicos dos íons Pr, Mn, Sr, Al e La, apresentados na Tabela 5.3, conclui-se que é possível que íons Pr e Sr entrem em solução sólida na sub-rede do La e o íon Mn na sub-rede do Al. Os parâmetros de rede e o volume das composições $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ diminuíram e da composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ aumentaram (Tabela 5.1).

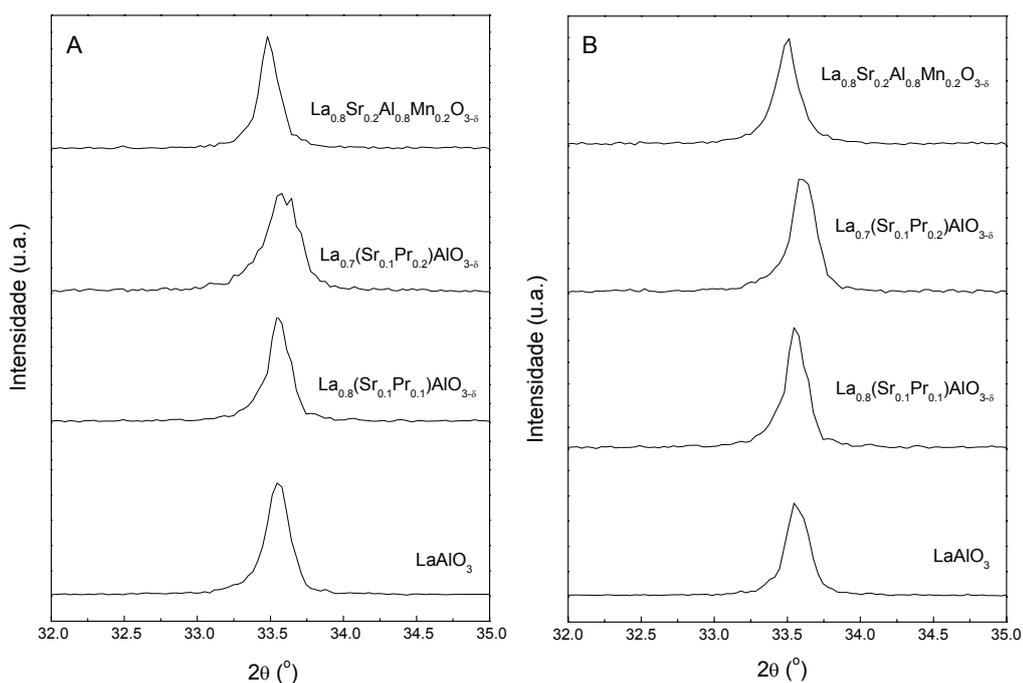


Figura 5.11: Comparação entre os picos de difração mais intensos de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e a 1600 °C/6h (B) com LaAlO_3 .

Tabela 5.3: Raios iônicos dos principais íons envolvidos [25].

Íons	Raio Iônico (Å)
La ³⁺	1,36
Sr ²⁺	1,44
Pr ⁴⁺	0,96
Pr ³⁺	1,126
Al ³⁺	0,535
Mn ⁴⁺	0,53
Mn ³⁺	0,58
Mn ²⁺	0,67
O ²⁻	1,40

Resumindo, os difratogramas de raios X mostram que a temperatura de sinterização 1500 °C não é suficiente para a formação da solução sólida na maioria das composições. A variação do parâmetro de rede (Tabela 5.1) com a condição de sinterização está relacionada à variação da solubilização do dopante na rede do LaAlO₃. As diferentes condições podem alterar a cinética de formação da solução sólida e levar à condições de não equilíbrio, levando, em alguns casos, à formação de fases secundárias com maior ou menor concentração do dopante.

5.2. Efeito do dopante na condutividade elétrica e microestrutura do La_{1-x}M_xAlO_{3-δ} (M=Sr, Ba e Ca).

A Figura 5.12 apresenta um espectro de impedância de LaAlO₃ sinterizado a 1600 °C/6h. A amostra é bastante resistiva, sendo a condutividade total a 600 °C 1,91x10⁻⁷ S/cm.

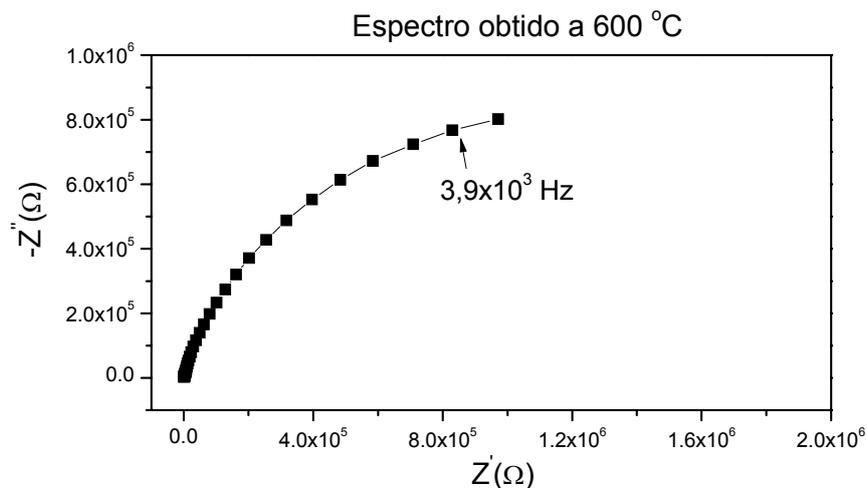


Figura 5.12: Espectro de impedância de LaAlO_3 à 600 °C.

Amostras de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 e 1600 °C foram analisadas por espectroscopia de impedância em temperatura entre 250 e 650 °C. A Figura 5.13 mostra espectros de impedância típicos destas composições. Os espectros são mostrados no intervalo completo de frequência analisado e apenas no intervalo de alta frequência para permitir a visualização do semi-círculo devido ao grão. Pode-se perceber que para as amostras dopadas com Sr e Ca, a resistividade do grão é menor a 1600 °C do que a 1500 °C. No caso de Ba, a resistividade do grão é maior a 1600 °C. Em temperaturas acima de 350 °C torna-se difícil a separação das contribuições do grão e do contorno de grão ao espectro, uma vez que a contribuição do grão desaparece, e apenas a condutividade do contorno é tomada pela interseção do arco com o eixo Z' , para a amostra dopada com Sr. Para amostras dopadas com Ba e Ca, esta temperatura é acima de 500 °C e 525 °C, respectivamente.

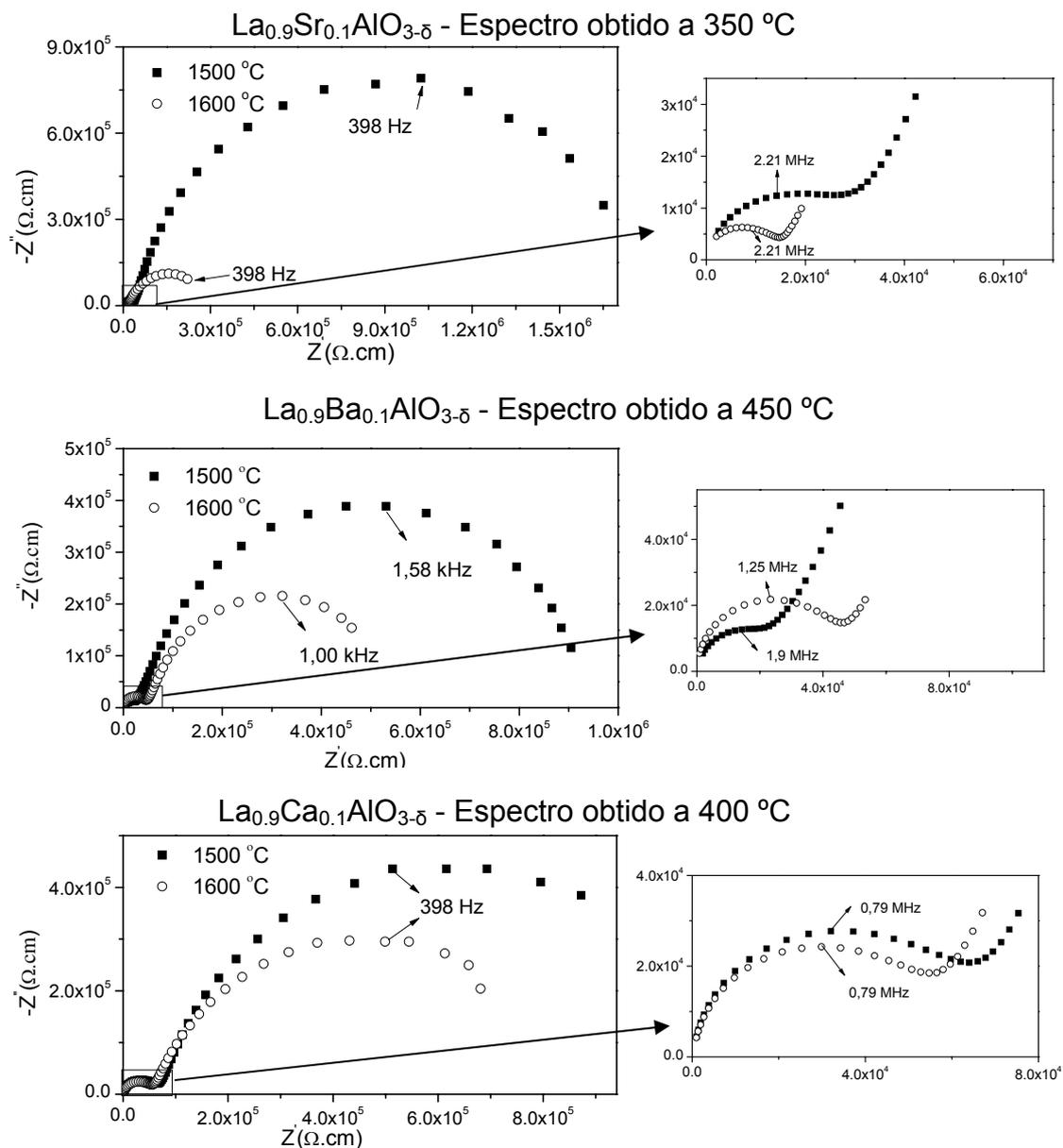


Figura 5.13: Espectros de impedância das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$.

A Figura 5.14 compara a condutividade elétrica do grão das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e 1600 °C/6h (B), onde pode ser observado que a amostra $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizada a 1600 °C apresenta maior condutividade.

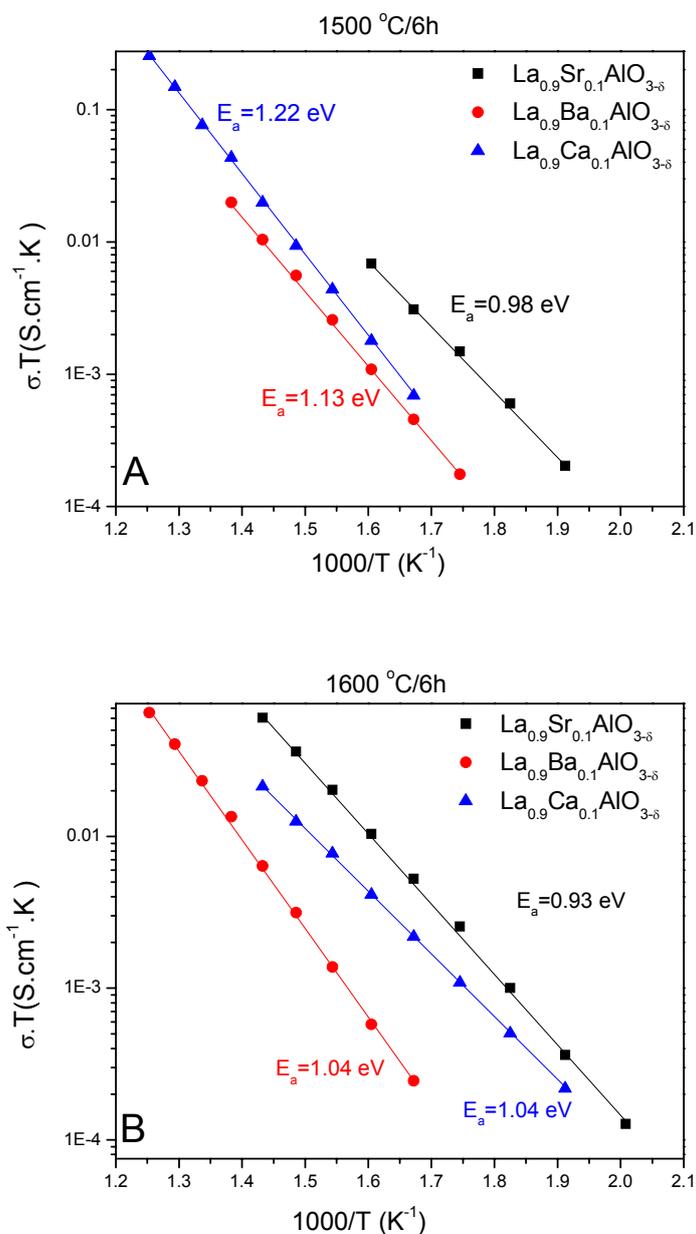


Figura 5.14: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras $La_{0.9}Sr_{0.1}AlO_{3-\delta}$, $La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{3-\delta}$ e $La_{0.9}Ca_{0.1}AlO_{3-\delta}$ sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ (A) e a $1600\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ (B).

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 ambas as temperaturas de sinterização. Em $La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{3-\delta}$ e $La_{0.9}Ca_{0.1}AlO_{3-\delta}$, como o limite de solubilidade é 3 e 5% mol, respectivamente, a quantidade de vacâncias

introduzidas nestes materiais é menor do que em $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, uma vez que nem todo Ba^{2+} e Ca^{2+} entraram em solução sólida na rede do LaAlO_3 . Outro razão para a σ_g de Ba^{2+} e Ca^{2+} ser menor pode estar relacionada com a estrutura cristalina. Na Tabela 5.4 estão os valores do raio crítico, volume livre e fator de tolerância calculados a partir das equações (2.26), (2.12) e (2.11) respectivamente, para estas composições comparadas com LaAlO_3 . No caso de amostras dopadas com Ba^{2+} e Ca^{3+} , estes parâmetros foram calculados considerando o limite de solubilidade destas composições. A amostra dopada com Sr^{2+} é a que apresenta maior volume livre e raio crítico, condições necessárias para se obter uma elevada mobilidade do íon 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.

Tabela 5.4: Raio Crítico, Volume Livre e Fator de tolerância.

Composição	Raio Crítico (Å)	Volume Livre (Å³)	Fator de Tolerância
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
$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.9008	13.72	1.015
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.9002	13.39	1.008

As Figuras 5.15 e 5.16 comparam a condutividade elétrica do contorno de grão e total, respectivamente, das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e 1600 °C/6h (B). A partir dos espectros de impedância, Figura 5.13, 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+} sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ é superior à das amostra 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 5.6 e 5.7. A presença de fases secundárias reduz a área de contato grão-grão, o que contribui para o aumento da resistividade do contorno de grão.

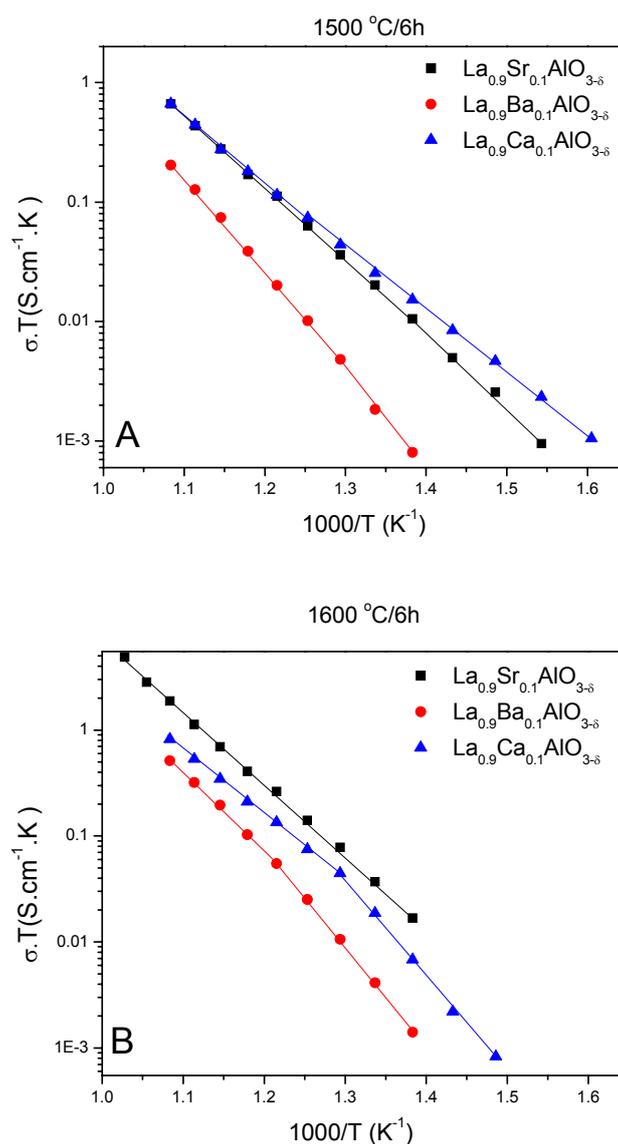


Figura 5.15: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ (A) e a $1600\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ (B).

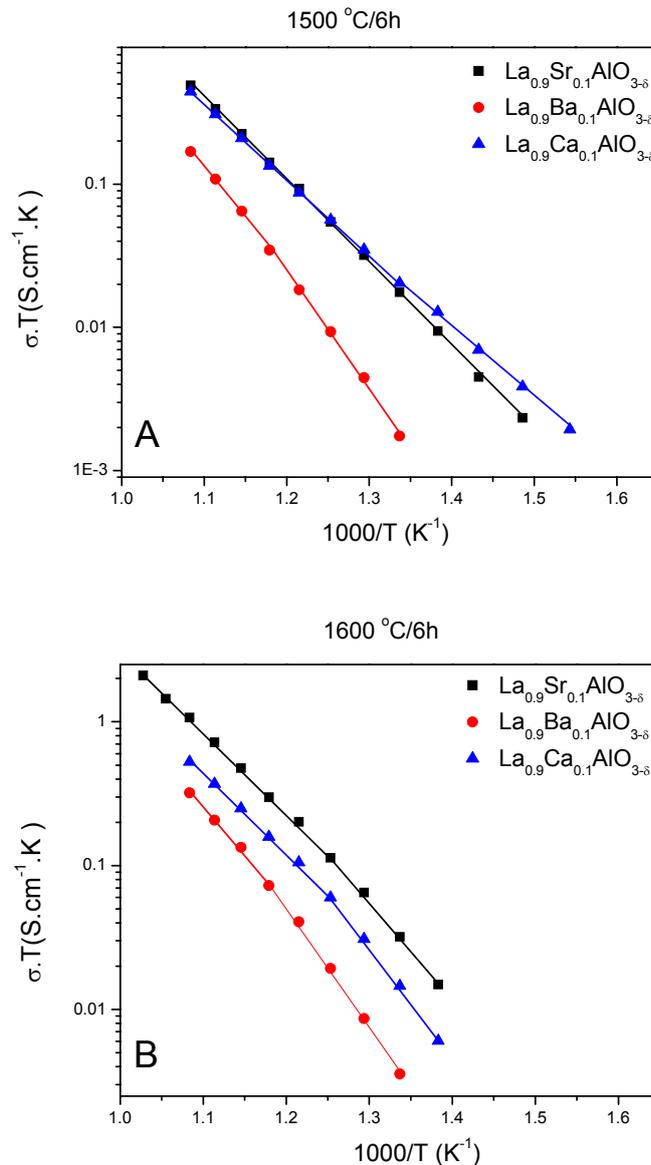


Figura 5.16: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h (A) e a 1600 °C/6h (B).

A Figura 5.17 apresenta as micrografias das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h comparadas com LaAlO_3 , onde mostra que a amostra dopada com Sr^{2+} a 1500 °C apresenta elevada porosidade. Pode ser verificado também que as amostras dopadas são composta de duas fases com grãos diferentes. 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. Como a composição dopada com Sr^{2+} apresentou maior condutividade de contorno de grão, este aumento na condutividade pode estar relacionado com a formação desta microestrutura bifásica: esta composição possui maior quantidade de grão claros que seriam responsáveis pela condutividade elétrica.

Um mapeamento da amostra dopada com Sr^{2+} indicou que os grãos claros possuem maior quantidade de Sr^{2+} , enquanto que os grãos escuros são praticamente o LaAlO_3 puro. Sendo assim, a região mais condutiva da amostra corresponde a esta região de grãos claros. A amostra $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizada a 1600 °C é composta por uma matriz de grãos claros interconectados, o que seria responsável pela condutividade de contorno de grão, e conseqüentemente condutividade total, mais elevada. A amostra dopada com Ba^{2+} sinterizada tanto a 1500 °C como a 1600 °C possui uma quantidade muito maior de grãos escuros, o que justifica sua baixa condutividade de contorno de grão. Já $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizada a 1500 °C possui uma quantidade menor de grãos escuros que faz com que possua condutividade total maior do que $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$. Entretanto, a 1600 °C, os grãos escuros aumentam e sua condutividade de contorno de grão se torna menor do que a da amostra dopada com Sr^{2+} .

A partir destas micrografias também é possível acompanhar a evolução da microestrutura com o aumento da temperatura de sinterização, observando a crescente densificação do material. O tamanho dos grãos também aumentou como o aumento da temperatura de sinterização. Dessa forma, as amostras sinterizadas a 1600 °C apresentam maior condutividade em relação as amostras sinterizadas a 1500 °C. Isso também justifica a amostra dopada com Ca^{2+} sinterizada a 1500 °C possuir condutividade mais elevada do que a amostra dopada com Sr^{2+} sinterizada a 1500 °C, uma vez que esta é bastante porosa.

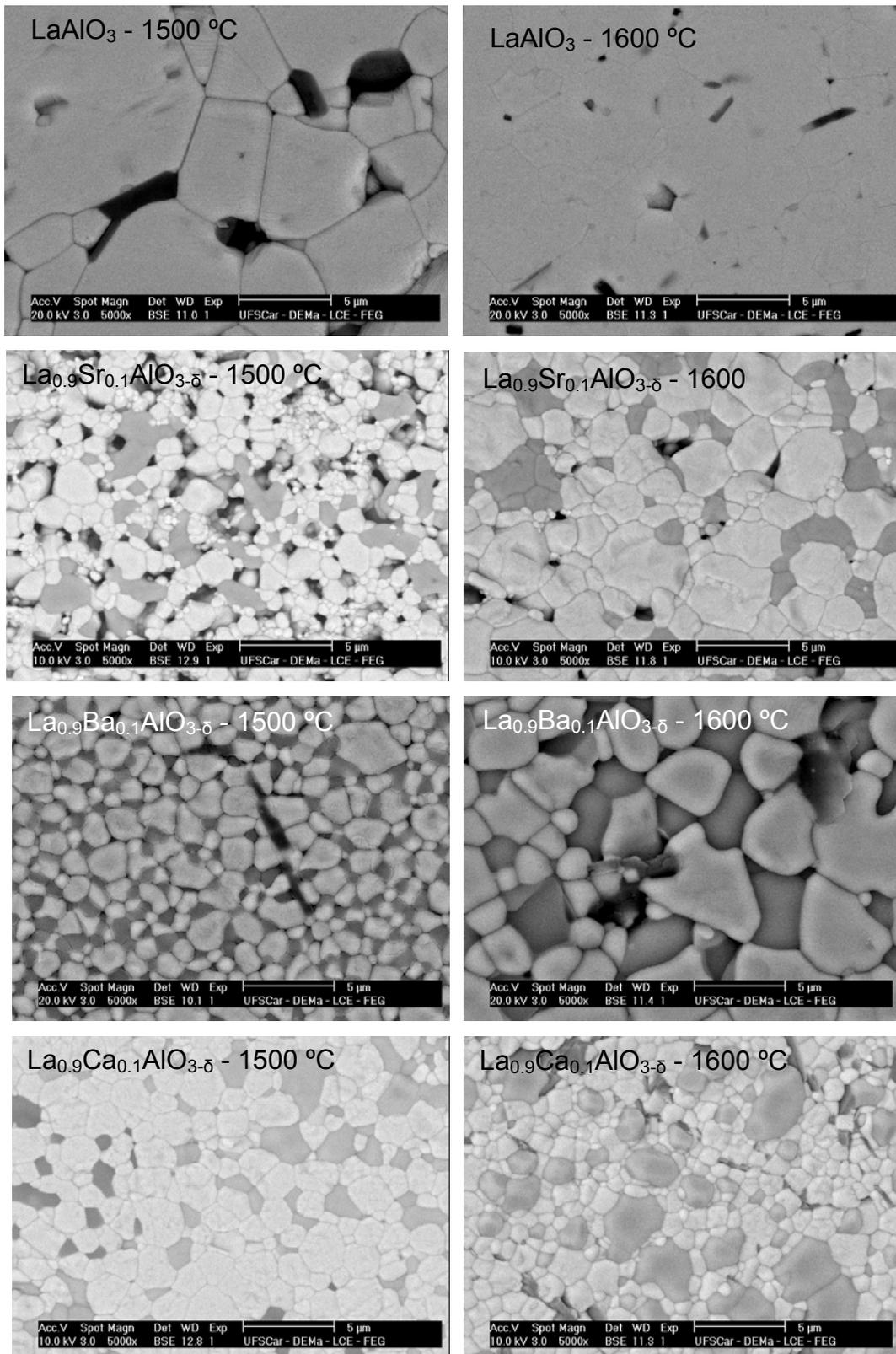


Figura 5.17: Micrografias da superfície polida de amostras de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h comparadas com LaAlO_3 .

Portanto, 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 baixo teor de dopante (baixa condutividade) que criam interfaces bloqueantes ao movimento do portador.

5.3. Efeito da estequiometria de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ na condutividade elétrica e microestrutura.

Como a amostra dopada com Sr^{2+} se mostrou mais condutiva, foi feita uma variação na estequiometria de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$. A deficiência no sítio La foi realizada com intuito de tentar entender a microestrutura bifásica.

As amostras de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 e 1600 °C foram analisadas por espectroscopia de impedância em temperatura entre 250 e 650 °C. A Figura 5.18 mostra espectros de impedância típico destas composições. Os espectros são mostrados no intervalo completo de frequência analisado e apenas no intervalo de alta frequência para permitir a visualização do semi-círculo devido ao grão. Em todas as amostras a resistividade do grão é menor a 1600 °C do que a 1500 °C. No caso de $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, não é possível visualizar a resistividade do grão em quase todas as temperatura de medida.

A Tabela 5.5 contém valores de condutividade do grão (σ_g) a 325 °C. A deficiência no sítio de La também introduz vacâncias de oxigênio e, portanto, deveria aumentar a condutividade iônica. Entretanto, nota-se que a condutividade $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ é maior do que das amostras deficientes. Uma possível razão para isto pode ser uma interação de curto alcance entre as vacâncias de oxigênio e o dopante criando aglomerados de defeitos e indisponibilizando as vacâncias para a condução nas amostras com grande deficiência de oxigênio. Porém, como não foi possível determinar a σ_g em altas temperaturas, onde ocorre a quebra de aglomerados destes defeitos, torna-se difícil confirmar esta hipótese.

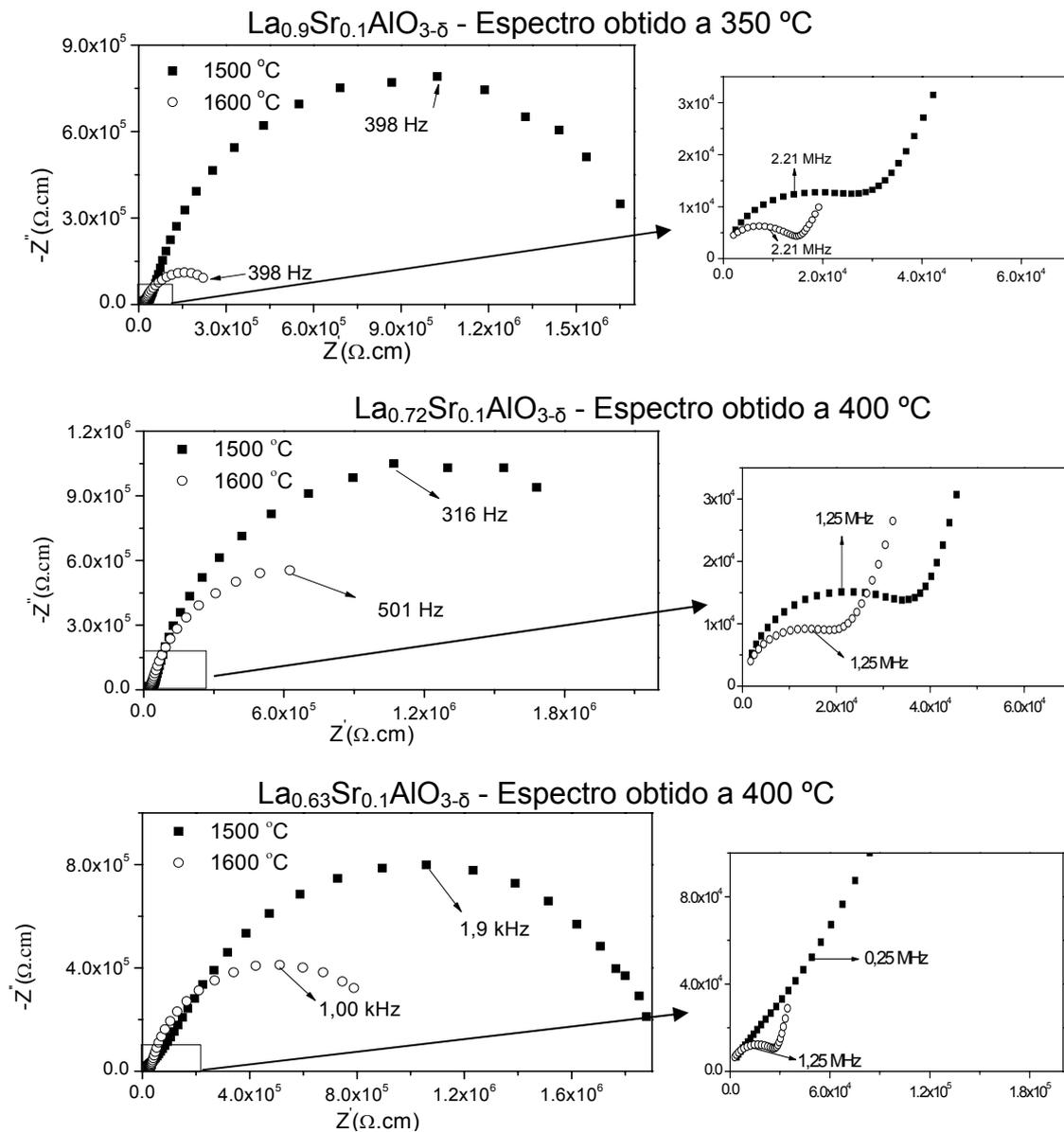


Figura 5.18: Espectro de impedância das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$.

Tabela 5.5: Valores de condutividade do grão a 325 °C das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$.

Composição	σ_g a 325 °C (S/cm)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	9.3×10^{-6}
$\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	7.8×10^{-6}
$\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	3.3×10^{-6}

As Figuras 5.19 e 5.20 comparam a condutividade do contorno de grão e total, respectivamente, das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e 1600 °C/6h. A composição $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ apresenta maior condutividade a 1600 °C/6h. A microestrutura destas composições é mostrada nas Figuras 5.21 e 5.22. Nota-se que a amostra $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizada a 1500 °C possui condutividade menor do que a $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizada a 1500 °C, uma vez que possui maior porosidade. Outro fator está relacionado a quantidade de grãos escuros e claros, como mostram as micrografias das Figuras 5.21 e 5.22. As amostras sinterizadas a 1500 °C, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ possuem maior quantidade de grãos escuros do que $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$. Entretanto, a 1600 °C, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, possui menos grãos escuros, por isso sua condutividade é mais elevada do que as outras composições. A condutividade do contorno de grão também diminuiu, uma vez que grãos claros formam uma matriz contínua.

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram também que a porosidade das amostras aumenta a medida que a deficiência em La^{3+} aumenta, dados compatíveis com os valores de densidade já apresentados na Tabela 5.2.

Portanto, a deficiência no sítio de La^{3+} não foi efetiva para aumentar a condutividade do grão, uma vez que a associação de vacâncias e dopantes reduziu a mobilidade dos íons oxigênio. A microestrutura se tornou mais heterogênea a medida que a deficiência aumentou, o que contribuiu para aumentar a quantidade de grãos escuros e conseqüentemente diminuir a condutividade do contorno de grão.

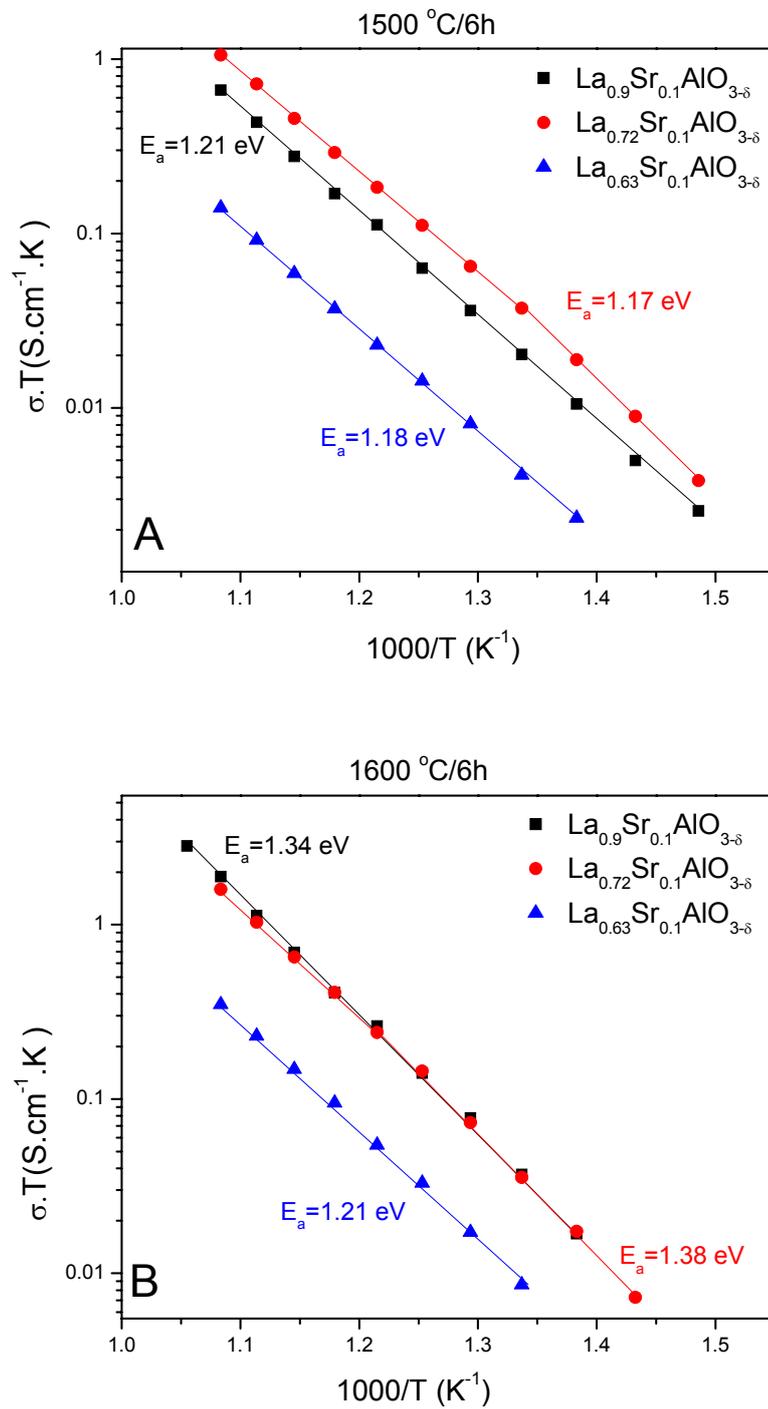


Figura 5.19: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.

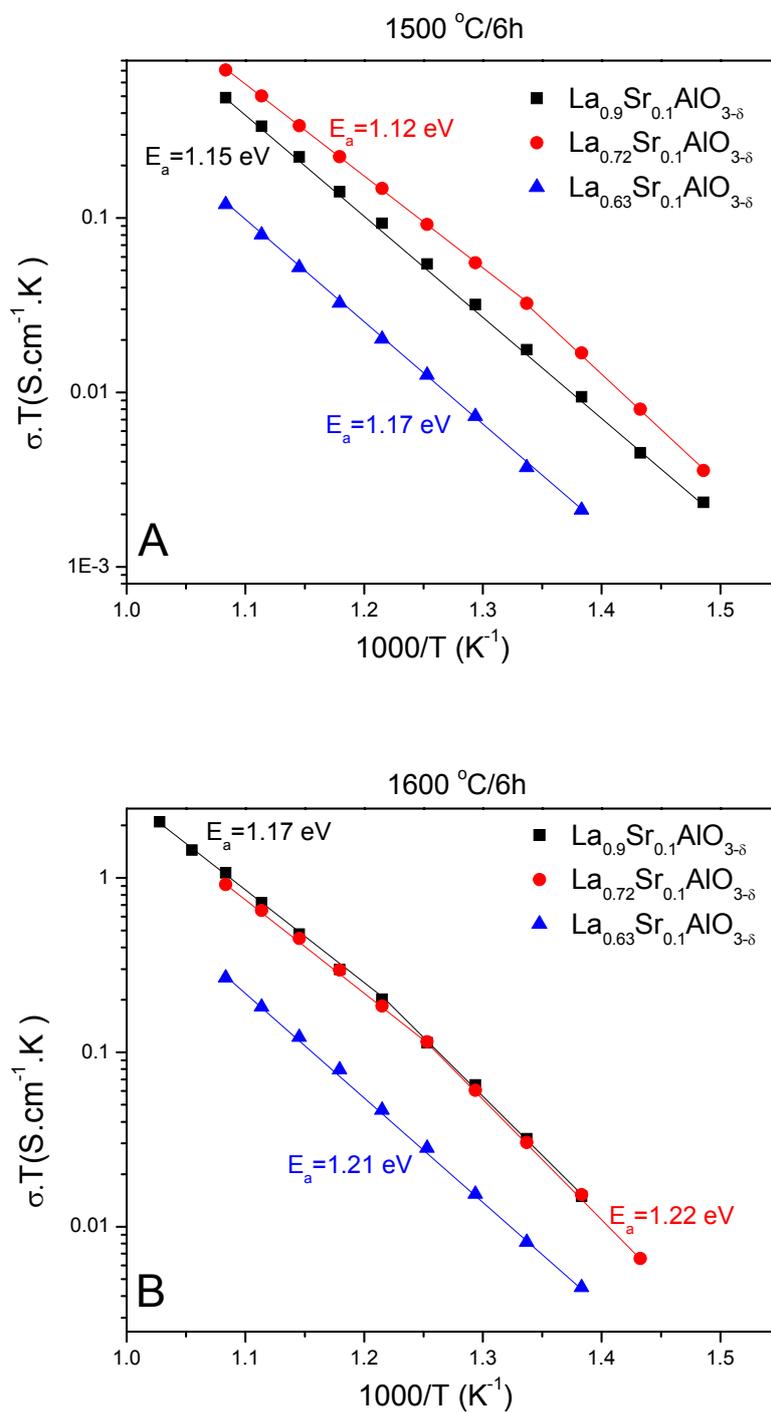


Figura 5.20: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.

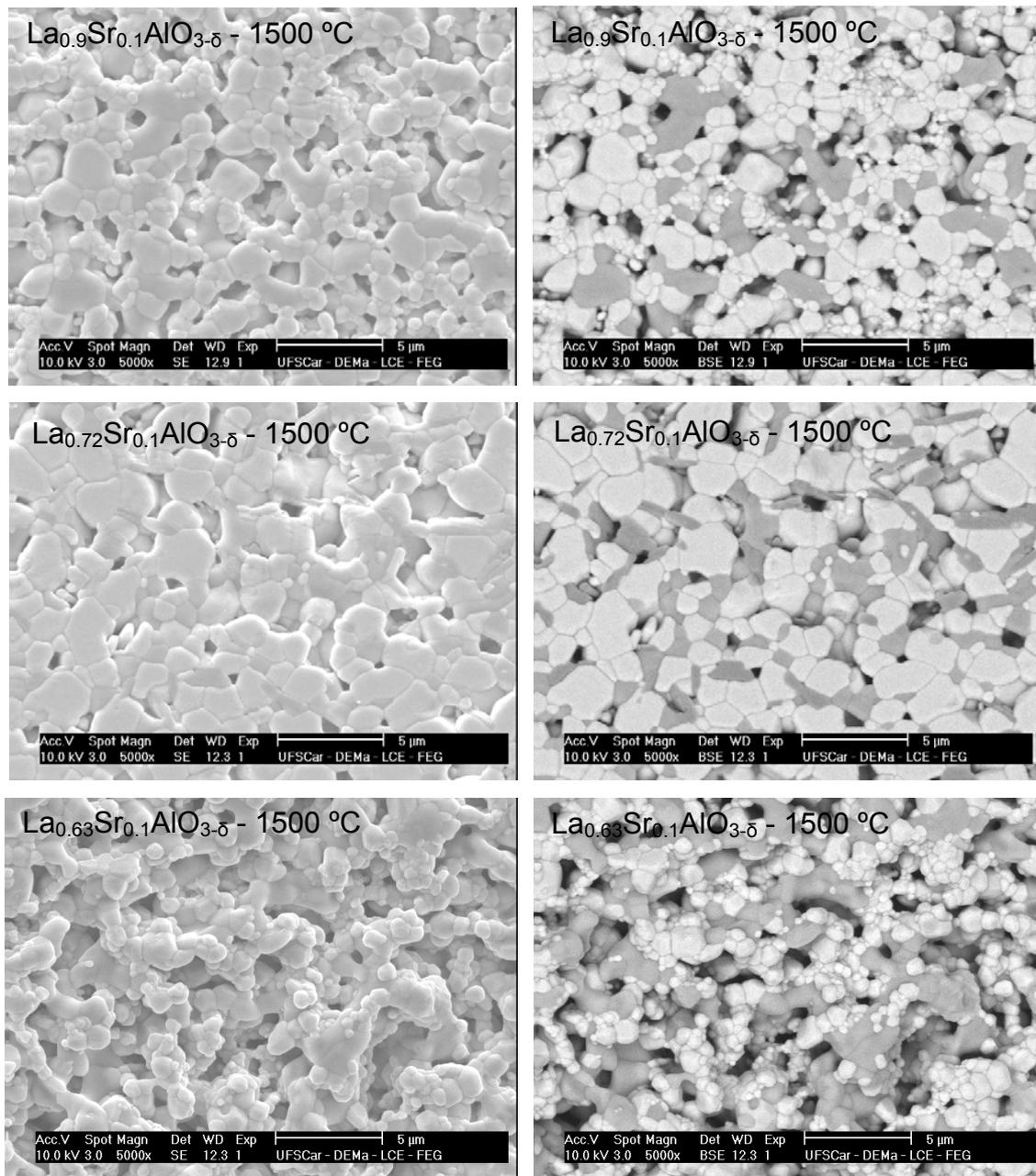


Figura 5.21: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h.

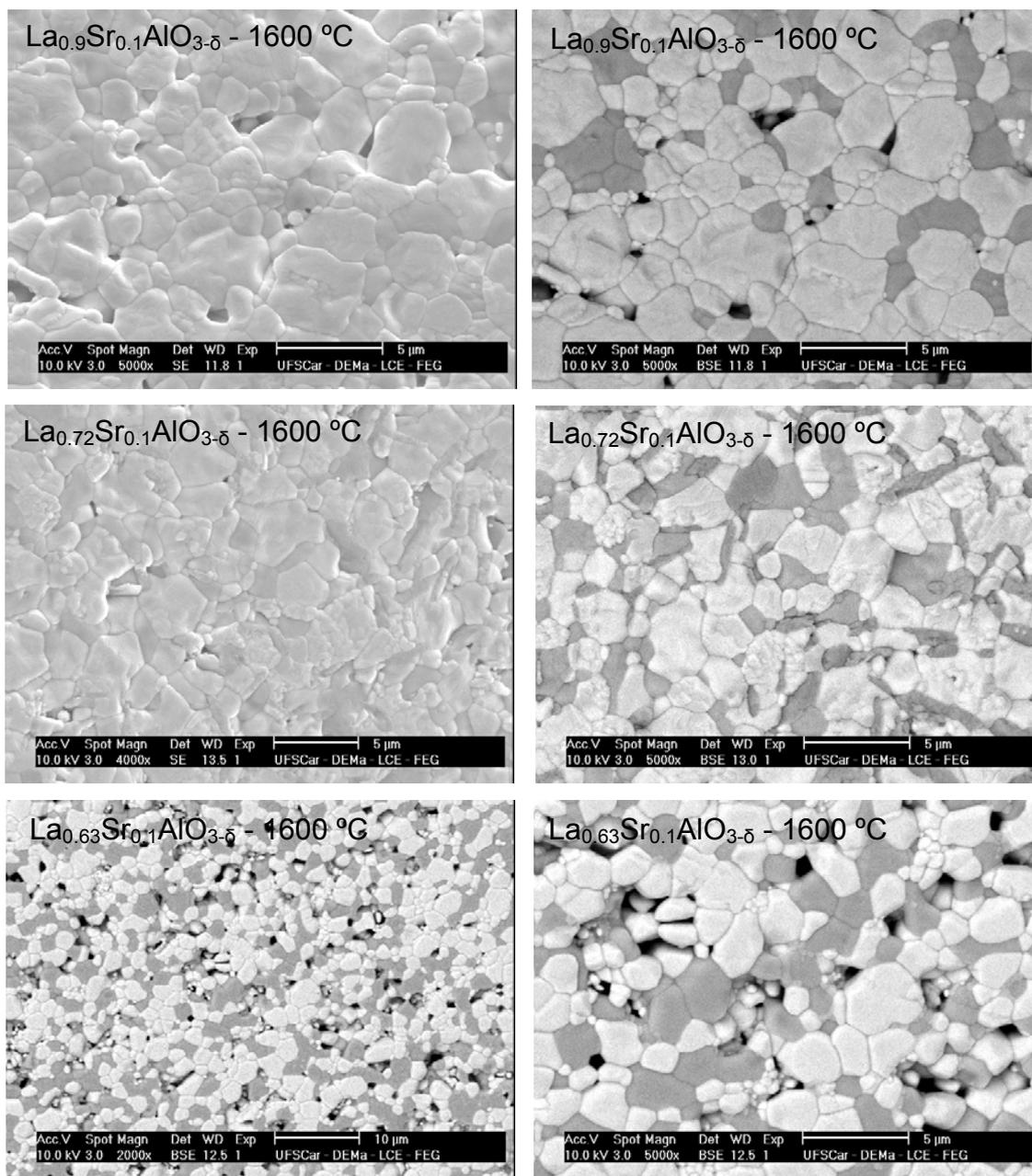


Figura 5.22: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.

5.4. Efeito do teor de Sr na condutividade elétrica e microestrutura de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$.

Conforme dito anteriormente, a amostra mais condutiva é $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$. Portanto, com o intuito de aumentar a condutividade total, aumentou-se o teor de dopante.

As Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 comparam a condutividade do grão, do contorno de grão e total, respectivamente, das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e 1600 °C/6h.

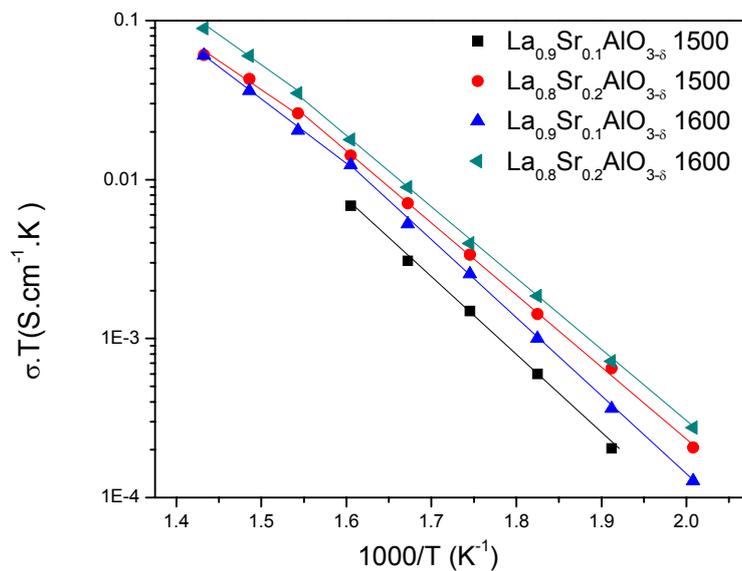


Figura 5.23: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.

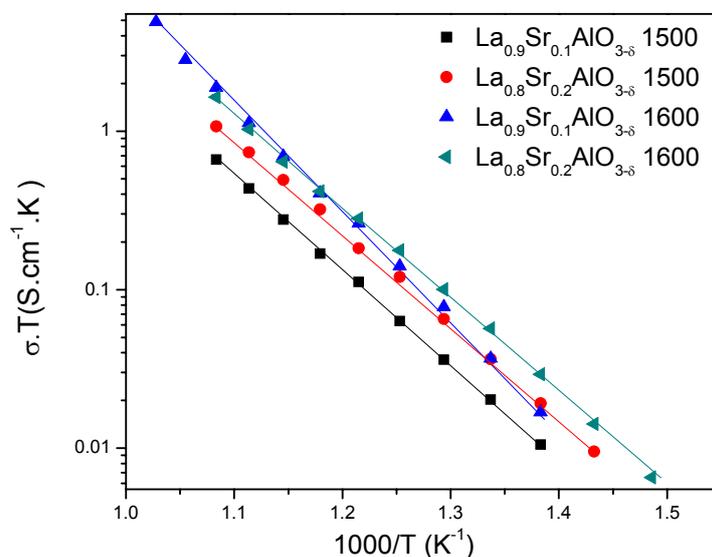


Figura 5.24: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.

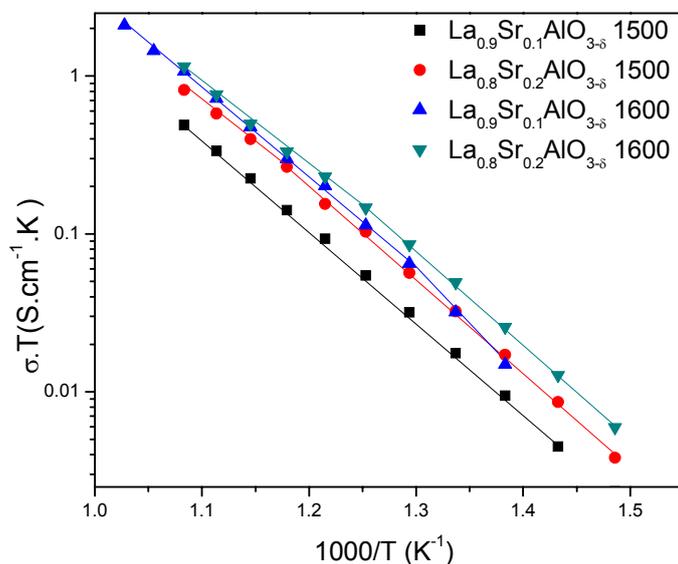


Figura 5.25: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h.

Os gráficos de Arrhenius mostram que a amostra dopada com 20% mol Sr é a mais condutiva em ambas as temperaturas de sinterização.

As Figuras 5.26 e 5.27 comparam a condutividade do grão e total, respectivamente, das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h com a zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8YSZ-TOSOH), condutor iônico puro, sinterizada a 1600 °C durante duas horas. A condutividade do grão das amostras de aluminato é semelhante à da zircônia sendo até superior em $T < 350$ °C no caso do $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$. Porém, a condutividade total é ~1 ordem de grandeza inferior. Em relação à condutividade elétrica do grão deve ser destacado que a condutividade da zircônia 8YSZ é puramente iônica [39] enquanto que a do aluminato de lantânio dopado, em atmosfera oxidante, é mista, isto é, iônica e eletrônica (buracos) [19].

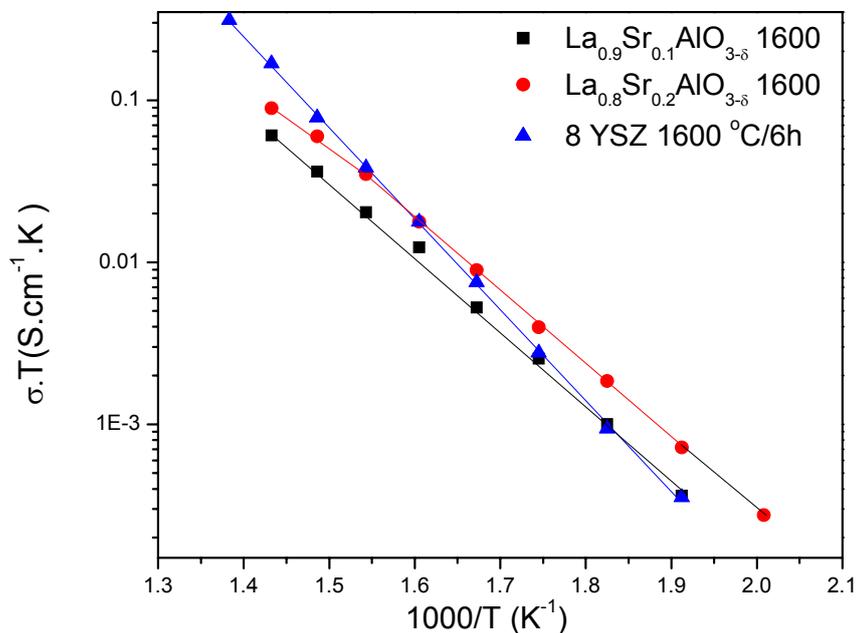


Figura 5.26: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h comparada com a 8YSZ.

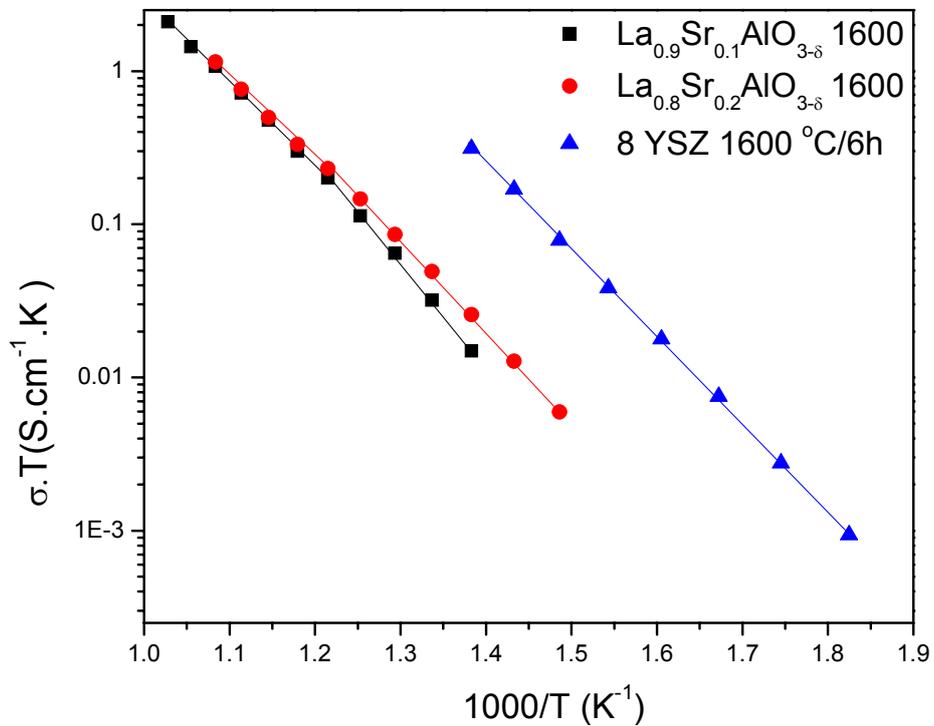


Figura 5.27: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ comparada com a 8YSZ.

Na Tabela 5.6 são apresentados os valores das energias de ativação para a condução do grão (E_{ag}) e total (E_{at}).

Tabela 5.6: Energia de ativação para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ e 8YSZ.

Composição	E_{ag}	E_{at}
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.95	1.18
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.90	1.15
8YSZ	1.12	1.09

A condutividade do grão (σ_G) de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ é menor do que a σ_G de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ com energia de ativação aproximadamente igual. Isto se deve ao fato de que, quanto maior o teor de dopante, maior a quantidade de vacâncias de oxigênio e conseqüentemente, maior a condutividade mista (íons + buracos). O aumento da $[V_o^{**}]$ aumenta a condutividade eletrônica porque os portadores (buracos) são criados em conseqüência do preenchimento de parte das V_o^{**} pelo oxigênio da atmosfera. Posteriormente, nesta dissertação serão apresentados resultados da condução elétrica em atmosfera redutora.

A condutividade do contorno de grão (σ_{CG}) de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ são bastantes próximas entre si e uma ordem de grandeza inferior a σ_{CG} de 8YSZ. A condutividade total de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ é praticamente a condutividade do contorno de grão. Portanto, em $(\text{La,Sr})\text{AlO}_3$ a condutividade elétrica é limitada pelo contorno de grão.

As Figuras 5.28 e 5.29 apresentam a micrografia da superfície polida e atacada termicamente das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, respectivamente, sinterizadas a 1600 °C/6h. Para a amostra $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ foi detectada uma fase secundária, provavelmente vítrea, associada, sobretudo às regiões mais porosas das amostras, indicando uma fase que exuda do interior para a superfície da amostra durante o ataque térmico.

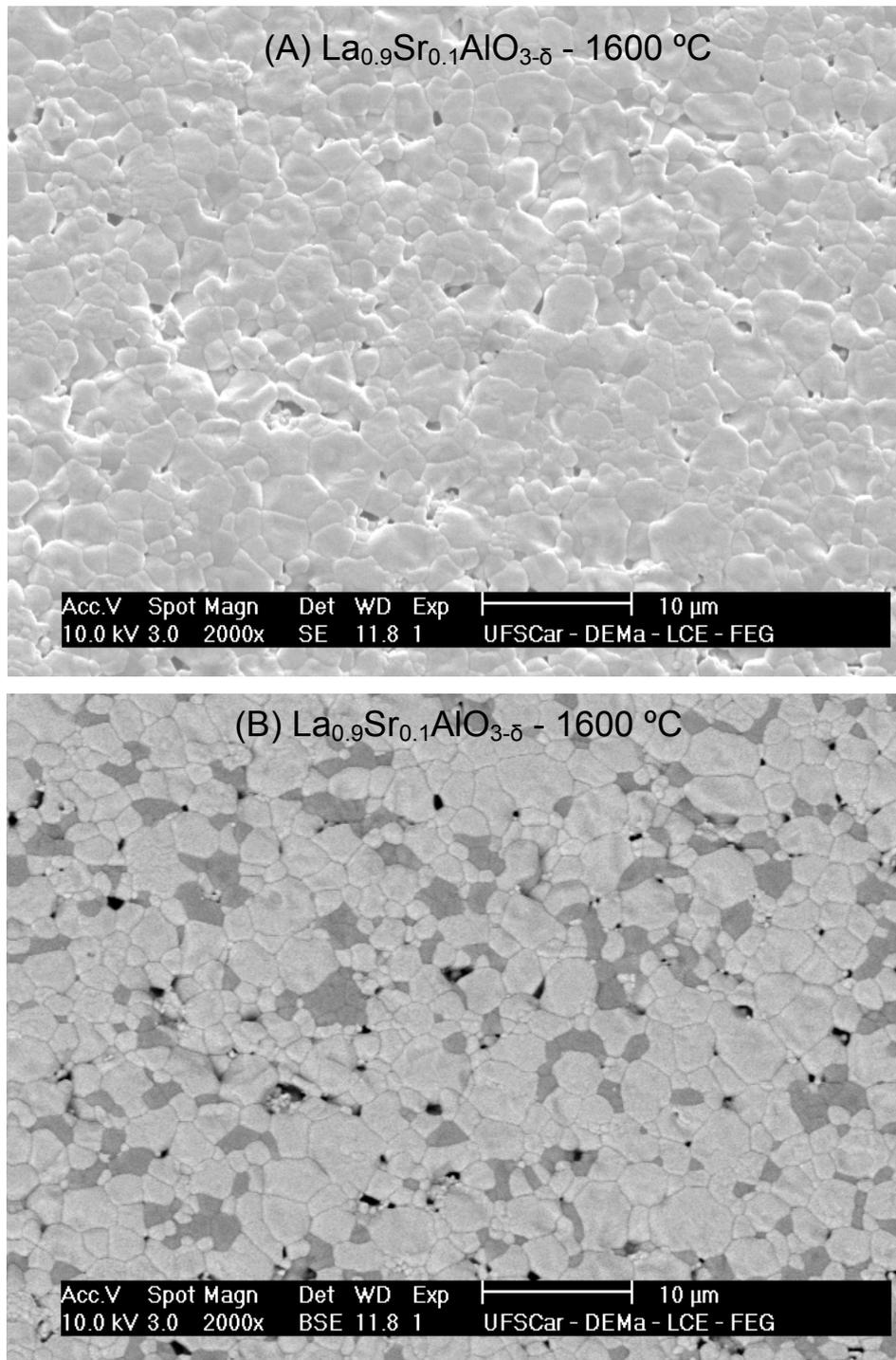


Figura 5.28: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h no modo SE (A) e BSE (B).

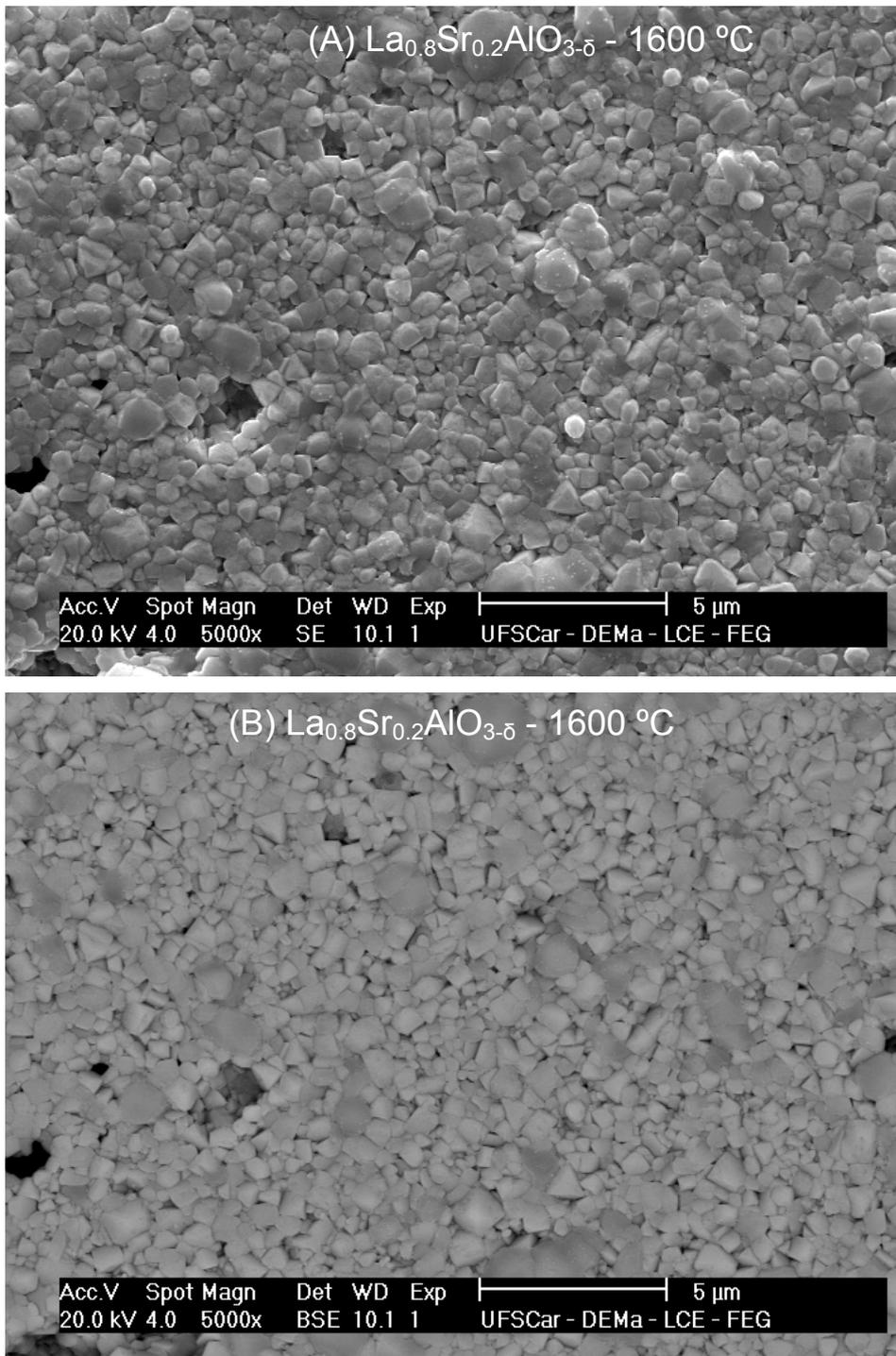


Figura 5.29: Micrografias da superfície polida de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h no modo SE (A) e BSE (B).

5.5. Efeito da co-dopagem com Pr na condutividade elétrica e microestrutura de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$.

Desde que o raio do Pr^{+3} é um pouco menor que do La^{+3} foi considerado que sua presença na rede cristalina substituindo o La^{+3} poderia favorecer a mobilidade do íon oxigênio desde que o Sr^{+2} , dopante responsável pela introdução das vacâncias de oxigênio e que também substitui o La^{+3} , é maior do que o La^{+3} . Para testar esta suposição, amostras de duas composições co-dopadas com Pr, $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$, foram preparadas e caracterizadas. As Figuras 5.30 A), B) e C) comparam a condutividade do grão, contorno de grão e total, respectivamente, das composições $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, sinterizadas a 1600 °C/6h.

A composição co-dopada com 10 %mol Pr não apresentou incremento na condutividade quando comparado com a composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, sinterizados a 1600 °C/6h, porém a co-dopagem com 20 %mol Pr promoveu incremento tanto na condutividade do grão como do contorno de grão (2 vezes). O valor da condutividade total a 800 °C de $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ é $2,3 \times 10^{-2}$ S/cm e de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ é $7,7 \times 10^{-3}$ S/cm. Esses valores são maiores do que a amostra mais condutiva citada na literatura, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, cujo valor de condutividade total a 800 °C é $6,3 \times 10^{-3}$ S/cm [52].

Na Tabela 5.7 são apresentados os valores das energias de ativação para a condução do grão (E_{ag}), do contorno de grão (E_{acg}) e total (E_{at}). Os valores de E_{ag} são similares entre as composições co-dopadas e são menores do que $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$.

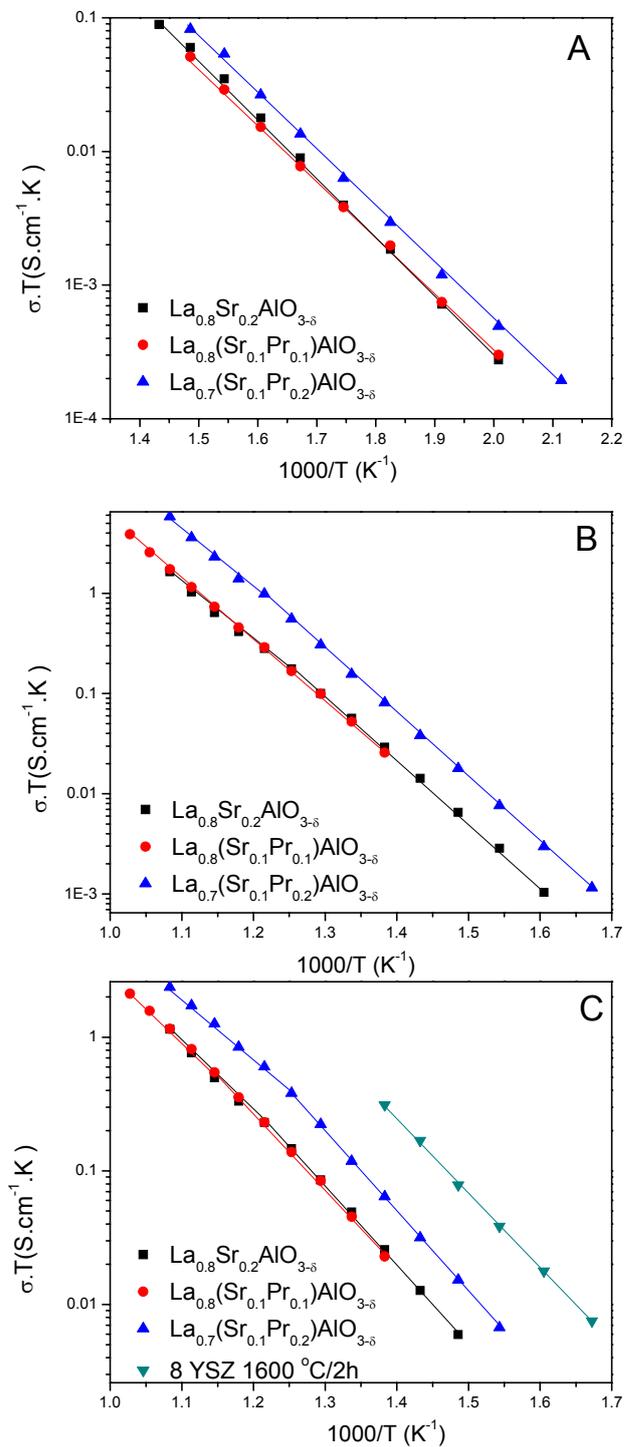


Figura 5.30: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão (A), do contorno de grão (B) e total (C) das amostras $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ comparadas com $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.

Tabela 5.7: Energia de ativação para $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$.

Composição	E_{ag} (eV)	E_{acg}	E_{at} (eV)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.95	1.19	1.11
$\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$	0.84	1.19	1.09
$\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$	0.85	1.21	1.25

Portanto, a co-dopagem com Pr atendeu às expectativas iniciais pois, além de promover a redução da energia de ativação para condução no grão, no teor de 20 %mol promoveu aumento da condutividade tanto do grão como do contorno de grão. Desde que a valência do Pr é a mesma do La, sua presença na rede cristalina não introduz vacâncias de oxigênio adicionais e o aumento da condutividade pode ser atribuído à maior mobilidade do íon oxigênio devido à uma estrutura cristalina mais favorável, como pode ser visto pela Tabela 5.8. A adição de Pr aumentou o raio crítico e o volume livre e diminuiu a distorção da rede cristalina.

Tabela 5.8: Raio Crítico, Volume Livre e Fator de tolerância.

Composição	Raio Crítico (Å)	Volume Livre (Å³)	Fator de Tolerância
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	0.8980	14.69	1.014
$\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$	0.9128	14.16	1.003
$\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$	0.9296	14.44	0.9944

Na Figura 5.30C é observado mudança de inclinação em torno de 530 °C que é devida à quebra de aglomerados de defeitos como já abordado anteriormente.

A energia de ativação do grão da composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizada a 1600 °C/6h (Figura 5.26) calculada no intervalo $1,4 < 10^3/T < 1,9$ é 0,95 eV. Para as amostras dopadas com Pr (Fig 5.30A), a energia de ativação do grão para o mesmo intervalo de temperatura é de 0,84 eV. Este valor é o mesmo

encontrado para a condutividade total da composição $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ no intervalo $1,08 < 10^3/T < 1,1$ (Fig 5.30C). Este valor menor de E_{atotal} nesta faixa de temperatura é atribuído à energia necessária apenas para o movimento dos portadores, isto é, não existe aglomerados de defeitos que precisam ser quebrados para liberar os portadores. Portanto, uma outra possibilidade da atuação do Pr na rede cristalina é inibir a formação de aglomerados e mesmo em temperaturas baixas as vacâncias estão disponíveis para a condução o que é compatível com a maior condutividade do grão da amostra co-dopada com Pr.

Para avaliar melhor a maior condutividade da composição co-dopada com Pr, amostras das composições $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ foram submetidas à medida de condutividade em atmosfera redutora, $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$ atm. As Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 comparam a condutividade do grão, do contorno de grão e total, respectivamente, da composição $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h medida ao ar e a $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$ atm. A partir dos gráficos de Arrhenius tem-se que a condutividade do grão (σ_g) ao ar é praticamente igual a σ_g em $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$ atm, porém a condutividade do contorno de grão (σ_{cg}) e total (σ_t) ao ar é cerca de uma ordem de grandeza superior do que a σ_{cg} e σ_t medida em $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$ atm. Isto pode ser devido ao fato de que, em atmosfera ambiente, as vacâncias de oxigênio são preenchidas preferencialmente no contorno de grão, uma vez que esta região é uma região de desordem atômica. Sendo assim, a σ_g ao ar é quase que puramente iônica, dessa forma, com a redução da pressão parcial as duas composições tiveram o mesmo percentual de redução no valor da condutividade o que significa que a maior condutividade ao ar da composição co-dopada com Pr é devido à maior condução iônica. As amostras medidas ao ar apresentaram o mesmo valor de condutividade total enquanto que em atmosfera redutora a amostra co-dopada com Pr apresentou maior condutividade iônica.

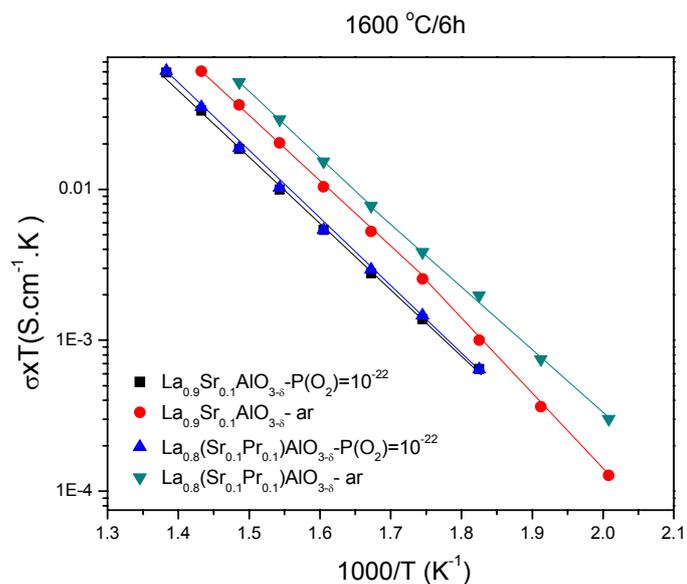


Figura 5.31: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão das amostras La_{0.9}Sr_{0.1}AlO_{3-δ} e La_{0.8}(Sr_{0.1}Pr_{0.1})AlO_{3-δ} sinterizadas a 1600 °C/6h medido ao ar e a P_{O2}= 10⁻²².

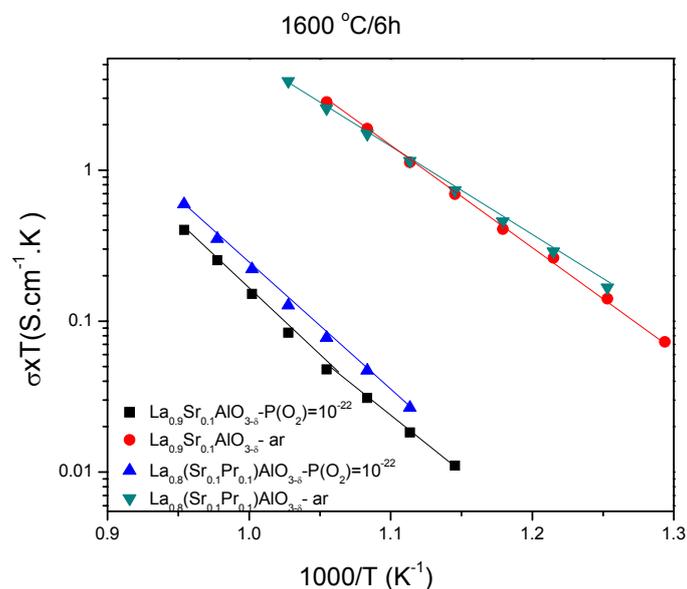


Figura 5.32: Gráfico de Arrhenius para condutividade do contorno de grão das amostras La_{0.9}Sr_{0.1}AlO_{3-δ} e La_{0.8}(Sr_{0.1}Pr_{0.1})AlO_{3-δ} sinterizadas a 1600 °C/6h medido ao ar e a P_{O2}= 10⁻²².

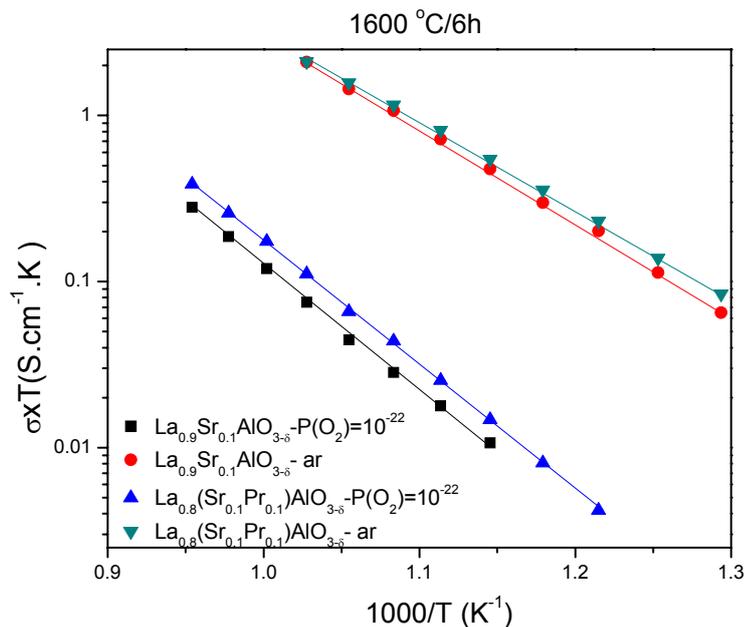


Figura 5.33: Gráfico de Arrhenius para condutividade total das amostras $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3.5}$ e $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3.5}$ sinterizadas a 1600 °C/6h medido ao ar e a $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$.

Na Tabela 5.9 são apresentados os valores das energias de ativação para a condutividade do grão (E_{ag}), do contorno de grão (E_{acg}) e total (E_{at}) ao ar e variando a pressão parcial de oxigênio P_{O_2} para as composições sinterizadas a 1600 °C/6h. Os valores de energia de ativação para a condutividade do contorno de grão e total em $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$ atm é devido apenas à condução por íons oxigênio, por isso possuem valores maiores do que energia de ativação ao ar, que é devido tanto a condução por íons oxigênio como por buracos eletrônicos. Já a energia de ativação para a condutividade do grão ao ar e em $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$ atm são praticamente iguais.

Tabela 5.9: Energia de ativação para $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$.

Composição		E_{ag} (eV) $1,4 < 10^3/T < 1,6$	E_{acg} (eV) $1,0 < 10^3/T < 1,1$	E_{at} (eV) $1,08 < 10^3/T < 1,1$
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	ao ar	0.93	1.40	1.10
	$P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$	0.96	1.81	1.57
$\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$	ao ar	0.85	1.19	1.09
	$P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$	0.88	1.79	1.49

As Figuras 5.34 e 5.35 apresentam as micrografias da superfície polida e atacada termicamente da composição $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ e as Figuras 5.36 e 5.37 apresentam as micrografias da superfície polida e atacada termicamente da composição $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$, sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h. De forma semelhante a composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, também foi detectada uma fase secundária associada às regiões mais porosas das amostras da composição $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$. Houve também uma diminuição no tamanho do grão desta composição com o aumento da temperatura de sinterização. A composição $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ também é composta de duas fases com grãos grandes, porém os grãos escuros estão em menor quantidade. Para a composição $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ pode se verificar que houve um aumento na densificação das amostras com o aumento da temperatura de sinterização, dados compatíveis com os valores de densidade já apresentados nos Tabela 5.2. Comparando estas composições com a amostra sem Pr, nota-se que o Pr inibiu crescimento de grão e a amostra, apesar de possuir mais poros, é mais homogênea em relação a presença de grãos claros e escuros.

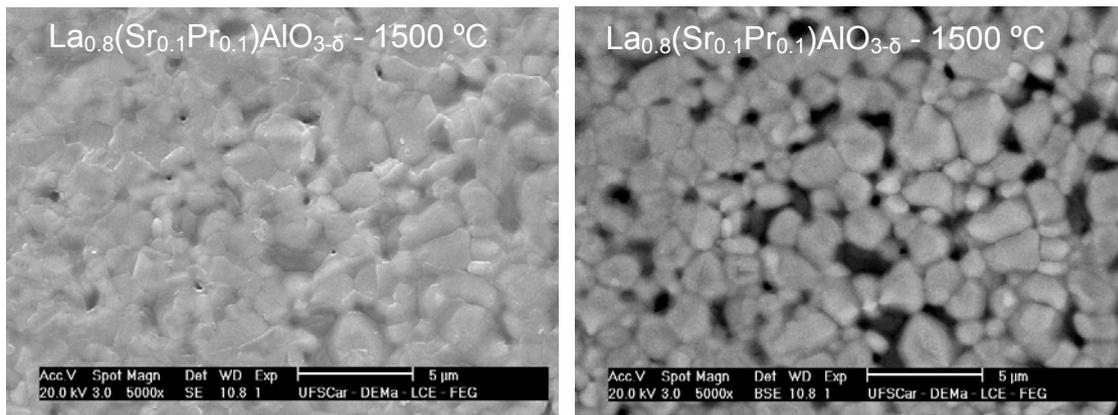


Figura 5.34: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

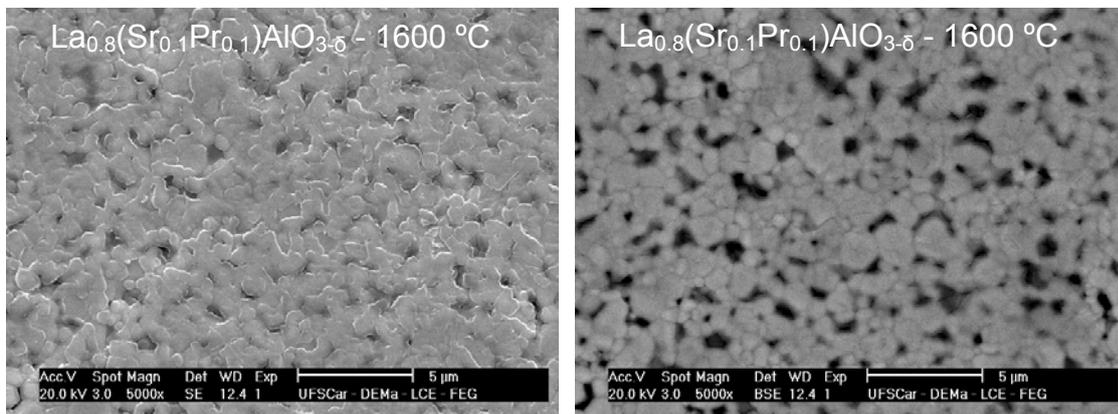


Figura 5.35: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

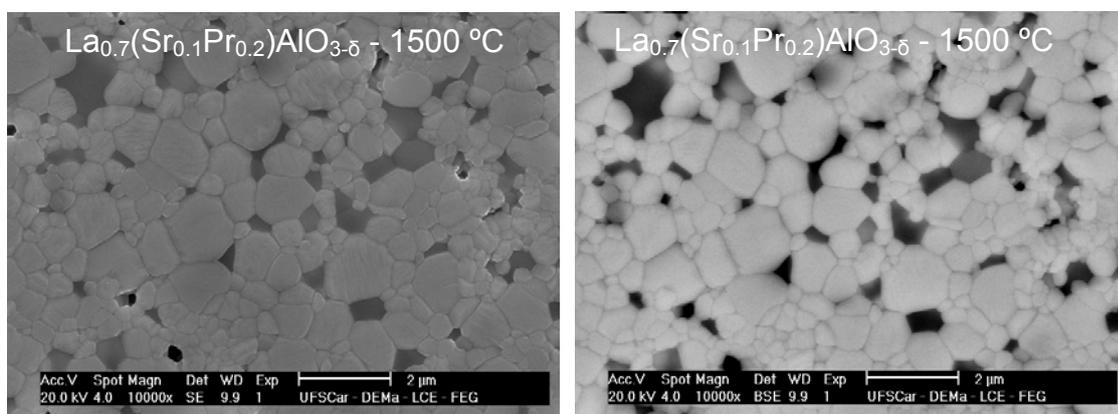


Figura 5.36: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

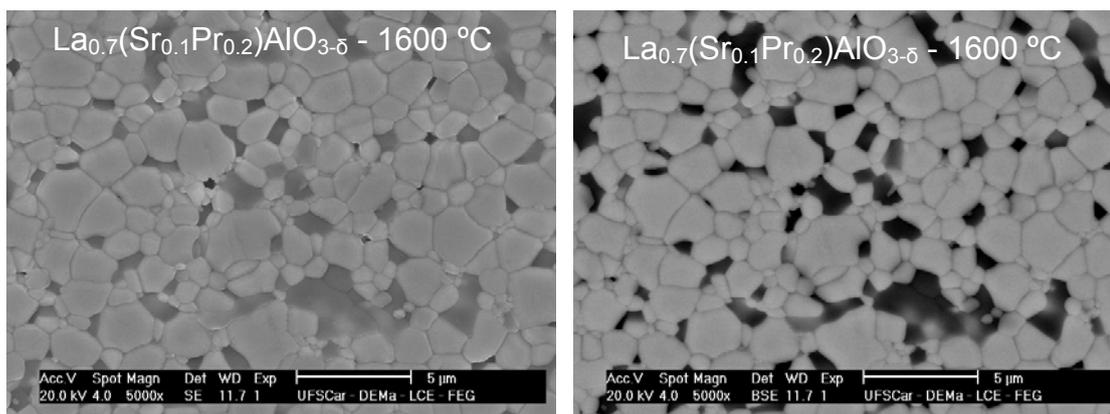


Figura 5.37: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.

A partir dos gráficos de Arrhenius das composições estudadas até aqui, foram calculados os valores de condutividade elétrica do grão (σ_g), do contorno de grão (σ_{cg}) e total (σ_T) a 800 °C de LaAlO_3 dopado utilizando a equação 4.4. A composição que exibiu a maior condutividade total foi a amostra $\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$, cujo valor foi maior do que os valores de condutividade total da literatura apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 5.10: Valores de condutividade elétrica do grão (σ_g), do contorno de grão (σ_{cg}) e total (σ_T) a 800 °C de LaAlO_3 dopado.

Composição	σ_g (S/cm)	σ_{cg} (S/cm)	σ_T (S/cm)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$0,9 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$0,4 \times 10^{-2}$	$0,3 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$0,4 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$	$0,5 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$0,1 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$	$0,9 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$0,5 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.7}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.2})\text{AlO}_{3-\delta}$	$2,9 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$

5.6. Efeito da co-dopagem com Mn na condutividade elétrica e microestrutura de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$.

Amostras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 e 1600 °C foram analisadas por espectroscopia de impedância em temperatura entre 50 e 300 °C. A Figura 5.38 mostra um espectro de impedância típico desta composição. O espectro é mostrado no intervalo completo de frequência analisado. Dois semi-círculos bem separados são obtidos a partir de temperatura tão baixa quanto 100 °C, contudo, a partir de 180 °C o semi-círculo do grão não é mais visualizado. O aumento da temperatura de sinterização para 1600 °C promoveu acentuada redução da resistividade do contorno de grão.

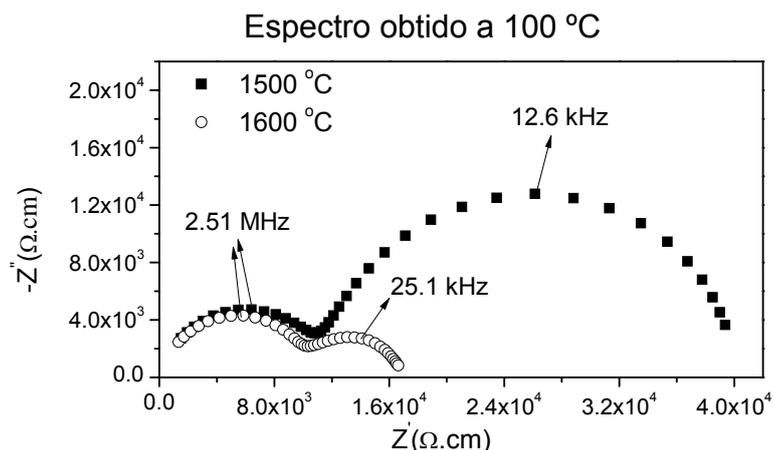


Figura 5.38: Espectro de impedância da composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

A Figura 5.39 compara a condutividade do grão, Figura 5.39A, do contorno de grão, Figura 5.39B, e total, Figura 5.39C da composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, nos gráficos nomeados como 2Sr2Mn, com a composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, nos gráficos nomeados como 2Sr, sinterizadas a 1500 °C/6h e a 1600 °C/6h. A co-dopagem com manganês (Mn) foi feita com o objetivo de obter mais informações sobre a condução por buracos eletrônicos desde que os íons Mn podem adquirir diferentes valências em alta temperatura durante a sinterização. Contudo, a composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ apresentou condutividade elétrica mais elevada do que $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$, devido à maior condutividade eletrônica.

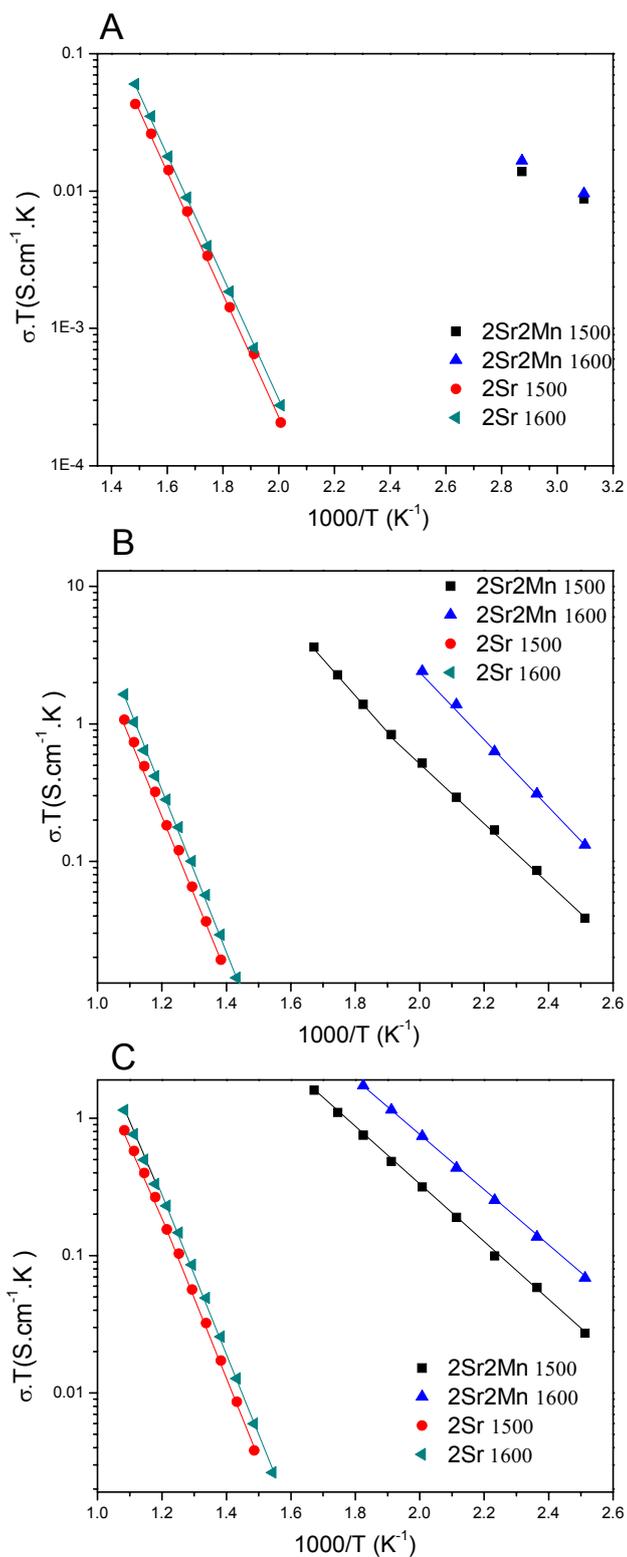


Figura 5.39: Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão (A), do contorno de grão (B) e total (C) das amostras $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$ sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ e a $1600\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$.

Os valores de energia de ativação, mostrados na Tabela 5.11, mostram que a composição dopada com Mn apresenta energia de ativação do contorno de grão (E_{acg}) e total (E_{at}) bastante inferiores à da composição sem Mn, para ambas as temperaturas de sinterização, sendo esses valores típicos de condução eletrônica. Os valores de condutividade elétrica obtidos para a composição dopada com Mn estão compatíveis com a literatura [57, 58].

Devido à elevada condutividade eletrônica do $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, a literatura cita este material para ser usado como anodo em PaCOS [57, 58].

Tabela 5.11: Energia de ativação para $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$.

Composição		E_{acg} (eV)	E_{at} (eV)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_{3-\delta}$	1500 °C	1.22	1.18
	1600 °C	1.19	1.11
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	1500 °C	0.45	0.42
	1600 °C	0.48	0.42

A elevada condutividade eletrônica apresentada pela composição dopada com Mn é atribuída ao mecanismo de pequenos polarons devido à presença de íons Mn^{+3} e Mn^{+4} [57]:



As Figuras 5.40 e 5.41 apresentam as micrografias da composição $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C e a 1600 °C, respectivamente, durante 6 horas. Após sinterização a 1500 °C a porosidade é elevada, contudo a sinterização a 1600 °C gerou amostras densas. A incidência de grãos escuros, observados em composições sem Mn, é bastante baixa nas amostras contendo Mn em ambas as temperaturas de sinterização.

Considerando que nesta dissertação o foco é em condução iônica e mista, o fato da composição dopada com Mn apresentar predominantemente condução eletrônica inibiu a realização de outros experimentos com esta composição.

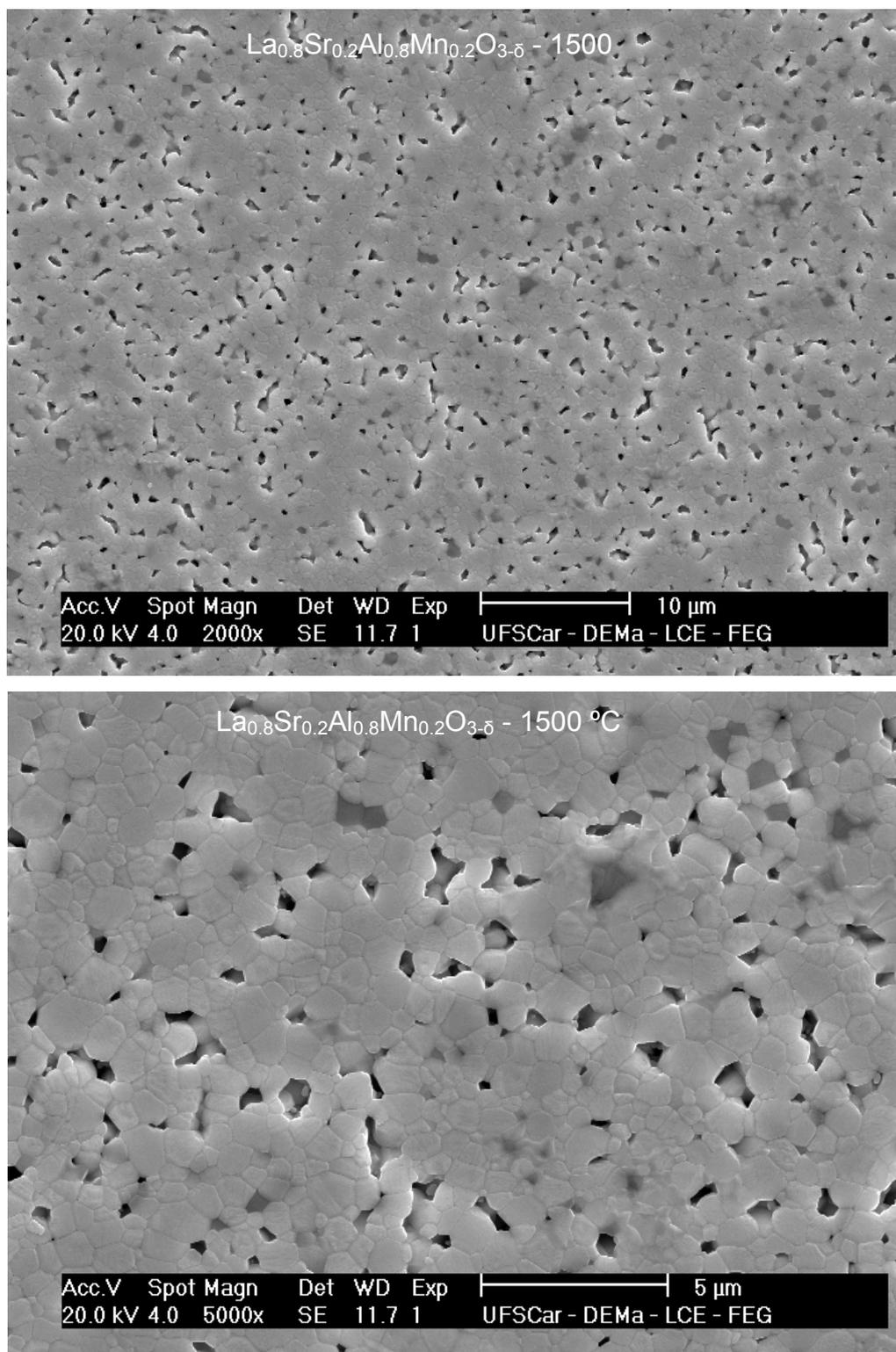


Figura 5.40: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1500 °C/6h.

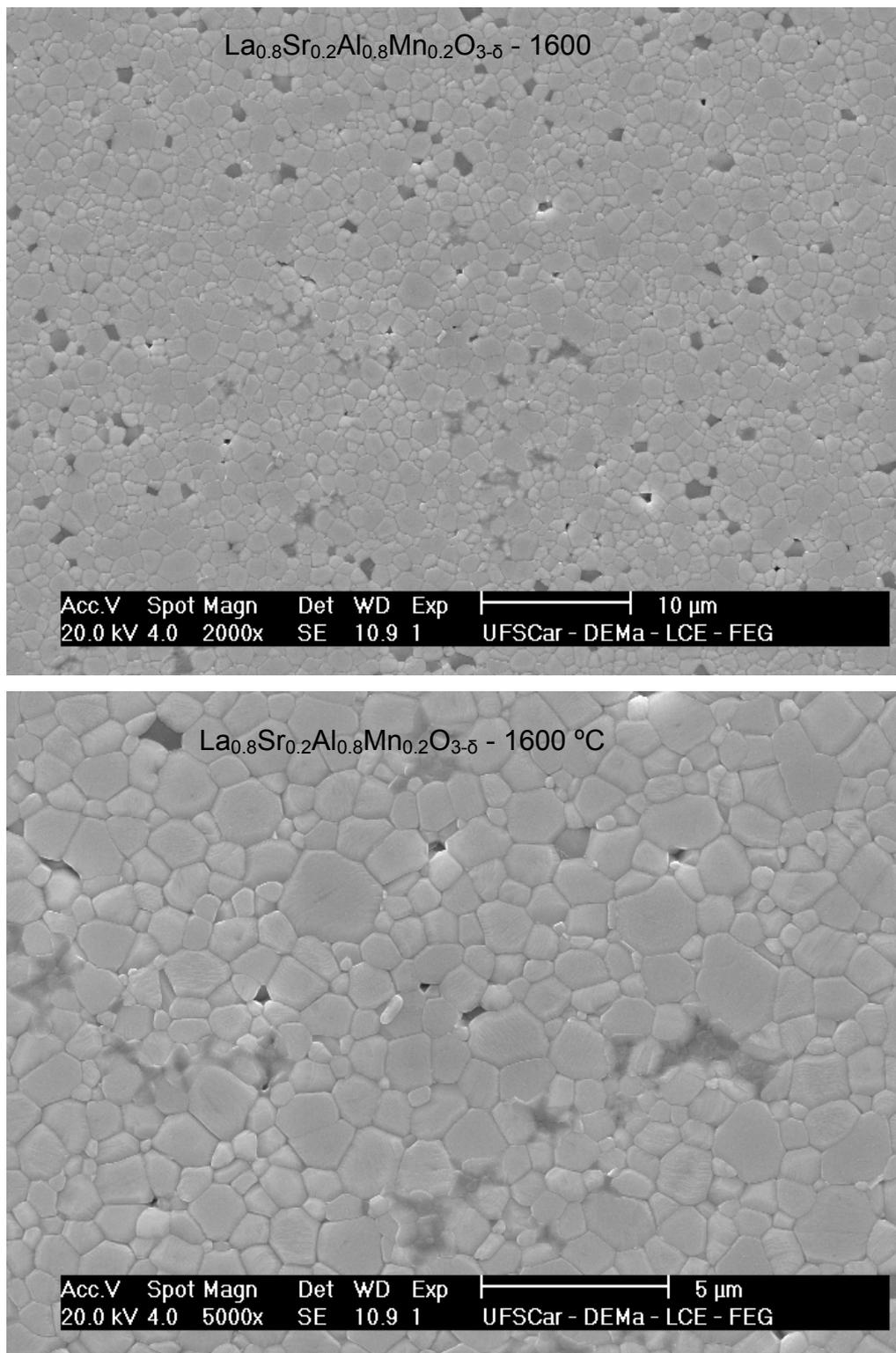


Figura 5.41: Micrografias da superfície polida e atacada termicamente de amostras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizadas a 1600 °C/6h.

6. CONCLUSÕES

Os resultados e discussão apresentados nesta dissertação permitem estabelecer que as principais variáveis que controlam a condutividade elétrica de LaAlO_3 são:

- Tipo de dopante: 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^{2+} ($\sigma_{\text{grão}}=1,8 \times 10^{-2}$ S/cm e $\sigma_{\text{total}}=9,3 \times 10^{-3}$ S/cm a 800 °C) pode ser atribuída à maior mobilidade do íon oxigênio devido à uma estrutura cristalina mais favorável, a qual é uma combinação otimizada entre raio crítico, volume livre e fator de tolerância. A deficiência no sítio de La^{3+} , que introduz vacâncias de oxigênio, deveria aumentar a condutividade iônica. Entretanto, este efeito não é observado, sendo a possível causa uma interação de curto alcance entre as vacâncias de oxigênio e dopante inibindo o movimento de íons oxigênio quando a deficiência de oxigênio é muito grande;

- Microestrutura: A microestrutura de LaAlO_3 dopado é bifásica, ou seja, é constituída por grãos claros (rico em La) e grãos escuros (rico em Al). A formação desta microestrutura bifásica 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 com baixo teor de dopante (baixa condutividade) que criam interfaces bloqueantes ao movimento do portador;

- Co-dopagem: A co-dopagem com Pr promoveu um aumento da condutividade tanto do grão ($\sigma_g=2,9 \times 10^{-2}$ S/cm a 800 °C) como do contorno de grão ($\sigma_{cg}=4,3 \times 10^{-2}$ S/cm e $\sigma_{total}=2,3 \times 10^{-2}$ S/cm a 800 °C). O aumento na condutividade do grão se deve a um aumento no raio crítico e volume livre devido à introdução de um íon com raio iônico menor, o que facilita a mobilidade do íon oxigênio através da rede. A co-dopagem com manganês (Mn) apresentou condutividade elétrica total mais elevada do que $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{AlO}_{3-\delta}$, devido à maior condutividade eletrônica.

A condutividade elétrica do grão das amostras de aluminato é semelhante à da zircônia estabilizada com ítrio sendo até superior em $T < 350$ °C no caso do $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{AlO}_{3-\delta}$. Porém, a condutividade total é ~1 ordem de grandeza inferior devido a baixa condutividade do contorno de grão. Portanto, em $(\text{La,Sr})\text{AlO}_3$ a condutividade elétrica é limitada pelo contorno de grão. Dessa forma, a aplicabilidade de LaAlO_3 em eletrólitos ainda é inviável. Entretanto, como cita a literatura [57, 58] este material poderia ser utilizado como anodo, sendo uma alternativa ao cermeto Ni-YSZ.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação são propostos como trabalhos futuros:

- Obtenção de microestrutura monofásica através de uma melhoria na homogeneização de La_2O_3 devido a presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ na matéria-prima durante a preparação dos pós;
- Otimizar a condutividade do contorno de grão e conseqüentemente a condutividade total através da obtenção de uma microestrutura monofásica;
- Medidas de condutividade variando pressão parcial de oxigênio (PO_2) para amostras co-dopadas com 20% mol Pr para poder determinar domínio eletrolítico destas composições.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; F. GARRIDO, M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p.189-197, 2007.
- 2 - ORMEROD, R. M. Solid oxide fuel cells. **Chemical Society Reviews**, v. 32, p. 17-28, 2003.
- 3 - LEAH, R. T.; BRANDON, N. P.; AGUIAR, P.; Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600 °C. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 336-352, 2005.
- 4 - KHARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B. Mixed ionic-electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, p. 261-269, 2002.
- 5 - STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, p. 345-352, 2001.
- 6 - CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels and Applications. **ChemPhysChem**, v. 1, n. 4, p. 162-193, 2000.
- 7 - WEBER, A.; IVERS-TIFFÉE, E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. **Journal of Power Sources**, v. 127, p. 273-283, 2004.
- 8 - 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, p. 91-103, 2000.
- 9 - BUCHANAN, R. C. **Ceramic Materials for Electronics-Processing, Properties and Applications**, 2^a edição, Nova Iorque: Ed. Marcel Dekker, 1991.
- 10 - GOODENOUGH, J. B. Oxide-ion electrolytes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 91-128, 2003.
- 11 - KINGERY, W. D. **Introduction to ceramics**, 2^a edição, Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1976.

- 12 - HAYASHI, H.; INABA, H.; MATSUYAMA, M.; LAN, N. G.; DOKIYA, M.; TAGAWA, H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides. **Solid State Ionics**, v. 122, p. 1-15, 1999.
- 13 - KENDALL, K. R.; NAVAS, C.; THOMAS, J. K.; ZUR LOYE, H. C. Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors. **Solid State Ionics**, v. 82, p. 215-223, 1995.
- 14 - STØLEN, S.; MOHN, C. E. Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 429-447, 2006.
- 15 - GOODENOUGH, J. B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. **Reports on Progress in Physics**, v. 67, p. 1915-1993, 2004.
- 16 - YOKOKAWA, H.; SAKAI, N.; KAWADA, T.; DOKIYA, M. Thermodynamic stability of perovskites and related compounds in some alkaline earth-transition metal-oxygen systems. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 94, n. 1, p. 106-120, 1991.
- 17 - COOK, R. L.; SAMMELLS, A. F. On the systematic selection of perovskite solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 45, n. 3-4, p. 311-321, 1991.
- 18 - SAMMELLS, A. F.; COOK, R. L.; WHITE, J. H.; OSBORNE, J. J.; MACDUFF, R. C. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 52, n. 1-3, p. 111-123, 1992.
- 19 - NOMURA, K.; TANASE, S. Electrical conduction behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Al, Ga, Sc, In, and Lu}$) perovskites. **Solid State Ionics**, v. 98, p. 229-236, 1997.
- 20 - MOGENSEN, M.; LYBYE, D.; BONANOS, N.; HENDRIKSEN, P. V.; POULSEN, F. W.. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 279-286, 2004.
- 21 - ANDERSON, P. S.; MARQUES, F. M. B.; SINCLAIR, D.C.; WEST, A. R. Ionic and electronic conduction in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{GaO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{AlO}_{3-\delta}$ and $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{AlO}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 118, p. 229-239, 1999.

- 22 - SHLICHTA, P. J. A crystallographic search program for oxygen-conducting electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 28-30, p. 480-487, 1988.
- 23 - KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 5, n. 3, p. 208-223, 1958.
- 24 - KILNER, J. A.; BROOK, R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides. **Solid State Ionics**, v. 6, n. 3, p. 237-252, 1982.
- 25 - SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographic**, A 32, p. 751, 1976.
- 26 - MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. **Fundamentals of Impedance Spectroscopy. Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials Systems**, Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1987.
- 27 - ABRAM, E. J.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate. **Journal of Electroceramics**, v. 10, p. 165-177, 2003.
- 28 - SINGHAL, S. C. Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 305-313, 2000.
- 29 - YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
- 30 - STEELE, B. C. H.; DELL, R. M. Materials for High-Temperature Fuel Cells. *Philosophical transactions of The Royal Society A/Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 354, n. 1712, p. 1695-1710, 1996.
- 31 - STEELE, B. C. H. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 1053-1068, 2001.
- 32 - HOLTAPPELS, P.; POULSEN, F. W.; MOGENSEN, M. Electrical conductivities and chemical stabilities of mixed conducting pyrochlores for SOFC applications. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 675-679, 2000.
- 33 - TSIPIIS, E. V.; KHARTON, V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review I. Performance-determining factors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 1039-1060, 2008.

- 34 - WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 280-296, 2005.
- 35 - TULLER, H. L. Defect engineering: design tools for solid state electrochemical devices. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2879-2887, 2003.
- 36 - KHARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B.; ATKINSON, A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. **Solid State Ionics**, v. 174, p. 135-149, 2004.
- 37 - FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 30-40, 2006.
- 38 - HUIJSMANS, J. P. P. Ceramics in solid oxide fuel cells. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, p. 317-323, 2001.
- 39 - HARTMANOVÁ, M.; JERGEL, M.; THURZO, I.; KUNDRACIK, F.; GMUCOVÁ, K.; CHROMIK, S.; ORTEGA, L. Thin Film Electrolytes: Yttria Stabilized Zirconia and Ceria. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 39, n. 5, p. 533-543, 2003.
- 40 - DALSLLET, B.; BLENNOW, P.; HEDRIKSEN, P. V.; BONANOS, N.; LYBYE, D.; MOGENSEN, M. Assessment of doped ceria as electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 10, p. 547-561, 2006.
- 41 - BROWALL, K. W.; MULLER, O.; DOREMUS, R. H. Oxygen ion conductivity in oxygen-deficient perovskite-related oxides. **Materials Research Bulletin**, v. 11, n. 12, p. 1475-1481, 1976.
- 42 - ULLMANN, H.; TROFIMENKO, N. Composition, structure and transport properties of perovskite-type oxides. **Solid State Ionics**, v. 119, n. 1-4, p. 1-8, 1999.
- 43 - ISHIHARA, T. Development of New Fast Oxide Ion Conductor and Application for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 79, n. 8, p. 1155-1166, 2006.
- 44 - ISHIHARA, T.; MATSUDA, H.; TAKITA, Y. Oxide Ion Conductivity in Doped NdAlO₃ Perovskite-Type Oxides. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 12, p. 3444-3449, 1994.

- 45 - ALCOCK, C. B.; FERGUS, J. W.; WANG, L. The electrolytic properties of LaYO_3 and LaAlO_3 doped with alkaline-earth oxides. **Solid State Ionics**, v. 51, n. 3-4, p. 291-295, 1992.
- 46 - TAKAHASHI, T.; IWAHARA, H. Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell. **Energy Conversion**, v. 11, n. 3, p. 105-111, 1971.
- 47 - IWAHARA, H. Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications. **Solid State Ionics**, v. 52, n.1-3, p. 99-104, 1992.
- 48 - ARACHI, Y.; ASAI, T.; YAMAMOTO, O.; TAKEDA, Y.; IMANISHI, N. Oxygen-deficient perovskite compounds with oxide ion conduction. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 757-760, 2000.
- 49 - NGUYEN, T. L.; DOKIYA, M. Electrical conductivity, thermal expansion and reaction of $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ and $(\text{La,Sr})\text{AlO}_3$ system. **Solid State Ionics**, v. 132, p. 217-226, 2000.
- 50 - HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped LaGaO_3 electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303–304, p. 454-464, 2000.
- 51 - SINHA, A.; SHARMA, B. P.; GOPALAN, P. Development of novel perovskite based oxide ion conductor. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1184-1193, 2006.
- 52 - PARK, J. Y.; CHOI, G. M. Electrical conductivity of Sr and Mg doped LaAlO_3 . **Solid State Ionics**, v. 154-155, p. 2807-2812, 2002.
- 53 - YAREMCHENKO, A. A.; PATRAKEEV, M. V.; KHARTON, V. V.; MARQUES, F. M. B.; LEONIDOV, I. A.; KOZHEVNIKOV, V. L. Oxygen ionic and electronic conductivity of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}(\text{Al})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. **Solid State Sciences**, v. 6, p. 357-366, 2004.
- 54 - TSIPIIS, E. V.; KHARTON, V. V.; VYSHATKO, N. V.; FRADE, J. R.; MARQUES, F. M. B. Ion transport properties and Seebeck coefficient of Fe-doped $\text{La}(\text{Sr})\text{Al}(\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Sciences**, v. 7, p. 257-267, 2005.

- 55 - PARK, J. Y.; CHOI, G. M. The effect of Ti addition on the electrical conductivity of Sr- and Mg-doped LaAlO₃. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 2807-2812, 2005.
- 56 - FU, Q. X.; TIETZ, F.; LERSCH, P.; STÖVER, D. Synthesis and electrical conductivity of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as a possible SOFC anode material. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 1819-1822, 2006.
- 57 - FU, Q. X.; TIETZ, F.; LERSCH, P.; STÖVER, D. Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO₃ as potential SOFC anode materials. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 1059-1069, 2006.
- 58 - FERRI, D.; FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 119-126, 1998.
- 59 - YAMAJI, K.; NEGISHI, H.; HORITA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H. Vaporization process of Ga from doped LaGaO₃ electrolytes in reducing atmospheres. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 389-396, 2000.
- 60 - BEHERA, S. K.; SAHU, P. K.; PRATIHAR, S. K.; BHATTACHARYYA, S. Phase evolution in gel-precipitated LaAlO₃ ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 2041-2046, 2008.
- 61 - YU, H. F.; WANG, J.; WANG, S. S.; KUO, Y. M. Thermochemical behavior of metallic citrate precursors for the production of pure LaAlO₃, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 218-223, 2009.
- 62 - KUO, C. L.; CHANG, Y. H.; WANG, M. C. Crystallization kinetics of lanthanum monoaluminate (LaAlO₃) nanopowders prepared by co-precipitation process. **Ceramics International**, v. 35, p. 327-332, 2009.
- 63 - TIAN, Z.; HUANG, W.; LIANG, Y. Preparation of spherical nanoparticles of LaAlO₃ via the reverse microemulsion process. **Ceramics International**, v. 35, p. 661-664, 2009.
- 64 - GELLER, S.; BALA, V. B. Crystallographic Studies of Perovskite-like Compounds. II. Rare Earth Aluminates. **Acta Cryst.**, v. 9, p. 1019-1025, 1956.
- 65 - 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, p. 1-10, 2004.

- 66 - 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, p. 106-115, 2004.
- 67 - NGUYEN, T. L.; DOKIYA, M.; WANG, S.; TAGAWA, H.; HASHIMOTO, T. The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO₃-based oxides. **Solid State Ionics**, v. 130, p. 229-241, 2000.
- 68 - 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, p. 540-546, 2008.
- 69 - ANDERSON, P. S.; MATHER, G. C.; MARQUES, F. M. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. 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, 1665-1673, 1999.
- 70 - KILNER, J. A.; BARROW, P.; BROOK, R. J.; NORGETT, M. J. Electrolytes for the high temperature fuel cell: experimental and theoretical studies of the perovskite LaAlO₃. **Journal of Power Sources**, v. 3, n. 1, p. 67-80, 1978.
- 71 - MITZUSAKI, J.; YASUDA, I.; SHIMOYAMA, J.-I.; YAMAUCHI, S.; FUEKI, K. Electrical-Conductivity, Defect Equilibrium and Oxygen Vacancy Diffusion-Coefficient of La_{1-x}Ca_xAlO_{3-δ} Single-Crystals. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 2, p. 467-471, 1993.
- 72 - JONES, J. T.; BERARD, M. F. **Ceramics Industrial Processing and Testing**, 2^a edição, Ames: Iowa State University Press, 1993.
- 73 - CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3^a edição, Reading: Addison-Wesley, 1967.
- 74 - LARSON A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS), **Los Alamos National Laboratory Report LAUR** 86-748, 1994.
- 75 - TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.
- 76 - INTERNATIONAL COMMITTEE FOR DIFFRACTION DATA. **JCPDS ficha 85-0848**: LaAlO₃: Lanthanum Aluminum Oxide.

APÊNDICE A

Cálculo da densidade teórica

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 seguinte equação [73]:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{\sum A/N_A}{V} \quad (\text{A.1})$$

onde $\sum A$ é a soma do peso atômico de todos os átomos na célula unitária, N_A 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) [11].

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:

$$\sum A = 1 \cdot A_{\text{La}} + 1 \cdot A_{\text{Al}} + 3 \cdot A_{\text{O}} \quad (\text{A.2})$$

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 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)(\text{Al}_{1-y}\text{N}_y)\text{O}_{3-\delta}$, portanto:

$$\sum A = [(1-x) \cdot A_{\text{La}} + x \cdot A_{\text{M}}] + [(1-y) \cdot A_{\text{Al}} + y \cdot A_{\text{N}}] + (3-\delta) \cdot A_{\text{O}} \quad (\text{A.3})$$

onde x e A_{M} é a quantidade e o peso atômico do dopante do sítio do La^{3+} , respectivamente, e y e A_{N} é a quantidade e o peso atômico do dopante do sítio do Al^{3+} , respectivamente.

A Tabela A.1 contém os valores do volume da célula unitária obtida pelo método de Rietveld para cada composição. Conforme mencionado no procedimento experimental, a estequiometria das composições foi recalculada considerando a presença de hidróxido de lantânio na mistura. Os valores estão indicados na Tabela A.1.

Tabela A.1: Volume da célula unitária para cada composição.

Material	Composição	Volume (Å ³)
LaAlO ₃	La _{0.86} AlO ₃	54.501
La _{0.9} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	La _{0.78} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	54.541
La _{0.72} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	La _{0.62} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	54.506
La _{0.63} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	La _{0.54} Sr _{0.1} AlO _{3-δ}	54.502
La _{0.8} Sr _{0.2} AlO _{3-δ}	La _{0.69} Sr _{0.2} AlO _{3-δ}	54.742
La _{0.9} Ba _{0.1} AlO _{3-δ}	La _{0.78} Ba _{0.1} AlO _{3-δ}	54.526
La _{0.9} Ca _{0.1} AlO _{3-δ}	La _{0.78} Ca _{0.1} AlO _{3-δ}	54.527
La _{0.8} (Sr _{0.1} Pr _{0.1})AlO _{3-δ}	La _{0.69} (Sr _{0.1} Pr _{0.1})AlO _{3-δ}	54.280
La _{0.7} (Sr _{0.1} Pr _{0.2})AlO _{3-δ}	La _{0.6} (Sr _{0.1} Pr _{0.2})AlO _{3-δ}	54.414
La _{0.8} Sr _{0.2} Al _{0.8} Mn _{0.2} O _{3-δ}	La _{0.69} Sr _{0.2} Al _{0.8} Mn _{0.2} O _{3-δ}	54.922

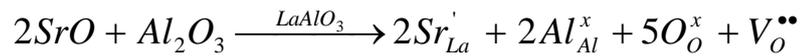
A.1 LaAlO₃ puro.

Para esta composição usamos a equação A.2 para calcular o peso atômico. Portanto:

$$\begin{aligned} \sum A &= 1 \cdot A_{La} + 1 \cdot A_{Al} + 3 \cdot A_O \\ \sum A &= 138,9 + 26,98 + 3 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 213,88 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,501 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{213,88}{(54,501 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 6,52 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

A.2 LaAlO₃ dopado com 10% mol Sr

A reação de formação de defeito para a dopagem com Sr²⁺ no sítio do La³⁺ para esta composição é:



Como $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta = x/2$, o valor de δ é igual a 0,05 e a fórmula química é La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{2,95}.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned} \sum A &= [(0,9 \cdot A_{La}) + (0,1 \cdot A_{Sr})] + 1 \cdot A_{Al} + (3 - 0,05) \cdot A_O \\ \sum A &= [(0,9 \cdot 138,9) + (0,1 \cdot 87,62)] + 26,98 + 2,95 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 207,95 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,541 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{207,95}{(54,541 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 6,33 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

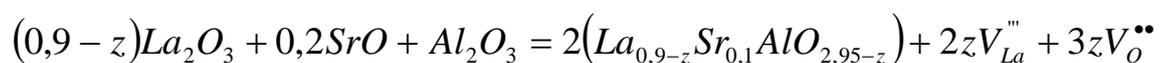
A.3 LaAlO₃ dopado com 10% mol Sr e deficiente em 20% mol La₂O₃

A reação de formação de defeito para a dopagem com Sr²⁺ no sítio do La³⁺ para esta composição é:



Como $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta = x/2$, o valor de δ é igual a 0,05 e a fórmula química é La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{2,95}.

Porém, foi realizada uma deficiência de La³⁺ na composição La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{2,95}:



O valor de z para esta composição deficiente em 20% mol La_2O_3 é igual 0,18 e o valor de δ é igual a 0,23. A fórmula química para esta composição é $\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{2,77}$.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned}\sum A &= [(0,72 \cdot A_{La}) + (0,1 \cdot A_{Sr})] + 1 \cdot A_{Al} + (3 - 0,23) \cdot A_O \\ \sum A &= [(0,72 \cdot 138,9) + (0,1 \cdot 87,62)] + 26,98 + 2,77 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 180,07 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,506 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{180,07}{(54,506 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 5,48 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

A.4 LaAlO_3 dopado com 10% mol Sr e deficiente em 30% mol La_2O_3

De maneira análoga ao item A.3, temos que o valor de z para esta composição deficiente em 30% mol La_2O_3 é igual 0,27 e o valor de δ é igual a 0,32. A fórmula química para esta composição é $\text{La}_{0,63}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{2,68}$.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned}\sum A &= [(0,63 \cdot A_{La}) + (0,1 \cdot A_{Sr})] + 1 \cdot A_{Al} + (3 - 0,32) \cdot A_O \\ \sum A &= [(0,63 \cdot 138,9) + (0,1 \cdot 87,62)] + 26,98 + 2,68 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 166,13 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,502 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{166,13}{(54,502 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 5,06 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

A.5 LaAlO_3 dopado com 20% mol Sr

A reação de formação de defeito para esta composição é:



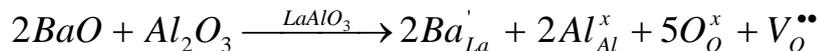
Como $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta = x/2$, o valor de δ é igual a 0,1 e a fórmula química é $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{AlO}_{2,9}$.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned}\sum A &= [(0,8 \cdot A_{La}) + (0,2 \cdot A_{Sr})] + 1 \cdot A_{Al} + (3 - 0,1) \cdot A_O \\ \sum A &= [(0,8 \cdot 138,9) + (0,2 \cdot 87,62)] + 26,98 + 2,9 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 202,03 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,742 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{202,03}{(54,742 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 6,13 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

A.6 LaAlO_3 dopado com 10% mol Ba

A reação de formação de defeito para esta composição é:



Como $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta = x/2$, o valor de δ é igual a 0,05 e a fórmula química é $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{AlO}_{2,95}$.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned}\sum A &= [(0,9 \cdot A_{La}) + (0,1 \cdot A_{Ba})] + 1 \cdot A_{Al} + (3 - 0,05) \cdot A_O \\ \sum A &= [(0,9 \cdot 138,9) + (0,1 \cdot 137,327)] + 26,98 + 2,95 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 212,92 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,526 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{212,92}{(54,526 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 6,48 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

A.7 LaAlO_3 dopado com 10% mol Ca

A reação de formação de defeito para esta composição é:



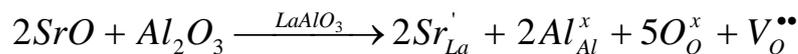
Como $[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \delta = x/2$, o valor de δ é igual a 0,05 e a fórmula química é $La_{0,9}Ca_{0,1}AlO_{2,95}$.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned} \sum A &= [(0,9 \cdot A_{La}) + (0,1 \cdot A_{Ca})] + 1 \cdot A_{Al} + (3 - 0,05) \cdot A_O \\ \sum A &= [(0,9 \cdot 138,9) + (0,1 \cdot 40,078)] + 26,98 + 2,95 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 203,19 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,527 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{203,19}{(54,527 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 6,19 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

A.8 $LaAlO_3$ dopado com 10% mol Sr e co-dopado com 10% mol Pr

Como a valência do Pr é a mesma do La, sua presença na rede cristalina não introduz vacâncias de oxigênio adicionais. Sendo assim, a reação de formação de defeito para esta composição é apenas para a introdução de Sr^{2+} na subrede do La^{3+} :



Como $[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \delta = x/2$, o valor de δ é igual a 0,05 e a fórmula química é $La_{0,8}(Sr_{0,1}Pr_{0,1})AlO_{2,95}$.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned} \sum A &= [(0,8 \cdot A_{La}) + (0,1 \cdot A_{Sr}) + (0,1 \cdot A_{Pr})] + 1 \cdot A_{Al} + (3 - 0,05) \cdot A_O \\ \sum A &= [(0,8 \cdot 138,9) + (0,1 \cdot 87,62) + (0,1 \cdot 140,9)] + 26,98 + 2,95 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 208,15 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,280 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{208,15}{(54,280 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 6,37 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

A.9 LaAlO₃ dopado com 10% mol Sr e co-dopado com 20% mol Pr

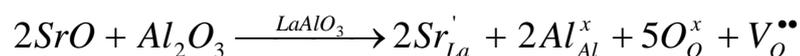
De maneira similar a composição anterior, porém com uma concentração maior de Pr: 20% mol Pr. A fórmula química é La_{0,7}(Sr_{0,1}Pr_{0,2})AlO_{2,95}.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned} \sum A &= [(0,7 \cdot A_{La}) + (0,1 \cdot A_{Sr}) + (0,2 \cdot A_{Pr})] + 1 \cdot A_{Al} + (3 - 0,05) \cdot A_O \\ \sum A &= [(0,7 \cdot 138,9) + (0,1 \cdot 87,62) + (0,2 \cdot 140,9)] + 26,98 + 2,95 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 208,35 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,414 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{208,35}{(54,414 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 6,36 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

A.10 LaAlO₃ dopado com 20% mol Sr e co-dopado com 20% mol Mn

A reação de formação de defeito para a dopagem do sítio La³⁺ para esta composição é:



Para a dopagem do sítio Al, considerando a valência do Mn a mesma do Al, sua presença na rede cristalina não introduz vacâncias de oxigênio adicionais. Porém, a P_{O_2} relativamente alta, as vacâncias de oxigênio [$V^{\bullet\bullet}_O$]

criadas pela dopagem com Sr^{2+} , é compensada eletronicamente pela oxidação de íons Mn^{3+} em íons Mn^{4+} .



Dessa forma, em atmosfera ambiente, a quantidade de vacâncias de oxigênio presentes na rede é muito pequena. Portanto, para o cálculo de densidade, o valor de δ foi considerado como aproximadamente igual a zero. A fórmula química para esta composição é $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$.

Usando a equação A.3 para calcular o peso atômico, temos:

$$\begin{aligned} \sum A &= [(0,8 \cdot A_{\text{La}}) + (0,2 \cdot A_{\text{Sr}})] + [(0,8 \cdot A_{\text{Al}}) + (0,2 \cdot A_{\text{Mn}})] + 3 \cdot A_{\text{O}} \\ \sum A &= [(0,8 \cdot 138,9) + (0,2 \cdot 87,62)] + [(0,8 \cdot 26,98) + (0,2 \cdot 54,94)] + 3 \cdot 15,999 \\ \sum A &= 209,21 \text{ g/mol} \quad e \quad V = 54,922 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \\ \rho &= \frac{\sum A}{VN_A} = \frac{209,21}{(54,922 \times 10^{-24})(6,023 \times 10^{23})} \\ \rho &= 6,32 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$