

## Efeito da co-dopagem com Pr e Mn nas propriedades elétricas de Sr-LaAlO<sub>3</sub>

VILLAS-BÔAS<sup>I</sup>, L.A.; DE SOUZA<sup>II</sup>, D.P.F.

<sup>I</sup>Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas – LaPCEC  
email: [luciaavb@yahoo.com.br](mailto:luciaavb@yahoo.com.br)

<sup>II</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPG-CEM/UFSCar  
Rod. Washington Luis KM 235 – São Carlos – SP.  
email: [dulcina@power.ufscar.br](mailto:dulcina@power.ufscar.br)

---

### RESUMO

Neste trabalho as propriedades elétricas de LaAlO<sub>3</sub> dopado com estrôncio (Sr) e co-dopado com praseodímio (Pr) e manganês (Mn) foram investigadas. Pós de LaAlO<sub>3</sub> dopados foram preparados via mistura de óxidos seguida de calcinações. Amostras, conformadas por prensagem isostática, foram sinterizadas a 1600 °C com tempo de patamar de 6 h. Amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Medidas de condutividade elétrica mostraram que LaAlO<sub>3</sub> dopado com Sr é um semicondutor do tipo p em altas pressões parciais de oxigênio, mas se torna um condutor iônico puro em baixas pressões parciais de oxigênio. Uma diferença significativa na condutividade elétrica foi observada na co-dopagem com Pr e Mn nos sítios A e B, respectivamente, em Sr-LaAlO<sub>3</sub>. A co-dopagem com Pr promoveu aumento da condutividade do grão em condição oxidante e a energia de ativação se manteve constante. A co-dopagem com Mn gerou amostras com elevada condutividade eletrônica.

**Palavras-chaves:** aluminato de lantânio, caracterização elétrica, eletrólito sólido, anodo.

---

## The effect of co-doping with Pr and Mn on the electrical properties of Sr-LaAlO<sub>3</sub>

### ABSTRACT

In this work, the electrical properties of LaAlO<sub>3</sub> doped with strontium (Sr) and co-doped with praseodymium (Pr) and manganese (Mn) were investigated. Doped-LaAlO<sub>3</sub> powders were prepared by oxide mixture through successive calcinations. Samples, obtained via isostatic pressing, were sintered at 1600 °C in air during 6 h of soaking time. Sintered samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. Conductivity measurements show that Sr-doped-LaAlO<sub>3</sub> is a p-type semiconductor at high oxygen partial pressures, but becomes a pure oxide-ion conductor at low oxygen partial pressures. A significant difference in electrical conductivity of Pr- and Mn-co-doping on the B- and A-site, respectively, in Sr-LaAlO<sub>3</sub> was observed. The Pr-co-doping increased the grain conductivity in oxidizing condition and the activation energy remained constant. The Mn co-doping generated samples with high electronic conductivity.

**Keywords:** lanthanum aluminate, electrical characterization, solid electrolyte, anode.

---

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais utilizados em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) vêm sendo investigados intensamente nos últimos anos tendo como motivação as características intrínsecas deste tipo de dispositivo dentre as quais destacam-se a elevada eficiência de conversão de energia e baixa geração de agentes poluentes.

O uso de PaCOS fornece 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% [1]. Apresenta também outras vantagens tais como a simplicidade de geometria do sistema e a possibilidade de se utilizar vários tipos de combustíveis devido à elevada temperatura de operação. Possui

também 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 [2-3]. Estas vantagens fazem com que a PaCOS ocupe uma posição de destaque no desenvolvimento de novos sistemas de conversão de energia.

Porém, a aplicação prática deste dispositivo ainda é limitada por razões econômicas devido ao elevado custos dos materiais utilizados na fabricação de seus componentes, isto é, anodo, catodo eletrólito e interconectores. Esta limitação é imposta por sua alta temperatura de operação [4-5]. Deste modo, a viabilidade econômica e prática da PaCOS estão diretamente vinculadas à redução da temperatura de operação.

A unidade básica da PaCOS é constituída por dois eletrodos, um anodo e um catodo, separados por um eletrólito. Cada um desses componentes deve atender à requisitos em termos de propriedades e desempenham mais de uma função. São requisitos comuns a todos eles: estabilidade química e física na atmosfera de operação (oxidante ou redutora), compatibilidade química e coeficientes de expansão semelhantes entre si, condutividade elétrica e resistência mecânica apropriada, baixo custo e facilidade de fabricação [6].

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 bom condutor elétrico. 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 dentre os metais sendo o níquel (Ni) é o mais utilizado. O anodo deve ser poroso e a porosidade deve se manter inalterada ao longo do tempo de operação da pilha o que exige a inibição da sinterização do Ni que pode ser conseguida utilizando cermeto Ni-material do eletrólito [7]

Assim como para o anodo, os principais requisitos para o catodo são a estabilidade química em ambiente oxidante, não reagir com o material do eletrólito, elevada condutividade eletrônica e estrutura porosa que deve ser mantida quando o componente é mantido na temperatura de operação da pilha. Esta combinação de características restringe a escolha em metais nobres, descartados por falta de viabilidade econômica, ou óxidos com estrutura tipo perovskita dentre os quais se destacam a manganita, a cobaltita e ferrita de lantânio dopadas com estrôncio [8].

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 ( $P_{O_2}$ ). 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 [9-10]. 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. 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.

## 1.1 Materiais para eletrólitos de PaCOS para operação em baixas temperaturas

Um dos possíveis caminhos para a redução da temperatura de operação da PaCOS é a redução da espessura do eletrólito o que minimiza as perdas ôhmicas resultando em uma maior densidade de potência [11]. Entretanto, esta alternativa encontra algumas limitações tais como: diminuição da resistência mecânica, perdas ôhmicas não diminuem proporcionalmente à redução da espessura do eletrólito e existe um limite da espessura abaixo do qual observa-se redução do desempenho da pilha [12-13].

Outra possibilidade para diminuir a temperatura de operação da PaCOS é o desenvolvimento de materiais que possuam maior condutividade iônica e que ainda possam atender aos demais requisitos para ser utilizado como eletrólito. Dessa forma, intensificou-se a busca por novos materiais com condutividade iônica superior à da zircônia estabilizada com ítria e foi estabelecido que um estudo sobre a estrutura dos materiais seria um dos possíveis caminhos [14]. 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 [15-16], 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 introduzidos em ambos os sítios das sub-redes e, por consequência vacâncias de oxigênio são geradas para garantir a neutralidade elétrica. Portanto, óxidos 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 [17-18].

Vários óxidos com estruturas perovskitas têm sido estudados. Entre eles, óxidos baseados em  $\text{LaGaO}_3$  [19] 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  $\text{ZrO}_2$  estabilizada com 8% mol ítria, cuja condutividade iônica é 0,034 S/cm a 800 °C [19]. Apesar de sua alta condutividade iônica, materiais baseados em  $\text{LaGaO}_3$  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, situação à qual é submetida a região do eletrólito próximo do anodo da PaCOS.  $\text{LaAlO}_3$  dopado é um material promissor para superar estes problemas devido à sua estabilidade nestas condições. Sistemas baseados em  $\text{LaAlO}_3$  podem se tornar possivelmente bons condutores iônicos através da adição de dopantes adequados [20]. 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.  $\text{LaAlO}_3$  dopado pode ser um condutor misto ou predominantemente um condutor eletrônico, dependendo da combinação de dopantes. Neste caso ele pode ser utilizado como material de ânodo em PaCOS [21].

## 1.2 Materiais de anodo para PaCOS

Conforme abordado anteriormente, o anodo da PaCOS deve ser um cermeto, isto é, um composto formado por um metal, geralmente o níquel (Ni), e uma cerâmica. Uma vez que zircônia estabilizada com ítria (ZEI) é o material mais comumente usado como eletrólito, é também o principal componente cerâmico do cermeto, pois isso torna compatíveis as expansões térmicas do anodo e do eletrólito. Além disso, o cermeto Ni-ZEI é quimicamente estável em atmosfera redutora a alta temperatura. Entretanto, apresenta algumas desvantagens tais em relação ao componente metálico tais como: sinterização do Ni em altas temperaturas de operação, sensibilidade à contaminação por enxofre, não interfere na deposição de carbono e sofre variação significativa do volume sob o ciclo redox [21]. Dessa forma, novos materiais têm sido investigados visando substituir o cermeto Ni/ZEI dentre os quais destacam-se o cermeto Ni/ $\text{CeO}_2$ , Ni/ZEI com adição de  $\text{CeO}_2$ , adição de dopantes como Mo, Au, Ru, Li aos cermetos Ni/ZEI e Ni/ $\text{CeO}_2$ ,  $\text{LaCrO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$ , dopados ou não [21].

Em relação à atividade catalítica há uma evidência de que materiais do tipo perovskita condutora mista (eletrônica e iônica), dopadas com elementos de metal de transição, promovem oxidação parcial ou até mesmo total de metano [22]. Entre o grande número de óxidos de perovskita investigados até o momento,  $\text{LaGaO}_3$  dopado com Sr e Mg (LSGM) é o mais citado devido à sua alta condutividade iônica, mas apresenta problemas de estabilidade química devido à alta volatilidade do gálio na atmosfera redutora do anodo devida à formação de  $\text{GaOH(g)}$  [23]. Entre as alternativas para o  $\text{LaGaO}_3$  está o  $\text{LaAlO}_3$  que, embora possua condutividade iônica mais baixa do que LSGM, é maior do que alguns outros materiais, como por exemplo,  $\text{LaCrO}_3$ . No  $\text{LaAlO}_3$ , através de substituição apropriada no sítio Al por elementos de metal de transição, é obtida uma melhoria na condutividade eletrônica de um modo semelhante ao  $\text{LaGaO}_3$ . Devido à condutividade iônica mais elevada do  $(\text{La,Sr})\text{AlO}_3$  dopado com Mn, este poderia exibir um melhor desempenho como anodo do que  $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$  dopado com Mn [21].

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os sistemas cerâmicos investigados neste trabalho estão mostrados na Tabela 1. Todas as composições foram preparadas pelo método tradicional de mistura de óxidos com calcinações sucessivas intercaladas por processos de moagem. A mistura mecânica dos precursores foi realizada em moinho vibratório, em álcool isopropílico e em jarro de polietileno contendo como elementos de moagem esferas de zircônia (YTZ TOSOH). Primeiramente foram adicionados os óxidos de lantânio e de alumínio. Após a dispersão foi adicionado o dopante [ $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]. Depois de 12 horas de moagem, as suspensões foram secas sob fluxo de ar e os pós granulados em malha de nylon 80 mesh. 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 (B98 Solutia).

**Tabela 1:** Composições e suas respectivas denominações.

| Composição  | Denominação  |
|---|--|
| LaAlO <sub>3</sub> sem dopagem                                      | LaAlO <sub>3</sub>   |
| LaAlO <sub>3</sub> dopado com 10% mol Sr                            | La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> AlO <sub>3-δ</sub>                                   |
| LaAlO <sub>3</sub> dopado com 10% mol Sr e co dopado com 10% mol Pr | La <sub>0,8</sub> (Sr <sub>0,1</sub> Pr <sub>0,1</sub> )AlO <sub>3-δ</sub>               |
| LaAlO <sub>3</sub> dopado com 20% mol Sr e co dopado com 20% mol Mn | La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Al <sub>0,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> |

Os corpos de prova na forma de pastilhas foram prensados uniaxialmente com 55 MPa seguida de prensagem isostática a ~200 MPa e sinterizados a 1600 °C por 6 h. A densidade dos corpos sinterizados foram medidas utilizando o princípio de Arquimedes [24] e a análise da microestrutura foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Philips XL30 FEG) em superfícies polidas e atacadas termicamente em temperatura 100 °C abaixo da temperatura de sinterização durante 6 minutos. Os ensaios de difração de raios-X (Siemens D5005), com tubo de cobre, de amostras sinterizadas foram realizados com 2θ variando de 15 a 90°.

A medida da condutividade elétrica, com eletrodos de platina (Pt), foi realizada por espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz (HP 4192 A LF Impedance Analyzer), com 10 pontos por década e nível e tensão de 0,5 V. As impedâncias das amostras de La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>AlO<sub>3-δ</sub> e La<sub>0,8</sub>(Sr<sub>0,1</sub>Pr<sub>0,1</sub>)AlO<sub>3-δ</sub> 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. Amostras de La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> foram analisadas por espectroscopia de impedância em temperatura entre 50 e 300 °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 foi calculada a condutividade elétrica pela equação 1:

$$\sigma_x = \frac{d}{R_x A} \quad (1)$$

onde  $\sigma_x$  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 2:

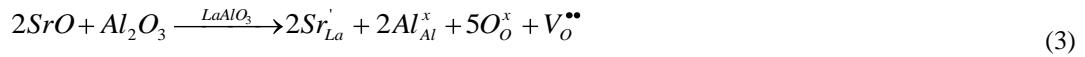
$$\sigma T = \sigma_o \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] \quad (2)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta,  $E_a$  a energia de ativação e  $k$  a constante de Boltzmann. Portanto, graficando  $\sigma T$  na ordenada em escala logarítmica versus  $1/T$  na abscissa 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 ( $E_{acg}$ ).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Medidas de densidade, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura

Os valores das densidades das amostras sinterizadas a 1600 °C/6 h obtidas pela técnica de imersão em álcool isopropílico são mostrados na Tabela 2 onde também estão os valores das densidades teóricas calculadas a partir dos parâmetros de rede refinados obtidos da análise do padrão de raios-X. A Tabela 2 mostra também a porcentagem de densificação atingida após sinterização. A adição de dopantes, que substituem o La<sup>3+</sup>, provocou queda na densidade teórica das amostras com relação ao LaAlO<sub>3</sub> puro. Isto se deve ao fato dos dopantes possuírem peso atômico menor do que o La<sup>3+</sup>. Outro fato que pode influenciar a queda na densidade é a formação de vacâncias de oxigênio de acordo com a seguinte reação de defeito:

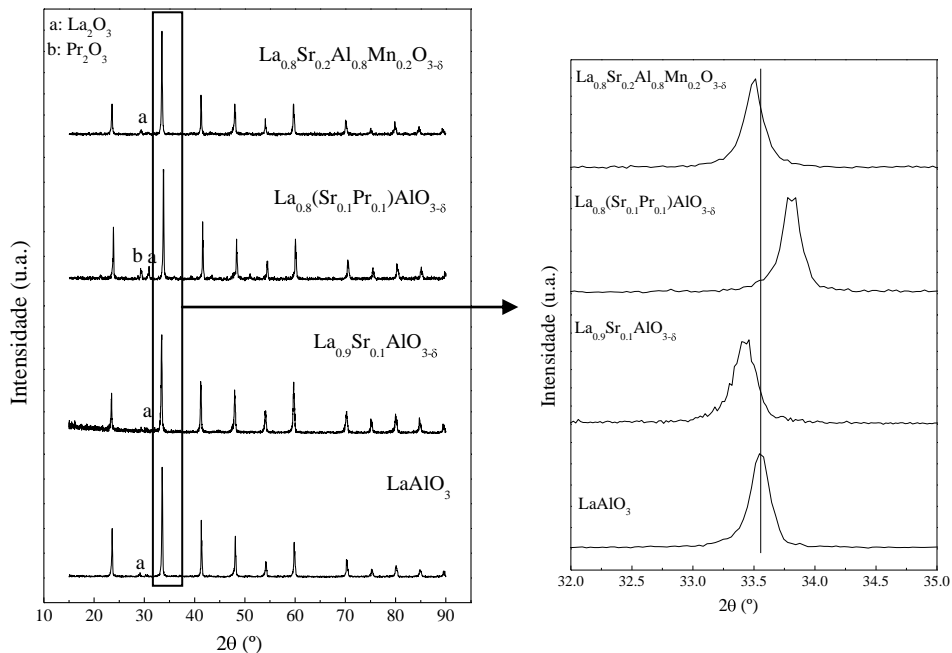


onde  $V_O^{**}$  é a concentração de vacâncias de oxigênio por célula unitária. Outro fato importante a ser notado é que a adição de dopantes inibe a densificação visto que a máxima densificação obtida é a do aluminato de lantânio puro.

**Tabela 2:** Densidade teórica e de amostras sinterizadas das composições  $LaAlO_3$ ,  $La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{3-\delta}$ ,  $La_{0,8}(Sr_{0,1}Pr_{0,1})AlO_{3-\delta}$  e  $La_{0,8}Sr_{0,2}Al_{0,8}Mn_{0,2}O_{3-\delta}$ .

| Amostra  | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> ) | Densificação (%) |
|--|--------------------------------|--|------------------|
| $LaAlO_3$                                      | 6,51±0,005                     | 6,52                                   | 99,8             |
| $La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{3-\delta}$               | 5,71±0,005                     | 6,33                                   | 90,2             |
| $La_{0,8}(Sr_{0,1}Pr_{0,1})AlO_{3-\delta}$     | 5,96±0,005                     | 6,37                                   | 93,5             |
| $La_{0,8}Sr_{0,2}Al_{0,8}Mn_{0,2}O_{3-\delta}$ | 6,19±0,005                     | 6,32                                   | 97,9             |

A Figura 1 mostra os padrões de difração de raios-X das composições  $La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{3-\delta}$ ,  $La_{0,8}(Sr_{0,1}Pr_{0,1})AlO_{3-\delta}$  e  $La_{0,8}Sr_{0,2}Al_{0,8}Mn_{0,2}O_{3-\delta}$  sinterizadas a 1600 °C/6 h comparados com a composição  $LaAlO_3$ . A dopagem do  $LaAlO_3$  com Sr promoveu o deslocamento dos picos de difração para ângulos menores indicando aumento do volume da célula unitária o que é compatível com a diferença dos raios iônicos do íon substituído ( $La^{+3}$ ) e do  $Sr^{+2}$  como mostra a Tabela 3. A co-dopagem com Mn, que substituiu o  $Al^{+3}$ , minimizou o deslocamento dos picos de difração. A co-dopagem com Pr, que substituiu o  $La^{+3}$  promoveu deslocamento acentuado dos picos de difração para ângulos maiores indicando redução do volume da célula unitária o que também é compatível com a diferença dos raios iônicos mostrados na Tabela 3.



**Figura 1:** Difractogramas de raios-X de amostras das composições  $La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{3-\delta}$ ,  $La_{0,8}(Sr_{0,1}Pr_{0,1})AlO_{3-\delta}$  e  $La_{0,8}Sr_{0,2}Al_{0,8}Mn_{0,2}O_{3-\delta}$  sinterizadas a 1600 °C/6 h comparados com  $LaAlO_3$ .

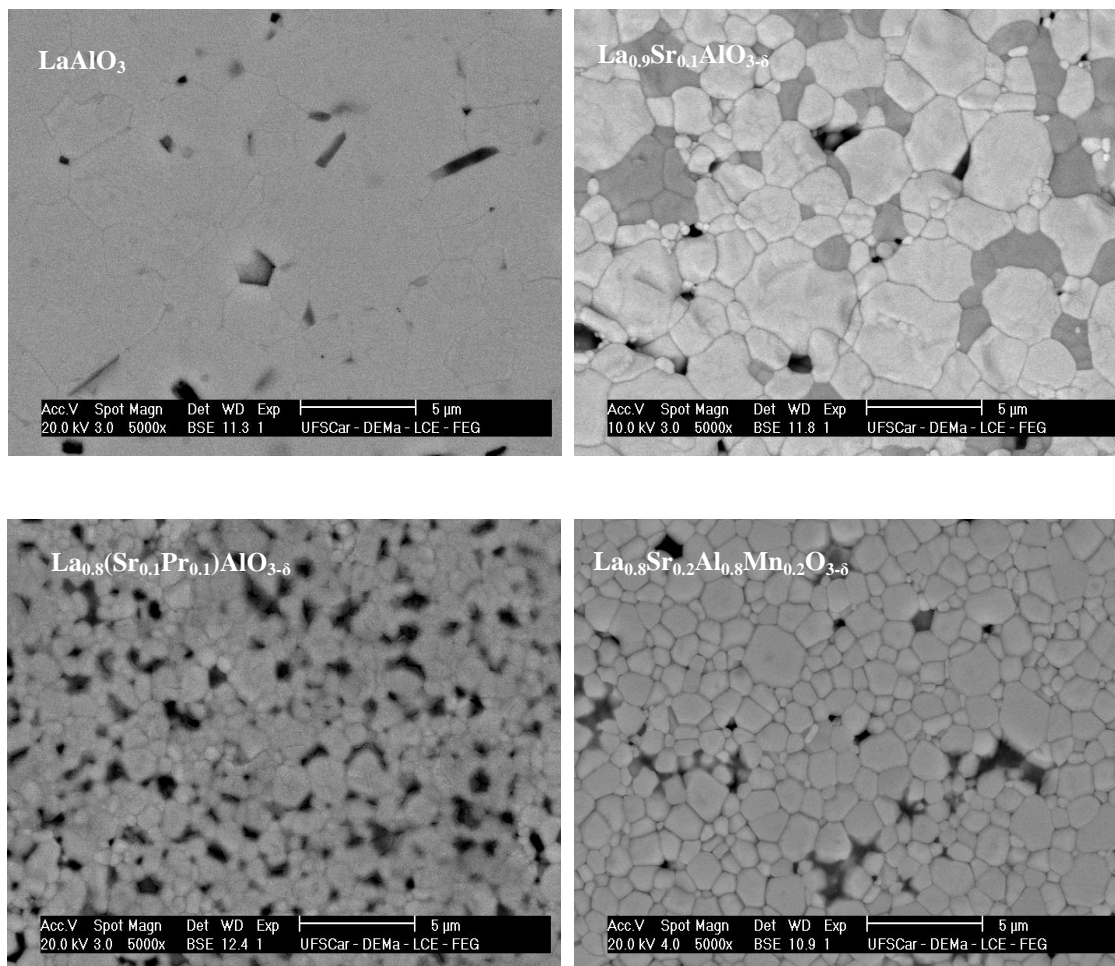


**Tabela 3:** Raios iônicos dos principais íons envolvidos [25].

| Íons                    | La <sup>3+</sup> | Sr <sup>2+</sup> | Pr <sup>4+</sup> | Pr <sup>3+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Mn <sup>4+</sup> | Mn <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | O <sup>2-</sup> |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| <b>Raio Iônico (nm)</b> | 13,6             | 14,4             | 9,6              | 11,26            | 5,35             | 5,3              | 5,8              | 6,7              | 14,0            |

A Figura 1 mostra também a presença de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> residual o que permite concluir que as fases aluminato estão deficientes em La. O fato de que a não totalidade do La adicionado formasse solução sólida incompleta pode ser devido à presença de La(OH)<sub>3</sub> na matéria prima utilizada como fonte de La, apesar de ser nominalmente especificada como La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta fração de La(OH)<sub>3</sub> após a decomposição torna a mistura não muito íntima dificultando a reação de formação sólida.

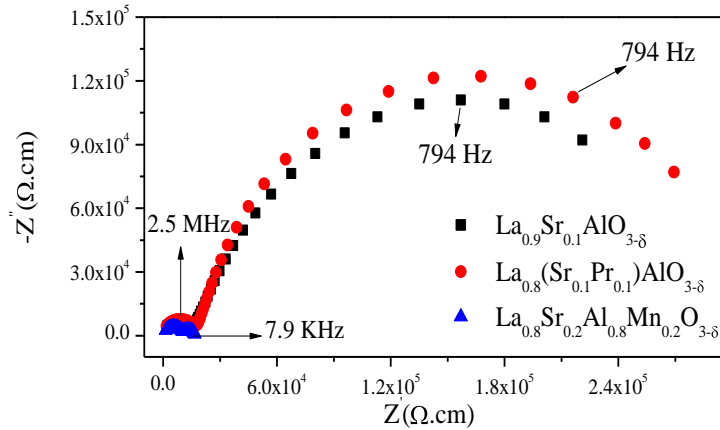
As microestruturas desenvolvidas durante a sinterização são extremamente sensíveis à presença do dopante e do co-copante. A Figura 2 mostra as micrografias das composições LaAlO<sub>3</sub>, La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>AlO<sub>3-δ</sub>, La<sub>0,8</sub>(Sr<sub>0,1</sub>Pr<sub>0,1</sub>)AlO<sub>3-δ</sub> e La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A micrografia da composição La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>AlO<sub>3-δ</sub>, obtida no modo BSE, mostra uma microestrutura formada por duas fases, indicadas como grãos claros e escuros. Uma vez que o contraste observado na imagem obtida no modo BSE é devido à diferença de número atômico dos átomos presentes em cada fase, a região escura corresponde a uma fase que é rica em elementos de baixo número atômico, quando comparadas com a matriz clara, ou seja, os grãos escuros são ricos em Al e os grãos mais claros são ricos em La. A co-dopagem com Pr limitou substancialmente tanto a densificação como o crescimento de grão. A co-dopagem com Mn além de auxiliar na formação de microestrutura mais homogênea, isto é, menor quantidade de grãos escuros, limitou de forma significativa o crescimento de grão.



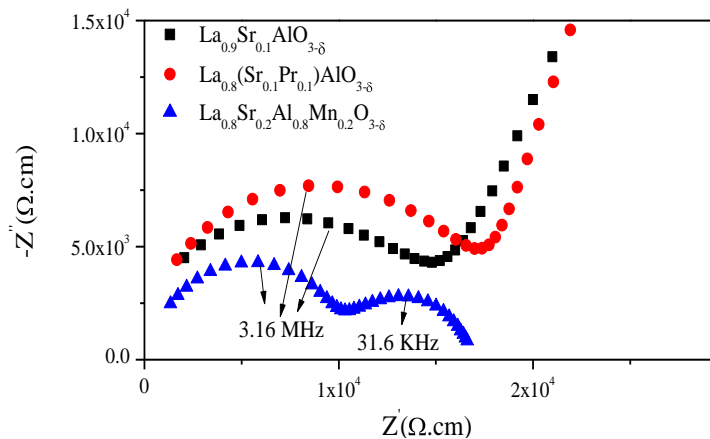
**Figura 2:** Microestruturas de amostras das composições LaAlO<sub>3</sub>, La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>AlO<sub>3-δ</sub>, La<sub>0,8</sub>(Sr<sub>0,1</sub>Pr<sub>0,1</sub>)AlO<sub>3-δ</sub> e La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> sinterizadas a 1600 °C durante 6 horas.

### 3.2 Espectroscopia de impedância

Amostras de  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$  sinterizadas a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  foram analisadas por espectroscopia de impedância em temperatura entre  $250$  e  $650\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto que amostras de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  foram analisadas no intervalo  $50$ - $300\text{ }^\circ\text{C}$ . As Figuras 3 e 4 mostram espectros de impedância típicos destas composições. Os espectros são mostrados no intervalo completo de frequência analisado, Figura 3, e no intervalo de alta frequência, Figura 4. Para as composições  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$  os espectros mostrados foram obtidos na temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Acima desta temperatura torna-se difícil a separação das contribuições do grão e do contorno de grão, uma vez que a contribuição do grão se desloca para frequências maiores do que a máxima permitida pelo equipamento utilizado. Para  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  dois semi-círculos bem separados são obtidos a partir de temperatura tão baixa quanto  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , que é temperatura na qual o espectro mostrado na Figura 3 foi obtido.



**Figura 3:** Espectros de impedância mostrando todo intervalo de frequência de amostras das composições  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ , obtidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , e  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  obtido a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 4:** Espectro de impedância mostrando apenas intervalo de alta frequência das composições  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$ , obtidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , e  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  obtido a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

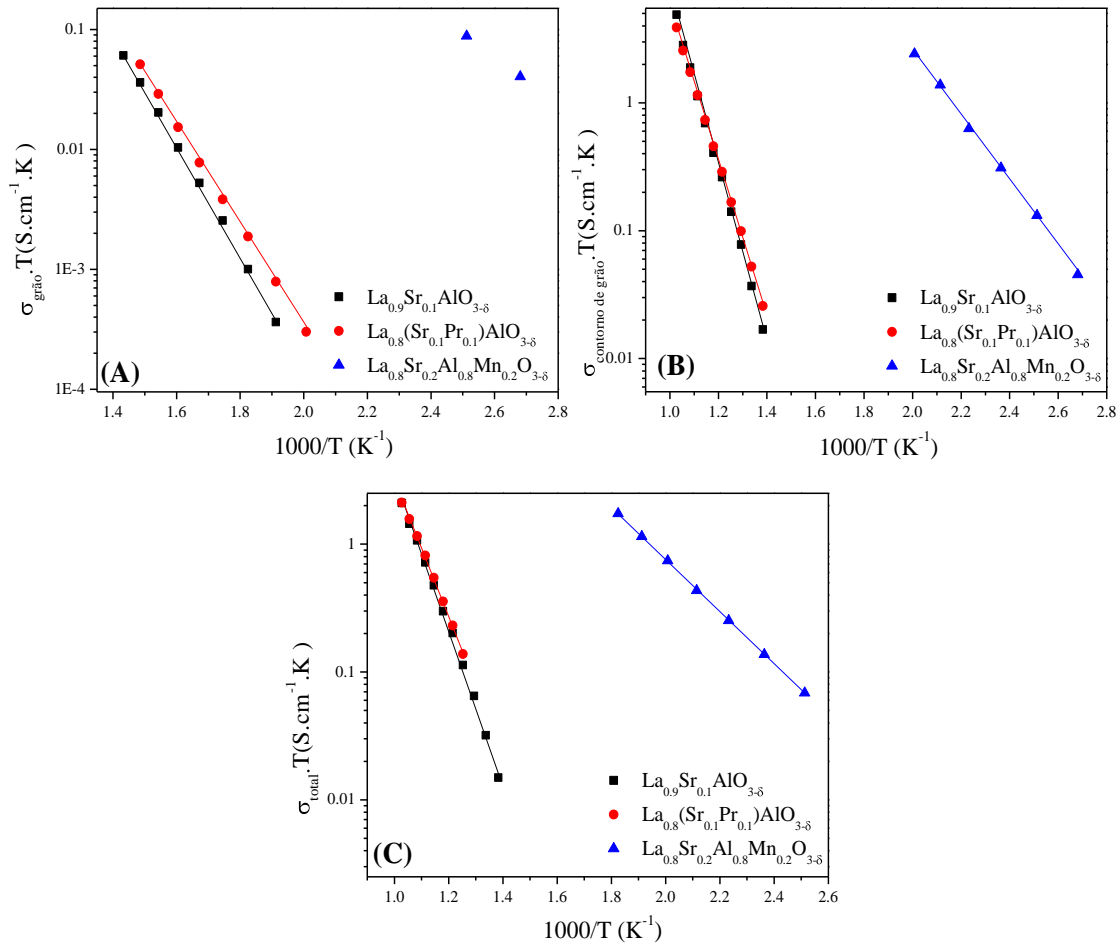
A Figura 5 mostra os gráficos de Arrhenius do grão, Figura 5(A), do contorno de grão, Figura 5(B), e total, Figura 5(C) das composições  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.1}\text{Pr}_{0.1})\text{AlO}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  sinterizadas a  $1600\text{ }^\circ\text{C}/6\text{h}$ , onde tem-se que a amostra co-dopada com Mn apresenta condutividade elétrica maior do que as outras composições.

A partir da Figura 5 foram calculadas as energias de ativação para a condução que são mostradas na Tabela 4. Os valores 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, sendo esses valores típicos de

condução eletrônica. Os valores de condutividade elétrica total obtidos para a composição dopada com Mn estão compatíveis com a literatura [21].

**Tabela 4:** Energia de ativação para  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  comparados com  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ .

| Composição  | $E_{\text{acq}}$ (eV) | $E_{\text{at}}$ (eV) |
|---|-----------------------|----------------------|
| $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$                             | 1,40                  | 1,10                 |
| $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ | 0,48                  | 0,42                 |



**Figura 5:** Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão (A), do contorno de grão (B) e total (C) das composições  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,8}(\text{Sr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1})\text{AlO}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

É bem estabelecido na literatura que o  $\text{LaAlO}_3$  dopado é um condutor eletrônico do tipo p sob condições oxidantes. Este comportamento pode ser explicado utilizando o modelo de defeitos, que é baseado no preenchimento de vacâncias, que foram geradas pela dopagem, por oxigênio gasoso a altas  $P_{\text{O}_2}$  de acordo com a equação 4 [26]:



onde  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  denota a vacância de oxigênio,  $\text{O}_\text{O}^x$  o íon oxigênio no sítio normal da rede,  $h^\bullet$  o buraco eletrônico. Em alta  $P_{\text{O}_2}$ , as vacâncias de oxigênio, criadas devido à substituição de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$ , são preenchidas por  $\text{O}_\text{O}^x$  gerando  $h^\bullet$ . Assim, sob altas pressões parciais de oxigênio, o portador de carga será o íon oxigênio e o buraco eletrônico [26].

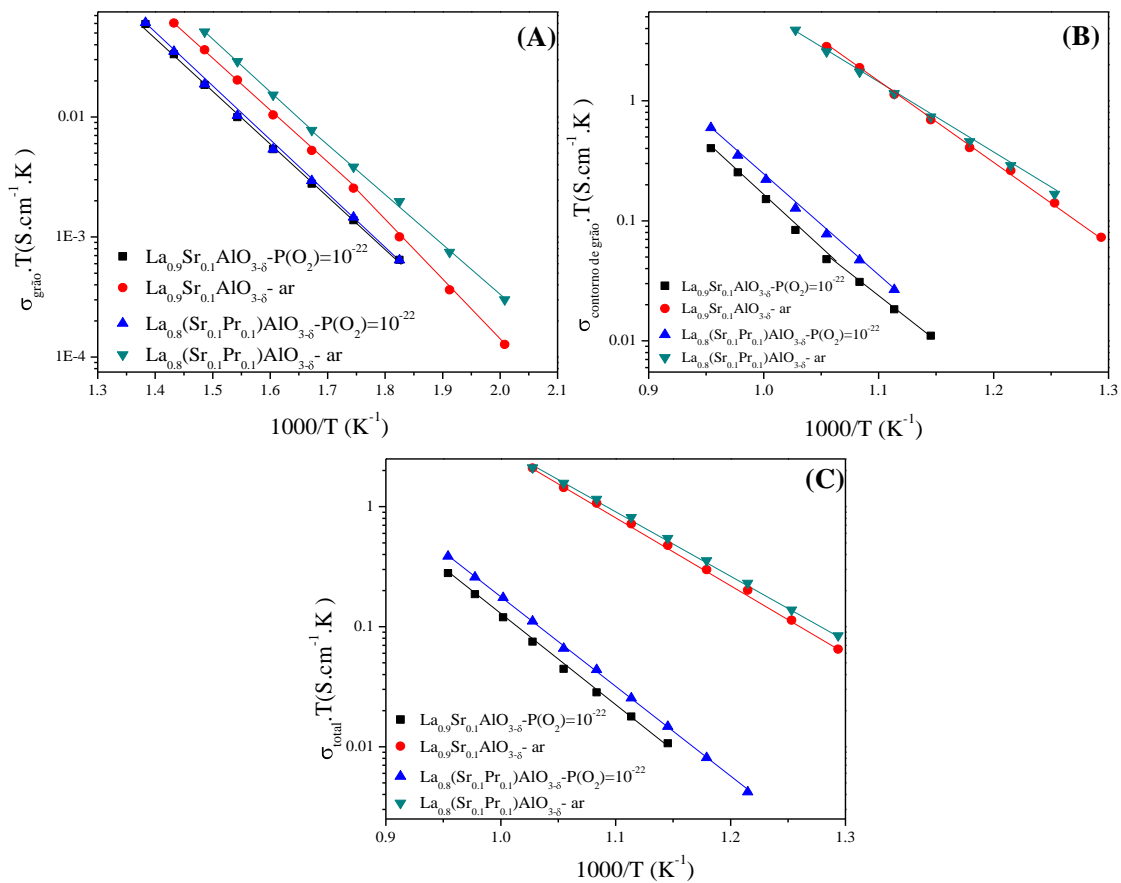


Tendo em vista a presença de semicondução do tipo p em  $\text{LaAlO}_3$ , a co-dopagem com praseodímio (Pr) e manganês (Mn) foi feita com o objetivo de obter mais informações sobre a condução por buracos eletrônicos desde que os íons Pr e Mn podem adquirir diferentes valências em alta temperatura durante 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  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ , devido à maior condutividade eletrônica. A elevada condutividade eletrônica apresentada pela composição dopada com Mn é atribuída ao mecanismo de pequenos polarons devido à presença de íons  $\text{Mn}^{+3}$  e  $\text{Mn}^{+4}$  [21]:



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 [21].

A composição co-dopada com 10 % mol Pr não apresentou incremento na condutividade quando comparada com a composição  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$ , sinterizadas a 1600 °C/6 h. Para avaliar melhor a 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. A Figura 6 compara a condutividade do grão, Figura 6(A), do contorno de grão, Figura 6(B), e total, Figura 6(C) das composições  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0,8}(\text{Sr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1})\text{AlO}_{3-\delta}$  sinterizadas a 1600 °C/6 h 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 ( $\sigma_g$ ) ao ar é praticamente igual a  $\sigma_g$  em  $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$  atm, porém a condutividade do contorno de grão ( $\sigma_{cg}$ ) e total ( $\sigma_t$ ) ao ar é cerca de uma ordem de grandeza superior àquelas obtidas 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. 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 6:** Gráfico de Arrhenius para condutividade do grão (A), do contorno de grão (B) e total (C) de amostras das composições  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{AlO}_{3-\delta}$  e  $\text{La}_{0,8}(\text{Sr}_{0,1}\text{Pr}_{0,1})\text{AlO}_{3-\delta}$  sinterizadas a 1600 °C/6h medido ao ar e a  $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}$  atm.

Na Tabela 5 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 a  $P_{O_2} = 10^{-22}$  atm para as composições sinterizadas a 1600 °C/6 h. Os valores de energia de ativação para a condutividade do contorno de grão e total em  $P_{O_2}=10^{-22}$  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  $P_{O_2}=10^{-22}$  atm são praticamente iguais.

**Tabela 5:** Energia de ativação para  $La_{0,8}(Sr_{0,1}Pr_{0,1})AlO_{3-\delta}$  e  $La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{3-\delta}$ .

| Composição                                 |                      | $E_{ag}$ (eV) | $E_{acg}$ (eV) | $E_{at}$ (eV) |
|--|----------------------|---------------|----------------|---------------|
| $La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{3-\delta}$           | ao ar                | 0,93          | 1,40           | 1,10          |
|  | $P_{O_2} = 10^{-22}$ | 0,96          | 1,81           | 1,57          |
| $La_{0,8}(Sr_{0,1}Pr_{0,1})AlO_{3-\delta}$ | ao ar                | 0,85          | 1,19           | 1,09          |
|  | $P_{O_2} = 10^{-22}$ | 0,88          | 1,79           | 1,49          |

#### 4 CONCLUSÃO

A microestrutura de  $LaAlO_3$  dopado com Sr se apresentou bifásica, ou seja, é constituída por grãos claros (rico em La) e grãos escuros (rico em Al).

A co-dopagem com Pr promoveu um leve aumento da condutividade do grão em condição oxidante, contudo a energia de ativação se manteve constante. Já a condutividade elétrica e a energia de ativação do contorno de grão variaram de forma significativa, o que indica que as vacâncias de oxigênio são preenchidas preferencialmente no contorno de grão. A co-dopagem com manganês (Mn) apresentou condutividade elétrica total mais elevada do que  $La_{0,8}Sr_{0,2}AlO_{3-\delta}$ , devido à maior condutividade eletrônica.

#### 5 AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de Mestrado. À FINEP pelos recursos financeiros através da Rede PaCOS. Ao Dr. Marcello R. B. Andreetta pelas importantes discussões.

#### 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] SINGHAL, S.C., “Advances in solid oxide fuel cell technology”, *Solid State Ionics*, 135, pp. 305-313, 2000.
- [2] YAMAMOTO, O., “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects”, *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 2423-2435, 2000.
- [3] STEELE, B.C.H., “Material science and engineering: the enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems”, *Journal of Materials Science*, v. 36, pp. 1053-1068, 2001.
- [4] 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 Electrochem*, v. 12, pp. 1039-1060, 2008.
- [5] WINCEWICZ, K.C., COOPER, J.S., “Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives”, *Journal of Power Sources*, v. 140, pp. 280–296, 2005.
- [6] TULLER, H.L., “Defect engineering: design tools for solid state electrochemical devices”, *Electrochimica Acta*, v. 48, pp. 2879-2887, 2003.
- [7] DIVISEK, J., ‘Structure investigations of SOFC anode cermets part II: electrochemical and mass transport properties”, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 29, pp. 165-170, 1999.

- [8] ULLMANN, H., TROFIMENKO, N., “Composition, structure and transport properties of perovskite-type oxides”, *Solid State Ionics*, v. 119, n. 1-4, pp. 1-8, 1999.
- [9] KHARTON, V.V., MARQUES, F.M.B., ATKINSON, A., “Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review”, *Solid State Ionics*, v. 174, pp. 135-149, 2004.
- [10] FERGUS, J.W., “Electrolytes for solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, v. 162, pp. 30-40, 2006.
- [11] HUIJSMANS, J.P.P., “Ceramics in solid oxide fuel cells”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 5, pp. 317-323, 2001.
- [12] 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, pp. 533-543, 2003.
- [13] 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, pp. 547-561, 2006.
- [14] BROWALL, K.W., MULLER, O., DOREMUS, R.H., “Oxygen ion conductivity in oxygen-deficient perovskite-related oxides”, *Materials Research Bulletin*, v. 11, n. 12, pp. 1475-1481, 1976.
- [15] 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, pp. 1155-1166, 2006.
- [16] ISHIHARA, T., MATSUDA, H., TAKITA, Y., “Oxide ion conductivity in doped NdAlO<sub>3</sub> perovskite-type oxides”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 141, n. 12, pp. 3444-3449, 1994.
- [17] 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, Issue 3, pp. 105-111, 1971.
- [18] ARACHI, Y., ASAI, T., YAMAMOTO, O., TAKEDA, Y., IMANISHI, N., “Oxygen-deficient perovskite compounds with oxide ion conduction”, *Solid State Ionics*, v. 135, pp. 757-760, 2000.
- [19] LYBYE, D., POULSEN, F.W., MOGENSEN, M., “Conductivity of A- and B-site doped LaAlO<sub>3</sub>, LaGaO<sub>3</sub>, LaScO<sub>3</sub> and LaInO<sub>3</sub> perovskites”, *Solid State Ionics*, v. 128, pp. 91-103, 2000.
- [20] PARK, J.Y., CHOI, G.M., “Electrical conductivity of Sr and Mg doped LaAlO<sub>3</sub>”, *Solid State Ionics*, v. 154-155, pp. 2807-2812, 2002.
- [21] FU, Q.X., TIETZ, F., LERSCH, P., STÖVER, D., “Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO<sub>3</sub> as potential SOFC anode materials”, *Solid State Ionics*, v. 177, pp. 1059-1069, 2006.
- [22] FERRI, D., FORNI, L., “Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, pp.119-126, 1998.
- [23] YAMAJI, K., NEGISHI, H., HORITA, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H., “Vaporization process of Ga from doped LaGaO<sub>3</sub> electrolytes in reducing atmospheres”, *Solid State Ionics*, v. 135, n. 1-4, pp. 389-396, 2000.
- [24] JONES, J.T., BERARD, M.F., *Ceramics industrial processing and testing*, 2ed Iowa State University Press/AMES, 1993.
- [25] SHANNON, R.D., “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographic*, v. 32, pp. 751-767, 1976.
- [26] NOMURA, K., TANASE, S., “Electrical conduction behavior in (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)M<sup>III</sup>O<sub>3-δ</sub> (M<sup>III</sup>=Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites”, *Solid State Ionics*, v. 98, pp. 229-236, 1997.