

SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS DE $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$ e $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$ POR PROCESSO SOL-GEL MODIFICADO

Sabrina Lopes Lira, Mayara Rafaela Soares Paiva, Agatha Matos Misso, Daniel Ricco Elias, Chieko Yamagata*
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais)
[*yamagata@ipen.br](mailto:yamagata@ipen.br)

RESUMO

As oxiapatitas de silicato de lantânio são materiais promissores para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido pela alta condutividade iônica em temperaturas entre 600 e 800°C. Neste trabalho, foram sintetizadas as oxiapatitas de composição $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$, e $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$ utilizando o método sol-gel seguido de precipitação. Inicialmente, o gel de sílica foi sintetizado (por catálise), a partir de solução de silicato de sódio, utilizando solução de cloretos de lantânio e magnésio. Em seguida os hidróxidos de lantânio e magnésio foram precipitados com NaOH, no gel sintetizado. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de área de superfície específica. A fase cristalina da oxiapatita das amostras de $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$ e $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$ foram obtidas por calcinação a 900°C por 2 e 1h, respectivamente.

Palavras chave: sol-gel, silicato de lantânio, SOFC

INTRODUÇÃO

A tecnologia de células a combustível gera eletricidade através da redução de íons O^{2-} no catodo, transferência dos ânions através do eletrólito, e finalmente pela oxidação do combustível com íons $\text{O}^{2-(1)}$.

As mais comuns, células de óxidos sólidos SOFC (Solid Oxide FuelCell), operam em temperaturas na faixa de 850-1000°C. E o eletrólito mais comumente utilizado é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ- yttria stabilized zirconia), por

possuir alta condutividade iônica nestas temperaturas.⁽²⁾ Essa faixa elevada de temperatura dificulta a seleção dos materiais componentes das SOFCs e limitam a vida útil dos mesmos. Sendo assim, há grande interesse no desenvolvimento de materiais que operem em temperaturas mais baixas, o que traria muitos benefícios como prolongar consideravelmente a vida útil da célula, e permitir o uso de interconector metálico, melhorando a confiabilidade do sistema além de reduzir custos.⁽³⁾ Estas são as SOFCs de temperatura intermediária (IT-SOFC).

Em oxiapatitas estudadas, as máximas condutividades iônicas foram verificadas em silicato de lantânio e de germanato de lantânio, $\text{La}_{10-x}(\text{XO}_4)_6\text{O}_{2 \pm y}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$), e está relacionado com as estruturas destes materiais ^(4,5). A 500°C, estas oxiapatitas apresentaram condutividade iônica muito superior quando comparado à condutividade iônica do YSZ. Entretanto, em altas temperaturas, as oxiapatitas apresentam condutividades iônicas inferiores à condutividade do YSZ⁽⁶⁾

Para diminuir a temperatura de operação da célula do tipo SOFC, mantendo-se o eletrólito YSZ, é necessário que a espessura deste seja extremamente fina, o que poderia comprometer a resistência mecânica do mesmo. Em estudos de silicatos de terras raras de formula geral $\text{TR}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$ ($\text{TR} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{and Dy}$)⁽⁷⁻¹⁵⁾, o que apresentou a máxima condutividade iônica foi $\text{La}_{9.56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.34}$ (4×10^{-3}), sendo portanto, um material promissor para uso como eletrólito em IT-SOFC e potencial candidato para substituir YSZ.⁽¹⁶⁻²¹⁾

Uma composição de oxiapatita $\text{La}_{9.56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.33}$ foi estudada e verificou-se que o material apresenta uma alta condutividade iônica, $\sigma_{\text{bulk}} = 0,6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, a 500 °C. A condutividade iônica deste material pode ainda ser aumentada introduzindo um excesso de La_2O_3 na sua estrutura para formar composições hipotéticas tais como $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1.5x}$ ($x > 0,27$)^(22,23). Este material, além de apresentar maior condutividade iônica comparado ao YSZ, devido aos íons oxigênio, também necessita de menor energia de ativação. Estudos mostraram que o acréscimo na condutividade iônica nas oxiapatitas é obtido tanto por deficiência de cátion como por excesso de ânion na estrutura do material.^(4,5,9,18,24,25)

A estrutura da apatita permite dopagem polivalente, que tem sido usada para melhorar a sua condutividade iônica, também diminuir a temperatura de formação da apatita. A dopagem com metais alcalinos, como Mg, melhora a sinterização,

apesar de necessitar de maiores temperaturas para eliminar fases indesejadas. Dentre os materiais estudados, $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$ apresentou maior condutividade^(15,26,27).

O método mais tradicional de síntese de oxiapatita é a reação no estado sólido, que exige extensa trituração e tratamentos térmicos prolongados e em altas temperaturas. As altas temperaturas acarretam dentre outras desvantagens a formação indesejável de La_2SiO_5 , de muito difícil remoção e dificuldade no controle da morfologia, homogeneidade e tamanho de partículas do pó cerâmico final^(5,7).

O Método de sal fundido, mais recentemente estudado, é baseado na utilização de solventes de baixo ponto de fusão, como cloretos sulfatos, hidróxidos, que proporcionam a inibição da formação de aglomerados, e sua solubilidade em água melhora a homogeneidade do pó, apresentam também menor temperatura de sinterização. No trabalho referido é usado NaCl como solvente, mas como fonte de sílica é usado SiO_2 em nível analítico, pois é necessário muita precisão na estequiometria, o que é muito caro⁽²³⁾.

Outros estudos de síntese de oxiapatitas mostraram que o método sol-gel^(28,29,30,31) apresenta vantagens em relação aos outros, por apresentar baixo custo, baixas temperaturas de síntese (800-1500°C) e versatilidade no ajuste dos parâmetros do processo para o controle das características morfológicas e físicas do produto final. Este processo utiliza como principais reagentes TEOS, nitrato de lantânio ou óxido de lantânio. É atraente, pois a partir de precursores moleculares ocorrem as reações de polimerização inorgânica, tendo como principal vantagem alta pureza e homogeneidade do composto obtido. Neste método a temperatura de sinterização é bem mais baixa, mas ainda é necessário diminuir os custos dos materiais^(6,32).

No presente trabalho utilizou-se como matéria prima de sílica, Na_2SiO_3 proveniente do processo da fusão alcalina da zirconita. O gel de SiO_2 será obtido pela reação de catalise ácida. Este gel será processado para obtenção de pó cerâmico de oxiapatita de silicato de lantânio puro e dopado, que por sua vez tratado adequadamente por processos cerâmicos de moldagem para ser sinterizado e produzir um laminado cerâmico para uso como eletrólito em IT-SOFC. O presente trabalho propõe desenvolver um novo método de síntese para obtenção de pós cerâmicos precursores de oxiapatita de silicato de lantânio.

Serão preparados o silicato de lantânio puro de composição $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$ e dopado $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese foi realizada a partir da solução de silicato de sódio, óxido de lantânio e óxido de magnésio (na preparação de $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$). Quantidade estequiométrica, previamente calculada de óxido de lantânio e do óxido de magnésio foi dissolvida em HCl concentrado. O volume da solução de HCl foi determinado antecipadamente para proporcionar a formação do gel de SiO_2 . Assim um volume de solução de silicato de sódio estequiometricamente determinado foi adicionado, à solução ácida de cloreto de lantânio e de magnésio, quando for o caso, obtendo-se uma solução límpida ainda ácida. Esta solução, após um período de 48 horas, transforma-se em gel de SiO_2 . Este gel foi repolpado e adicionado à solução de hidróxido de sódio concentrada para a precipitação dos hidróxidos de La e Mg, quando for o caso, contido no gel de SiO_2 . O produto resultante, após a precipitação foi filtrado e lavado, até o teste negativo para cloreto com solução de nitrato de prata e seco a 70°C por 12h. Para obtenção do pó precursor de silicato de La a amostra foi calcinada a 900°C por 2h. O pó precursor do silicato de lantânio dopado com magnésio foi calcinado a 900°C por 1h. O fluxograma da Fig.1 mostra processo de obtenção do pó precursor dos silicatos de lantânio preparados.

Para a caracterização dos materiais obtidos foram utilizadas as seguintes técnicas de análise: difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação de área superficial específica por adsorção de N_2 , método BET.

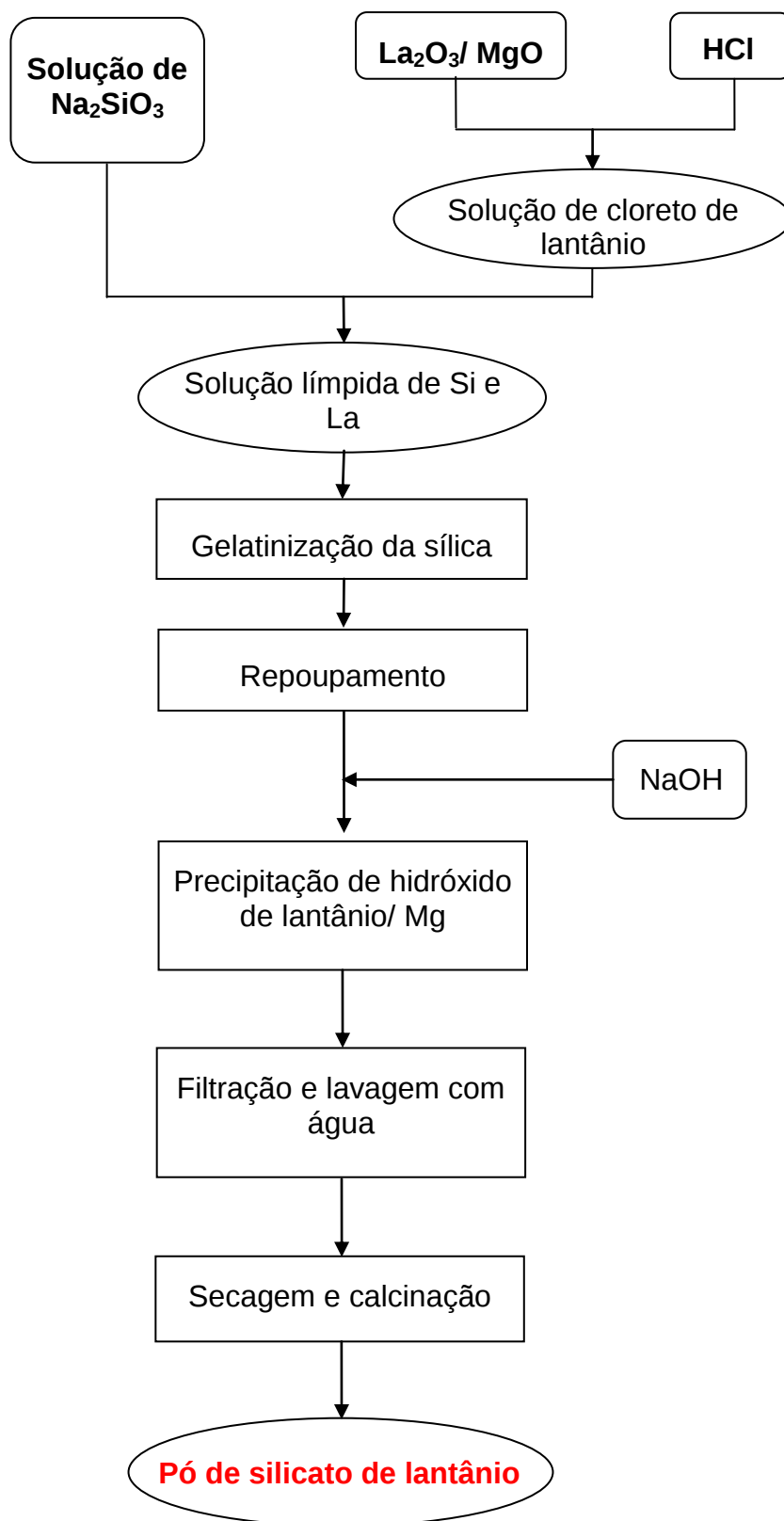


Figura 1- Fluxograma do processo de obtenção do pó precursor de silicato de lantânio puro ou dopado com Mg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig.2 é mostrado o padrão de DRX da amostra de silicato de lantânio puro, $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$, calcinado a 900°C por 2 horas. Verifica-se que este produto apresenta os picos do padrão de difração da oxiapatita silicato de lantânio⁽³³⁾. Observa-se que não há presença de qualquer fase secundária.

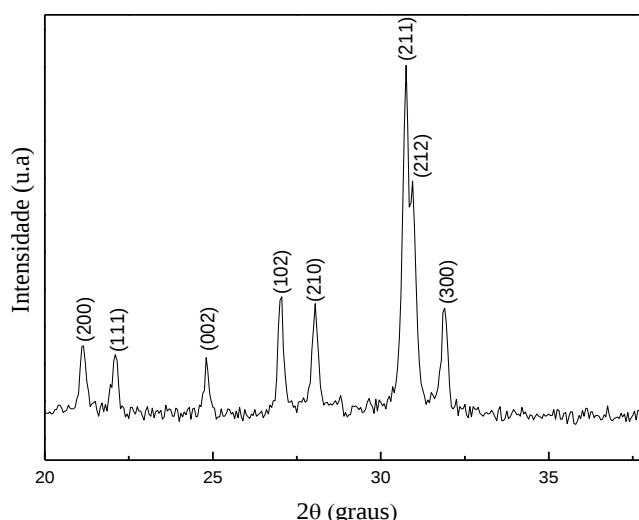


Figura 2: Padrão de DRX da amostra de silicato de lantânio puro ($\text{La}_{9,56}\text{Si}_6\text{O}_{26,33}$) calcinado a 900°C por 2h.

A micrografia obtida por MEV da amostra de $\text{La}_{9,56}\text{Si}_6\text{O}_{26,33}$ é apresentada na Fig.3. Observa-se que as partículas submicrométricas com distribuição homogênea no tamanho e se encontram em aglomerados aparentemente fracos e para o processamento posterior de sinterização do pó obtido é muito importante o tamanho das partículas (quanto menores, melhor).

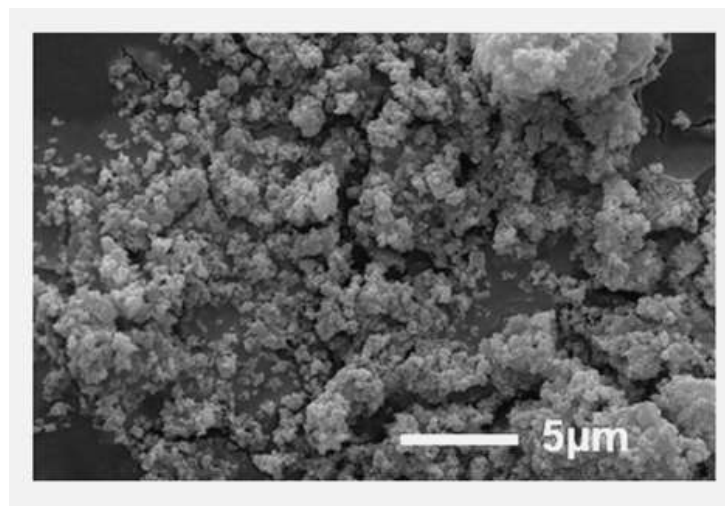


Figura 3: Micrografia obtida por MEV do silicato de lantânio, $\text{La}_{9,56}\text{Si}_6\text{O}_{26,33}$, calcinado a 900°C por 2h.

A alta área superficial específica de $90,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, desta amostra, obtido pelo método BET pode justificar as observações acima.

O gráfico mostrado na Fig. 4 apresenta o padrão de DRX do silicato de lantânio dopado obtido. Observa-se que os picos apresentados são os da oxiapatita, sem a presença de segunda fase. O background do gráfico mostra também que o material ainda se encontra um pouco amorfo, podendo ser empregado maior tempo de calcinação.

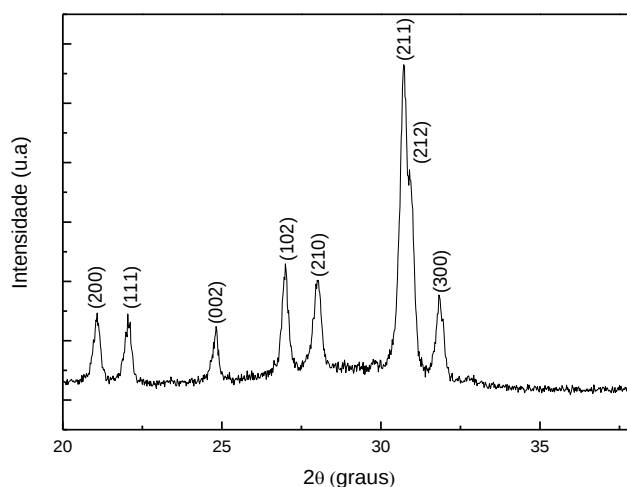


Figura 4: Padrão de DRX de silicato de lantânio dopado com Mg ($\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$), calcinado a 900°C por 1h.

O $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$ sintetizado apresentou aglomerados aparentemente fortes em relação à amostra anterior, e partículas submicrométricas, o que pode ser observado na micrografia obtida por MEV apresenta na Fig. 5.

O resultado da área superficial específica de $23,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, muito inferior em relação à amostra do silicato de lantânio puro. Este resultado pode justificar a característica dos aglomerados observados na Fig. 5.

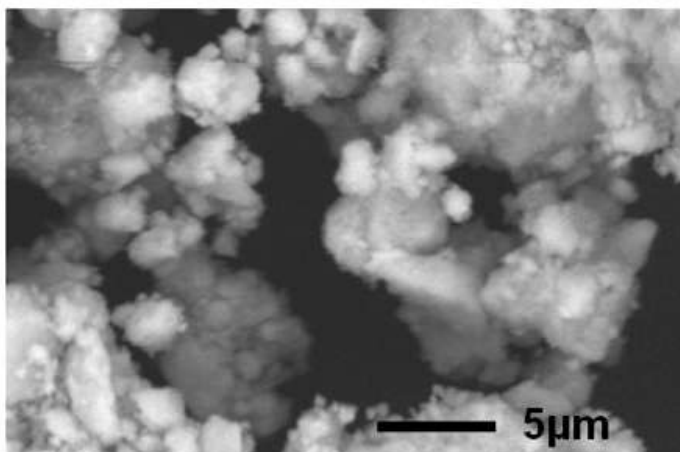


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura obtida do silicato de lantânio dopado com Mg, calcinado a 900°C por 1h.

É importante observar que a técnica empregada é inovadora, pois a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, que emprega a técnica do sol-gel para síntese de oxiapatitas, utiliza a TEOS (tetra etil orto silicato) como matéria prima da sílica. TEOS é um reagente muito caro e a substituição deste é muito interessante.

CONCLUSÕES

Um novo método, processo sol-gel combinado com precipitação, para a síntese de $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,33}$ e $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$ foi apresentado. Foram sintetizados com sucesso pós nanométricos e cristalinos, com uma única fase

oxiapatita, utilizando como matéria prima de sílica solução de NaSiO_2 . O TEOS pode ser substituído por solução de silicato de sódio na síntese de silicato de lantânio. O método de síntese proposto e a utilização do silicato de sódio como matéria prima de sílica é promissor. A fase cristalina da oxiapatita nos compostos sintetizados, pura e dopada, foi obtida por calcinação a 900°C por 2 e 1h, respectivamente.

ABSTRACT

Lanthanum silicate oxyapatite materials are promising for application as electrolyte in solid oxide fuel cells because of high ionic conductivity at temperatures between 600°C and 800°C . In this work, oxyapatites with the composition $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$, and $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$ were synthesized by using the sol-gel method, followed by precipitation. Initially, the gel of silica was synthesized from sodium silicate solution, by acid catalysis using lanthanum and magnesium chloride solution. Then, the La and Mg hydroxides were precipitated with NaOH in the gel. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and measurements of specific surface area. The crystalline oxyapatite phase of $\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$ and $\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$ was obtained by calcinations at 900°C for 2 and 1h respectively.

Keywords: sol-gel, lanthanum silicate, SOFC.

REFERÊNCIAS

1. AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; Pilha a Combustível de óxido sólido: Uma breve revisão. Química Nova, v.30, p. 189-197, (2007).
2. BRETT, D.J.; ATKINSON, A.; BRANDON, N.P.; SKINNER, S.J.; Intermediate temperature solid oxide fuel cells, Chem Soc Rev. 37(8):1568-78, (2008).

3. BOIVIN, J.C.; MAIRESSE, G.; Recent material developments in fast oxide-ion conductors, *J. Chem. Mater.* 10 287, (1998).
4. SANSON, J.E.H.; RICHINGS, D.; SLATER, P.R.; A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, *Solid State Ionics*, 139, 205–210, (2001).
5. HIGUCHI, M.; KATASE, H.; KODAIRA, K.; NAKAYAMA, S.; Float zone growth and characterization of $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Sm}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single crystals with an apatite structure, *J. Crystal Growth*, 218, 282–286, (2000).
6. ABRAM, E.J.; SINCLAIR, D.C.; WEST, A.R.; A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, *J. Mater. Chem.* 11, 1978–1979, (2001).
7. VINCENT A.; SAVIGNAT S.B.; GERVAIS F.; Elaboration and Ionic Conduction of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped with Ba, $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3x/2}$ with $x=0.25-2$, *J Eur Ceram Soc.*; 27:1187 e 92, (2007).
8. SANSON, J.E.H.; NAJIB A., SLATER, P.R.; Oxide ion conductivity in mix Si/Ge-based apatite-type systems, *Solid State Ionics*; 175:353 e 5, (2004).
9. LEON-REINA, L.; LOILLA, E.R.; MARTINEZ-LARA, M.; BRUQUE, S.; ARANDA, M.A.G.; Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes, *J Mater Chem* ;14: 1142 e 9 (2004).
10. SLATER, P.R.; SANSON, J.E.H.; TOLCHARD, J.R.; Development of apatite-type oxide ion conductors. *Chem Rec* 4:373 e 84 (2004).
11. CELERIER, S.; LABERTY-ROBERT, C.; LONG, J.W.; Pettigrew K.A.; STROUD, R.M.; et al. Synthesis of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ pore solid nanoarchitectures via epoxide-driven sol-gel chemistry. *Adv Mater* ;18:615e8 (2006)
12. PANTEIX, P.J.; JULIEN, I.; BERNACHE-ASSOLLANT, D.; ABELARD P.; Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. *Mater Chem Phys*; 95:313e20 (2005).
13. ISLAM, M.S.; TOLCHARD, J.R.; SLATER, P.R.; An apatite for fast oxide ion conduction, *Chem Commun*; 1486e7 (2003).

14. KENDRICK, E.; ISLAM, M.S.; SLATER, P.R.; Atomic-scale mechanistic features of oxide ion conduction in apatite-type germanates. *ChemCommun*; 715e7 (2008).
15. GASPARYAN, H.; NEOPHYTIDES, S.; NIAKOLAS, D.; et al; Synthesis and characterization of doped apatite-type lanthanum silicates for SOFC applications, *Solid State Ionics* 192 158–162 (2011).
16. NAKAYAMA, S.; SAKAMOTO, M.; Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1413–1418, (1998).
17. ARIKAWA, H.; NISHIGUCHI, H.; ISHIHARA, T.; TAKITA, Y.; Oxide ion conductivity in Sr-doped $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ apatite oxide, *Solid State Ionics*, 31–37, 136–137 (2000).
18. MCFARLANE, J.; BARTH, S.; SWAFFER, M.; SANSOM, J. E. H.; SLATER, P.R.; Synthesis and conductivities of the apatite-type systems, $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_{6-y}\text{M}_y\text{O}_{26+z}$ (M=Co, Fe, Mn) and $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, *Solid State Ionics*, 8, 149–154, (2002).
19. TAO, S. W.; IRVINE, J. T. S.; Synthesis and Ionic Conduction of Apatite-Type Materials; *Solid State Ionics*, 6, 389–396, (2000).
20. NAKAYAMA, S.; AONO, H.; Sadaoka, Y.; Ionic conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy) *Chem. Lett.* 6 431, (1995).
21. NAKAYAMA, S.; SAKAMOTO, M.; HIGUCHI, M.; Kodaira, K.; Sato, M.; Kakita, S.; Suzuki, T.; Itoh, K.; Oxide ionic conductivity of apatite type $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ single Crystal; *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 507, (1999).
22. BÉCHADE, E.; JULIEN, I.; IWATA, T.; MASSON, O.; THOMAS, P.; CHAMPION, E.; FUKUDA, K.; Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte,” *Journal of the European Ceramic Society*; *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2717-2724 (2008).
23. YOSHIOKA, H.; Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates; *J Alloys Compd*, 408–412, 649–652 (2006)
24. SAVIGNAT, B.; LIMA, A.; BARTHET, C.; HENRY, A.; Elaboration and ionic conduction of apatite-type rare earth oxides; *Electrochem. Soc.Proc.* 07, 372–378 (2003)

25. ABRAM, E.J.; SINCLAIR, D.C.; WEST, A.R.; A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ J. Mater. Chem. 11 1978–1979, (2001).
26. MINESHIGE, A.; OHNISHI, Y.; et al; Effect of cation doping on ionic and electronic properties for lanthanum silicate-based solid electrolytes; Solid State Ionics 192 195–199, (2011)
27. YOSHIOKA H.; High Oxide Ion Conductivity in Mg-Doped $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ with Apatite-type Structure, Chem. Lett. 33 392, (2004).
28. CHESNAUD, A.; DEZANNEAU, G.; ESTOURNES, C.; BOGICEVIC, C.; KAROLAK, F.; GEIGER, S.; GENESTE, G.; Influence of synthesis route and composition on electrical properties of $\text{La}_{9.33} + x\text{Si}_6\text{O}_{26} + 3x/2$ oxy-apatite compounds; Solid State Ionics 179, 1929–1939, (2008).
29. JO, S.H.; MURALIDHARAN, P.; KIM, D.K.; Raman and ^{29}Si NMR spectroscopic characterization of lanthanum silicate electrolytes: Emphasis on sintering temperature to enhance the oxide-ion conductivity; Electrochim Acta 54, 7495–7501, (2009).
30. BUYIN, L., JIA, L., YUNXIANG H., ZHAOXIANG H.; Preparation and characterization of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_6$ powders by molten salt method for solid electrolyte application J. Alloys and Comp., 509, 3172–3176, (2011).
31. MASUBUCHI, Y., HIGUCHI, M., TAKEDA, T. and KIKKAWA, S., Oxide ion conduction mechanism in $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (RE = La, Nd) from neutron powder diffraction; Solid State Ionics J. Alloys Compd., 408–412, 641–644, (2006).
32. YAMAGATA, C; ANDRADE, J.B.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; PASCHOAL, J.O.A.; High Purity Zirconia and Silica Powders via Wet Process: Alkali Fusion of Zircon Sand, Materials Science Forum, 591-593, 771, (2008).
33. PANTEEIX, P.J.; BÉCHADE, E.; JULIEN, I.; ABÉLARD, P.; BERNACHE-ASSOLLANT, D.; Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicate rare earth apatites; Mat. Res. Bulletin 43 1223-1231 (2008).