

PREPARAÇÃO DE SILICATO DE LANTÂNIO TIPO APATITA PELO MÉTODO SOL-GEL POR HIDRÓLISE DE ALCOÓXIDO E PRECIPITAÇÃO

D. R. Elias^{1*}, A. M. Misso¹, C. Yamagata¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais),
C.P. 11049 – Pinheiros, CEP: 05422-970, São Paulo, SP
[*riccodaniel@usp.br](mailto:riccodaniel@usp.br)

RESUMO

Os silicatos de lantânio tipo apatita são materiais interessantes como eletrólitos em células a combustível de óxidos sólidos de temperatura intermediária (IT-SOFC- intermediate temperature solid oxide fuel cell). Neste trabalho, nanopartículas de silicato de lantânio do tipo apatita foram sintetizados por reação de hidrólise e condensação, utilizando-se TEOS e Na₂SiO₃, seguido de precipitação de hidróxido de lantânio. A temperatura de formação da apatita foi substancialmente menor neste método de preparação comparado com a reação em estado sólido. La₂O₃, TEOS e Na₂SiO₃ foram utilizados como materiais de partida; HCl e HNO₃ foram utilizados para a preparação do gel de sílica. A precipitação do hidróxido de La foi realizada com NH₄OH ou NaOH. Pós obtidos foram caracterizados por difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de área específica de superfície (BET). A fase apatita pode ser obtida por tratamento térmico a 900°C.

Palavras-chave: silicato de lantânio, SOFC, apatita, eletrólito

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, é crescente o interesse na produção de energia com menor impacto ambiental. Neste contexto, inserem-se as tecnologias como as de células a combustível de óxido sólido (SOFC- solid oxide fuel cell)¹⁻², por exemplo. Os dispositivos SOFC permitem a conversão direta de energia química em energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica através da alimentação por um combustível, tendo como subprodutos: calor e água. Os componentes básicos em

cada unidade de uma SOFC são: cátodo, ânodo e eletrólito¹⁻². O ânodo e o cátodo são separados pelo eletrólito, o qual deve ter a condutividade iônica alta, baixa expansão térmica e boa compatibilidade química com os materiais do cátodo e do ânodo.

O sistema de uso comercial de SOFC usa zircônia estabilizada com ítria (YSZ–yttria stabilized zirconia), como eletrólito³. Na verdade, este material tem boa condução de íons, mas apenas a temperaturas elevadas, na faixa de 850 a 1000°C. Isto gera alguns problemas, tais como reações nas interfaces, bem como o emprego de materiais que resistam às altas temperaturas. Com isso, materiais especiais e caros devem ser incluídos na fabricação dessas células, aumentando consideravelmente os custos. Outros eletrólitos estão sendo estudados para substituir a YSZ, os quais possuam elevada condutividade iônica a temperaturas mais baixas (500 a 750° C), denominadas: células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFCs). Entre os materiais pesquisados estão os silicatos de terras raras do tipo apatita, dentre os quais se destaca o silicato de lantânio, o qual é caracterizado por uma elevada condutividade iônica na faixa de temperatura acima citada⁴. Estudos mostraram uma condutividade sensivelmente maior do silicato de lantânio em relação à YSZ a temperaturas relativamente baixas, abaixo de 600°C. Uma característica atrativa do silicato de lantânio na forma apatita é o seu mecanismo de condução única intersticial⁵, em contraste com um mecanismo de vacância, usual para a zircônia estabilizada.

Um dos processos para sintetizar esses pós de silicato de lantânio é o processo sol-gel⁶⁻⁸. A principal vantagem deste procedimento é a diminuição da temperatura de cristalização da apatita, em comparação com o método convencional via reação no estado sólido, pois este requer tratamentos térmicos prolongados em elevadas temperaturas (>1500°C) e, por conseguinte, proporciona o difícil controle: da morfologia, homogeneidade e tamanho de partículas do pó cerâmico final; bem como a formação indesejável das fases secundárias: La_2SiO_5 e $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, as quais uma vez formadas são de difícil remoção por queima posterior⁹.

No presente trabalho o método sol gel foi ajustado, por duas vias distintas, utilizando diferentes fontes de Si, para a síntese do composto $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Um novo método de síntese para obtenção de pós cerâmicos precursores de silicato de lantânio é proposto: sol-gel combinado com precipitação. TEOS (tetraetil ortosilicato), Na_2SiO_3 e La_2O_3 foram utilizados como materiais de partida; HCl e

HNO₃ foram utilizados para a preparação do gel de sílica. A precipitação do hidróxido de La foi realizada com NH₄OH ou NaOH. Pós obtidos foram caracterizados por difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de área específica de superfície (BET). A fase apatita pode ser obtida por tratamento térmico a 900°C.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi preparada uma solução de silicato de sódio de 0,1M. Em seguida, foi preparada uma solução de cloreto de lantânio por dissolução de La₂O₃ em ácido clorídrico. Para a preparação dessas soluções, foram calculadas quantidades estequiométricas para obter o precursor de La_{9,33}Si₆O₂₆. A solução de silicato de sódio foi adicionada à solução ácida de lantânio, sob agitação. Esta mistura foi deixada em repouso para a gelatinização da sílica. Após a gelatinização, foi adicionada uma solução de NaOH ao gel e homogeneizado com agitador mecânico. A suspensão resultante foi seca em chapa elétrica a 150°C e em seguida, o pó obtido foi pré-calcinado a 500°C por 1 h. O produto obtido foi lavado com água até o teste negativo para cloreto e separado por filtração, seco em estufa a 70°C e tratado novamente a 900° por 4 h para cristalização da fase apatita. Em seguida, o material foi desagregado com acetona em almofariz de ágata. A Fig. 1 mostra o fluxograma do procedimento descrito acima. Para a síntese de precursor de La_{9,33}Si₆O₂₆ a partir de TEOS, foi preparada uma solução ácida de nitrato de lantânio e solução de TEOS em etanol. Estas soluções foram misturadas e deixadas em repouso para a gelatinização da sílica. Após a gelatinização, foi misturado hidróxido de amônio e homogeneizado com agitador mecânico; a mistura foi lavada, filtrada até pH neutro e seca em estufa a 70°C. Após, foi tratada a 900°C por 4 h e a 1200°C por 2h para a cristalização da fase apatita e, em seguida, o material foi desagregado com acetona em almofariz de ágata e caracterizado. A Fig.2 mostra o fluxograma do procedimento descrito.

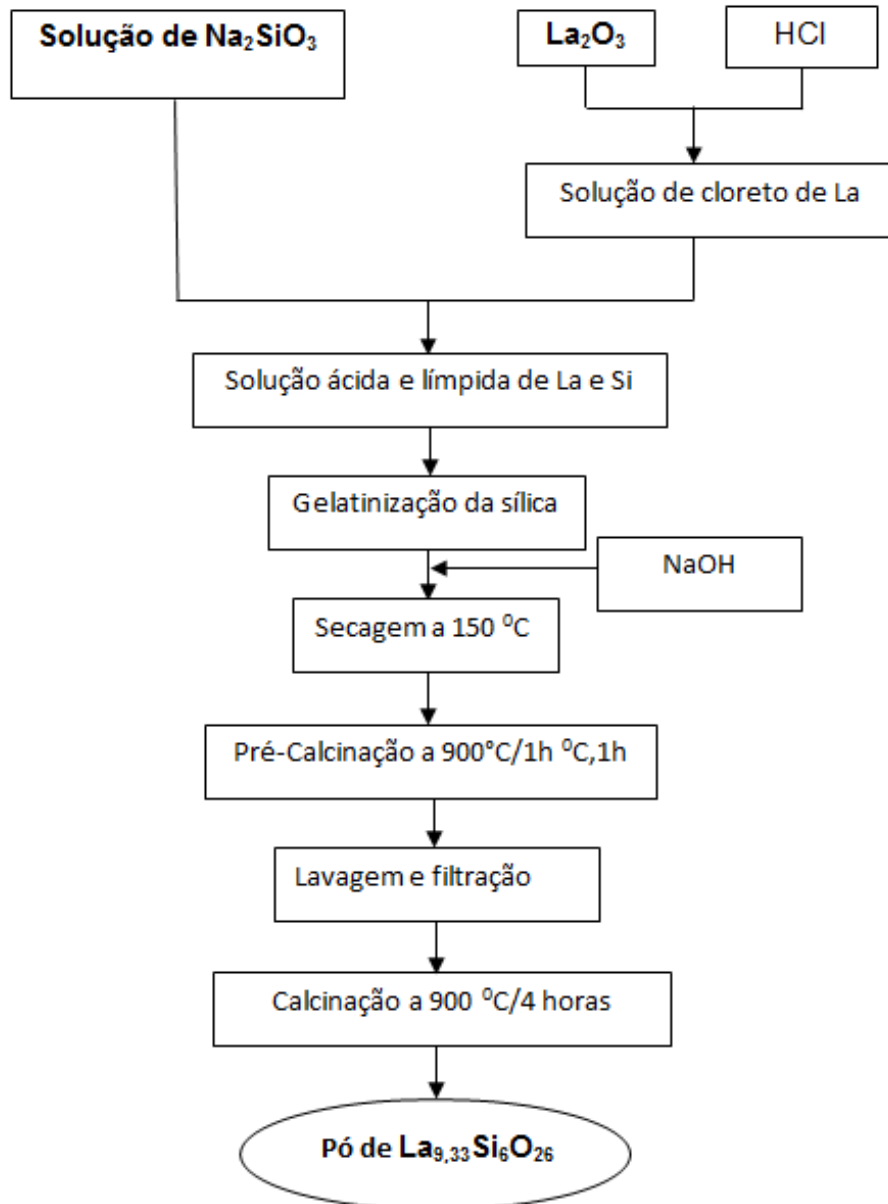


Figura 1- Fluxograma do processo de síntese de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ a partir de Na_2SiO_3 e La_2O_3 em meio clorídrico e precipitação com NaOH .

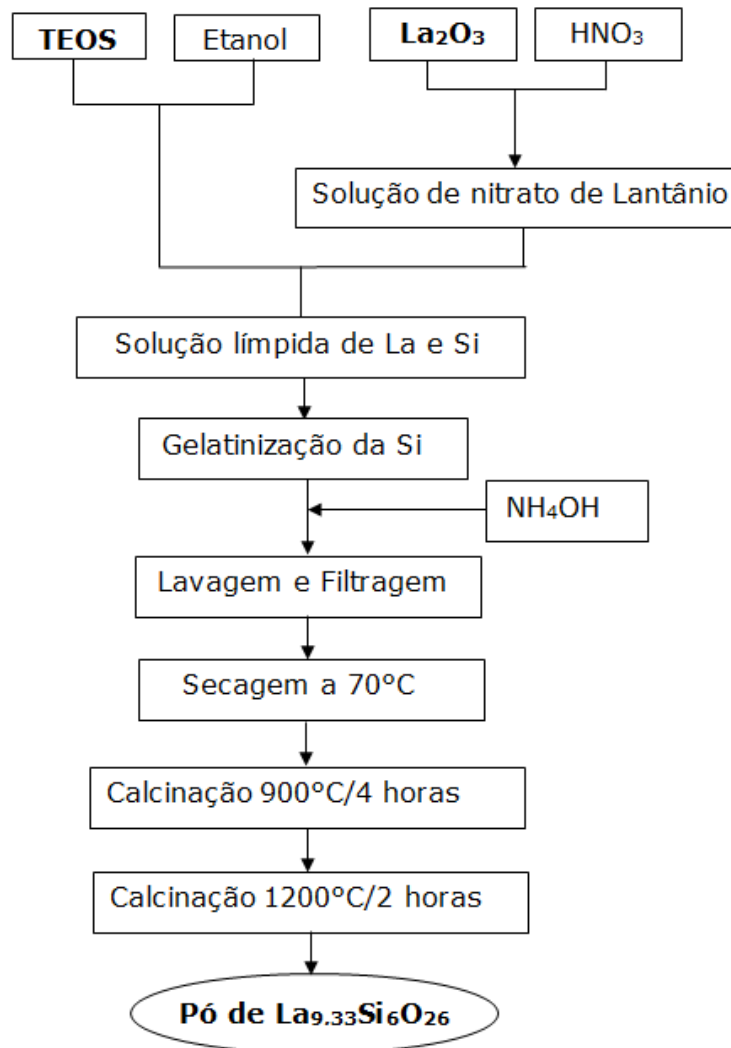


Figura 2- Fluxograma do processo de síntese de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ a partir de TEOS e La_2O_3 em meio nítrico e precipitação com NH_4OH .

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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho visa adquirir a melhor mistura homogênea possível dos precursores de Si e La, pelo processo sol-gel e precipitação, a fim de viabilizar a formação do precursor de silicato de lantânio. No método proposto, a utilização de solução ácida de nitrato de La para a reação de catálise ácida de silicato de sódio, para a formação de gel de Si^{10} , tem por objetivo a distribuição homogênea de nitrato

de La neste gel¹¹. Essa distribuição viabiliza a formação do precursor de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, que é obtida após a precipitação do La na forma de hidróxido, pela adição de NaOH no gel. A amostra sintetizada a partir de solução de silicato de sódio, segundo o processo apresentado na Fig. 1, foi designada SIN-01.

No caso da utilização de TEOS, como fonte de Si, a obtenção da distribuição homogênea de La no gel é também obtida após a reação de catálise ácida por adição da solução nítrica de La. Quando é adicionado NH_4OH ao gel de sílica, forma-se o hidróxido de lantânio, resultando no precursor de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. A amostra assim sintetizada, seguindo o fluxograma da Fig. 2, foi indicada como TEN-01.

A Fig. 3 mostra o padrão de difração de RX da amostra SIN-01, calcinada a 900°C por 4 h. Verifica-se que a amostra apresenta os picos do padrão de difração RX do silicato de lantânio do tipo apatita (PDF 49-0443). Observa-se que não há presença de quaisquer outras fases cristalinas.

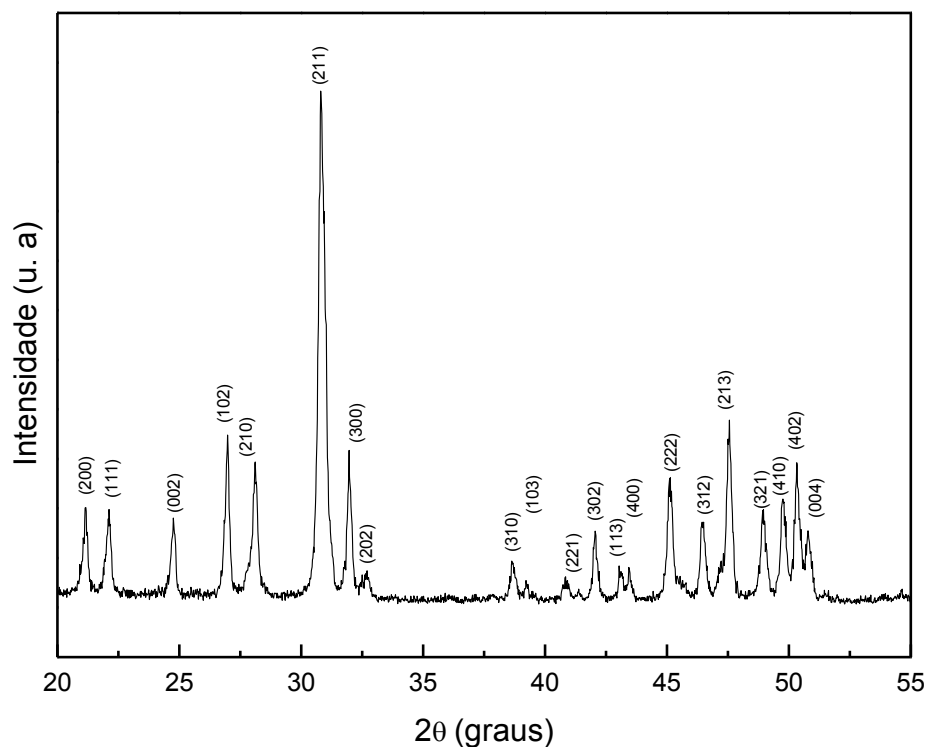


Figura 3- Padrão de difração de RX da amostra SIN-01, calcinada a 900°C por 4h.

Na Fig. 4, observam-se os padrões de difração de RX da amostra TEN-01 calcinada a 900°C por 4h e, posteriormente, calcinada a 1200°C por 2h. Ambos os padrões apresentam caráter amorfo da amostra, com indícios de cristalização da fase apatita, porém alguns indicativos de picos de fase cristalina secundária podem

ser verificados, nas faixas de 2θ , entre 27° a 30° e entre 35° a 40° , na amostra calcinada a 1200°C , denominada TEN-02.

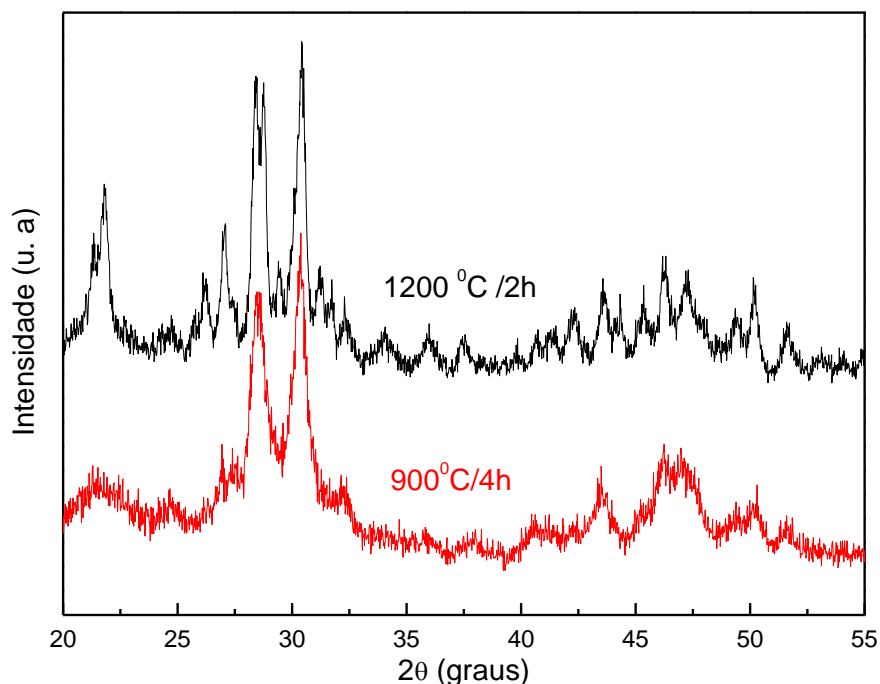


Figura 4- Padrão de difração de RX da amostra TEN-01, calcinada a 900°C por 4h e TEN-02, calcinada a 1200°C por 2h.

Os resultados obtidos pela técnica BET para as amostras, SIN-01 e TEN-01, calcinadas a 900°C por 4h, apresentaram área de superfície específica de: $35,2$ e $25,3$ e m^2g^{-1} ; e tamanho médio das partículas de aproximadamente 30-40 nm.

As micrografias obtidas por MEV das amostras calcinadas a 900°C por 4h estão na Fig.5. Em ambas as amostras observam-se a presença de partículas finas de morfologia arredondada e aglomerados grandes. Os aglomerados da amostra SIN-01 (Fig. 5 (a)) são compostos de partículas finas, porém, na amostra TEN-01 (Fig. 5 (b)), os aglomerados, além de serem maiores em relação aos da amostra SIN-01, apresentam morfologia irregular e possuem aparência rígida. Este fato pode justificar a área superficial específica obtida pela amostra TEN-01, menor em relação a amostra SIN-01. Estes aglomerados grandes podem dificultar a cristalização da amostra TEN-01, como foi verificado na Fig. 4, onde é mostrado que as temperaturas de 900°C e 1200°C de tratamento térmico são insuficientes para a formação da fase apatita de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

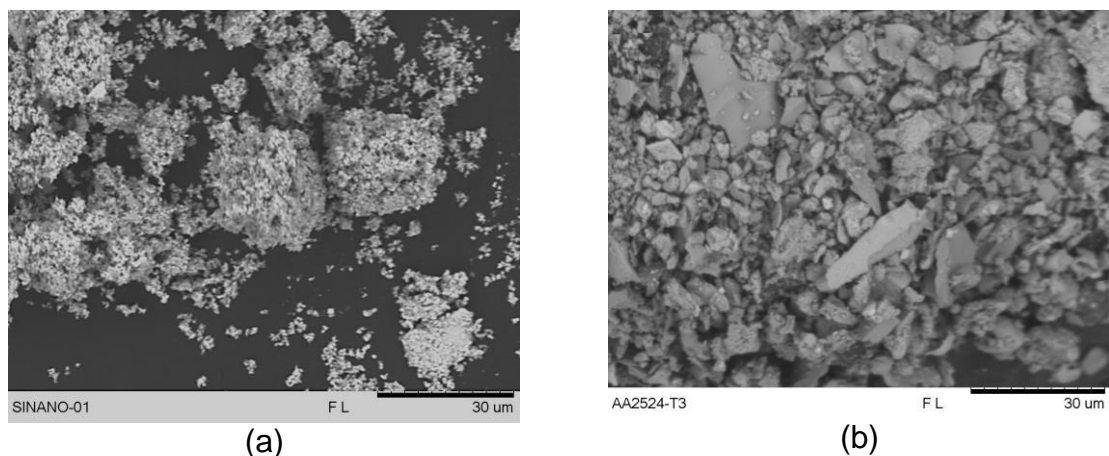


Figura 5- Micrografias obtidas por MEV das amostras SIN-01 (a) e TEN-01 (b) calcinadas a 900°C por 4h.

A micrografia obtida por MEV da amostra TEN-02 é mostrado na Fig. 6. Observa-se um crescimento do tamanho das partículas, indicando um possível início de sinterização. Isto pode ocasionar prejudicar a compactação e posterior densificação do corpo cerâmico no processo de sinterização propriamente dito.

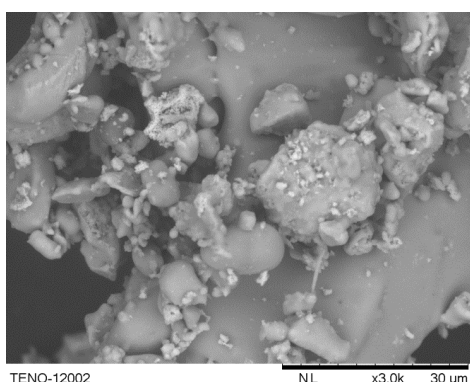


Figura 6- Micrografia obtida por MEV da amostra TEN-02, calcinada a 1200°C por 2h.

CONCLUSÕES

Um novo método, processo sol-gel combinado com precipitação, para a síntese de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, foi apresentado. Foram utilizados Na_2SiO_3 e TEOS como matéria prima de sílica e os produtos obtidos comparados. Foram sintetizados com sucesso pós nanométricos e cristalinos, com uma única fase apatita de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, a partir NaSiO_2 e tratamento térmico a 900°C por 4h. O produto sintetizado a partir de TEOS

apresentou caráter amorfo, mesmo após calcinação a 900 e 1200 °C.

O TEOS pode ser substituído por solução de NaSiO_2 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.

REFERÊNCIAS

- 1- LINDEN, D. Handbook of Batteries and Fuel Cells. New York: McGraw-Hill Book Company, (1984).
- 2- STRAKEY, J. P.; SURDOVAL, W. A.; WILLIAMS, M. C.; WILSON, L. C. Solid oxide fuel cell technology development in the U.S.
- 3- LINARDI, M. Introdução à ciência e tecnologia de Células a Combustível, (2010).
- 4- YOSHIOKA, H., Enhancement of Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped With Cations, J. Am. Ceram. Soc., 90 [10] p. 3099–3105, (2007).
- 5- TIFÉE, E. I.; WEBER, A.; HERBSTTRITT. Materials and technologies for SOFC – components. J. Eur. Ceram. Soc., v. 21, p. 1805-1811, (2011).
- 6- KOBAYASHI, K.; SUZUKI, T. S.; ICHIKOSHI, T.; SAKKA, Y., Low temperature formation of silicate oxyapatite (Ln= La and Nd) by the water-based sol-gel method, Solid State Ionics, v. 204-205, p. 91-96, (2011).
- 7- CÉLÉRIER, S.; LABERTY, C.; ANSART, F. LENORMAND, P.; STEVENS, P. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Ceram. Int., 32, p.271-276. (2005).
- 8- CHESNAUD, A.; DEZANNEAU, G.; ESTOURNÈS, 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, V. 179 (33–34), p.1823-1956, (2008).
- 9- MASUBUCHI, Y.; HIGUCHI, M.; TAKEDA, T.; KIKKAWA, S., Preparation of $\text{La}_{9,33}(\text{Si}_4)_6\text{O}_2$ oxide ion conductor by alcoxide-hydrolisis, J. Alloys Comp., 408, p. 641-644, (2006).
- 10- BELTON, D. J.; DESCHAUME, O.; PERRY, C. C., An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances, FEBS Journal, V. 279, (10), p. 1710–1720, (2012).
- 11- HENCH, L.L.; WEST, J.K., Chem. Rev. 90 33(1990).

PREPARATION OF APATITE-TYPE LANTHANUM SILICATE BY ALKOXIDE-HYDROLISIS SOL-GEL AND PRECIPITATION METHOD

ABSTRACT

Apatite-type lanthanum silicates are interesting material as the solid electrolyte for intermediate-temperature (*IT-SOFC- intermediate temperature solid oxide fuel cell*). In this work, apatite-type lanthanum silicate nanoparticles were synthesized by hydrolysis and condensation reaction using TEOS and Na_2SiO_3 followed by precipitation of La hydroxide. The apatite formation temperature was substantial lower in this preparation method comparing to its usual solid-state reaction. La_2O_3 and TEOS were used as starting materials; HCl and HNO_3 were used for preparing silica gelatin. The precipitation of La hydroxide was performed with NH_4OH or NaOH addition. Obtained powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area measurements (BET). The apatite phase may be obtained thermal treatment at 900°C .

Key words: lanthanum silicate, SOFC, apatite, electrolyte