

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ PELO MÉTODO DE SAIS FUNDIDOS E SOL GEL MODIFICADO PARA APLICAÇÃO EM SOFC

A. M. Misso, M. R. S. Paiva, D. R. Elias, C. Yamagata

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) / Comissão Nacional de
Energia Nuclear

C.P. 11049 – Pinheiros, CEP: 05422-970, São Paulo, SP

E-mail: yamagata@net.ipen.br

RESUMO

O silicato de lantânio é um material promissor para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC- solid oxide fuel cell). A condutividade iônica deste composto é superior à da zircônia estabilizada com ítria (YSZ - yttria stabilized zirconia), em temperaturas na faixa de 600 a 800° C. Neste trabalho foi sintetizado o composto $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, utilizando o método de sais fundidos e de sol gel modificado, a partir de silicato de sódio e óxido de lantânio. Os produtos obtidos foram caracterizados e comparados por técnicas de análise, tais como: DRX, BET e MEV. A fase cristalina da apatita das amostras do composto ($\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) sintetizado foi obtida por tratamento térmico a 900°C por 16h.

Palavras-chave: $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, apatita, SOFC, sol gel, sais fundidos.

INTRODUÇÃO

As células a combustível de óxidos sólidos (SOFC- solid oxide fuel cell) são conversores eletroquímicos capazes de transformar energia química em corrente elétrica e calor, a partir do hidrogênio. O sistema do tipo SOFC é constituído basicamente por três componentes: catodo, anodo e eletrólito¹. As SOFCs podem operar em temperaturas entre 500°C e 1000°C e podem ser divididas em dois tipos operacionais: as de temperaturas elevadas (maiores que 750°C) e as de temperaturas intermediárias (de 500°C a 750°C), sendo que essas condições de funcionamento dependem do tipo de combustível e das propriedades do eletrólito. Entre os materiais mais usados na fabricação de eletrólito estão: a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), a céria dopada com gadolína (GDC) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM). As SOFCs que utilizam tais eletrólitos trabalham na faixa de 850 – 1000°C. Essa faixa de temperatura dificulta a seleção de materiais e limitam a vida útil dos mesmos.

A apatita é uma estrutura da classe íons condutores que pode ser utilizada como eletrólito em SOFC, por apresentar alta condutividade iônica no intervalo de 500-750°C. Dentre as apatitas de terras raras estudadas o $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ² apresentou a máxima condutividade iônica, sendo assim, um material promissor para uso como eletrólito em SOFC. A síntese de apatita de silicato de lantânio pelo método convencional³ via reação no estado sólido, requer tratamentos prolongados em altas temperaturas (>1500°C). As altas temperaturas acarretam o descontrole da morfologia, homogeneidade e tamanho de partículas do pó cerâmico final dentre outras desvantagens e a formação indesejável das fases³ La_2SiO_5 e $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ de difícil remoção. O método hidrotérmico⁴ utiliza condições de alta temperatura e pressão, produzindo pós com boas características, tais como partículas nanométricas e ausência de aglomerados rígidos e homogeneidade. A grande desvantagem deste é o seu alto custo. No método mais recentemente empregado, o de sais fundidos⁵, o La_2O_3 , SiO_2 e NaOH são misturados e moídos e calcinados em temperatura na faixa de 900-1100°C por 4h. Este método permite maior homogeneidade do material, devido à fusão dos sais formados. O método sol-gel^{6,7, 8} apresenta vantagens, na síntese de pós cerâmicos tais como; 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.

No presente trabalho, os métodos sol gel e de sais fundidos foram ajustados para a síntese de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Inicialmente, os reagentes (silicato de sódio e nitrato de lantânio) são misturados para a obtenção de partículas coloidais de sílica. Em seguida este gel contendo nitrato de lantânio foi submetido à fusão do sal de nitrato de lantânio juntamente com a sílica. O objetivo do trabalho é estudar o método que viabilize a formação do composto $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ na fase apatita pura, obtendo pós finos e partículas uniformes, para posterior processamento e obtenção do corpo cerâmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções de silicato de sódio 0,1M e nitrato de lantânio foram preparados por dissolução total de Na_2SiO_3 e La_2O_3 em água e ácido nítrico respectivamente. Volumes destas soluções, previamente calculadas para obtenção do composto $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, foram misturadas. A solução resultante foi deixada em repouso para a gelatinização da sílica. Após a formação do gel, este foi seco em chapa elétrica à temperatura aproximada de 150°C e em seguida, o pó obtido foi calcinado a 900°C por 1 h. O produto obtido foi lavado com água e separado por filtração, seco em estufa a 70°C e tratado novamente a 900° por 16 horas para cristalização da fase apatita. Em seguida, o material foi desagregado com acetona em almofariz de ágata e caracterizado pelo método BET, MEV e DRX. Prepararam-se pastilhas deste pó, por compactação uniaxial com pressão de 98 MPa, que foram sinterizadas a 1200°C por 4 h, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 900°C e de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1200°C . As amostras sinterizadas foram analisadas por DRX e a sua microestrutura examinadas por MEV. A Fig. 1 mostra o fluxograma do procedimento descrito acima.

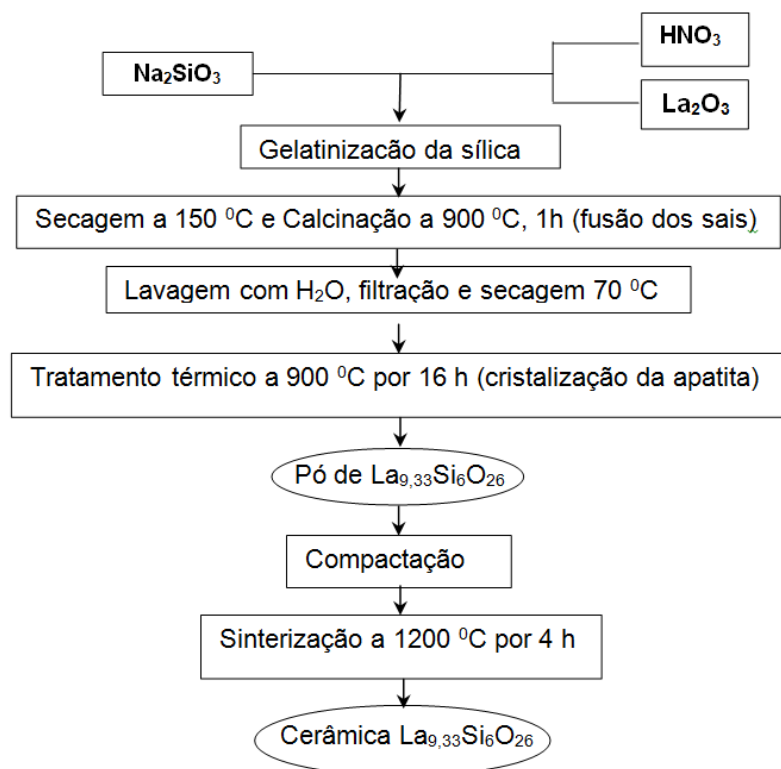


Figura 1 - Fluxograma do procedimento da síntese de La_{9,33}Si₆O₂₆ a partir de Na₂SiO₃ e La₂O₃

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em soluções ácidas o íon silicato reage com íons hidrogênio para formar ácido silícico⁹, que quando aquecido e calcinado forma-se um gel. No presente trabalho, o ácido silícico, ou seja, o gel de sílica é formado pela presença de solução altamente ácida de nitrato de lantânio. Neste gel, o nitrato de lantânio está homogeneamente distribuído, viabilizando a formação do composto precursor de La_{9,33}Si₆O₂₆. Foram sintetizadas amostras variando-se a concentração de HNO₃: amostra SL-NC-03 e SL-NC-50 obtidas a partir da dissolução de La₂O₃ em HNO₃ concentrado e HNO₃ 50% v/v do concentrado, respectivamente. As micrografias obtidas por MEV das amostras calcinadas a 900 °C por 16h estão na Fig. 2. Em ambas as amostras a presença de partículas finas de morfologia arredondada e aglomerados maiores são observados. Provavelmente estes aglomerados resultaram devido ao longo tempo de tratamento térmico o que pode ter proporcionado um princípio de

sinterização das partículas finas. Os baixos valores de área superficial específica, determinados pelo método BET, de 2,25 e 2,12 para as amostras SL-NC-03 e SL-CN-50, respectivamente, também podem confirmar o início de sinterização. Este longo tempo de 16h foi necessário para a obtenção da fase apatita.

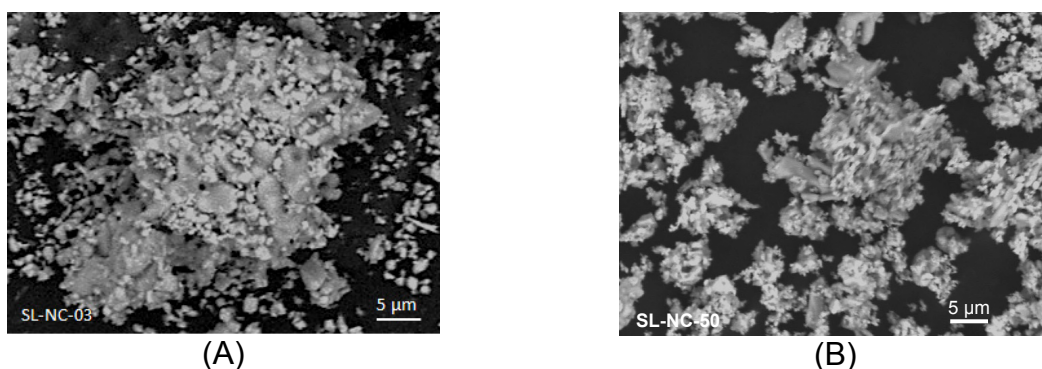


Figura 2 - Micrografia obtida por MEV das amostras SL-NC-03 (A) e SL-NC-50 (B) calcinadas a 900 °C por 16h.

A Fig. 3 mostra o padrão de difração das amostras SL-NC-03 e SL-NC-50 calcinadas a 900 °C por 16h.

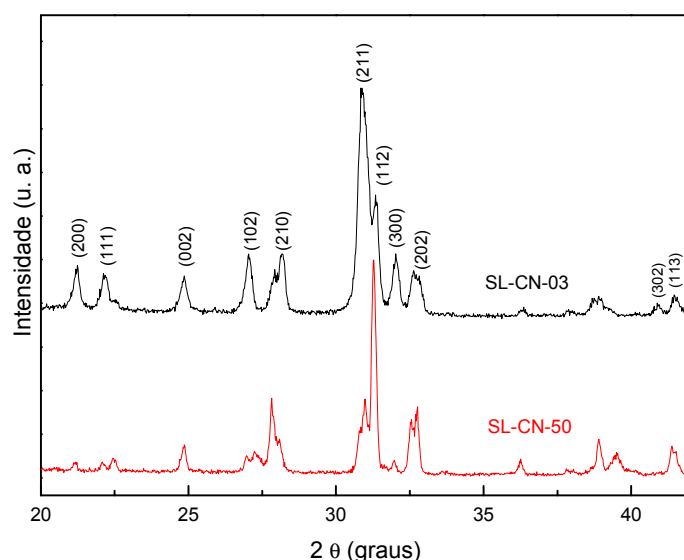


Figura 3 - Padrão de difração das amostras SL-NC-03 e SL-NC-50 calcinadas a 900°C por 16h.

Verifica-se que na amostra SL-NC-03 a apatita está presente como a fase principal. O mesmo não é observado na amostra SL-NC-50.

Na Fig.4 encontra-se o padrão de difração das amostras SL-NC-03 e SL-NC-50 compactadas e sinterizadas a 1200 °C por 4h.

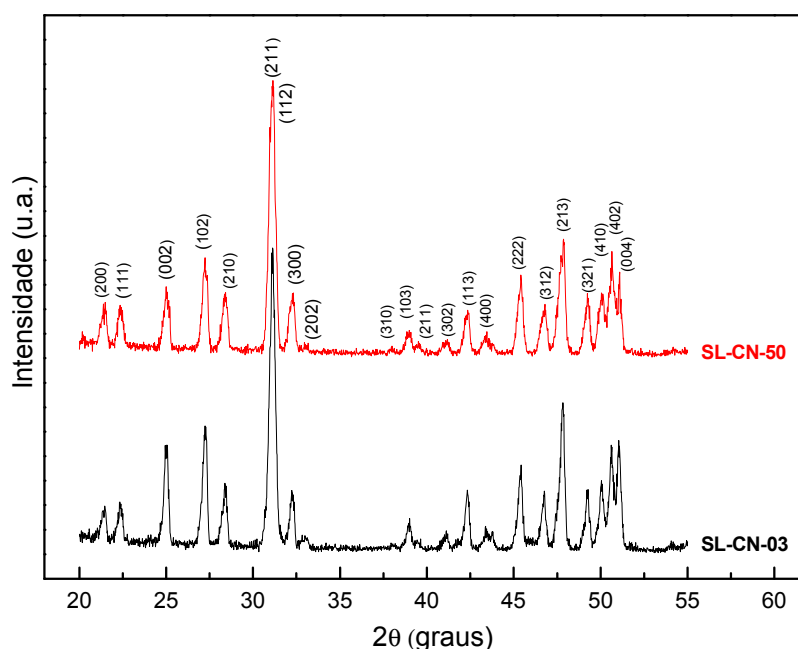


Figura 4 - Padrão de difração das amostras SL-NC-03 e SL-NC-50 compactadas e sinterizadas a 1200 °C por 4h.

Comparando-se os difratogramas da Fig. 4 com o padrão de difração JCPDS (PDF 49-0443), nota-se que as amostras se apresentam na fase apatita, sem a presença de quaisquer outras fases cristalinas. Como a amostra SL-N-50, na forma de pó não apresentou a fase apatita (Fig.3), a cristalização desta, nesta amostra, ocorreu no processo de sinterização. Isto sugere que a cristalização completa na fase apatita por calcinação do pó é desnecessária. A Fig. 5. Mostra a microestrutura da superfície das cerâmicas de SL-NC-03 (A) e SL-NC-50 (B) sinterizadas a 1200 °C por 4h. Observa-se que os tamanhos de grãos são inferiores a 5 µm em ambas as amostras. A sinterização foi mais efetiva na SL-NC-50 em relação à SL-NC-03, verificada pelas respectivas densidades hidrostáticas de 72,3% e 63,1%, em relação à teórica. Estes valores podem ser melhorados por processamento dos pós, por exemplo, por moagem antes da sinterização.

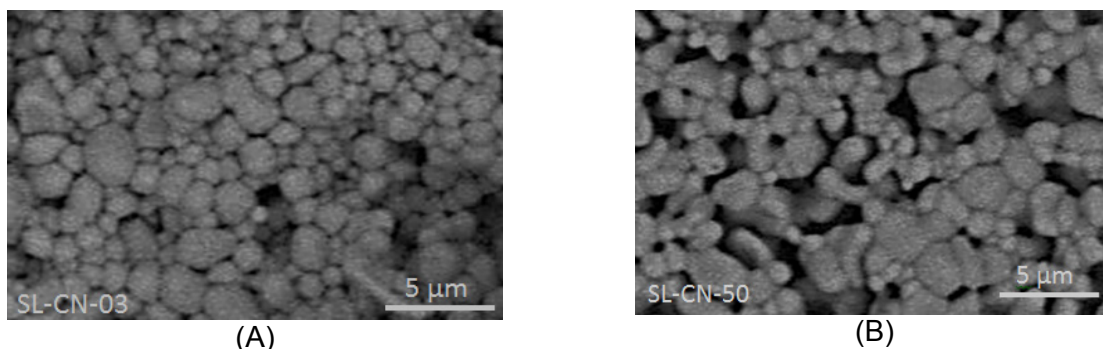


Figura 5 – Micrografia obtida por MEV da superfície das cerâmicas de SL-NC-03 (A) e SL-NC-50 (B) sinterizadas a 1200 °C por 4h.

CONCLUSÕES

Foram preparados pós-percursores de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ pela combinação dos métodos sol-gel e sais fundidos, a partir de Na_2SiO_3 e La_2O_3 dissolvido em HNO_3 concentrado (amostra SL-NC-03) e concentração 50% v/v (amostra SL-NC-50). O tempo de 16 h de calcinação promoveu um crescimento das partículas primárias dos pós, confirmada pelos baixos valores de área superficial específica, de aproximadamente $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A fase apatita pura foi obtida após sinterização a 1200°C por 4 h do pó calcinado a 900°C por 16 h. A densidade da cerâmica obtida a partir do pó sem nenhum tratamento atingiu 72,3% da teórica. A fase apatita foi obtida em temperaturas muito inferiores as dos métodos convencionais, que estão na faixa de 1500 - 1600 °C.

BIBLIOGRAFIA

- 1- MINH, N.Q., "Solid Oxide Fuel Cell Technology - Features and Applications", *Solid State Ionics*, V.174, n. 1-4. p. 271-277, 2004.
- 2- Yoshioka, H., Enhancement of Ionic Conductivity of Apatite-Type Lanthanum Silicates Doped With Cations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [10] p. 3099–3105, 2007.
- 3- BECHADE, 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, *J. Eur. Ceram. Soc.*(14) , pp. 2717-2724, 2008.
- 4- 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.**

- 5- LI, B.; LIU, J.; HU, Y.; HUANG, Z., Preparation and characterization of $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ powders by molten salt method for solid electrolyte application, ***J. Alloys Comp.*, 509, p. 3172-3176, 2010**
- 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- 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-hydrolysis, ***J. Alloys Comp.*, 408, p. 641-644, 2006.**
- 9- 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.**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POWDERS $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ BY THE METHOD OF MOLTEN SALTS AND MODIFIED SOL GEL FOR APPLICATION ON SOFC.

ABSTRACT

The lanthanum silicate is a promising material for application as electrolyte in fuel cells Solid Oxide (SOFC-solid oxide fuel cell). The ionic conductivity of this compound is higher than that of yttria stabilized zirconia (YSZ - yttria stabilized zirconia), at temperatures from 600 to 800 °C. In this work the compound $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ was synthesized using the method of molten salts and modified sol gel from sodium silicate and lanthanum oxide. The products were compared and characterized by analysis techniques such as DRX, MEV and BET. The crystalline phase of apatite sample of the compound ($\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$) synthesized was obtained by thermal treatment at 900 ° C 16h.

Keywords: $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, silicate, lanthanum, molten salts, sol gel