

## SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS DE $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Ba}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ , e $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Sr}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ TIPO APATITA PARA APLICAÇÃO EM SOFC DE TEMPERATURA INTERMEDIÁRIO (IT-SOFC)

M. Paganelli<sup>1</sup>, A. M. Misso<sup>2</sup>, F. S. Silva<sup>2</sup>, C. Yamagata<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo- Instituto de Química (USP)

<sup>2</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Universidade de São Paulo-SP, CEP 05508-000, Brasil. \*[yamagata@ipen.br](mailto:yamagata@ipen.br).

### RESUMO

*Silicatos de lantânio tipo apatita começaram a ser estudados para uso em IT-SOFC (células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária) como eletrólito, por apresentar condutividade iônica superior a da zircônia estabilizada com ítria (YSZ), em temperaturas na faixa de 600 a 800 °C. A estrutura destes silicatos permite dopagem polivalente, que melhora a condutividade iônica e também diminui a temperatura de formação da apatita. Neste trabalho, foram sintetizados pós de silicatos de lantânio dopado com bário ( $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Ba}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ ) e com estrôncio ( $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Sr}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ ). Os métodos utilizados para a síntese foram o sol gel e precipitação. As fase cristalinas dos pós cerâmicos obtidos foram caracterizados por DRX; a área superficial específica por BET. Os difratogramas dos pós apresentaram todos os picos do padrão de DRX do silicato de lantânio do tipo apatita, sem a presença de qualquer outra fase cristalina.*

Palavras-chave: lantânio, silicato, eletrólito, oxiapatita, sol gel, precipitação, SOFC.

## INTRODUÇÃO

Atualmente, células a combustível estão sendo estudadas como uma tecnologia emergente para a produção de energia de forma limpa<sup>1</sup>. As células a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide FuelCell), operam na faixa de 850-1000°C. Nesse caso, o eletrólito mais utilizado é a zircônia estabilizada com ítria (YSZ- yttria stabilized zirconia), por possuir alta condutividade iônica nestas temperaturas<sup>2,3</sup>. Essa faixa elevada de temperatura dificulta a seleção dos materiais componentes das SOFCs e limitam a vida útil dos mesmos. Por isso, há grande interesse no desenvolvimento de materiais que operem em temperaturas mais baixas. Assim, prolongaria a vida útil da célula, e permitiria o uso de interconector metálico, melhorando a confiabilidade do sistema além de reduzir custos, despontando assim as SOFCs de temperatura intermediária (IT-SOFC)<sup>3,4</sup>.

Materiais do tipo apatita foram estudados e constatou-se que apatitas com terras raras como lantânio (La), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd) apresentam maior condutividade iônica<sup>5</sup>. O silicato de lantânio tipo apatita se destaca por apresentar alta condutividade iônica a temperaturas intermediárias, sendo, portanto, um eletrólito promissor para uso em IT-SOFC<sup>6</sup>.

Em outros estudos, verificou-se que a condutividade de silicatos de lantânio pode ser melhorada por dopagem, o que o torna um material melhor para uso como eletrólito<sup>7,8</sup>. Várias dopagens foram estudadas, como por exemplo, com cálcio, estrôncio, bário e magnésio<sup>9</sup>. Esses estudos mostraram que a dopagem do silicato de lantânio com esses elementos obtém uma melhoria na condutividade iônica da oxiatapita.

Vários processos de síntese são utilizados para a obtenção de silicato de lantânio. O método mais tradicional de síntese de oxiatapita de silicato de lantânio é o da reação no estado sólido. Esse método exige intensa moagem e temperatura de calcinação muito alta. As elevadas temperaturas acarretam a formação indesejável de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , de muito difícil remoção além da dificuldade no controle da morfologia, homogeneidade e tamanho de partículas do pó cerâmico final<sup>10,11</sup>.

Um método mais recentemente estudado é o de sais fundidos, que é baseado na utilização de solventes de baixo ponto de fusão (cloretos sulfatos, hidróxidos) o que inibe a formação de aglomerados, e a solubilidade destes sais em água melhora a homogeneidade dos materiais da síntese<sup>12</sup> e conseqüentemente a qualidade do pó final.

O método sol gel é o mais utilizado para síntese de oxiapatita de silicato de lantânio.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de pós de oxiapatitas de composição  $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Ba}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ , e  $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Sr}_{0,2}\text{O}_{26,8}$  utilizando o método sol-gel seguido de precipitação.

É mais vantajoso 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. Utiliza como principais reagentes TEOS, nitrato de lantânio ou óxido de lantânio. Uma vantagem do método é que a partir de precursores moleculares ocorrem reações de polimerização inorgânica, o que traz alta pureza e homogeneidade para o composto obtido. Outra vantagem é que a temperatura de sinterização é mais baixa em relação aos outros métodos<sup>13</sup>.

## **METODOLOGIA**

Os reagentes utilizados foram: solução de silicato de sódio obtida no processamento do efluente da fusão alcalina da zirconita e óxido de lantânio, nitratos de bário e estrôncio e ácido clorídrico todos de grau PA.

A Fig. 1 mostra o fluxograma do processo de obtenção de solução de silicato de sódio a partir da fusão alcalina da zirconita. Esta solução foi utilizada como fonte de sílica<sup>14</sup>. A concentração de sílica nesta solução foi determinada por gravimetria por reação de catálise ácida com HCl. Adicionou-se HCl à solução de silicato de sódio obtendo-se o gel de sílica, que foi lavado com água até o teste negativo para cloreto com solução de  $\text{AgNO}_3$ , seco e calcinado a 900 °C para obtenção de  $\text{SiO}_2$ .

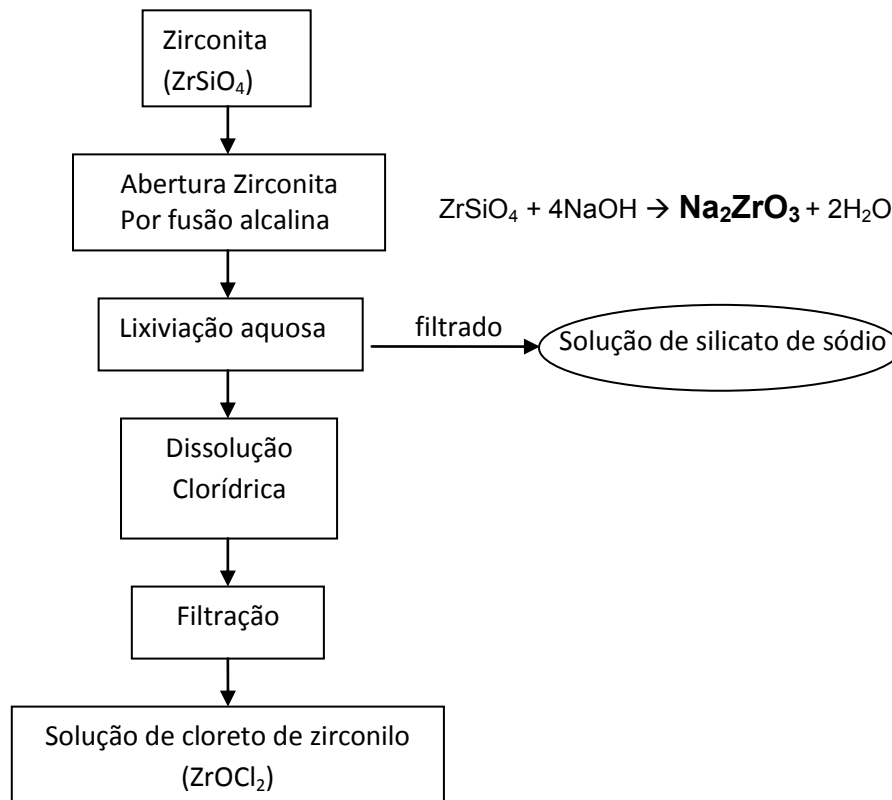


Figura 1 - Fluxograma do processo de obtenção de solução de silicato de sódio a partir da fusão alcalina da zirconita.

O óxido de lantânio foi calcinado a 900°C durante 1 hora para eliminar impurezas e moléculas de água que podem ter sido absorvidas durante o tempo.

As soluções de nitrato de bário e estrôncio foram preparadas a partir dos nitratos sólidos e analisadas por fluorescência de RX.

Para o preparo das amostras, quantidades estequiométricas de cada reagente foram adicionadas em ácido clorídrico concentrado. A esta solução ácida resultante foi adicionada na solução de silicato de sódio para a gelatinização da sílica. Em seguida, o gel foi adicionado a uma solução de hidróxido de sódio para a precipitação dos hidróxidos de lantânio, bário (estrôncio) com agitação vigorosa. A suspensão resultante foi filtrada e lavada com água destilada, até o teste negativo para cloreto com solução de nitrato de prata. Em seguida, o sólido foi levado para suspensão em etanol durante uma hora com agitação mecânica. A suspensão foi filtrada e o gel foi seco em estufa e calcinado a 900°C por 1h, para obtenção do pó precursor de silicato de lantânio. Foram preparadas pós de silicato de lantânio dopado com bário,  $La_{10}Si_{5,8}Ba_{0,2}O_{26,8}$  (**LSBa**) e dopado com estrôncio,  $La_{10}Si_{5,8}Sr_{0,2}O_{26,8}$  (**LSSr**).

A área de superfície específica foi determinada através de adsorção do gás nitrogênio na temperatura de N<sub>2</sub> líquido, de acordo com o método BET (Bruauer, Emmet e Teller), utilizando-se o analisador *Quantachrome- Nova 1200*. As fases cristalinas foram determinadas DRX. Utilizando o difratômetro *DMAX 2000, Rigaku*, com tubo de cobre (Cu-K<sub>α</sub>). A análise foi efetuada com passo de 0,02° e tempo de contagem de 10 segundos por passo.

A Fig. 2 mostra o fluxograma da síntese de La<sub>10</sub>Si<sub>5,8</sub>Ba<sub>0,2</sub>O<sub>26,8</sub> (**LSBa**) e La<sub>10</sub>Si<sub>5,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>O<sub>26,8</sub>(**LSSr**).

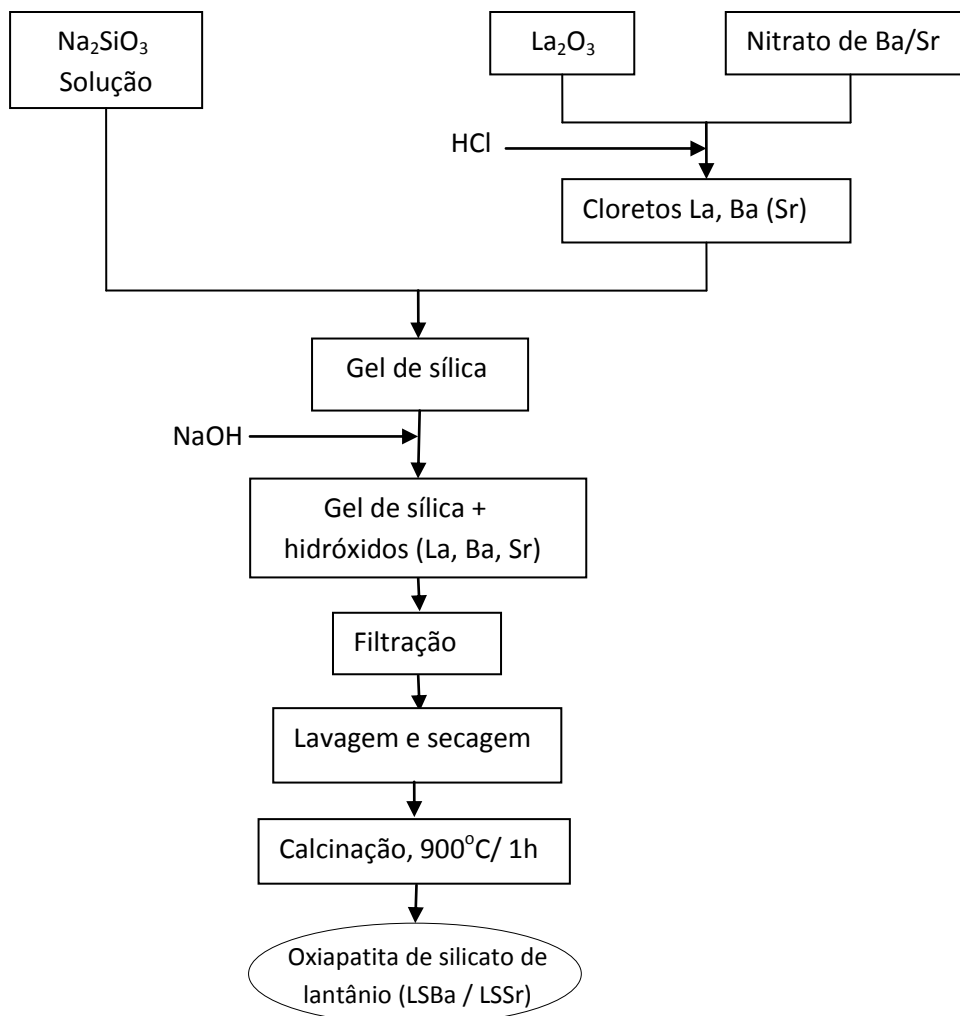


Figura 2 - Fluxograma da síntese de La<sub>10</sub>Si<sub>5,8</sub>Ba<sub>0,2</sub>O<sub>26,8</sub> (LSBa) e La<sub>10</sub>Si<sub>5,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>O<sub>26,8</sub> (LSSr).

Foram preparadas pastilhas de pós por compactação uniaxial com pressão de 98 Mpa em matriz cilíndrica de diâmetro de 10 mm, que foram sinterizadas em forno

elétrico programável, nas seguintes condições: Taxa de aquecimento de 10°C por min até 1000°C, taxa de aquecimento de 5°C por min de 100°C até 1300°C por 4h.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a área de superfície específica das amostras de pós calcinados a 900°C por 1 h.

Tabela I Área superficial específica

Amostra	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
LSBa	37,8091
LSSr	20,4705

Em trabalhos anteriores, pós de silicatos de lantânio sintetizadas pelo método sol-gel<sup>15</sup> apresentam valores médios de área de superfície específica da ordem de 30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Os valores da Tab. 1 estão de acordo com o esperado para o método e indicam uma boa reatividade dos pós. Os difratogramas dos pós calcinados a 900°C por 1 h são apresentados na Fig. 3 e Fig. 4.

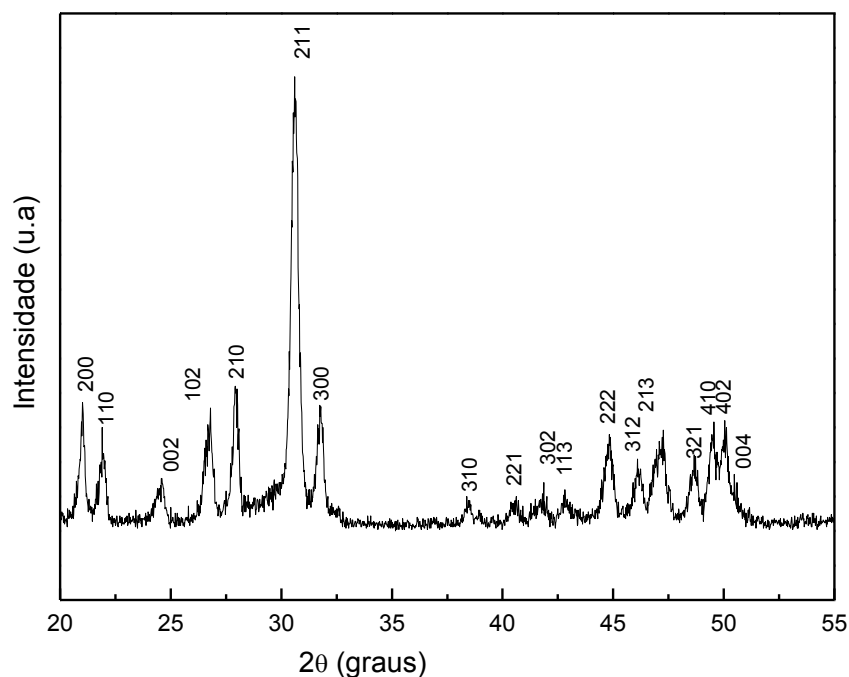


Figura 3 – Difratograma da amostra LSBa calcinada a 900°C por 1h

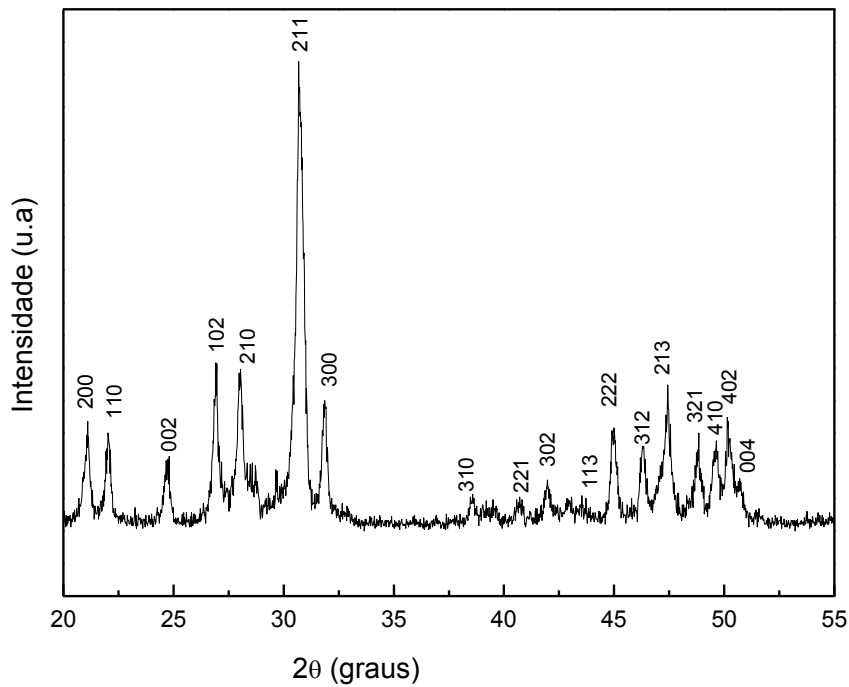


Figura 4 – Difratograma da amostra LSSr calcinada a 900°C por 1 hora.

Verifica-se que os materiais são cristalinos. Os difratogramas apresentam os picos padrão de difração RX do silicato de lantânio do tipo apatita (JCPDS 49-443), sem a presença de qualquer outra fase cristalina.

Os difratogramas das amostras sinterizadas a 1300°C por 4 h são apresentados na Fig. 5 e Fig. 6.

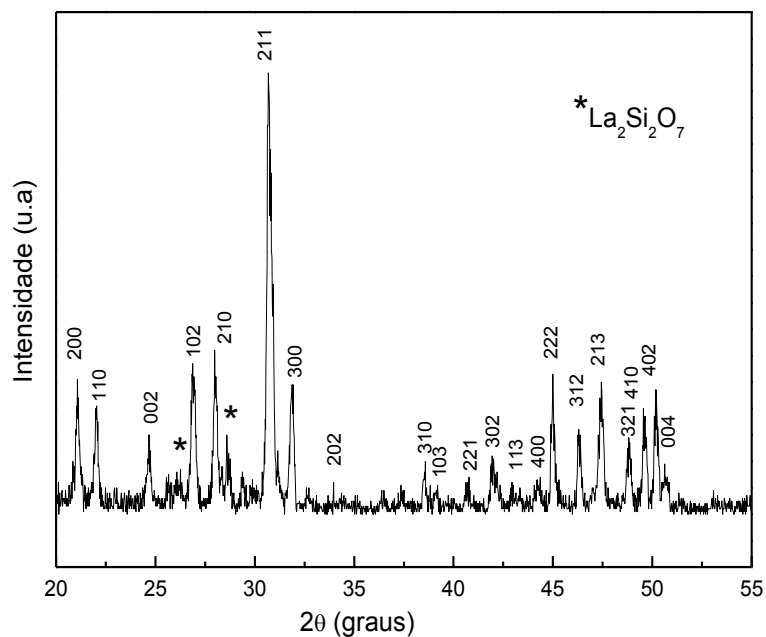


Figura 5 – Difratograma da amostra LSBa sinterizada a 1300°C por 4 h.

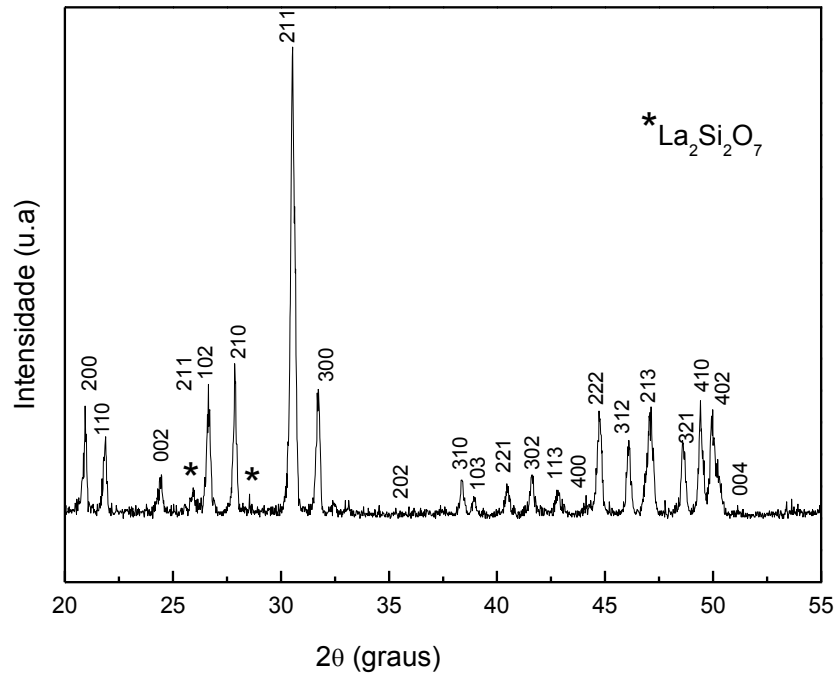


Figura 6 – Difratograma da amostra LSSr sinterizada a 1300°C por 4 h.

Após a sinterização, nota-se a presença de picos mais estreitos e acentuados, da fase apatita o que caracteriza uma maior cristalinidade do material, porém observa-se a presença de picos de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Em trabalho anterior <sup>15</sup>, esta fase foi eliminada aumentando-se a temperatura de sinterização para 1400 °C.

## CONCLUSÕES

Um novo método de síntese, sol-gel seguida de precipitação foi apresentado. Trata-se de um método simples prático e eficiente. Pós de  $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Ba}_{0,2}\text{O}_{26,8}$  (LSBa) e  $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Sr}_{0,2}\text{O}_{26,8}$  (LSSr) foram obtidos com êxito. Os pós sintetizados possuem uma estrutura de apatita pura, o que é essencial para seu uso como eletrólito em ITSOFC (células de óxido sólido de temperatura intermediária). Sugere-se que a temperatura de sinterização seja aumentada para 1400 °C para impedir a formação da fase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , que é indesejada para aplicação do composto como eletrólito.



## REFERÊNCIAS

1. KALRA, P.; GARG, R.; KUMAR, A.; Solid oxide fuel cell – A future source of power and heat generation. *Mat. Sci. Forum*, v. 757, p. 217-241, 2013
2. BRANDON, N. P.; Materials Engineering for solid oxide fuel cell technology. *Mat. Sci. Forum*, v. 539-543, p. 20-27, 2007
3. BRANDON, N. P.; BLAKE, A.; CORCORAN, D.; CUMMING, D.; DUCKETT, A.; EL-KOURY, K. Development of metal supported solid oxide fuel cells for operation at 500-600°C;. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, v.1, p.61-65, 2004
4. NAKAYAMA, S.; SAKAMOTO, M.; Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $RE_{10}Si_6O_{27}$  (RE= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.18, p. 1413-1418, 1998.
5. MARRERO-LOPÉZ, D.; MARTÍN-SEDEÑO, M. C.; J. PEÑA-MARTÍNEZ, J.C. RUIZ-MORALES, NÚÑES, P.; ARANDA, M. A. G.; RAMOS-BARRADO, J.R.; Evaluation of apatite silicates as solid oxide fuel cell electrolytes, *J. Power Sources*, v.195, p. 2496-2506, 2010.
6. MARQUES, F. M. B.; KHARTON, V. V.; NAUMOVICH, E. N.; SHAULA, A. L.; KOVALEVSKY, A. V.; YAREMCHENKO, A. A., Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes, *Solid State Ionic*, v.177, p.1697-1703, 2006.
7. FUKUDA, K.; ASAKA, T.; ISHIZAWA, N.; MINO, H.; URUSHIHARA, D.; BERGHOUT, A.; BECHADE, E.; MASSON, O.; JULIEN, I.; THOMAS, P.; Combined effect of germanium doping and grain alignment on oxide-ion conductivity of apatite-type lanthanum silicate polycrystal, *Chem. Mater.* 24, pp 2611-2618, 2012.
8. CHEFI, S.; MADAMI, A.; BOUSSETTA, H.; ROUX, C.; HAMMOU, A.; Electrical properties of Al-doped oxyapatites at intermediate temperature, *J. Of Power Souces* v.177, p464-469, 2008.
9. BEAUDET-SAVIGNAT, S.; VICENT, A.; LAMBERT, S.;GERVAIS, F.; Oxide ion conduction in Ba, Ca, and Sr doped apatite-type lanthanum silicates, *J. Mater. Chem.*, v17, p.2078-2087, 2007.
10. MCFARLANE, J.; BARTH, S.; SLATER, P. R.; Synthesis and conductivities of the apatite-type systems,  $La_{9.33+x}Si_6-yMyO_{26}+z$  (M= Co, Fe, Mn) and  $La_8Mn_2Si_6O_{26}$ , v.8, p.149-154, 2008.

11. PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanate sand niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patent Office, nº3.330.697, Massachusetts, USA, 1967.
12. 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. Alloy. Compnd., v.509, p. 3172-3176, 2011.
13. RODRÍGUEZ, J.A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; Synthesis, properties, and application of oxide nanomaterials. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
14. YAMAGATA, C.; ANDRADE, J. B.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; PASCHOAL, J. O. A.; High purity zirconia and sílica powders via wet process: alkali fusion of zircon sand. Mat. Sci. Forum, v.591-593, p.771-776, 2008.
15. ELIAS, D. R. , Síntese e caracterização de pós de silicato de lantânio tipo apatita para eletrólito em SOFC, 2013, 75p. (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materias) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CCTM SP, São Paulo.

### **SYNTHESIS OF $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Ba}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ , and $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Sr}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ , APATITE TYPE CERAMIC POWDERS FOR IT-SOFC APPLICATION**

*Silicate apatite type lanthanum has been introduced for use in IT- SOFC (intermediate temperature solid oxide fuel cell ) as electrolyte , due to its higher ionic conductivity than yttria stabilized zirconia (YSZ) , at temperatures between 600 to 800 °C . The structure of these silicates allows polyvalent doping, which enhances the ionic conductivity and also decreases the temperature of formation of the apatite. In this work, lanthanum silicate powders were synthesized doped barium ( $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Ba}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ ) and strontium ( $\text{La}_{10}\text{Si}_{5,8}\text{Sr}_{0,2}\text{O}_{26,8}$ ) . The methods used for synthesis were the sol gel and precipitation. The crystal phase obtained of the ceramic powders were characterized by XRD; the specific surface area by BET. The diffraction pattern of the powders showed all the peaks in the XRD of lanthanum silicate apatite type without the presence of any other crystalline phase.*

Key-words: synthesis, lanthanum, silicate, electrolyte, oxyapatite.