

SÍNTESE DE SILICATO DE LANTÂNIO TIPO APATITA PELO MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO SILICATO DE SÓDIO COMO FONTE DE SÍLICA

F.S. Silva^{1,a}, V. G. Rodrigues¹, A. M. Misso¹, V.R. Morais¹, C. Yamagata¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP-05508-000, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

^{1,a} fernan_ss@yahoo.com.br

RESUMO

Cerâmicas de silicato de lantânio tipo apatita têm sido estudadas com grande interesse tecnológico em aplicações IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) por terem boa condutividade iônica em temperaturas intermediárias (600 a 800°C), superior à de YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) em SOFCs de alta temperatura. Neste trabalho, fez-se a síntese do silicato de lantânio tipo apatita a partir de Na₂SiO₃ como fonte de sílica pelo método sol gel modificado que possibilitou a formação de pós em temperatura de calcinação de 900°C que é muito inferior às praticadas por outros métodos de síntese. Análise por difração de raios-x (DRX) dos pós sintetizados revelou a obtenção da fase apatita de silicato de lantânio como fase principal. Pós nanométricos foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

INTRODUÇÃO

Crescentes demandas por energia limpa e renovável aliadas ao declínio das reservas naturais e recursos esgotáveis como petróleo, tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de novas formas de conversão de energia.

Neste contexto, tecnologias que utilizam como vetor energético o hidrogênio ⁽¹⁾, e fazem a conversão de energia química em energia elétrica, utilizando hidrogênio como combustível, tem despertado grande interesse no

desenvolvimento de novos materiais. Como exemplo, temos as células a combustível de óxido sólido representado de forma geral pela Fig. 1 ⁽²⁾.

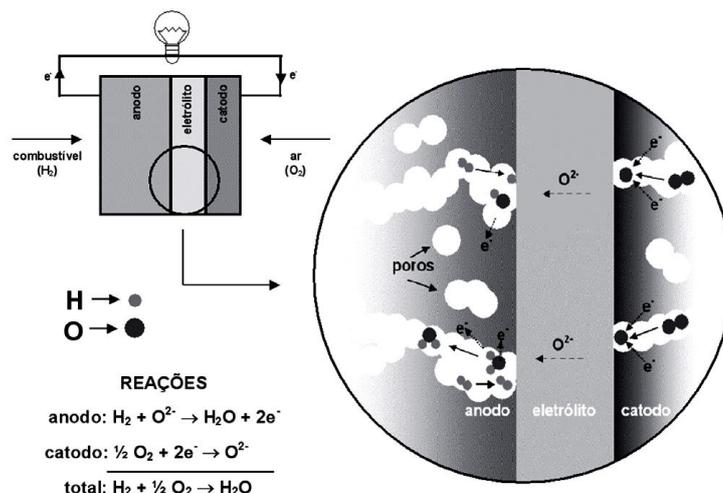


Fig. 1 – Desenho esquemático geral de uma SOFC.

Na Fig.1 tem-se um esquema geral de uma SOFC onde estão representados os principais componentes da célula a combustível, sendo estes: o ânodo onde ocorre a oxidação do combustível; o cátodo onde ocorre a redução; e, por fim, o eletrólito, objeto deste estudo, que é o componente responsável pela condução dos íons O^{2-} .

Em células a combustível de óxido sólido de alta temperatura, este eletrólito é constituído pelo material YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) que possui condutividade iônica em temperaturas de 800°C na ordem de $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. No entanto, células a combustível que utilizam este eletrólito, operam em altas temperaturas, 800 a 1000°C , são comercialmente dispendiosas em virtude da difícil seleção de materiais que operem nestas elevadas temperaturas. Sendo assim, novos materiais têm sido estudados para substituição ao YSZ a fim de se baixar as temperaturas de operação das SOFCs. Neste âmbito, silicatos de terras raras constituem-se como promissores materiais a serem utilizados em substituição ao YSZ nas SOFCs e possibilitam operação em temperaturas intermediárias, 600 a 800°C . Estas, por sua vez, são conhecidas como IT-SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) ^(3,4).

Com a descoberta da condutividade iônica do oxigênio no composto silicato de lantânio tipo apatita por Nakayama ⁽²⁾, o composto silicato de

lantânio tipo apatita de formulação geral $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3x+2}$ ($x= 0-0,67$) tem-se mostrado promissor em substituição ao YSZ. A condutividade iônica do silicato de lantânio tipo apatita é de 2×10^{-3} S/cm na composição $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, a 800°C e $1,08 \times 10^{-2}$ S/cm na composição $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ em 700°C ^(5,6). Outra vantagem do silicato de lantânio tipo apatita é que sua estrutura cristalina permite o transporte de íons oxigênio não somente por vacâncias deste elemento, como acontece na estrutura perovskita de YSZ, mas também por vacâncias de cátions ou ânions e interstícios no óxido (SiO_4^+) em baixas temperaturas e pressão ⁽⁸⁾.

Uma das dificuldades na síntese do silicato de lantânio tipo apatita pelo método de mistura de pós, método mais utilizado, é que neste há a formação do composto La_2SiO_5 e $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, fases secundárias, principalmente em altas temperaturas, acima de 1400°C , e que diminuem a condutividade iônica da fase apatita desejada ⁽⁷⁾. Diante disso, o método sol gel tem sido estudado por permitir temperaturas de formação da fase apatita do silicato de lantânio em temperaturas menores em comparação ao método de mistura de pós afim de se evitar a formação destas fases secundárias ^(7,9). Neste método, a variação do pH no início da síntese afeta a hidrólise/condensação dos componentes da mistura e tem influência direta na formação da estrutura resultante do gel e na polimerização da ligação Si—O. Também é importante na formação do tamanho de partícula que é de suma importância e é um parâmetro crítico a ser controlado durante o processo ⁽¹⁰⁾. Além disso, cuidadoso controle do pH inicial da solução mostra-se importante na formação de um gel monolítico ^(7,11).

O presente trabalho propõe um novo método de síntese de silicato de lantânio, pelo método sol gel modificado. Estudou-se a síntese de silicato de lantânio tipo apatita, de composição $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. A influência do pH, tempos de formação dos géis de sílica e temperaturas de formação da fase apatita foram investigados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de silicato de lantânio de composição $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ foram sintetizados pelo método sol-gel modificado. Na Tab. 1 encontram-se os reagentes utilizados na síntese.

Tab. 1 – Reagentes utilizados na síntese de silicato de lantânio

Reagentes	Pureza (%)	Fabricante	Fórmula Química
Óxido de lantânio (III)	99,9	Sigma-Aldrich	La_2O_3
Metassilicato de sódio	P.A.	Dinâmica	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ácido clorídrico	P.A.	Casa Americana	HCl
Hidróxido de amônio	P.A.	Alphatec	NH_4OH

O La_2O_3 foi previamente calcinado a 900°C por 1h para eliminação de umidade e carbonatos. Este procedimento é necessário pois o óxido de lantânio é higroscópico ⁽⁸⁾. O fluxograma da Fig. 1 mostra as etapas do processo de síntese.

O volume de HCl 0,2M necessário para o condicionamento de pH do gel precursor de sílica foi determinado por titulação volumétrica como mostra a Fig. 2. Nesta titulação adotou-se uma quantidade inicial de solução de metassilicato de sódio de aproximadamente 2,0g.

A fase cristalina do silicato de lantânio tipo apatita foi analisada por DRX por um difratômetro DMAX 2000, Rigoku, com tubo de cobre (Cu-K α). Esta análise foi feita com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 10 segundos por passo; a morfologia dos pós foi observada por microscopia eletrônica de varredura, MEV, no equipamento Philips XL-30.

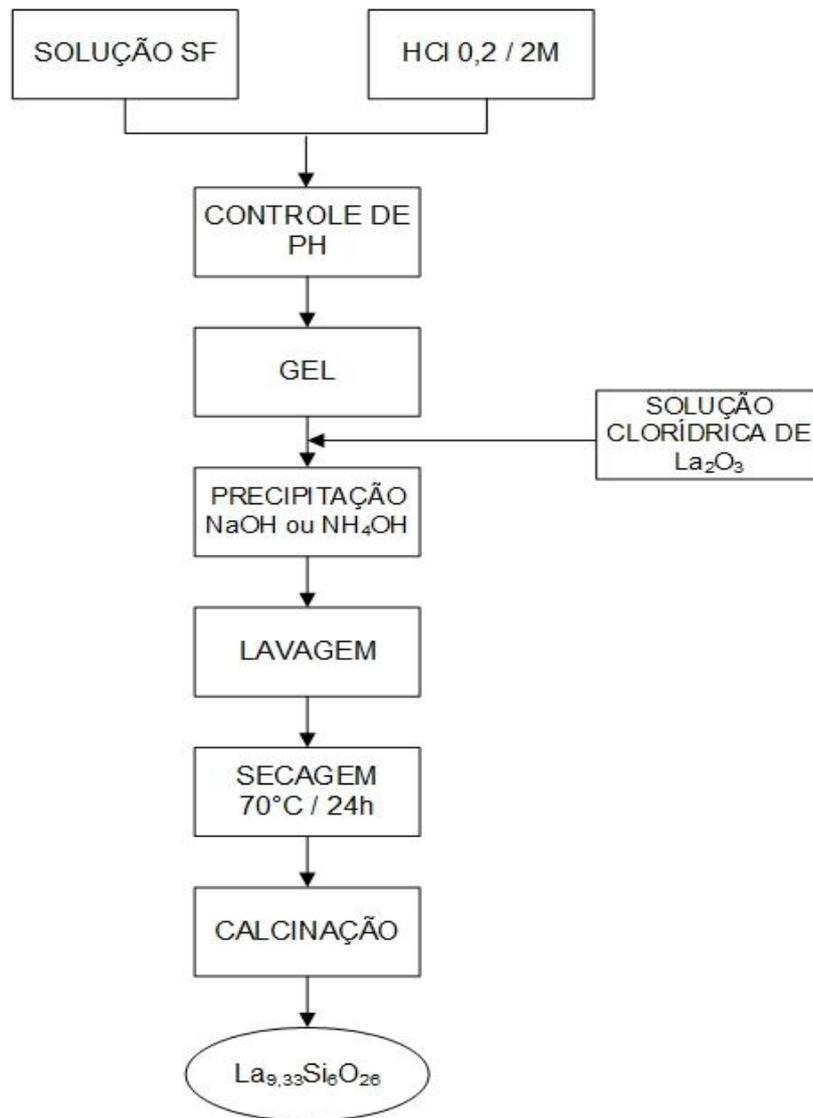


Fig. 1 – Etapas de síntese do silicato de lantânio tipo apatita

O volume de HCl 0,2M necessário para o condicionamento de pH do gel precursor de sílica foi determinado por titulação volumétrica como mostra a Fig. 2. Nesta titulação adotou-se uma quantidade inicial de solução de metassilicato de sódio de aproximadamente 2,0g.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do gráfico da Fig. 2 foi possível determinar os volumes de HCl 0,2M para condicionamento de géis precursores de sílica.

Com a síntese de géis em diferentes valores de pH e concentrações de HCl concluímos que no valor de pH 4 obtivemos os géis com melhores condições de homogeneidade e consistência para posterior processamento. Os géis precursores de sílica estão lustrados na Tab. 2.

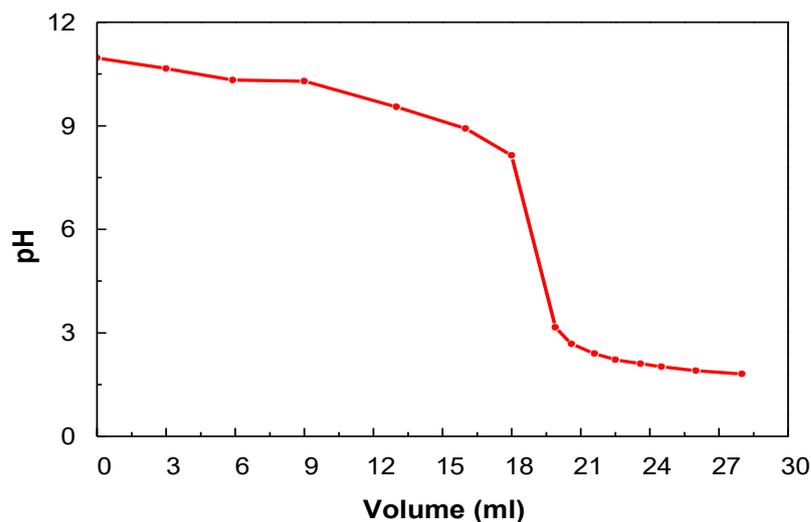


Fig.2 – Determinação do pH para condicionamento do gel precursor de sílica

Tab. 2 – Géis de sílica

Amostras	Concentração de HCl (mol/l)	pH nominal	Formação de gel (tempo)
S02M-4	0,2	4,0	< 24h, gel monolítico
S2M-4	2,0	4,0	Gel+flocos, < 24h

Nota-se na Tab. 2 que os géis S02M-4 e S2M-4 apresentaram diferenças quanto à formação do gel precursor de sílica. Isto se deve ao fato de ocorrer uma polimerização imediata da sílica próximo à região onde estava sendo gotejado HCl 2M. Nota-se então que a concentração do ácido utilizado é

um fator importante na gelatinização da sílica. Desta forma, o ácido clorídrico de concentração 0,2M mostra-se mais adequado para a síntese de géis precursores de sílica a partir de Na_2SiO_3 por apresentarem maior homogeneidade e consistência.

Conforme ilustrado pelo fluxograma da Fig. 1, a adição de La_2O_3 dissolvido em HCl 2M foi realizada adicionando-se esta solução ao gel vagorosamente e com agitação para homogeneização do meio.

As observações realizadas após o procedimento acima, estão relacionadas na Tab. 3.

Tab. 3 – Adição de La_2O_3 aos géis de sílica

Amostras	Observações
S02M-4L	Pó disperso ao longo da fase líquida sem precipitação
S2M-4L	Pós disperso por toda a fase líquida com pequena precipitação de La

Como pôde ser visto na Tab. 3 ao se misturar La_2O_3 aos géis precursores de sílica as amostras apresentaram diferentes comportamentos. O gel S02M-4 foi a mais homogêneo porque o La_2O_3 ficou melhor distribuído no gel e não precipitou. Isto se deve ao fato da maior homogeneidade do gel precursor de sílica e que o La^{3+} foi incorporado à estrutura enquanto que no gel S2M-4 isto não ocorreu uniformemente por ter ocorrido uma polimerização instantânea da sílica durante o processo de mistura não havendo tempo suficiente para hidrólise completa do Na_2SiO_3 .

A hidrólise incompleta mencionada gerou uma gelatinização “pontual” na região de adição do ácido clorídrico fazendo com que não houvesse a formação de miscelas (contendo o SiO_4^{+}) por toda a extensão da mistura.

Como resultado deste fenômeno, ocorreu excesso de La^{3+} em diferentes pontos da mistura o que causou um desarranjo estequiométrico na estrutura da apatita formada conforme os padrões DRX das figuras 3 e 4.

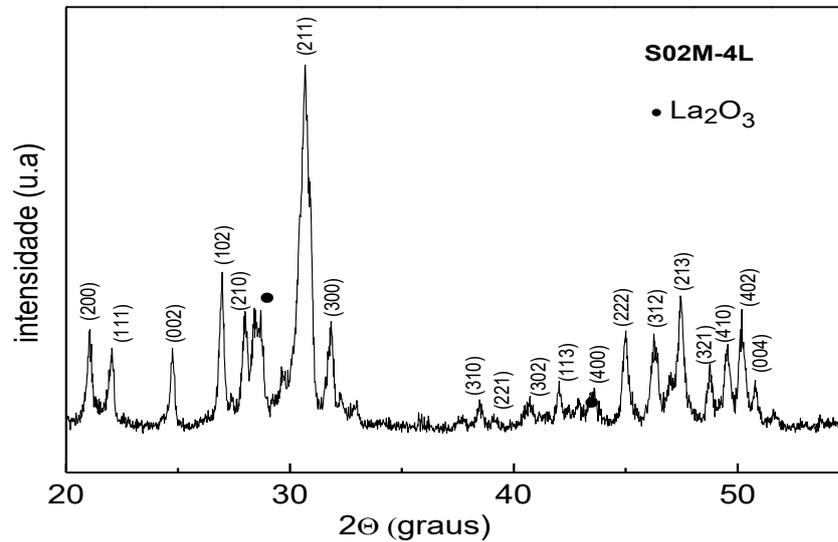


Fig. 3 – DRX da amostra S02M-4 calcinada a 900°C por 1h.

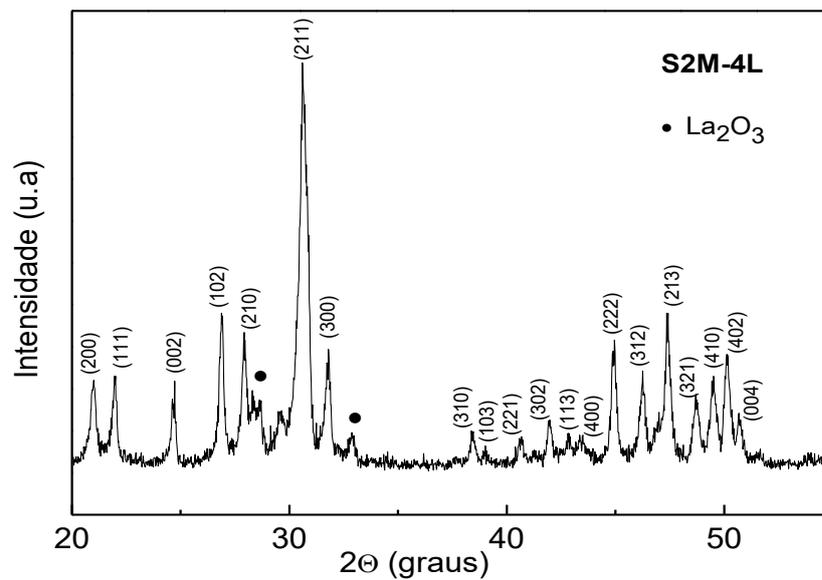


Fig. 4 – DRX da amostra S2M-4 calcinada a 900°C por 1h.

Conforme os padrões DRX apresentados em Fig. 3 e Fig. 4 nota-se traços de La_2O_3 encontrados devem-se ao processo de síntese onde o mesmo não reagiu completamente com o SiO_2 . Possivelmente, a adição de água ao meio reacional alterou sensivelmente o pH em diferentes pontos do meio fazendo com que partículas de $\text{La}(\text{OH})_3$ provenientes da solução clorídrica de lantânio não reagissem completamente.

Analisando-se os diagramas DRX das amostras podemos concluir traços de La_2O_3 apareceram, invariavelmente, nos mesmos planos cristalográficos em aproximadamente 28° conforme a ficha JCPDF 44-1284 em amostras e em 35° na amostra S02M-4L. Os demais planos cristalográficos estão de acordo com a fase apatita pura conforme ficha JCPDF 49-0443.

Sendo assim, a relação La/Si tem influência direta na formação da fase pura apatita silicato de lantânio e o controle estequiométrico destes dois elementos são fundamentais em sua obtenção ⁽³⁾.

Na análise da morfologia dos pós cerâmicos sintetizados, utilizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura na qual verificou-se que as amostras de silicato de lantânio tipo apatita apresentaram grande quantidade de aglomerados fortes conforme Fig. 5.

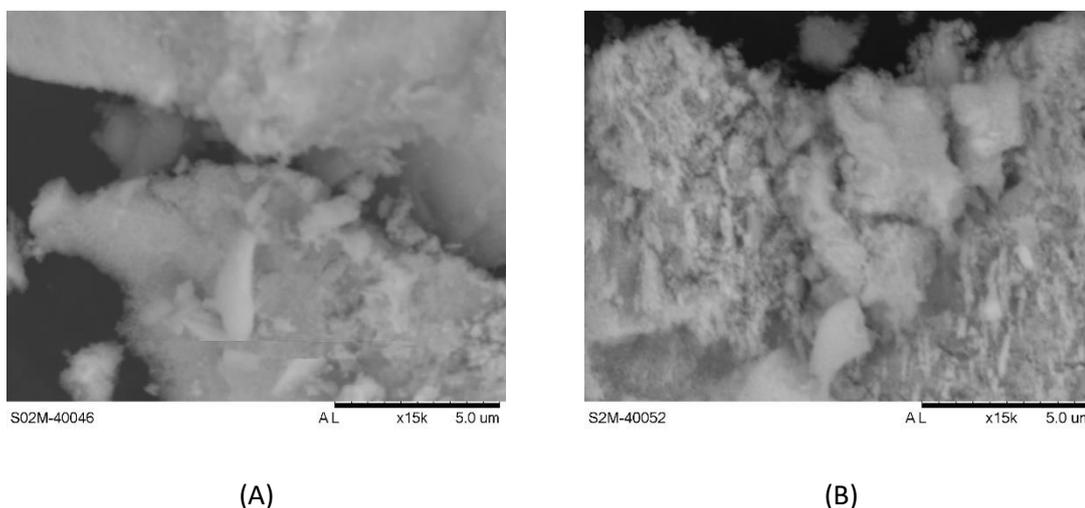


Fig. 5 – Micrografias obtidas por MEV das amostras S02M-4 (A) e S2M-4 (B).

A diferença de homogeneidade dos géis precursores de sílica, descritas na Tab. 2, não alterou significativamente a formação do silicato de lantânio tipo apatita como fase principal, conforme a análise DRX, Fig. 3 e Fig. 4, mas interferem diretamente na quantidade de sítios reativos de SiO_2 que posteriormente são utilizados para ligação química com o La_2O_3 resultando em excesso/redução de cátions La^{3+} na estrutura cristalina que provoca desarranjo estrutural em relação ao Si.

Conforme as micrografias obtidas na Fig. 5 notam-se diferenças na morfologia dos pós cerâmicos S02M-4L (A) e S2M-4L (B) onde ocorreu presença de aglomerados fortes em S2M-4L e aparentemente, mesmo formato de partículas em ambas. A presença maior de aglomerados fortes em (B), pode ser explicada pela polimerização pontual que ocorreu no processo de síntese durante a adição de solução HCl 2M que, ao entrar em contato com a solução precursora de sílica, formou “flocos” de aspecto gelatinoso que se desmanchavam durante o processamento. Aproximadamente 24 horas após a mistura notou-se que o gel formado possuía floculações com presença de fase líquida caracterizando assim, heterogeneidade na formação do gel que não alterou significativamente a formação de silicato de lantânio tipo apatita como fase principal.

CONCLUSÃO

O método sol-gel modificado utilizando Na_2SiO_3 utilizado para síntese de silicato de lantânio tipo apatita mostra-se vantajoso em termos de consumo de energia já que utiliza menores temperaturas de calcinação e menor tempo de síntese do que os métodos propostos em outros estudos como, por exemplo, o método de mistura de pós. Além disso, leva vantagem em relação ao TEOS (precursor de sílica) por ter menor custo, e, principalmente, requerer menores temperaturas de síntese, 900°C , na obtenção silicato de lantânio tipo apatita apresentada em outros estudos.

Conforme verificou-se nos diagramas DRX o método se mostrou reproduzível quando foram alteradas as condições de síntese caracterizando-se como um método promissor para síntese do composto investigado.

REFERÊNCIAS

1. LINARDI, M. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível. Ed.1.São Paulo, SP.: 2010.
2. ELIAS, D.R Síntese e caracterização de pós de silicato de lantânio tipo apatita para eletrólito em SOFC. 2013. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
3. NAKAYAMA, S., KAGEYAMA T., AONO, H.; SADAOKAC, Y. Ionic conductivity of lanthanoid silicates. $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Ln – La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb), *J. Mater. Chem.*, 1995, S(11); 1801.
4. YANG, T.; ZHAO, H.; HAN, J.; XUA, N.; SHENA, Y.; DUA, Z.; WANG, J. Synthesis and densification of lanthanum silicate apatite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell via co-precipitation method, *J. Eur. Cer. Soc.*, v. 34, p.1563–1569, 2014.
5. SHI, Q.;ZHANG, H.; LI, T.; YU, F.; HOU, H.; HAN, P. Preparation and characterization of LSO-SDC composite electrolytes, *J. Rare Earths*, v. 33, n.3, p. 304-309, 2015.
6. LIU, W.; TSUCHIYA, T.; MIYOSHI, S.; YAMAGUCHI, S.; KOBAYASHI, K.; PAN, W. The effect of local structure on ionic conductivity of apatite-type $\text{La}_{9,5}\text{Si}_6\text{O}_{26,25}$, *J. P. Sources*, v. 248, p. 685-689, 2014.
7. SHI, Q.; LU, L.; ZENG, Y.; ZHANG, H. Influence of pH on the property of apatite-type lanthanum silicates prepared by sol-gel process, *J. Univ. Tech-Mater. Sci.*, v. 27 (5), p.841-846, 2012.
8. CAO, X. G.; JIANG, S. P.; LI, Y. Y. Synthesis and characterization of calcium and iron co-doped lanthanum silicate oxyapatites by solegel process for solid oxide fuel cells, *J. P. Sources*, v. 293, p. 806-814, 2015.
9. HOSSEINI, S.M.; SHVAREVA, T.; NAVROTSKY, A. Energetics of lanthanum silicate apatite: Influence of interstitial oxygen and cation vacancy concentrations in $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ and $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3-0,5x}$, *Solid State Ionics*, v. 233, p. 62-66, 2013.

10. NOWICKI, W.; RYPKA, G.; KAWALKO, A.; TOLINSKA, A.; KIRSZENSZTEJN, P. Synthesis and characterization of $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ gels obtained in a water-free environment, *J. Mater Sci.*, v.49, p. 4416–4422, 2014.
11. PONS, A.; JOUIN, J.; BÉCHADE, E.; JULIEN, I.; MASSON, O.; GEFFROY, P. M.; MAYET, R.; THOMAS, P. Study of the formation of the apatite-type phases $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ synthesized from a lanthanum oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, *S. S. Sci.* (2014), Base de dados CAPES: <doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.013.> Acesso em: 14 mar. 2015.

TITLE

SYNTHESIS OF LANTHANUM SILICATE APATITE-TYPE BY SOL-GEL METHOD USING SODIUM SILICATE AS SOURCE OF SILICA

ABSTRACT

Ceramics of lanthanum silicate apatite-type have been studied with great technological interest at IT-SOFC applications (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) for having good ionic conductivity at intermediate temperatures (600-800°C), higher than that of YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) in high-temperature SOFCs. At this work has made the synthesis of the lanthanum silicate apatite-type from Na_2SiO_3 as a source of silica by the modified sol-gel method that allowed the formation of ceramic powders of lanthanum silicate apatite-type in calcination temperature at 900°C, which is much lower than those other methods of synthesis. Analysis by x-ray diffraction (XRD) showed the lanthanum silicate apatite-type phase as the main phase. Scanning electron microscopy was used to nanometric powders observation.

Keywords: SOFC, apatite, lanthanum silicate, sol-gel, synthesis