

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE SILICATO DE LANTÂNIO**  
**TIPO APATITA PARA ELETRÓLITO EM SOFC**

**Daniel Ricco Elias**

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientadora:**  
**Profa. Dra. Chieko Yamagata**

São Paulo  
2013



**O dia mais belo? Hoje.**

A coisa mais fácil? Errar.

O maior obstáculo? O medo.

A distração mais bela? O trabalho.

A pior derrota? O desânimo.

A sensação mais agradável? A paz interior.

O melhor remédio? O otimismo.

A força mais potente do mundo? A fé.

Madre Tereza de Calcutá

**Dedico este trabalho aos meus pais: Moacyr e Marise e aos meus irmãos: Juliano e Mariana, por tudo que significam e por todos os valores que me ensinaram.**

**Dedico também à minha noiva Lilian, pelo carinho e compreensão.**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) e à Universidade de São Paulo (USP), pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Dra. Chieko Yamagata, em especial, pela orientação, incentivo, confiança e paciência, o meu respeito, reconhecimento e gratidão.

A Agatha Matos Misso, também em especial, pelo incentivo e pelo incansável apoio no Laboratório durante a realização das atividades experimentais, o meu respeito, reconhecimento e gratidão.

Um agradecimento especial aos amigos: Dr. Reinaldo Azevedo Vargas, Dr. Luiz Fernando Grespan Setz e Dr. Rubens Chiba, pela antiga amizade, incentivo e orientação desde o ingresso no IPEN.

Ao Dr. Marcelo Linardi pelo aprendizado técnico adquirido.

A MSc. Rejane Daniela de Campos, pela amizade e colaboração no cumprimento dos créditos.

Aos amigos Guilherme Luis Cordeiro, Guilherme Alger, Marco Andreoli, MSc. Anelyse Arata, MSc. Roberta Alvarenga Isidoro, MSc. Silas Cardoso, pelo apoio, orientação e por tornar o ambiente de trabalho ainda mais agradável.

Ao Laboratório de Insumos, em especial, Dr. Walter Kenji Yoshito pelo apoio e contribuição.

Ao laboratório de Difração de Raios X, René Ramos de Oliveira, pelo excelente trabalho e pelas incontáveis análises.

Aos professores da banca examinadora: Dra. Sonia Regina H. de Mello Castanho e Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo.

Aos meus amigos do Instituto de Criminalística pelo apoio integral, dando-me condições de concluir este trabalho.

Sinceramente, a todos os colegas do CCTM, pelo apoio e companheirismo nesses anos de convivência.

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE SILICATO DE LANTÂNIO TIPO APATITA PARA ELETRÓLITO EM SOFC

Daniel Ricco Elias

### Resumo

A temperatura de operação de células a combustível de óxido sólido (SOFCs) que utilizam zirconia estabilizada com itria (YSZ) como eletrólito é 1000 °C. Essa alta temperatura gera graves problemas relativos a materiais e vida útil da célula. Por isso, condutores iônicos que possuem alta condutividade em temperaturas inferiores são pesquisados atualmente. Estudos mostraram que  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  tipo apatita possui alta condutividade iônica de oxigênio, que é comparativamente maior que a de YSZ, a 500 °C, sendo, portanto, um potencial candidato como eletrólito para SOFC. O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de técnicas de síntese de silicato de lantânio tipo apatita. Rotas inéditas de sol-gel modificada para sintetizar  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  são propostas. Volumes estequiométricos de soluções de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{LaCl}_3$  foram misturados para a formação de gel de Si. Em seguida este gel foi calcinado a 900 °C, lavado, filtrado e tratado novamente a 900 °C. Em outra rota, volumes estequiométricos de soluções de Si ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ou TEOS) e de La ( $\text{LaCl}_3$ ) foram utilizados para obtenção de gel de Si. Em seguida, hidróxido de La foi precipitado pela adição de uma base ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ao gel. O material resultante foi calcinado a 900 °C, lavado, filtrado e tratado novamente a 900 °C. Pós de aglomerados fracos e alta sinterabilidade foram obtidos. DRX dos pós mostrou a estrutura de apatita monofásica a 900 °C. Morfologia de cerâmica densa foi observada em imagens de MEV da superfície das pastilhas sinterizadas a 1200, 1300 e 1400 °C por 4 h. Estas temperaturas e tempo de sinterização são significativas, pois no método convencional temperaturas superiores a 1700°C e tempos muito maiores são necessários para obtenção de tais cerâmicas. Densidades relativas superiores a 90% foram obtidas através dos métodos propostos. Uma conclusão importante é que TEOS, o reagente usual de alto custo, pode ser substituído por  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , de preço muito mais baixo, para obter  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  tipo apatita.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM SILICATE APATITE TYPE POWDERS FOR SOFC ELECTROLYTE

Daniel Ricco Elias

### Abstract

Solid oxide fuel cell (SOFCs) operating temperature that uses yttria stabilized zirconia (YSZ) as the electrolyte is 1000°C. This high temperature causes serious problems concerning cell life and materials. Therefore, the ionic conductors which have high conductivity at lower temperature are currently researched. Studies have shown that the composition of  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  apatite type has high oxygen ionic conductivity, which is comparably higher than that of YSZ, at 500 °C, it is therefore a potential candidate as for SOFC electrolyte. The objective of the present work is the development of lanthanum silicate with apatite type synthesis techniques. Novel modified sol-gel routes to synthesize  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  are proposed. Stoichiometric volumes of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{LaCl}_3$  solutions were mixed for the formation of Si gel. This gel was calcined at 900 °C, washed, filtered and again thermally treated at 900 °C. In the other route, stoichiometric volumes of Si ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  or TEOS) and La ( $\text{LaCl}_3$ ) solutions were used for obtaining Si gel. Then, La hydroxide was precipitated by adding of a base ( $\text{NaOH}$  or  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) to gel. Then the material was calcined at 900 °C, washed, filtered and again treated at 900 °C. Highly sinterable weakly agglomerated powders have been obtained. XRD patterns of the powders showed the single-phase apatite structure at 900 °C. Dense ceramic morphology was observed from the SEM images of surface of the pellets sintered at 1200, 1300 and 1400°C for 4h. This low temperature sintering and time of sintering are significant because the conventional method requires superior temperatures of 1700 °C to obtain the same dense ceramics. High relative densities higher than 90% was obtained via proposed methods. An important conclusion is the TEOS, the usual high cost reagent, may be substituted by a cheap price  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , to obtain apatite type  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .

**SUMÁRIO**

	Página
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	I
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	II
<b>I - INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>II - OBJETIVOS</b> .....	5
<b>III - REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	6
<b>III.1 - Classificação das células a combustível</b> .....	6
<b>III.2 - Células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) – (Solide Oxide Fuel cell)</b> .....	9
<b>III.2.1 - Materiais componentes das SOFCs</b> .....	9
III.2.1.1- Cátodo.....	10
III.2.1.2 - Ânodo.....	11
III.2.1.3- Interconectores.....	12
III.2.1.4- Selantes.....	12
III.2.1.5- Eletrólito.....	14
<b>III.2.2 - Novas alternativas de materiais para eletrólito em SOFC</b> .....	12
III.2.2.1 – Silicato de lantânio tipo apatita.....	15
III.2.2.1.1 – Estrutura da apatita.....	16
III.2.2.1.2 – Mecanismo de condução iônica.....	17
<b>III.2.3 – Métodos de síntese de materiais cerâmicos para SOFC</b> .....	18
III.2.3.1 – Método da mistura de sólidos.....	20
III.2.3.2 – Método dos precursores poliméricos (Pechini).....	21

---

III.2.3.3 – Método da precipitação.....	21
III.2.3.4 – Método da secagem por atomização e congelamento (Spray e Freeze-drying).....	22
III.2.3.5 – Método hidrotérmico.....	22
III.2.3.6 – Método dos sais fundidos.....	22
III.2.3.7 – Método sol-gel.....	23
<b>IV – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
<b>IV.1 – Materiais de partida.....</b>	<b>28</b>
<b>IV.2 – Preparação das soluções.....</b>	<b>28</b>
IV. 2.1 – Solução de TEOS.....	28
IV. 2.2 – Solução de silicato de sódio.....	28
<b>IV. 2.3 – Solução de silicato de sódio proveniente do processo da fusão alcalina da zirconita.....</b>	<b>29</b>
<b>IV. 2.4 – Solução de lantânio.....</b>	<b>29</b>
IV. 2.4.1 – Solução de nitrato de lantânio.....	29
IV. 2.4.2 – Solução de cloreto de lantânio.....	29
<b>IV.3 – Procedimento Experimental.....</b>	<b>31</b>
IV.3.1- Método sol gel combinado com precipitação partindo de TEOS...	31
IV.3.2 - Método sol gel combinado com precipitação partindo de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .....	31
IV.3.3 - Método sol gel partindo de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .....	34
IV.3.4- Método sol gel partindo de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> proveniente do processo de fusão alcalina da zirconita.....	34
<b>IV.4 – Análise térmica.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.5 – Conformação e sinterização.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.6 – Relação das amostras preparadas.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.7 - Técnicas de caracterização.....</b>	<b>37</b>
IV.7.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
IV.7.2 - Difração de Raio-X.....	38
IV.7.3 - Determinação da área superficial específica - Método BET.....	38

---

IV.7.4 - Determinação de densidade hidrostática da amostra sinterizada.....	38
IV.7.5 - Determinação da densidade dos pós precursores após o tratamento térmico nas condições de sinterização.....	39
<b>V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
<b>V.1- Determinação da temperatura de calcinação dos pós.....</b>	<b>40</b>
<b>V.1.1 - Método sol-gel modificado.....</b>	<b>41</b>
<b>V.1.2 - Método sol-gel.....</b>	<b>43</b>
<b>V.2 - Análise da área superficial específica dos pós calcinados pelo método BET.....</b>	<b>45</b>
<b>V.3 – Análise de difração de raio X (DRX) dos pós calcinados.....</b>	<b>46</b>
<b>V.3.1 - Método sol-gel modificado.....</b>	<b>46</b>
<b>V.3.2 - Método sol-gel.....</b>	<b>48</b>
<b>V.4 – Microestrutura das amostras sinterizadas.....</b>	<b>50</b>
<b>V.4.1 - Método sol-gel modificado.....</b>	<b>50</b>
<b>V.4.2 - Método sol-gel.....</b>	<b>52</b>
<b>V.5 – Análise de DRX das amostras sinterizadas.....</b>	<b>55</b>
<b>V.5.1 - Método sol-gel modificado.....</b>	<b>55</b>
<b>V.5.2 - Método sol-gel.....</b>	<b>58</b>
<b>V.6 - Análise da densidade relativa das pastilhas sinterizadas.....</b>	<b>61</b>
<b>V.7 – Comparação dos métodos propostos com os apresentados na literatura.....</b>	<b>62</b>
<b>VI. CONCLUSÕES.....</b>	<b>66</b>
<b>VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>69</b>

**LISTA DE TABELAS**

	Página
<b>Tabela III.1-</b> Tipos de Células a Combustível e suas características.....	8
<b>Tabela III.2 –</b> Condutividade dos silicatos de terras raras.....	15
<b>Tabela III.1.1-</b> Comparação entre os principais métodos de preparação de pós precursores de óxidos cerâmicos.....	19
<b>Tabela IV.1 -</b> Materiais de partida de sílica e lantânio.....	28
<b>Tabela IV.2 -</b> Amostras preparadas e o método sol gel utilizado.....	36
<b>Tabela IV.3 -</b> Temperaturas de calcinação e sinterização das amostras..	36
<b>Tabela V.1 -</b> Área superficial específica determinada pelo método BET das amostras calcinadas a 900°C.....	45
<b>Tabela V.2 -</b> Densidades relativas das amostras de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ sinterizadas em função da temperatura do tratamento térmico.....	62
<b>Tabela V.3 -</b> Comparação das condições de sinterização e densidade relativa das pastilhas de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidas dos pós sintetizados por diversos métodos.....	64

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura III.1</b> - Esquema geral de uma célula a combustível de óxidos sólidos.....	7
<b>Figura III.2</b> - Esquema da estrutura da apatita de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ em projeção paralela, mostrando: tetraedros $\text{SiO}_4$ (azul), La íons (verde) e de canal de oxigênio (vermelho) ao longo da direção c.....	16
<b>Figura III.3</b> - Com o intuito de mostrar a migração do oxigênio intersticial (da esquerda para a direita, ao longo do eixo c, o que indica a formação de unidades final de " $\text{SiO}_5$ ", e unidades intermediárias de poliedros de Si: $\text{SiO}_4$ e $\text{Si}_2\text{O}_9$ .....	18
<b>Figura III.4</b> - Esquema da reação de hidrólise a partir do TEOS.....	25
<b>Figura III.5</b> - Esquema da reação de hidrólise a partir do $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .....	25
<b>Figura III.6</b> - Esquema da reação de condensação a partir do TEOS formando a ligação Si-O-Si.....	26
<b>Figura III.7</b> - Esquema da reação de hidrólise a partir do $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ formando a ligação Si-O-Si.....	26

---

<b>Figura IV.1</b> - Fluxograma do processo de obtenção de hidróxido de Zr da Usina de Zircônio do IPEN.....	30
<b>Figura IV.2</b> - Fluxograma do processo de síntese de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ a partir de TEOS e $\text{La}_2\text{O}_3$ em meio nítrico e precipitação com $\text{NH}_4\text{OH}$ .....	32
<b>Figura IV.3</b> - Fluxograma do processo de síntese de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_3$ em meio clorídrico e precipitação com $\text{NaOH}$ .....	33
<b>Figura IV.4</b> - Fluxograma do processo de síntese de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_3$ em meio nítrico.....	35
<b>Figura V.1</b> – Curvas de ATG e ATD do gel precursor da amostra TA-03P.....	40
<b>Figura V.2</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra TA-03P calcinada a $900^\circ\text{C}$ por 1h.....	41
<b>Figura V.3</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra SIN-01 calcinada a $900^\circ\text{C}$ por 4h.....	42
<b>Figura V.4</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra SF-1 calcinada a $900^\circ\text{C}$ por 1h.....	43
<b>Figura V.5</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra SZN-1 calcinada a $900^\circ\text{C}$ por 1h.....	44
<b>Figura V.6</b> - Difratoograma da amostra SIN-01 calcinada a $900^\circ\text{C}$ por 4h..	47
<b>Figura V.7</b> - Difratoograma da amostra TA-03P calcinada a $900^\circ\text{C}$ por 1h	48

---

<b>Figura V.8</b> - Difratoograma da amostra SF-1 calcinada a 900°C por 1h.....	49
<b>Figura V.9</b> - Difratoograma da amostra SZN-1 calcinada a 900°C por 1h...	49
<b>Figura V.10</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra SIN-01 sinterizada a 1200°C por 4h.....	50
<b>Figura V.11</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra TA-03P sinterizada a 1300°C por 4h.....	51
<b>Figura V.12</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra TA-03P sinterizada a 1400°C por 4h .....	52
<b>Figura V.13</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra SF-1 sinterizada a 1200°C por 4h.....	53
<b>Figura V.14</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra SF-1 sinterizada a 1300°C por 4h.....	53
<b>Figura V.15</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra SZN-1 sinterizada a 1200°C por 4h.....	54
<b>Figura V.16</b> - Micrografia obtida por MEV da amostra SZN-1 sinterizada a 1300°C por 4h.....	55
<b>Figura V.17</b> - Difratoograma da amostra SIN-01 sinterizada a 1200°C por 4h.....	56
<b>Figura V.18</b> - Difratoograma da amostra TA-03P sinterizada a 1300°C por 4h.....	57
<b>Figura V.19</b> - Difratoograma da amostra TA-03P sinterizada a 1400°C por 4h.....	58

---

<b>Figura V.20</b> - Difratoograma da amostra SF-1 sinterizada a 1200°C por 4h.....	59
<b>Figura V.21</b> - Difratoograma da amostra SF-1 sinterizada a 1300°C por 4h.....	59
<b>Figura V.22</b> - Difratoograma da amostra SZN-1 sinterizada a 1200°C por 4h.....	60
<b>Figura V.23</b> - Difratoograma da amostra SZN-1 sinterizada a 1300°C por 4h.....	61

## I- INTRODUÇÃO

Desde a primeira revolução com a máquina a vapor, a produção industrial vem se mantendo, na geração de energia, pela queima da lenha, do carvão e, posteriormente, dos derivados de petróleo, os quais se tornaram principal fonte mundial de energia. Em decorrência de tal fato, o petróleo tornou-se fonte de conflitos políticos que conduziram a diversas guerras, desorganizando a economia de muitos países. Além disso, tal sistema gera enormes impactos ambientais, contribuindo para a degradação do meio ambiente. Nesse contexto, as células a combustível (CaCs) despontam-se, neste século, como uma das mais promissoras formas alternativas de produção de energia elétrica, alinhando-se ao conceito de proteção ambiental e de desenvolvimento sustentável.

Os primeiros experimentos que fundamentaram o processo básico de funcionamento das Células a Combustível surgiram a partir dos estudos eletroquímicos desenvolvidos por William Grove, em 1839. Seu processo visava verificar o processo inverso da reação de eletrólise, ou seja, fazer reagir hidrogênio com oxigênio, formando água e gerando eletricidade. O termo célula a combustível somente foi empregado, pela primeira vez, cinquenta anos depois, por Ludwig e Charles Langer, em 1889 <sup>[1]</sup>.

As células a combustível são conversores eletroquímicos capazes de transformar energia química em corrente elétrica e calor, a partir do hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante, gerando apenas água e calor como subproduto final <sup>[2-3]</sup>. Tais dispositivos são alternativas bastante atraentes no conceito de sustentabilidade do planeta, pois não emitem gases poluentes para a atmosfera, não esgotam recursos naturais e não produzem ruídos, uma vez que o hidrogênio pode ser obtido pela eletrólise da água ou pela reforma catalítica do metanol e etanol, por exemplo.

Dentre os vários tipos de célula a combustível, destacam-se as CaCs do tipo óxido sólido SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) <sup>[4]</sup>, de alta temperatura de

operação, as quais são umas das mais promissoras tecnologias para a produção de energia elétrica. Isto devido principalmente ao fato de ser bastante vantajosa no cenário mundial na geração de energia distribuída de forma sustentável. Uma SOFC é constituída dos seguintes componentes: combustível, ânodo, cátodo, eletrólito e interconectores elétricos para completar o circuito de corrente. Insere-se neste contexto, também, as CaCs de temperaturas intermediárias, conhecidas como ITSOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell). Estas visam reduzir a temperatura de operação da célula, a fim de solucionar os inerentes problemas associados a materiais submetidos a elevadas temperaturas de operação da SOFC que, conseqüentemente, diminuem a vida útil da célula [5-9].

Atualmente, o sistema da SOFC comercial utiliza zircônia estabilizada com ítria (YSZ- yttria stabilized zirconia), como eletrólito. Este material tem boa condução de íons, mas apenas a temperaturas elevadas (850-1000°C). Isto gera alguns problemas, tais como reações nas interfaces, bem como o emprego de materiais que resistam às altas temperaturas, limitando a vida útil da célula. Nestas condições de funcionamento, materiais especiais e caros são necessários na fabricação dessas CaCs, aumentando consideravelmente os custos.

Outros eletrólitos, que possuam elevada condutividade iônica a temperaturas mais baixas (500 a 750° C), estão sendo estudados para substituir YSZ. Assim surge uma nova geração de SOFCs denominadas células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC – Intermediate Solid Oxide Fuel Cell). Entre os novos eletrólitos pesquisados, destaca-se o silicato de lantânio de composição,  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{24}$  [10-12], de estrutura apatita, a qual é caracterizada por uma elevada condutividade iônica em temperaturas intermediárias [10]. Estudos mostraram uma condutividade sensivelmente maior deste silicato de lantânio em relação a de YSZ a temperaturas abaixo de 600°C [9].

Entre as apatitas de terras raras, o silicato de lantânio, com a composição  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  exibiu a maior condutividade iônica de oxigênio:  $> 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a 500°C, que é comparativamente maior do que a YSZ como eletrólito [10].

Devido à presença de fases secundárias, tais como:  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  no diagrama de fases binário do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  [14], a estrutura monofásica da apatita  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  é de muito difícil obtenção [13]. Essas fases secundárias diminuem a condutividade do material [15]. Estas fases uma vez formadas são de difícil remoção, por serem muito estáveis. A presença da fase secundária  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  durante as reações do estado sólido sugere que o  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  não é uma fase estável e não está em equilíbrio com estas fases secundárias. Por outro lado, a estrutura apatita de  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  pode ser obtida, uma vez que esta composição está em equilíbrio com a fase secundária,  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  [14].

O silicato de lantânio é normalmente sintetizado por reações em estado sólido por longos tratamentos térmicos em altas temperaturas (1500-1700°C) [16-18]. Estas condições de altas temperaturas em períodos longos de tempo apresentam algumas desvantagens, tais como: baixo controle da morfologia e do tamanho das partículas. Normalmente, o produto final obtido a partir deste método [19] apresenta fases secundárias, devido à baixa homogeneidade dos precursores de óxidos. Para superar estes problemas, foram desenvolvidos outros métodos, como, por exemplo, o método sol-gel.

Neste trabalho, pós de silicato de lantânio do tipo apatita foram sintetizados por reação de hidrólise e condensação, utilizando-se TEOS (Tetra etil orto silicato) e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . A temperatura de formação da apatita do silicato de lantânio foi substancialmente menor, em comparação às temperaturas requeridas no processo convencional de reação em estado sólido [20-22]. Óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), tetraetil orto-silicato (TEOS) e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) foram utilizados como materiais de partida. Ácidos clorídrico (HCl) e nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) foram utilizados para a obtenção do gel de sílica, por reação de hidrólise e condensação. A precipitação do hidróxido de lantânio foi realizada com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ou hidróxido de sódio (NaOH).

Os pós e corpos cerâmicos obtidos foram caracterizados por difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de área de superfície específica (BET).

A fase apatita pode ser obtida por tratamento térmico do pó a 900°C. A partir dos pós sintetizados sem nenhum processamento, cerâmicas com densidades relativas superiores a 90% foram obtidas por sinterização em temperaturas de 1200 1300 e 1400 °C por 4h.

## II- OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo estabelecer um novo método de obtenção de pós de silicato de lantânio ( $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) tipo apatita para uso como insumo na produção de eletrólito para IT-SOFC, utilizando:  $\text{La}_2\text{O}_3$ , TEOS e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , como materiais de partida.

É também finalidade deste estudo, a obtenção e caracterização do  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  obtido comparando os métodos propostos com os métodos convencionais.

### **III – REVISÃO DA LITERATURA**

#### **III.1- Classificação das Células a Combustível**

Atualmente, as pesquisas com CaCs trouxeram uma variedade muito grande de tecnologias que possibilitam a geração de energia elétrica a partir de reações químicas.

A cinética da reação é diferente para cada tipo de célula em função da temperatura de operação e dos materiais de seus constituintes <sup>[23]</sup>.

Assim sendo, existem vários tipos de células construídas com os mais diversos materiais. Na Tab. III.1 são apresentados os tipos mais importantes de CaCs desenvolvidas <sup>[24]</sup>.

#### **III.2 Células a Combustível de Óxidos Sólidos (SOFC - Solide Oxide Fuel)**

Nas células a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) são utilizados eletrólitos sólidos cerâmicos para operação em temperaturas entre 500 e 1000°C, possibilitando assim velocidades de reação elevadas sem a utilização de catalisadores nobres. O eletrólito usualmente utilizado nesse tipo de célula é um cermet sólido e não poroso de zircônia estabilizada com ítria (YSZ – Yttria Stabilized Zircônia).

Nas temperaturas elevadas de funcionamento, os íons de oxigênio são transportados do ânodo para o cátodo. No ânodo, o hidrogênio combustível é oxidado pelo íon oxigênio. Os elétrons gerados no ânodo passam por um circuito externo até o cátodo, completando o circuito e gerando potência elétrica ao longo do caminho.

Estas células podem operar com qualquer tipo de combustível primário devido à sua alta temperatura de operação. Podemos salientar, também, que este tipo de célula apresenta: insensibilidade a CO e CO<sub>2</sub>, polarização por ativação tendendo a zero e eficiência teórica máxima elevada. Em decorrência de seus componentes serem sólidos, os eletrodos devem apresentar condutividade mista, isto é, eletrônica e iônica [25-26].

A Fig. III.1<sup>[4]</sup> mostra um esquema geral de uma célula a combustível de óxidos sólidos.

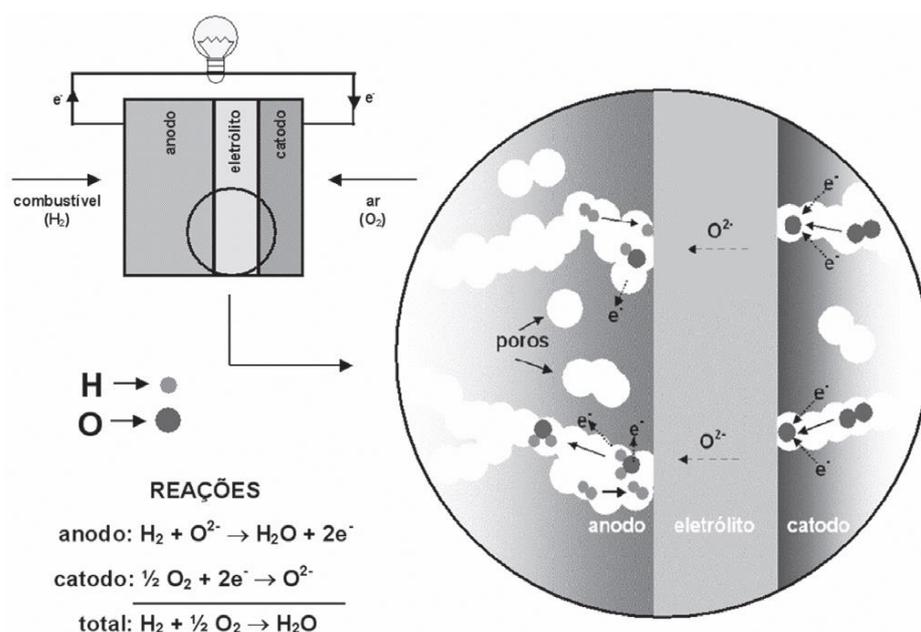


Figura III.1<sup>[4]</sup> - Esquema geral de uma célula a combustível de óxido sólido

As configurações de eletrodos de células SOFC mais produzidas e estudadas são: planar e tubular. Embora para cada configuração, o princípio de funcionamento seja o mesmo, o caminho percorrido pela corrente e fluxo dos gases, bem como a forma de distribuição, varia de acordo com a configuração. A

aplicação estacionária residencial (geração de energia elétrica e aquecimento) e estacionária industrial com cogeração são mais adequadas para este tipo de célula a combustível de alta temperatura de operação. As potências nominais são da ordem de 1KW até 1MW, com eficiências reais, elétrica e térmica, da ordem de 70% [27].

Tabela III.1- Tipos de Células a Combustível e suas características

Tipo	Eletrólito	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH	60-90	Alta Eficiência (83% teórica)	Sensível a CO <sub>2</sub> . Gases ultra puros, sem reforma do combustível	Espaçonaves; Aplicações militares;
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion®	80-90	Alta densidade Operação Flexível	Custo da membrana, potência e eficiência; Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores e catalisador; Espaçonaves; Mobilidade; Unidades estacionárias;
Ácido Fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle da porosidade do eletrodo Sensibilidade a CO Eficiência limitada pela corrosão	Unidades estacionárias (100kW a alguns MW) Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (ITSOFC)	Silicato de Lantânio tipo apatita	600-800	Alta eficiência (cinética favorável) Reforma interna	Problemas de materiais Expansão térmica	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO <sub>2</sub>	800-900	Alta eficiência (cinética favorável) A reforma do combustível pode ser feita na célula	Problemas de materiais Expansão térmica	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW Cogeração eletricidade/calor

### III.2.1 Materiais componentes das SOFCs

Nesta seção serão apresentados alguns dos materiais cerâmicos mais utilizados para aplicações, como: cátodo, ânodo, eletrólito, selantes e interconectores das SOFCs.

#### III.2.1.1 Cátodo <sup>[28-29]</sup>

O material do eletrodo das SOFCs deve possuir atividade catalítica para reduzir o oxigênio, alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural em atmosferas oxidantes, expansão térmica compatível com o eletrólito e o interconector.

O comportamento dos materiais que constituem o cátodo é muito dependente da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e processos de deposição. A escolha do material apropriado depende, principalmente, do material cerâmico do eletrólito e da temperatura de operação da célula. É importante lembrar que o cátodo deve ter uma estrutura porosa para viabilizar uma rápida transferência de massa tanto para reagentes quanto para produtos gasosos. Sua fabricação é feita com materiais cerâmicos dotados de estrutura cristalina do tipo perovskita e com íons lantanídeos na sua composição. Dentre estes materiais estão as manganitas, cobaltitas, e ferritas de lantânio dopadas. A dopagem visa aprimorar sua atividade.

Entre esses materiais acima mencionados, o manganito de lantânio dopado com estrôncio é o mais comumente empregado. Isso ocorre devido à compatibilidade existente entre o coeficiente de expansão térmica desse material e o coeficiente de expansão térmica do eletrólito, geralmente YSZ.

### III.2.1.2 Ânodo <sup>[28-30]</sup>

Os materiais dos ânodos devem possuir atividade catalítica para oxidação do combustível. As seguintes características são exigidas para estes materiais:

- deve ser estável em ambientes redutores,
- ser bom condutor eletrônico,
- ter porosidade, de 20-40%, para o transporte do combustível até a interface eletrólito-eletrodo,
- ter coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e
- fazer o transporte dos produtos da oxidação do combustível para fora do eletrodo.

O ânodo da célula a combustível de óxido sólido, além de estar exposto a uma atmosfera redutora que pode conter  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  e  $H_2O$ , está sujeito, também, à presença de materiais particulados e hidrocarbonetos; com isso o material utilizado está diretamente relacionado ao combustível a ser utilizado.

Dentre todos os materiais estudados até hoje, com o objetivo de serem empregados como ânodo de SOFCs, o compósito NiO/YSZ (óxido de Níquel e Zircônia estabilizada com ítria) é, sem dúvida, o que tem sido mais amplamente utilizado por apresentar melhores resultados.

### III.2.1.3- Interconectores <sup>[31-32]</sup>

O interconector ou placa bipolar é o componente que possui as maiores exigências e as mais difíceis de serem alcançadas. Este material, por ser inserido em atmosfera oxidante em um lado e redutora do outro lado, a 1.000°C deve ter resistência química em ambas as faces. É necessário também:

- possuir baixa permeabilidade ao oxigênio e ao hidrogênio, para impedir o contato e combinação direta desses gases,
- expansão térmica próxima ao dos eletrodos e dos eletrólitos,
- ser quimicamente inerte com os eletrodos (material de contato elétrico) e
- ter propriedades de condução eletrônica.

Outra propriedade desse componente é possuir alta condutividade térmica, principalmente, quando há a reforma interna de combustível, transferindo o calor gerado no cátodo para o ânodo da célula seguinte, facilitando a reação endotérmica de reforma.

O uso do interconector é necessário ao se fazer um empilhamento de células unitárias permitindo atingir potências elevadas com células a combustível. O interconector liga o ânodo ao cátodo e, além disso, deve servir como barreira física, impedindo o contato dentre os dois.

O material mais usado, para esta difícil tarefa, é o cromito de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ), dopado com estrôncio. O referido material é relativamente estável às exigências acima citadas.

### III.2.1.4- Selantes <sup>[33]</sup>

Os selantes são responsáveis pela vedação das células unitárias, impedindo a mistura do comburente com o combustível, além de conectar os interconectores à célula. Os requisitos que este material deve atender são: isolamento elétrico, coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes e estabilidade física e química nas temperaturas de operação da célula.

Os materiais mais comumente empregados como selantes em SOFC são os vidros e compósitos vitrocerâmicos, como por exemplo: os silicatos alcalinos, pois estes materiais têm demonstrado que podem resistir à operação da célula sem degradação significativa.

### **III.2.1.5-Eletrólito**

As vantagens dos eletrólitos sólidos em relação aos líquidos, em dispositivos eletroquímicos, são: a longa vida útil, operação em largas faixas de temperatura devido e a alta estabilidade, principalmente das cerâmicas.

Os materiais de eletrólito utilizados nesse tipo de célula devem apresentar entre suas principais propriedades:

- elevada condutividade iônica não permitindo a migração de elétrons do ânodo para o cátodo
- estabilidade química mesmo a altas temperaturas e em atmosfera oxidante e redutora, impermeabilidade gasosa,
- coeficiente de expansão térmica próxima a dos eletrodos e serem altamente densos <sup>[34]</sup>.

As células do tipo SOFC utilizam como eletrólito materiais cerâmicos, os quais são responsáveis pela condução do íon oxigênio que migra do cátodo para o ânodo, em uma estrutura cristalina, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica. Para que haja a condução, o cristal precisa conter posições atômicas ou sítios desocupados (vacâncias), que são as posições equivalentes aos dos íons de oxigênio na rede. Isto ocorre porque algumas estruturas tornam possível a migração desses íons, sendo umas delas os óxidos de estrutura fluorita e perovskitas <sup>[35]</sup>.

As células a combustível de óxido sólido podem operar em temperaturas entre 800°C a 1000°C e podem ser divididas em dois tipos: operacionais em temperaturas elevadas (maiores que 800°C) e a temperaturas intermediárias (de 600°C a 800°C), sendo que essas condições de funcionamento dependem do tipo de combustível e das propriedades do eletrólito <sup>[29]</sup>.

Entre os materiais mais usados na fabricação de eletrólito podemos citar: a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), a céria dopada com gadolínia (GDC) e o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM). Tais SOFCs trabalham na faixa de 850 – 1000°C. Essa faixa de temperatura dificulta a seleção de materiais e limitam a vida útil deles <sup>[36]</sup>.

Dentre os materiais relacionados acima, o que tem mostrado melhores resultados é a YSZ, em decorrência de sua boa estabilidade química e boa condutividade iônica em relação aos demais componentes da célula. A ítria ( $Y_2O_3$ ) tem dois papéis principais: estabilizar a estrutura química da zircônia e formar vacâncias de oxigênio, as quais são responsáveis pela condutividade iônica da YSZ. Além disso, a adição de ítria à zircônia gera uma microestrutura com grãos extremamente finos e com excelentes propriedades mecânicas <sup>[26]</sup>.

A desvantagem da utilização da YSZ como eletrólito é sua faixa de temperatura de trabalho, conforme já exposto acima. Estudos efetuados no sentido de baixar a temperatura de operação, utilizando esse material, concluíram que a YSZ não é boa condutora iônica em temperaturas abaixo da faixa em que é

operada atualmente e, para que se viabilize a operação da célula, abaixando a temperatura, é necessário que a espessura do material seja extremamente fina, o que poderia comprometer sua resistência mecânica <sup>[29]</sup>.

Atualmente, em virtude das dificuldades já mencionadas, inúmeras pesquisas objetivam reduzir a temperatura de operação da célula, no intervalo de 800 a 1000°C, para 600 a 800°C, chegando-se ao desenvolvimento de células de temperatura intermediária (ITSOFC), evitando-se, assim, os problemas tecnológicos inerentes associados a materiais que são submetidas a elevadas temperaturas <sup>[29]</sup>.

Para esta finalidade há a necessidade de se resolver problemas de todos os componentes das células, para que opere, satisfatoriamente, nesta faixa de temperatura mais baixa. Isto significa desenvolver novos eletrólitos com alta condução iônica e novos materiais de eletrodo eletroativos e compatíveis à temperatura de operação. A diminuição da temperatura de operação possibilita o uso de interconectores metálicos, minimizando assim os problemas relacionados à degradação e usinagem dos mesmos; melhorando a confiabilidade do sistema, além de diminuir custos e prolongar a vida útil da célula.

### **III.2.2- Novas alternativas de materiais para eletrólito em célula a combustível de óxido sólido (SOFC -Solid Oxide Fuel Cell)**

A Zircônia estabilizada com ítria (YSZ), com condução do ânion  $O^{2-}$ , é usada como eletrólito sólido em SOFCs. Além de ser bom condutor de íons óxido, este material tem condução eletrônica insignificante em diversas pressões parciais de oxigênio aplicadas, boa estabilidade química e elevada resistência mecânica. Contudo, a zircônia YSZ é um material relativamente caro, sendo eficiente apenas em altas temperaturas (800-1000 °C), o que implica em uma degradação mais rápida dos componentes da SOFC, resultando na redução do

tempo de vida útil da célula. Assim, é importante a seleção de materiais que resistam a esses fatores. Nesse contexto, insere-se o desenvolvimento de eletrólitos sólidos com baixo custo, mais eficientes e apresentem alta condutividade iônica em temperaturas reduzidas (600-800 °C). Deste modo, viabilizando o desenvolvimento de célula a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária, o IT – SOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell) [37-38].

A esse respeito, também, eletrólitos utilizando apatita de terras raras têm sido propostos como alternativos para SOFC [39-42], constituído de um elemento de terras raras ou alcalino-terroso e outro, p-bloco elemento, por exemplo: Si, Ge, P, V ou Zn; pois possuem condutividade iônica superior à YSZ [39].

### III.2.2.1- Silicato de Lantânio tipo Apatita

Alguns materiais do tipo apatita foram estudados e foi constatado que o sistema com terras raras como: La, Pr, e Nd exibem maior condutividade iônica [41-43]. As condutividades de algumas destas apatitas são apresentadas na Tab. III.2 [43].

Tabela III.2 – Condutividade dos silicatos de terras raras

Composição	$\sigma_{500^\circ\text{Scm}^{-1}}$	Ea (eV)
$\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{24}$	$1,1 \times 10^{-4}$	0,74
$\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{24}$	$8,1 \times 10^{-5}$	0,75
$\text{Nd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{24}$	$1,0 \times 10^{-4}$	0,72
$\text{Sm}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{24}$	$2,2 \times 10^{-5}$	0,83
$\text{Eu}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{24}$	$1,3 \times 10^{-5}$	0,85
$\text{Gd}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{24}$	$1,5 \times 10^{-6}$	0,95

A partir destes dados, observa-se que a condutividade do sistema de apatita de terras raras, incluindo o  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , são semelhantes [46].

O silicato de lantânio do tipo apatita apresenta alta condutividade iônica a temperaturas intermediárias e é, portanto, um eletrólito promissor para substituir a YSZ, para IT-SOFCs [44-45].

### III.2.2.1.1- Estrutura da Apatita

Na literatura, a estrutura da apatita mostrada, geralmente, possui uma simetria hexagonal e está descrita no grupo espacial (espacial P63/m) com parâmetros de rede  $a = 9,7-9,9 \text{ \AA}$  e  $c = \text{cerca de } 7 \text{ \AA}$  (variando de acordo com o tipo e a quantidade de dopante) [46]. Sua estrutura cristalina (Fig. III.2) [47] consistem em tetraedros isolados de  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  com cátions lantânio e oxigênio.

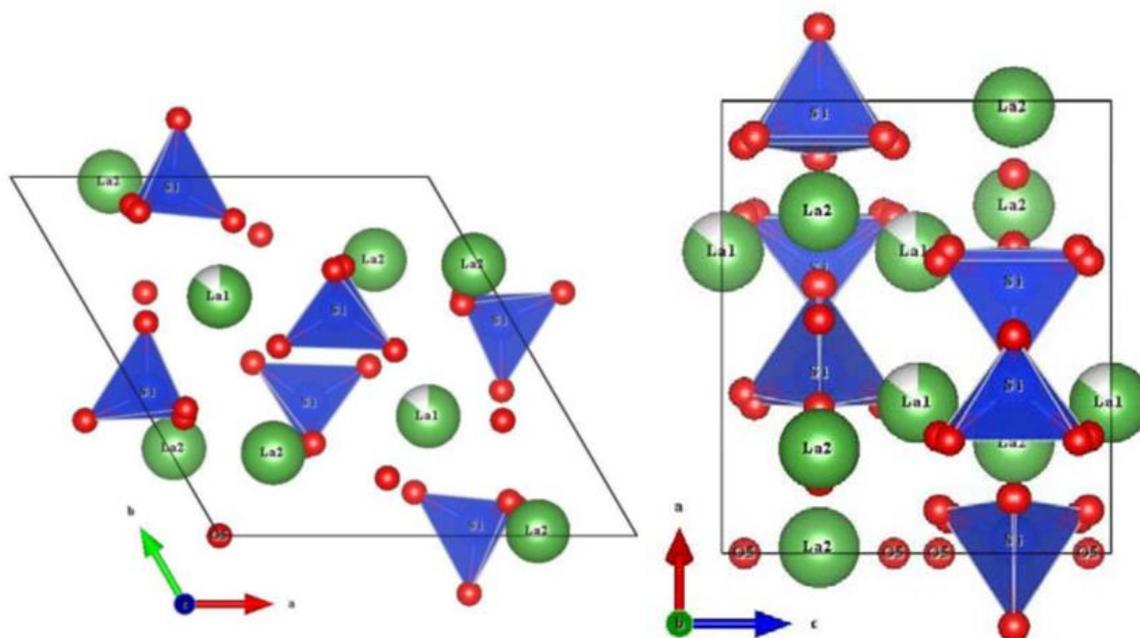


Fig. III.2 [47] – Esquema da estrutura da apatita de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  em projeção paralela, mostrando: tetraedros  $\text{SiO}_4$  (azul),  $\text{La}$  íons (verde) e de canal de oxigênio (vermelho) ao longo da direção  $c$  (seta azul).

De acordo com a análise estrutural de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{24}$  realizada por Lambert <sup>[57]</sup>, sua condutividade iônica depende diretamente do teor de oxigênio e, conseqüentemente, da estequiometria dos cátions. Outro fator importante que influencia a difusão do oxigênio é a estrutura apatita permitir boa flexibilidade, o que proporciona grandes distorções e alterações de volumes locais, tornando-as um tipo estrutural muito interessante em relação à aplicação de dopantes, para a difusão do oxigênio.

#### **III.2.2.1.2 - Mecanismo de Condução Iônica**

A condução iônica nas apatitas é dominada pelo mecanismo de migração intersticial <sup>[48-53]</sup>, contrastando com a fluorita convencional (YSZ) e a perovskita (LSGM), nos quais a condução é realizada pelo mecanismo de migração por vacância.

Após uma análise mais detalhada do mecanismo, nota-se que o íon se move de uma unidade de silicato a uma unidade adjacente, enfatizando assim a importância do papel das unidades tetraédricas nestes condutores de íons do tipo apatita (Fig. III.2). Também pode ser visto que a migração de um íon intersticial envolve também uma rotação parcial das unidades de silicato. Tal como o íon óxido intersticial migra, existe uma fase intermédia em que estão coordenadas as duas unidades de Si, resultando na formação de uma unidade maior " $\text{Si}_2\text{O}_9$ ", conforme mostrado na Fig. III.3.

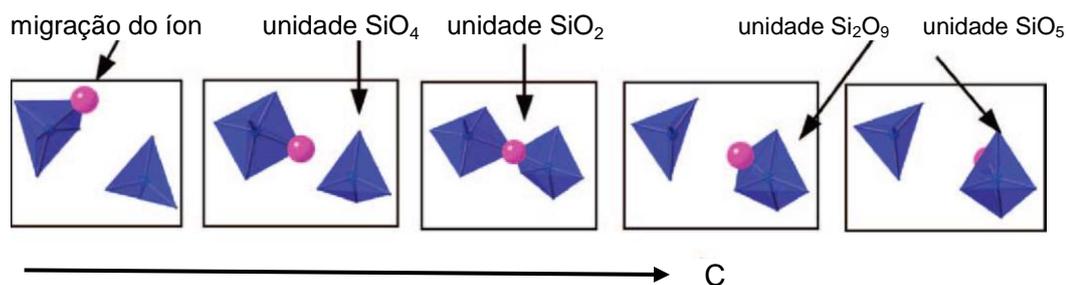


Fig. III-3 – Esquema da migração do oxigênio intersticial (da esquerda para a direita, ao longo do eixo c, o que indica a formação de unidades final de "SiO<sub>5</sub>", e unidades intermediárias de poliedros de Si: SiO<sub>4</sub> e Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>).

### III.2.3- Métodos de Síntese de Materiais Cerâmicos para SOFC

A tecnologia de preparação de pós ultrafinos de óxidos precursores cerâmicos desenvolveu-se a partir dos anos 80 e ainda hoje é objeto de pesquisa em vários países, em função do crescimento das áreas de aplicação das cerâmicas de alto desempenho, tais como: em biomateriais, dispositivos eletroquímicos e componentes para células a combustível.

A obtenção de propriedades requeridas para uma determinada aplicação da cerâmica depende muito da qualidade do pó precursor, incluindo composição química e característica física. Existe uma estreita relação entre as características do pó precursor com as propriedades finais do produto sinterizado.

As características do pó em relação ao seu estado de agregação, formato, composição e homogeneidade química dependem, por sua vez, do processo de síntese. As características ideais requeridas para um pó precursor são: partículas finas (< 1µm), quantidade mínima ou ausência de aglomerados macroscópicos rígidos, homogeneidade, composição e pureza controlada, microestrutura controlada, morfologia esférica, boa escoabilidade, partículas densas, elevada área superficial específica e cristalinidade. Muitas pesquisas têm

sido desenvolvidas na otimização dos métodos de síntese, visando atender a estas especificações.

Percebe-se que cada método de síntese possui sua peculiaridade e deve-se avaliar qual a característica do material desejado para a escolha de qual método será empregado. No caso de nanoestruturas, para evitar o crescimento das partículas é muito importante que o método escolhido não utilize temperaturas elevadas.

A Tab. III.3 <sup>[54]</sup> mostra uma comparação entre os principais métodos e algumas características dos pós obtidos. Observa-se que, de acordo com o método escolhido, é possível prever as características e as limitações do produto final.

Tab. III.1.1<sup>54</sup>- Comparação entre os principais métodos de preparação de pós precursores de óxidos cerâmicos.

<i>Método</i> →	<i>Mistura de pós</i>	<i>Coprecipitação</i>	<i>Sol gel</i>	<i>Hidrotérmico</i>	<i>“Spray e freeze drying”</i>
Estado de desenvolvimento	Comercial	Comercial	Comercial, pesquisa e desenvolvimento	Demonstração	Demonstração
Tamanho de partículas (nm)	> 1000	>10	>10	>100	>10
Homogeneidade	Pobre	Boa	Muito boa	Muito boa	Muito boa
Pureza	Pobre	Muito boa	Excelente	Muito boa	Excelente
Temperatura de calcinação (°C)	>1000	500-1000	500-1000	80-374	>150
Aglomerção	Moderada	Alta	Moderada	Baixa	Baixa
Custo	Baixo a moderado	Moderado	Moderado a alto	Moderado	Moderado a alto

Na sequência segue um resumo de alguns dos métodos mais importantes de síntese de pós.

### **III.2.3.1 Método da mistura de sólidos** <sup>[55-56]</sup>

É o método de síntese mais utilizado para a obtenção deste tipo de material.

O processo consiste na mistura e moagem, manual ou em moinho, dos precursores, seguida de calcinação em temperatura relativamente alta, para promover a reação no estado sólido. Em seguida, os pós são conformados e sinterizados em condições apropriadas para se obter amostras densas.

A obtenção de amostras cerâmicas densas requer, no entanto, temperaturas de síntese elevadas e longos tratamentos térmicos para promover a reação de difusão no estado sólido. Isso se deve ao tamanho de partícula relativamente grande dos pós obtidos e à difusividade dos elementos constituintes.

Deste ponto de vista, as oxapatitas não são, por regra, sistemas muito favoráveis. Por exemplo, no caso da preparação de amostras de silicato de lantânio a partir dos óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , podem ser necessários vários ciclos de sinterização em alta temperatura e tempo prolongado, sendo difícil evitar a formação de fases secundárias ( $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ). Outras desvantagens consistem na contaminação do produto pelos meios de moagem e alto consumo de energia.

Por estas razões, a síntese do estado sólido vem sendo substituída por outros métodos que possibilitam a síntese em temperaturas menores.

### III.2.3.2- Método dos precursores poliméricos (Pechini)<sup>[57]</sup>

Outra estratégia comum para a síntese de nanopartículas é o método de um complexo polimerizável, o qual é uma variação do método sol-gel. Sua simplicidade para se obter amostras com boa homogeneidade explica a crescente utilização deste método para a síntese de alguns supercondutores, como por exemplo o eletrodo de célula a combustível.

Nesse método, são introduzidas quantidades apropriadas de sais metálicos em etilenoglicol (EG) e depois dissolvidas em ácido cítrico (AC), que é adicionado em grande quantidade de modo a obter o complexo citrato-metal.

A principal característica deste método é a adição de um  $\alpha$ -ácido hidroxicarboxílico (como o ácido cítrico ou o ácido etilenodiaminotetracético EDTA) e álcool o qual, quando aquecido até 100-130°C, ocorre a poliesterificação devido à reação entre o AC e o EG, e que conduz a uma resina viscosa. Depois o plástico, com aparência de gel, é obtido. Em seguida, a mistura é aquecida ainda mais até, eventualmente, todo o EG ser removido do sistema.

Depois do tratamento térmico do pó fino de óxido obtido, a mistura contém óxidos de metal homogeneamente distribuídos com uma estequiometria adequada.

Esta estratégia permite a preparação de óxidos de metais em temperaturas significativamente mais baixas em relação às necessárias para a reação em estado sólido convencional.

### III.2.3.3- Método da Precipitação<sup>[58-59]</sup>

O método de precipitação permite que sais inorgânicos misturados em ambientes aquosos seguidos de precipitação através de reação de hidrólise alcalina se incorporem aos precipitados durante sua formação. Na maioria das

vezes, a precipitação é feita a temperatura ambiente, mas em alguns casos, pode ser necessário manter uma temperatura mais alta.

Essa técnica proporciona a formação de hidróxidos, sendo que o pH da solução metálica é aumentado, controladamente, pela adição de uma substância de natureza básica, sendo ainda necessária uma etapa de secagem e calcinação para a formação dos óxidos desejados.

#### **III.2.3.4- Método da secagem por Atomização e Congelamento (Spray e Freeze-drying)<sup>[60]</sup>**

Durante o procedimento utilizando a técnica spray-drying, a totalidade da amostra é aquecida uniformemente em um ambiente controlado até que ocorra a reação simultânea em todo o volume. A solução é pulverizada (*sprayed*), ou seja, ocorre a vaporização rápida do solvente que contém os cátions até a síntese dos produtos condensados desejáveis.

No método freeze-drying, a solução contendo os cátions é atomizada em nitrogênio líquido, com a finalidade de minimizar qualquer segregação. Em seguida, o solvente é sublimado em câmaras a baixa pressão, obtendo-se o produto final. A pureza e a homogeneidade do pó obtido são excelentes. Contudo, necessita-se de equipamento especializado e relativamente complexo, gerando alto custo.

#### **III.2.3.5- Método hidrotérmico<sup>[61,62]</sup>**

O método hidrotérmico vem sendo utilizado para a síntese de óxidos, especialmente na obtenção de materiais nanoestruturados. Esse sistema trabalha em pressões elevadas através de um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), o que permite que o solvente se mantenha

em estado líquido em temperaturas maiores a que do seu ponto de ebulição. Dessa forma, há um aumento considerável da solubilidade do precursor, principalmente, quando ainda amorfo.

Outra característica das sínteses hidrotérmicas é que a cristalização ocorre normalmente em temperaturas mais baixas do que as típicas de cristalização por calcinação, o que propicia o melhor controle do processo de formação das partículas. Pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (temperatura e tempo de tratamento, pH, concentração do precursor, entre outros) podem causar substanciais mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas.

#### **III.2.3.6- Método dos Sais Fundidos<sup>[63]</sup>**

Neste método são misturados sal de lantânio e a matéria prima de Si, a fim de se obter sílica coloidal. Em seguida, esse gel que contém o sal de lantânio, o qual está distribuído sobre a sílica coloidal, é termicamente tratado para permitir a sua fusão. Os referidos reagentes, no presente método, propiciam uma alta reatividade e mobilidade, evitando, assim, a formação de fases secundárias devido a uma melhor homogeneidade dos precursores dos óxidos, reduzindo, significativamente, a temperatura de síntese comparada ao método de mistura no estado sólido, por exemplo. Além disso, os pós desses produtos têm uma melhor uniformidade e menos aglomerados.

#### **III.2.3.7- Método Sol Gel**

Técnicas de sol-gel estão sendo utilizadas para a preparação de óxidos de metal e têm sido apresentaas em vários estudos<sup>[63-68]</sup>.

O processo é normalmente utilizado para preparar óxidos de metais através da hidrólise dos precursores reativos do metal, geralmente, alcóxidos numa solução alcoólica, resultando no hidróxido correspondente em uma suspensão coloidal: o sol. Em seguida, ocorre a condensação das moléculas de hidróxido, resultando na gelificação pela formação de água, ocasionando – também – a formação de uma rede de hidróxido do metal. Após a desestabilização dessa suspensão, ocorre a agregação de uma rede rígida: um gel. O gel é a fase intermediária entre a forma de um sólido e um líquido. A remoção dos solventes, a secagem adequada do gel e seu tratamento térmico é um passo importante, o qual resulta em um pó ultrafino do hidróxido do metal.

O processamento sol-gel é uma sequência de operações, a partir de soluções líquidas de precursores moleculares, incluindo: reações químicas e físicas e os processos, consistidos por: separação de fases, dissolução, evaporação e transição de fase, o qual conduz à formação de sólidos porosos (óxidos de metal ou de materiais de óxido livres). A sequência de processamento de sol-gel inclui algumas etapas, como: a) conversão (ativação) de precursores moleculares dissolvidos ao estado reativo, b) poli condensação de precursores moleculares ativados em nanopartículas com formação de uma solução coloidal - sol, c) gelificação, d) lavagem; f) secagem; e g) estabilização<sup>[69]</sup>.

Na primeira etapa, a ativação de precursores sol-gel é necessária quando eles são quimicamente inertes, ou seja, não podem participar diretamente nas reações de condensação. Na maioria das vezes a ativação envolve a hidrólise de grupo alcóxido em soluções alcoólicas, em decorrência de sua fácil solubilização, para a formação do gel. A hidrólise ocorre através da substituição nucleofílica dos grupo alcóxido (OR), pelo grupo hidroxilo (OH).

A hidrólise nucleofílica de alcóxidos de metais  $M(OR)_n$  envolve reações com água. A Fig. III.4 e Fig. III.5 mostram a reação de hidrólise a partir das fontes de sílica: TEOS e  $Na_2SiO_3$ , respectivamente, como segue:

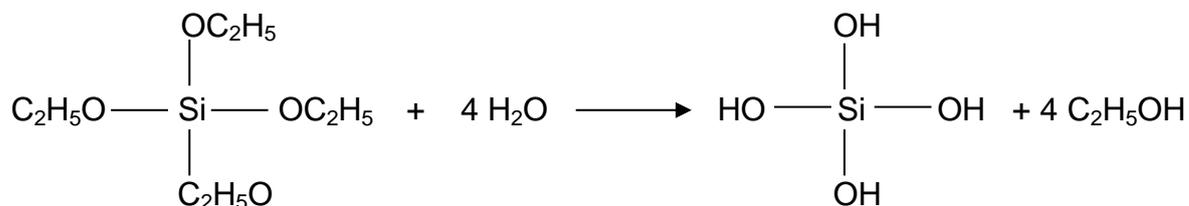


Fig. III.4 – Esquema da reação de hidrólise a partir do TEOS.

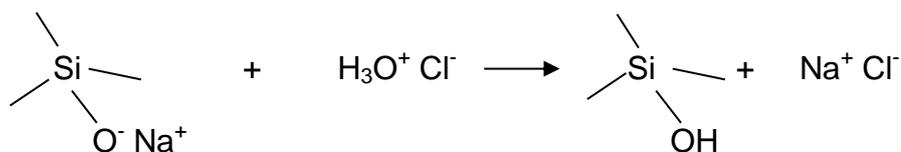


Figura III.5 – Esquema da reação de hidrólise a partir do  $Na_2SiO_3$ .

As espécies ativadas dos precursores sol-gel continuam reagindo entre si, a fim de formar as soluções coloidais de espécies oligoméricas. Sob condições básicas, tanto o  $Si(OR)_4$  como o  $Si(OR)_3OH$  são convertidos, negativamente, evoluindo para ROH ou  $H_2O$ , respectivamente. Estas espécies atuam como nucleófilos na subsequente adição nucleofílica.

A taxa de condensação é fortemente dependente da relação dos precursores mistos OR/M, bem como da temperatura, da presença de um catalisador e na estrutura do derivado de R.

As reações com precursores ativados, pelo mecanismo da policondensação, formando ligações Si-O-Si<sup>[67]</sup>, podem ser representadas pelas Fig. III.6 e Fig. III.7.

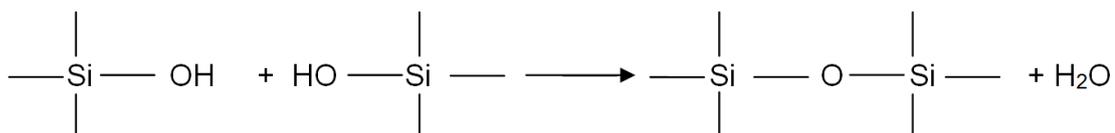


Figura III.6 – Esquema da reação de condensação a partir do TEOS formando a ligação Si-O-Si.

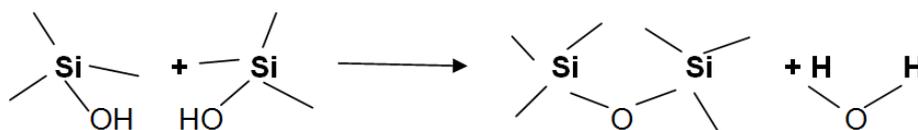


Figura III.7 – Esquema da reação de hidrólise a partir do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> formando a ligação Si-O-Si.

As reações abaixo descritas mostram as reações de hidrólise e condensação envolvendo a fonte de sílica.



Após a policondensação, o material apresenta uma transição denominada de gelificação, na qual há a conversão de uma solução líquida para um estado onde ele pode suportar uma tensão elástica.

Esse processo se inicia pelas reações químicas entre as moléculas precursoras, culminando com a mudança química da solução ou a evaporação do solvente. Porém, independentemente do processo pelo qual ele é atingido, a gelificação de uma solução de precursor começa com a formação de agregados (monômeros, oligômeros, polímeros, ou partículas).

Os alcóxidos sol-gel de transição não são reversíveis. Muitas das características da estrutura são definidas nesta etapa, mas ainda podem ser alteradas, por exemplo, no processo de deposição de filme ou de fibras, na secagem ou decomposição térmica.

A estrutura de gel é determinada pelo caráter iônico da ligação do M-O, bem como pela relação entre as taxas de ativação/condensação. Salienta-se, também, que a relação entre a hidrólise e as taxas de condensação de alcóxidos de silício mudam com o aumento do pH, tendo um intenso impacto sobre a disposição da rede de formação [69-70].

A volatilização dos produtos de decomposição dos grupos ligantes é responsável pela perda de massa. Estruturas químicas distintas têm o comportamento de decomposição diferente. Na falta de oxigênio ou na presença de estruturas moleculares de difícil decomposição, grupos orgânicos residuais formam componentes, os quais permanecem na estrutura até altas temperaturas. Com a decomposição, a sinterização se consolida em decorrência do colapso de sua estrutura. O gel, ainda amorfo, possui uma difusão por fluxo viscoso muito mais eficaz à difusão de pós minerais, o que contribui para uma sinterização em temperatura relativamente baixa.

## IV- MATERIAIS E MÉTODOS

### IV.1 - Materiais de Partida

Os materiais de partida de sílica e lantânio utilizados no trabalho estão relacionados na Tabela IV.1. Os demais reagentes, tais como: HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH e NH<sub>4</sub>OH utilizados para a síntese do silicato de lantânio foram todos de grau P. A., assim como o etanol utilizado para dissolução de TEOS (tetraetilortossilicato).

Tabela IV.1- Materiais de partida de sílica e lantânio

Reagentes de partida	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
TEOS	Si (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Aldrich	99,99
Silicato de Sódio	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Vetec	99,99
Óxido de Lantânio	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vetec	99,99

### IV. 2 - Preparação das soluções

#### IV. 2.1 - Solução de TEOS

A solução de TEOS utilizada nas sínteses foi preparada dissolvendo-se a quantidade estequiométrica em etanol, na proporção volumétrica 1:1.

#### IV. 2.2 - Solução de silicato de sódio

Quantidade estequiométrica de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> foi dissolvida em água destilada, com agitação, resultando em uma solução límpida.

### **IV. 2.3 - Solução de silicato de sódio proveniente do processo da fusão alcalina da zirconita**

Essa solução, com concentração em  $\text{SiO}_2$  de  $43,88 \text{ g.L}^{-1}$ , foi obtida conforme o fluxograma do processo de obtenção de hidróxido de zircônio, adotado na Usina Piloto de Zircônio do IPEN, mostrado na Fig.IV.1.

### **IV.2.4 - Solução de lantânio**

#### **IV.2.4.1 - Solução de nitrato de lantânio**

Óxido de lantânio previamente tratado a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1h foi dissolvido em solução de ácido nítrico 6M, sob agitação.

#### **IV.2.4.2- Solução de cloreto de lantânio**

Óxido de lantânio previamente tratado a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1h foi dissolvido em solução de ácido clorídrico 6M, sob agitação.

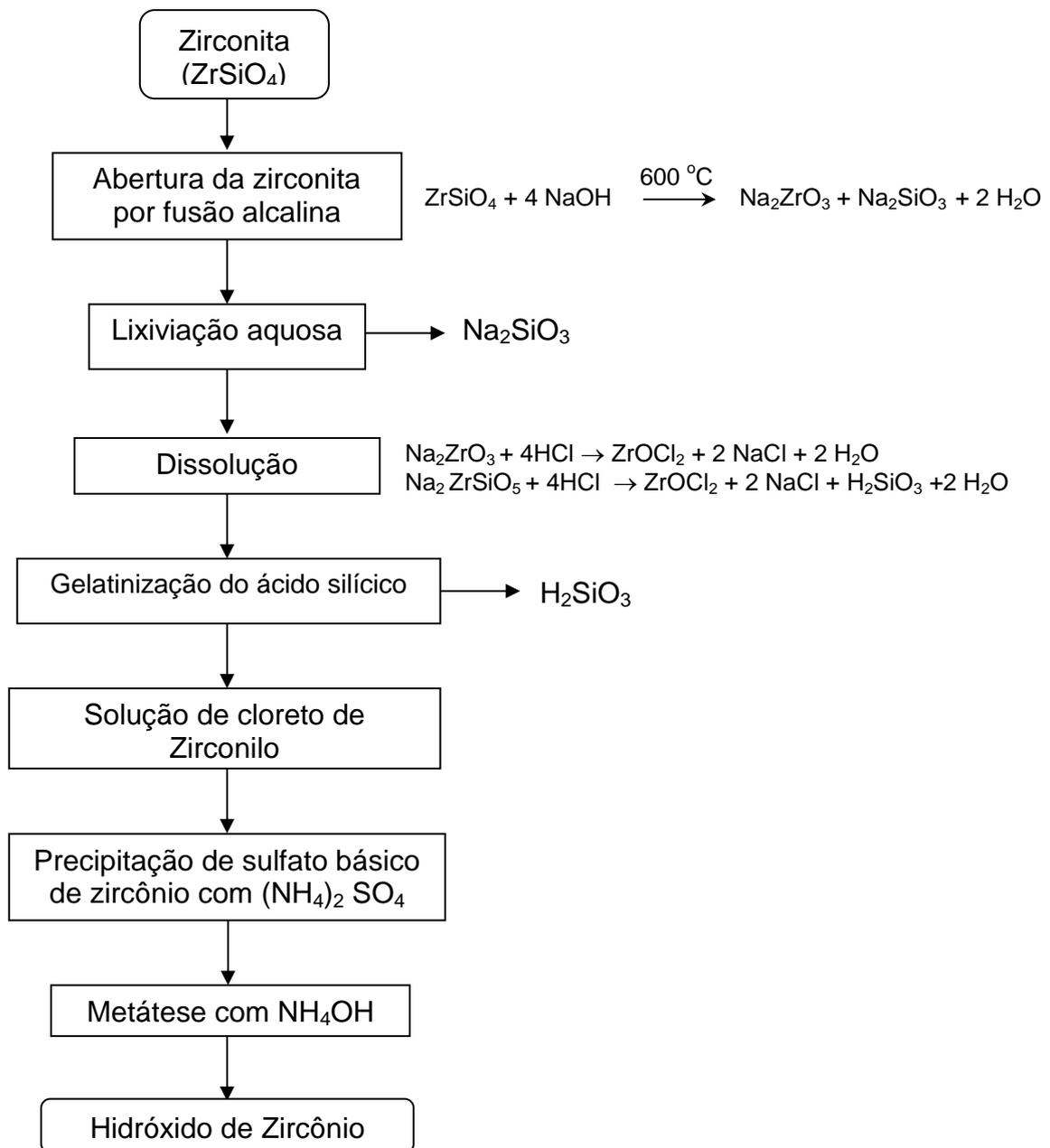


Figura IV.1- Fluxograma do processo de obtenção de hidróxido de zircônio, adotado na Usina Piloto de Zircônio do IPEN.

### IV.3- Procedimento Experimental

#### IV. 3.1- Método sol gel combinado com precipitação partindo de TEOS

Soluções de TEOS e nitrato de lantânio foram preparados por dissolução de TEOS e  $\text{La}_2\text{O}_3$  em etanol e ácido nítrico, respectivamente. Quantidades estequiométricas de cada solução foram misturadas com agitação, para obtenção do precursor de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . A solução límpida resultante desta mistura foi deixada em repouso para a gelatinização da sílica. Em seguida, adicionou-se ao gel sob agitação uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrada, e a massa resultante foi seca em chapa elétrica a  $150^\circ\text{C}$  até a secagem. O material obtido da secagem foi calcinado a  $900^\circ$  por 1 h para cristalização da fase apatita. Por fim, o pó resultante passou por um processo de compactação e sinterização com temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  por 4h.

A Fig. IV.2 mostra o fluxograma do procedimento descrito acima.

#### IV.3.2 - Método sol gel combinado com precipitação partindo de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

Soluções de silicato de sódio de 0,5M e cloreto de lantânio foram preparados por dissolução de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  em ácido clorídrico, e água destilada, respectivamente. Quantidades estequiométricas, para obtenção do precursor de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , de cada solução foram misturadas com agitação. A solução resultante desta mistura, que deve estar límpida, foi deixada em repouso para a gelatinização da sílica. Em seguida, adicionou-se uma solução de  $\text{NaOH}$  0,5M ao gel. A massa obtida foi seca em chapa elétrica a  $150^\circ\text{C}$  e posteriormente calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 1 h. O material obtido da calcinação foi lavado com água destilada até o teste negativo para cloreto com solução de nitrato de prata e separado por filtração, seco em estufa a  $70^\circ\text{C}$  e tratado novamente a  $900^\circ$  por 4 h para cristalização da fase apatita. Por fim, o pó resultante passou por um processo de compactação e sinterização na temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  por 4h.

A Fig. IV.3 mostra o fluxograma do procedimento descrito acima.

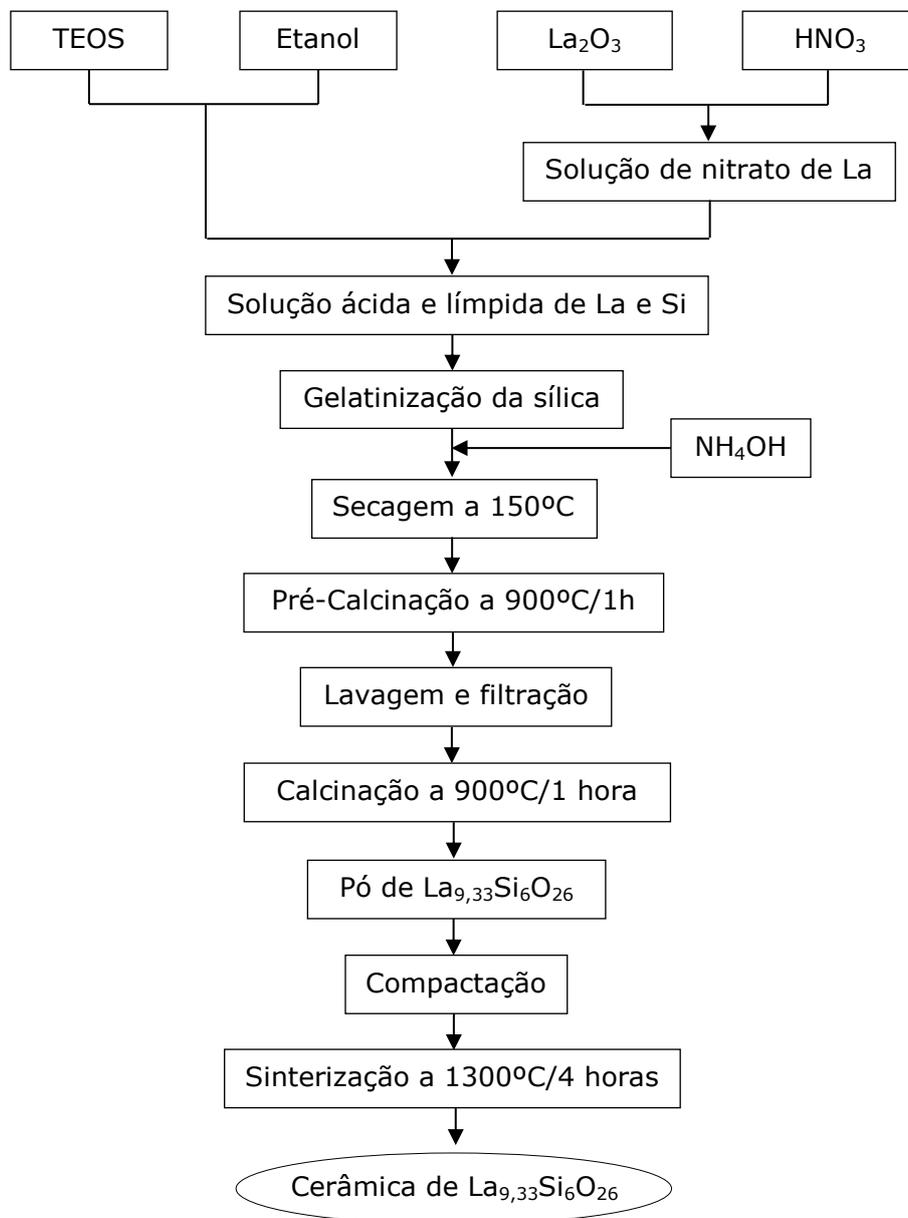


Figura IV. 2 - Fluxograma do processo de síntese de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  a partir de TEOS e  $\text{La}_2\text{O}_3$  em meio nítrico e precipitação com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

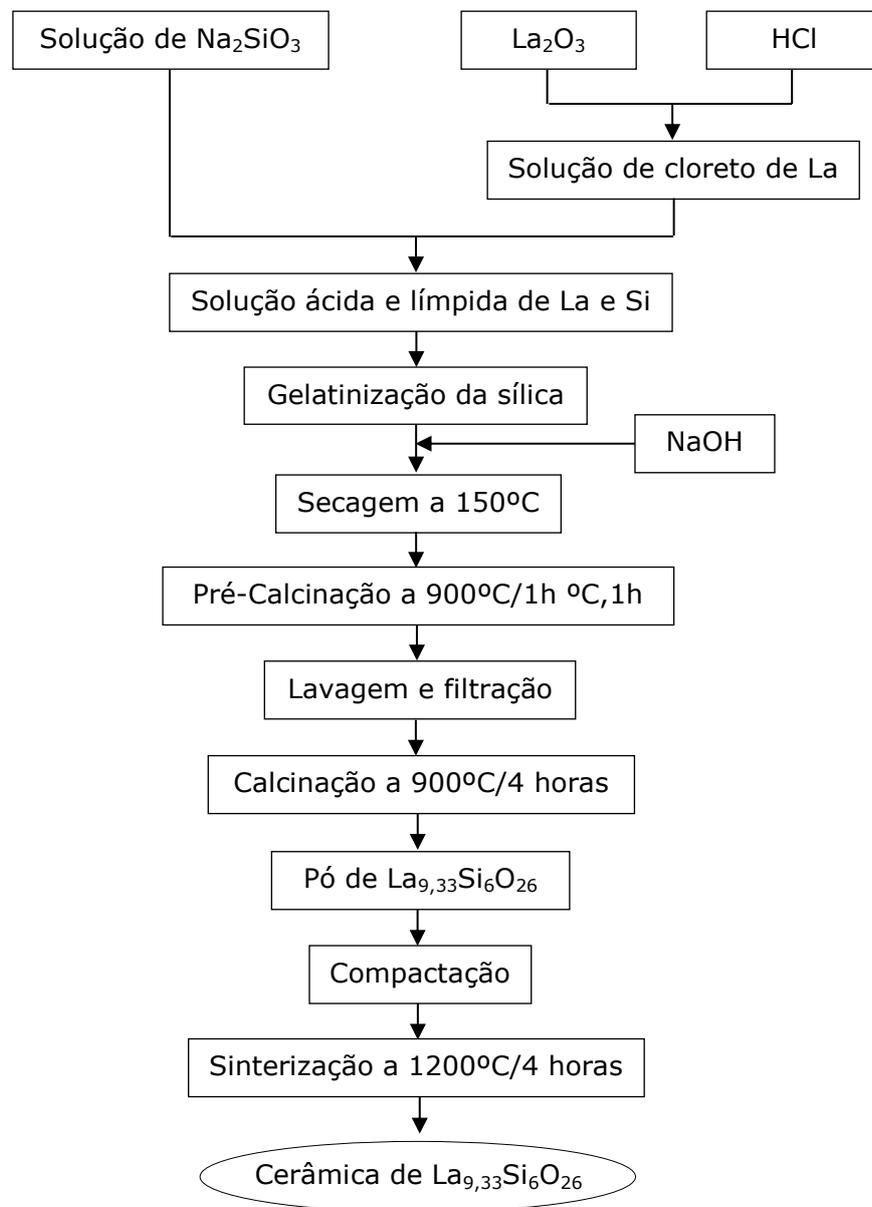


Figura IV.3 – Fluxograma do processo de síntese de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  a partir de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  em meio clorídrico e precipitação com  $\text{NaOH}$ .

### IV.3.3- Método sol gel partindo de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

Soluções de silicato de sódio de 0,5M e cloreto de lantânio foram preparados por dissolução de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  em ácido clorídrico, e água destilada, respectivamente. Quantidades estequiométricas, para obtenção do precursor de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , de cada solução foram misturadas com agitação. A solução resultante desta mistura, que deve estar límpida, foi deixada em repouso para a gelatinização da sílica. A massa obtida foi seca em chapa elétrica a  $150^\circ\text{C}$  e posteriormente calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 1 h. O material obtido da calcinação foi lavado com água destilada até o teste negativo para cloreto com solução de nitrato de prata e separado por filtração, seco em estufa a  $70^\circ\text{C}$  e tratado novamente a  $900^\circ$  por 4 h para cristalização da fase apatita. Por fim, o pó resultante passou por um processo de compactação e sinterização com temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  por 4h.

A Fig. IV.4 mostra o fluxograma do procedimento descrito acima.

### IV.3.4- Método sol gel partindo de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ proveniente do processo de fusão alcalina da zirconita

Solução de silicato de sódio ( $43,88 \text{ g.L}^{-1}$  em  $\text{SiO}_2$ ) proveniente da fusão alcalina da zirconita e solução de nitrato de lantânio, obtido por dissolução de  $\text{La}_2\text{O}_3$  em ácido nítrico, foram utilizadas como materiais de partida. Quantidades estequiométricas destas soluções, para obtenção do precursor de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , foram misturadas com agitação. A solução resultante desta mistura, que deve estar límpida, foi deixada em repouso para a gelatinização da sílica. A massa obtida foi seca em chapa elétrica a  $150^\circ\text{C}$  e posteriormente calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 1h. O material obtido da calcinação foi lavado com água destilada e separado por filtração, seco em estufa a  $70^\circ\text{C}$  e tratado novamente a  $900^\circ$  por 4 h para cristalização da fase apatita. O fluxograma do procedimento descrito acima é análogo ao processo mostrado na Fig. IV.4.

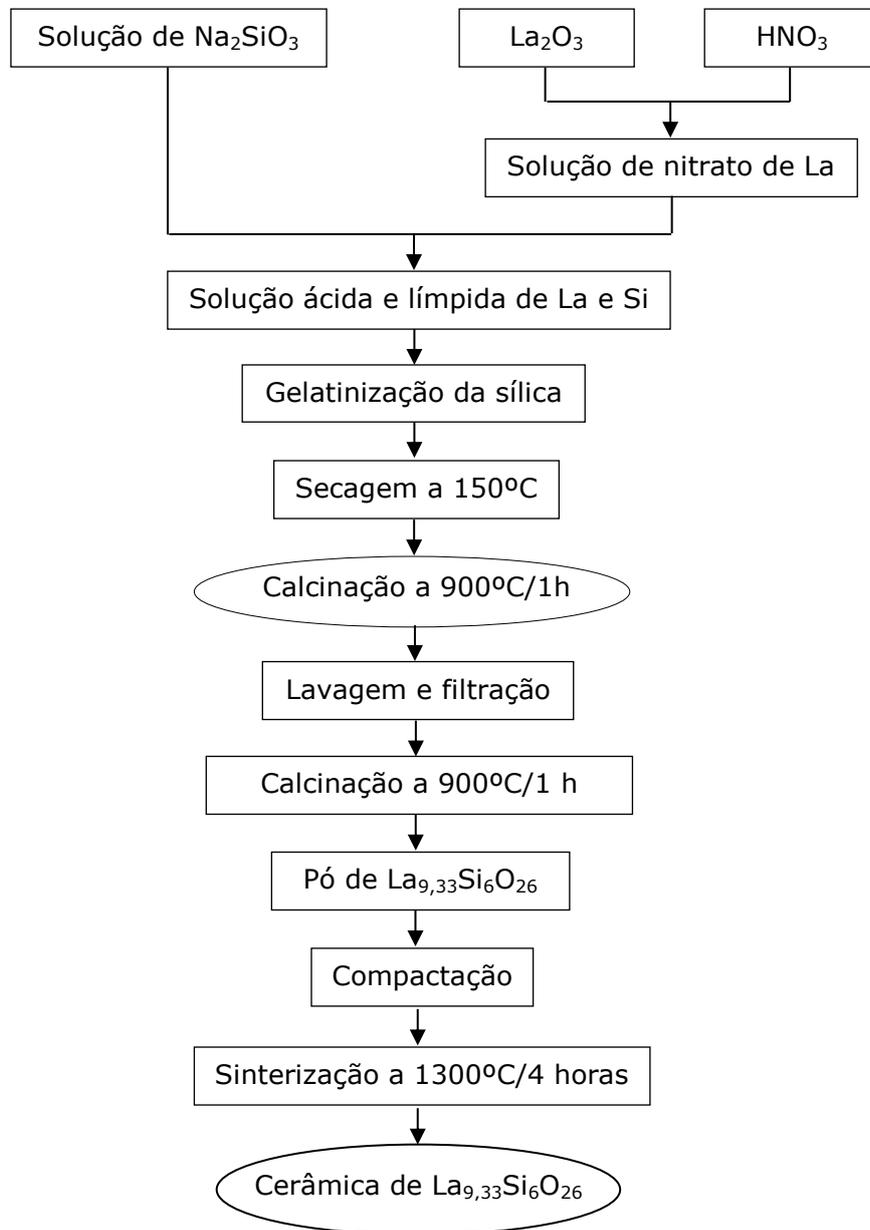


Figura IV.4 - Fluxograma do processo de síntese de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  a partir de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  em meio nítrico.

#### IV. 4- Análise térmica

Uma amostra do precursor gel de  $\text{La}_{9.56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.33}$ , foi escolhida para efetuar uma análise térmica diferencial (ATD), no equipamento SETARAM TG-DTA/DSC para a determinação da temperatura de formação da fase apatita, para esta ser adotada na calcinação das amostras preparadas. A amostra escolhida foi a TA-03P.

#### IV.5- Conformação e Sinterização

Prepararam-se pastilhas dos pós sintetizados, por compactação uniaxial com pressão de 98 Mpa em matriz cilíndrica de diâmetro de 10 mm. Posteriormente, as pastilhas foram sinterizadas em um forno elétrico programável do tipo caixa (*Lindberg-BLUE*), nas seguintes condições:

- Taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por min até  $1000^\circ\text{C}$ , com patamar de 1h nesta temperatura;
- Taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}$  por min, de  $1000^\circ\text{C}$  até as temperaturas de sinterização e patamar especificados para cada procedimento.

#### IV. 6- Relação das amostras preparadas

A Tab. 1 e Tab. 2 mostram as amostras identificadas conforme a matéria prima utilizada e o método sol-gel empregado na síntese, bem como suas temperaturas de calcinação e sinterização, respectivamente.

Tabela IV.1- Amostras preparadas e o método sol gel utilizado

<b>Amostra</b>	<b>Matéria Prima de Sílica</b>	<b>Método de Preparação</b>
TA-03P	TEOS	Procedimento IV.2
SIN-01	Silicato de Sódio	Procedimento IV.3
SF-1	Silicato de Sódio	Procedimento IV.4
SZN-1	Silicato de Sódio	Procedimento IV.4

Tabela IV.2- Temperaturas de calcinação e sinterização das amostras preparadas

Amostra	Temperatura (°C) /tempo (h)	
	calcinação	sinterização
SIN-01	900/4	1200/4
TA-03P	900/1	1300 e 1400/4
SF-1	900/1	1200 e 1300/4
SZN-1	900/1	1200 e 1300/4

#### IV.7 - Técnicas de caracterização

O entendimento das características dos materiais cerâmicos é de fundamental importância para melhorar o processamento dos materiais, bem como a otimização de suas propriedades e desempenho.

Os conhecimentos dos fatores estruturais desempenham um papel essencial na determinação de vários atributos desses materiais. Por isso, várias técnicas de caracterização têm sido desenvolvidas.

##### IV.7.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos pós e superfície das amostras sinterizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, através do aparelho Table top TM – 3000, da marca HITACHI e Philips DX-30.

#### IV.7.2 - Difração de Raio-X

As fases cristalinas foram determinadas através da técnica de difração de raios X. Utilizando-se um difratômetro (*DMAX 2000, Rigaku*), com tubo de cobre ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ). A análise foi efetuada com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 10 segundos por passo.

#### IV.7.3 -Determinação da área superficial específica - Método BET

A área de superfície específica foi determinada pela técnica de adsorção do gás nitrogênio na temperatura de  $\text{N}_2$  líquido, de acordo com o método BET (Bruauer, Emmet e Teller), utilizando-se o analisador *Quantachrome-Nova 1200*.

#### IV.7.4 - Determinação de densidade hidrostática da amostra sinterizada

As densidades aparentes das cerâmicas sinterizadas foram determinadas pelo método do princípio de Arquimedes, utilizando-se a equação.

$$\rho = \frac{m_s \rho_{\text{água}}}{m_u - m_i}$$

sendo:

$\rho$  = densidade ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$\rho_{\text{água}}$  = densidade da água ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) na temperatura do ensaio e

$m_s$ ,  $m_u$  e  $m_i$  = massas da amostra seca, úmida e imersa, respectivamente ( $\text{g}$ ).

#### **IV.7.5 - Determinação da densidade dos pós precursores após o tratamento térmico nas condições de sinterização**

A densidade específica dos pós precursores, submetidos ao tratamento térmico nas condições de sinterização conforme Tabela IV.2, foi determinada por picnometria de hélio, utilizando-se o analisador modelo *Accupac 11330 da Micrometrics*. Os resultados obtidos foram utilizados na determinação da densidade relativa das amostras sinterizadas.

## V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### V.1- Determinação da temperatura de calcinação dos pós

No intuito de verificar a temperatura de transição da fase amorfa para a fase cristalina foi efetuada análise termogravimétrica e térmica diferencial (ATG e ATD) da amostra TA-03P, conforme mostrada na Fig. V.1. Verifica-se que há uma variação de massa de 24.43% no intervalo de temperatura entre 25-980°C, que pode ser atribuída ao processo de desidratação do gel e  $\text{La}(\text{OH})_3$  e também da decomposição de orgânico residual. Na curva de análise térmica diferencial, observa-se um pico exotérmico na temperatura de 915,6°C, que pode ser atribuído à cristalização da fase apatita de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Assim adotou-se a temperatura de 900°C para calcinação das demais amostras estudadas.

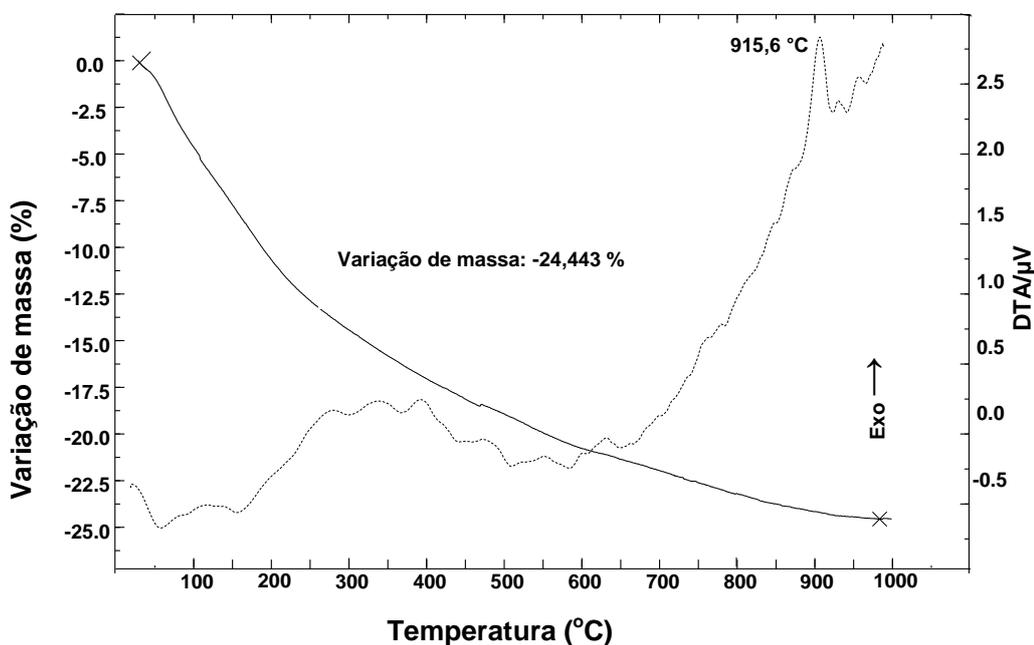


Figura V.1 – Curvas de ATG e ATD do gel precursor da amostra TA-03P

### V.1.1 - Método sol-gel modificado

A amostra TA03-P foi sintetizada conforme procedimento mostrado na Figura IV.2. A distribuição homogênea de La no gel é obtida após a reação de catálise ácida por adição da solução nítrica de La na solução alcoólica de TEOS. Após a formação de gel de sílica é adicionado  $\text{NH}_4\text{OH}$  para precipitação do hidróxido de lantânio, resultando no precursor de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .

A Fig. V.2 mostra a micrografia obtida por MEV da amostra TA03-P calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 1h. Verifica-se a presença de partículas finas de morfologia arredondada e aglomerados grandes, uniformes e de aparência fraca.

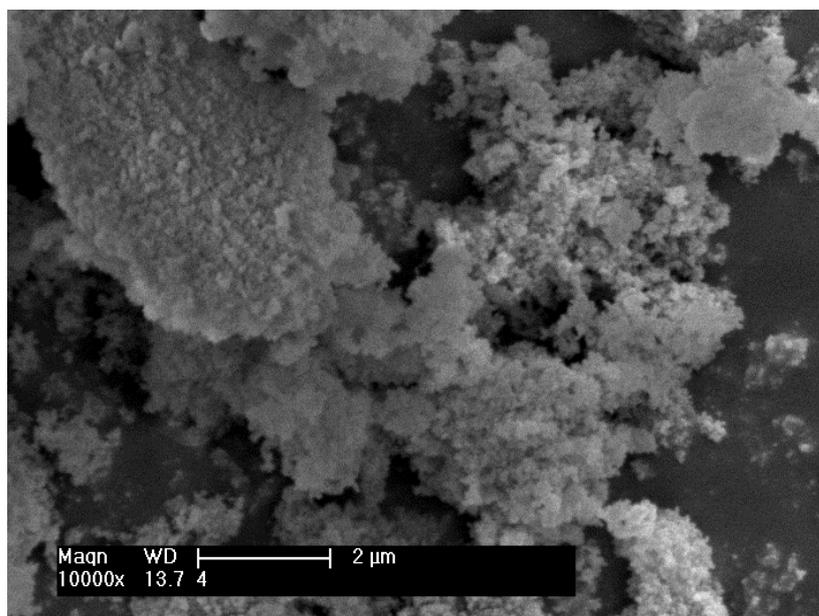


Figura V.2 – Micrografia obtida por MEV da amostra TA-03P calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 1h.

O procedimento, sol-gel modificado (Fig. IV.3), visa adquirir a melhor mistura homogênea possível dos precursores de Si e La, a fim de viabilizar a formação do precursor de silicato de lantânio. No método proposto, utilizou-se a solução de cloreto de La para a reação de catálise ácida de silicato de sódio para proporcionar a distribuição homogênea de La neste gel [71-72]. Em seguida o La foi precipitado pela adição de NaOH no gel, obtendo-se assim o precursor de  $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .

A Fig. V.3 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra SIN-01 sintetizada segundo o processo descrito e calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 4h. Pela Fig. V.2 pode ser observada a presença de partículas finas de tamanhos aparentemente uniformes submicrométricos e de morfologia arredondada. Estas partículas formam aglomerados de aspecto fraco.

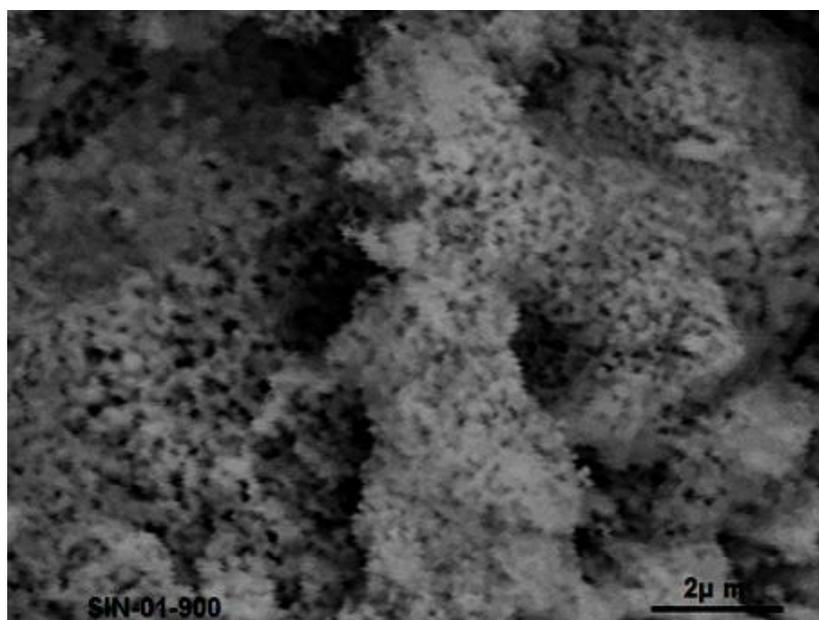


Figura V.3 – Micrografia obtida por MEV da amostra SIN-01 calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 4h.

### V.1.2 - Método sol-gel

No procedimento, conforme ilustra a Fig. IV.4, não há a etapa de precipitação pela adição de uma base. Neste método, o La se encontra na forma iônica e isto pode proporcionar uma alta reatividade, mobilidade e melhor homogeneidade dos precursores dos óxidos, ao invés de estar na forma de hidróxido. Estas condições podem evitar a formação de fases secundárias.

A Fig. V.4 mostra a micrografia obtida por MEV da amostra SF-1 obtida pelo procedimento mostrado na Fig. IV.4. Aglomerados de aparência rígida, com larga distribuição do tamanho das partículas são observados.

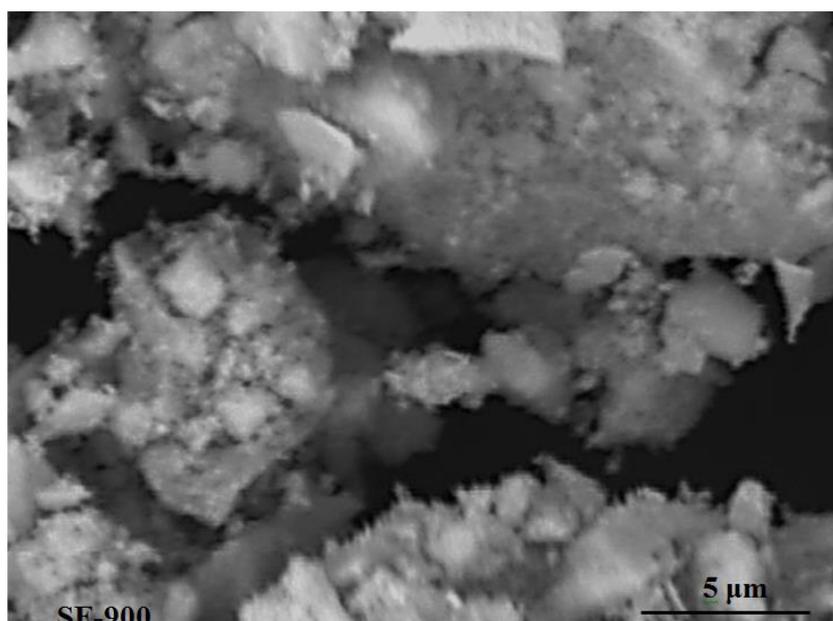


Figura V.4 – Micrografia obtida por MEV da amostra SF-1 calcinada a 900°C por 1h.

No procedimento da Fig. IV.4, análogo ao da Fig. IV.3, não há a etapa de precipitação, sendo que a fonte de Si é proveniente do processo de fusão alcalina da zirconita conforme mostrado na Fig. IV.1.

A micrografia da Fig. V.5 mostra a morfologia da amostra SZN-1, obtida conforme o procedimento da Fig. IV.4. O pó apresenta aglomerados de aparência rígida de morfologia irregular e de tamanho relativamente

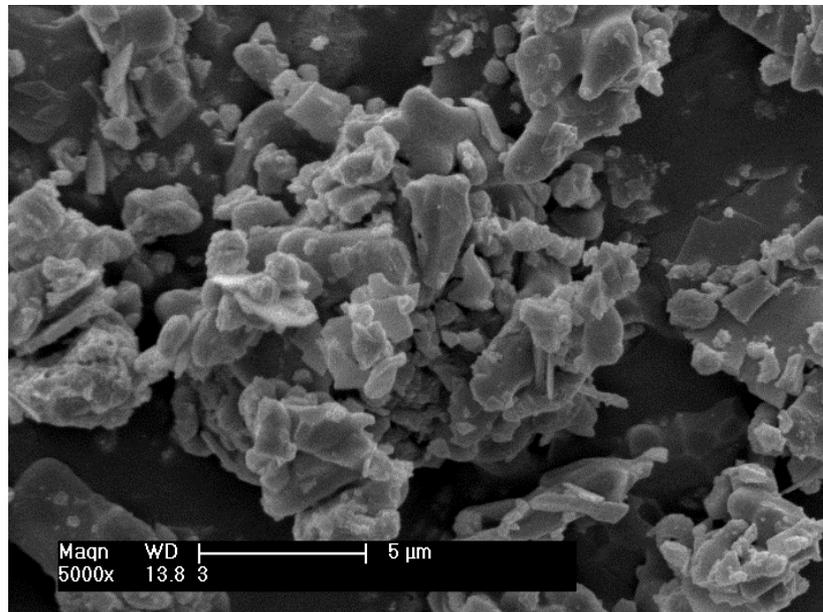


Figura V.5 – Micrografia obtida por MEV da amostra SZN-1 calcinada a 900°C por 1h.

## V.2 - Análise de área superficial específica dos pós calcinados pelo método BET

Os resultados, de área superficial específica das amostras sintetizadas pelos diferentes métodos, estão apresentados na Tab.V.1.

Tab. V.1- Área superficial específica, determinada pelo método BET, das amostras calcinadas a 900°C.

Amostra	Área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
SIN-01	32,70
TA-03P	31,50
SF-1	30,65
SZN	29,23

Os resultados apresentados estão na faixa de 29 a 33  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Estes valores são relativamente superiores aos encontrados na literatura. Em um estudo recente <sup>[22]</sup>, de obtenção, do mesmo composto pelo processo sol-gel, foram apresentados valores de área superficial específica no intervalo de 7 a 26  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Em outro trabalho<sup>[62]</sup> no qual  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  foi sintetizado, por método semelhante ao aplicado para as amostras SF-1 e SZN-1, a área de superfície específica obtida foi em média de 5  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

As amostras SIN-01 e TA-03P apresentaram resultados semelhantes e estão coerentes com as micrografias mostradas na Fig. V.1 e Fig. V.2, onde foram observados pós com partículas finas e desaglomeradas, justificando os altos valores apresentados. As amostras SF-1 e SZN-1 apresentaram áreas ligeiramente inferiores em relação às amostras SIN-01 e TA-03P. Isto pode ser explicado pela morfologia dos pós, conforme mostrado nas micrografias das amostras (Fig. V.4 e Fig. V.5) onde se verificou que as partículas estão fortemente aglomeradas. O resultado maior de área da amostra SF-1 em relação à de SZN-1 se deve ao fato de que a primeira é constituída de aglomerados com larga distribuição do tamanho de grão, incluindo partículas submicrométricas, enquanto que na segunda as partículas são maiores e possivelmente mais fortemente ligadas.

### **V.3 – Análise de difração de raios X (DRX) dos pós calcinados**

Os difratogramas das amostras calcinadas, conforme Tab. IV.2, são apresentados a seguir.

#### **V.3.1 - Método sol-gel modificado**

A Fig. V.6 apresenta o difratograma da amostra SIN-01, produzida pelo método sol-gel modificado (Fig. IV.3), calcinada a 900°C por 4 h.

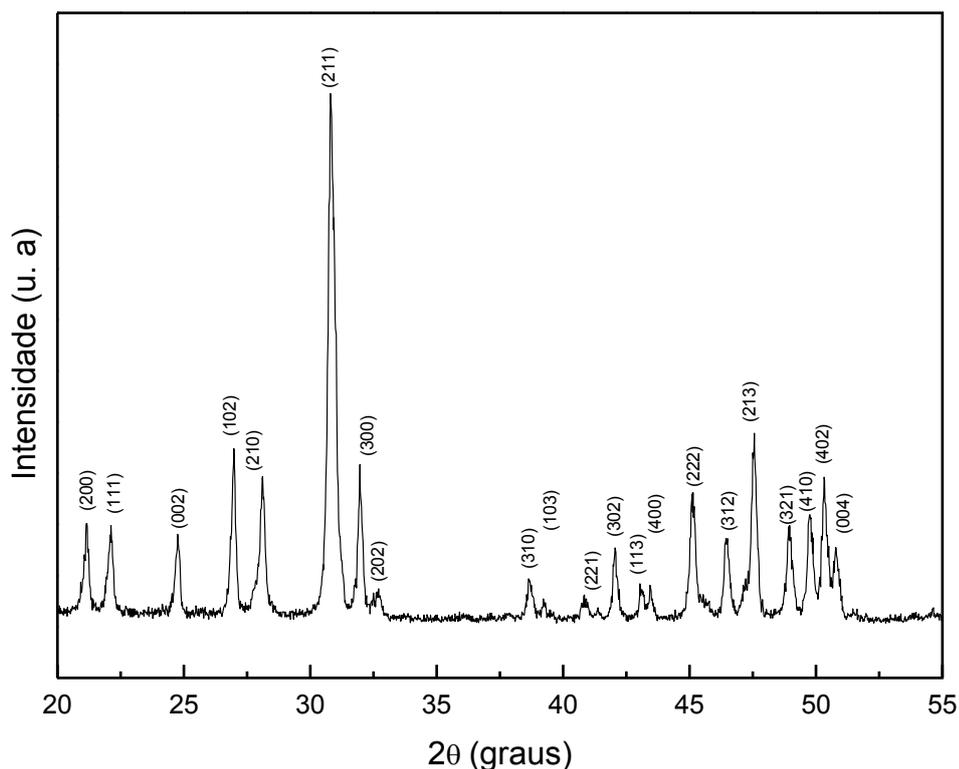


Figura V.6 - Difratoograma da amostra SIN-01 calcinada a 900°C por 4h.

O difratograma apresenta um material cristalino, sendo os picos do padrão de difração RX tão somente silicato de lantânio do tipo apatita (PDF 49-0443). Verifica-se que não há a presença de quaisquer outras fases cristalinas.

Na Fig. V.7 é apresentado o difratograma da amostra TA03-P, calcinada a 900°C por 1h, no qual se verifica que a apatita é a fase principal. Porém, nota-se a presença de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , como fase secundária, na faixa de  $2\theta$ , entre 27,5 e 30°. Essa fase cristalina não é desejável, tendo em vista que apenas a estrutura apatita é boa condutora iônica e a presença de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pode prejudicar de sobremaneira o material, como eletrólito em CaC. A formação dessa fase pode ter ocorrido devido a algum desproporcionamento estequiométrico ou tratamento térmico inadequado.

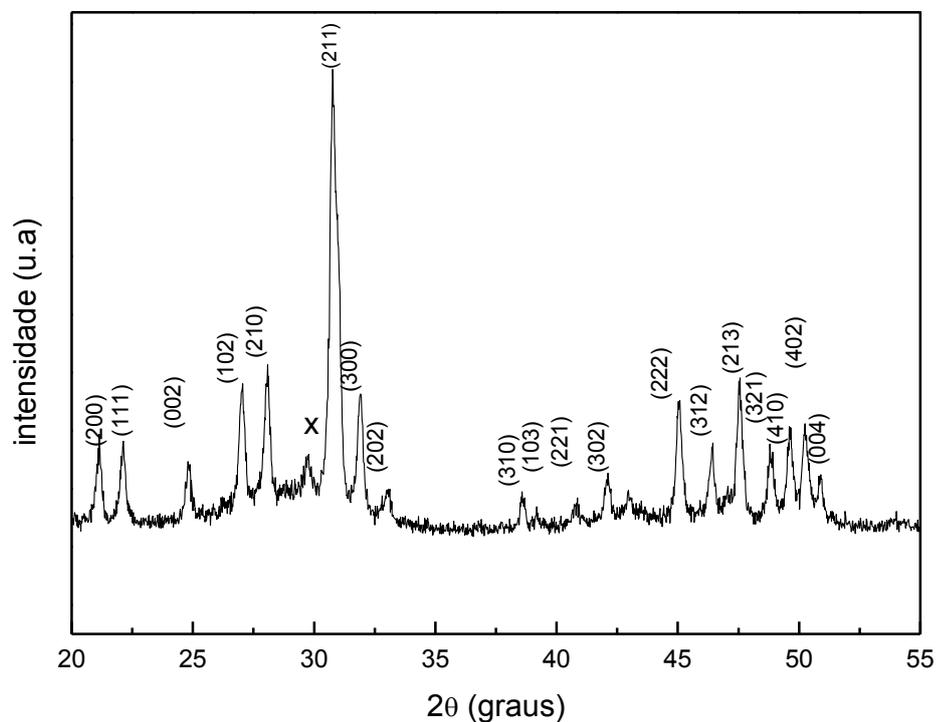


Figura V.7 - Difratoograma da amostra TA-03P calcinada a 900 °C por 1h.

### V.3.2 - Método sol-gel

A Fig. V.8 e Fig. V.9 mostram o padrão de difração de raio X das amostras SF-1 e SZN-1, respectivamente, calcinadas a 900°C por 1h. Verifica-se que os materiais são cristalinos. Os difratogramas apresentam os picos do padrão de difração RX do silicato de lantânio do tipo apatita (PDF 49-0443), sem a presença de quaisquer outras fases cristalinas.

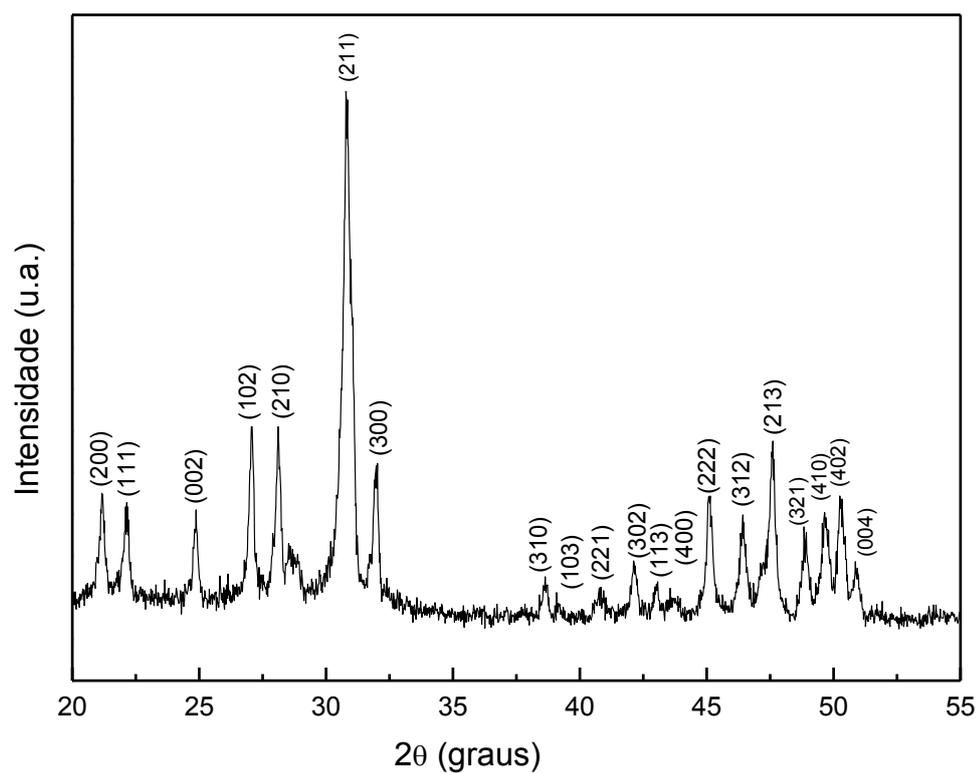


Figura V.8 - Difratoograma da amostra SF-1 calcinada a 900°C por 1h.

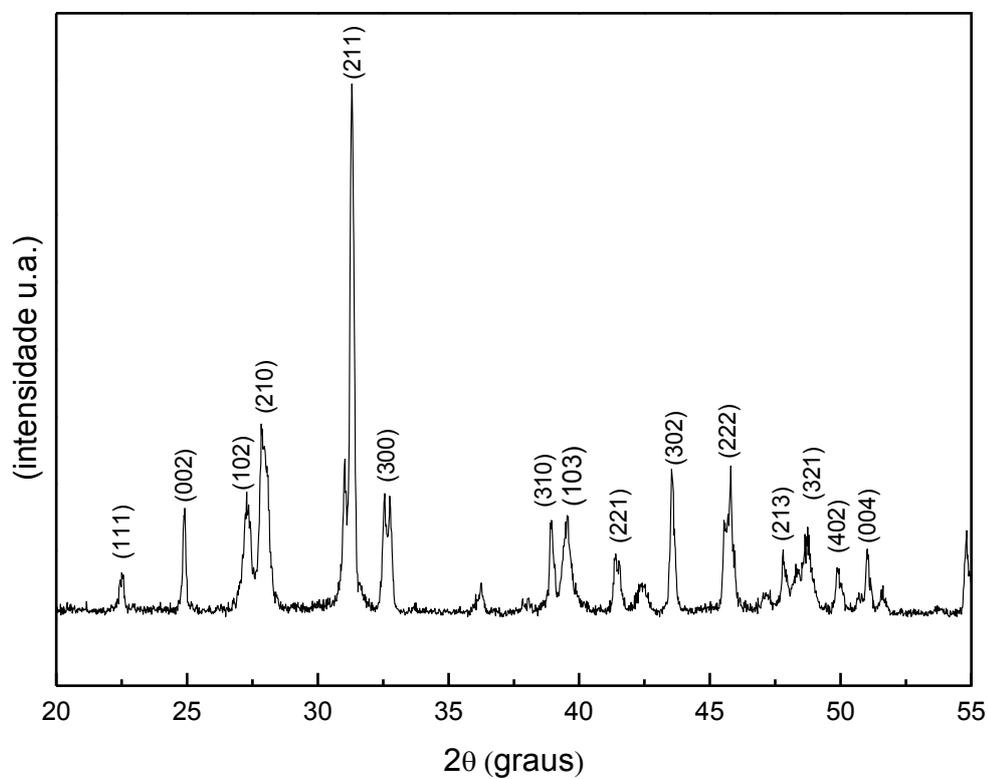


Figura V.9 - Difratoograma da amostra SZN-1 calcinada a 900°C por 1h.

## V.4 – Microestrutura das amostras sinterizadas

As micrografias obtidas por MEV das amostras compactadas e sinterizadas são apresentadas a seguir.

### V.4.1 - Método sol-gel modificado

A Fig. V.10 mostra a micrografia obtida por MEV da superfície da amostra SIN-01, sintetizada segundo o processo descrito na Fig. IV.3 e sinterizada a 1200°C por 4h. A microestrutura apresentada é típica de silicato de lantânio tipo apatita, aparentemente densa. Os tamanhos de grão estão na faixa de 1 a 5µm.

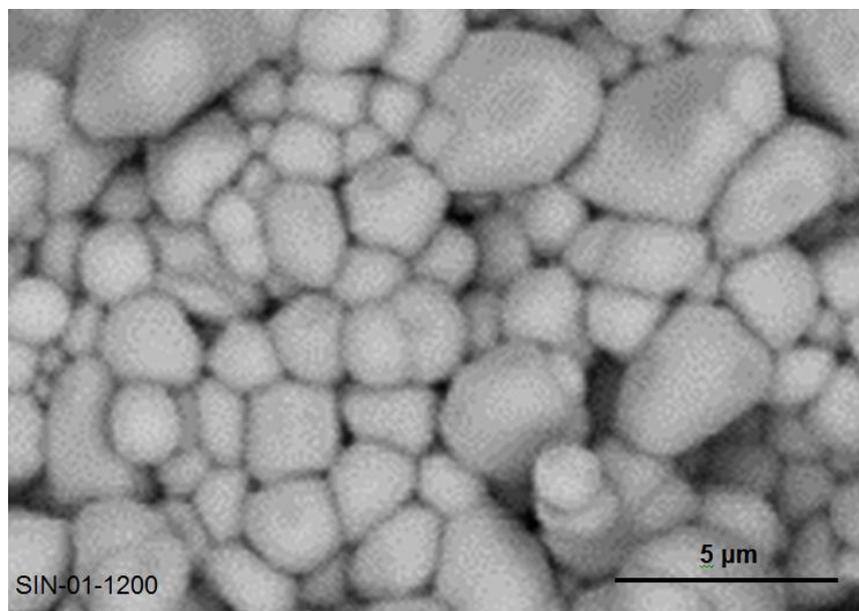


Figura V.10 - Micrografia obtida por MEV da amostra SIN-01 sinterizada a 1200°C por 4hs.

A amostra TA-03P, sintetizada conforme a Fig. IV.3, apresenta tamanhos de grãos menores em relação à amostra SIN-01, como pode ser observado pela micrografia obtida por MEV da superfície da amostra mostrado na Fig. V.11. Os grãos maiores, da ordem de  $2\mu\text{m}$ , apresentam morfologia alongada, provavelmente tendendo à morfologia dos grãos maiores da amostra SIN-01. Isto pode ser verificado aumentando-se a temperatura de sinterização para  $1400^\circ\text{C}$ , conforme mostra a micrografia da superfície da amostra na Fig. V.12. Nela, a microestrutura é típica de silicato de lantânio tipo apatita, devido ao crescimento do tamanho de grão, em relação à amostra sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$ . É importante notar também uma maior densificação desta amostra.

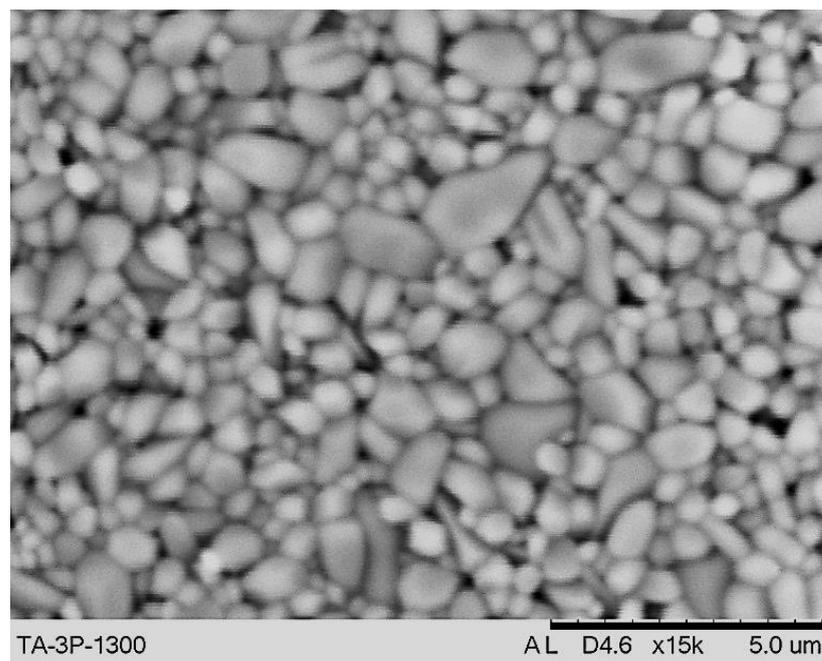


Figura V.11 - Micrografia obtida por MEV da amostra: TA03-P sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$  por 4h.

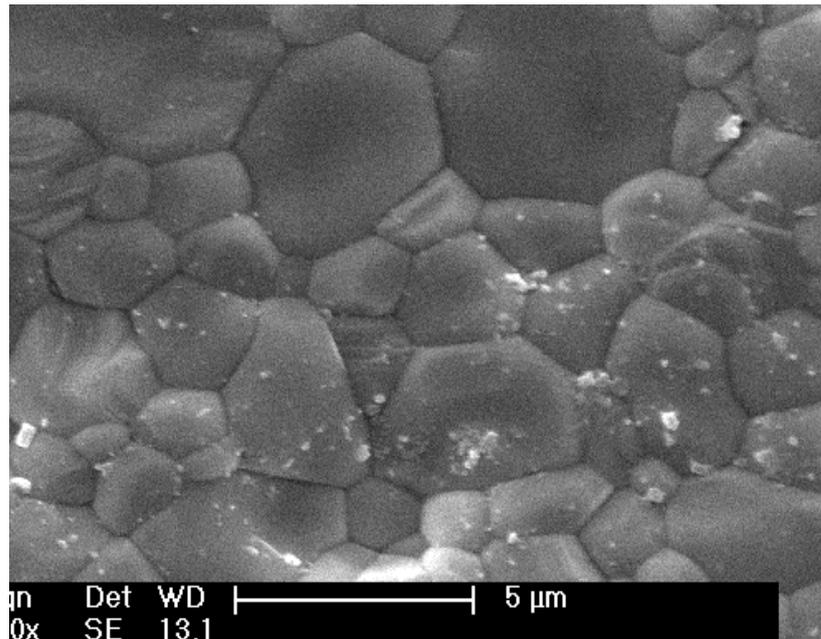


Figura V.12 - Micrografia obtida por MEV da amostra TA03-P sinterizada a 1400°C por 4h.

#### V.4.2 - Método sol-gel

A Fig. V.13 e Fig. V.14 apresentam as micrografias de superfície das amostras sinterizadas a 1200 e 1300°C por 4 h da amostra SF-1 sintetizada pelo método, conforme ilustrado na Fig. IV.4. Na Fig. V.13, uma microestrutura típica de silicato de lantânio tipo apatita, homogênea e com tamanho de grão pequenos, inferiores a 1µm é observada. A cerâmica se apresenta bastante porosa. Na Fig. V. 14 pode ser observado um crescimento no tamanho de grão, em decorrência do aumento da temperatura de sinterização. O tamanho de grão varia entre 0,5 e 2,5 µm e uma densificação considerável da cerâmica pode ser visualizada.

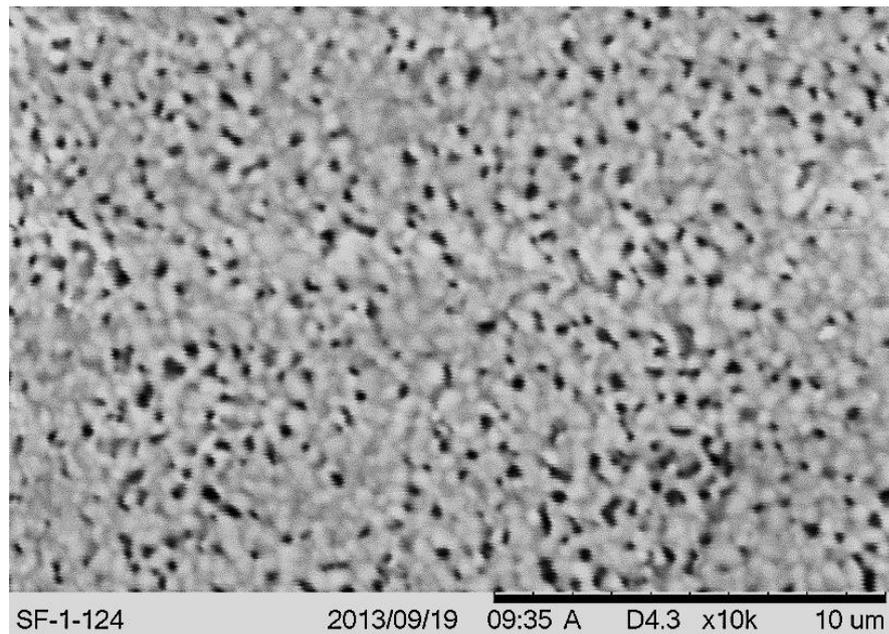


Figura V.13 - Micrografia obtida por MEV da amostra: SF-1 sinterizada a 1200°C por 4h.

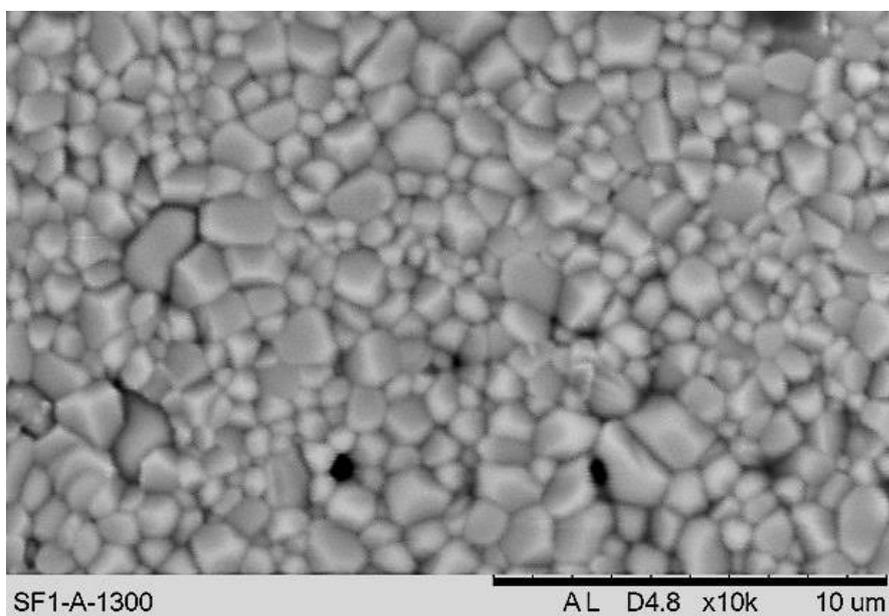


Figura V.14 - Micrografia obtida por MEV da amostra: SF-1 sinterizada a 1300°C por 4h.

A Fig. V.15 e Fig. V.16 apresentam as micrografias da superfície das amostras sinterizadas a 1200 e 1300 °C por 4 h da amostra SZN-1 sintetizada pelo método, conforme ilustrado na Fig. IV.4. A Fig. V.15 mostra uma microestrutura típica de silicato de lantânio tipo apatita, com estreita distribuição no tamanho de grão, sendo inferiores a 5µm. A cerâmica se apresenta aparentemente densa.

Na Fig. V.16 pode ser observado um crescimento no tamanho de grão e uma maior densificação em relação à micrografia mostrada na Fig. V-15. A morfologia dos grãos nas duas amostras, sinterizadas a 1200 e 1300 °C, se apresentam com características semelhantes.

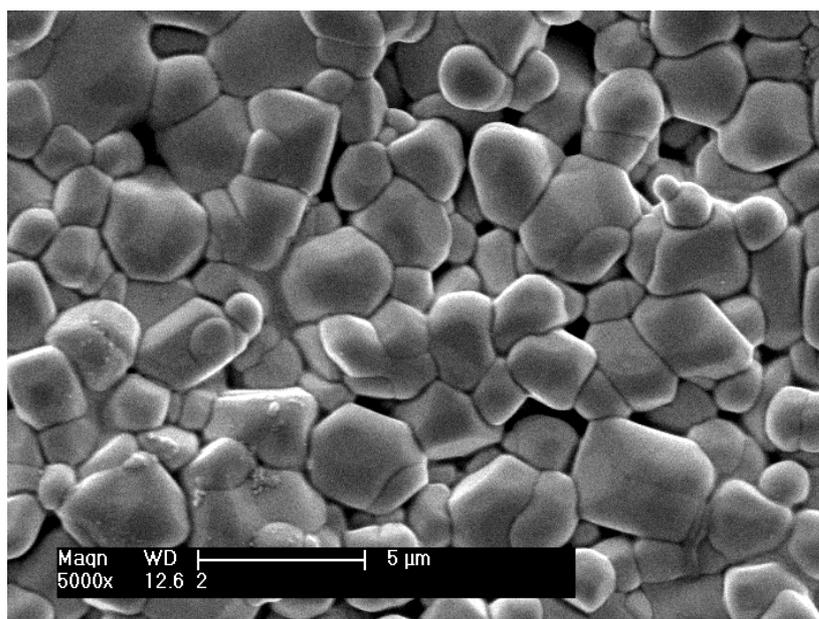


Figura V.15 - Micrografia obtida por MEV da amostra: SZN-1 sinterizada a 1200°C por 4h.

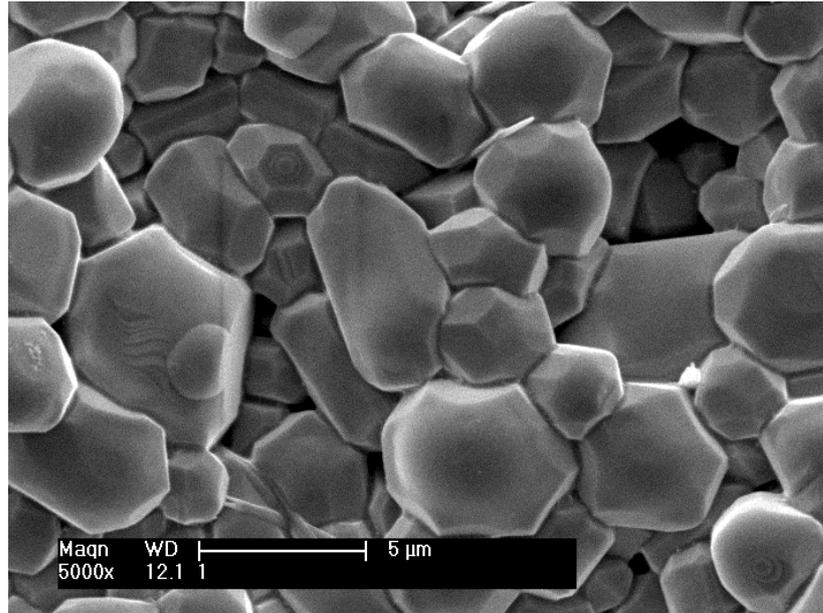


Figura V.16 - Micrografia obtida por MEV da amostra: SZN-1 sinterizada a 1300°C por 4h.

## V.5 – Análise de DRX das amostras sinterizadas

Os difratogramas das amostras sinterizadas, conforme Tab. IV.2, são apresentados a seguir.

### V.5.1 - Método sol-gel modificado

A Fig. V.17 apresenta o difratograma da amostra SIN-01 sinterizada a 1200°C por 4 h, produzida pelo método sol-gel modificado (Fig. IV.3). Assim como o difratograma da amostra na forma de pó (Fig. V.6), a amostra sinterizada apresenta somente a fase apatita do silicato de lantânio. Porém, os picos do material sinterizado estão mais estreitos e acentuados, caracterizando uma maior cristalinidade em relação ao pó.

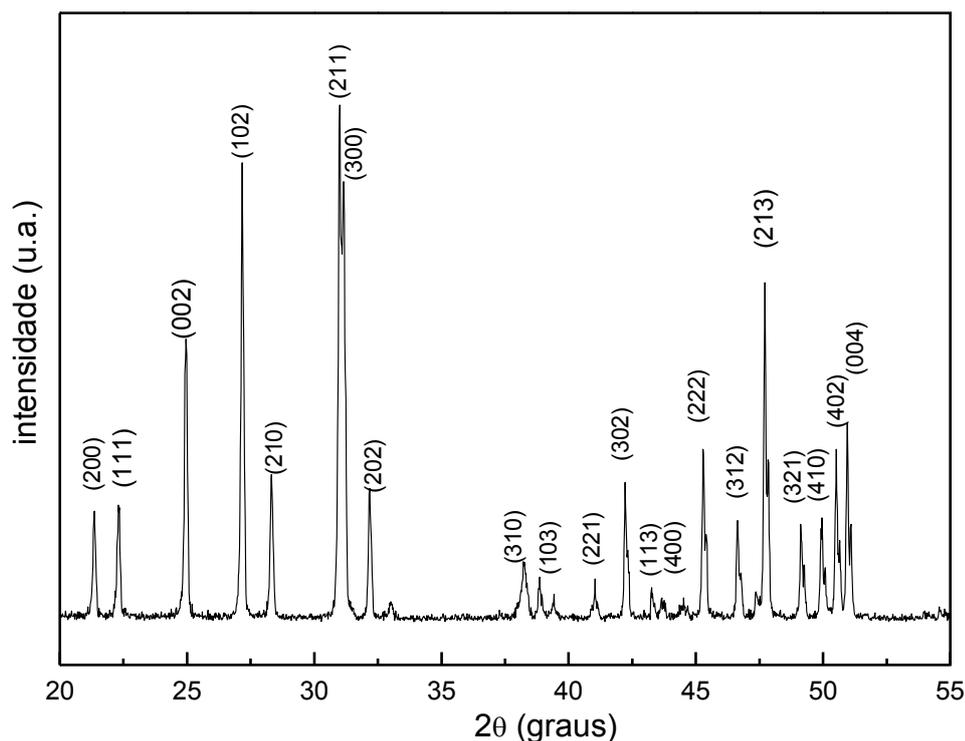


Figura V.17 - Difratograma da amostra SIN-01 sinterizada a 1200°C por 4h.

A Fig. V.18 apresenta o difratograma da amostra TA-03P, produzida pelo método sol-gel modificado (Fig. IV.2), sinterizada a 1300°C por 4 h. O difratograma apresenta predominantemente a fase apatita de silicato de lantânio. Nota-se, entretanto, que os picos se tornam mais definidos em relação ao material em pó (Figura V.7); denotando maior cristalinidade, possivelmente em decorrência do aumento de temperatura. As fases secundárias observadas no pó continuam após a sinterização, porém, a fase de  $\text{La}_2\text{O}_3$  observada na amostra calcinada (na forma de pó) desapareceu após a sinterização. Contudo, nota-se a presença de picos do padrão de difração de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  na amostra sinterizada, indicados com a letra (x). Esta fase cristalina é indesejável<sup>[18]</sup>, pois prejudica sobremaneira o material como eletrólito em CaC, tendo em vista que apenas a estrutura apatita é boa condutora iônica, A formação desta fase pode ser atribuída a algum desproporcionamento estequiométrico ou tratamento térmico inadequado, conforme também mencionado na observação do material calcinado.

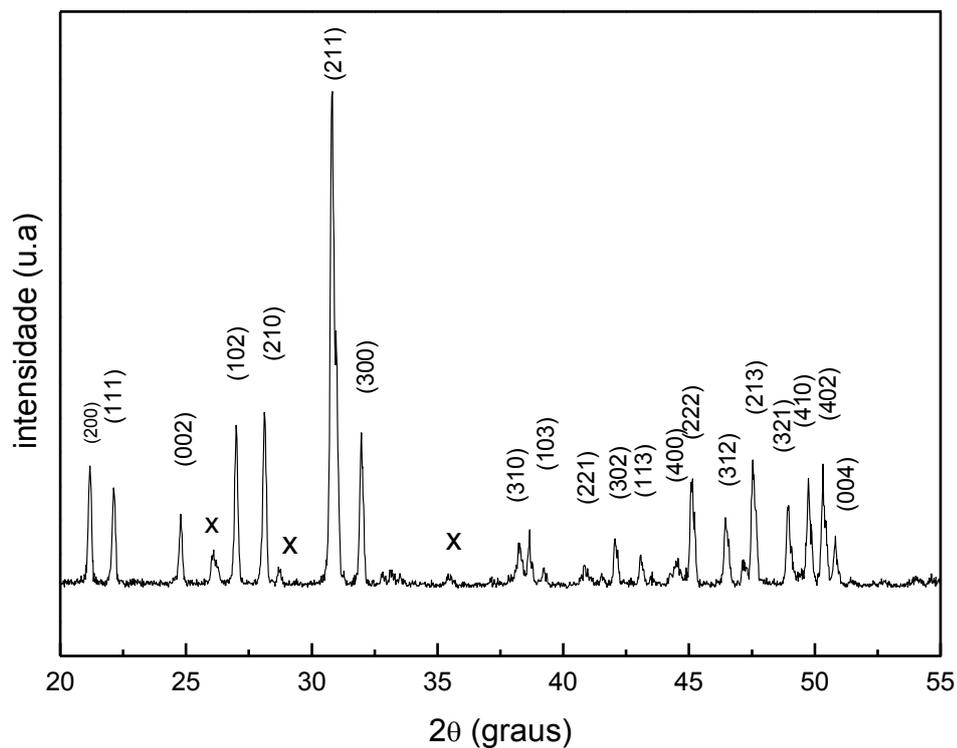


Figura V.18 - Difratograma da amostra TA-03P sinterizada a 1300°C por 4h.

Tendo em vista a formação de fase secundária na amostra TA-03P sinterizada a 1300°C, procedeu-se a confecção de uma nova pastilha para um novo tratamento térmico, a fim de se eliminar tais fases indesejáveis. A Fig. V.19 apresenta o difratograma da amostra TA-03P sinterizada a 1400°C por 4 h. No novo tratamento térmico, as fases secundárias, que foram observadas tanto no material calcinado quanto no sinterizado a 1300°C, foram eliminadas. A amostra apresenta apenas a fase apatita de silicato de lantânio.

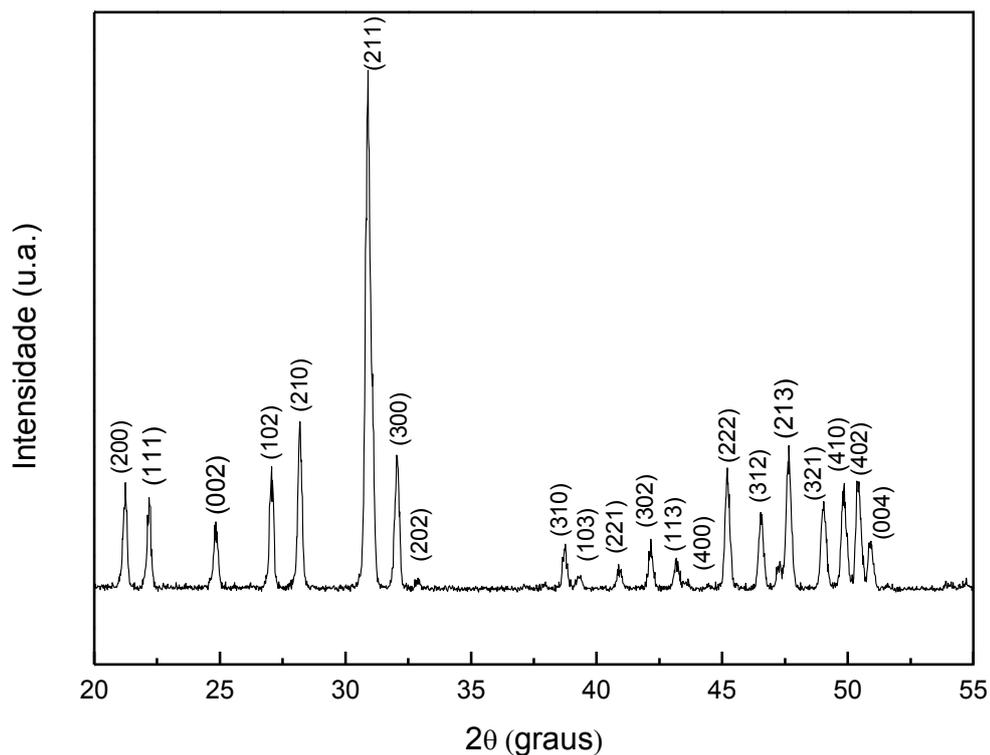


Figura V.19 - Difratograma da amostra TA-03P sinterizada a 1400°C por 4h.

### V.5.2 - Método sol-gel modificado

Os difratogramas das amostras SF-1, compactadas e sinterizadas a 1200°C e 1300°C, conforme mostradas na Fig. V.20 e Fig. V.21, são semelhantes, exibindo apenas a fase apatita. Nota-se, também, a presença de picos mais estreitos e acentuados na amostra sinterizada a 1300°C, caracterizando uma maior cristalinidade do material, em decorrência do tratamento térmico com temperatura mais elevada.

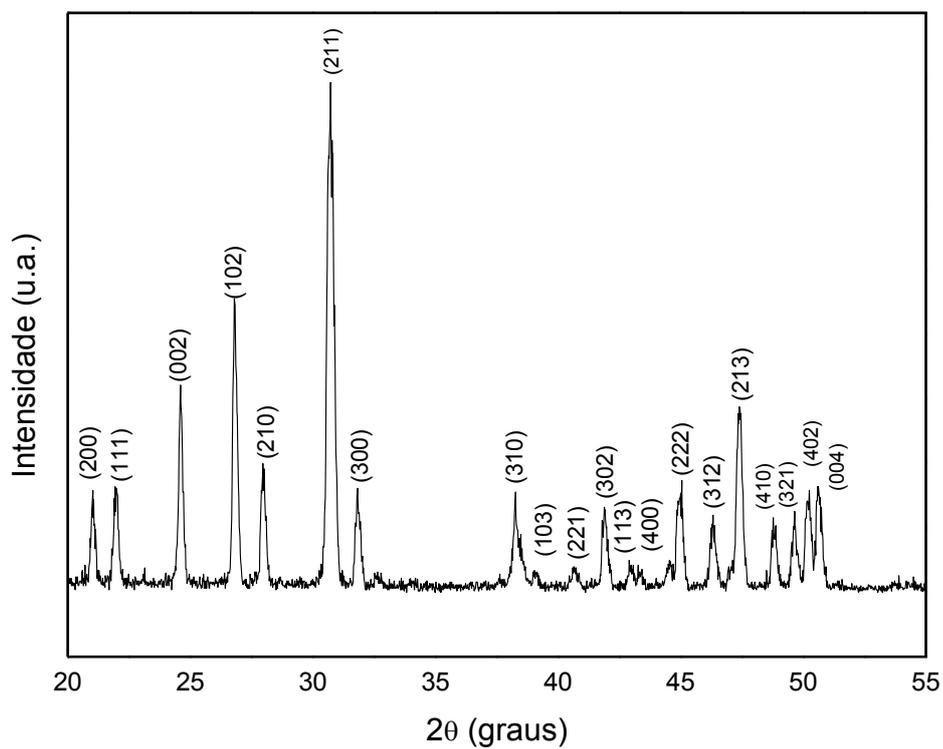


Figura V.20 - Difratoograma da amostra SF-1 sinterizada a 1200°C por 4h.

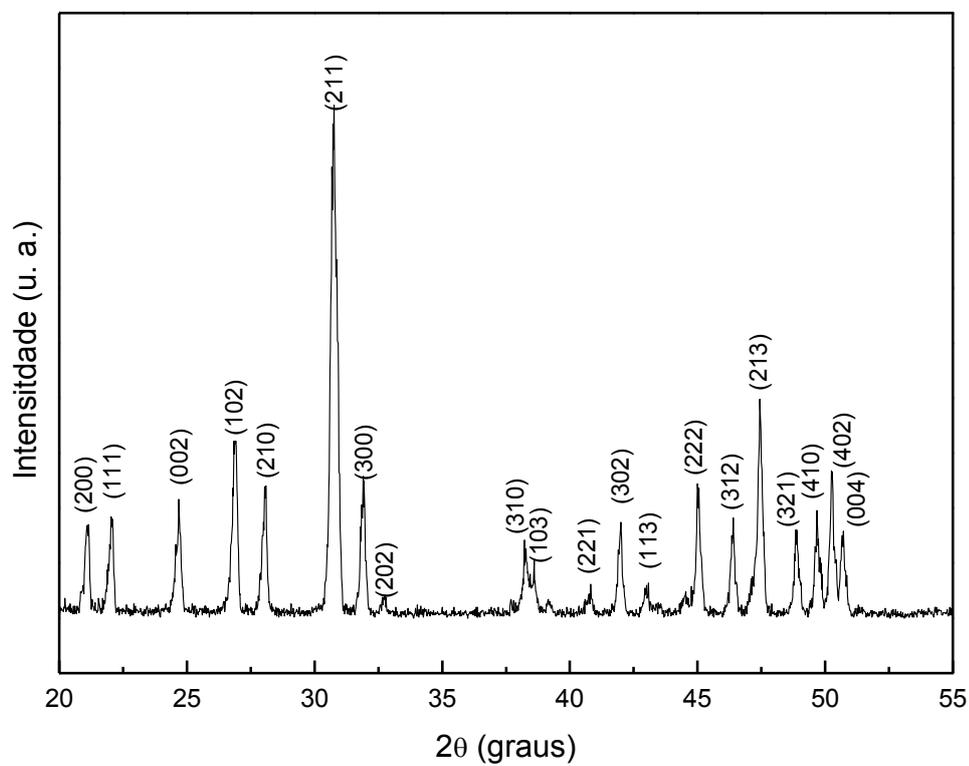


Figura V.21 - Difratoograma da amostra SF-1 sinterizada a 1300°C por 4h.

A amostra SZN-1 foi também compactada e sinterizada a 1200°C e 1300°C. Em ambos os difratogramas, conforme Fig. V.22 e Fig. V.23, apenas a fase apatita é observada. Nota-se, também, a presença de picos mais estreitos e acentuados na amostra sinterizada a 1300°C, caracterizando uma maior cristalinidade do material.

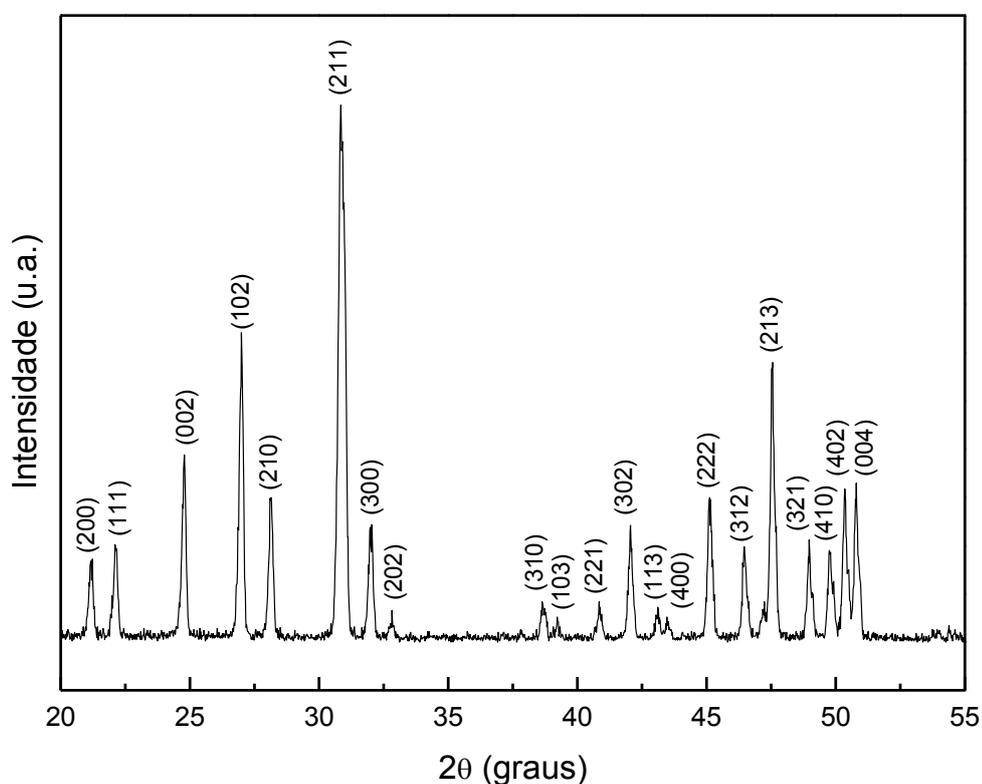


Figura V.22 - Difratograma da amostra SZN-1 sinterizada a 1200°C por 4h.

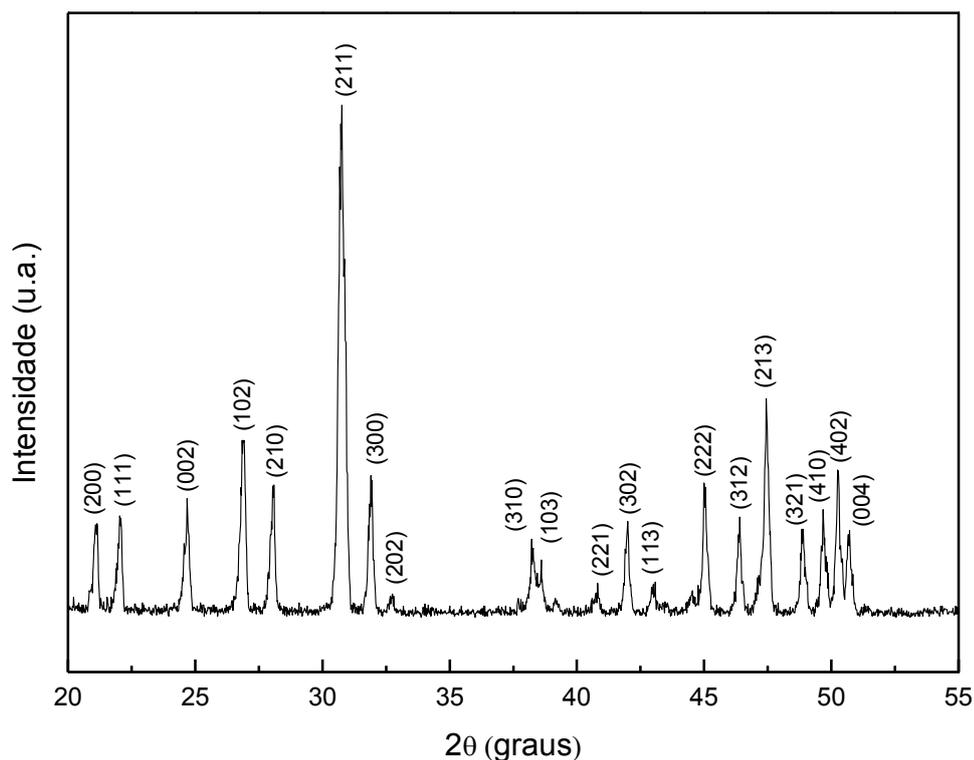


Figura V.23 - Difratoograma da amostra SZN-1 sinterizada a 1300°C por 4h.

## V.6 - Análise da densidade relativa das pastilhas sinterizadas

A Tab. V.2 apresenta as densidades relativas das pastilhas de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  sinterizadas em função da temperatura do tratamento térmico. Nota-se que em ambos os métodos, processo sol-gel e o sol-gel modificado, resultaram em cerâmicas relativamente densas, com densidade relativa acima de 90 %. Este resultado é satisfatório para aplicação como eletrólito em IT-SOFC. A amostra SF-1 sinterizado 1200°C apresentou uma densificação de 79,9%, resultado este que inviabiliza o seu uso como eletrólito, em decorrência da perda de propriedade de condução iônica corpo cerâmico.

Tabela V.2 - Densidades relativas das amostras de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  sinterizadas, em função da temperatura do tratamento térmico

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C) / tempo (h)</b>	<b>Densidade relativa (%)</b>
<b>SIN-01</b>	<b>1200 / 4</b>	95,4
<b>TA-03P</b>	<b>1300 / 4</b>	95,9
	<b>1400 / 4</b>	96,5
<b>SF-1</b>	<b>1200 / 4</b>	79,5
	<b>1300 / 4</b>	93,3
<b>SZN-1</b>	<b>1200 / 4</b>	86,1
	<b>1300 / 4</b>	90,1

### **V.7 – Comparação dos métodos propostos com os apresentados na literatura**

Os métodos propostos de sol-gel e sol-gel modificado permitem a síntese de pós finos, homogêneos e cristalinos na fase apatita de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , em temperaturas e tempos substancialmente mais baixos em relação aos outros métodos de síntese apresentados na literatura.

Salienta-se, também, que a principal limitação de materiais do tipo apatita reside na dificuldade em se preparar cerâmicas densas. As partículas cristalizadas previamente na fase apatita podem ser benéficas na preparação dessas cerâmicas densas <sup>[22]</sup>. Nos métodos apresentados no presente trabalho a fase apatita foi alcançada antecipadamente quando na calcinação da amostra na forma de pó (Fig. V.6, Fig. V.7, Fig. V.8 e Fig. V.9).

A densificação da cerâmica é primordial no caso de eletrólitos para SOFC. A literatura sobre o tema <sup>[18]</sup> demonstra claramente que o tamanho das partículas do precursor em pó tem uma influência significativa no comportamento de sinterização dos materiais cerâmicos. No presente estudo, a atividade de sinterização do pó se deu em um período de 4h, sendo este tempo muito mais curto do que os utilizados em métodos convencionais de misturas de sólidos <sup>[73,74]</sup>, bem como os métodos de precipitação <sup>[58]</sup> e o sol-gel <sup>[75,76]</sup> encontrados na literatura.

A obtenção de melhor densificação das cerâmicas, obtidas no presente trabalho, pode ser atribuída na diferença das características dos pós, no que tange a área de superfície específica. Os pós obtidos na literatura apresenta em média uma área específica da ordem de  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , enquanto que os dos pós preparados pelos métodos propostos são ao redor de  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Tab. V.1). Uma maior área de superfície específica é uma indicação de que os pós são constituídos por aglomerados menos rígidos, conforme apresentado anteriormente, nas micrografias obtidas por MEV (Fig. V2, Fig. 3, Fig.V4 e Fig. V.5). Estas características conferem ao pó maior reatividade, promovendo a obtenção de cerâmicas densas.

Além de uma maior área de superfície específica, os métodos propostos no presente trabalho permitem a sinterização a uma temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , que é de até  $400^\circ\text{C}$  menor em relação a aquela utilizada em processos usuais <sup>[76]</sup> de obtenção de apatita de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .

A Tab. V.3 ilustra uma comparação das condições de sinterização e densidade relativa das pastilhas de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  obtidas dos pós sintetizados por diversos métodos.

Tab. V.3 – Comparação das condições de sinterização e densidade relativa das pastilhas de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  obtidas dos pós sintetizados por diversos métodos

Método de síntese do pó	Condição de sinterização T(°C), tempo (h)	Densidade relativa	Referência
Reação convencional em estado sólido	1450°C, 96	~95%	73
Reação convencional em estado sólido	1700°C	~95	74
Processo sol gel	1500°C, 10	~90	75
Método do sal fundido	1500°C, 4	>90	62
Processo sol gel	1450°C, 20	92	76

Como comentário, outro trabalho <sup>[13]</sup> mostra que as densidades relativas para  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ , sinterizadas a 1400°C por 20h e por um período de três dias resultaram em uma densificação teórica de: 69% e 74%, respectivamente. O aumento da temperatura de sinterização para 1500°C durante 22 horas deu origem a uma densidade de 80% de densidade teórica. Esse resultado ainda não é suficiente para aplicação do material cerâmico para como eletrólito em IT-SOFC, em decorrência de sua ineficiência no que se refere à condução iônica do ânion oxigênio.

Os pós preparados por reação no estado sólido <sup>[73,74]</sup> requerem temperaturas muito elevadas de sinterização (1500-1700°C), por vezes com tratamentos específicos, como técnica de prensagem a quente com aplicação de 35 Mpa, a fim de se obter densidades relativas superiores a 90%. Por exemplo, densidades de 93 e 97% foram alcançadas por moagem dos pós e prensagem a quente a 1400 e 1600°C.

Uma cerâmica com densidade relativa de 92% foi obtida com pós sintetizados pelo processo de sol-gel <sup>[76]</sup> e sinterizados a 1400 °C por 2 h. Estas condições são comparáveis às utilizadas no presente trabalho, porém o pó foi submetido a um processo de moagem por 2h para eliminação de poros intra aglomerados.

Cumpramos consignar que nos métodos propostos no presente trabalho, os pós não sofreram nenhum processo de moagem e, além disso, foram utilizadas temperatura e tempo de sinterização, substancialmente inferiores, comparados aos que têm sido relatados na literatura. Com isto, estes métodos se tornam economicamente favoráveis e muito promissores.

## VI. CONCLUSÕES

Com base no que foi obtido durante a execução deste trabalho foi possível concluir que:

- Os métodos empregados na síntese de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , sol-gel e sol-gel modificado, para a síntese de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , obtiveram resultados positivos no que tange a produção de uma cerâmica com alta densidade e constituído por uma estrutura de apatita pura, características estas essenciais para seu uso como eletrólito em ITSOFC.
- A amostra SIN-1, produzida pelo método sol-gel modificado, apresentou a formação de apatita por tratamento térmico efetuado a  $900^\circ\text{C}$  por 4 h. Após compactação e sinterização a  $1200^\circ\text{C}$  por 4h as pastilhas mostraram uma estrutura de apatita pura com densificação de 95,4%.
- A amostra TA-03P apresentou a formação de fase secundária nas etapas de calcinação e sinterização a  $1300^\circ\text{C}$ . Aumentando-se temperatura de sinterização para  $1400^\circ\text{C}$  a fase secundária foi eliminada, obtendo-se a fase apatita pura e a densidade relativa da cerâmica foi de 96,5 %.
- As amostras SF-1 e SZN-1, produzidas pelo método sol-gel apresentaram a formação de apatita por tratamento térmico efetuado através de calcinação a  $900^\circ\text{C}$  por 1 h. Após compactação e sinterização a  $1300^\circ\text{C}$  por 4hs as pastilhas mostraram uma estrutura de apatita pura com densificação de: SF-1 (93,3%) e SZN-1 (90,1%).
- Cumpre consignar as temperaturas de sinterização dos pós foram mais baixa, comparada às utilizadas nos métodos convencionais, na ordem de  $400^\circ\text{C}$ . Alcançou-se a fase apatita pura de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  a partir de  $1200^\circ\text{C}$ . As densidades das ceramicas assim obtidas foram superiores as encontradas na literatura. Foram encontrados relatos em estudos recentes

que por tratamentos térmicos de 1400°C por 20h e de 1500° por 22h, resultaram em densidades relativas de: 74% e 80%, respectivamente.

- Por fim, o TEOS pode ser substituído por solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  como fonte de Si, na síntese de silicato de lantânio, resultando em uma economia de custo na matéria prima, por ser este último, de custo muito mais baixo.

## VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros os seguintes estudos são sugeridos:

- Estudo de processamento cerâmico e caracterização dos pós de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  sintetizados.
- Estudo do comportamento térmico e otimização do processo de sinterização dos pós processados.
- Estudo de caracterização de condutividade iônica das cerâmicas de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ .
- Estudo de processamento reológico para obtenção de corpos cerâmicos com configuração adequada para aplicação como eletrólito em IT-SOFC.
- Aplicação do método de síntese proposto para obtenção de silicatos de lantânio dopados com outras terras raras, por exemplo,  $\text{La}_9\text{ASi}_6\text{O}_{27}$  (A = Nd, Sm, Gd, Yb), e caracterização de condutividade iônica destas cerâmicas.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] LINDEN, D. Handbook of Batteries and Fuel Cells. New York, N. Y.: Mc Graw-Hill Book Company, 1984. BLOMEN, J.M.J.; MUGERVA, M.N., Fuel Cell Systems. New York: Plenum Press, 1993.
- [2] WENDT, H. et al, Tecnologia de Células a Combustível. Quím. Nova, n. 23, p. 538-546, 2000.
- [3] FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R., Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1339–1346, 2007.
- [4] SARAT, S.; SAMMES, N.; SMIRNOVA, A., Bismuth oxide doped scandia-stabilized zirconia electrolyte for the intermediate temperature solid oxide fuel cells, J. Power Sources, v.160, p. 892-896, 2006.
- [5] 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.
- [6] AI, N.; LU, Z.; CHEN, K.; HUANG, XI; WEI, B.; ZHANG, Y., Low temperature solid oxide fuel cells based on  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  films fabricated by slurry spin coating, J Power Sources, v.159, p.637-640, 2006.
- [7] JIANG, S.P., LENG, Y.J., CHAN, S.H., KHOR, K.A., Development of (La, Sr) $\text{MnO}_3$  - based cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Electrochem Solid State Lett., v.6, p.67-70, 2003.
- [8] KENDALL, K., Progress in solid oxide fuel cell materials, Int. Mater. Rev., v.50, p.257–264, 2005.
- [9] 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., v.18, p.1413-1418, 1998.
- [10] NAKAYAMA, S.; SAKAMOTO, M.; HIGUCHI, M.; KODAIRA, K.; SATO, M.; KAKITA, S.; SUZUKI, T.; ITO, K., Oxide ionic conductivity of apatite type  $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  single crystal. J. Eur. Ceram. Soc. v.4, p. 507-510, 1999.
- [11] <http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/5563/1/H.%20Gasparyan%20PhD.pdf> , December (2011).

- [12] TAO, S.; IRVINE, J.T.S., Preparation and characterization of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, *Mat. Res. Bull.*, v.36, p. 1245 -1258, 2000.
- [13] TOROPOV, N.A., BONDAR, I.A., GALAKHOV, Y.; *Trans. Int. Ceram. Eighth Congress*, p.85-103, 1962.
- [14] NAKAYAMA, S.; KAGEYAMA, T.; AONO, H.; Ionic Conductivity of Lanthanide Silicates,  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *J. Mater. Chem.*, v.5, p. 1801-1805, 1995.
- [15] LAMBERT, S.; VINCENT, A.; BRUNETON, E; BEAUDET-SAVIGNAT, S.; GUILLET, F.; MINOT, B., BOUREE, F., Structural investigation of  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and doped apatites-type lanthanum silicate ( $AE=\text{Ba}$ , Sr and Ca) by neutron powder diffraction, *J. Solid State Chem.*, v.179, p.2602-2608, 2006.
- [16] LEON-REINA, L; LOSILLA, E. R.; MARTINEZ-LARA, M.; BRUQUE, S.; ARANDA, M. A. G., Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes, *J. Mater. Chem.*, v.14, p.1142-1149, 2004.
- [17] XIANG, J.; LIU, Z. G.; OUYANG, J. H.; YAN, F. Y., Synthesis, structure and electrical properties of rare-earth doped apatite-type lanthanum silicates, *Electrochimica Acta*, v.65, p.251-256, 2012.
- [18] MASUBUCHI, Y.; HIGUCHI, M.; TAKEDA, T.; KIKKAWA, S., Preparation of apatite-type  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  oxide ion conductor by alcoxide-hydrolysis, *J. Alloys Compd.*, v.408–412, p.641–644, 2006.
- [19] CELERIER, S.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; CALMET, C; STEVENS, P., Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.25, p. 2665–2668, 2005.
- [20] YOSHIOKA, H., Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates, *J. Alloys Compounds*, v.408-412, p.649-652, 2006.
- [21] QINGLE, S., LIHUA, L., YANWEI, Z., HUA, Z., Influence of pH on the property of apatite-type lanthanum silicates prepared by sol-gel process, *J. Wuhan University of Technology-Mater*, v.27, p. 841-846, 2012.
- [22] ALBADÓ, R. *Célula a Combustível a Hidrogênio: fonte de energia de nova era*. São Paulo, SP.: Artiliber Editora Ltda, 2004.

- [23] VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A., Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, applications. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [24] HROVAT, M.; BERNIK, S.; HOLC, J.; KUSCER, D.; KOLAR, D. Preliminary data on solid solubility between  $\text{LaCrO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$  or  $\text{LaMnO}_3$ . J. Mater. Sci. Lett, v. 16, p. 143-146, 1997.
- [25] MINH, N. Q, Ceramic Fuel Cells. J. Am. Ceram. Soc., v.76, p. 563-588, 1993.
- [26] AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E., Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. Quim. Nova, v. 30, n.1, p.189-197, 2007.
- [27] NASCIMENTO, A. C.; MOHALLEM, N. D. S. Materials used in the manufacture of the main components of solid oxide fuel cells. Cerâmica v.55, p.46-52, 2009.
- [28] LINARDI, M.; Introdução à ciência e tecnologia de Células a Combustível, 2010.
- [29] WILL-LEITE, D.; RESTIVO, T. A. G.; MELLO-CASTANHO, S. R. H., Processamento de Cermets Ni-YSZ via moagem de alta energia, In: 18º CBECimat, Porto de Galinhas - PE, 2008.
- [30] FURTADO, J. G. M; OLIVEIRA, R. N., Development of lanthanum chromites-based materials for solid oxide fuel cell interconnects, v.13, n.1, 2008.
- [31] SFEIR, J.,  $\text{LaCrO}_3$ -based anodes: stability considerations, J. Power Sources, v. 118, p. 276-285, 2003.
- [32] YAMAGATA, C.; MELLO CASTANHO, S.R.H. ;. Síntese de dissilicato de ítrio pelo processo hidrotérmico. In: 14º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2000, São Pedro. Anais do 14º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. São Carlos, (2000).
- [33] HAN, M., HUIYAN, X. T., PENG, S. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. J. Power Sources, v.165, p.757-763, 2007.
- [34] YOSHIOKA, NOJIRI, H. Y., TANASE, S., Solid State Ionics, v.179 p.2165, 2008.

- [35] B'ÉCHADE, E., JULIEN, I., IWATA, T., MASSON, O., THOMAS, P., CHAMPION, E., FUKUDA, K., *Journal of the European Ceramic Society*, v.28, p.2717, 2008.
- [36] ORMEROD, R.M., *Chemical Society Reviews*, v.17, p.32, 2003.
- [37] MAMAK, M.; MÉTRAUX, G.S.; PETROV, S.; COOMBS, N.; OZIN, G.A.; GREEN, M.A., *Journal of the American Chemical Society*, v.125, p.5161, 2003.
- [38] KENDRICK, E., ISLAM, M.S; SLATER, P.R., *Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties*, v. 17, p. 3104, 2007.
- [39] NAKAYAMA, S., AONO, H., SADAOKA, Y., *Chem. Lett.*, v.24, p.431, 1995.
- [40] DING, J.; LIU, J.; YUAN, W.; ZHANG, Y. Slip casting combined with colloidal spray coating in fabrication of tubular anode-supported solid oxide fuel cell. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.28, p.3113-3117, 2008.
- [41] SANSOM, J.E.H., RICHINGS, D., SLATER, P.R., *Protonic defects and water incorporation in Si and Ge based apatite ionic conductors*, v.20, n.14, p.2766-2772, 2010.
- [42] SANSOM, J.E.H., KENDRICK, E., TOLCHARD, J.R., ISLAM, M.S. SLATER, P.R., *Solid State studies of apatite type oxide-ion conductors*, *J. Mater. Chem*, v.16, p.1410-1413, 2006.
- [43] MARRERO-LÓPEZ, D., MARTÍN-SEDEÑO, M.C., J. PEÑA-MARTÍNEZ, J.C. RUIZ-MORALES, NÚÑEZ, 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.
- [44] 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 Ionics*, v.177, p.1697-1703, 2006.
- [45] NAKAYAMA, S., KAGEYAMA, T., AONO, H., SADAOKA, Y., *Journal of Materials Chemistry*, n.5, p.1801, 1995.
- [46] JONES, A., SLATER, P.R., ISLAM, M.S., *Local defect Structures and ion transport mechanisms in the oxygen excess apatite  $\text{La}_{9,67}\text{Si}_6\text{O}_{2,5}$* , *Chem. Mater.*, v.20, p. 5055-5060, 2008.

- [47] SHAULA, A.L.; KHARTON, V.V.; MARQUES, F.M.B., Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type  $\text{La}_{10-x}\text{SiAl}_6\text{O}_{26}$ , *J. of Solid State Chem.*, v.178, p.2050-2061, 2005.
- [48] ISLAM, M.S.; SLATER, P.R., Solid-state materials for clean energy, *MRS Bull.*, v.34, n.12, p.935-941, 2009.
- [49] SANSOM, J.E.H., TOLCHARD, J.R., SLATER, P.R., ISLAM, M.S., Synthesis and Structural Characterization of the apatite-type phases  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+z}$  doped with Ga, *Solid State Ionics*, v.176, p.17-22, 2004.
- [50] YOSHIOKA, H., NOJIRI, Y., TANASE, S., Ionic conductivity  $\text{La}_{9,83-x}\text{SiPr}_{4,5}\text{O}_{26+z}$  apatites, *Solid State Ionics*, v.171, p.51-59, 2008.
- [51] ACCHAR, W. *Materiais cerâmicos – caracterização e aplicações*. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- [52] TOLCHARD, J.R.; ISLAM, M.S.; SLATER, P.R., Defect chemistry and oxygen migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *J. Mat. Chem.*, v.13, p.1956-1961, 2003.
- [53] HAAS, P. A., Gel processes for preparing ceramics and glasses, *Chem. Eng. Prog.*, v.85, p.44, 1989.
- [54] ABRAM, E. J., SINCLAIR, D C; WEST, A R. A Novel Enhancement of Ionic Conductivity in the Cation-Deficient Apatite  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *J. Mater. Chem.*, v. 11, p.978-979, 2001.
- [55] MCFARLANE, J; BARTH, S; SLATER P. R., Synthesis and Conductivities of the Apatite-type Systems,  $\text{La}_{9,33} + x \text{Si}_6 - y\text{MyO}_{26+z}$  (M = Co, Fe, Mn) and  $\text{La}_8 \text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , v.8, p.149-154, 2008.
- [56] 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, nº 3.330.697, Massachusetts, USA, 1967.
- [57] MOGHADDAN, K. S.; ATAIE, A., Role of intermediate milling in the processing of nano-size particles of barium hexaferrite via co-precipitation method. *Journal of Alloys and compounds*, v. 426, p.415-419, 2006.
- [58] LIU, Y. L.; LIU, Z. M.; YANG, Y.; YANG, H. F.; SHEN, G. L.; YU, Q. R. Simple synthesis of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as gas sensing materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 107, p. 600-604, 2005.

- [59] CHESNAUD, A.; BOGICEVIC, C.; KAROLAK, F.; ESTOURNE` S, C.; DEZANNEAU, G., "Preparation of Transparent Oxyapatite Ceramics by Combined Use of Freeze-Drying and Spark-Plasma Sintering," *Chem. Commun.*, v.15, p.1550, 2007.
- [60] KATO, S.; YOSHIZAWA, T.; KAKUTA, N.; AKIYAMA, S.; OGASAWARA, M.; WAKABAYASHI, T.; NAKAHARA, Y.; NAKATA, S., Preparation and characterization of  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  powders by sol gel process, *Res. Chem. Intermed*, v.34, p.703–708, 2008.
- [61] UCHIDA, H.; SUZUKI, H.; WATANABE, M. High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.*, v.36, p.1077-1085, 2001.
- [62] BUYIN, LI, JIA LIU, YUNXIANG HU, ZHAOXIANG HUANG. Preparation and characterization of  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  powders by molten salt, *J. Alloys and Compounds*, v.6, p.3172-3176, 2010.
- [63] RODRÍGUEZ, J. A., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., *Synthesis, Properties, and Application of Oxide Nanomaterials*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [64] LALENA, J. N., CLEARY, D. A., CARPENTER, E.E., DEAN, N.F., *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [65] WING, G.W. *Métodos instrumentais de análise química*. São Paulo: Edgard Blucher, v.1, 1972.
- [66] RICCI, D.R.; AMBROZIO FILHO, F. Caracterização de pós utilizando-se métodos de determinação de tamanho médio de partículas. *Cerâmica*, v.30, n.180, p.337-346, 1984.
- [67] SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Prog. Mater Sci.*, v. 57, n.4, 2012.
- [68] PARK, Y.M.; KIM, J.H.; KIM, H. In situ sinterable cathode with nanocrystalline for solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v.36, n.9, p.5617-5623, 2011.
- [69] PARK, H.B.; HONG, Y.S.; KIM, S.J. Sintering of  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  powders prepared by combustion of polymeric precursor. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.16, p.1782-1785, 1997.

- [70] 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, v. 279, n.10, p. 1710–1720, 2012.
- [71] PORRAS-VAZQUEZ, J. M., LOSILLA, E. R., LÉON-REINA, L., MARRERO-LÓPEZ, D., ARANDA, M. A. G., Microstructure and oxide ion conductivity in a dense  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  oxy-apatite, J. Am. Ceram. Soc, v.92, p.1062-1068, 2009.
- [72] HIMADZU. ESPECTÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br>. Acesso em: 27 out. 2013.
- [73] PIAO, J.; SUN, K.; ZHANG, N.; XU, S. A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. J. Power Sources, v. 175, n.1, p.288-295, 2008.
- [74] TIAN, C., LIU, J., CAI, J., ZENG, Y. Direct synthesis of  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ultrafine powder via sol-gel self-combustion method, J. Alloys Compd., v. 458, p.378-382, 2008.
- [75] CELERIER, S., LABERTY, C., ANSART, F., LENORMAND, P., STEVENS, P.. New chemical route based on sol–gel process for the synthesis of oxyapatite  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , Ceramics International, v.32, p.271-276, 2006.
- [76] LI, J.G., IKEGAMI, T., LEE, J.H., MORI, T., Characterization and sintering of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  powders synthesized by a alkoxide method, Acta Mater., v. 49, p.419-426, 2001.