AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo de síntese de silicato de lantânio tipo apatita pelo método sol-gel seguido de precipitação de Na_2SiO_3

FERNANDO DOS SANTOS SILVA

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
2016**

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

Estudo de síntese de silicato de lantânio tipo apatita pelo método sol-gel seguido de precipitação de Na_2SiO_3

FERNANDO DOS SANTOS SILVA

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

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SILVA, F. S. . ***Estudo de Síntese de silicato de lantânio tipo apatita pelo método s
l-gel seguido de precipitação de Na₂SiO₃***. 2016. 82 p. Dissertação (Mestrado em
Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP,
São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato:
dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Fernando Santos

Estudo de Síntese de silicato de lantânio tipo apatita pelo
método sol-gel seguido de precipitação de Na₂SiO₃ / Fernando
Santos Silva; orientadora Chieko Yamagata. -- São Paulo,
2016.

82 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016.

1. IT-SOFC. 2. Apatatia. 3. silicato de lantânio. 4. sol
gel. 5. síntese. I. Yamagata, Chieko , orient. II. Título.

“Porque D’Ele, por Ele, e para Ele são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém”

Romanos 11:36

**Dedico este trabalho à minha mãe
Wilma, avó Ana e aos meus irmãos
Daniel e Suzana por serem o pilar
mais importante que alguém pode ter,
A família.**

**Dedico também aos meus queridos e
saudosos avô Antônio e tia Helena**

AGRADECIMENTOS

A Deus pela infinita graça e bondade por me conceder a oportunidade de aprender, conviver e crescer como pessoa.

A toda a minha família pelo incentivo, apoio, suporte, dedicação, carinho e amor.

A Dra. Chieko Yamagata pela orientação, dedicação, apoio, confiança e experiência durante todo o trabalho.

A Agatha Mattos Misso pela amizade, companheirismo, incentivo, intercâmbio de conhecimentos, apoio no laboratório e sala de aula.

Aos amigos MSc. Jefferson Matsui, MSc. André Piaggio, Dr. Guilherme L. Cordeiro e Dra. Anelyse Arata pela amizade, companheirismo, apoio e agradável convivência durante todo o período.

Ao laboratório de Difração de raios X, Dr. Renê Ramos de Oliveira, MSc. Gleicy Lima pelo excelente trabalho e apoio nas análises realizadas.

Aos professores Dr. Valter Ussui e Dra. Dolores R. R. Lazar pela oportunidade de ingresso ao IPEN para realização da iniciação científica.

Ao Dr. Walter Kenji Yoshito pelo apoio técnico, incentivo e experiência na etapa experimental e durante todo o trabalho.

Ao Laboratório de Insumos pela imensa contribuição.

Aos professores da banca examinadora Dr. Luiz Fernando G. Setz e Dra. Sonia R. Mello-Castanho.

ESTUDO DE SÍNTESE DE SILICATO DE LANTÂNIO TIPO APATITA PELO MÉTODO SOL-GEL SEGUIDO DE PRECIPITAÇÃO A PARTIR DE Na_2SiO_3

Fernando dos Santos Silva

RESUMO

Cerâmicas de silicato de lantânio tipo apatita têm sido estudadas devido ao grande interesse tecnológico para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (*IT-SOFC: Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). A condutividade iônica dessas cerâmicas em temperaturas intermediárias (600-800°C) é maior do que a da YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) utilizada como eletrólito em SOFCs de alta temperatura (800-1000°C). Neste trabalho, silicato de lantânio tipo apatita foi sintetizado pelo método sol-gel seguido de precipitação, a partir de Na_2SiO_3 como fonte de sílica. No método proposto, estudou-se rotas de síntese em meio ácido e básico para a formação do gel de sílica, seguida de precipitação. A fase cristalina de silicato de lantânio tipo apatita foi obtida pela calcinação de pós sintetizados a 900°C. Esta temperatura é muito inferior às praticadas em outros métodos convencionais de síntese. As análises por difração de raios X (DRX) mostraram silicato de lantânio tipo apatita como fase principal do material sintetizado na rota de síntese em pH ácido. No entanto, uma fase secundária indesejável, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, foi identificada quando o pó cerâmico foi calcinado a 1200°C. Por outro lado, pela rota básica, fase única de silicato de lantânio tipo apatita foi obtida após tratamento térmico dos precursores a 900 e 1200°C. Pastilha cerâmica obtida a partir dos pós obtidos e sinterizados a 1400°C por 4h, apresentaram fase cristalina pura de silicato de lantânio tipo apatita. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observar a morfologia dos pós e microestrutura das pastilhas sinterizadas. Pós cerâmicos finos com tamanho de partículas submicrométricas e microestrutura típica de apatita foram alcançadas pelo método proposto.

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

SYNTHESIS STUDY OF LANTHANUM SILICATE APATITE TYPE BY SOL-GEL METHOD FOLLOWED BY PRECIPITATION FROM Na_2SiO_3

Fernando dos Santos Silva

ABSTRACT

Lanthanum silicate apatite-type ceramics have been studied because of the great technological interest for IT-SOFC applications as electrolyte (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell). Ionic conductivity of those ceramics at intermediate temperatures (600-800°C) is higher than that of YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) electrolyte used at high-temperatures (800-1000 °C) SOFCs. In this work, lanthanum silicate apatite-type was synthesized by sol-gel method followed by precipitation from Na_2SiO_3 as a source of silica. In the proposed method, synthesis routes in acid and basic medium to the formation of silica gel, followed by precipitation were studied. Apatite crystalline phase of lanthanum silicate ceramic was obtained by calcining the powders at 900°C. This temperature is much lower than those other conventional methods of synthesis. Analysis by x-ray diffraction (XRD) showed the lanthanum silicate apatite-type phase as the main phase of the synthesized material at the pH acid synthesis route. However, undesirable secondary phase, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, was recognized when the powder was calcined at 1200°C. On the other hand, by the basic route, single apatite-type phase powder was obtained after thermal treatment of the precursors at 900 and 1200°C. Ceramic pellet obtained from those powders sintered at 1400°C for 4h, presented pure apatite crystalline phase of lanthanum silicate. Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe morphology of powders and microstructure of sintered pellets. Sub micrometric size powders and apatite typical microstructure ceramic were reached by the suggested method.

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

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVO	6
III. REVISÃO DA LITERATURA	7
III.1. Célula a combustível	7
III.2. Classificação das células a combustível.....	7
III.3. Células a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell)	9
III.4. Princípio de operação da SOFC	9
III.5. Componentes da SOFC	10
III.5.1. Ânodo.....	10
III.5.2. Cátodo	12
III.5.3. Interconector	15
III.5.4. Selantes	16
III.5.5. Eletrólito	17
III.5.5.1 Novas alternativas de materiais para eletrólito em SOFC	19
III.5.5.2. Silicato de lantânio tipo apatita	20
III.5.5.3. Estrutura cristalina do silicato de lantânio tipo apatita	21
III.5.5.4. Mecanismo de condução iônica do silicato de lantânio tipo apatita	22
IV. Métodos de síntese de silicato de lantânio para aplicações em SOFC	24
IV.1. Método da mistura de óxidos	24
IV.2. Método da precipitação	25
IV.3. Método dos complexantes poliméricos (Pechini)	26
IV.4. Método hidrotérmico.....	28
IV.5. Métodos “Spray” e “Freeze drying”	29
IV.6. Método da moagem em alta energia (método mecânico-químico)	29
IV.7. Método “plasma spraying”	30
IV.8. Método combinado de síntese	31
IV.9. Método sol-gel.....	32
V. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
V.1. Matérias primas e reagentes utilizados	34
V.2. Preparação das soluções iniciais	35

V.2.1. Solução de silicato de sódio	35
V.2.2. Soluções de HCl	35
V.3. Estudos preliminares.....	35
V.3.1. Titulação volumétrica da solução SF	35
V.3.2. Testes de gel	35
V.3.3 Solubilidade do La_2O_3 em HCl.....	35
V.4. Método utilizado na síntese de silicato de lantânio	35
VI. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
VI.1. Preparação do gel de sílica.....	36
VI.1.1. Amostras de gel de sílica em catálise ácida	37
VI.1.2. Amostra de gel de sílica em catálise básica	37
VI.2. Preparação da solução clorídrica de La_2O_3	37
VI.3. Preparação das amostras de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$	38
VI.4. Lista das amostras preparadas	38
VI.5. Técnicas de caracterização.....	39
VI.5.2. Conformação e sinterização	39
VI.5.3. Difração de raios X (DRX)	39
VI.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
VII. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
VII.1. Titulação volumétrica para determinação do pH inicial de formação do gel de sílica	40
VII.2. Síntese dos géis de sílica em catálise ácida	41
VII.3. Análise DRX dos pós cerâmicos de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidos a partir da síntese em catálise ácida.....	43
VII.4. Análise DRX das pastilhas de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidas a partir da síntese em catálise ácida.....	47
VII.5. Análise MEV dos pós cerâmicos de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidos a partir da síntese em catálise ácida.....	49
VII.6. Análise MEV das pastilhas de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidas a partir da síntese em catálise ácida.....	51
VII.7. Síntese do gel de sílica em catálise básica.....	53
VII.8. Análise DRX do pó cerâmico de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtido a partir da síntese em catálise básica	54
VII.9. Análise por MEV do pó cerâmico de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtido a partir do pó sintetizado em catálise básica	55

VII.10. Análise DRX da pastilha de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtida a partir do pó sintetizado em catálise básica	56
VII.11. Análise MEV da pastilha de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtida a partir do pó sintetizado em catálise básica	57
IX. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Principais tipos de células a combustível	8
TABELA 2 - Matérias-primas e reagentes utilizados.....	34
TABELA 3 –Géis de sílica preparados em catálise ácida	37
TABELA 4 - Gel de sílica preparado em catálise básica.....	37
TABELA 5 - Relação das amostras preparadas e suas principais informações com relação à síntese.....	38
TABELA 6 - Condições de preparação dos géis de sílica em catálise ácida	41
TABELA 7 - Mistura dos géis de sílica e solução clorídrica de La_2O_3	42
TABELA 8 - Condições de obtenção do gel de sílica sintetizado em catálise básica	53
TABELA 9 - Resumo das observações do procedimento de síntese em catálise básica.....	54

LISTA DE FIGURAS

FIGURA III.1 ⁽²⁹⁾ – Representação esquemática de uma SOFC e seus mecanismos de condução pelo eletrólito onde (a) condução de íons O^{2-} e em (b) condução dos prótons	10
FIGURA III.2 – Representação esquemática da TPB (Three Phase Boundary – Tripla Fase Reacional - TFR) ⁽³³⁾	13
FIGURA III.3 ⁽³³⁾ – TPB: Três diferentes mecanismos e localizações da reação de redução do oxigênio no cátodo: (a) superfície de cátodo; (b) interface cátodo-eletrólito; (c) superfície do eletrólito	13
FIGURA III.4 – Representação esquemática da célula unitária de perovskita, ABO_3	14
FIGURA III.5 – Interconector em célula unitária (a) e stack contendo 3 células unitárias	16
FIGURA III.6 – Representação esquemática da estrutura fluorita de YSZ	18
FIGURA III.7 ⁽¹⁶⁾ – Diagrama de fases do sistema quasi-binário La_2O_3 - SiO_2	21
FIGURA III.8 ⁽⁵²⁾ – Representação esquemática da estrutura cristalina hexagonal proposta para $La_{9,33}Si_6O_{26}$	22
FIGURA III.9 ^(59-adaptado) – Migração intersticial do íon O^{2-} ao longo do eixo c em via não linear (indicado na cor rosa)	23
FIGURA IV.1 – Esquemático representativo das reações de complexação e poliesterificação do método Pechini	27
FIGURA IV.2 Representação esquemática de um reator de autoclave utilizado no método hidrotérmico	28
FIGURA IV.3 – Representação esquemática simplificada dos principais fenômenos ocorridos na superfície de espécies químicas durante o processo de moagem de alta energia	30
FIGURA IV.4 – Esquema simplificado do equipamento utilizado na síntese plasma spraying	31
FIGURA IV.5 – Mecanismos de reação do método sol-gel para compostos organometálicos	32

FIGURA IV.6 - Mecanismos de reação do método sol-gel para sais inorgânicos.	33
FIGURA VI.1 – Representação esquemática em fluxograma das etapas de síntese de silicato de lantânio tipo apatita	36
FIGURA VII.1 - Curva de titulação da solução SF com solução de HCl 0,2M	40
FIGURA VII.2 – Padrão DRX da amostra S2M-2L calcinada a 900°C por 1h.....	43
FIGURA VII.3 – Padrão DRX da amostra S2M-3L calcinada a 900°C por 1h.....	44
FIGURA VII.4 – Padrão DRX da amostra S2M-4L calcinada a 900°C por 1h.....	44
FIGURA VII.5 – Padrão DRX da amostra S2M-5L calcinada a 900°C por 1h.....	45
FIGURA VII.6 – Padrão DRX da amostra S02M-4L calcinada a 900°C por 1h.....	45
FIGURA VII.7 – Padrão DRX da amostra LSAP-4 calcinada a 900°C por 1h.....	46
FIGURA VII.8 – Padrão de DRX da amostra LSAP-4 calcinada a 1200°C por 4h	47
FIGURA VII.9 – Padrão DRX da pastilha LSAP-4 sinterizada a 1200°C por 4h ...	48
FIGURA VII.10 – Padrão DRX da pastilha LSAP-4 sinterizada a 1400°C por 4h, identificado como $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	49
FIGURA VII.11 - Micrografias obtidas por MEV das amostras S02M-4 ((a) e (c)) e S2M-5 ((b) e (d)) calcinadas a 900°C por 1h	50
FIGURA VII.12 – Micrografias obtidas por MEV da amostra LSAP-4 calcinada em 900°C por 1h.....	51
FIGURA VII.13 – Micrografia obtida por MEV da pastilha LSAP-4 sinterizada a 1200°C por 4h.....	52
FIGURA VII.14 – Micrografia obtida por MEV da pastilha LSAP-4 sinterizada a 1400°C por 4h.....	53
FIGURA VII.15 – Padrão de DRX do pó cerâmico LSAP-10 calcinada a 900°C por 1h.....	54
FIGURA VII.16 – Padrão DRX do pó cerâmico LSAP-10 calcinada a 1200°C por 4h	55
FIGURA VII.17 – Micrografia obtida por MEV do pó cerâmico LSAP-10 calcinado a 900°C por 1h.....	56

FIGURA VII.18 – Padrão DRX da pastilha LSAP-10 sinterizada a 1400°C por 4h57

FIGURA VII.19 – Micrografia obtida por MEV da amostra LSAP-10 sinterizada a 1200°C por 4h.....58

FIGURA VII.20 – Micrografia obtida por MEV da amostra LSAP-10 sinterizada a 1400°C por 1h.....59

I. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente aliada ao drástico declínio das reservas naturais e recursos esgotáveis como petróleo, têm se tornado pauta de elevada importância e um grande desafio frente ao desenvolvimento sustentável à maioria das nações do planeta. Neste contexto, diversos países, inclusive o Brasil, têm buscado novas alternativas concernentes às questões energéticas⁽¹⁾. Sendo assim, a necessidade de se obter novas fontes limpas, seguras e eficientes de energia fazem do hidrogênio um importante e promissor vetor energético⁽²⁾.

Diferentemente do petróleo, o hidrogênio pode ser obtido em diversas formas como, por exemplo, por meio da reforma de gases provenientes da queima dos combustíveis fósseis, gás natural e também de fontes renováveis, incluindo-se a água, tendo reduzido impacto ambiental. Outros fatores que ressaltam a versatilidade do hidrogênio estão no fato de que o mesmo pode ser considerado uma fonte de armazenamento de energia e pode viabilizar outras formas de obtenção de energia renováveis como a eólica, solar, hidrelétrica, etc. Desta forma, destaca-se a aplicação tecnológica do hidrogênio em células a combustível.

Células a combustível^(3,4) são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química diretamente em energia elétrica pela oxidação de um combustível e redução de um oxidante. Este processo gera calor que por sua vez, também pode ser convertido em energia elétrica. Portanto, a célula a combustível é considerada uma das mais eficientes tecnologias para geração de energia e de baixo impacto ambiental existentes. Uma de suas principais vantagens está na alta eficiência de conversão usando a mesma quantidade de combustível quando comparada a outras tecnologias. Esta eficiência^(3,4) encontra-se na faixa de 50-70% e, com a utilização do subproduto gerado, calor, é possível atingir 90%. Pelo fato de não haver queima de combustível, inexistente a emissão de gases poluentes e, aliados a ausência de partes móveis e giratórias, não há ruídos e vibrações.

A primeira célula a combustível é datada de 1839 e atribuída ao advogado e físico William Grove quando o mesmo realizou o processo inverso da eletrólise, ou seja, executar a reação de hidrogênio com oxigênio, formando água e gerando eletricidade^(3,4). Os principais componentes da célula a combustível são: ânodo, cátodo, eletrólito, interconectores e selantes. Em uma célula típica, o combustível é alimentado no ânodo (eletrodo negativo) e o gás oxidante é alimentado no cátodo (eletrodo positivo). Reações eletroquímicas ocorrem nos dois eletrodos, onde íons provenientes do oxidante sofrem redução e atravessam o eletrólito chegando ao ânodo. Analogamente, íons positivos do combustível são alimentados pelo ânodo onde sofrem oxidação. Atraídos pela diferença de potencial químico, os íons do gás oxidante migram pelo eletrólito e chegam ao ânodo onde são consumidos pela reação de oxidação^(5,6).

Nota-se, portanto, que o eletrólito desempenha um papel fundamental para o funcionamento da célula sendo este o componente responsável pela migração dos íons dentro da mesma. Desta maneira, uma forma de se classificar as células a combustível é pelo tipo de eletrólito utilizado e as mais comuns são a de ácido fosfórico (“*PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell*”), eletrólito alcalino (“*AFC – Alkaline Fuel Cell*”), membrana polimérica trocadora de prótons (*PEMFC – Proton Exchange Fuel Cell*), sais ou carbonatos fundidos (“*MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell*”) e óxido sólido (“*SOFC – Solid Oxide Fuel Cell*”)^(7,8).

Como citado anteriormente, um dos maiores desafios dos países industrializados está na geração de energia, e, diante desta premissa, as células a combustível de óxido sólido despertam grande interesse tecnológico e econômico pois podem ser aplicadas na geração e cogeração de energia elétrica sendo a mesma distribuída ou localizada. Sendo assim, inúmeros trabalhos em pesquisa e desenvolvimento têm sido feitos com o intuito de desenvolver e aprimorar as células a combustível de óxido sólido. Normalmente, uma SOFC padrão para tal aplicação, utiliza o eletrólito YSZ (“*Ytria Stabilized Zirconia*” – zirconia estabilizada com ítria). Este eletrólito possui alta condutividade iônica, ou seja, transporta íons oxigênio com mais facilidade em altas temperaturas, superiores a 800°C, o que a seleção

de materiais, por exigir materiais que suportem altas temperaturas e sejam resistentes à corrosão. Tais materiais são caros e de difícil processamento^(10,11,12).

Por este motivo, a pesquisa e desenvolvimento de novos eletrólitos que possam substituir o YSZ e permitam à SOFC operar em temperaturas mais baixas, na faixa de 500-800°C, as chamadas IT-SOFCs (*“Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells”* – Células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária), têm sido alvo de grande interesse na comunidade científica e industrial^(10,11). Entre as promissoras alternativas à substituição do YSZ encontram-se os silicatos de terras raras, em especial, o silicato de lantânio tipo apatita.

Nakayama⁽¹²⁾, produziu o composto silicato de lantânio tipo apatita de formulação geral $\text{La}_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{3x+2}$ ($x= 0-0,67$), e este tem-se mostrado promissor em substituição ao YSZ por possuir uma condutividade iônica de 2×10^{-3} S/cm na composição $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, em 800°C, e $1,08 \times 10^{-2}$ S/cm na composição $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ em 700°C^(13,14).

A condutividade iônica de um material é a capacidade deste em transportar um determinado íon, no caso do YSZ, O^{2-} , na estrutura cristalina perovskita e este transporte dá-se por meio de vacâncias elemento O_2 . Em contrapartida, o silicato de lantânio tipo apatita apresenta estrutura cristalina que permite o transporte de íons O^{2-} por vacâncias não só deste elemento mas também por vacâncias de cátions, ânions e interstícios no óxido (SiO_4^+) em baixas temperaturas e pressão⁽¹⁵⁾. Por este âmbito, o silicato de lantânio tipo apatita apresenta vantagens em relação ao YSZ em relação à condutividade iônica. Entretanto, também há certas desvantagens no que diz respeito a sua obtenção em fase única e densificação.

Outra importante questão na substituição do YSZ pelo silicato de lantânio tipo apatita reside no método de obtenção destes. YSZ é obtido pelo método de mistura de pós, método convencional e mais utilizado, e o silicato de lantânio tipo apatita é de difícil obtenção pelo mesmo método. Isto se deve ao fato de que o método de mistura de pós “facilita” o aparecimento de fases secundárias

indesejáveis como o $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ou La_2SiO_5 , sendo, este último, de difícil remoção⁽¹⁶⁾. Ambas, encontram-se em equilíbrio com a fase apatita e, em altas temperaturas, superiores à 1400°C ^(17–19), empregadas no método de mistura de pós, tornam-se mais estáveis e podem diminuir a condutividade iônica do material⁽²⁰⁾. Desta maneira, outros métodos alternativos ao de mistura de pós, têm sido estudados com o intuito de se baixar a temperatura de calcinação/sinterização da fase apatita, e também de se evitar o aparecimento de fases secundárias citadas.

Outro importante parâmetro nos estudos do composto silicato de lantânio tipo apatita é a obtenção de corpos cerâmicos densos. Liu⁽²¹⁾, mostrou que, é possível obter corpos cerâmicos com densidades superiores à 95%, ao contrário de outros trabalhos encontrados na literatura.

Diante deste contexto, o método sol-gel apresenta-se como uma excelente alternativa à obtenção do composto silicato de lantânio, pois, consegue-se obter a fase apatita pura do silicato de lantânio em temperaturas iguais ou inferiores a 900°C ⁽²²⁾. Além da menor temperatura de obtenção da fase apatita, em relação ao método de reação em estado sólido, pela mistura de pós, o método sol-gel pode proporcionar maior homogeneidade na mistura dos materiais precursores, La_2O_3 e SiO_2 ⁽²¹⁾, e permite melhor controle da morfologia do pó cerâmico devido à síntese do material ocorrer em via úmida com controle prévio das condições de síntese, como por exemplo, o pH inicial de formação do gel de sílica e homogeneização do meio reacional⁽²³⁾.

Portanto, neste estudo, pós cerâmicos de silicato de lantânio tipo apatita foram sintetizados pelo método sol-gel a partir de Na_2SiO_3 seguido de precipitação. Os materiais precursores de sílica e lantânio foram, respectivamente, Na_2SiO_3 e La_2O_3 . Estudou-se a influência das condições de síntese para controle do pH inicial e tempo de formação do gel de sílica. A partir destes parâmetros foram realizadas sínteses em catálise ácida e básica para os géis de sílica e os respectivos pós cerâmicos originados a partir destes. Verificou-se também a interação dos géis de sílica formados junto às suas respectivas soluções clorídricas de La_2O_3 (sol).

Na identificação da fase apatita do composto silicato de lantânio foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) e a morfologia dos pós e microestrutura dos corpos cerâmicos sinterizados foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

II. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar e propor um novo método de síntese do composto silicato de lantânio tipo apatita a ser utilizado como potencial eletrólito em células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC).

III. REVISÃO DA LITERATURA

III.1. Célula a combustível

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem, de forma direta, energia química proveniente de um combustível em energia elétrica e calor ⁽²⁴⁾. Esta conversão ocorre por meio de duas semi-reações eletroquímicas onde o combustível é oxidado no ânodo e o oxidante é reduzido no cátodo⁽²⁾.

III.2. Classificação das células a combustível

Classificam-se as células a combustível pelo eletrólito utilizado e também pelas suas temperaturas de operação. Na TAB. 1 são apresentados os principais tipos de células e suas características⁽²⁵⁾.

TABELA 1 - Principais tipos de células a combustível

Tipo de célula	Eletrólito	Faixa de Temperatura (°C)	Principais aplicações
PEMFC (<i>Próton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)	Polímero: Náfion®	50 - 80	Energia portátil e transportes
AFC (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)	KOH	90 - 100	Militar e espacial
PAFC (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)	H ₃ PO ₄ líquido Em matriz de SiC	150-200	Geração distribuída
IT-SOFC (<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i>)	Silicato de terras raras	500 - 800	Estacionária Co-geração
MCFC (<i>Monten Carbonate Fuel Cell</i>)	CO ₃ ²⁻ fundidos Em matriz de LiAlO ₂	600-700	Estacionária Co-geração
SOFC (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)	ZrO ₂ SDC (Samário dopado com Cério)	600-1000	Estacionária Co-geração

III.3. Células a combustível de óxido sólido (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*)

Similarmente às demais células a combustível, as SOFCs são dispositivos eletroquímicos que executam a conversão da energia química de um combustível diretamente em energia elétrica. Esta conversão ocorre por meio da reação do combustível e um oxidante, geralmente O_2 , onde há difusão de íons O^{2-} ou prótons através de uma camada de eletrólito cerâmico sólido no meio de dois eletrodos porosos, o ânodo e o cátodo. O material cerâmico mais utilizado como eletrólito é a zirconia estabilizada com ítria (YSZ - *Ytria Stabilized Zirconia*)^(26–28). Para que haja o transporte de íons pelo eletrólito é necessário que a SOFC opere em alta temperatura, na faixa de 800 a 1000°C, por apresentar elevada condutividade iônica (propriedade que o material cerâmico possui em conduzir íons ou prótons). Esta condutividade iônica é da ordem de 0,1 S/cm a 1000°C⁽²⁹⁾.

III.4. Princípio de operação da SOFC

Em uma SOFC típica, dois eletrodos porosos, ânodo e cátodo, são separados por uma camada de eletrólito cerâmico denso. A FIG III.1 representa uma SOFC e seus principais componentes. Pode-se variar o mecanismo de condução pelo eletrólito onde em (a) transporta-se íons O^{2-} do cátodo para o ânodo e em (b) prótons migram do ânodo para o cátodo. Os elétrons gerados pela oxidação do combustível no ânodo são aceitos pela redução do oxidante no cátodo que completa o circuito. A eletricidade é gerada pelo fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo enquanto a corrente elétrica é obtida pela difusão de íons O^{2-} ou prótons através do eletrólito sólido^(7,25,29,30).

FIGURA III.1⁽²⁹⁾ – Representação esquemática de uma SOFC e seus mecanismos de condução pelo eletrólito onde (a) condução de íons O^{2-} e em (b) condução dos prótons

III.5. Componentes da SOFC

III.5.1. Ânodo

O ânodo é um dos principais componentes da SOFC e este, por sua vez, tem como função catalisar a reação do combustível com o O^{2-} vindo do eletrólito e conduzir os elétrons produzidos na reação eletroquímica para o circuito externo de acordo com a reação representada pela equação (1).

O mesmo é o local onde ocorre o processo eletroquímico de oxidação do combustível^(29,31). Entre as principais propriedades que o ânodo deve apresentar estão: alta condutividade elétrica e iônica, compatível coeficiente de expansão térmica em relação ao eletrólito e demais componentes, não favorecer a formação de resíduos locais, apresentar compatibilidade química com o eletrólito, alta porosidade e ampla interface de reação entre o combustível, eletrodo e eletrólito (“TPB – Three Phase Boundary” – Tripla Fase Reacional)⁽³⁴⁾.

Materiais tradicionais foram utilizados para construção de ânodos em SOFCs como o Fe (ferro). Mas, as altas temperaturas de operação das SOFCs aliadas à corrosão do Fe impossibilitaram a continuidade do uso deste elemento

como ânodo. Mais estável às altas temperaturas e resistente a corrosão, Co (cobalto) foi também utilizado na construção de ânodos para SOFCs⁽³³⁾.

Sendo assim, o “*cermet*” (compósito cerâmico-metal) Ni / YSZ, foi aplicado como ânodo em SOFCs. No início, o componente Ni apresentou inadequações na expansão térmica frente ao YSZ em altas temperaturas e impossibilitou o seu uso como ânodo^(33,34).

Todavia, verificou-se que o Ni / YSZ é mais adequado para uso em SOFCs onde o combustível e o oxidante sejam, respectivamente, o H₂ e O₂ em altas temperaturas. Quando se utiliza hidrocarbonetos ou gases de reforma, o Ni promove deposição de carbono, e, por consequência disto, há um notável decréscimo na performance do ânodo e da SOFC⁽³¹⁾. A necessidade em obter materiais com maior gama de compatibilidade em atmosferas oxidantes e de temperaturas mais baixas favoreceram o aparecimento de novos materiais a serem aplicados como ânodo em SOFCs. Entre as tentativas estão LaCrO₃, CrTi₂O₅, e Ti_{0,34}Nb_{0,66}O₂. No entanto, estes últimos apresentaram baixa resistência mecânica e expansão estrutural em atmosferas reduzidas tornando-se inviáveis⁽³²⁾.

Além disso, com o intuito de aumentar a estabilidade química, novos materiais como Cu–CGO e Cu–Ni–CGO, destacaram-se como promissores para aplicações de ânodo em relação aos anteriores. Ânodos de Cu–CGO e Cu–Ni–CGO foram sintetizados e exibiram boa condutividade elétrica e iônica como, por exemplo, o processo glicina-nitrato assistido por micro-ondas⁽³³⁾.

Materiais baseados em CeO₂ mostram excelente atividade catalítica, e boa condutividade eletrônica devido à redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺. Além disso, ânodos de Cu-Ceria possuem alta condutividade eletrônica e iônica, bom coeficiente de expansão térmica que influencia fortemente a resistividade do ânodo e, por fim, alta resistência à deposição de carbono, que permite a alimentação direta de hidrocarbonetos combustíveis pelo ânodo⁽³⁶⁾.

A performance do ânodo depende também de outros fatores como a composição do metal, temperatura de sinterização, espessura, microestrutura, densidade e porosidade^(33,34).

Portanto, constitui-se como a melhor solução para melhorar desempenho da SOFC, a utilização de materiais compósitos alternativos para temperaturas intermediárias⁽³³⁾.

III.5.2. Cátodo

O cátodo é o eletrodo onde ocorre a reação eletroquímica de redução do oxigênio. Por este motivo o cátodo deve possuir as seguintes características: porosidade adequada (de 30 a 40%) para permitir a difusão do oxigênio, compatibilidade química com o eletrólito, interconector sob as mesmas condições de operação, adequado coeficiente de expansão térmica em relação aos demais componentes, estabilidade química e microestrutural sob atmosfera oxidante na síntese e durante a operação, alta atividade catalítica para a reação de redução do oxigênio e, por fim, alta condutividade eletrônica e iônica. Na equação (2) está representada a semi-reação eletroquímica de redução^(6,33):

Na tentativa de diminuir os efeitos da degradação em atmosfera oxidante e permitir o uso de interconectores feitos com materiais comuns e tradicionais, propõe-se operar a célula em temperatura intermediária. Por outro lado, há uma diminuição da cinética do eletrodo que resulta em alta resistência de polarização da interface. Uma correta seleção de materiais e a otimização de suas microestruturas devem ser executadas para minimizar as perdas de polarização do cátodo. A escolha do material a ser utilizado no cátodo está relacionada diretamente ao tipo de material utilizado no eletrólito para evitar diferenças no coeficiente de expansão térmica que podem provocar reações químicas indesejáveis^(29,33).

Na FIG. III.2 está representada a interface gás-cátodo-eletrólito, TPB (*“Three Phase Boundary” - Tripla Fase Reacional*), onde acreditava-se ser o único local onde ocorria a reação eletroquímica de redução do oxigênio⁽³⁶⁾.

FIGURA III.2 – Representação esquemática da TPB (Three Phase Boundary – Tripla Fase Reacional - TFR)⁽³³⁾

No entanto, verifica-se que a semi-reação de redução do oxigênio não ocorre somente em uma etapa e em local específico⁽³⁶⁾. Ela ocorre em pontos diferentes da interface e em direções aleatórias. Na FIG. III.3 são apresentados os diferentes caminhos e direções em que a semi-reação do cátodo pode ocorrer de acordo com o material utilizado.

FIGURA III.3⁽³³⁾ – TPB: Três diferentes mecanismos e localizações da reação de redução do oxigênio no cátodo: (a) superfície de cátodo; (b) interface cátodo-eletrólito; (c) superfície do eletrólito

Os materiais mais utilizados como cátodo em SOFC são os óxidos de estrutura cristalina perovskita, de fórmula geral, ABO_3 . Na FIG. III.4 está representada a estrutura perovskita.

FIGURA III.4 – Representação esquemática da célula unitária de perovskita, ABO_3

Cátions A, como, por exemplo, La, Sr, Ca, Pb têm baixas valências. Estes são maiores em tamanho e coordenados por 12 ânions. Cátions B, como Ti, Cr, Ni, Fe, Co, Zr, ocupam um espaço muito menor e são coordenados por 6 ânions.

Em SOFCs de alta temperatura de operação, o manganito de lantânio ($LaMnO_3$: LSM) é o material mais utilizado por ser compatível com eletrólitos de YSZ. A dopagem de $LaMnO_3$ com cátions como Sr^{2+} (10-30 mol%), Ca^{2+} (10-20mol%) tem por finalidade aumentar a condutividade iônica e elétrica. No entanto, a estrutura $La_{1-x}A_xMnO_{3\pm y}$ (onde A é cátion bivalente, “+” denota um excesso de oxigênio e “-” denota deficiência de oxigênio)^(29,33,34).

No manganito de lantânio dopado com estrôncio, ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-y}$ com $x < 0,5$) uma oxidação de íons manganês é observada.

Na equação (3) está representada a reação de oxidação dos íons manganês na dopagem.

De acordo com reação da equação (3), a dopagem aumenta a concentração de sítios reativos que favorecem o aumento da condutividade iônica do material. Esta estrutura cristalina é influenciada pela pressão parcial de oxigênio e temperatura. Em operação na célula, o composto dopado tem estrutura romboédrica enquanto que o manganito de lantânio não-dopado é ortorrômbico⁽³³⁾.

O LSM reage com YSZ em temperaturas superiores a 1300°C e fases secundárias e isolantes como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e SrZrO_3 se formam indesejavelmente. A quantidade destas fases eletronicamente isolantes dependem da relação La/Sr do composto LSM. Abaixo de 1200°C estas fases não são formadas, A concentração de dopante influencia o coeficiente de expansão térmica e a condutividade iônica. Por exemplo, LaMnO_3 possui condutividade iônica de $11,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ na faixa de temperatura de 35 a 1000°C enquanto que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,05-0,30$) tem condutividade iônica de $12,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽³⁶⁾.

Abaixo de 800°C, LaSrMnO_3 exibe significativa redução na condutividade iônica e de atividade catalítica para reação de redução de oxigênio. Por este motivo, novos materiais para o cátodo tiveram de ser desenvolvidos para IT-SOFCs ⁽³⁶⁾.

Substituindo-se Mn por Fe ou Co no sítio B, em FIG. III.4, compostos LSCF: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-z}$, tornaram-se promissores para aplicações em IT-SOFCs por terem excelente atividade catalítica para redução oxigênio e altas condutividades eletrônica e iônica. Além disso, estes materiais possuem coeficiente de expansão térmica similares aos compostos baseados em céria⁽³⁶⁾.

Em geral, a concentração de Sr no sítio A (ver FIG III.4) melhora a condutividade iônica e a dopagem com Fe e Co no sítio B, melhora a condutividade eletrônica⁽³⁶⁾.

Compósitos LSCF / GDC (Gadolínio dopado com céria) como, por exemplo, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-z}$; $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-z}$; $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-z}$; $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-z}$ (LNF) e $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-z}$ são utilizados como materiais do cátodo em SOFCs⁽³⁶⁾.

III.5.3. Interconector

É o material utilizado na conexão entre o ânodo de uma célula unitária e o cátodo da célula adjacente. Atua como barreira física para que não haja mistura dos gases combustíveis do ânodo com os gases do cátodo⁽³⁵⁾.

Pelo fato de estar em contato com a atmosfera extremamente redutora do ânodo e altamente oxidante do cátodo, o interconector deve possuir ótima estabilidade química. Outra propriedade importante deste componente é

condutividade eletrônica que deve ser elevada tanto em atmosfera oxidante quanto na redutora^(36,37).

Necessita-se também alta condutividade térmica caso haja reforma interna de combustível para executar a transferência de calor gerado no cátodo para o ânodo da célula seguinte. Esta transferência de calor favorece a reação endotérmica de reforma⁽³⁵⁾.

Executa também a função de suporte ao empilhamento de células unitárias, os *stacks*⁽³⁸⁾. Na FIG. III.5 pode-se observar o interconector e o empilhamento de células unitárias planas.

FIGURA III.5 – Interconector em célula unitária (a) e stack contendo 3 células unitárias

LaCrO_3 (cromito de lantânio) dopado com estrôncio é o material mais utilizado como interconector em SOFCs de alta temperatura.

III.5.4. Selantes

Assim como os demais componentes de uma célula a combustível, o selante constitui-se como elemento de extensa pesquisa e desenvolvimento no intuito de viabilizar a produção e comercialização das SOFCs⁽³⁹⁾.

Como principal função, o selante atua como barreira física para que não ocorra mistura entre o combustível e o elemento oxidante (comburente).

A confiabilidade deste componente reside na capacidade de o mesmo suportar altas temperaturas de operação (800 a 1000°C) e às severas atmosferas redutora e oxidante das quais é exposto. Assim como os demais componentes da

SOFC, os selantes devem preencher alguns requisitos importantes como: boa isolamento elétrica; elevada resistência mecânica; excelente estabilidade química em atmosferas redutoras e oxidantes; coeficiente de expansão térmica compatível com dos demais componentes; suficientemente robusto para suportar longos e inúmeros ciclos térmicos em uma ampla faixa de altas temperaturas^(39,40).

Os materiais mais utilizados para fabricação deste componente são os vidros e vitro-cerâmicos. Para que estes materiais possam ser utilizados neste tipo de aplicação, alguns critérios prévios devem ser observados quanto a seleção de materiais e ao seu processamento. Entre estes, temos: rigoroso controle e aproximação do coeficiente de expansão térmica junto aos demais componentes da SOFC; técnicas de processamento empregadas; investigação quantitativa dos impactos causados ao selante e análise do comportamento do mesmo em operação; otimização do processo químico (controle da cinética de cristalização pela engenharia de superfície e estabilidade química⁽³⁹⁾).

III.5.5. Eletrólito

Considerado como o principal componente de uma célula a combustível, o eletrólito tem como função básica o transporte de íons oxigênio do cátodo para o ânodo. Os íons oxigênio reagem com hidrocarbonetos para formar H_2O e CO_2 completando assim o balanço geral de cargas elétricas da célula a combustível^(32,38). Além disso, é o componente que define a temperatura de operação da célula a combustível.

Em SOFC, este componente é constituído por um material cerâmico e que, por sua vez, deve apresentar:

- Insignificante condutividade eletrônica afim de se evitar fluxo de elétrons entre o cátodo e o ânodo.
- Condutividade iônica suficientemente alta ($> 0,1 \text{ S/cm}$)
- Inércia química frente aos materiais dos eletrodos durante processamento e serviço.
- Insignificante volatilização

- Estabilidade química e termodinâmica em uma larga faixa de temperaturas (de 25-1000°C) e baixas pressões ($1-10^{-22}$ atm)
- Coeficiente expansão térmica compatível com os eletrodos
- Possuir propriedades mecânicas, como, por exemplo, tensão de fratura > 400 MPa ^(3,5,29)

Os materiais mais empregados como eletrólito em SOFC são as soluções sólidas de óxidos condutores a base de ZrO_2 (óxido de zircônio). Entre estes, destaca-se o YSZ (ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3) ⁽⁴⁾. Este, por sua vez, possui condutividade iônica de 0,1 S/cm em temperatura acima de 1000°C ⁽¹⁸⁾. Lembrando que a condutividade iônica é a propriedade física que reflete o quão eficiente é o transporte de íons O_2^- através do eletrólito.

Em FIG. III.6 tem-se a representação de uma estrutura fluorita de YSZ cujo transporte de íons O_2^- dá-se por meio de vacâncias do átomo oxigênio na estrutura cristalina.

FIGURA III.6 – Representação esquemática da estrutura fluorita de YSZ

SOFCs, no seu estado da arte, que utilizam o YSZ como eletrólito sólido, requerem altas temperaturas de operação, 800 a 1000°C. Esta alta temperatura de operação dificulta a seleção de materiais além de reduzir sua vida útil. Sendo assim, novos materiais têm sido desenvolvidos com o intuito de se obter condutividade

iônica equivalente ao YSZ em temperaturas mais baixas, 600 a 800°C, partindo-se então para células a combustível do tipo IT-SOFC.

Materiais como CeO₂, óxido de cério, e este dopado com Gd (gadolínio) - GDC, Sm (samário) - SDC, possuem condutividades iônicas em 750°C, similares ao YSZ em 1000°C e em altas pressões parciais de oxigênio⁽⁴²⁾.

No entanto, um dos problemas na utilização de óxidos de cério como eletrólito reside na condução eletrônica causada pela dopagem em baixas pressões parciais de oxigênio devido à redução parcial de Ce⁴⁺ e Ce³⁺. Sais inorgânicos como cloreto e carbonatos de cério dopado têm sido alternativas para contornar o problema da condução eletrônica^(43,44).

Outra alternativa ao YSZ e à céria dopada, é o galato de lantânio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM – *Lanthanum Strontium Gallium Magnesium*). Diferentemente do CeO₂, a estrutura cristalina do LSGM é do tipo perovskita ABO₃, FIG. III.4. Por possuir condutividade eletrônica insignificante, condutividade iônica em 750°C de 0,1 S/cm, similar ao YSZ em 1000°C, tem sido considerado um material promissor a ser aplicado como eletrólito em aplicações IT-SOFC⁽⁴⁵⁾.

III.5.5.1 Novas alternativas de materiais para eletrólito em SOFC

YSZ é o material mais utilizado como eletrólito em SOFCs. Isto se deve ao fato de que o mesmo possui alta condutividade iônica em elevadas temperaturas (800 a 1000°C), insignificante condução eletrônica, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pressões parciais, elevada resistência mecânica e flexibilidade na utilização de combustíveis^(18,46,47).

Todavia, uma SOFC que utiliza YSZ como eletrólito possui elevado custo de produção e reduzida vida útil pelo desgaste dos demais componentes submetidos a elevadas temperaturas. Sendo assim, novos eletrólitos sólidos que tenham propriedades físico-químicas melhores, com menor custo de produção e viabilizem a produção de células a combustível que operem em temperaturas intermediárias, IT-SOFCs, tornam-se necessários.

Inseridos neste contexto, estão os silicatos de terras raras, considerados materiais promissores em aplicações de eletrólito por possuírem elevada condutividade iônica, baixa energia de ativação e excelente estabilidade química além de um baixo custo de produção⁽⁴⁸⁾.

III.5.5.2. Silicato de lantânio tipo apatita

No início dos anos 1960, houve uma competição de pesquisa para esclarecimento do diagrama de fases de óxidos de terras raras e sílica entre os EUA e a União Soviética. A composição química da fase apatita, contudo, não foi corretamente identificada devido a à baixa resolução dos instrumentos analíticos naquele momento. Portanto, o novo composto foi apresentado como ortossilicato⁽¹⁶⁾.

O principal foco da pesquisa foi a análise cristalográfica, sua possível aplicação em lasers, suas propriedades fluorescentes e “incubadora” de resíduos radioativos indesejados. Entretanto, a quantidade e precisão dos dados cristalográficos para apatitas de silicato de terras raras, bem como as semelhanças entre seus diagramas de fases de sistemas contendo também a sílica, desempenharam um papel importante na descoberta da condutividade iônica por Nakayama et. al⁽¹²⁾.

Desde então, muitos pesquisadores têm se interessado por este material devido às suas propriedades fundamentalmente diferentes dos condutores iônicos tradicionais, como a zircônia estabilizada. Uma característica peculiar é a presença de íons O^{2-} intersticiais^(49,50).

Outra peculiaridade importante a respeito do silicato de lantânio tipo apatita é a obtenção da fase única pura deste composto. Diante disso, o diagrama de fases do sistema $La_2O_3 - SiO_2$ torna-se de fundamental importância não só para identificar a composição, mas também para esclarecer e otimizar processos de síntese deste material.

Em FIG. III.7 está representado o diagrama de fases $La_2O_3 - SiO_2$ obtido pelo método de mistura de óxidos onde a cristalização da fase apatita de silicato de lantânio deu-se por meio de reação em estado sólido por calcinação em temperatura de acima de $1300^{\circ}C$ ($1600K$). Neste diagrama, está identificada a composição $La_{9,33}Si_6O_{26}$ (SL), sendo X: $2La_2O_3.3SiO_2$; LíqA e LíqB: líquidos de composições diferentes e imiscíveis⁽¹⁹⁾.

FIGURA III.7⁽¹⁶⁾ – Diagrama de fases do sistema quasi-binário La_2O_3 - SiO_2 .

Kobayashi et. al⁽¹⁶⁾ sintetizou a o composto $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ pelo método da mistura de óxidos onde o pó cerâmico obtido foi sinterizado e a temperatura de cristalização da fase apatita para o mesmo foi superior a 1300°C . Como se pode notar, usando-se outros métodos de síntese que possibilitem temperaturas mais baixas de cristalização, novos diagramas de fases devem ser utilizados afim de se compreender o comportamento térmico e identificar possíveis fases secundárias do composto.

III.5.5.3. Estrutura cristalina do silicato de lantânio tipo apatita

Silicato de lantânio tipo apatita tem uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/m$. Esta estrutura cristalina consiste em tetraedros isolados de SiO_4 e cátions La^{3+} localizados em sete ou nove posições coordenadas. Os sete cátions coordenados formam canais ao longo do eixo c nos quais os ânions estão localizados⁽⁵¹⁾. Em FIG. III.8 encontra-se representada a estrutura cristalina do silicato de lantânio tipo apatita.

FIGURA III.8⁽⁵²⁾ – Representação esquemática da estrutura cristalina hexagonal proposta para $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

III.5.5.4. Mecanismo de condução iônica do silicato de lantânio tipo apatita

A condução iônica (condução de íons O^{2-}) no silicato de lantânio tipo apatita é predominantemente intersticial. Isto quer dizer que os íons O^{2-} passam pelos interstícios entre os tetraedros de SiO_2 e os átomos de La pelo eixo c (ver FIG. III.8)⁽⁵³⁾. Ainda que de forma secundária, ocorre a condução de íons por vacâncias de O e La, o que confere à estrutura dos silicatos de terras raras, em especial, o silicato de lantânio, a possibilidade de se colocar elementos dopantes com o intuito de maximizar a condução intersticial já que estes elementos podem criar distorções ainda maiores na estrutura.

Também é possível utilizar estequiometria diferenciada a fim de proporcionar excesso de cátions La^{3+} ou deficiência de ânions O^{2-} para obter condução iônica por vacâncias embora este mecanismo de condução iônica seja mais lento do que a migração intersticial⁽⁵⁴⁾.

Simulações computacionais para o excesso de oxigênio na composição $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ previu a presença de íons O^{2-} em interstícios próximos dos tetraedros SiO_2 formando unidades pseudo-" SiO_5 ". Concluiu-se então, que a condutividade iônica é causada por um mecanismo de "transferência", onde o íon intersticial é transferido de uma unidade SiO_2 para a próxima, formando momentaneamente uma unidade Si_2O_9 causando uma rotação parcial das unidades tetraédricas^(55,56).

A representação esquemática da migração do íon, pelo eixo c da estrutura cristalina é descrita na FIG. III.9.

FIGURA III.9^(59-adaptado) – Migração intersticial do íon O^{2-} ao longo do eixo c em via não linear (indicado na cor rosa)

É de fundamental importância salientar que o método de síntese aliado ao controle estequiométrico dos elementos químicos e, principalmente, a presença ou não de fases secundárias indesejáveis presentes na composição, são fatores importantes na condutividade iônica do material.

IV. MÉTODOS DE SÍNTESE DE SILICATO DE LANTÂNIO PARA APLICAÇÕES EM SOFC

A obtenção de pós cerâmicos de alto desempenho, baixo custo e simplicidade de produção tem sido alvo de grande interesse de pesquisadores em diversos países. E, sobretudo, áreas como a biotecnologia, indústria eletroeletrônica e automobilística tem impulsionado o desenvolvimento e otimização dos métodos de síntese de materiais cerâmicos capazes de atender às mais variadas exigências em termos de propriedades mecânicas, químicas e físicas^(3,4,57).

Desta forma, torna-se imprescindível o conhecimento dos materiais precursores que farão parte da composição final do composto cerâmico. Inicialmente, estes materiais devem, majoritariamente, possuir partículas nano ou submicrométricas ($< 1\mu\text{m}$), baixa quantidade ou ausência de aglomerados rígidos, homogeneidade, composição, pureza e microestrutura controladas, morfologia preferencialmente esférica, de alta densidade, elevada área superficial específica e cristalinidade⁽⁵⁷⁾.

Diante de todos os requisitos apresentados anteriormente para pós precursores, a criação, combinação e otimização de dois ou mais métodos de síntese têm sido realizadas para aplicações em SOFC. Entre os mais utilizados, encontram-se: método de mistura de óxidos, sol-gel, coprecipitação, complexantes poliméricos (Pechini) e hidrotérmico são simples e versáteis. Por este motivo, são as técnicas frequentemente utilizadas para síntese de materiais cerâmicos.

Outras técnicas como “*freeze-drying*”, “*plasma-spraying*”, moagem em alta energia, e método combinado de síntese também têm sido aplicadas e serão brevemente discutidas a seguir.

IV.1. Método da mistura de óxidos

Este método consiste na mistura pós de óxidos precursores onde os mesmos são misturados manualmente ou em moinho por determinado tempo. Em seguida, os pós cerâmicos são levados para calcinação em elevadas temperaturas afim de promover a reação em estado sólido. Segue-se então, o processamento dos pós cerâmicos e, por fim, a sinterização dos corpos cerâmicos.

Neste método, a utilização de La_2O_3 e SiO_2 , como materiais precursores para síntese de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, pode ocorrer, durante a etapa de calcinação do pó cerâmico, a decomposição de $\text{La}(\text{OH})_3$ na temperatura de $460^\circ\text{C}^{(61)}$ que favorece o aparecimento das fases secundárias indesejáveis $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e La_2SiO_5 ^(61,62).

A fim de evitar o aparecimento destas fases, são requeridas etapas intermediárias durante a síntese do pó cerâmico, como, por exemplo, calcinação prévia do La_2O_3 para eliminação de água, umidade e carbonatos que são facilmente absorvidos pelo La_2O_3 . Também se faz necessária a inserção do pó cerâmico seco em forno pré-aquecido à 450°C que impede a decomposição térmica do $\text{La}(\text{OH})_3$ ⁽⁶¹⁾. A inserção de etapas intermediárias bem como compostos que inibam o aparecimento das fases secundárias, por exemplo, La_2CO_3 ⁽⁶¹⁾, para obtenção de pós cerâmicos puros, torna-se desvantajosa no quesito simplicidade.

Por esta razão, síntese de silicato de lantânio tipo apatita vem sendo gradativamente realizada por outros métodos de síntese.

IV.2. Método da precipitação

Método frequentemente utilizado na preparação de pós cerâmicos de morfologia bem definida e com menor quantidade de aglomerados ⁽⁵⁹⁾.

O método envolve, dois ou mais componentes (sais inorgânicos ou óxidos) diluídos são misturados e, através da adição de um precipitante à mistura, ocorre o aumento do pH do meio. À medida que o pH varia, ocorre a hidrólise alcalina das espécies que proporciona a incorporação do sal inorgânico com óxido, por exemplo ⁽⁶⁰⁾.

MACEDO, et. al. ⁽⁶¹⁾ sintetizaram silicato de lantânio a partir de sal inorgânico de lantânio, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e TEOS (tetraetilortossilicato) como fonte de Si dissolvida previamente em solução de n-propanol. À mistura aquosa resultante, sob agitação constante, foi adicionado NH_4OH em velocidade controlada até atingir o valor de pH 10. A precipitação simultânea de La e Si ocorreu. A este tipo de precipitação deu-se o nome de coprecipitação.

Observa-se no exemplo citado acima, que fatores importantes devem ser considerados no processo. São estes: processo de mistura, velocidade de agitação dos reagentes, agitação do meio influem diretamente na morfologia e distribuição do tamanho de partículas ⁽⁴⁾. A garantia do pH correto de precipitação

de todas as espécies é de fundamental importância para se evitar desbalanceamentos estequiométricos.

IV.3. Método dos complexantes poliméricos (Pechini)

O método dos precursores poliméricos – método Pechini – consiste na síntese química onde cátions metálicos são distribuídos ao longo de estruturas poliméricas. A reação de “quelação” ocorre quando cátions metálicos reagem com ácidos carboxílicos. Em seguida, esta solução é misturada a um polihidroxiálcool, para posterior esterificação obtendo-se uma resina⁽⁶²⁾.

O método Pechini é também uma opção amplamente utilizada para a síntese de muitos óxidos mistos devido à sua capacidade de misturar compostos tais como: láctico, glicólico, cítrico, EDTA e levando à formação de quelatos de ácidos poli básicos com cátions dissolvidos⁽⁶³⁾. Agentes quelantes são usados para evitar a segregação parcial dos metais no composto final que pode ser causada por diferentes interações entre íons metálicos presentes na solução⁽⁶⁴⁾. A adição de um polihidroxiálcool juntamente ao aquecimento da solução, provoca a poliesterificação dos quelatos, criando uma cadeia de átomos de metal ligado à radicais orgânicos⁽⁶³⁾. O uso de dois agentes quelantes permite a otimização da complexação de todos os íons metálicos, resultando na formação de uma solução homogênea⁽⁶⁵⁾. Como consequência, um sistema complexante mais estável é formado. A adição posterior de etileno-glicol promove a polimerização facilitando a homogeneidade. Este processo tende a minimizar as segregações de metais durante a decomposição em condições de tratamento térmico⁽⁶⁶⁾. Feldhoff et al.⁽⁶⁷⁾ sugeriram que a maioria dos cátions na solução provavelmente ligam com EDTA, enquanto as moléculas de ácido cítrico são livres para formar uma rede de polímero devido a reações de condensação.

O método Pechini envolve duas reações químicas básicas:

1. Complexação ou quelação entre íons metálicos, exemplo ácido acético.
2. Poliesterificação com etileno-glicol.

Em FIG. IV.1, são mostradas as reações de complexação e poliesterificação.

FIGURA IV.1 – Esquemático representativo das reações de complexação e poliesterificação do método Pechini

As reações de complexação e poliesterificação preservam a homogeneidade do sal metálico dentro do gel. A reação de polimerização forma estruturas tridimensionais e minimizam a segregação de cátions.

A grande vantagem deste método é a alta pureza que pode ser obtida e o controle da composição final do pó resultante. Após tratamento térmico os óxidos de metal ficam homogeneamente distribuídos com estequiometria balanceada.

Este método tem sido utilizado na síntese de silicato de lantânio. Frequentemente, utiliza-se o TEOS como fonte de sílica previamente dissolvido em álcool, pós de SiO_2 de elevada pureza (acima de 99%) com $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (nitrato

de lantânio hexahidratado) juntamente ao ácido cítrico^(28,68). No entanto, o elevado preço do TEOS, a necessidade de ter mais de um método aplicado à síntese, no caso sol-gel, e a adição de etapas de tratamento térmico dos géis obtidos para eliminação do etileno-glicol tornam a síntese mais demorada.

IV.4. Método hidrotérmico

Trata-se de um dos métodos mais populares para síntese de pós cerâmicos nano estruturados. É usualmente identificado pela reação química de uma solução aquosa em elevada temperatura e pressão⁽⁶⁰⁾.

Esta reação química ocorre em um reator de autoclave que possui um recipiente interno de PTFE (teflon) onde é possível manter um solvente em temperaturas maiores que a de seu ponto de ebulição e, conseqüentemente, garantir maior solubilidade das espécies químicas dissolvidas.

Fatores como a temperatura, pH do meio reacional, tempo de tratamento e concentração dos componentes químicos utilizados são de fundamental importância para garantir a eficiência da síntese.

Em FIG. IV.2 está representado, de forma simplificada, um reator utilizado na síntese hidrotérmica.

FIGURA IV.2 Representação esquemática de um reator de autoclave utilizado no método hidrotérmico

Uma das vantagens do método hidrotérmico é a cristalização de fases em temperaturas menores em relação ao processo de calcinação convencional,

permitindo, assim, melhor controle do tamanho de partículas. E, em alguns casos, a cristalização de fases pode ocorrer durante a síntese hidrotérmica⁽⁶⁹⁾.

Outro fator importante é a possibilidade de utilização da precipitação durante o processo hidrotérmico a fim de se otimizar condições de síntese e permitir maior controle de pH do meio reacional além de se evitar etapas subsequentes que envolvam precipitação^(69,70).

IV.5. Métodos “*Spray*” e “*Freeze drying*”

A secagem por “*spray*” utiliza uma vaporização rápida do solvente contido em pequenas gotículas em uma solução enquanto que o método *freeze drying* utiliza uma taxa lenta de sublimação do solvente. Neste, a solução é pulverizada em gotículas finas de nitrogênio líquido, seguida por sublimação do solvente na ausência de fase líquida^(57,64).

Desta forma, o método “*freeze drying*” permite a segregação mínima de sais diluídos e resulta em uma mistura homogênea dos íons. Ambos os métodos produzem partículas finas e homogêneas com alto controle da morfologia e composição⁽⁶²⁾.

O uso deste método na produção de silicato de lantânio tipo apatita tem sido feito em conjunto a outros métodos, como, por exemplo, sol-gel, para retenção dos cátions da solução de partida com o intuito minimizar qualquer segregação. Evita-se assim, quaisquer desbalanceamentos estequiométricos na obtenção de silicato de lantânio tipo apatita⁽⁷¹⁾.

IV.6. Método da moagem em alta energia (método mecânico-químico)

Trata-se de uma técnica de processamento em estado sólido onde partículas de diferentes espécies são submetidas a cíclicos esforços de cisalhamento, fratura e reações químicas entre partículas de pós em um moinho de esferas de alta energia⁽⁷²⁾.

O método de moagem em alta energia é um método simples para a fabricação de vários materiais avançados, tais como ligas nano cristalinas e cerâmicas. Diferentemente do método reação em estado sólido pelo qual são normalmente produzidas partículas heterogêneas com forma irregular, o pó sintetizado por este método possui usualmente uma estrutura bem definida. Isto

ocorre devido à perturbação criada nas ligações químicas da superfície dos materiais envolvidos como resultado da pressão, aumentando as reações termodinâmicas e cinéticas entre os sólidos^(19,60,73).

Como principais vantagens, é relativamente simples, reproduzível para a produção em larga escala e tem as características básicas de uma reação úmida normal para gerar um pó com uma microestrutura aceitável⁽⁶⁰⁾.

Em um processo típico, os materiais são moídos num moinho atritor enquanto a razão molar entre os reagentes é mantida na razão estequiométrica. As principais variáveis de processamento incluem o tipo de reagente, meio de moagem, o tipo de meio reacional, a duração dos passos de moagem e velocidade rotacional do moinho. Na FIG. IV.3 são mostrados principais fenômenos ocorridos na superfície das moléculas durante o processamento de materiais cerâmicos por este método.

FIGURA IV.3 – Representação esquemática simplificada dos principais fenômenos ocorridos na superfície de espécies químicas durante o processo de moagem de alta energia

Assim como em outros métodos citados anteriormente, a moagem em alta energia também pode ser combinada a outros métodos de síntese. Além disso, pode ser utilizada como método de ativação dos materiais precursores a serem processados por outros métodos⁽⁴⁶⁾.

IV.7. Método “*plasma spraying*”

Método de síntese pelo qual são sintetizados filmes finos de materiais cerâmicos. Em FIG. IV.4 tem-se um esquema simplificado do equipamento

utilizado. Um gás inerte ao material precursor é submetido a uma corrente elétrica gerada pela condução eletrônica de dois eletrodos, cátodo e ânodo, e o gás em estado de plasma, é expelido em “jato” de alta temperatura e pressão, que funde o precursor cerâmico borrifando-o em um substrato com rápida solidificação.

FIGURA IV.4 – Esquema simplificado do equipamento utilizado na síntese plasma spraying

As principais características deste método de síntese são: rápida deposição de filmes cerâmicos com diferentes composições e microestrutura, possibilidade de depósito em substratos sem etapa de sinterização subsequente e, por fim, viabilidade de produção em larga escala⁽³³⁾.

Assim como os demais métodos citados anteriormente, o método plasma “*spraying*” também pode ser utilizado para sintetizar silicato de lantânio tipo apatita em forma de filmes finos de forma direta^(74–76).

IV.8. Método combinado de síntese

Diante do que foi exposto anteriormente, existem inúmeros métodos de síntese que podem ser aplicados na fabricação de materiais cerâmicos. E, muitas vezes, dois ou mais deles são combinados com o intuito de garantir ou otimizar propriedades físico-químicas previamente analisadas.

Neste contexto, os mais variados métodos de síntese podem atuar na preparação dos materiais precursores e também podem ser inseridos como etapas em processos que envolvam uma série de experimentos.

Logo, é muito comum que os métodos de síntese sejam combinados e esta combinação é feita por diversos motivos, entre eles, redução de custos, simplificação de processo, otimização de parâmetros de síntese, entre outros.

IV.9. Método sol-gel

Método em via úmida mais utilizado para síntese de pós nano estruturados. Por este método, compostos organometálicos são usados para preparação do “sol” ⁽⁵⁷⁾.

O processo sol-gel convencional envolve a preparação de uma estrutura química inorgânica tridimensional misturando alcóxidos (ou outros precursores adequados) numa fase aquosa ou orgânica, seguida por envelhecimento à temperatura ambiente, gelificação. A remoção do solvente ocorre pela secagem numa placa quente e a remoção final dos resíduos orgânicos do gel seco bem como a cristalização de fases desejadas através da calcinação^(57,60).

Em FIG. IV.5 estão representados os mecanismos das reações do método sol-gel para alcóxidos. Em (a) ocorre a hidrólise do composto organometálico; Em (b) ocorre a condensação da água e formam-se os sítios reativos pela substituição nucleofílica do radical orgânico; Em (c) ocorre a policondensação e formação do gel.

R – grupo alquil (CH₃, C₂H₅)

FIGURA IV.5 – Mecanismos de reação do método sol-gel para compostos organometálicos

De forma semelhante, sais inorgânicos também sofrem hidrólise e ativação dos sítios reativos, conforme FIG. IV.6 (c); a policondensação da água e do monômero contendo silício está representada na FIG. IV.6 (d).

FIGURA IV.6 - Mecanismos de reação do método sol-gel para sais inorgânicos

Alguns fatores importantes devem ser controlados neste método, estes são: taxa de gelificação, a natureza do solvente, temperatura e pH utilizados durante o processo dependem fortemente da natureza química dos reagentes utilizados na síntese sol-gel.

O método apresenta versatilidade, pois se pode usar uma boa variedade materiais precursores e permite satisfatório controle da morfologia e microestrutura. Na síntese que envolvem elementos de terras raras, o aparecimento de fases secundárias como $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e LaSiO_5 pode ser minimizado indesejáveis principalmente quando se trata da síntese de silicato de terras raras, em especial, silicato de lantânio^(50,66,75).

V. MATERIAIS E MÉTODOS

V.1. Matérias primas e reagentes utilizados

A TAB. 2 apresenta as matérias-primas de lantânio, sílica e os reagentes utilizados na preparação de soluções auxiliares para síntese do composto silicato de lantânio.

TABELA 2 - Matérias-primas e reagentes utilizados

Reagente	Pureza (%)	Fabricante	Fórmula Química
Óxido de lantânio (III)	99,9	Sigma-Aldrich	La_2O_3
Metassilicato de sódio	P.A.	Dinâmica	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ácido clorídrico	P.A.	Casa Americana	HCl
Hidróxido de amônio	P.A.	Alphatec	NH_4OH
Álcool Etílico absoluto	99,7 P.A.	Alphatec	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

V.2. Preparação das soluções iniciais

V.2.1. Solução de silicato de sódio

A solução precursora de sílica foi obtida dissolvendo-se metassilicato de sódio pentahidratado em água deionizada sob agitação, que resultou em uma solução límpida de concentração 130,38 g/l e nomeada de solução SF.

V.2.2. Soluções de HCl

Foram preparadas soluções de HCl de concentrações 0,2; 2,0 e 3,0M, a partir da diluição com água deionizada, da solução padronizada.

V.3. Estudos preliminares

Ensaio preliminares para determinação de parâmetros de síntese como o pH inicial de formação do gel de sílica e de solubilidade do La_2O_3 em HCl foram realizados.

V.3.1. Titulação volumétrica da solução SF

Realizou-se uma titulação volumétrica da solução SF onde HCl 0,2M foi utilizado como titulante. O pH foi medido por meio de um pHmetro digital modelo Starter 2100, marca Ohaus.

V.3.2. Testes de gel

Géis de sílica foram preparados por meio da mistura de HCl com solução SF em quantidades pré-determinadas pela titulação volumétrica. De acordo com a titulação, as quantidades de HCl inseridas na solução SF induziram a diferentes valores de pH e determinaram catálise ácida ou básica para formação do gel precursor de sílica.

V.3.3 Solubilidade do La_2O_3 em HCl

Quantidades estequiométricas de La_2O_3 foram dissolvidas em HCl 2,0 e 3,0M a fim de se obter solução límpida para posterior mistura com gel de sílica⁽⁷⁸⁾.

V.4. Método utilizado na síntese de silicato de lantânio

As sínteses realizadas foram executadas por meio do método sol-gel, seguido de precipitação.

VI. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Pós cerâmicos de silicato de lantânio foram sintetizados pelo método sol-gel seguido de precipitação utilizando-se La_2O_3 e Na_2SiO_3 como precursores de lantânio e sílica respectivamente. A FIG. VI.1 mostra o procedimento experimental adotado.

FIGURA VI.1 – Representação esquemática em fluxograma das etapas de síntese de silicato de lantânio tipo apatita

VI.1. Preparação do gel de sílica

Iniciou-se a preparação das amostras pela formação do gel de sílica. Este, por sua vez, foi sintetizado em catálise ácida e básica conforme pH inicial de formação de gel definidos nos testes de gel descritos no item V.3.2. Foram utilizadas quantidades estequiométricas de solução SF, precursora de sílica.

VI.1.1. Amostras de gel de sílica em catálise ácida

A relação das amostras preparadas em catálise ácida utilizando soluções de HCl 0,2 e 2,0 M, estão apresentadas na TAB. 3. A codificação das amostras foi feita obedecendo o seguinte critério: S(XX)M-(Y) ou LSAP- Y. Onde:

S: sílica; (XX): concentração de HCl (0,2 ou 2,0M); Y: valor do pH inicial e, LSAP: “*Lanthanum Silicate APatite*” (amostras sintetizadas posteriormente às SXXM-Y)

TABELA 3 –Géis de sílica preparados em catálise ácida

Amostras	Conc. HCl (mol/l)
S02M-3	0,2
S02M-4	0,2
S2M-2	2,0
S2M-3	2,0
S2M-5	2,0
LSAP-4	0,2

VI.1.2. Amostra de gel de sílica em catálise básica

Na TAB. 4 é apresentada a condição na qual o gel de sílica foi preparado em catálise básica. Utilizou-se o valor de pH 10 para esta síntese.

TABELA 4 - Gel de sílica preparado em catálise básica

Amostras	Conc. HCl (mol/L)
LSAP-10	0,2

VI.2. Preparação da solução clorídrica de La₂O₃

Quantidades estequiométricas de La₂O₃ foram dissolvidas em HCl, conforme item V.3.3, para posterior mistura com o gel de sílica formado previamente.

VI.3. Preparação das amostras de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Inicialmente, quantidades estequiométricas de La_2O_3 foram dissolvidas em ácido clorídrico para preparação da solução, item IV.9. À solução SF foi adicionado HCl, para formação do “gel” de sílica. Após a formação do gel de sílica, prosseguiu-se a adição de solução clorídrica de La_2O_3 e a mistura resultante foi levada ao ultrassom por 30 min para homogeneização. Em seguida, adicionou-se o precipitante, NaOH ou NH_4OH , em quantidade suficiente para garantir pH mínimo de 11. Logo após, a suspensão foi filtrada e a massa precipitada foi lavada em água deionizada para remoção de cloretos (Cl^-) e somente após teste negativo de Cl^- realizado com nitrato de prata, foi adicionado etanol ao precipitado lavado. A esta etapa procedeu-se a secagem em estufa a 70°C por 24h e, por fim, calcinação em 900°C por 1h para cristalização da fase apatita.

VI.4. Lista das amostras preparadas

Na TAB. 5 apresenta-se a relação das amostras preparadas e suas principais informações com relação à síntese.

TABELA 5 - Relação das amostras preparadas e suas principais informações com relação à síntese

Amostras	HCl (mol/L)	Catálise	Temperatura ($^\circ\text{C}/\text{h}$)			
			Calcinação		Sinterização	
S02M-3	0,2	Ácida	900/1	-	-	-
S02M-4	0,2	Ácida	900/1	-	-	-
S2M-2	2,0	Ácida	900/1	-	-	-
S2M-3	2,0	Ácida	900/1	-	-	-
S2M-5	2,0	Ácida	900/1	-	-	-
LSAP-4	0,2	Ácida	900/1	1200	1200	1200 / 1400
LSAP-10	0,2	Básica	900/1	1200	1200	1200 / 1400

VI.5. Técnicas de caracterização

Analisar as propriedades físico-químicas dos materiais são de fundamental importância para sua compreensão e aperfeiçoamento.

VI.5.2. Conformação e sinterização

Para verificar a microestrutura da cerâmica sinterizada a partir dos pós sintetizados, foi realizada a compactação dos mesmos em pastilhas. Efetuou-se este procedimento por meio de prensagem uniaxial em uma matriz cilíndrica de 10mm de diâmetro onde foi aplicada uma força de 100MPa.

As pastilhas conformadas foram submetidas à sinterização em forno tipo caixa nas temperaturas de 1200°C e 1400°C nas seguintes condições:

- Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C com patamar de 1h nesta temperatura e taxa de aquecimento de 5°C/min até 1200°C⁽³⁾.
- Taxa de aquecimento de 10°C até temperatura de sinterização de 1400°C⁽³⁾.

VI.5.3. Difração de raios X (DRX)

A cristalização da fase apatita dos pós e corpos cerâmicos sinterizados foi observada pela técnica de difração por raios X (DRX). Utilizou-se o difratômetro DMAX 2000 Rigaku, com tubo de cobre (CuK α). A variação de Θ foi de 20 a 55° com passo de 0,02° a cada 10 segundos.

VI.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da morfologia dos pós cerâmicos e microestrutura das pastilhas sinterizadas foi utilizada a técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os equipamentos utilizados foram o HITACHI Tabletop TM-3000 e o Philips XL-30.

VII. RESULTADOS E DISCUSSÃO

VII.1. Titulação volumétrica para determinação do pH inicial de formação do gel de sílica

Para a determinação do pH inicial do gel de sílica, efetuou-se uma titulação volumétrica da solução de partida SF com HCl 0,2M conforme gráfico da FIG. VII.1.

FIGURA VII.1 - Curva de titulação da solução SF com solução de HCl 0,2M

Com o auxílio de um medidor de pH digital de bancada, foi executada a medição do pH inicial da solução SF cujo valor medido foi 11. A partir desta medição, deu-se início a adição de HCl 0,2M, com uma bureta. O ácido em questão foi gotejado lentamente e os volumes de HCl computados à medida que o pH decrescia em 1 unidade.

A partir do gráfico da FIG. VII.1 determinou-se a quantidade exata de HCl 0,2M necessária para síntese dos géis de sílica em catálise ácida e básica.

VII.2. Síntese dos géis de sílica em catálise ácida

Na TAB. 6 são apresentadas as condições de preparação dos géis de sílica em catálise ácida.

TABELA 6 - Condições de preparação dos géis de sílica em catálise ácida

Amostras	Concentração de HCl (mol/L)	pH medido	Gel (tempo), observações
S2M-2	2,0	2,0	24h, Gel+flocos+líquido
S2M-3	2,0	3,0	24h, Gel+flocos+líquido
S2M-4	2,0	4,0	24h, Gel+flocos+líquido
S2M-5	2,0	5,0	24h, Gel+flocos,
S02M-2	0,2	2,0	1 mês, não formou
S02M-3	0,2	3,0	1 mês, não formou
S02M-4	0,2	4,0	< 24h, gel monolítico
LSAP-4	0,2	4,0	40 min, gel monolítico

Observa-se, na TAB. 6, que os géis apresentam heterogeneidades morfológicas e de tempo conforme as observações realizadas. O tempo de formação do gel variou de 40 minutos a 24h. As heterogeneidades apresentadas nos géis das amostras S2M-2, S2M-3, S2M-4 e S2M-5 da TAB. 6 ocorreram provavelmente devido a uma aparente polimerização imediata da sílica, próximo à região de adição da solução de HCl 2,0M. Portanto, é importante ressaltar que a concentração do ácido utilizado é um fator importante na gelatinização da sílica, uma vez que os géis S02M-4 e LSAP-4 apresentaram comportamento inverso, ou

seja, não houve aparente polimerização imediata da sílica e, após o repouso, de 40 min, da mistura, verificou-se a formação de gel monolítico.

Conforme descrito no item VI.3 (preparação das amostras), a solução clorídrica de La_2O_3 preparada foi adicionada ao gel de sílica. Géis monolíticos proporcionaram uma mistura homogênea junto ao La_2O_3 dissolvido enquanto que os demais apresentaram formação de precipitados. Estas observações estão apresentadas na TAB. 7.

TABELA 7 - Mistura dos géis de sílica e solução clorídrica de La_2O_3

Amostras	Observações
S2M-2	Pó disperso ao longo da fase líquida com pouca precipitação
S2M-3	Pó disperso ao longo da fase líquida com menor precipitação que o anterior
S2M-4	Idem à amostra S2M-3
S2M-5	Pó disperso por toda a fase líquida com menor precipitação do que os 3 anteriores
S02M-4	Gel disperso ao longo da fase líquida sem precipitação
LSAP-4	Gel disperso ao longo da fase líquida sem precipitação

As melhores suspensões contendo gel de sílica e soluções clorídricas de La_2O_3 indicam que houve “molhamento” da matriz polimérica de SiO_2 (gel) e

consequente distribuição homogênea dos íons La^{3+} , enquanto que nas demais misturas, S2M-2, S2M-3, S2M-4 e S2M-5, a presença de fase líquida e precipitados não permitiram que ocorresse tal uniformidade. Provavelmente, significativas diferenças de pH ao longo da mistura aliados à incompleta formação dos sítios de SiO_4^{+} , gel de sílica, apresentados na TAB. 7, fazem com que quantidades de sílica sejam precipitadas total ou parcialmente. Para amostras que foram utilizadas solução de HCl 0,2M foram obtidos géis monolíticos. Desta forma, apenas esta concentração de ácido passou a ser utilizada para formação de géis de sílica nas demais sínteses realizadas neste trabalho.

VII.3. Análise DRX dos pós cerâmicos de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidos a partir da síntese em catálise ácida

Em FIG. VII.2, VII.3, VII.4, VII.5, VII.6, VII.7 e VII.8 são apresentados, respectivamente, os padrões de DRX das amostras S2M-2, S2M-3L, S2M-4L, S2M-5L, S02M-4L e LSAP-4. Estas amostras foram calcinadas em 900°C por 1h e os padrões de DRX mostram que a fase apatita do silicato de lantânio foi identificada como fase principal segundo a ficha JCPDS 49-0443. Todavia, observam-se picos de fase secundária SiO_2 , ficha JCPDS 43-745.

FIGURA VII.2 – Padrão DRX da amostra S2M-2L calcinada a 900°C por 1h

FIGURA VII.3 – Padrão DRX da amostra S2M-3L calcinada a 900°C por 1h

FIGURA VII.4 – Padrão DRX da amostra S2M-4L calcinada a 900°C por 1h

FIGURA VII.5 – Padrão DRX da amostra S2M-5L calcinada a 900°C por 1h

FIGURA VII.6 – Padrão DRX da amostra S02M-4L calcinada a 900°C por 1h

Nos difratogramas acima apresentados observa-se a presença de SiO_2 . Possivelmente, ocorreu precipitação incompleta do composto $\text{La}(\text{OH})_3$ no meio reacional pelo fato de não se ter obtido pH 11,5. Este valor de pH é condição para garantir a completa precipitação do mesmo. Assim, ocorreu desproporção de La em relação a Si (La/Si), que foi previamente determinado para posterior reação com

o SiO_2 e formação da fase apatita. Assim, pela precipitação incompleta do La, acarretou uma carência deste no gel de mistura ($\text{La}(\text{OH})_3$ + gel de sílica) e consequentemente ocorrendo sobra de SiO_2 , verificada nos padrões DRX acima apresentados. Outra possibilidade para esta ocorrência está no precipitante utilizado, NaOH. Este por sua vez, provoca gradientes de pH no meio reacional onde a cinética de hidrólise é maior que a de condensação no composto $\text{La}(\text{OH})_3$ ⁽⁴⁷⁾. Como resultado, íons La^{3+} podem ficar ocluídos nos *clusters* de $\text{La}(\text{OH})_3$ ou SiO_2 , desta forma pode ocorrer a perda de La no filtrado do processo de precipitação.

Como medida preventiva, procedeu-se a substituição de NaOH por NH_4OH , base mais fraca, e obteve-se a amostra LSAP-4. A FIG. VII.7 mostra o padrão DRX desta amostra.

FIGURA VII.7 – Padrão DRX da amostra LSAP-4 calcinada a 900°C por 1h

A temperatura de calcinação foi aumentada para 1200°C e tempo de calcinação para 4h. Na FIG. VII.8 encontra-se o padrão de DRX da amostra LSAP-4 calcinada em 1200°C por 4h.

FIGURA VII.8 – Padrão de DRX da amostra LSAP-4 calcinada a 1200°C por 4h

Porém, o aumento da temperatura de calcinação desta amostra provocou o aparecimento da fase secundária $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ficha JCPDS 72-2456. Possivelmente, esta fase secundária originou-se da decomposição de $\text{La}(\text{OH})_3$, onde o composto $\text{LaO}(\text{OH})$ reage com SiO_2 durante o processo de calcinação conforme reações (6) e (7) ⁽⁶²⁾.

Na reação (6), $\text{La}(\text{OH})_3$ é formado pela absorção de água do La_2O_3 não precipitado no meio reacional. Os demais picos cristalográficos representam a fase apatita de silicato de lantânio e estão em conformidade com a ficha JCPDS 49-0443.

VII.4. Análise DRX das pastilhas de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidas a partir da síntese em catálise ácida

Na FIG. VII.9 e FIG. VII.10 são apresentados os padrões de DRX das pastilhas LSAP-4 sinterizadas em 1200 e 1400°C por 4h respectivamente. Pode-se verificar que houve cristalização da fase apatita como fase principal, ficha JCPDS 49-0443, e também da fase secundária $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ na temperatura de 1200°C. A semelhança entre os padrões DRX do pó calcinado em 1200°C (FIG.VII.7) e da pastilha sinterizada na mesma temperatura, indica que o tratamento térmico não promoveu reações em estado sólido que fizessem com que a fase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ fosse desproporcionada a favor da cristalização da fase apatita.

FIGURA VII.9 – Padrão DRX da pastilha LSAP-4 sinterizada a 1200°C por 4h

Em contrapartida, a 1400°C, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ficha JCPDS 48-52, tornou-se a fase principal. A justificativa para essa ocorrência, está no desbalanceamento da relação La/Si durante a etapa de precipitação do processo de síntese. Todo o SiO_2 em excesso reagiu em estado sólido e promoveu a transformação de fase resultando no padrão de DRX da FIG. VII.10, identificado como $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

FIGURA VII.10 – Padrão DRX da pastilha LSAP-4 sinterizada a 1400°C por 4h, identificado como $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

VII.5. Análise MEV dos pós cerâmicos de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidos a partir da síntese em catálise ácida

Para a análise da morfologia dos pós cerâmicos sintetizados, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Na Fig. VII.11, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV das amostras S02M-4L ((FIG. VII.11(a) e FIG. VII.11(c)) e S2M-5L ((FIG. VII.11(b) e FIG. VII.11(d)). Verifica-se que ambas as amostras apresentam aglomerados de morfologia irregular. Na FIG. VII.11(a) e FIG. VII.11(b) os aglomerados possuem uma aparência rígida, porém na FIG. VII.11(c) e FIG. VII.11(d) são observados aglomerados constituídos de partículas submicrométricas dispersas e de morfologia arredondada.

FIGURA VII.11 - Micrografias obtidas por MEV das amostras S02M-4 ((a) e (c)) e S2M-5 ((b) e (d)) calcinadas a 900°C por 1h

Em FIG. VII.12, são apresentadas as micrografias obtidas por MEV da amostra LSAP-4. Verifica-se a existência de aglomerados aparentemente fracos, FIG VII.12 (a) e (b) e as partículas de morfologia arredondada. Também, pode-se inferir que as partículas são submicrométricas e menores que as amostras anteriores (FIG. VII.11). Isto pode ser explicada pela formação monolítica do gel inicial e uma melhor dispersão do meio reacional durante a síntese, proporcionada pelo precipitante NH_4OH utilizado.

FIGURA VII.12 – Micrografias obtidas por MEV da amostra LSAP-4 calcinada em 900°C por 1h

VII.6. Análise MEV das pastilhas de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtidas a partir da síntese em catálise ácida

Na micrografia obtida por MEV da pastilha LSAP-4 sinterizada a 1200°C por 4h, FIG. VII.13, nota-se que a superfície apresenta alta porosidade. Verifica-se que os grãos são muito inferiores a 5µm, indicando que não ocorreu uma sinterização eficaz.

FIGURA VII.14 – Micrografia obtida por MEV da pastilha LSAP-4 sinterizada a 1400°C por 4h

VII.7. Síntese do gel de sílica em catálise básica

Em TAB. 8 são apresentadas as condições de obtenção do gel de sílica sintetizado em catálise básica.

TABELA 8 - Condições de obtenção do gel de sílica sintetizado em catálise básica

Amostras	Concentração de HCl (mol/L)	pH medido	Gel (tempo), observações
LSAP-10	0,2	10	40 min, gel monolítico

Analogamente à síntese em catálise ácida (FIG.VI.1) apresentada anteriormente, seguiu-se a síntese em catálise básica. A TAB. 9 mostra resumo das observações do procedimento de síntese em catálise básica.

TABELA 9 - Resumo das observações do procedimento de síntese em catálise básica

Amostra	Observações
LSAP-10	Gel disperso ao longo da solução sem precipitação e suspensão coloidal estável

VII.8. Análise DRX do pó cerâmico de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtido a partir da síntese em catálise básica

No gráfico da FIG. VII.15 encontra-se o padrão de DRX da amostra LSAP-10 10 calcinada a 900°C por 1h. A fase apatita do composto silicato de lantânio foi identificada conforme ficha JCPDS 49-0443. Não se observa qualquer presença de fases secundárias.

FIGURA VII.15 – Padrão de DRX do pó cerâmico LSAP-10 calcinada a 900°C por 1h

Em FIG. VII.16 é apresentado o padrão de DRX do pó cerâmico LSAP-10 calcinado a 1200°C por 4h. O aumento da temperatura e tempo de calcinação teve o intuito de verificar o aparecimento de fases secundárias como a

ocorrida nas amostras da síntese por catálise ácida. Verificou-se que na rota de síntese por catálise básica mesmo com o aumento da temperatura e tempo de calcinação não houve surgimento de fase secundária.

FIGURA VII.16 – Padrão DRX do pó cerâmico LSAP-10 calcinada a 1200°C por 4h

VII.9. Análise por MEV do pó cerâmico de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtido em catálise básica

Em FIG VII.17 observa-se a micrografia obtida por MEV do pó cerâmico LSAP-10 calcinado a 900°C por 1h. Verifica-se menor quantidade de aglomerados e, estes, por sua vez, de aparência fraca, em relação às amostras da síntese por catálise ácida conforme FIG. VII.12 (amostra LSAP-4). Além disso, verifica-se que a morfologia do pó é arredondada e com maior homogeneidade em relação às obtidas pela síntese realizada em catálise ácida.

FIGURA VII.17 – Micrografia obtida por MEV do pó cerâmico LSAP-10 calcinado a 900°C por 1h

VII.10. Análise DRX da pastilha de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtida a partir do pó sintetizado em catálise básica

No gráfico da FIG. VII.18 é apresentado o padrão de DRX da pastilha LSAP-10 sinterizada a 1400°C por 4h. Pode-se verificar uma maior cristalização da fase apatita já que os picos cristalinos são mais estreitos e de maior intensidade. E, ao contrário do que ocorreu com a amostra LSAP-4 não houve formação de fase secundária, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

FIGURA VII.18 – Padrão DRX da pastilha LSAP-10 sinterizada a 1400°C por 4h

VII.11. Análise MEV da pastilha de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtida a partir do pó sintetizado em catálise básica

De acordo com os padrões de DRX apresentados para a amostra LSAP-10, (FIG.VII.15, FIG. VII.16 e VII.18), não houve alteração na fase cristalina após a sinterização a 1400°C por 4h. Porém, assim como na amostra LSAP-4 sinterizada a 1200°C, não houve crescimento de grãos, comprovando que o método proposto neste estudo, exige uma temperatura superior a 1200°C para o processo de sinterização, conforme mostra a FIG. VII.19.

FIGURA VII.19 – Micrografia obtida por MEV da amostra LSAP-10 sinterizada a 1200°C por 4h

Sendo assim, uma nova sinterização foi realizada, em 1400°C por 1h. A micrografia obtida por MEV é mostrada na FIG. VII.20.

FIGURA VII.20 – Micrografia obtida por MEV da amostra LSAP-10 sinterizada a 1400°C por 1h

Verifica-se que os grãos formados possuem morfologia facetada, típica da fase apatita, com tamanhos de grãos inferiores a 5μm na superfície analisada. É importante ressaltar que, o processo de moagem do pó cerâmico possibilitaria uma diminuição na temperatura e tempo de sinterização.

VIII. CONCLUSÕES

- Com o estudo preliminar do pH inicial de formação do gel de sílica, através de titulação volumétrica de solução aquosa de Na_2SiO_3 , foi possível compreender e, principalmente, otimizar a síntese do gel de sílica. O tempo de formação do gel de sílica é superior a 4h, conforme apresentado na literatura. Neste estudo foram obtidos géis em tempos da ordem de minutos.
- Cristalização da fase única de silicato de lantânio tipo apatita em calcinações a 900°C por 1h. Trata-se de temperatura e tempo relativamente baixos quando comparados a outros métodos de síntese onde a temperatura e tempo são, em média, de 1300°C por 5h.
- O aumento da temperatura de calcinação de 900 para 1200°C do pó e sinterização do corpo cerâmico de 1200 para 1400°C , por 4h, não proporcionou alterações da fase cristalina da apatita, obtida inicialmente.
- Eficiente sinterização a 1400°C por 4h com fase única de silicato de lantânio tipo apatita para o pó cerâmico sintetizado em catálise básica.
- Por fim, o presente estudo logrou êxito na obtenção da fase apatita de silicato de lantânio de composição $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ por meio de um método simples e que possibilitou a obtenção da fase apatita em temperaturas inferiores em relação a outros métodos utilizados na literatura para síntese do mesmo composto.

IX. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Processamento e caracterização reológica do gel de sílica obtido a partir de Na_2SiO_3 .
- Estudo, caracterização e comportamento reológico da suspensão cerâmica de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.
- Caracterização elétrica do silicato de lantânio tipo apatita, $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.
- Dopagem do composto $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ obtido pelo método sol-gel seguido de precipitação com outras terras raras (Nd, Sm, Gd, Yb), metais como Fe, Al e metais alcalinos terrosos Mg, Sr e Ba. Após dopagem com um ou mais destes materiais sugeridos, desenvolver estudo de sinterabilidade e caracterização elétrica.
- Montagem da IT-SOFC com o eletrólito de $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ para estudo de parâmetros elétricos, durabilidade e viabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ANDRADE, T.N. DE; LORENZI, B.R. Política energética e agentes científicos: o caso das pesquisas em células a combustível no Brasil, **Sociedade e Estado**, v. 30, n. 3, p. 727–747, 2015.
- 2 LINARDI, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*, 1. ed., São Paulo, S.P.: Artliber, 2010.
- 3 ELIAS, D.R. *Síntese de siliciato de lantânio tipo apatita para eletrólito em SOFC*, 2013. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 4 ARAKAKI, A.R. *Estudo de síntese e processamento de compósitos de óxido de Níquel-Céria dopada utilizados como ânodo de células a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC)*, 2013. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 5 JIANG, S. Advances and Challenges of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells : A Concise Review, **J. Electrochem.**, v. 18, n. 6, p. 479–495, 2012.
- 6 EG&G Technical Services, I. *Fuel Cell Handbook*, 7 Ed. Morgantown, WV, p. 1–352, 2004
- 7 CHOUDHURY, A., CHANDRA, H., ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review, **Ren. Sust. Energ. Rev.**, v. 20, p. 430–442, 2013.
- 8 WIYARATN, W. Review on fuel cell technology for valuable chemicals and energy co-generation, **Eng. J.**, v. 14, n. 3, p. 1–14, 2010.
- 9 MITILI, N.Q.; MOGENSEN, M.B. Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production, **Interface**, v. 22, n. 4, p. 55–62, 2013.
- 10 VIEIRA, M.M., OLIVEIRA, J.C., SHAULA, A.L., TRINDADE, C.B., CAVALEIRO, A. Structure and ionic conductivity of reactively sputtered apatite-type lanthanum silicate thin films, **Surf. Coat. Tech.**, v. 247, p. 14–19, 2014.
- 11 JAMALE, A. P., DUBAL, S.U. Influence of substrate temperature on structural, morphological and electrical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ thin films for IT-SOFCs, **Appl. Surf. Sci.**, v. 286, p. 78–82, 2013.

- 12 NAKAYAMA, S., KAGEYAMA, T., AONO, H., SADAOKA, Y. Ionic conductivity of lanthanoid silicates. $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Ln – La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb), **J. Mater. Chem.**, v. 5, p. 1891–1805, 1995.
- 13 SHI, Q., ZHANG, H., TIANJING, I., FANGLI, Y. HAIJUN, H., PENGDE, H. Preparation and characterization of LSO-SDC composite electrolytes, **J. Rare Earths**, v. 33, n. 3, p. 304–309, 2015.
- 14 YANG, T., ZHAO, H., TIANJING, I., FANGLI, Y. HAIJUN, H., PENGDE, H. Synthesis and densification of lanthanum silicate apatite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell via co-precipitation method, **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 34, n. 6, p. 1563–1569, 2014.
- 15 CAO, X.G., JIANG, S.P., LI, Y.Y. Synthesis and characterization of calcium and iron co-doped lanthanum silicate oxyapatites by sol-gel process for solid oxide fuel cells, **J. Power Sources**, v. 293, p. 806–814, 2015.
- 16 KOBAYASHI, K., SAKKA, Y. Rudimental research progress of rare-earth silicate oxyapatites: their identification as a new compound until discovery of their oxygen ion conductivity, **J. Cer. Soc. Japan**, v. 122, n. 1428, p. 649–663, 2014.
- 17 NAKAYAMA, S., HIGUCHI, Y., SAGAWARA, M., MAKIYA, A., UEMATSU, K., SAKAMOTO, M. Fabrication of c-axis-oriented apatite-type polycrystalline $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ ceramic and its anisotropic oxide ionic conductivity, **Ceram. Int.**, v. 40, n. 1, part. A, p. 1221–1224, 2014.
- 18 PONS, A., JOUIN, J., BECHADE, E., JULIEN, I., MASSON, O., GEFFROY, P.M, MAYET, R., THOMAS, P., FUKUDA, K., KAGOMIYA, I. Study of the formation of the apatite-type phases $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ synthesized from a lanthanum oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, **Sol. Sci.**, v. 38, p. 150–155, 2014.
- 19 KOBAYASHI, K., HIRAI, K., SUZUKI, T.S., OUCHIKOSHI, T., AKASHI, T., SAKKA, Y. Sinterable powder fabrication of lanthanum silicate oxyapatite based on solid-state reaction method, **J. Ceram. Soc. Japan**, p. 274–279, 2015.
- 20 CÉLÉRIER, S., LABERTY, C., ANSART, F., LENORMAND, P., STEVENS, P. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$, **Ceram. Int.**, v. 32, n. 3, p. 271–276, 2006.
- 21 LIU, W., YAMAGUCHI, S., TSUCHIYA, T., MIYOSHI, S., KOBAYASHI, K., PAN, W. Sol-gel synthesis and ionic conductivity of oxyapatite-type $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+1.5x}$, **J. Power Sources**, v. 235, p. 62–66, 2013.

- 22 YAMAGATA, C., ELIAS, D.R., PAIVA, M.R.S., MISSO, A.M., MELLO CASTANHO, S.R.H. Facile preparation of apatite-type lanthanum silicate by a new water-based sol-gel process, **Mat. Res. Bull.**, v. 48, n. 6, p. 2227–2231, 2013.
- 23 SHI, Q., LU, L. Influence of pH on the property of apatite-type lanthanum silicates prepared by sol-gel process, **J. Wuhan Univ. Tech-Mater. Sci. Ed.**, v. 27, n. 5, p. 841–846, 2012.
- 24 VARGAS, R.A., CHIBA, R., FRANCO, E.G., SEO, E.S.M. Uma Visão da Tecnologia de Células a Combustível, Base de dados: Biblioteca IPEN, p. 1-13, 2006, Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/eventos/15436.pdf>> Acessado em:
- 25 RAZA, R., AKRAM, N., JAVEDA, S.M, RAFIQUE, A., ULLAH, K., ALI, A., SALEEM, M., AHMED, R. Fuel cell technology for sustainable development in Pakistan - An over-view, **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 53, p. 450–461, 2016.
- 26 KNYAZEY, A. V., BULANOV, E.N., KORSHUNOV, A.O., KRASHENINNIKOVA, O.V. Synthesis and thermal expansion of some lanthanide-containing apatites, **Inorg. Mater+**, v. 49, n. 11, p. 1133–1137, 2013.
- 27 SERRA, R., ALVES, C., OLIVEIRA, J.C., OLIVEIRA, F.A.C., MARCELO, T., MASCARENHAS, J. TRINDADE, B. Synthesis and thermal behavior of La_{9.33}Si₂Ge₄O₂₆ apatite for SOFCs, **J. Alloys Compod.**, v. 536, p. 5480–5484, 2012.
- 28 DING, X., HUA, G. Enhanced ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicate electrolyte for IT-SOFCs through copper doping, **J. Power Sources**, v. 306, p. 630–635, 2016.
- 29 MAHATO, N., BANERJEE, A., GUPTA, A., OMAR, S., BALANI, K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, **Prog. Mat. Sci.**, v. 72, p. 141–337, 2015.
- 30 BOUDGHENE STAMBOULI, A; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy, **Ren. Sust. Energ. Rev.**, v. 6, n. 3, p. 295–304, 2002.
- 31 SHAIKH, S.P.S., MUCHTAR, A., SOMALU, M.R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells, **Ren. Sust. Energ. Rev.**, v. 51, p. 1–8, 2015.
- 32 BAO, W., GUAN, H., CHENG, J. A new anode material for intermediate solid oxide fuel cells, **J. Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 232–237, 2008.

- 33 TAROCO, H. A., SANTOS, J. A. F., DOMINGUES, R.Z., MATENCIO, T. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells, **Adv. Ceram. - Synth. Charac., Proc. Spec. Applic.**, n. V, p. 423–446, 2011.
- 34 MART, C. Estado del arte de ila de combustible de alta temperaturade tipo SOFC, 2016. Dissertação (Mestrado) - Escuela Técnica Superior de Ingenieria - Universidad de Sevilla, Sevilla.
- 35 TIETZ, F., BUCHKREMER, H.P., STOVER, D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells, **Solid State Ionics**, v. 152–153, p. 373–381, 2002.
- 36 TIMURKUTLUK, B., TIMURKUTLUK, C., MAHMUT, D.M, KAPLAN, Y.A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells, **Ren. Sust. Energ. Rev.**, v. 56, p. 1101–1121, 2016.
- 37 SFEIR, J. LaCrO₃-based anodes: Stability considerations, **J. Power Sources**, v. 118, n. 1–2, p. 276–285, 2003.
- 38 SETZ, L.F.G.; MORELLI, M.R.; MELLO-CASTANHO, S.R.H. Cromito de lantânio: material para interconectores de células a combustível de óxido sólido - uma revisão, **Ceram.**, v. 61, p. 60–70, 2015.
- 39 NGUYEN, X-V., CHANG, C-T., JUNG, G-B., CHAN, S-H., LEE, W-T., CHANG, S-H., KAO, I-C. Study of sealants for SOFC, **Int. J. Hydrogen Energy**, n. 30, p.1-8, 2016.
- 40 CELIK, S. Influential parameters and performance of a glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells, **Ceram. Int.**, v. 41, n. 2, p. 2744–2751, 2015.
- 41 GUPTA, N.; YADAV, G.D. Solid Oxide Fuel Cell : A review, **Int. Res. J. Eng. Tech.**, v. 3, n. 6, p. 1006–1011, 2016.
- 42 BADWAL, S.P.S., CIACCHI, F.T., DRENNAN, J. Investigation of the stability of ceria-gadolinia electrolytes in solid oxide fuel cell environments, **Solid State Ionics**, v. 121, n. 1, p. 253–262, 1999.
- 43 MENG, G.Y., FU, Q.X., ZHA, S.W., XIA, C.R., LIU, X.Q., PENG, D.K. Novel intermediate temperature ceramic fuel cells with doped ceria-based composite electrolytes, **Solid State Ionics**, v. 148, n. 3–4, p. 533–537, 2002.
- 44 ZHA, S., CHENG, J., FU, Q., MENG, G. Ceramic fuel cells based on ceria – carbonate salt composite electrolyte, **Mat. Chem. Phys.**, v. 77, p. 594–597, 2002.

- 45 WU, G., WANG, C., XIE, F., WANG, X., MAO, Z., LIU, Q., ZHAN, Z. Ionic transport mechanism of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}\text{-(Li/Na)}_2\text{CO}_3$ composite electrolyte for low temperature SOFCs, ***Int. J. Hydrogen Energ.***, v. 41, n. 36, p. 16275–16281, 2016.
- 46 GASPARYAN, H., NEOPHYTIDES, S., NIAKOLAS, D., STATHOPOULOS, V., KHARMALOVA, T., SADYKOV, V., VAN DER BIEST, O., JOTHINATHAN, E., LOURADOURL, E., JOULIN, J-P., BEBELIS, S. Synthesis and characterization of doped apatite-type lanthanum silicates for SOFC applications, ***Solid State Ionics***, v. 192, n. 1, p. 158–162, 2011.
- 47 KUO, Y.L., LIANG, Y.Y. Assessment of thermochemically stable apatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ as electrolyte for solid oxide fuel cells, ***Ceram. Int.***, v. 38, n. 5, p. 3955–3961, 2012.
- 48 VIEIRA, M.M., OLIVEIRA, J.C., SHAULA, A.L., CAVALEIRO, A., TRINDADE, B. Lanthanum silicate thin films for SOFC electrolytes synthesized by magnetron sputtering and subsequent annealing, ***Surf. Coat. Tech.***, v. 206, n. 14, p. 3316–3322, 2012.
- 49 MA, Y., FENINECHE, N., MOLIEREA, M., ELKEDIM, O., BRIOISA, P. Synthesis of Pure $\text{La}_{10-x}\text{Sr}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-0.5x}$ apatites using an optimized sol-gel process, ***ECS Trans.***, v. 68, n. 1, p. 509–522, 2015.
- 50 LIAO, T., SASAKI, T., SUN, S. The oxygen migration in the apatite-type lanthanum silicate with the cation substitution, ***Phys. Chem. Chem. Phys.***, v. 15, n. 40, p. 17553–17559, 2013.
- 51 ARGIRUSIS, C., JOTHINATHAN, E., SOURKOUNI, G., DERBIEST, O., JOMARD, F. Oxygen self-diffusion and conductivity measurements in apatite type electrolyte materials for SOFCs, ***Solid State Ionics***, v. 257, p. 53–59, 2014.
- 52 SAKAO, M., ISHIHARA, T. Fabrication and ionic conductivity of oriented lanthanum silicate films with apatite-type structure, ***Solid State Ionics***, v. 293, p. 51–55, 2016.
- 53 LIAO, T., SASAKI, T. Position preference and diffusion path of an oxygen ion in apatite-type lanthanum silicate $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$: a density functional study, ***J. Mater. Chem.***, v. 21, p. 3234, 2011.
- 54 SHAULA, A.L., KHARTON, V. V., WAERENBORCH, J.C., ROJAS, D.P., MARQUES, F.M.B. Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics, ***J. Eur. Ceram. Soc.***, v. 25, n. 12, p. 2583–2586, 2005.

- 55 KENDRICK, E., ISLAM, M.S., SLATER, P.R. Developing apatites for solid oxide fuel cells: insight into structural, transport and doping properties, **J. Mater. Chem.**, v. 17, n. 30, p. 3104–3111, 2007.
- 56 JONES, A., SLATER, P.R., ISLAM, M.S. Local defect structures and ion transport mechanisms in the oxygen-excess apatite $\text{La}_{9,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$, **Chem. Mater.**, v. 20, n. 15, p. 5055–5060, 2008.
- 57 PALMERO, P. Structural Ceramic Nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods, **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 656–696, 2015.
- 58 BECHADE, E., JULIEN, I., IWATA, T., MASSON, O., THOMAS, P., CHAMPION, E., FUKUDA, K. Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28, n. 14, p. 2717–2724, 2008.
- 59 SHAO, Z., ZHOU, W., ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, **Prog. Mater. Sci.**, v. 57, n. 4, p. 804–874, 2012.
- 60 SADAT-SHOJAI, M., KHORASANI, M.T., DNPANAH-KHOSHDARGI, E., JAMSHIDI, A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, **Acta Biomater.**, v. 9, n. 8, p. 7591–7621, 2013.
- 61 MACEDO, G.L., MACEDO, D.A., RAJESH, S., MARTINELLI, E., FIGUEIREDO, F.M.L., MAQUES, F.M.B, NASCIMENTO, R.M. Electrical properties of lanthanum silicate apatite electrolytes prepared by an innovative chemical route, **ECS Trans.**, v. 61, n. 36, p. 23–31, 2014.
- 62 ATHAYDE, D.D., SOUZA, D.F., SILVA, A.M.A., VASCONCELOS, D., NUNES, E.H.M., COSTA, J.C.D., VASCONCELOS, W.L. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, **Ceram. Int.**, v. 42, n. 6, p. 6555–6571, 2015.
- 63 UNITED STATES PATENT OFFICE, M.P. Pechini **Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, U. S. Pat. 3.330.697, Jul., 1967.
- 64 SUNARSO, J., BAUMANN, S., SERRA, J.M., MEULENBERG, W.A., LIU, S., LIN, Y.S., DINIZ DA COSTA, J.C. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, **J. Memb. Sci.**, v. 320, n. 1–2, p. 13–41, 2008.

- 65 SHAO, J., TAO, Y., WANG, J., XU, C., WANG, W.G. Investigation of precursors in the preparation of nanostructured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ via a modified combined complexing method, **J. Alloys Compd.**, v. 484, n. 1–2, p. 263–267, 2009.
- 66 KAKIHANA, M., ARIMA, M., YOSHIMURA, M., IKEDAB, N., SUGITANIB, Y. Synthesis of high surface area LaMnO_{3+d} by a polymerizable complex method, **J. Alloys Compd.**, v. 283, p. 102–105, 1999.
- 67 FELDHOFF, A., ARNOLD, M., MARTYNCZUK, J., GESING, TH.M, WANG, H. The sol-gel synthesis of perovskites by an EDTA/citrate complexing method involves nanoscale solid state reactions, **Solid State Sci.**, v. 10, n. 6, p. 689–701, 2008.
- 68 KOBAYASHI, K., SUZUKI, T.S., UCHIKOSHI, T., SAKKA, Y. Low-temperature formation of Ln silicate oxyapatite (Ln = La and Nd) by the water-based sol-gel method, **Solid State Ionics**, v. 204–205, n. 1, p. 91–96, 2011.
- 69 NOVIYANTI, A.R., PRIJAMBOEDI, B., MARSIH, I.N., ISMUNNANDAR, I. Hydrothermal preparation of apatite-type phases $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ (M = Ca, Sr, Ba), **ITB J. Sci.**, v. 44, n. 2, p. 193–203, 2012.
- 70 ZHANG, G., CHEN, J., YANG, S., YU, Q., WANG, Z., ZHANG, Q. Preparation of amino-acid-regulated hydroxyapatite particles by hydrothermal method, **Mater. Lett.**, v. 65, n. 3, p. 572–574, 2011.
- 71 MARRERO-LÓPEZ, D., MARTÍN-SEDEÑO, M.C., RUIZ-MORALES, J.C., NUÑEZ, P., RAMOS-BARRADO, J.R. Preparation and characterisation of $\text{La}_{10-x}\text{Ge}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26}$ apatites by freeze-drying precursor method, **Mat. Res. Bull.**, v. 45, n. 4, p. 409–415, 2010.
- 72 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, **Prog. Mater. Sci.**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001.
- 73 MORALES, M., ROA, J.J., TARTAJ, J., SEGARRA, M. A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells : From materials processing to electrical and thermo-mechanical properties, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 36, n. 1, p. 1–16, 2016.
- 74 SUN, F., ZHANG, N., LI, J., LIAO, H. Preparation of dense silicate electrolyte coating with low pressure plasma spraying and very low pressure plasma spraying for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, **J. Power Sources**, v. 223, p. 36–41, 2013.

75 GAO, W., LI, W.Y., CODDET, C. Electrical properties of atmospheric plasma-sprayed $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ electrolyte coatings, **J. Therm. Spray Techn.**, v. 20, n. 4, p. 888–891, 2011.

76 VARDELLE, A., MOREAU, C., THEMELIS, N.J., CHAZELAS, C. A perspective on plasma spray technology, **Plasma Chem. Plasma P.**, p. 491–509, 2014.

77 SETSOAFIA, D.D.Y., HING, P., JUNG, S.C., AZAD, A.K., LIM, C.M. Sol–gel synthesis and characterization of Zn^{2+} and Mg^{2+} doped $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ electrolytes for solid oxide fuel cells, **Solid State Sci.**, v. 48, p. 163–170, 2015.

78 YORUKOGLU, A., GIRGIN, I. Dissolution of La_2O_3 in $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{HCl} - \text{CH}_3\text{OH}$ solutions, **Hidrometallurgy**, p. 185–194, 2001.