

Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo LaNiO_3

(Study of the influence of the synthesis conditions of the precursor polymeric method for LaNiO_3 perovskite type formation)

M. C. Alves¹, S. O. Souza¹, J. C. Santos¹, M. J. B. Souza², A. M. G. Pedrosa¹

¹Departamento de Química, ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, Cidade Universitária Professor José Aloísio de Campos, Av. Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE 49100-000
annemgp@ufs.br

Resumo

A perovskita do tipo LaNiO_3 é um material que exibe aplicações em diversas áreas como catálise, óptica, células a combustível de óxido sólido, etc.. Neste trabalho, a otimização da síntese de perovskitas do tipo LaNiO_3 foi feita pelo método dos precursores poliméricos, modificando as razões metal/ácido cítrico e etilenoglicol/ácido cítrico. Em geral, as propriedades destes materiais variam com a composição e com o método de síntese. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho. As perovskitas com razões metal/ácido cítrico (1,0/1,0) e etilenoglicol/ácido cítrico (60/40) apresentaram melhores resultados em relação à obtenção da fase perovskita monofásica.

Palavras-chave: LaNiO_3 , influência da condição de síntese, método dos precursores poliméricos.

Abstract

The LaNiO_3 perovskite is a material that displays applications in several areas as catalysis, optics, in solid oxide fuel cells, etc. In this work the optimization of the synthesis of LaNiO_3 perovskite was performed using the polymeric precursor method, modifying the metal/citric acid and ethyleneglycol/citric acid ratios. In general, the properties of these materials vary with the composition and the synthesis method. The materials were characterized by X-ray diffraction, thermal gravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The perovskite with ratios metal/citric acid (1.0/1.0) and ethylene glycol/citric acid (60/40) showed better results to obtain the perovskite monophasic phase.

Keywords: LaNiO_3 , synthesis condition influence, polymeric precursor method.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, várias pesquisas têm sido focadas no desenvolvimento de novas rotas para a síntese de óxidos do tipo perovskitas, a fim de controlar a morfologia do produto final e a pureza da fase desejada. Estes esforços são conseqüências das perovskitas serem consideradas materiais estratégicos de interesse mundial, devido as suas interessantes propriedades, tais como ferroelétricas, magnéticas, eletrônicas, ópticas e catalíticas, dentre outras. Perovskitas são óxidos mistos com fórmula geral ABO_3 , em que o cátion no sítio A é uma terra rara e/ ou alcalino terroso e o cátion no sítio B é um metal de transição 3d, no estado oxidação +3 [1-4].

LaNiO_3 pertence ao grupo de materiais com estrutura perovskita, mostra caráter metálico, que é bastante incomum em óxidos, e é bem conhecido como um óxido

bom condutor de eletricidade aplicado como material de eletrodo em dispositivos eletrônicos [3, 5]. Este material é bem conhecido por ser uma perovskita romboédrica, que apresenta um caráter metálico abaixo de 4,2 K. As propriedades elétricas e magnéticas destes óxidos são regidas pelos efeitos de correlação eletrônica forte [5]. Uma característica interessante desses óxidos mistos é que a sua atividade catalítica pode ser altamente melhorada pela substituição parcial nos sítios A e/ou B, com apenas pequenas mudanças na estrutura média [4, 6]. Tanto os cátions no sítio A quanto no B podem ser substituído por diferentes cátions, A' e B' , melhorando a estabilidade estrutural da perovskita e introduzindo defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio) e eletrônicos. A substituição parcial do cátion no sítio A por um íon de valência diferente mostrou influenciar a atividade catalítica por estabilizar o cátion no sítio B em estados de oxidações incomuns [6].

Para a síntese dos óxidos tipo perovsqita, o método dos precursores poliméricos tem mostrado sucesso na síntese de pós monofásicos em temperaturas relativamente baixas [7]. O método se baseia na formação de quelatos entre cátions dissolvidos e um ácido α -hidroxicarboxílico, tal como ácido cítrico, e a poliesterificação na presença de um poli(álcool hidroxílico) [7-9]. Dentre vários sais disponíveis, os nitratos são preferidos pela eliminação relativamente fácil durante a calcinação [8]. Diversos trabalhos estudaram a síntese de óxidos com estrutura perovsqita pelo método dos precursores poliméricos onde foi usado várias razões entre metal (M) e o ácido cítrico (AC) e entre o AC e o etilenoglicol (EG) na síntese de óxidos mistos. Estes diversos autores estudaram o efeito dessas razões na pureza, tamanho de partícula e propriedades de diversos produtos de óxidos mistos [9-13]. No presente trabalho, perovsqitas do tipo LaNiO_3 foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, com objetivo de otimizar as condições de síntese, através da investigação do efeito das razões entre teor de metal (níquel) e o ácido cítrico e entre o teor deste em relação a quantidade de etilenoglicol na formação da fase perovsqita.

MATERIAIS E MÉTODOS

O niquelato de lantânio foi obtido pelo método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini [14]. Em um meio aquoso, sob agitação constante, a uma temperatura de aproximadamente 60 °C foram adicionadas quantidades de ácido cítrico (AC) e dos sais metálicos, nas proporções de M/AC de (1/1, 1/1,5 e 1/2). Em seguida, foi adicionado o etilenoglicol, nas proporções de AC/EG em massa percentual de (40/20, 50/30 e 60/40). Após a adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, com o objetivo de promover a esterificação, formando um gel polimérico, de coloração verde e límpido, chamado resina. Cada resina foi levada ao forno mufla para uma calcinação primária a 300 °C por 2 h, para a obtenção de uma resina expandida (puff). Em seguida, o puff foi desaglomerado com auxílio de almofariz, caracterizado por análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho e em seguida foi submetido a uma segunda calcinação a 700 °C por 1 h. Após a calcinação, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X.

A decomposição térmica do material tratado termicamente a 300 °C por 2 h foi estudada a partir da análise termogravimétrica em equipamento TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min. Foi utilizado um cadinho de platina, contendo de 4 a 10 mg de amostra, que foram analisadas de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais sintetizados e submetidos ao tratamento térmico de 300 °C por 2 h foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum BX na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas.

Os difratogramas de raios X das perovsqitas do tipo

LaNiO_3 calcinadas a 700 °C por 1 h foram obtidos numa varredura angular de 10 a 70°, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de Ni, com uma voltagem e corrente do tubo de 40 kV e 40 mA, respectivamente. A abertura da fenda foi 10 mm e a varredura foi 0,2°/min e passo 0,02°. Os resultados foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras sintetizadas e tratadas termicamente a 300 °C podem ser vistos na Fig. 1. Todos os espectros mostram bandas largas entre 3700 e 3400 cm^{-1} , às quais indicam a presença do estiramento $\nu(\text{O-H})$ do citrato [1]. A banda fraca próximo a 1074 cm^{-1} deve-se ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ associado à formação do ester pelo grupo $-\text{CH}_2-\text{OH}$ do etilenoglicol com o grupo COO^- do ácido cítrico. As bandas fortes entre 1580 a 1300 cm^{-1} são relacionadas aos estiramentos assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ e simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ do grupo carboxila, respectivamente, que confirmam a coordenação dos íons metálicos por grupos carboxilatos na forma de um complexo bidentado. Nos espectros também é possível observar um deslocamento da banda que indica óxido estiramento $\nu(\text{M-O})$ em 590 cm^{-1} para aproximadamente 680 cm^{-1} [15]. Os espectros de infravermelho de todas as amostras são muito similares, o que sugere que em todos os casos há a coordenação do ligante ao metal e é sugestivo de ligação do tipo quelato.

As curvas termogravimétricas dos pós precursores das perovsqitas do tipo LaNiO_3 preparados pelo método dos precursores poliméricos e variando a razão metal/ácido cítrico e ácido cítrico/etilenoglicol estão mostradas na Fig. 2. A análise térmica fornece informações sobre as temperaturas de decomposição dos materiais obtidos durante a síntese e a temperatura de obtenção da fase óxido termicamente estável [16]. De acordo com os resultados, a reação de decomposição ocorre em três faixas de temperatura. A primeira perda de massa que ocorre entre 30 e 200 °C é devida à água adsorvida e início da decomposição de matéria orgânica do material precursor; a segunda, de 200 a 400 °C, pode ser atribuída à decomposição da matéria orgânica dos precursores; e a terceira, entre 400 e 650 °C, é frequentemente relacionada à decomposição de carbonatos. Nas curvas TG é possível observar uma faixa onde ocorre um ganho de massa devido à oxidação do Ni^{2+} a Ni^{3+} pela presença de NiO, que foi comprovado por difração de raios X. As curvas termogravimétricas indicaram que quanto menor o teor de agente polimerizante (etilenoglicol), maior foi a temperatura final de decomposição dos precursores da perovsqita (material tratado termicamente). A mesma tendência foi observada ao variar a proporção de ácido cítrico no meio: ao aumentar o teor de agente complexante (ácido cítrico), menor foi a temperatura final de decomposição dos materiais tratados termicamente. A condição melhor para formação da fase perovsqita foi a proporção ácido cítrico/etileno glicol 60/40. A proporção entre o metal (M)

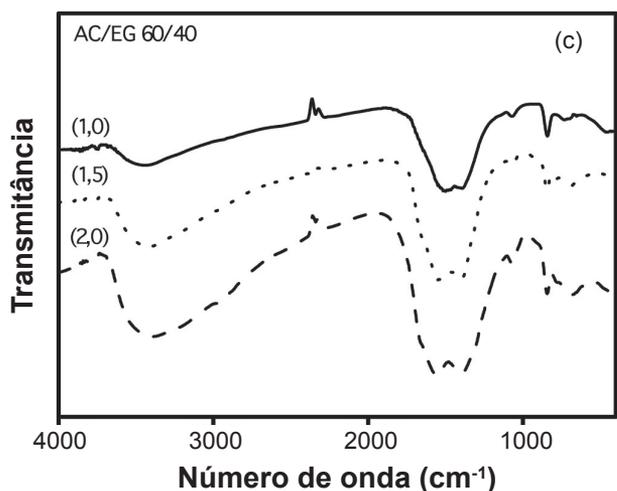
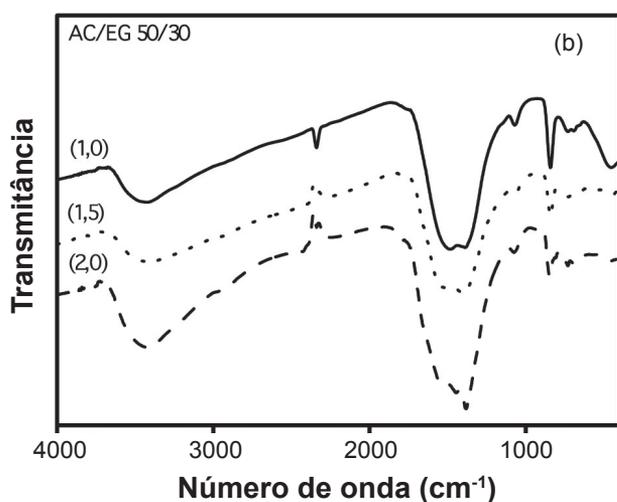
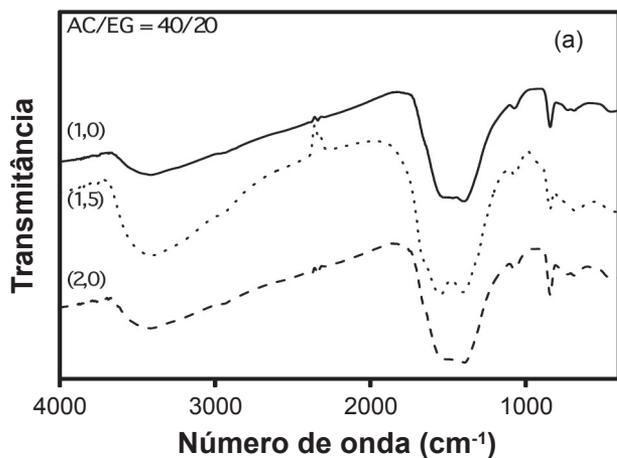


Figura 1: Espectros FTIR das perovskitas com razão metal/AC (1/1, 1/1,5 e 1/2): (a) AC/EG = 40/20, (b) 50/30, (c) 60/40.

[Figure 1: FTIR spectra of perovskite with metal/citric acid ratios (1/1, 1/1.5 and 1/2): (a) citric acid/ethyleneglycol = 40/20, (b) 50/30, (c) 60/40.]

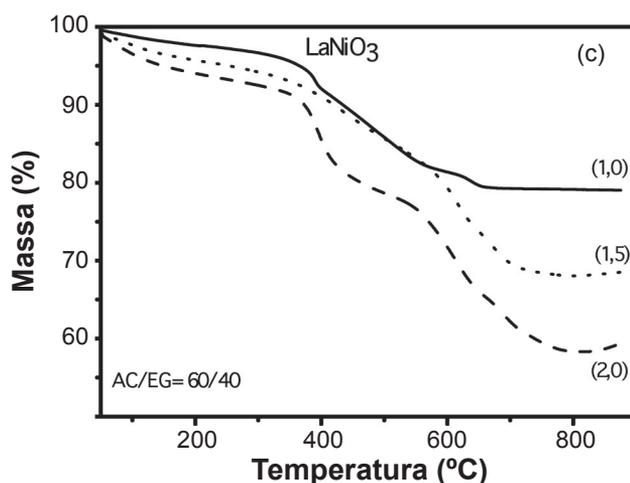
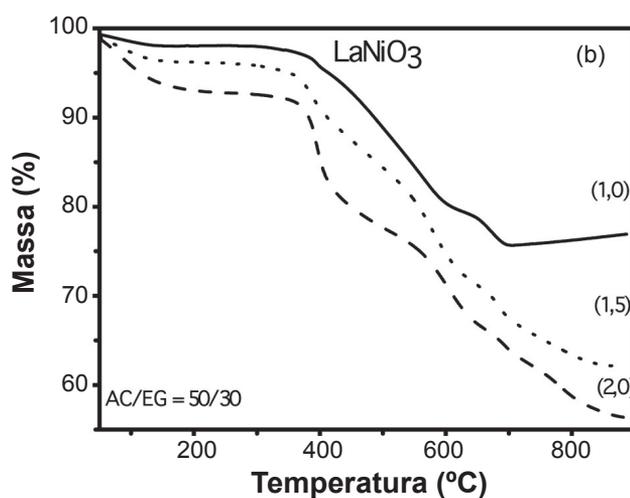
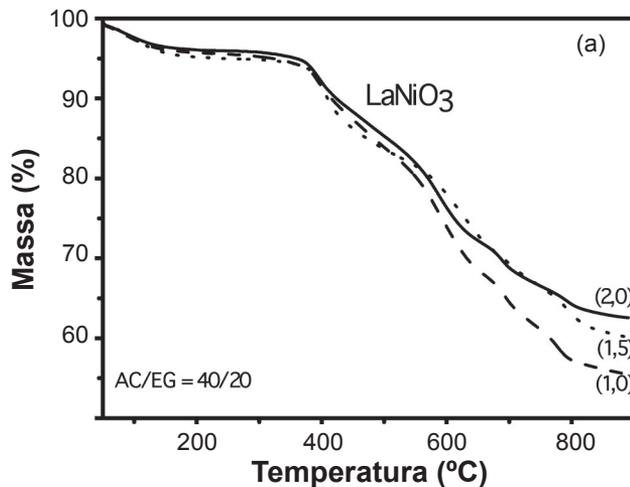


Figura 2: Curvas termogravimétricas das perovskitas com razão metal/AC (1/1; 1/1,5 e 1/2): (a) AC/EG = 40/20, (b) 50/30, (c) 60/40.

[Figure 2: Termogravimetric curves of the perovskites with metal/AC ratios of (1/1; 1/1.5 and 1/2): (a) citric acid/ethyleneglycol = 40/20, (b) 50/30, (c) 60/40.]

e o ácido cítrico (AC) também influencia na estabilidade térmica do material tratado termicamente. A decomposição cessa a menores temperaturas para amostras com menores

razões M/AC, ou seja, a menor proporção de M/AC leva à formação de um material termicamente estável a menores temperaturas.

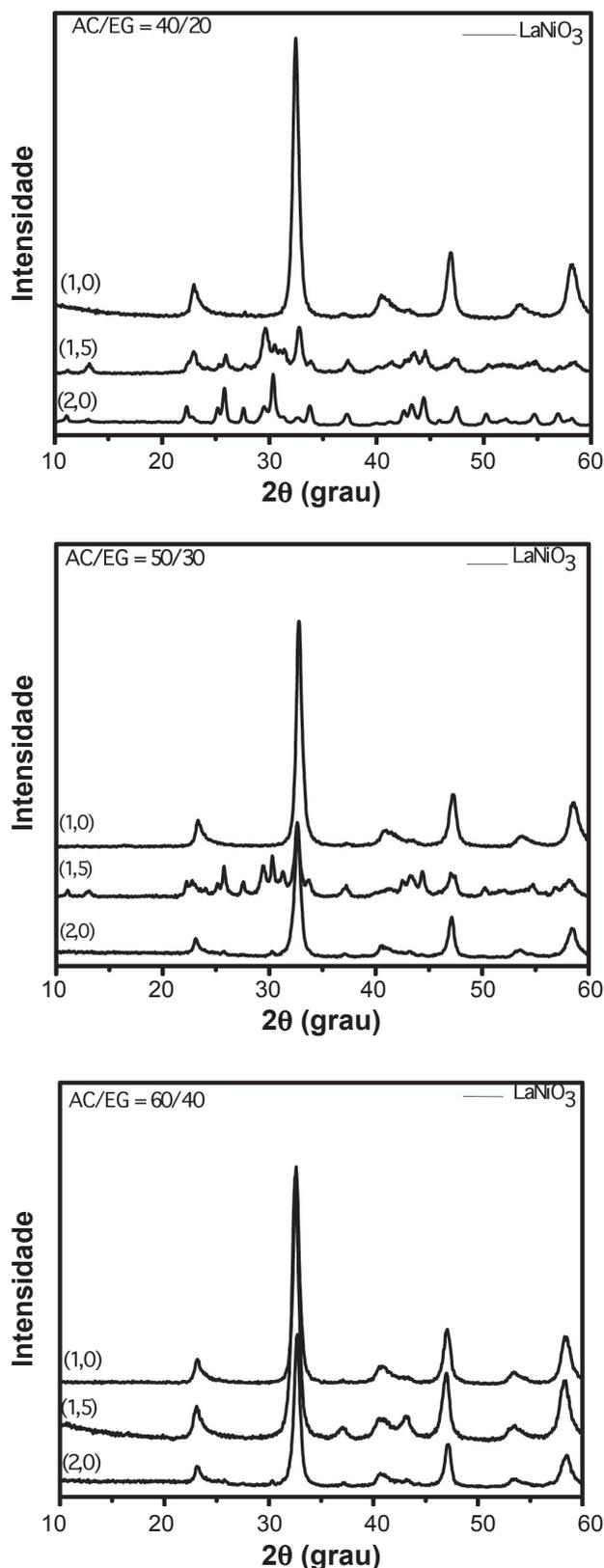


Figura 3: Difratomogramas de raios X para as perovskitas calcinadas a 700 °C e com razão metal/AC (1/1; 1/1,5 e 1/2): (a) AC/EG = 40/20, (b) 50/30, (c) 60/40.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of the perovskites calcined at 700 °C and with metal/citric acid ratios (1/1; 1/1.5 and 1/2): (a) citric acid/ethylene glycol = 40/20, (b) 50/30, (c) 60/40.]

Os padrões de difração de raios X dos pós precursores do LaNiO_3 preparados pelo método dos precursores poliméricos e variando a razão AC/EG e M/AC não mostraram fases cristalinas. A formação da fase perovskita cristalina pode ser observada nos difratogramas dos pós calcinados a 700 °C por 1 h (Fig. 3). Para as amostras LaNiO_3 calcinadas a 700 °C e razão AC/EG (40/20) (Fig. 3a), somente a razão M/AC (1/1) formou um material monofásico exibindo a estrutura perovskita; as outras razões M/AC (1/1,5 e 1/2) formaram fases secundárias além da perovskita. Nestas amostras a estrutura perovskita foi caracterizada pelos picos mais intensos em $2\theta = 32,46^\circ$, $46,94^\circ$ e $58,26^\circ$. Os difratogramas das amostras de LaNiO_3 calcinadas a 700 °C por 1 h e preparadas com a razão AC/EG (50/30) (Fig. 3b), mostraram a formação de picos referentes à fase perovskita bem definidos, exceto para a razão metal/ácido cítrico 1,0/1,5. No entanto, a amostra preparada com a razão M/AC 1/1 foi a única que formou unicamente a fase perovskita, ou seja, a perovskita como única fase. Para esta amostra o difratograma de raios X mostrou os picos em $2\theta = 32,78^\circ$, $47,24^\circ$, e $58,52^\circ$, que foram atribuídos à estrutura perovskita [14]. No entanto, os pós preparados nas razões M/AC de 1/1,5 e 1/2 apresentaram fases secundárias.

Os padrões de difração de raios X bem definidos foram obtidos para os pós precursores da perovskita LaNiO_3 (Fig. 3c) calcinados a 700 °C por 1 h e preparadas com a razão AC/EG (60/40). Todas as amostras apresentaram a formação de um pó monofásico com estrutura perovskita, exceto para a razão metal/AC de 1/1,5 e 1/2 que formaram fases secundárias, NiO, em menor quantidade para a amostra de razão de 1/2, além da fase perovskita. Como amostra preparada com razão M/AC de 1/1 formou apenas a fase perovskita, pode-se sugerir esta como a melhor razão para obtenção do pó monofásico na razão AC/EG de 60/40. Para esta amostra, o difratograma mostra os picos em $2\theta = 32,6^\circ$, $47,08^\circ$ e $58,3^\circ$. Com isso, sugere-se que as amostras preparadas com razão AC/EG de 60/40 seja a melhor na formação de pós com estrutura perovskita.

Para todas as amostras variando a razão AC/EG, a melhor proporção M/AC na formação de um pó monofásico com estrutura perovskita foi a razão M/AC 1/1. No entanto, alguns estudos comparativos realizados para diferentes precursores obtiveram a melhor razão molar entre ácido cítrico e metal (1/1,5) para a síntese dos pós perovskita do tipo $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ [17].

CONCLUSÕES

Materiais com estrutura perovskita do tipo LaNiO_3 foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, modificando as razões entre o metal e o ácido cítrico e entre o etilenoglicol e o ácido cítrico. As curvas termogravimétricas indicaram que a temperatura de decomposição do material tratado termicamente é influenciada pelas condições de síntese, como da proporção de agentes polimerizantes ou complexantes do meio. Os espectros de absorção na região do infravermelho são sugestivos de que em todos os materiais

em que há variação da proporção entre metal/ácido cítrico e entre ácido cítrico/etileno glicol é evidente a coordenação do metal ao poliéster formando um quelato. Os difratogramas de raios X indicaram que em todos os materiais estudados ocorre a formação da fase perovskita, porém em algumas amostras esta não foi a única fase formada. Todas as análises realizadas para o material neste trabalho sugerem que a melhor condição para formação da fase perovskita foi a proporção de ácido cítrico/etilenoglicol de 60/40 e na proporção 1/1 entre o metal e o ácido cítrico em relação à obtenção da fase perovskita monofásica e a menores temperaturas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, a CAPES e ao PIBIC/UFS, pelo apoio concedido.

REFERÊNCIAS

- [1] J. D. G. Fernandes, D. M. A. Melo, L. B. Zinner, C. M. Salustiano, Z. R. Silva, A. E. Martinelli, M. Cerqueira, C. Alves Jr., E. Longo, M. I. B. Bernadi, *J. Mater. Lett.* **53** (2002) 122.
 - [2] C. Matei, D. Berger, P. Marote, S. Stoleriu, J. P. Deloume, *Progr. Solid State Chem.* **35** (2007) 203.
 - [3] N. T. H. Le, J. M. Calderón-Moreno, M. Popa, D. Crespo, L. V. Hong, N. X. Phuc, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 403.
 - [4] M. R. Goldwasser, M. E. Rivas, E. Pietri, M. J. Pérez-Zurit, M. L. Cubeiro, A. Grivobal-Constant, G. Leclercq, *J. Molecular Catalysis A: Chem.* **228** (2005) 325.
 - [5] W. Yao, H. Yang, Y. Chang, Y. Zhu, *Appl. Surface Sci.* **252** (2006) 7461.
 - [6] J. R. Mawdsley, T. R. Krause, *Appl. Catalysis A: General* **334** (2008) 311.
 - [7] D. S. Melo, E. P. Marinho, L. E. B. Soledade, D. M. A. Melo, S. J. G. Lima, E. Longo, I. M. G. Santos, A. G. Souza, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 551.
 - [8] R. H. R. Castro, D. Gouvêa, *Cerâmica* **51** (2005) 407.
 - [9] A. Gaki, O. Anagnostaki, D. Kioupis, T. Perraki, D. Gakis, G. Kakali, *J. Alloys Compnd.* **451** (2008) 305.
 - [10] M. T. Hernández, M. González, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2861.
 - [11] R. J. Bell, G. J. Millar, J. Drennan, *Solid State Ionics* **131** (2000) 211.
 - [12] W. D. Yang, Y. H. Chang, S. H. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 3611.
 - [13] Y. Xu, X. Yuan, P. Lu, G. Huang, C. Zeng, *Mater. Chem. Phys.* **96** (2006) 427.
 - [14] M. Pechini, U.S. Patent 3,330,697 (1967).
 - [15] M. Gharagozlou, *J. Alloys Compnd.* **486** (2009) 660.
 - [16] A. M. Garrido Pedrosa, D. M. A. Melo, M. J. B. Souza, A. O. S. Silva, A. S. Araujo, *J. Therm. Anal. Cal.* **84** (2006) 503.
 - [17] J. Shao, Y. Tao, J. Wang, C. Xu, W. G. Wang, *J. Alloys Compnd.* **484** (2009) 263.
- (*Rec. 08/07/2010, Ac. 30/12/2010*)