

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ DOPADO COM CaO E Sm_2O_3

R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CCTM
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP
enavarro@usp.br

RESUMO

Cerâmicas condutoras iônicas de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (Lamox) contendo adições de CaO e Sm_2O_3 foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos, com o objetivo de verificar o efeito destes dopantes na transição de fase $\alpha \leftrightarrow \beta$ que ocorre a 580 °C, aproximadamente. A composição de fases foi verificada por difração de raios X, em função da temperatura de tratamento térmico e do teor de dopante utilizado. Outras técnicas de caracterização utilizadas foram análise térmica diferencial e termogravimétrica para o estudo da decomposição térmica dos precursores poliméricos. Os principais resultados mostram que introdução dos dopantes modifica a estrutura cristalina e pode suprimir a transição de fase.

Palavras-chave: Lamox, transição de fases, caracterização, difração de raios X.

INTRODUÇÃO

Desde o final da década de 60, os molibdatos de terras raras têm sido estudados devido à possibilidade de aplicações tecnológicas. Estudos do sistema La_2O_3 - MoO_3 apresentaram a sequência de reações que ocorrem no estado sólido para a obtenção dos compostos, e o diagrama de fases até 1500 °C, obtido por análises térmicas e difração de raios X (Alekseev et al., 1969; Get'man & Mokhosoev, 1968; Fournier et al., 1970)

O $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ apresenta uma transição de fase de uma forma α com simetria levemente distorcida, de baixa temperatura, para uma forma β , de alta temperatura, que possui simetria cúbica, com o aumento da condutividade iônica (Fournier et al., 1970; Lacorre, 2000). Essa transição de fase pode ser eliminada pela substituição parcial dos cátions por outros elementos (Lacorre et al., 2000).

O processo de substituição pode ser realizado com elementos com diferentes estados de oxidação, desde que os íons apresentem aproximadamente o mesmo raio iônico (Lacorre, 2000). Genericamente, a substituição de um cátion que apresenta um par de elétrons isolado por um cátion que não apresenta um par de elétrons isolado e que possui um estado de oxidação mais alto permite a criação e o estudo de novos condutores iônicos. Para cada elemento, dois pares de elétrons

isolados são substituídos por uma vacância e um átomo de oxigênio (Lacorre et al., 2000; Goutenoire et al., 2000).

Várias substituições parciais são possíveis na subrede catiônica do $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, entre elas K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , V^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} , W^{6+} , F^- , Nb, Ta, $\text{Nd}^{3+}/\text{W}^{6+}$, $\text{Gd}^{3+}/\text{W}^{6+}$, Nd^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ (Lacorre et al., 2000; Goutenoire et al., 2001; Khadasheva et al., 2002; Wang & Fang, 2002; Wang et al., 2002; Arulraj et al 2002; Georges et al, 2003; Fang et al., 2003; Zhang et al., 2003; Georges, Goutenoire et al., 2003; Subarsi et al 2004; Marozau, 2004). A maior parte das substituições tende a eliminar a transição de fase e estabilizar a fase condutora, de alta temperatura, em temperatura ambiente.

As substituições de Mo^{6+} por Nb ou Ta não foram eficientes para eliminar a transição de fase, que nesse caso ocorre em temperaturas relativamente menores que a transição de fase do material não dopado (Khadasheva et al., 2002). No caso da substituição por F^- , para que ocorra a neutralidade de cargas, cada íon oxigênio deve ser substituído por dois íons flúor. Uma substituição progressiva leva à ocupação das vacâncias intrínsecas pelo F^- , diminuindo o número de vacâncias na estrutura, mas devido ao seu tamanho e valência, os íons F^- podem favorecer a condutividade aniônica (Arulraj et al 2002).

Em relação ao teor de dopantes, verificou-se nas amostras estudadas que, por exemplo, para a substituição com 15% de Ca, quando o material é preparado por reação no estado sólido e 4% Ca, quando o material é preparado pela técnica dos precursores poliméricos (Wang & Fang, 2002; Subarsi et al 2004), há a estabilização da fase β . Quando se utilizam grandes quantidades de dopantes, é possível a coexistência de uma fase distorcida com a fase cúbica, como observado na literatura (Georges, Goutenoire et al., 2003).

Para as amostras dopadas com Pb, observou-se que há o aumento do parâmetro de rede com o aumento da quantidade adicionada de Pb, mostrando que o Pb entra na estrutura cristalina e devido ao seu tamanho, é improvável que ele ocupe posições intersticiais. O Pb pode substituir tanto o La como o Mo e a adição de 10% de Pb é suficiente para a estabilização da fase (Zhang et al., 2003).

No caso da dupla dopagem com Gd/W ou Nd/W, as amostras analisadas apresentaram a estabilização da fase β (Georges et al, 2003). Um dos trabalhos mais recentes publicados mostra um panorama abrangente do estudo de compostos de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ com a adição de dopantes (Georges et al., 2004).

Dessa maneira, determinou-se como objeto de estudo deste trabalho a síntese de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ com a adição de CaO ou Sm_2O_3 , pela técnica dos precursores poliméricos, para verificar o efeito dos dopantes na transição de fase observada na literatura no composto não dopado. A técnica dos precursores poliméricos foi escolhida devido à possibilidade de obtenção de materiais com homogeneidade química elevada e os dopantes foram escolhidos em função dos seus raios iônicos e dos resultados da literatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\%$ mol CaO ou $\text{SmO}_{1,5}$ ($x = 0,05; 0,15$) foram preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, utilizando como reagentes La_2O_3 (99,9%, IPEN), MoO_3 (99%, Alfa Aesar), CaCO_3 (B. Herzog) e Sm_2O_3 (99,9%, Strem Chemicals). Sabe-se da literatura que a estabilização da fase cúbica pode ser conseguida com a adição de 4% de CaO para materiais preparados pela técnica dos precursores poliméricos (Subarsi et al 2004) e de 15% de CaO para amostras preparadas por reação no estado sólido (Wang & Fang, 2002).

Para a polimerização foram utilizados ácido cítrico anidro e etileno glicol, utilizando a razão molar metal: ácido cítrico de 1:2 e razão em massa ácido cítrico: etileno glicol de 60:40. À mistura das soluções dos cátions, nas quantidades estequiométricas, foram adicionados os agentes polimerizantes e a solução foi mantida sob aquecimento e agitação para a polimerização, que ocorre em temperaturas próximas de 80 °C. As resinas poliméricas obtidas foram inicialmente calcinadas a 200 °C / 1 h para uma eliminação preliminar de orgânicos e, em seguida, foram calcinadas em diferentes temperaturas, ao ar. As amostras foram sinterizadas a 950 °C / 3 h ao ar, com as amostras recobertas por pó de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

As resinas obtidas (no caso da dopagem com Ca) e o material tratado termicamente a 200 °C / 1 h (para a dopagem com Sm) foram analisados por análise térmica diferencial e termogravimétrica (Netzsch STA 409), realizadas simultaneamente, com uma razão de aquecimento de 5 °C / min até 750 °C, utilizando α -alumina como referência, em atmosfera de ar sintético. As amostras tratadas termicamente foram analisadas por difração de raios X (Bruker AXS D8 Advance), utilizando a radiação K_{α} do Cu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados em função do tipo e teor de dopante. Os resultados de análise térmica diferencial e termogravimétrica das amostras preparadas com 5% e 15% mol de CaO são apresentados na figura 1. É possível observar, pelas curvas termogravimétricas, que a perda de massa para as duas amostras é praticamente a mesma, com uma perda de massa total de 78,8%, o que está de acordo com os valores esperados. Observa-se também que a quantidade de dopante não tem influência nos intervalos de temperatura nos quais ocorrem os principais eventos térmicos relacionados com perda de massa. A perda de massa se completa em temperaturas acima de 600 °C.

No gráfico das curvas de análise térmica diferencial, verifica-se que, da mesma maneira que nas curvas termogravimétricas, os diferentes teores de dopante não alteram significativamente as temperaturas nas quais são observados os eventos térmicos. Em temperaturas acima de 570 °C, são encontrados dois picos exotérmicos (575 e 630 °C) que provavelmente estão relacionados com a presença do Ca na estrutura polimérica formada. Neste caso, a temperatura de decomposição é mais elevada do que em relação ao material não dopado (Rocha & Muccillo, 2003).

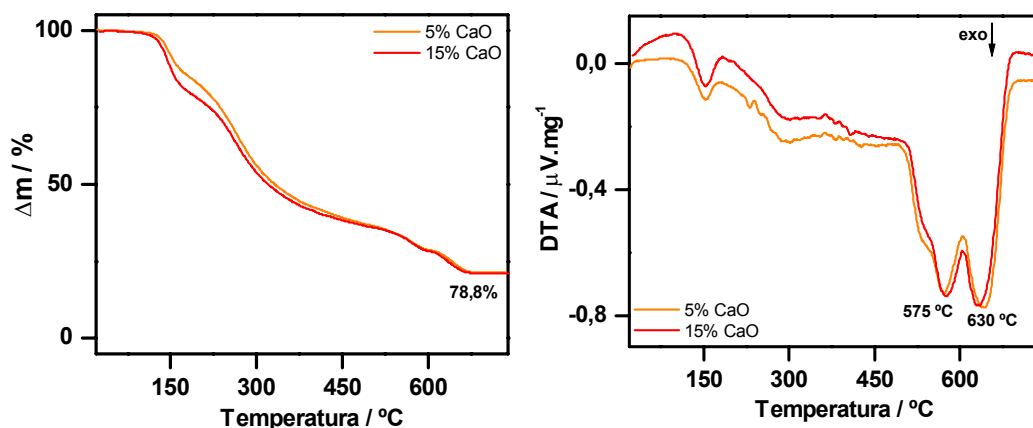


Figura 1. Curvas de análise termogravimétrica (esquerda) e de análise térmica diferencial (direita) de amostras de $La_2Mo_2O_9 + x\%$ mol de CaO.

Para verificar se existe alguma mudança estrutural nas amostras calcinadas em temperaturas entre 550 e 650 °C, que é a região dos picos exotérmicos de temperatura mais elevada, foram feitas análises de difração de raios X das amostras calcinadas a 550, 600 e 650 °C, com teor de CaO de 15% em mol. O resultado é mostrado na figura 2.

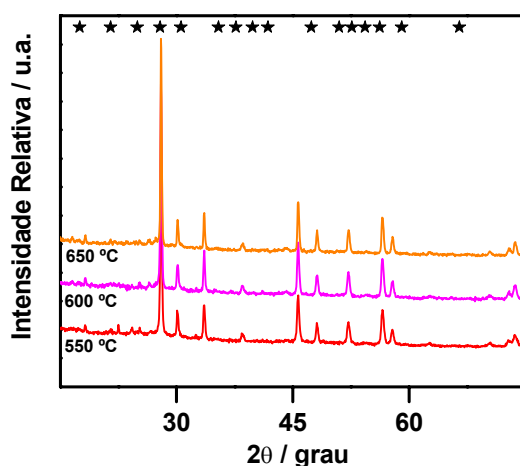


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras $La_2Mo_2O_9 + 15\%$ mol CaO tratadas em diferentes temperaturas por 3 h. Os picos identificados com ★ são referentes à fase $\beta-La_2Mo_2O_9$ (ICDD 28-0504).

Observa-se nesse caso que em função da temperatura de tratamento térmico, não há alterações estruturais que sejam detectadas por difração de raios X, ou seja, os difratogramas das amostras calcinadas nas três temperaturas são praticamente iguais. São observados picos de

difração referentes à fase β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, com pequeno deslocamento provavelmente relacionado com a mudança do parâmetro de rede, devido à introdução de Ca na estrutura, além de alguns picos não identificados. Sabe-se, entretanto, que esses picos não identificados não estão relacionados com a presença de CaO ou CaCO_3 (Wang & Fang, 2002). Não há o aparecimento de picos de difração em função do aumento da temperatura de calcinação e nem deslocamentos significativos dos picos observados, o que mostra que as três estruturas são aparentemente iguais.

Para verificar se com a conformação do material e o tratamento térmico para densificação ocorre alguma alteração na estrutura, foram realizadas análises de difração de raios X das amostras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ com adição de CaO (5% e 15% em mol) calcinadas a 550 °C / 3 h e sinterizadas a 950 °C / 3 h e os resultados são apresentados na figura 3. Mesmo verificando por análise térmica diferencial que a temperatura final de decomposição é de 630 °C, as amostras foram calcinadas a 550 °C, pois como visto na figura 2, aparentemente não há alteração na estrutura cristalina.

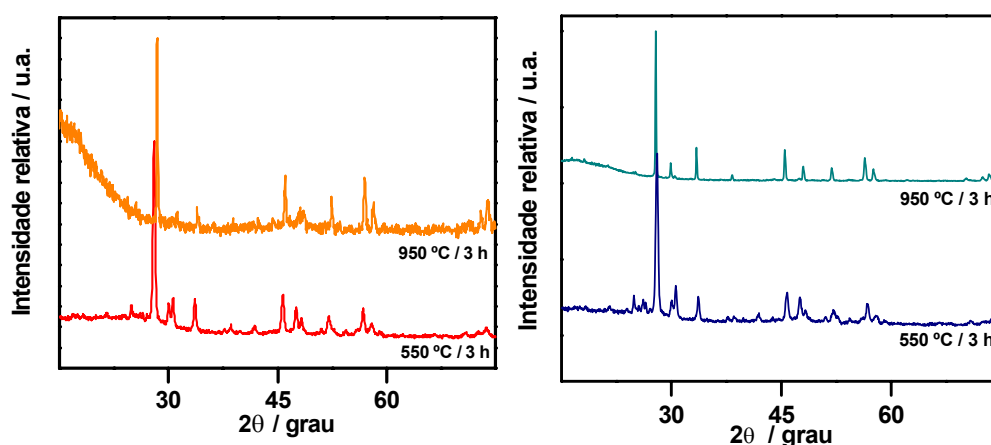


Figura 3. Difratomogramas de raios X da amostra $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ + 5% mol CaO (esquerda) e $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ + 15% mol CaO (direita), tratadas em diferentes temperaturas.

Neste caso, observa-se nos difratogramas das amostras sinterizadas (950°C) que alguns picos de difração apresentam uma intensidade relativa menor do que nos difratogramas das amostras calcinadas (550°C), tanto para a dopagem com 5% mol de CaO como para a adição de 15%. A alteração ocorre na intensidade dos picos que não são identificados como picos da fase β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Da mesma maneira que para as amostras com CaO, foram realizadas análises térmica diferencial e termogravimétrica das amostras com diferentes teores de Sm_2O_3 . Os resultados são apresentados na figura 4.

Para as amostras com samário, observa-se também que a adição de Sm_2O_3 em diferentes teores não altera o perfil de decomposição térmica, em relação à perda de massa. A perda de massa total é de 71% e ocorre até temperaturas próximas a 600 °C. Neste caso, a perda de massa experimental é relativamente menor que a perda de massa esperada provavelmente devido ao tratamento térmico inicial a 200 °C / 1 h realizado antes das análises. Nessa temperatura já ocorre uma eliminação de excesso de solvente e de matéria orgânica.

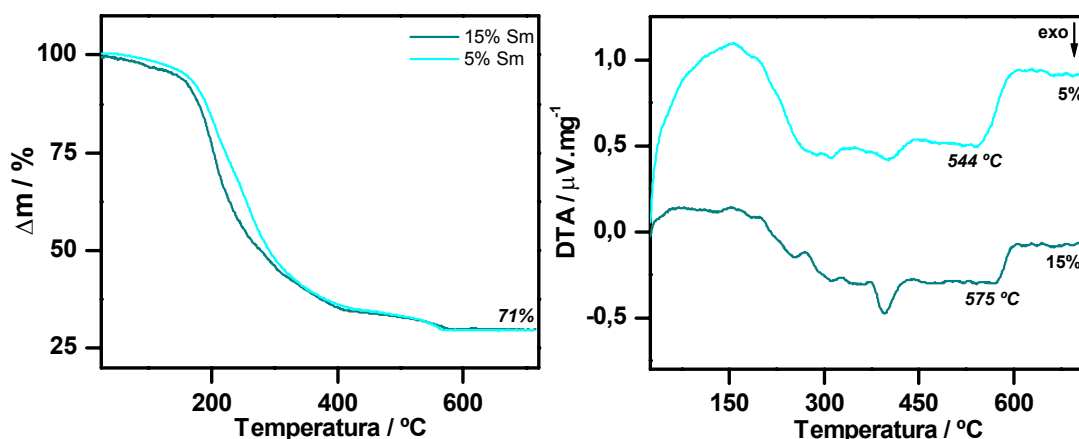


Figura 4. Curvas de análise termogravimétrica (esquerda) e de análise térmica diferencial (direita) de amostras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x\%$ mol de $\text{SmO}_{1,5}$ tratadas a $200\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$.

Nas curvas de análise térmica diferencial, observa-se que o comportamento térmico é similar. A temperatura de obtenção da amostra cristalina é da ordem de $540\text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra com 5% de Sm e de $570\text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra com 15% Sm.

Foram também realizadas análises de determinação das fases nas amostras calcinadas ($550\text{ }^\circ\text{C}$) e sinterizadas ($950\text{ }^\circ\text{C}$). As condições de tratamento térmico foram as mesmas para as amostras contendo CaO ou Sm_2O_3 para efeito de comparação.

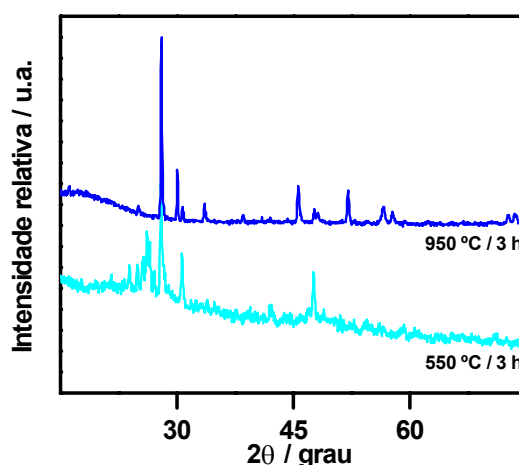


Figura 5. Difratogramas de raios X da amostra $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$ mol $\text{SmO}_{1,5}$, tratadas em duas temperaturas.

O difratograma da amostra sinterizada apresenta alguns picos de difração com menor intensidade relativa que a amostra calcinada, principalmente na região de 2θ abaixo de 30° , onde se encontram a maior parte dos picos de difração não identificados como picos da fase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Para efeito de comparação, são apresentados a seguir os resultados de difração de raios X das amostras dopadas com CaO ou Sm₂O₃, comparados com o difratograma da amostra não dopada. A figura 6 mostra os difratogramas das amostras calcinadas a 550 °C.

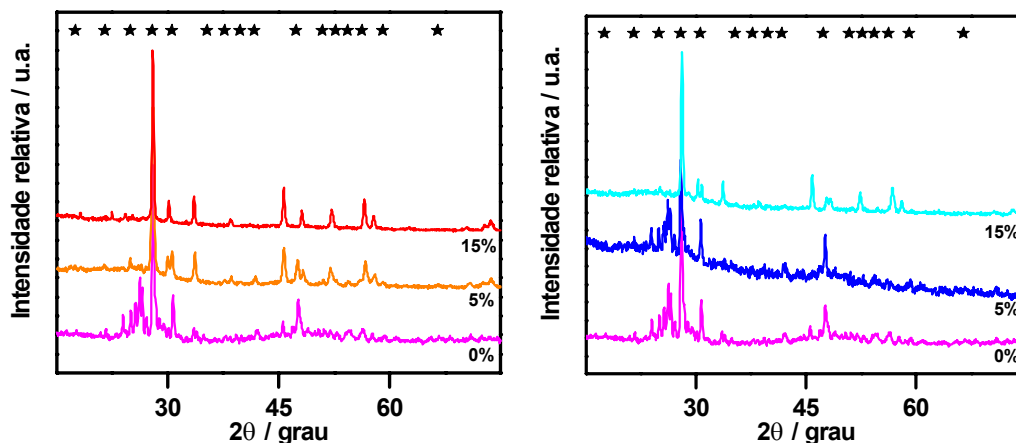


Figura 6. Difratogramas de raios X da amostra La₂Mo₂O₉ + x% mol CaO (esquerda) La₂Mo₂O₉ + x% mol SmO_{1,5} tratadas a 550 °C / 3 h. Os picos identificados com ★ são referentes à fase β-La₂Mo₂O₉ (ICDD 28- 0504).

No caso das amostras com Ca, observa-se que com a adição de 5% em mol de CaO, já pode ser verificada uma alteração significativa no difratograma em relação à amostra não dopada, principalmente na região de 2θ de 30°. A adição de 15% em mol de CaO ainda promove algumas alterações de intensidade relativa dos picos no difratograma, tanto em relação à amostra não dopada como em relação à amostra com 5% mol de CaO. Esses resultados mostram que a adição de 5% em mol de CaO é suficiente para a alteração da estrutura cristalina.

Para as amostras com Sm, verificou-se que a adição de 5% mol de SmO_{1,5} não promove alterações significativas no difratograma, em relação à amostra não dopada, referente à intensidade relativa e posição dos picos de difração. Por outro lado, a adição de 15% mol de samário promove a diminuição da intensidade relativa de alguns picos de difração não identificados, mostrando que existe uma alteração na estrutura cristalina. Entretanto há o aparecimento de picos de difração que estão relacionados provavelmente com a fase Sm(MoO₄)₃.

O limite de substituição está relacionado com o espaço da posição catiônica na estrutura, e é determinado pelo tamanho do cátion substituinte e possivelmente pode estar relacionado com a temperatura de síntese. Para elementos terras raras substituintes, os teores máximos que podem ser adicionados estão entre 10 e 50% (Georges, Goutenoire et al., 2003). Assim, os resultados da substituição do La por Sm estão dentro do intervalo esperado.

Os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas nas mesmas condições foram comparados e são mostrados na figura 7. É possível observar que os difratogramas apresentam perfis semelhantes, em relação à intensidade e posição dos picos de difração.

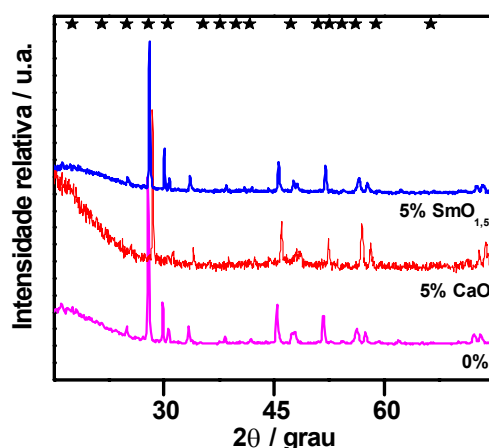


Figura 7. Difratogramas de raios X das amostras $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$ mol CaO e $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$ mol $\text{SmO}_{1,5}$, tratadas a $950^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$. Os picos identificados com ★ são referentes à fase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (ICDD 28-0504).

Observa-se nesta figura também que há um pequeno deslocamento dos picos em relação à amostra não dopada e os picos indexados, indicando que o Ca e o Sm fazem parte da estrutura cristalina do material.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se concluir que a técnica dos precursores poliméricos é eficaz na obtenção de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ com adições de CaO ou Sm_2O_3 . As quantidades necessárias para a estabilização da fase β em temperatura ambiente são $\sim 5\%$ mol de CaO e está entre 5 e 15% mol de $\text{SmO}_{1,5}$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CNEN / IPEN, CNPq e PRONEX pelo auxílio.

R. A Rocha agradece à FAPESP (01/12269-7) pela bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

- Alekseev, F. P., Get'man, E. I., Koscheev, G. G., Mokhosoev, M. V., *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **14** [11] (1969) 1558-1560.
- Arulraj, A., Goutenoire, F., Tabellout, M., Bohnke, O., Lacorre, P., *Chemistry of Materials* **14** (2002) 2492-2498.

Fang, Q. F., Wang, X. P., Zhang, G. G., Yi, Z. G., *Journal of Alloys and Compounds* **355** (2003) 177-182.

Fournier, J. P., Fournier, J., Kohlmuller, R., *Bulletin de la Société Chimique de France* **12** (1970) 4277-4283.

Georges, S., Goutenoire, F., Altorfer, F., Sheptyakov, D., Fauth, F., Suard, E., Lacorre, P., *Solid State Ionics* **161** [3-4] (2003) 231-241.

Georges, S., Goutenoire, F., Bohnke, O., Steil, M. C., Skinner, S. J., Wiehöfer, H.-D., Lacorre, P., *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **7** (2004) 51-57.

Georges, S., Goutenoire, F., Laligant, Y., Lacorre, P., *Journal of Materials Chemistry* **13** (2003) 2317-2321.

Get'man, E. I., Mokhosoev, M. V., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorg. Materialy*, **4** [9] (1968) 1554-1557.

Goutenoire, F., Isnard, O., Retoux, R., Lacorre, P., *Chemistry of Materials* **12** (2000) 2575-2580.

Goutenoire, F., Isnard, O., Suard, E., Bohnke, O., Laligant, Y., Retoux, R., Lacorre, P., *Journal of Materials Chemistry* **11** (2001) 119-124.

Khadasheva, Z. S., Venskovskii, N. U., Safronenko, M. G., Mosunov, A. V., Politova, E. D., Stefanovich, S. Y., *Inorganic Materials* **38** [11] (2002) 1168-1171.

Lacorre, P., Goutenoire, F., Bohnke, O., Retoux, R., Laligant, Y., *Nature* **404** (2000) 856-858.

Lacorre, P., *Solid State Sciences* **2** (2000) 755-758.

Marozau, I. P., Marrero-López, D., Shaula, A. L., Kharton, V. V., Tsipis, E. V., Núñez, P., Frade, J. R., *Electrochimica Acta* **49** (2004) 3517-3524.

Rocha, R. A., Muccillo, E. N. S., *Chemistry of Materials* **15** (2003) 4268-4272.

Subarsi, R., Matusch, D., Näfe, H., Aldinger, F., *Journal of European Ceramic Society* **24** (2004) 129-137.

Wang, X. P., Fang, Q. F., Li, Z. S., Zhang, G. G., Yi, Z. G., *Applied Physics Letters* **81** [18] (2002) 3434-3436.

Wang, X. P., Fang, Q. F., *Solid State Ionics* **146** (2002) 185-193.

Zhang, G. G., Fang, Q. F., Wang, X. P., Yi, Z. G., *Physica Status Solidi (A)* **199** (2003) 329-334.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CaO AND Sm₂O₃ - DOPED La₂Mo₂O₉

ABSTRACT

La₂Mo₂O₉ (Lamox) doped with CaO and Sm₂O₃ ceramic conductors have been prepared by the polymeric precursor technique. The aim of this work was to study the effects of these dopants on the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition, which occurs at 580 °C. The phase characterization has been studied by X-ray diffraction in powder materials after different thermal treatments and with different dopant contents. Thermal analyses have also been utilized to study the thermal decomposition of polymeric precursors. The mains results show that the introduction of the dopants modifies the crystalline structure and may suppress the phase transition.

Keywords: Lamox, phase transition, characterization, x-ray diffraction.