



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
COM MATRIZ DE LAMOX**

**RENATA AYRES ROCHA**

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

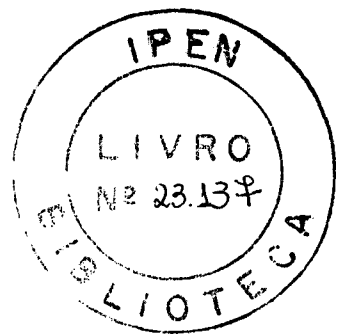
Orientadora:  
Dra. Ellana Navarro dos Santos Muccillo

São Paulo  
2005

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Preparação e Caracterização de Compostos  
com Matriz de LAMOX**

**Renata Ayres Rocha**



**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau  
de Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientadora: Dra. Eliana Navarro S. Muccillo**  
**Agência Financiadora: FAPESP (01/12269-7)**

**São Paulo**  
**2005**

***À minha mãe, Ceci  
E aos meus avós,  
Cecília e Décio†***

*Renda-se, como eu me rendi. Mergulhe no que  
você não conhece como eu mergulhei. Não se preocupe  
em entender, viver ultrapassa qualquer entendimento.*

**Clarice Lispector**

## **Agradecimentos**

Meus agradecimentos...

à Dra. Eliana N. S. Muccillo pela orientação deste trabalho, apoio e paciência;  
ao Dr. Reginaldo Muccillo pelos ensinamentos;  
ao IPEN pela oportunidade de utilização das instalações para a realização deste trabalho;  
à FAPESP pela bolsa de doutorado concedida (01/12269-7);

à FAPESP projetos 92/02962, 95/05172-4, 96/09604-9, 97/06152-2;  
ao Laboratório de Processos Cerâmicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LPC – EPUSP), pelas análises de FTIR;  
ao Centro de Processamento de Pós Cerâmicos e Metálicos do IPEN pelas análises de adsorção gasosa;  
ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do IPEN, pelas imagens obtidas em microscópios eletrônicos de varredura e transmissão;  
à Yone V. França e Natália Gallardo pelas análises térmicas realizadas;  
ao Dr. Douglas Gouvêa pela disponibilização dos equipamentos do LPC – EPUSP;  
à Dra. Ivana C. Cosentino e Rene R. Oliveira pelas análises de adsorção gasosa;  
ao Nildemar A. M. Ferreira, pelas imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão e varredura e Rene R. Oliveira e Celso V. Morais pelas imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura;  
ao Dr. Américo de Almeida Filho e Dr. Waldemar A. Monteiro pela digitalização das imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão;  
à Dra. Ana Helena A. Bressiani e Eng<sup>a</sup> Ana Carolina C. Rumbao pelas análises dos padrões de difração de elétrons;

aos membros da banca Dra. Vera R. L. Constantino, Dr. Marcio R. Morelli, Dra. Ana Helena A. Bressiani, Dra. Sonia R. H. M. Castanho, Dr. Samuel M. Toffoli e Dr. Fábio C. Fonseca pelas contribuições a este trabalho;

e também...

ao Dr. Fabio C. Fonseca, Dr. Daniel Z. Florio, Dra. Ivana C. Cosentino, Dra. Sandra K. Tadokoro, Eng<sup>a</sup> Érica Caproni, M.Sc. José Fernando Q. Rey, M.Sc. Yone V. França, Eduardo C. C. Souza, Tatiane C. Porfirio, Paula Takara, Joel Reis, Natála Gallardo pelas ajudas, discussões, sugestões e momentos de descontração;

aos amigos dos Laboratórios do CCTM – IPEN e do LPC – EPUSP;

aos amigos que encontrei e reencontrei durante esses anos, com os quais pude compartilhar meus momentos de alegria e minhas angústias;

a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho;

Sem esquecer de agradecer minha mãe, Ceci, meu irmão Luiz Fernando e Joyce H. Ikeda, que me “agüentaram” durante esses anos!

## Resumo

### Preparação e Caracterização de Compostos com Matriz de LAMOX

**Renata Ayres Rocha**

Uma das descobertas mais recentes de materiais cerâmicos condutores de íons oxigênio é um dos compostos da família  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ , o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , que apresenta condutividade iônica elevada e estrutura cristalina distinta daquelas conhecidas para condutores de íons  $\text{O}^{2-}$ . O  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  apresenta uma transição de fase em  $580\text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Neste trabalho, os compostos à base de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  foram preparados a partir de técnicas de síntese convencional (mistura de óxidos) ou em solução (evaporação do solvente e cristalização dos nitratos ou precursores poliméricos), com o objetivo de estudar a influência da técnica de síntese nas características estruturais e elétricas das cerâmicas sinterizadas. Foram obtidas amostras pela técnica dos precursores poliméricos para verificar o efeito das condições de sinterização nas características elétricas e estruturais das cerâmicas. Foram também sintetizadas amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com a adição de  $\text{CaO}$  ou  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , pela técnica dos precursores poliméricos, para verificar a influência destes na transição de fase e na condutividade iônica das cerâmicas sinterizadas. Os materiais obtidos foram analisados por análises térmicas, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica, difração de raios X e espectroscopia de impedância. Os principais resultados mostraram a influência da técnica de síntese na obtenção de materiais precursores formados por compostos únicos ou por uma mistura física dos materiais iniciais; na morfologia e tamanho de partículas/aglomerados e na obtenção das fases de interesse. Para os materiais sinterizados, verificou-se que a densidade é fortemente influenciada pelas condições de sinterização. A medida da condutividade elétrica é mais sensível que a de análise térmica diferencial para o estudo da transição de fase neste composto. Os parâmetros de transição de fase são dependentes do método de síntese. Os dopantes causam mudanças substanciais na transição de fase reversível e na condutividade elétrica do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

**palavras-chave:** molibdato de lantânio, síntese, mistura de óxidos, precursores poliméricos, caracterização, transição de fase

## Abstract

### Preparation and Characterization of LAMOX Compounds

Renata Ayres Rocha

One of the most recent discovery on ion conductor ceramic materials is  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , from the family  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ , which presents a high ionic conductivity, a different crystalline structure from the other oxygen ion conductors, and a phase transition at approximately 580 °C. Ceramic samples from  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  system were prepared by conventional techniques as oxide powder mixture, or solution techniques, as nitrate crystallization or polymeric precursors, to study the influence of the synthesis technique on structural and electrical characteristics of sintered ceramics. Compacts obtained by the polymeric precursor technique were studied to determine the effect of sintering parameters on their electrical and structural properties. Ca- or Sm- doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  were also prepared by the polymeric precursor technique, to observe the influence of the dopant type and content on the phase transition and on the ionic conductivity of sintered samples. The characterization of powders and compacts was carried out by thermal analyses, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and impedance spectroscopy. The main results show the influence of the synthesis technique on the physical properties of calcined powders and sintered compacts. Phase transition studies were carried out by differential thermal analysis and electrical conductivity measurements in both pure and doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  sintered specimens. The start-up temperature and the temperature range of phase transition are dependent on the synthesis method. The addition of CaO or  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  promotes substantial changes in the phase transition and in the relative magnitude of electrical conductivity of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  compounds.

**keywords:** lanthanum molybdate, synthesis, oxide powder mixture, polymeric precursors, characterization, phase transition

---

## Índice

	página
Lista de figuras .....	ii
Lista de tabelas .....	xiii
<b>I. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1. Objetivos</b> .....	<b>3</b>
<b>II. Fundamentos Teóricos</b> .....	<b>5</b>
<b>II.1. Estrutura cristalina e diagrama de fases</b> .....	<b>5</b>
<b>II.2. Transição de fase em materiais cerâmicos</b> .....	<b>13</b>
<b>II.3. Técnicas de síntese</b> .....	<b>18</b>
<b>II.3.1. Técnicas do tipo sol-gel</b> .....	<b>19</b>
<b>II.3.2. Método da cristalização</b> .....	<b>24</b>
<b>II.3.3. Método cerâmico</b> .....	<b>25</b>
<b>III. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>26</b>
<b>IV. Materiais e Métodos</b> .....	<b>34</b>
<b>IV.1. Materiais</b> .....	<b>34</b>
<b>IV.2. Métodos</b> .....	<b>34</b>
<b>IV.2.1. Métodos de síntese</b> .....	<b>35</b>
<b>IV.2.2. Métodos de caracterização</b> .....	<b>41</b>
<b>V. Resultados e Discussão</b> .....	<b>48</b>
<b>V.1. Análise de <math>\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9</math> preparado por diferentes técnicas de síntese</b> .....	<b>48</b>
<b>V.1. Análise de <math>\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9</math> com adição de dopantes, preparado pela técnica dos precursores poliméricos</b> .....	<b>105</b>
<b>VI. Conclusões</b> .....	<b>132</b>
<b>VII. Anexos</b> .....	<b>135</b>
<b>A. Técnicas de caracterização</b> .....	<b>135</b>
<b>B. Caracterização do <math>\text{La}_2\text{MoO}_6</math> preparado pela técnica de complexação de cátions</b> .....	<b>151</b>
<b>VIII. Referências bibliográficas</b> .....	<b>161</b>
<b>IX. Sugestões para trabalhos futuros</b> .....	<b>169</b>
<b>X. Produção bibliográfica</b> .....	<b>170</b>

---

## Lista de figuras

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Esquemas das estruturas cristalinas dos óxidos precursores. <b>(a)</b> $\text{La}_2\text{O}_3$ , <b>(b)</b> $\text{MoO}_2$ , <b>(c)</b> $\text{MoO}_3$ , <b>(d)</b> $\text{CaO}$ , <b>(e)</b> $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .....	6
<b>Figura 2.</b> Diagrama de equilíbrio $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ , até 1400 °C .....	7
<b>Figura 3.</b> Arranjo catiônico da estrutura cristalina de $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ <b>(a)</b> comparado com a estrutura de $\text{LnPO}_4$ <b>(b)</b> ao longo de duas direções cristalográficas diferentes. Ln ou La = círculos abertos, Mo ou P = círculos fechados. As unidades em comum entre as duas estruturas estão circundadas .....	10
<b>Figura 4.</b> Vizinhança de $\beta\text{-SnWO}_4$ (esquerda) e $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (direita). Para a comparação, a vizinhança dos átomos de La está restrita aos primeiros vizinhos. Círculos em cinza e abertos são posições de oxigênio parcialmente ocupadas .....	11
<b>Figura 5.</b> Estrutura cristalina do $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ projetada ao longo do eixo c. Os octaedros representam a coordenação dos íons La enquanto que os tetraedros são relativos aos íons Mo .....	12
<b>Figura 6.</b> Estrutura cristalina do $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (grupo espacial $\text{P2}_1\text{3}$ ) com a indicação das células unitárias. As esferas maiores representam La, os poliedros estão centrados em Mo, tendo os oxigênios como vértices. As ligações em vermelho representam ligações Mo-O1, e as ligações em verde e azul representam as ligações Mo-O2 e Mo-O3, respectivamente .....	13
<b>Figura 7.</b> Classificação possível para a tecnologia sol-gel .....	20
<b>Figura 8.</b> Fluxograma do processo de obtenção de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pela técnica de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos .....	36
<b>Figura 9.</b> Fluxograma do processo de obtenção de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pela técnica dos precursores poliméricos .....	38
<b>Figura 10.</b> Fluxograma do processo de obtenção de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pelo método de mistura de óxidos .....	39
<b>Figura 11.</b> Fluxograma do processo de obtenção de $\text{La}_{2-x}(\text{Ca},\text{Sm})_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-8}$ pela técnica dos precursores poliméricos .....	40
<b>Figura 12.</b> Câmara de medida em alumina, para uma amostra .....	45

---

<b>Figura 13.</b> Esquema da câmara porta-amostra em inonel 600 para medidas de espectroscopia de impedância .....	46
<b>Figura 14.</b> Diagrama esquemático do sistema de medidas. (a) cilindro de gás vetor, (b) bomba de oxigênio e fonte de corrente, (c) câmara de medida e analisador de impedância, (d) sensor de oxigênio e milivoltímetro .....	47
<b>Figura 15.</b> Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada para a amostra de nitrato de lantânio. $m_{amostra} = 35,1$ mg, razão de aquecimento ( $\beta$ ) = 5 °C / min .....	49
<b>Figura 16.</b> Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada para a amostra de nitrato de molibdênio. $m_{amostra} = 29,5$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	50
<b>Figura 17.</b> Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada para a amostra de nitrato misto de lantânio e molibdênio cristalizado. $m_{amostra} = 14,3$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	50
<b>Figura 18.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica para a amostra de nitrato misto de lantânio e molibdênio cristalizado. $m_{amostra} = 14,3$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	52
<b>Figura 19.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra "branco". $m_{amostra} = 6,2$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	53
<b>Figura 20.</b> Curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra "branco". $m_{amostra} = 6,2$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	53
<b>Figura 21.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina La. $m_{amostra} = 14,6$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	54
<b>Figura 22.</b> Curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra resina La. $m_{amostra} = 14,6$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	55
<b>Figura 23.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina Mo. $m_{amostra} = 15,9$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	56
<b>Figura 24.</b> Curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra resina Mo. $m_{amostra} = 15,9$ mg, $\beta = 5$ °C / min .....	57
<b>Figura 25.</b> Curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra resina La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> . $m_{amostra} = 14,5$ mg, $\beta = 5$ °C / min ...	58
<b>Figura 26.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> . $m_{amostra} = 14,5$ mg, $\beta = 5$ °C / min ...	59

---

---

<b>Figura 27.</b> Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho para as amostras de nitrato de molibdênio, nitrato de lantânio e nitrato $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	60
<b>Figura 28.</b> Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho das amostras de nitrato $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ seco e após tratamento térmico a 460 °C / 1 min ou 550 °C / 3, 6 ou 12 h .....	61
<b>Figura 29.</b> Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho das amostras de etileno glicol, ácido cítrico, "branco" e resina $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	62
<b>Figura 30.</b> Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho das amostras branco, resina La, resina Mo e resina $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ...	64
<b>Figura 31.</b> Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho da amostra resina $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e materiais obtidos após a calcinação a 200 °C / 1 h, 550 °C, 600 °C ou 700 °C / 3 h .....	66
<b>Figura 32.</b> Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho da amostra mistura $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , materiais obtidos após a calcinação a 550 °C / 6 ou 12 h e $\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3$ , para efeito de comparação .....	67
<b>Figura 33.</b> Micrografias, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, das amostras <b>(a)</b> nitratos $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ seco, <b>(b)</b> nitrato 460 °C / 1 min e <b>(c)</b> nitrato 550 °C / 3 h .....	69
<b>Figura 34.</b> Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos e calcinadas a 550 °C <b>(a)</b> e 700 °C <b>(b)</b> , por 3 h ....	70
<b>Figura 35.</b> Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra preparadas pela técnica convencional de mistura de óxidos, calcinada a 550 °C / 12 h .....	70
<b>Figura 36.</b> Imagens, obtidas em microscópio eletrônico de transmissão, das amostras de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ preparadas pela técnica de <b>(a)</b> evaporação do solvente e cristalização dos nitratos, <b>(b)</b> precursores poliméricos e <b>(c)</b> mistura de óxidos, calcinadas a 550 °C .....	72

---

- 
- Figura 37.** Imagem, obtida em microscópio eletrônico de transmissão, da amostra de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparadas pela técnica de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos, calcinada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , com o padrão de difração de elétrons e a indexação da fase cúbica, com simetria  $\text{P2}_13$  ..... 73
- Figura 38.** Difrátogramas de raios X das amostras **(a)** nitrato La, **(b)** nitrato Mo, **(c)** nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  após tratamento térmico a **(d)**  $460\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ min}$  e **(e)**  $550\text{ }^\circ\text{C} / 3$ , **(f)** 6 e **(g)** 12 h. Os picos identificados com **I** são referentes aos picos de maior intensidade da fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0550), e os picos identificados com **●** e **○** são referentes à oxicarbonato e oxinitrato de lantânio, respectivamente, de acordo com as fichas ICDD 37-0804 e ICDD 32-0409 ..... 74
- Figura 39.** Difrátogramas de raios X da amostra pechini  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , calcinada em diferentes temperaturas. Os picos identificados com **I** são referentes à fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0550) ..... 76
- Figura 40.** Difrátogramas de raios X da amostra mistura  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , calcinada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h **(a)** e por 12 h **(b)**. Os picos identificados com **I** são referentes à fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0550), e **□** são referentes à fase  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  (ICDD 45-0407) .. 76
- Figura 41.** Difrátogramas de raios X das amostras calcinadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . para efeito de comparação. Os picos identificados com **I** são referentes à fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0509) ..... 77
- Figura 42.** Difrátograma de raios X das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparadas pela técnicas dos precursores poliméricos, cristalização dos nitratos e mistura de óxidos e sinterizadas a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Os picos identificados com **I** referem-se aos da fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0509) ..... 81
- Figura 43.** Difrátograma de raios X das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparadas pela técnicas dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições. Os picos identificados com **I** referem-se aos da fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0509) ..... 81
-

---

<b>Figura 44.</b> Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, das superfícies de fratura das amostras preparadas por <b>(a)</b> cristalização dos nitratos, <b>(b)</b> precursores poliméricos e <b>(c)</b> mistura de óxidos, sinterizadas a 950 °C / 24 h .....	83
<b>Figura 45.</b> Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, das superfícies de fratura das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas a <b>(a)</b> 1000 °C / 3h, <b>(b)</b> 950 °C / 3 h, <b>(c)</b> 950 °C / 24 h, <b>(d)</b> 950 °C / 96 h .....	84
<b>Figura 46.</b> Curvas de análise térmica diferencial das amostras preparadas pelas técnicas de <b>(a)</b> cristalização dos nitratos, <b>(b)</b> precursores poliméricos e <b>(c)</b> mistura de óxidos, sinterizadas a 950 °C / 24 h. O sentido das setas indica o aumento ou diminuição da temperatura .....	85
<b>Figura 47.</b> Curvas de análise térmica diferencial das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas a <b>(a)</b> 1000 °C / 3 h <b>(b)</b> 950 °C / 3 h, <b>(c)</b> 950 °C / 24 h, $\beta = 20$ °C / min. O sentido das setas indica o aumento ou diminuição da temperatura .....	86
<b>Figura 48.</b> Diagramas de impedância, ao ar, da amostra preparada pela técnica de cristalização dos nitratos, sinterizada a 950 °C / 24 h, em temperatura de medida relacionada com a <b>(a)</b> região de baixa temperatura, <b>(b)</b> região de temperatura intermediária e <b>(c)</b> região de alta temperatura .....	89
<b>Figura 49.</b> Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra preparada pela técnica de mistura de óxidos, sinterizada a 950 °C / 24 h, em temperatura de medida relacionada com a <b>(a)</b> região de baixa temperatura, <b>(b)</b> região de temperatura intermediária e <b>(c)</b> região de alta temperatura .....	90

---

<b>Figura 50.</b>	Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizada a 950 °C / 24 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) região de temperatura intermediária e (c) região de alta temperatura .....	91
<b>Figura 51.</b>	Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizada a 950 °C / 3 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) região de temperatura intermediária e (c) região de alta temperatura .....	92
<b>Figura 52.</b>	Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela (a) cristalização dos nitratos, (b) pela técnica dos precursores poliméricos e (c) pelo método cerâmico, sinterizadas a 950 °C / 24 h .....	95
<b>Figura 53.</b>	Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela cristalização dos nitratos ( <b>nitratos</b> ), pela técnica dos precursores poliméricos ( <b>pechini</b> ) e pelo método cerâmico ( <b>mistura</b> ), sinterizadas a 950 °C / 24 h .....	96
<b>Figura 54.</b>	Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições. (a) 1000 °C / 3 h, (b) 950 °C / 3 h .....	98
<b>Figura 54</b>	Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições.(c) 950 °C / 24 h, (d) 950 °C / 96 h .....	99
<b>Figura 55</b>	Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições e comparação com resultado da literatura .....	100
<b>Figura 56.</b>	Logaritmo da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio, para algumas amostras sinterizadas estudadas. $T_{medida} = 700\text{ °C}$ .....	103

---

---

<b>Figura 57.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina Ca. $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , $m_{\text{amostra}} = 29,9 \text{ mg}$ .....	106
<b>Figura 58.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina Sm. $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , $m_{\text{amostra}} = 27,8 \text{ mg}$ .....	106
<b>Figura 59.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$ em mol de CaO. $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , $m_{\text{amostra}} = 52,1 \text{ mg}$ . .....	107
<b>Figura 60.</b> Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada, para a amostra resina $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$ em mol de CaO. $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , $m_{\text{amostra}} = 52,1 \text{ mg}$ .....	108
<b>Figura 61.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$ em mol de $\text{SmO}_{1,5}$ . $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , $m_{\text{amostra}} = 30,3 \text{ mg}$ .....	109
<b>Figura 62.</b> Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada, para a amostra resina $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$ em mol de $\text{SmO}_{1,5}$ . $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , $m_{\text{amostra}} = 30,3 \text{ mg}$ .....	110
<b>Figura 63.</b> Difrátogramas de raios X das amostras dopadas com adição de CaO, preparadas pela técnica dos precursores poliméricos e calcinadas a $550 \text{ }^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ . Os picos identificados com <b>I</b> são referentes à fase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	111
<b>Figura 64.</b> Difrátogramas de raios X das amostras dopadas com adição de 15% em mol (valor nominal) de CaO, preparadas pela técnica dos precursores poliméricos. Os picos identificados com <b>I</b> são referentes à fase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	112
<b>Figura 65.</b> Difrátogramas de raios X das amostras dopadas com adição de $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , preparadas pela técnica dos precursores poliméricos e calcinadas a $550 \text{ }^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ . Os picos identificados com <b>I</b> são referentes à fase $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	113
<b>Figura 66.</b> Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, dos pós obtidos após a calcinação a $550 \text{ }^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ , de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ com adição de dopantes	114

---

- 
- Figura 67.** Difrátogramas de raios X das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{Ca}$ , sinterizadas e das amostras sem adição de dopantes, para efeito de comparação. Os picos identificados com **I** referem-se à fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e com **◆**,  $\text{CaMoO}_4$  ..... 115
- Figura 68.** Difrátogramas de raios X das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{Sm}$ , sinterizadas e das amostras sem adição de dopantes, para efeito de comparação. Os picos identificados com **I** referem-se à fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e com **□**,  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  ..... 116
- Figura 69.** Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 5% em mol de  $\text{CaO}$ , sinterizada a  $950\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura ..... 117
- Figura 70.** Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 15% em mol de  $\text{CaO}$ , sinterizada a  $950\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura ..... 118
- Figura 71.** Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 5% em mol de  $\text{SmO}_{1,5}$ , sinterizada a  $950\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura ..... 119
- Figura 72.** Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 15% em mol de  $\text{SmO}_{1,5}$ , sinterizada a  $950\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura ..... 120
- Figura 73.** Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 5% em mol de  $\text{CaO}$ , sinterizada a  $1000\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura ..... 121
-

---

<b>Figura 74.</b> Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 15% em mol de CaO, sinterizada a 1000 °C / 3 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura .....	122
<b>Figura 75.</b> Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 5% em mol de SmO <sub>1,5</sub> , sinterizada a 1000 °C / 3 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura .....	123
<b>Figura 76.</b> Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 15% em mol de SmO <sub>1,5</sub> , sinterizada a 1000 °C / 3 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura .....	124
<b>Figura 77.</b> Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, com a adição de (a) 5% e (b) 15% em mol de CaO, sinterizadas a 950 °C ou 1000 °C .....	126
<b>Figura 78.</b> Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, com a adição de CaO, sinterizadas a 950 °C ou 1000 °C / 3 h e comparação com amostra sem adição de dopante .....	127
<b>Figura 79.</b> Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, com a adição de (a) 5% e (b) 15% em mol SmO <sub>1,5</sub> , sinterizadas a 950 °C ou 1000 °C .....	129
<b>Figura 80.</b> Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, com a adição de Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sinterizadas a 950 ou 1000 °C e comparação com amostra sem adição de dopante .....	130
<b>Figura A.1.</b> Principais regiões do espectro eletromagnético e as técnicas espectroscópicas associadas .....	137

---

---

<b>Figura A.2.</b> Classificação das isotermas de adsorção / dessorção (a) em sólidos com poros de raio $r$ e energia de adsorção $E_1$ no intervalo indicado e (b) tipos de histerese de adsorção – dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta .....	139
<b>Figura A.3.</b> Escala de resolução para a observação de imagens .....	140
<b>Figura A.4.</b> Esquema da representação dos diagramas de impedância. $R$ = resistência de cada um dos componentes ( $g$ = grão, $cg$ = contorno de grão e $el$ = eletrodo), $\omega$ = freqüência angular, a seta indica o aumento da freqüência .....	144
<b>Figura A.5.</b> Esquema dos diferentes tipos de dependência da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio para óxidos sólidos ..	147
<b>Figura A.6</b> Esquema do sensor de oxigênio .....	148
<b>Figura A.7.</b> Esquema da bomba eletroquímica de oxigênio. $I$ = fonte de corrente para a bomba .....	149
<b>Figura B.1.</b> Esquema da estrutura tetragonal de $La_2MoO_6$ .....	152
<b>Figura B.2.</b> Fluxograma do processo de obtenção de $La_2MoO_6$ pela técnica do citrato amorfo .....	153
<b>Figura B.3.</b> Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina precursora de $La_2MoO_6$ preparada pela técnica do citrato amorfo. ....	156
<b>Figura B.4.</b> Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da resina precursora de $La_2MoO_6$ preparada pela técnica do citrato amorfo .....	157
<b>Figura B.5.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de $La_2MoO_6$ em diferentes etapas do processo de obtenção: resina e após tratamentos térmicos a 200 °C / 1 h, 500 °C / 5 h e 600 °C / 5 h .....	157
<b>Figura B.6.</b> Isotermas de adsorção e dessorção para a amostra de $La_2MoO_6$ obtida a 600 °C .....	158
<b>Figura B.7.</b> Imagens, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, dos pós obtidos após a calcinação a 500 °C (acima) e 600 °C (abaixo), com diferentes aumentos .....	159

---

---

**Figura B.8.** Difrátogramas de raios X do composto  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  após diferentes condições de tratamento térmico da resina precursora. As fases identificadas são referentes aos compostos  $\blacksquare \text{La}_2\text{MoO}_6$ ,  $\diamond \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  e  $+$   $\text{La}_4\text{MoO}_9$  ..... 160

---

## Lista de tabelas

	<b>Página</b>
<b>Tabela 1.</b> Propriedades físicas dos óxidos .....	5
<b>Tabela 2.</b> Reagentes utilizados para a síntese de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	34
<b>Tabela 3.</b> Descrição das amostras preparadas no desenvolvimento do trabalho .....	41
<b>Tabela 4.</b> Identificação ICDD de molibdatos de lantânio .....	43
<b>Tabela 5.</b> Posição das bandas do espectro de absorção de radiação na região do infravermelho (FTIR) da amostra branco .....	63
<b>Tabela 6.</b> Posição das bandas do espectro de FTIR da amostra resina $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .....	63
<b>Tabela 7.</b> Posição das bandas do espectro de FTIR da amostra resina Mo .....	64
<b>Tabela 8.</b> Posição das bandas do espectro de FTIR da amostra resina La .....	65
<b>Tabela 9.</b> Valores estimados do tamanho de cristalito para as amostras preparadas pelas três técnicas e calcinadas a 550 °C .....	78
<b>Tabela 10.</b> Valores de densidade, obtidos experimentalmente, para as amostras preparadas por diferentes técnicas de síntese e valores em % da densidade teórica, em relação à densidade hidrostática. Os valores são comparados em função do tratamento térmico .....	79
<b>Tabela 11.</b> Valores de densidade encontrados na literatura .....	80
<b>Tabela 12.</b> Intervalos de temperatura de transição de fase, para as amostras sinterizadas. Valores observados na análise térmica diferencial, no aquecimento e no resfriamento .....	87
<b>Tabela 13.</b> Intervalos de temperatura de transição de fase, obtidos durante o aquecimento, para as amostras sinterizadas. Valores observados nos gráficos de Arrhenius da condutividade, plotado a partir dos dados da análise de espectroscopia de impedância .....	101

---

<b>Tabela 14.</b>	Valores calculados de energia de ativação ( $E_a$ ) para as amostras estudadas. <i>baixa T</i> = temperatura abaixo da temperatura de transição de fase, <i>alta T</i> = temperatura acima da temperatura de transição de fase .....	101
<b>Tabela 15.</b>	Valores calculados de energia de ativação para as amostras estudadas, com adição de dopante e valores de energia de ativação para amostra sem adição de dopante, para efeito de comparação .....	131
<b>Tabela A.1.</b>	Origem físico-química dos picos observados nas curvas de análise térmica diferencial .....	136
<b>Tabela B.1.</b>	Reagentes utilizados para a síntese de $\text{La}_2\text{MoO}_6$ .....	152
<b>Tabela B.2.</b>	Descrição das amostras preparadas pela técnica do citrato amorfo .....	154

## I. Introdução

Eletrólitos são materiais no estado líquido ou fundido, nos quais a migração de íons é comum. Quando esses materiais estão no estado sólido, as espécies móveis são os elétrons e os buracos, no caso de metais e semicondutores, ou íons, no caso de diversas cerâmicas e polímeros. Portanto, os eletrólitos sólidos são materiais que possuem uma condutividade iônica total ou parcial devido às substituições e/ou deslocamentos iônicos <sup>[1,2]</sup>. De maneira geral, um eletrólito sólido condutor de íons oxigênio ( $O^{2-}$ ) conduz somente íons  $O^{2-}$  e permanece um isolante eletrônico em condições de operação <sup>[3]</sup>.

A estrutura cristalina dos eletrólitos sólidos deve apresentar uma interação eletrostática reduzida entre os elementos da rede cristalina e os íons móveis, para a obtenção de condutores iônicos com propriedades otimizadas <sup>[2,4]</sup>.

Para ser tecnologicamente viável, os eletrólitos sólidos óxidos devem apresentar uma alta mobilidade iônica em temperaturas de operação relativamente baixas, o que é o desafio nesta área de pesquisa em materiais. Devido ao tamanho e interação dos íons oxigênio com a estrutura cristalina, a alta mobilidade iônica pode ser conseguida somente com materiais com estrutura cristalina adequada <sup>[5,6]</sup>.

Os principais condutores de íons oxigênio conhecidos podem ser classificados, segundo a literatura <sup>[3]</sup>, quanto às suas estruturas cristalinas em óxidos com estrutura fluorita, como o óxido de zircônio estabilizado, óxido de cério dopado,  $\delta$ - $Bi_2O_3$  estabilizado ou ainda estruturas do tipo pirocloro; óxidos com estrutura do tipo perovskita, com fórmula geral  $ABO_3$  e estruturas do tipo Aurivillius, com fórmula geral  $BMVO_x$ , com camadas de  $(B_2O_2)^{2+}$  entre os blocos de estrutura perovskita <sup>[3,7]</sup>.

Em todas as estruturas citadas acima, a condução iônica ocorre por meio da migração das vacâncias de oxigênio e é dependente da concentração de vacâncias e da mobilidade dos íons oxigênio <sup>[3,7,8]</sup>.

Dentre as descobertas mais recentes de materiais cerâmicos condutores de íons oxigênio está o composto  $La_2Mo_2O_9$ , que apresenta uma condutividade iônica elevada em temperaturas mais altas ( $6 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> a 800 °C) e não apresenta nenhuma das estruturas cristalina citadas acima. O composto é conhecido desde 1970 <sup>[9]</sup>, mas a descoberta sobre a condutividade iônica é recente <sup>[5]</sup>.

---

O  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  possui uma transição de fase ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) em 580 °C, aproximadamente, que resulta em um aumento do valor da condutividade iônica em duas ordens de grandeza. Para a estabilização da fase de alta temperatura à temperatura ambiente, é possível a substituição parcial do La e do Mo, mas para a aplicação como eletrólito sólido em célula a combustível ainda são necessários estudos que demonstrem sua viabilidade <sup>[3,7]</sup>.

Os eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio possuem aplicações como membranas de separação; em reações de oxidação parcial na produção de produtos com valor agregado a partir de combustíveis fósseis; como sensores de oxigênio em veículos, no controle da razão ar-combustível, diminuindo a emissão de gases poluentes; na medida do teor de oxigênio em aço líquido, onde o eletrólito é imerso no aço fundido e portanto deve ser resistente ao choque térmico; em células a combustível, nas quais a energia química do combustível é convertida em energia elétrica, sem uma etapa intermediária de energia térmica <sup>[1,2,4,6,10,11]</sup>.

Deve ser levado em consideração também o custo de fabricação e de operação, assim como o tempo de vida útil dos dispositivos que utilizam os eletrólitos sólidos condutores de íons oxigênio. O aumento do número de estruturas a serem exploradas para otimizar a condução de íons oxigênio é uma etapa promissora para um aumento do potencial de comercialização desses eletrólitos sólidos <sup>[6]</sup>.

São relativamente poucas as informações existentes na literatura sobre os compostos de  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ . Neste trabalho foi realizado estudo da influência da técnica de síntese e do tamanho de partículas inicial na transição de fase e nas propriedades elétricas do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

---

## I. 1. Objetivos

A caracterização do molibdato de lantânio de composição  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , foi realizada a partir de amostras preparadas por técnicas de síntese distintas. Dessa maneira, foram estabelecidos como objetivos do trabalho:

- ◆ estudo do comportamento dos materiais de partida em uma síntese do tipo sol-gel para a obtenção de compostos à base de molibdato de lantânio e a caracterização dos pós obtidos;
- ◆ estudo da influência da técnica de síntese nas características estruturais e elétricas das cerâmicas sinterizadas de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , sem a adição de dopantes;
- ◆ estudo do efeito das condições de sinterização nas características elétricas e estruturais das cerâmicas de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , sem a adição de dopantes, preparadas pela técnica dos precursores poliméricos;
- ◆ estudo da influência da adição de dopante no composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , na temperatura de transição de fase e na condutividade iônica das cerâmicas sinterizadas.

O estudo dos materiais dopados foi realizado para verificar o comportamento da transição de fase, em função do tipo e da concentração de dopante. Inicialmente foi escolhido o CaO como dopante, já que resultados da literatura para materiais preparados por mistura de óxidos <sup>[12]</sup> e técnicas químicas <sup>[13]</sup> não são concordantes em relação à estabilização de fase. O  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  foi escolhido como dopante a ser estudado pelo fato de o  $\text{Sm}^{3+}$  apresentar um raio iônico próximo ao raio iônico do  $\text{La}^{3+}$  (1,132 Å e 1,216 Å, respectivamente, considerando o mesmo número de coordenação <sup>[14,15]</sup>).

No capítulo **II** serão apresentados os fundamentos teóricos sobre estrutura cristalina; diagrama de fase do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  e transição de fase; mecanismo de condução iônica do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e uma revisão sobre as técnicas de síntese utilizadas. No capítulo **III** será apresentada a revisão bibliográfica sobre o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e no capítulo **IV** serão apresentados os materiais e métodos empregados para a obtenção dos compostos estudados. No capítulo **V** serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, em comparação com os dados da literatura. No capítulo **VI** serão apresentadas as conclusões deste trabalho de pesquisa, seguido pelas referências utilizadas no capítulo **VII**, as sugestões para trabalhos futuros no capítulo **VIII** e os anexos no capítulo **IX**, incluindo as técnicas de caracterização e o estudo sobre o composto  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ .

## II. Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos sobre as estruturas cristalinas dos óxidos de partida e do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ; sobre o diagrama de fases do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ ; sobre a transição de fase em materiais cerâmicos; sobre o mecanismo de condução iônica do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e uma revisão sobre as técnicas de síntese utilizadas.

### II.1. Estrutura cristalina e diagrama de fases

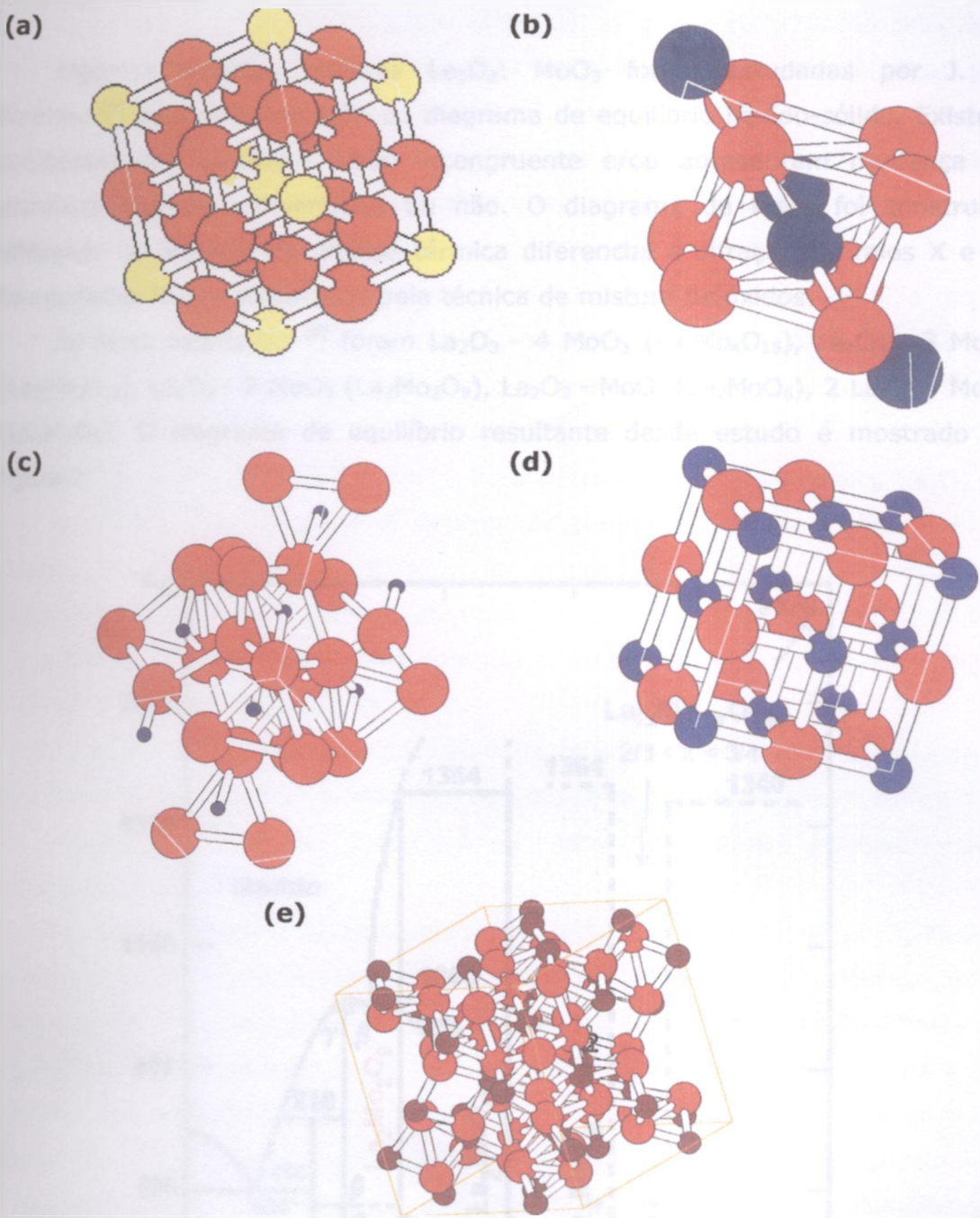
Os molibdatos de lantânio podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, como será apresentado à frente, no estudo do diagrama de equilíbrio, dependendo da relação entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoO}_3$ .

#### *Estrutura cristalina dos óxidos precursores*

A tabela 1 apresenta as propriedades físicas dos óxidos utilizados como precursores deste trabalho. A figura 1 mostra as estruturas cristalinas correspondentes a estes óxidos <sup>[16]</sup>.

Tabela 1. Propriedades físicas dos óxidos <sup>[17-19]</sup>.

Óxido	fórmula	Cor	Estrutura cristalina	Densidade / $\text{g.cm}^{-3}$	Temperatura de fusão ( $T_f$ ) / °C
Óxido de lantânio	$\text{La}_2\text{O}_3$	Branco	Cúbico	6,5	2305
Óxido de molibdênio (IV)	$\text{MoO}_2$	Marrom-violeta	Monoclínico	6,5	1100
Óxido de molibdênio (VI)	$\text{MoO}_3$	Branco-amarelo pálido	Monoclínico	4,7	795
Óxido de cálcio	$\text{CaO}$	Branco	Cúbico	3,34	2900
Óxido de samário	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	Amarelo pálido	Cúbico	7,6	2335



La: amarelo  
 Mo: azul marinho  
 Sm: marrom

O: vermelho  
 Ca: azul

Figura 1. Esquemas das estruturas cristalinas dos óxidos precursores. **(a)**  $\text{La}_2\text{O}_3$ , **(b)**  $\text{MoO}_2$ , **(c)**  $\text{MoO}_3$ , **(d)**  $\text{CaO}$ , **(e)**  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

### Diagrama de fases do sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$

Algumas relações molares  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$  foram estudadas por J. P. Fournier<sup>[9]</sup> para determinação do diagrama de equilíbrio líquido-sólido. Existem compostos que possuem fusão incongruente e/ou apresentam mudança de estrutura cristalina, reversíveis ou não. O diagrama de fases foi construído utilizando as técnicas de análise térmica diferencial e difração de raios X e as composições foram preparadas pela técnica de mistura de óxidos.

As fases estudadas<sup>[9]</sup> foram  $\text{La}_2\text{O}_3 - 4 \text{ MoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3 - 3 \text{ MoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3 - 2 \text{ MoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{MoO}_6$ ),  $2 \text{ La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  ( $\text{La}_4\text{MoO}_9$ ). O diagrama de equilíbrio resultante desde estudo é mostrado na figura 2.

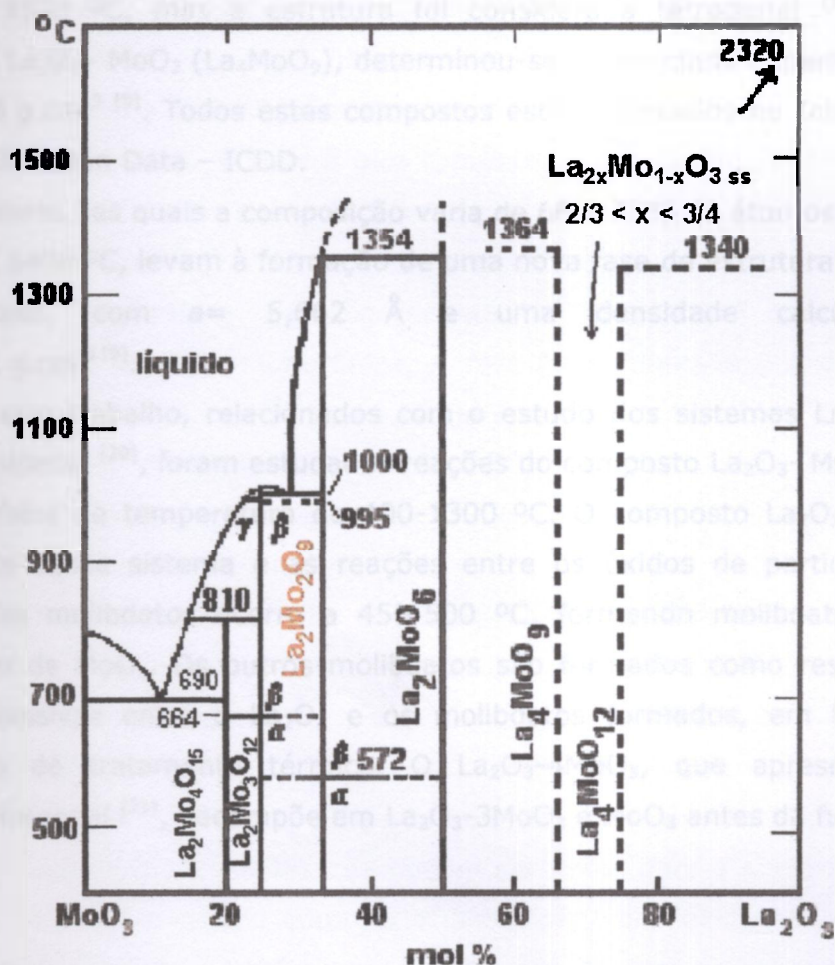


Figura 2. Diagrama de equilíbrio  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ , até  $1400^{\circ}\text{C}$ <sup>[9]</sup>.

A fase  $\text{La}_2\text{O}_3 - 4 \text{MoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ ) possui fusão incongruente, ou seja, ao atingir a temperatura de fusão ( $T_f = 810 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o sólido sofre decomposição, passando a um outro sólido e um líquido. O composto  $\text{La}_2\text{O}_3 - 3 \text{MoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) também apresenta fusão incongruente ( $T_f = 1010 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e possui duas transformações alotrópicas  $\alpha \rightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ . A primeira ocorre a  $665 \text{ }^\circ\text{C}$  e a segunda, reversível, ocorre a  $995 \text{ }^\circ\text{C}$ . A fase  $\alpha$  não foi indexada e a fase  $\beta$  foi considerada tetragonal [9].

O composto  $\text{La}_2\text{O}_3 - 2 \text{MoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) possui fusão congruente e uma transformação alotrópica  $\alpha \rightarrow \beta$ , que, de acordo com os autores [9], seria irreversível, a  $572 \text{ }^\circ\text{C}$ . A forma  $\beta$  de alta temperatura foi indexada como de um sistema de estrutura cúbica com parâmetro de rede  $a = 7,155 \text{ \AA} \pm 0,005$  e densidade igual a  $5,30 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Para outro composto estudado,  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  ( $\text{La}_2\text{MoO}_6$ ), não foi possível determinar a temperatura de fusão, que é superior a  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ , mas a estrutura foi considerada tetragonal [9]. Para o composto  $2 \text{La}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  ( $\text{La}_4\text{MoO}_9$ ), determinou-se a densidade experimental de  $5,75 \pm 0,08 \text{ g.cm}^{-3}$  [9]. Todos estes compostos estão indexados no International Center of Diffraction Data – ICDD.

As misturas nas quais a composição varia de 66 a 75% de átomos de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , aquecidas a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , levam à formação de uma nova fase de estrutura cúbica de face centrada, com  $a = 5,662 \text{ \AA}$  e uma densidade calculada de  $5,13 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$  [9].

Em outro trabalho, relacionados com o estudo dos sistemas  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{lantanídeos}$ ) [20], foram estudadas reações do composto  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ , entre outras, na faixa de temperatura de  $400\text{-}1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . O composto  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MoO}_3$  é característico desse sistema e as reações entre os óxidos de partida para a formação dos molibdatos ocorre a  $450\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ , formando molibdatos com o máximo teor de  $\text{MoO}_3$ . Os outros molibdatos são formados como resultado de reações sucessivas entre o  $\text{La}_2\text{O}_3$  e os molibdatos formados, em função da temperatura de tratamento térmico. O  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}4\text{MoO}_3$ , que apresenta uma estrutura tetragonal [21], decompõe em  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}3\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_3$  antes da fusão.

---

**Estrutura cristalina dos molibdatos de lantânio**

Os compostos de molibdato de terras raras formam uma família de materiais com propriedades físicas interessantes, que dependem das estruturas cristalinas destes óxidos e do estado de oxidação do molibdênio [22]. Quando o molibdênio está em seu mais alto estado de oxidação (VI), as propriedades ferroelétricas e ferroelásticas do  $Gd_2Mo_3O_{12}$  ou a expansão térmica negativa do  $Ln_2Mo_3O_{12}$  ( $Ln =$  lantanídeos) se sobressaem. Outras propriedades são a alta atividade catalítica do  $La_2MoO_6$  e a elevada condutividade iônica a altas temperaturas do  $La_2Mo_2O_9$  [22].

**Estrutura cristalina do  $La_2Mo_2O_9$  e mecanismo de condução iônica**

A fase de maior interesse para este trabalho é  $La_2Mo_2O_9$ , que possui uma condutividade iônica em altas temperaturas comparável com a da zircônia dopada [5]. Esta fase apresenta uma transição de estrutura cristalina em temperatura próxima a 580 °C, resultando num aumento da condutividade em duas ordens de grandeza. A fase à alta temperatura,  $\beta$ - $La_2Mo_2O_9$ , cristaliza na forma cúbica e a fase à baixa temperatura,  $\alpha$ - $La_2Mo_2O_9$ , não possui uma estrutura bem definida [23,24], mas sabe-se que apresenta uma simetria inferior à fase  $\beta$  de alta temperatura. Estudos recentes [23] mostraram que a fase  $\alpha$ - $La_2Mo_2O_9$  pode ter simetria monoclinica. A fase  $\beta$  foi indexada por difração de raios X e difração de nêutrons [23] como sendo uma estrutura cúbica. Foi possível verificar a ausência de picos de difração  $h00$ , levando a uma condição de existência  $h00$ ,  $h = 2n$ , que sugere os grupos espaciais  $P2_13$  e  $P4_232$  como possíveis grupos espaciais de simetria [23].

Foi estabelecida uma relação da fase  $\beta$ - $La_2Mo_2O_9$  com a estrutura de  $\beta$ - $SnWO_4$  e  $LnPO_4$ , que cristalizam com o mesmo grupo espacial  $P2_13$  e adotam o mesmo tipo de arranjo catiônico [23], o qual pode ser explicado como uma rede de paralelepípedos levemente distorcidos, como mostra a figura 3. Essa comparação forneceu um modelo para a origem da condução iônica no molibdato de lantânio e sugere modificações que podem ser feitas para a síntese de novos condutores de íons oxigênio, como a substituição, em óxidos ternários, de elementos chamados "lone pair" ou par de elétrons isolados (estado de oxidação  $n+$ ) por elementos de mesmo tamanho, mas que sejam "non-lone-pair" ou não apresentem o par de elétrons isolados (estado de oxidação  $n+1$ ). Para cada 2

elementos o par de elétrons isolado é substituído por 1 vacância e 1 átomo de oxigênio, o qual é livre para migrar através da vacância [23].

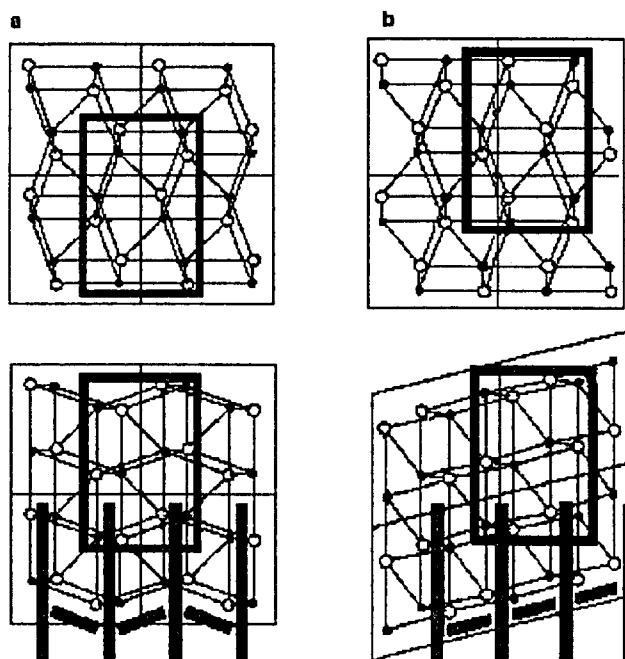


Figura 3. Arranjo catiônico da estrutura cristalina de  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (a) comparado com a estrutura de  $\text{LnPO}_4$  (b) ao longo de duas direções cristalográficas diferentes. Ln ou La = círculos abertos, Mo ou P = círculos fechados. As unidades em comum entre as duas estruturas estão circundadas [23].

No caso do  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , utilizando a semelhança com a estrutura do  $\beta\text{-SnWO}_4$  e o conceito de "lone pair" [5,8,15,23], a formulação do molibdato de lantânio pode ser escrita na forma  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+1}\square$ , onde  $\square$  representa uma vacância de oxigênio. O átomo extra de oxigênio pode, dessa forma, migrar através das vacâncias, e é isso que é observado nesse composto. Duas entre três posições dos íons oxigênio apresentam uma ocupação de 50%, com pequenas distâncias entre as posições que definem a condução tridimensional [8]. Essas posições são as responsáveis pelo processo de condução no  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Como as distâncias de ligação entre as posições de oxigênio são pequenas, as posições dos íons  $\text{O}^{2-}$  estão próximas das vacâncias presentes na estrutura. Assim, o processo de condução ocorre por toda a estrutura, de maneira tridimensional, devido à interconexão dos caminhos de condução na estrutura cúbica [15]. A

habilidade dos cátions de permitir uma alteração no seu número de coordenação (no caso  $\text{Mo}^{6+}$ ) é provavelmente essencial <sup>[23]</sup>. A figura 4 mostra a vizinhança de  $\beta\text{-SnWO}_4$  e  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

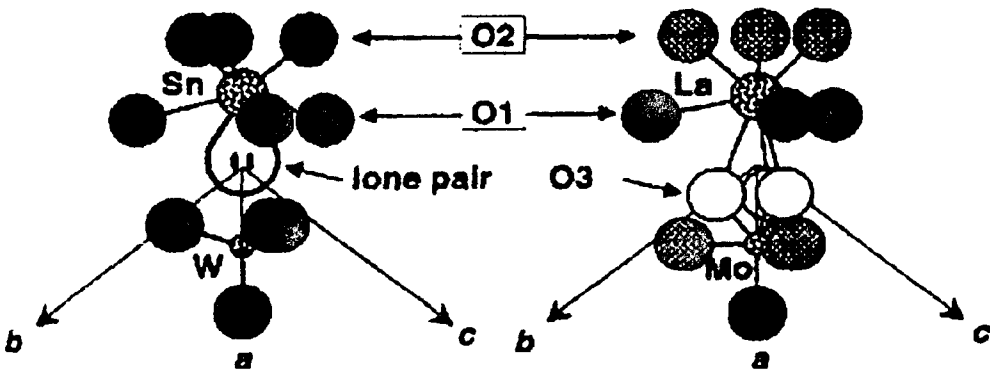


Figura 4. Vizinhança de  $\beta\text{-SnWO}_4$  (esquerda) e  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (direita). Para a comparação, a vizinhança dos átomos de La está restrita aos primeiros vizinhos. Círculos em cinza e abertos são posições de oxigênio parcialmente ocupadas <sup>[23]</sup>.

A fase  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  apresenta uma estrutura mais complexa, com uma distorção provavelmente monoclinica <sup>[23]</sup>.

Outras representações da estrutura cristalina do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  são mostradas a seguir. Por ser um condutor iônico intrínseco, com estrutura cristalina não-convencional, torna-se importante a possibilidade de visualização de diferentes esquemas da estrutura cristalina do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Uma representação da estrutura do  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi apresentada na literatura por C. Tealdi <sup>[25]</sup> e é mostrada na figura 5. A posição dos átomos na estrutura e a alta concentração de vacâncias intrínsecas devido à ocupação parcial das posições O2 e O3 são fatores importantes para as propriedades de transporte desse material.

Uma outra representação da estrutura cristalina do mesmo composto foi apresentada no trabalho de S. Hayard <sup>[26]</sup>, a partir dos dados do trabalho de F. Goutenoire <sup>[15]</sup> e é mostrada na figura 6. Os dados mostram que das três posições distintas possíveis para o oxigênio, somente uma delas (O1) é completamente ocupada.

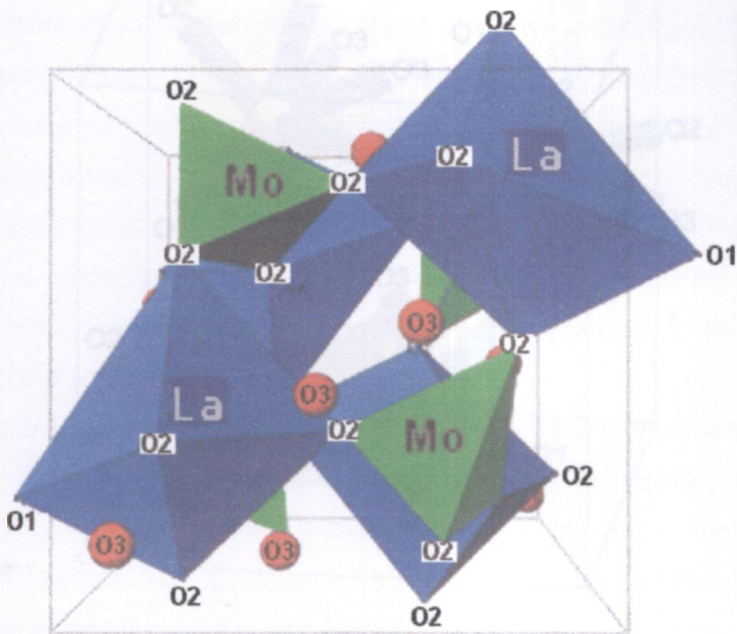


Figura 5. Estrutura cristalina do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  projetada ao longo do eixo c. Os octaedros representam a coordenação dos íons La enquanto que os tetraedros são relativos aos íons Mo <sup>[25]</sup>.

P. Lacorre publicou um trabalho <sup>[8]</sup> onde são apresentadas algumas definições sobre o conceito de "lone-pair elements", ou seja, elementos que apresentam um par de elétrons na camada de valência, que ocupa uma posição normalmente ocupada por ligantes em elementos que não apresentam um par de elétrons na última camada eletrônica. Segundo o autor, esse conceito pode ser utilizado para o projeto de novos condutores iônicos a partir de cerâmicas já conhecidas. O processo de substituição não é limitado aos elementos isovalentes, mas pode ser aplicado para elementos com diferentes estados de oxidação, observando o tamanho dos cátions.

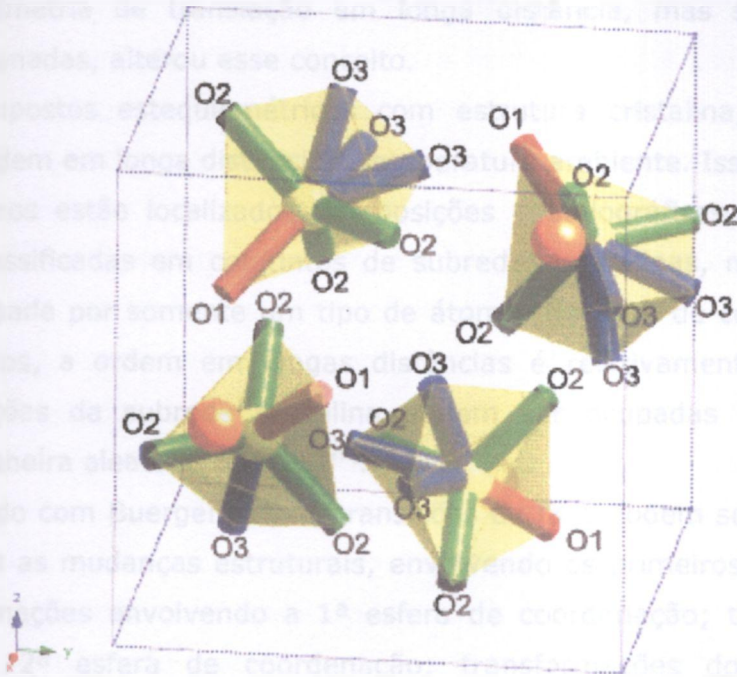


Figura 6. Estrutura cristalina do  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (grupo espacial  $\text{P2}_13$ ) com a indicação das células unitárias. As esferas maiores representam La, os poliedros estão centrados em Mo, tendo os oxigênios como vértices. As ligações em vermelho representam ligações Mo-O1, e as ligações em verde e azul representam as ligações Mo-O2 e Mo-O3, respectivamente <sup>[26]</sup>.

## II.2 Transição de fase em materiais cerâmicos

Um estudo das estruturas precursoras, das fases transformadas e das relações entre elas torna-se importante para o entendimento do mecanismo de transição, que pode ser acompanhado por uma alteração nos números de coordenação dos átomos envolvidos, ou seja, na vizinhança dos átomos <sup>[27]</sup>.

Os estudos de transição de fase podem ser classificados em de acordo com as alterações que ocorrem na estrutura cristalina e nas propriedades do material, em função da temperatura <sup>[28]</sup>.

A ordem estrutural é baseada na ordem espacial dos átomos ou moléculas. De acordo com Šíma <sup>[29]</sup>, acreditava-se que todo sólido cristalino podia ser caracterizado por uma simetria à longa distância, isto é, uma periodicidade no espaço. Entretanto, a descoberta de sólidos "quasi-cristalinos", que não

apresentam simetria de translação em longa distância, mas são estruturas altamente ordenadas, alterou esse conceito.

Em compostos estequiométricos com estrutura cristalina, é mais fácil definir uma ordem em longa distância a temperatura ambiente. Isso significa que todos os átomos estão localizados em posições cristalográficas definidas, que podem ser classificadas em conjuntos de subredes cristalinas, nas quais cada posição é ocupada por somente um tipo de átomo. No caso de compostos não-estequiométricos, a ordem em longas distâncias é relativamente menor pois algumas posições da subrede cristalina podem ser ocupadas por diferentes átomos, de maneira aleatória ou não [29].

De acordo com Buerger [30], as transições de fase podem ser classificadas de acordo com as mudanças estruturais, envolvendo os primeiros vizinhos. São elas: transformações envolvendo a 1ª esfera de coordenação; transformações envolvendo a 2ª esfera de coordenação; transformações do tipo ordem-desordem ou ainda alteração no tipo de ligação química [27].

As transformações ordem-desordem podem ser explicadas de acordo com os seguintes fatores [29]:

1. uma ordem implica em uma periodicidade ou simetria de arranjo estrutural, que é o ponto de partida para a aleatoriedade, característica da desordem;

2. uma ordem pode ser quantificada em termos de um parâmetro de ordem à longa distância;

3. estruturas ordenadas são estáveis em baixas temperaturas e tornam-se desordenadas em temperaturas elevadas.

Durante uma transição de fase, enquanto a energia livre do sistema permanece constante, quantidades termodinâmicas como entropia, volume e capacidade calorífica, por exemplo, passam por mudanças descontínuas [27]. As transformações nas quais ocorre uma mudança no volume e/ou entropia são consideradas transições de 1ª ordem, e aquelas com mudança na capacidade calorífica, expansão térmica ou compressibilidade pertencem à transição de 2ª ordem. Transformações de fase de 2ª ordem são quase sempre associadas com algum tipo de processo de desordem [27].

A transição de 1ª ordem pode ser caracterizada por uma descontinuidade em relação ao volume (densidade) e entropia (calor latente), as fases podem coexistir e são distintas no equilíbrio na temperatura crítica de transição de fase; existe interface com excesso de energia livre; há a possibilidade de existência de

fases metaestáveis (histerese térmica); perto da temperatura crítica, entre os limites de metaestabilidade, há uma barreira termodinâmica para a transição contínua, que não ocorre. Em vez disso, a transição se processa de maneira heterogênea pelo crescimento da nova fase a partir da fase original, com uma interface entre elas <sup>[29]</sup>.

A transição de 2ª ordem pode ser caracterizada por uma descontinuidade na capacidade calorífica na temperatura crítica e não na entropia ou densidade; não existe distinção entre as fases na temperatura crítica, assim como também não existe uma interface entre elas e nem a coexistência; o conceito de nucleação e crescimento da fase não se aplica a esse caso <sup>[29]</sup>.

As regras de Landau <sup>[31]</sup> permitem verificar se a transição é de segunda ordem ou não, baseadas na simetria da transformação de fase <sup>[32]</sup>. Algumas transições, que não podem ser classificadas como de 2ª ordem, de acordo com as regras de Landau, são transformações de 1ª ordem fracas. O limite de metaestabilidade é muito próximo da temperatura crítica, portanto é difícil de distinguir experimentalmente da transição de 2ª ordem <sup>[29]</sup>. Ainda de acordo com a teoria de Landau <sup>[27,31]</sup>, a transição de uma fase de alta temperatura para uma fase de baixa temperatura corresponde a um processo de ordenação. Na fase ordenada, de menor simetria, em baixa temperatura, é possível identificar uma ordem à longa distância, que diminui com a temperatura e torna-se zero na temperatura crítica. A fase "desordenada", em alta temperatura, pode apresentar maior simetria. A simetria das duas fases não está relacionada com uma transição de 1ª ordem e sim com uma transição de 2ª ordem. As transformações do tipo desordem são termodinamicamente de 2ª ordem e muitas apresentam algumas características de transição de 1ª ordem <sup>[27]</sup>.

A observação de uma histerese, ou seja, da diferença da temperatura de transformação de fase no aquecimento e no resfriamento, sugere que a transformação de fase não ocorre no ponto no qual as energias livres são iguais, provavelmente devido a dois motivos: a formação de um cristal híbrido, no qual as duas fases coexistem, com um padrão geral de orientação ou devido à razões cinéticas e à existência de uma barreira de potencial para o início da nucleação da nova fase <sup>[27]</sup>.

As transições de fase em função da temperatura geralmente ocorrem de uma fase de baixa simetria (maior ordem) para uma fase de alta simetria (menor ordem). As transições de 1ª ordem são acompanhadas por uma alteração no

volume, pois a fase de alta temperatura tende a apresentar uma estrutura mais aberta [27].

No caso de eletrólitos sólidos cerâmicos, a habilidade de condução está associada com a concentração de íons móveis em temperatura acima da temperatura de transição ordem-desordem, que tem efeito somente em um dos arranjos cristalinos (ânions ou cátions) [29].

### **Transição de fase em $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$**

Como mostrado nos itens anteriores, a primeira determinação da estrutura cristalina do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi realizada por J. P. Fournier [9], em 1970, determinando a estrutura como cúbica com parâmetro de rede  $a = 7,155 \text{ \AA}$ . Em um estudo mais recente [5], os autores estabeleceram que o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  passa por uma transformação estrutural, de uma fase de baixa temperatura, distorcida ( $\alpha$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) para uma fase de alta temperatura, cúbica, mais condutora ( $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ).

Em materiais com mais posições aniônicas do que ânions para ocupá-las, há um aumento da mobilidade aniônica. Neste caso, existe quase sempre uma transição de fase entre uma fase de alta temperatura, com ânions ocupando posições aleatórias em possíveis localizações, e uma fase de baixa temperatura, nas qual as posições ocupadas e não-ocupadas formam duas subredes distintas. Dessa maneira, na temperatura de transição de fase ocorre um aumento da condutividade do material [26].

Um dos trabalhos que apresentou uma caracterização detalhada da estrutura cristalina do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  é o trabalho de F. Goutenoire [23], de 2000. Os principais resultados mostraram que a fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi indexada, através das informações obtidas por difração de raios X e difração de nêutrons, como uma estrutura cúbica com parâmetro de rede  $a = 7,2012 \text{ \AA}$  a  $617 \text{ }^\circ\text{C}$ . O estudo da fase  $\alpha$  mostrou que a mesma pode ser indexada com uma estrutura pseudocúbica, com a existência de desdobramento de picos, observados por difração de raios X de alta resolução. Entretanto, a fase  $\alpha$  apresenta uma menor simetria que a fase  $\beta$  e picos extras de baixa intensidade podem ser detectados tanto na difração de raios X como na difração de nêutrons, resultado da distorção monoclinica da fase  $\alpha$  [23,25], indicando a existência de uma superestrutura relativa ao  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Assumindo apenas a distorção, a estrutura pode ser

indexada como monoclínica com parâmetros de rede  $a = 7,1+26 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,1544 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,1618 \text{ \AA}$  e  $\beta = 89,538^\circ$  [23].

Segundo os autores [23], a superestrutura pode ser indexada como  $2ax3ax4a$ , onde  $a$  = parâmetro de rede da célula cúbica, e as tentativas de indexá-la como uma estrutura ortorrômbica não tiveram sucesso. Os picos extras de difração de nêutrons observados não puderam ser indexados nem como uma estrutura cúbica nem como uma estrutura pseudocúbica e provavelmente são originários de uma distribuição específica dos átomos de oxigênio na estrutura. Este fato é consistente com uma transição do tipo ordem-desordem entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , como já observado em outros condutores de íons oxigênio [23]. A partir dos dados de difração de raios X, os autores determinaram que a simetria passa de  $P2_13$  para  $P2_1$  e existe uma translação nas posições atômicas. A transição de fase é reversível e de acordo com dados da literatura [5], ocorre em aproximadamente  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma histerese no aquecimento e no resfriamento, confirmando a transição de primeira ordem.

Outros autores [33] também determinaram que a transição de fase é termodinamicamente de primeira ordem e se apresenta nas curvas de análise térmica diferencial como um evento endotérmico no aquecimento e um evento exotérmico no resfriamento [30]. A partir dos dados de radiação síncroton, S. Georges [34], em 2003, também observou que a transição de fase é de primeira ordem, com a coexistência das fases em temperatura próxima à temperatura de transição de fase, sendo possível a observação da fase monoclínica distorcida na faixa de estabilidade da fase  $\alpha$ , com ângulo  $\beta = 89,55^\circ$ , que passa para  $90^\circ$  na fase cúbica [34]. No caso de amostras dopadas, é possível, de acordo com os autores [34], que as duas fases possam coexistir, especialmente em altas concentrações de dopantes, o que pode explicar a aparente ausência de um salto no valor de condutividade na transição  $\alpha \leftrightarrow \beta$  [34].

Entretanto, em outro trabalho encontrado na literatura [26], o estudo do parâmetro de rede em temperaturas próximas à temperatura de transição de fase, mostrou que não há alterações significativas, mostrando que a amostra, preparada por reação no estado sólido, apresenta uma transição de fase termodinamicamente de segunda ordem, ou então que a transição é influenciada pelo efeito de interação de defeitos [26]. Os autores observaram ainda que, quando o material é aquecido após a síntese, a transição de fase é de segunda ordem, mas com um resfriamento lento e um reaquecimento, a transição de fase

passa a ser de primeira ordem. Apesar disso, a temperatura de transição de fase parece não sofrer alteração em função do tipo de transição [26].

Para a explicação da transição de fase, segundo dados da literatura [26], o mecanismo mais plausível envolve a ordenação das posições do íon  $O^{2-}$ . Na fase de alta temperatura, os íons oxigênio são móveis e dinamicamente desordenados. Se uma amostra de  $La_2Mo_2O_9$  é resfriada de maneira rápida o suficiente, a desordem dinâmica será substituída pela desordem estática (transição de 2ª ordem), de uma maneira análoga à formação de um vidro. O resfriamento lento permite que as posições ocupadas de íons  $O^{2-}$  adotem um arranjo ordenado (transição de 1ª ordem) [26]. A transição de segunda ordem faz com que ocorram mudanças estruturais contínuas e com menor efeito no aparecimento de trincas e tensões internas que a transição de primeira ordem [26].

### II.3. Técnicas de síntese

A seguir será apresentada uma revisão sobre algumas técnicas de síntese que serão utilizadas neste trabalho, pois, como já apresentado, um dos objetivos deste trabalho é o estudo da influência da técnica de síntese na obtenção de  $La_2Mo_2O_9$ .

Cerâmicas preparadas por diferentes técnicas podem apresentar propriedades diferentes, mesmo tendo a mesma composição nominal, em função das diferenças de pureza de fase e homogeneidade química [35].

As técnicas de síntese de materiais cerâmicos podem ser classificadas de acordo com o meio no qual ocorre a reação entre os constituintes. Nas técnicas que envolvem reações em fase sólida, ocorre uma reação entre os óxidos e/ou carbonatos, em função do tratamento térmico, geralmente em altas temperaturas. Nas técnicas em fase vapor e em fase líquida, ocorre uma reação química entre os constituintes que permite a obtenção do óxido desejado após o tratamento térmico. As técnicas em fase vapor e em fase líquida são chamadas de não-convencionais pois não apresentam a seqüência tradicional de preparação de materiais cerâmicos como mistura, moagem e calcinação. As técnicas de fase vapor podem ser divididas de acordo com a natureza da reação na fase vapor e as técnicas em solução podem ser divididas em função do método de eliminação do solvente [36].

As técnicas de síntese utilizadas para a obtenção dos molibdatos de lantânio, estudados neste trabalho, foram técnicas em fase sólida e em fase líquida, com a eliminação do solvente por evaporação. As técnicas em fase líquida utilizadas foram a técnica de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos, a técnica dos precursores poliméricos <sup>[37]</sup>, e a técnica de complexação de cátions <sup>[38]</sup>. Estas duas últimas são consideradas técnicas do tipo sol-gel <sup>[35]</sup>.

### II.3.1. Técnicas do tipo sol-gel

As técnicas do tipo sol-gel apresentam como vantagem sobre os outros métodos não só a obtenção de óxidos multicomponentes com mistura homogênea em escala atômica, mas também a possibilidade de formação de filmes e fibras de importância tecnológica. O principal objetivo de todos os processos sol-gel é a preparação de uma solução precursora homogênea a partir da qual um gel pode ser obtido com homogeneidade em nível atômico <sup>[39]</sup>.

Entretanto, as técnicas químicas de síntese, entre elas as técnicas do tipo sol-gel, apresentam vantagens e desvantagens devido aos princípios químicos envolvidos em cada tecnologia <sup>[35]</sup>.

Segundo M. Kakihana <sup>[35]</sup>, um gel pode ser definido como uma rede sólida interconectada em três dimensões, que sofre expansão através de um meio fluido. A figura 7 apresenta a classificação sugerida por este autor para a tecnologia de gel, com foco na estrutura de suporte da rede sólida. A classificação de complexo polimérico envolve a presença de um polímero rígido orgânico que pode ser obtido através da polimerização *in situ* ou através de um polímero com afinidade com íons metálicos quando em solução <sup>[35]</sup>.

Segundo a classificação apresentada, uma das maneiras de manter a distribuição homogênea dos cátions no estado de solução, quando ocorre a transformação para óxido, é com o uso de soluções precursoras que podem ser convertidas em um material amorfo quando o solvente é removido. A idéia principal nesse caso é a redução da concentração dos íons metálicos livres na solução precursora, pela formação de complexos solúveis. A química dos sais inorgânicos em solução é complexa devido às reações de hidrólise e condensação que levam à formação de vários compostos. Qualquer tipo de precipitação deve ser evitada para que não ocorra a perda da homogeneidade da solução inicial <sup>[39]</sup>.

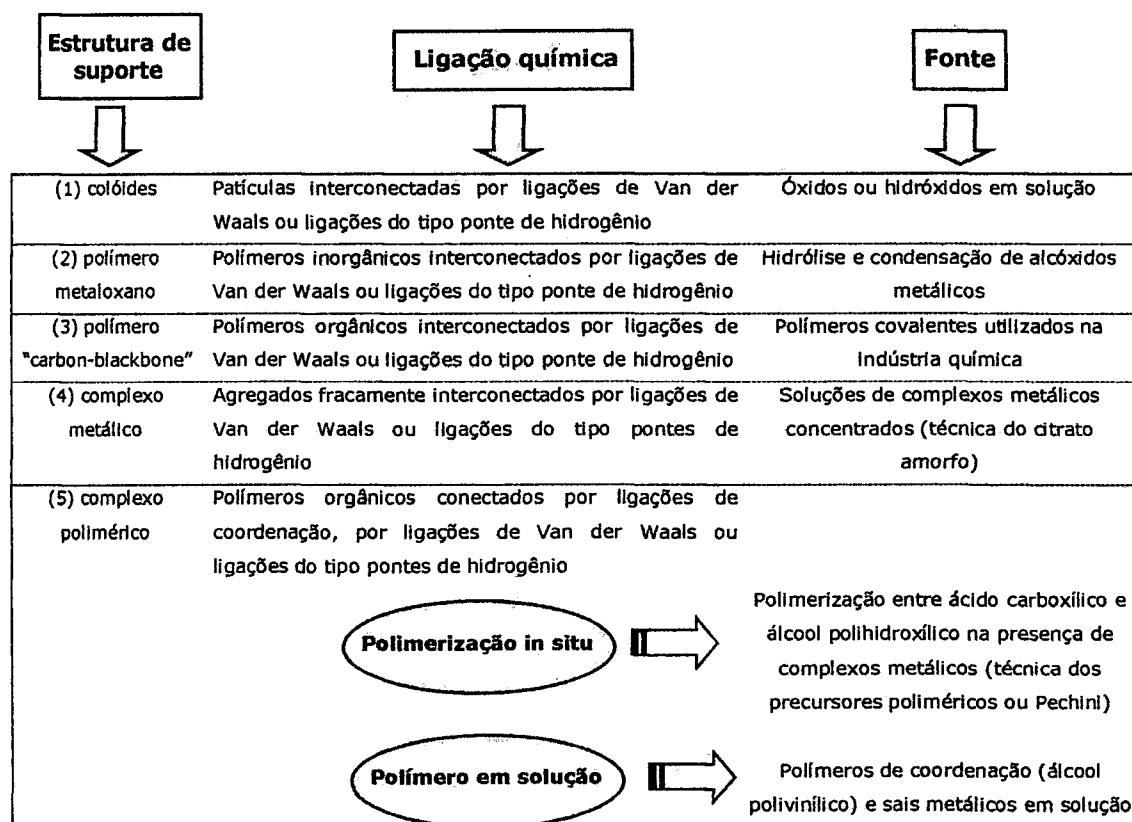


Figura 7. Classificação possível para a tecnologia sol-gel <sup>[35]</sup>.

### Complexação de cátions

A técnica de complexação de cátions é baseada na patente desenvolvida por C. Marcilly <sup>[38]</sup>, cujos principais interesses foram produzir catalisadores eficientes, com uma maior área de superfície específica, para a indústria petrolífera; obter componentes eletroeletrônicos e outros produtos da indústria cerâmica como materiais refratários, pigmentos, aditivos e cerâmicas transparentes <sup>[38]</sup>.

A patente apresenta o procedimento de preparação de compostos químicos que contenham oxigênio a partir da reação com um agente complexante, que se decompõe pelo calor. A solução é concentrada rapidamente, evitando a precipitação e transformando-se em um sólido amorfo e transparente que se decompõe termicamente em óxido. Durante o processo de evaporação da solução, a viscosidade deve ser elevada para que não ocorra a segregação dos

constituintes. A cor do precursor depende principalmente da natureza e da concentração dos íons metálicos <sup>[38,40]</sup> e a diminuição da viscosidade é realizada de preferência entre 20 e 90 °C <sup>[38]</sup>. O precursor formado apresenta a aparência de uma espuma rígida, pouco densa, formada por pequenos alvéolos de paredes transparentes <sup>[40,41]</sup>. Em alguns casos, não há a presença de bolhas durante a formação do precursor e ele se apresenta como um vidro duro, transparente, frágil e higroscópico <sup>[40]</sup>.

As substâncias complexantes que podem ser utilizadas são, por exemplo, os ácidos policarboxílicos e os aminoácidos carboxílicos, sendo que a mais utilizada é o ácido cítrico. Por esta razão, esta técnica também é encontrada na literatura com o nome de citrato amorfo. A proporção da substância complexante utilizada depende da composição do elemento que será complexado: utiliza-se de 0,1 a 10 e de preferência de 0,5 a 2 equivalente grama de ácido por equivalente grama de metal a ser complexado, ou seja, de 0,5 a 2 mol de ácido cítrico por mol de metal. Essas quantidades são referenciais e podem ser alteradas para fins de otimização do processo <sup>[38]</sup>. Trabalhos da literatura apresentam valores de 1:1 em equivalente grama da função ácido para a mistura de metais <sup>[40]</sup>. A mistura de ácido cítrico, cátions metálicos e água, sob aquecimento, promove a formação de complexos interligados por ligações do tipo pontes de hidrogênio <sup>[35]</sup>.

A decomposição do precursor pode ser feita ao ar ou em atmosfera controlada, em uma temperatura superior a 200 °C. A condição essencial para a escolha da temperatura é a obtenção da estabilidade dos óxidos. É interessante efetuar uma calcinação tão logo quanto possível a fim de evitar a segregação dos elementos durante os estados nos quais o óxido ainda não foi formado. Os materiais obtidos por esse procedimento são constituídos por partículas finas ou por agregados formados por partículas finas e apresentam alta área de superfície específica, com fases cristalográficas bem definidas <sup>[38]</sup>.

No caso da utilização de nitratos metálicos como fonte do cátion desejado, a interação com o ácido cítrico e a decomposição podem ocorrer de duas formas, classificadas por tipo I e tipo II <sup>[40]</sup>. O tipo I é caracterizado por uma reação contínua a partir de 80 – 100 °C. A decomposição térmica ao ar, para materiais que apresentam o comportamento do tipo I, termina em temperaturas relativamente baixas, entre 350 °C - 400 °C. O tipo II é identificado pelo processo em dois estágios, com a presença de uma etapa intermediária de decomposição entre 110 – 150 °C. <sup>[40]</sup>

O precursor vítreo é considerado um sólido complexo sem uma ordem regular, com ligações entre as funções ácido e álcool do ácido complexante e os íons metálicos. A existência de mais de uma função no ácido orgânico permite a uma mesma molécula se combinar com dois ou mais cátions diferentes, fazendo com que o precursor vítreo tenha a aparência de um polímero tridimensional <sup>[40]</sup>.

### **Precursores poliméricos**

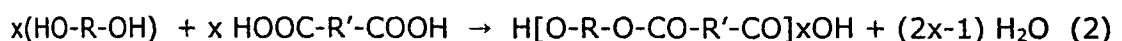
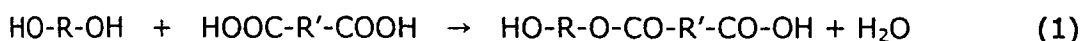
Os princípios químicos da técnica dos precursores poliméricos para a formação da estrutura polimérica orgânica foram apresentados na patente publicada por M. P. Pechini <sup>[37]</sup>.

A formação de uma rede polimérica orgânica pode ser conseguida a partir da polimerização *in situ* ou a partir de soluções contendo os cátions metálicos, polímero e solvente que podem ser facilmente convertidos a um gel termoplástico com a concentração da solução <sup>[39]</sup>.

A polimerização *in situ* parte do princípio de eliminação das individualidades de cada íon metálico, com o envolvimento dos complexos metálicos pelo crescimento de uma rede polimérica, o que reduz a segregação durante o processo de decomposição em altas temperaturas. O exemplo mais representativo é a técnica dos precursores poliméricos, na qual ocorre uma reação de policondensação entre os complexos <sup>[37]</sup>.

A patente está relacionada com a síntese de filmes finos ou materiais dielétricos / piezoelétricos de alta pureza. A técnica apresentada é um método eficiente para o controle da estequiometria e o material obtido após a queima da resina em temperaturas relativamente baixas é formado por partículas finas e apresenta a composição desejada <sup>[37]</sup>.

A técnica apresentada utiliza a habilidade de alguns ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos como os ácidos cítrico, láctico e glicólico para formar complexos com íons metálicos, que sofrem uma poliesterificação quando aquecidos com um álcool polihidroxílico <sup>[37]</sup>, como o etileno glicol. As reações que ocorrem são <sup>[39]</sup>:



O processo em si consiste na dissolução de 1 mol de metal na forma de sal, óxido ou hidróxido em 2 a 8 mol de ácido cítrico e em excesso de álcool polihidroxílico. Com a remoção do excesso de solvente por aquecimento, não ocorre a cristalização, em vez disso é formada uma resina contendo os metais em solução sólida. A calcinação elimina a matéria orgânica e é possível a obtenção do óxido <sup>[37]</sup>. O produto da esterificação contém dois grupos -OH e dois grupos -COOH, que podem continuar a reagir para formar moléculas maiores, provavelmente com ligações cruzadas <sup>[35]</sup>. A consequência mais importante da mistura em escala molecular é a redução na temperatura de calcinação <sup>[37]</sup>. O gel formado durante a síntese é altamente viscoso e apresenta termoplasticidade <sup>[39]</sup>.

De acordo com os cálculos teóricos de L. Tai e P. Lessing <sup>[42]</sup>, a composição crítica para início da gelificação é igual a 40:60 em massa, de ácido cítrico: etileno glicol, assumindo uma poliesterificação simplificada, na qual possíveis reações entre o ácido nítrico e o ácido cítrico ou etileno glicol são desprezadas. Este valor difere do valor determinado na patente <sup>[37]</sup>, de ácido cítrico : etileno glicol igual a 20:80. O excesso de etileno glicol atua como um solvente, aumentando a solubilidade nos estágios iniciais do processamento <sup>[39]</sup>.

O ponto de gel, segundo Lessing <sup>[42]</sup>, representa a composição crítica da mistura de ácido cítrico : etileno glicol na qual inicia-se a formação de um gel polimérico insolúvel na solução mãe. Nesse ponto, a solução perde a sua fluidez de maneira significativa, o que implica na formação de uma rede tridimensional. Os cálculos indicam que para a gelificação de 1 mol de ácido cítrico deve-se adicionar pelo menos 0,75 mol de etileno glicol na mistura. Da mesma maneira, 0,67 mol de ácido cítrico é necessário para gelificar 1 mol de etileno glicol <sup>[42]</sup>. Tanto o excesso de ácido cítrico como o excesso de etileno glicol são prejudiciais à formação da resina polimérica, com o aumento da temperatura local durante a queima, resultando em aglomerados parcialmente sinterizados. O excesso de água também é prejudicial durante a polimerização, devido à ebulição tumultuada e ao vapor d'água formado, que podem quebrar a estrutura da resina, obtendo assim um material mais denso, o que implica na formação de aglomerados mais densos durante o tratamento térmico <sup>[43]</sup>.

A habilidade do ácido cítrico de solubilizar uma vasta variedade de íons metálicos em um solvente de etileno glicol + água é de principal importância para sistemas envolvendo cátions que podem ser facilmente hidrolisados, para

---

formar precipitados insolúveis na presença de  $H_2O$  <sup>[35]</sup> e faz com que ele seja utilizado como um dos principais agentes complexantes.

Os complexos metal – ácido cítrico podem imobilizar os cátions em uma rede polimérica, preservando a estequiometria, como é utilizado nas técnicas do citrato amorfo e dos precursores poliméricos. O que difere nas duas técnicas é a presença do etileno glicol que permite a reação química entre os agentes de polimerização, possibilitando a formação de um polímero com ligações cruzadas com a distribuição dos cátions <sup>[35]</sup>.

A técnica do citrato amorfo divide com a técnica dos precursores poliméricos as vantagens em relação à homogeneidade química e controle da composição, sendo técnicas versáteis para a síntese de óxidos multi-componentes <sup>[44]</sup>. As desvantagens em ambas as técnicas são a remoção efetiva de grande quantidade de matéria orgânica utilizada durante a síntese, a tendência em formar aglomerados durante a calcinação <sup>[42,44]</sup>, a alta retração durante o tratamento térmico para a consolidação do compacto e, em relação à técnica convencional de reação no estado sólido, a obtenção, normalmente, de menores quantidades de óxido por lote produzido, devido à limitação de materiais / vidrarias de laboratório e fornos para o tratamento térmico <sup>[35]</sup>.

### II.3.2. Método da cristalização

A técnica de síntese por evaporação do solvente e cristalização da mistura de nitratos já foi utilizada para a síntese de materiais cerâmicos com bário como um dos constituintes <sup>[45,46]</sup>. Utilizando a mistura de nitratos em solução, evaporação do solvente e posterior cristalização, foi possível diminuir a temperatura de obtenção da fase desejada, em relação ao material preparado por mistura de óxidos ou ainda o tempo de tratamento térmico, considerando a mesma temperatura para as técnicas de mistura de óxido e cristalização dos nitratos <sup>[46]</sup>.

Também é possível a mistura física dos nitratos em quantidades estequiométricas para a obtenção da fase desejada, como é mostrado no trabalho de Azad <sup>[44]</sup>. Em relação às técnicas do tipo sol-gel, a técnica de mistura de nitratos é relativamente mais simples e permite a obtenção de materiais

puros após o tratamento térmico para a decomposição e reação entre os nitratos <sup>[45,46]</sup>.

### II.3.3. Método cerâmico

A síntese convencional pela técnica de reação no estado sólido para pós cerâmicos multicomponentes consiste na reação entre óxidos e/ou carbonatos. Etapas de moagem / mistura e tratamento térmico devem ser realizados para a reação total entre os constituintes, em temperaturas relativamente altas, próximas a 1000 °C, o que pode causar uma decomposição do produto final <sup>[44]</sup>.

As reações no estado sólido requerem um contato efetivo das partículas reagentes e uma distribuição uniforme de cada constituinte na mistura para garantir um produto final quimicamente homogêneo <sup>[47]</sup>.

As desvantagens nesse caso são a obtenção de fases não desejadas, devido à mudança de estequiometria, baixa homogeneidade química, principalmente com a adição de dopantes em pequenas quantidades e a possibilidade de contaminação durante o processo de mistura / moagem <sup>[44]</sup>. As vantagens são a facilidade de produção em processo de grande escala e a facilidade de obtenção dos óxidos, embora o fator financeiro seja importante para a busca de soluções de matérias primas alternativas e com preço mais acessível, sem a perda de qualidade da matéria prima e do produto final.

### III. Revisão Bibliográfica

Os primeiros estudos dos compostos  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ , onde Ln = lantanídeos, foram realizados em 1969 [21] e apresentaram resultados referentes à caracterização por difração de raios X de molibdatos de terras raras, incluindo o molibdato de lantânio.

Como mencionado anteriormente, em 1970, foi publicado um trabalho por J. P. Fournier [9] que pode ser considerado o trabalho precursor para o entendimento da formação das fases no sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ , com a apresentação do diagrama de equilíbrio.

Outras composições estudadas encontradas na literatura são:  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  [48],  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$  [49],  $\text{LaMo}_2\text{O}_5$  [50],  $\text{La}_3\text{MoO}_7$  [51],  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , utilizado para catálise [52],  $\text{La}_5\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  [53],  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  [22,54], com as respectivas caracterizações estruturais e de algumas propriedades físicas,  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  [55-58], que tem aplicação em catálise e em sistemas luminescentes para a produção de laser no estado sólido e o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [59-63]. Esses compostos não serão discutidos neste trabalho, a não ser o  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , apresentado como anexo.

Os estudos que têm sido realizados nos compostos à base de óxidos de lantânio e molibdênio mostram que os compostos podem ser preparados, por exemplo, pela eletrólise de sais fundidos [64], moagem de alta energia [65], sol-gel modificado, utilizando ácido cítrico como agente formador de complexos [66-69], precursores poliméricos [13,70,71], mistura de óxidos [72-74] ou liofilização [75-77].

A eletrólise de sais fundidos é utilizada principalmente para a síntese de sólidos que são termodinamicamente instáveis ou apresentam estados de valência não usuais. Uma vantagem desse método é a possibilidade de se preparar monocristais ou ainda amostras policristalinas orientadas, segundo os autores [64].

A moagem de alta energia da mistura de óxidos elementares permitiu obter soluções sólidas ou compostos ternários. No caso de uma mistura de  $\text{La}_2\text{O}_3 + 2 \text{MoO}_3$ , variando as condições de moagem e os materiais precursores, foi possível a obtenção de diferentes fases de molibdato de lantânio, de acordo com os dados apresentados na literatura [65].

A síntese de compostos à base de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoO}_3$  pela técnica de complexação de cátions também foi realizada [66,68] para a obtenção de compostos com aplicação em catálise. A técnica permite obter materiais homogêneos, com tamanho de partícula reduzido em temperaturas

relativamente mais baixas e em períodos de tempo mais curto, quando comparado com a técnica convencional de mistura de óxidos.

Os principais resultados obtidos pelos autores mostraram que a temperatura de obtenção do óxido é relativamente baixa, de acordo com dados de análise térmica, espectroscopia de absorção da radiação infravermelha e difração de raios X. Os valores de área de superfície específica mostraram um aumento em função da técnica utilizada, que segundo um dos autores, pode ser influenciada pelo pH da solução inicial <sup>[66,68]</sup>.

Outros dois trabalhos apresentam a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  não-dopado e dopado, utilizando o ácido cítrico como agente de complexação dos cátions e de combustão da solução <sup>[67,69]</sup>. Juntamente com a técnica sol-gel, foi utilizada a técnica de sinterização por plasma para a obtenção de cerâmicas densas em um tempo menor do que utilizando a técnica convencional (segundo os autores, foi possível uma redução no tempo de 12 h para 30 minutos) <sup>[69]</sup>.

Outra técnica utilizada para a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  é a técnica dos precursores poliméricos <sup>[13,71]</sup>, que pode ser utilizada tanto para a síntese do composto não-dopado como dopado. Os principais resultados de caracterização dos pós obtidos mostraram que as análises químicas confirmaram a estequiometria desejada <sup>[70]</sup>, assim como a difração de raios X mostrou a formação da fase <sup>[25,71]</sup> e verificou-se a formação de um composto com características próprias, comparando resultados de análise térmica e espectroscopia no infravermelho <sup>[71]</sup>.

A maior parte dos trabalhos apresenta resultados de caracterização de amostras preparadas pela técnica convencional de mistura de óxidos <sup>[5,26,72-74]</sup> para a obtenção de materiais sem ou com a adição de dopantes. O uso dessa técnica pode ser observado desde o trabalho de P. Lacorre, de 2000 <sup>[5]</sup>, no qual é mostrado um estudo do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , que deu início aos intensos estudos para a determinação de suas propriedades, até os trabalhos mais recentes, de 2005 <sup>[74]</sup>.

Não podem deixar de serem citados também os trabalhos referentes à síntese pela técnica de liofilização <sup>[75-77]</sup>. Essa técnica permite a obtenção de materiais que apresentam fase única em baixas temperaturas <sup>[75]</sup>. O pó obtido é amorfo e deve ser calcinado para a obtenção da fase desejada. Os principais resultados mostraram que a fase única pode ser obtida segundo as condições de tratamento térmico entre 400-500 °C / 4-5 h e que a técnica permitiu a diminuição da temperatura de sinterização para a obtenção de cerâmicas densas <sup>[75,77]</sup>.

---

Os trabalhos relacionados com o estudo e caracterização do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , sem a adição de dopantes são em menor número que os trabalhos relativos à caracterização das amostras com a adição de dopantes. Assim, será apresentada uma breve revisão sobre o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , baseada nos artigos encontrados na literatura.

Um dos primeiros trabalhos apresenta a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  por moagem de alta energia <sup>[65]</sup>. Os resultados mostraram que o material resultante apresenta a cor branca e os picos observados na difração de raios X correspondem aos picos de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , de acordo com a ficha ICDD 28-0509, com estrutura cúbica.

No caso da síntese via química, o primeiro trabalho que apresenta a caracterização do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  é o trabalho de W. Kuang <sup>[66]</sup>, de 1998, que sintetizou o composto através de uma técnica sol-gel. Os resultados obtidos pelos autores mostraram a eficiência da técnica para a obtenção de partículas da ordem de 200 nm, em temperaturas relativamente baixas.

Em 2000, P. Lacorre <sup>[5,23]</sup> teve publicado dois de seus trabalhos relacionados com o estudo do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , preparado por mistura de óxidos. O conjunto de resultados mostrou a presença da transição de fase em 580 °C, observada nas curvas de análise térmica diferencial, condutividade em função do inverso da temperatura, diagramas de impedância e evolução do parâmetro de rede em função da temperatura.

Em 2001, X. P. Wang <sup>[73]</sup> publicou um trabalho sobre a caracterização de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  por atrito interno. Os principais resultados mostraram a presença da transição de fase, que, segundo os autores, pode ser considerada como uma transição de primeira ordem. A técnica de análise por atrito interno pode ser utilizada para o estudo de defeitos estruturais, mecanismos de difusão iônica e transição estrutural em óxidos cerâmicos <sup>[73]</sup>.

Em 2003, dois trabalhos foram publicados sobre a síntese do composto em questão pela técnica dos precursores poliméricos <sup>[70,71]</sup>. Os principais resultados obtidos pelos autores serão comentados no decorrer da discussão dos resultados obtidos na tese.

Um outro trabalho relacionado com o estudo das propriedades do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  <sup>[78]</sup>, publicado também em 2003, apresentou os resultados da caracterização por relaxação dielétrica, mostrando que há uma variação nas medidas, em função da transição de fase, relacionando o tamanho de grão com a temperatura de transição de fase.

Em 2004, foram publicados estudos sobre a transição de fase <sup>[26]</sup>, sobre a caracterização de compostos obtidos pela técnica de liofilização <sup>[75,76]</sup> e sobre a síntese pelo método sol-gel e sinterização por plasma <sup>[69]</sup>. Os principais resultados obtidos pelos autores serão discutidos junto com os resultados experimentais.

A seguir serão apresentadas as informações referentes à revisão bibliográfica do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com a adição de dopantes, separados por grupos de pesquisa.

Em 2001, Z. S. Khadasheva <sup>[72]</sup> publicou um estudo sobre a síntese e as propriedades de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com a adição de nióbio (Nb) ou tântalo (Ta). Os materiais foram preparados por reação no estado sólido e a formação dos molibdatos ocorre segundo a seqüência  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$  (550 °C),  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$  (600-650 °C),  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$  (650-1000 °C) e  $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$  (1200 °C), de acordo com os autores. Na mistura com a razão molar 1:2 a reação no estado sólido inicia-se em 440-490 °C. No intervalo entre 500-550 °C, os produtos de reação são  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Com o posterior aquecimento, o  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  reage com  $\text{La}_2\text{O}_3$  para formar  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e essa reação se completa a 650 °C. O aumento da temperatura para 1000 °C não provocou alterações na estrutura.

Os principais resultados mostraram que os materiais obtidos em diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico apresentaram fase única. As substituições de Mo por Nb ou Ta não apresentaram efeito significativo na condutividade e não foram eficientes para suprimir a transição de fase, que ocorre em temperaturas um pouco mais baixas que a transição de fase do material não dopado <sup>[72]</sup>.

S. Basu publicou, em 2004 <sup>[67]</sup>, um trabalho sobre a adição de bário (Ba) como dopante, visando a estabilização da fase, em amostras preparadas por combustão, utilizando uma mistura de nitratos e citratos. A eliminação da transição de fase foi confirmada por análise térmica diferencial e por difração de raios X, apesar das fases  $\alpha$  e  $\beta$  terem uma simetria muito próxima, e os autores observaram também que com um aumento do teor de dopante, há uma diminuição da condutividade elétrica <sup>[67]</sup>.

Também em 2004, C. Tealdi <sup>[25]</sup> publicou um trabalho utilizando sódio (Na), potássio (K) e rubídio (Rb) como dopantes em amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos. Os resultados apresentados mostraram a eliminação da transição de fase, verificada por análise térmica e pelos dados de condutividade em função do inverso da temperatura, embora para a adição de

Na, observa-se nos resultados da literatura a presença da transição de fase no gráfico da condutividade <sup>[25]</sup>.

Também são encontrados na literatura os resultados publicados por R. Subasri <sup>[13]</sup> sobre a caracterização de amostras com a adição de cálcio (Ca), estrôncio (Sr) ou bário (Ba), também preparadas pela técnica dos precursores poliméricos. Os autores verificaram, por difração de raios X, a presença de  $\text{CaMoO}_4$  com o aumento do teor de Ca. A quantidade suficiente, de acordo com os autores, para a eliminação da transição de fase, sem a presença de uma segunda fase, foi de 4% em mol de CaO. Foram apresentados ainda resultados de difração de raios X, análise térmica, condutividade em função do inverso da temperatura e diagramas de impedância para os compostos com adição de Sr, Ba ou Ca, embora estas amostras tenham sido sinterizadas a 1200 °C.

De acordo com o trabalho publicado por D. S. Tsai <sup>[33]</sup>, que estudou o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com a adição de neodímio (Nd), samário (Sm), gadolínio (Gd), disprósio (Dy), érbio (Er) ou ítrio (Y), a transição de fase aparenta ser termodinamicamente de primeira ordem, e se apresenta como um evento endotérmico no aquecimento e um evento exotérmico no resfriamento, em curvas de análise térmica. Os autores afirmam que a eliminação da transição de fase quase sempre eleva o valor da condutividade iônica da fase  $\alpha$ , mas não interfere na condutividade iônica da fase  $\beta$ , de alta temperatura. De acordo com os autores, algumas substituições estudadas não só eliminam a transição de fase e diminuem o valor do coeficiente de expansão térmica, mas também aumentam o valor da condutividade da fase  $\beta$ . Em algumas composições a transição de fase pode estar presente, mas não é detectada por análise térmica, provavelmente em função das condições experimentais <sup>[33]</sup>.

Grupos de pesquisas chineses publicaram recentemente <sup>[79,80]</sup> trabalhos sobre a influência da adição de dopantes como samário (Sm), bismuto (Bi), bário (Ba) e tungstênio (W) nas características do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , preparado por mistura de óxidos. Os principais resultados mostraram as curvas de retração linear <sup>[79]</sup>, difração de raios X <sup>[79,80]</sup>, curvas de coeficiente de expansão linear <sup>[79]</sup>, diagramas de impedância e curvas de condutividade em função do inverso da temperatura <sup>[79,80]</sup>, curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras contendo Sm ou Bi ou Sm/Bi e W <sup>[80]</sup> e padrão de difração de elétrons obtido por microscopia eletrônica de transmissão <sup>[80]</sup>. Os autores discutiram que a estabilização da fase é dependente do teor de Sm, que a fase obtida é identificada como fase cúbica, apesar de algumas indicações da superestrutura

comentada anteriormente e que a técnica de espectroscopia de impedância é mais sensível à transição de fase do que o DSC. A adição de Sm permite o aumento do volume livre na célula unitária, aumentando assim a condutividade iônica. Esse aumento da condutividade, segundo os autores, também é função da temperatura <sup>[80]</sup>.

Os trabalhos do grupo de Q. F. Fang e X. P. Wang <sup>[12,81-85]</sup> apresentaram resultados da caracterização de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  dopado com bismuto (Bi) <sup>[81,82,84]</sup>, cálcio (Ca) <sup>[12]</sup>, potássio (K) <sup>[82,85]</sup> e chumbo (Pb) <sup>[83]</sup>.

Os principais resultados apresentados mostraram que com a dopagem com bismuto, a variação da condutividade em função da temperatura torna-se mais suave e, aparentemente, observou-se uma eliminação da transição de fase <sup>[81]</sup>, que é dependente do teor de Bi adicionado <sup>[81,82,84]</sup>. A adição de potássio como dopante permitiu a supressão da transição de fase <sup>[82,84]</sup> e o aumento da quantidade de potássio promoveu uma diminuição da condutividade em temperaturas acima da temperatura de transição de fase <sup>[84]</sup>.

A adição de chumbo promoveu o aumento do parâmetro de rede com o aumento da quantidade de Pb, mostrando que provavelmente o chumbo entra na estrutura cristalina. A energia de ativação para o processo de condução aumenta inicialmente e depois diminui com a adição progressiva de Pb na estrutura <sup>[83]</sup>. Utilizando o cálcio como dopante <sup>[12]</sup>, os autores verificaram que para as amostras preparadas por mistura de óxidos, a adição de 15% em mol de CaO promoveu a estabilização da fase, observada nas análises de atrito interno, mas foram observados picos de difração de raios X não identificados pelos autores <sup>[12]</sup>.

Os trabalhos de J. R. Frade e D. Marrero-López <sup>[74,77,86]</sup> apresentam a síntese e a caracterização de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com a adição de bismuto (Bi) <sup>[74,86]</sup>, tungstênio (W) <sup>[74,86]</sup>, vanádio (V) <sup>[74,86]</sup>, cálcio (Ca) <sup>[74]</sup> e európio (Eu) <sup>[77]</sup>. As amostras com adição de Eu foram preparadas pela técnica de liofilização e os resultados mostraram a obtenção da fase, sem a observação de picos de difração de raios X correspondentes a  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . No gráfico de condutividade em função do inverso da temperatura, os autores observaram que com o aumento do teor de Eu, a temperatura de transição de fase diminui e o intervalo de temperatura no qual ocorre a transição de fase aumenta <sup>[77]</sup>. Como o Eu é utilizado para aplicações ópticas, o composto obtido pelos autores também foi submetido à caracterização óptica <sup>[77]</sup>.

As amostras com adição de Bi, W ou V foram preparadas por reação no estado sólido [74,86] e os autores observaram a formação da fase  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , sem a presença de transição de fase para as composições estudadas, com grãos entre 2 e 8  $\mu\text{m}$ , sem a presença visível de fase líquida no contorno de grão. Os autores também mostraram a relação da condutividade com o inverso da temperatura e a eliminação da transição de fase [74,86].

Para as amostras com adição de cálcio, observou-se a presença de  $\text{CaMoO}_4$  nos difratogramas de raios X, fato que, segundo os autores, resulta em uma contribuição mais significativa da condutividade eletrônica [74] e foi apresentada também a relação da condutividade com a temperatura. A partir dos resultados, foi discutido que o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pode não ser adequado para a sua aplicação em células a combustível e sensores, mas o composto pode ser utilizado em membranas cerâmicas, em condições oxidantes [74].

Finalizando a revisão bibliográfica referente aos materiais dopados, serão apresentados os trabalhos mais relevantes do grupo de pesquisa de P. Lacorre [15,24,34,87-89]. Os dopantes estudados pelos autores foram bismuto (Bi) [15], enxofre (S) [15], crômio (Cr) [15], tungstênio (W) [15], bário (Ba) [15], potássio (K) [15], estrôncio (Sr) [15], vanádio (V) [15], flúor (F) [24], neodímio (Nd) [34,88,89], gadolínio (Gd) [34,88,89], ítrio (Y) [34,89] e dupla dopagem com Nd/W ou Gd/W [87-89], mostrando, por exemplo, a relação entre a condutividade e a temperatura [15,34], a estabilização das fases [15,34], a caracterização estrutural [34], curvas de dilatométrica [89] e difusividade de íons oxigênio [89].

Na dopagem com flúor, para que ocorra a neutralidade de cargas, cada íon  $\text{O}^{2-}$  deve ser substituído por dois íons  $\text{F}^-$ . Uma substituição progressiva leva à ocupação das vacâncias intrínsecas pelo  $\text{F}^-$ , diminuindo o número de vacâncias da estrutura [24]. Todas as composições estudadas pelos autores mostraram a presença de transição de fase reversível, observada por análise térmica diferencial. Da mesma maneira que ocorre para o material puro, o material dopado com  $\text{F}^-$  apresenta um salto no valor da condutividade, mas essa transição ocorre em temperaturas mais baixas. Segundo os autores, a substituição com  $\text{F}^-$  não promoveu a transição de fase do tipo ordem-desordem do arranjo cristalino dos íons oxigênio [24].

Quando foi realizada a dupla dopagem, ou seja, a substituição do La e do Mo, todas as amostras analisadas apresentaram a estrutura cúbica em temperatura ambiente. O parâmetro de rede aumenta inicialmente e depois diminui, em função do teor de W. No caso das amostras dopadas com Gd, a

variação do parâmetro de rede é maior do que no caso da dopagem com Nd, devido ao tamanho do raio iônico. Os efeitos negativos da substituição por elementos terras raras, ou seja, a perda de oxigênio e a redução do molibdênio em atmosferas redutoras e a amorfização, são compensados pelo efeito positivo da substituição com W, que é mais estável em atmosferas redutoras do que o molibdênio. O tungstênio apresentou um efeito estabilizante contra a redução de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , além de permitir a estabilização da fase cúbica, e o material tornou-se menos vulnerável à perda de oxigênio <sup>[87]</sup>.

Trabalhos revisão sobre eletrólitos sólidos têm sido publicados e os mais recentes apresentaram os condutores de íons oxigênio mais estudados nos últimos anos. Entre eles estão os compostos com matriz de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  para possíveis aplicações como eletrólitos sólidos <sup>[3,6,7,90-92]</sup>.

## IV. Materiais e Métodos

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  e  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , que apresentam interesse tecnológico como catalisador para a oxidação de compostos orgânicos [52] e como condutor iônico [5], respectivamente. A caracterização completa do  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  será apresentada no anexo B. Neste capítulo serão descritos os métodos de síntese utilizados e as técnicas de caracterização do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

### IV.1. Materiais

Os reagentes utilizados são apresentados na tabela 2. Além da obtenção do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  não-dopado, também foram preparadas amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  dopadas.

Tabela 2. Reagentes utilizados para a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza / %
Óxido de lantânio	$\text{La}_2\text{O}_3$	IPEN	99,9
Óxido de molibdênio (IV)	$\text{MoO}_2$	Alfa Aesar	99
Óxido de molibdênio (VI)	$\text{MoO}_3$	Aldrich	99
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	CAAL	99,5
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	CAAL	99
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Merck	PA
Carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3$	B. Herzog	99,7
Nitrato de samário	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals	99,9

### IV.2. Métodos

O  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparado neste trabalho foi sintetizado por diferentes técnicas e submetido a diversas técnicas de análise para a caracterização dos pós e dos compactos obtidos.

## IV.2.1. Métodos de síntese

### Síntese do $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

As amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foram preparadas pelas técnicas dos precursores poliméricos [37], evaporação do solvente e cristalização dos nitratos [46] e pela técnica convencional de mistura de óxidos [44].

As amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com a adição de dopantes foram preparadas pela técnica dos precursores poliméricos [37], por ser esta técnica a que permite a obtenção de compostos com homogeneidade química mais elevada quando se trata da síntese de óxidos multicomponentes [39], em relação às outras técnicas utilizadas neste trabalho.

#### a. Evaporação do solvente e cristalização dos nitratos

As soluções de nitratos individuais foram preparadas dissolvendo-se os óxidos de lantânio ou de molibdênio em ácido nítrico diluído, assumindo a formação de nitrato de lantânio e de nitrato de molibdênio.

A solução precursora de nitratos foi preparada misturando as soluções de nitrato de lantânio e nitrato de molibdênio, preparadas com quantidades estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoO}_3$ , sob aquecimento e agitação. O excesso de água foi evaporado em chapa de aquecimento, mantendo-se a temperatura da solução entre 60-70 °C para a evaporação parcial do solvente, e então colocada em estufa a 45 °C por um período de 12-15 h para a formação dos cristais. Após a secagem em estufa, o material obtido foi calcinado a 550 °C (forno EDG 1800) ao ar, com razão de aquecimento de 2 °C / min, para a eliminação do resíduo de nitratos e para a obtenção da fase desejada por reação no estado sólido, a partir de partículas precursoras com tamanho menor que a dos óxidos precursores. Além disso, a mistura dos dois nitratos em meio líquido promove a distribuição mais homogênea dos constituintes do que a mistura a seco.

O fluxograma da figura 8 mostra a seqüência para a obtenção de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pela técnica de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos.

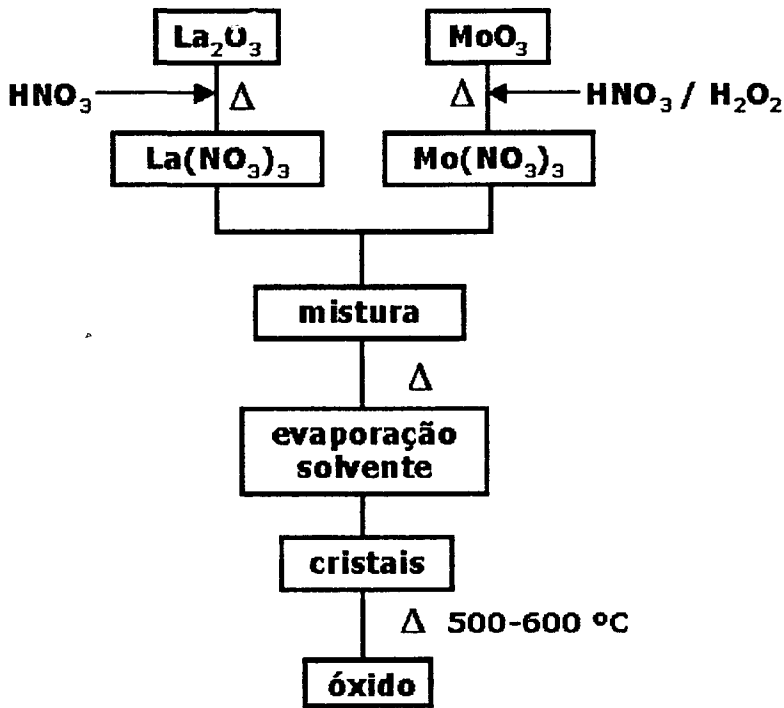


Figura 8. Fluxograma do processo de obtenção de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pela técnica de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos.

Para o estudo do comportamento dos nitratos em relação à sua decomposição e intervalo de temperatura no qual ocorre a formação do óxido, também foram preparadas amostras de nitrato de lantânio e nitrato de molibdênio, seguindo a mesma seqüência experimental utilizada para a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Neste caso, as temperaturas de calcinação foram de 700 °C, para garantir a eliminação total dos íons nitrato e cristalização do óxido de lantânio e óxido de molibdênio.

Os pós de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  obtidos foram compactados uniaxialmente (Prensa Skay) com uma pressão de 98 MPa em matriz de aço inoxidável de 10 mm de diâmetro ( $\phi$ ) e os corpos de prova foram sinterizados a 950 °C / 24 h (forno EDG 7000) com razão de aquecimento de 5 °C / min e sem controle da taxa de resfriamento, desligando o forno após o término do patamar (resfriamento ao ar). Para a sinterização, os compactos a verde foram colocados em navículas de alumina, recobertos com pó de mesma composição, e fechados com outra navícula de alumina.

### **b. Precursores poliméricos**

As soluções precursoras de nitrato de lantânio e nitrato de molibdênio foram preparadas da mesma forma que as soluções preparadas para a síntese via evaporação do solvente e cristalização dos nitratos.

À mistura dessas soluções foi adicionado o ácido cítrico, sob agitação e aquecimento e após a sua total dissolução, foi adicionado o etileno glicol. A razão molar metal: ácido cítrico utilizada foi de 1:2 e a razão em massa ácido cítrico: etileno glicol, 60:40, em um volume total de solução de aproximadamente 150 mL. Com o aumento da temperatura da chapa de aquecimento, há o aumento da temperatura da solução, evaporação do solvente, eliminação dos vapores de  $\text{NO}_x$  de cor laranja, e formação do gel a aproximadamente 80 °C. Com o aquecimento subsequente, há a transformação do gel polimérico em resina. Durante a síntese das resinas contendo o íon  $\text{Mo}^{6+}$ , há a mudança de cor da resina de creme para azul escuro, devido à mudança de valência de molibdênio [17,19]. A resina foi calcinada a 200 °C e 500-700 °C (forno EDG 1800), ao ar, com razão de aquecimento de 2 °C / min, para eliminação da matéria orgânica e para um estudo da obtenção da fase  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . A figura 9 apresenta o fluxograma para a obtenção de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pela técnica dos precursores poliméricos.

Os pós obtidos após a calcinação e desaglomeração em almofariz de ágata foram compactados uniaxialmente (prensa Skay) com uma pressão de 98 MPa em matriz de  $\phi = 10$  mm e os corpos de prova foram sinterizados a 950 °C ou 1000 °C (forno EDG 7000), com razão de aquecimento de 5 °C / min e resfriamento ao ar, recobertos por pó de mesma composição.

Para o estudo da decomposição da resina polimérica, foram preparadas amostras complementares contendo nenhum ou somente um dos cátions de interesse.

A resina polimérica sem os cátions foi preparada dissolvendo o ácido cítrico em água deionizada e à esta solução foi adicionado o etileno glicol, sob aquecimento e agitação. A razão em massa utilizada ácido cítrico: etileno glicol foi de 60:40. A polimerização foi realizada a 80 °C. As resinas individuais, ou seja, as resinas contendo somente os íons  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Mo}^{6+}$  foram preparadas de maneira análoga à preparação da resina precursora do óxido misto.

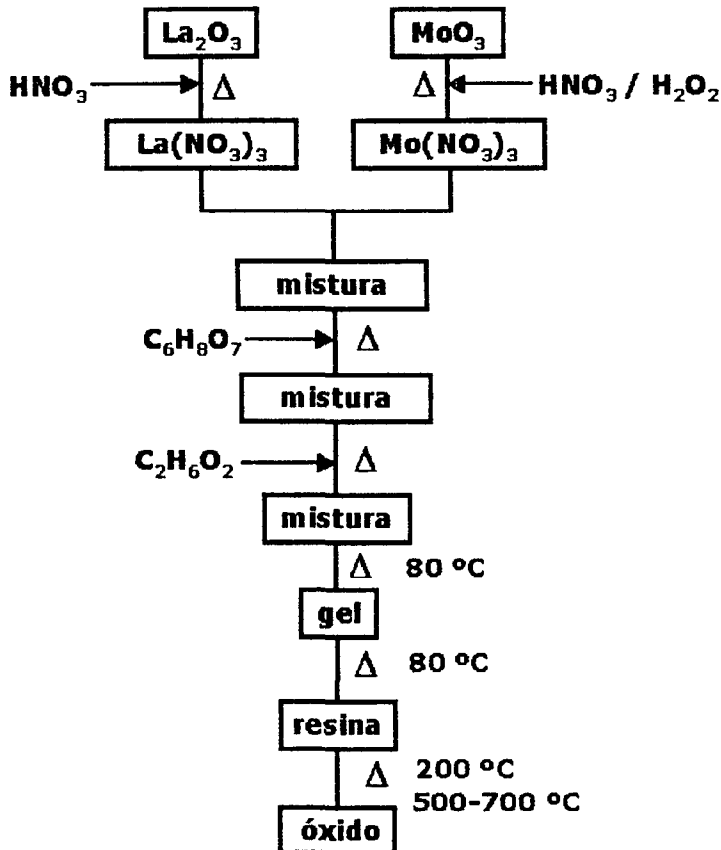


Figura 9. Fluxograma do processo de obtenção de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pela técnica dos precursores poliméricos.

### c. Mistura de óxidos (ou método cerâmico)

A técnica convencional de preparação de composições cerâmicas pela mistura de óxidos e tratamentos térmicos também foi utilizada para a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Como materiais de partida foram utilizados  $\text{MoO}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , que foram misturados em almofariz de ágata em quantidades estequiométricas, e depois submetidos a tratamentos térmicos a  $550\text{ °C}$  / 6 h ou 12 h, ao ar (forno EDG 7000). O material calcinado por 12 h foi submetido a duas calcinações por 6 h cada uma, com uma homogeneização entre as duas calcinações.

Segundo alguns autores <sup>[5,23,25,73,88]</sup>, tempos mais longos e/ou temperaturas mais elevadas de tratamento térmico, em relação aos materiais preparados por técnicas químicas, são necessários para possibilitar a reação completa entre os constituintes e a formação de compostos sem perda de

estequiometria, obtendo assim a fase desejada. A figura 10 apresenta o fluxograma com a seqüência para a obtenção de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pelo método cerâmico.

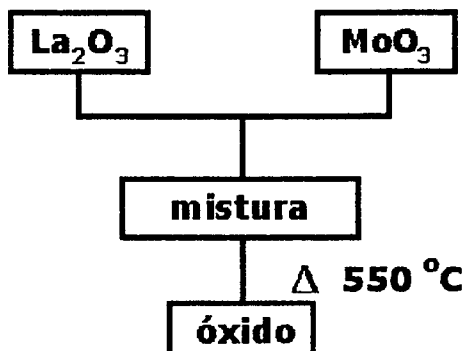


Figura 10. Fluxograma do processo de obtenção de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pelo método de mistura de óxidos.

O material obtido após a calcinação foi desaglomerado em almofariz de ágata, compactado uniaxialmente e sinterizado a  $950\text{ °C} / 24\text{ h}$ , nas mesmas condições das amostras preparadas pelas técnicas de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos e dos precursores poliméricos, apresentados anteriormente.

#### **Síntese de $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ e $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$**

Os teores de dopantes foram escolhidos em função de resultados da literatura, no caso do  $\text{CaO}$  [12,13] e em função da literatura [33,80] e para efeito de comparação, em relação ao  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . As quantidades de dopantes escolhidas foram 5% e 15% em mol do cátion metálico.

Foram preparados pela técnica dos precursores poliméricos o composto matriz  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com adição de  $\text{CaO}$  ou  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Os materiais precursores foram  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ácido cítrico, etileno glicol, ácido nítrico e água deionizada. As condições experimentais foram as mesmas utilizadas para a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  sem dopantes, pela técnica dos precursores poliméricos, apresentada no item anterior, e a seqüência para a obtenção dos compostos dopados é apresentada na figura 11.

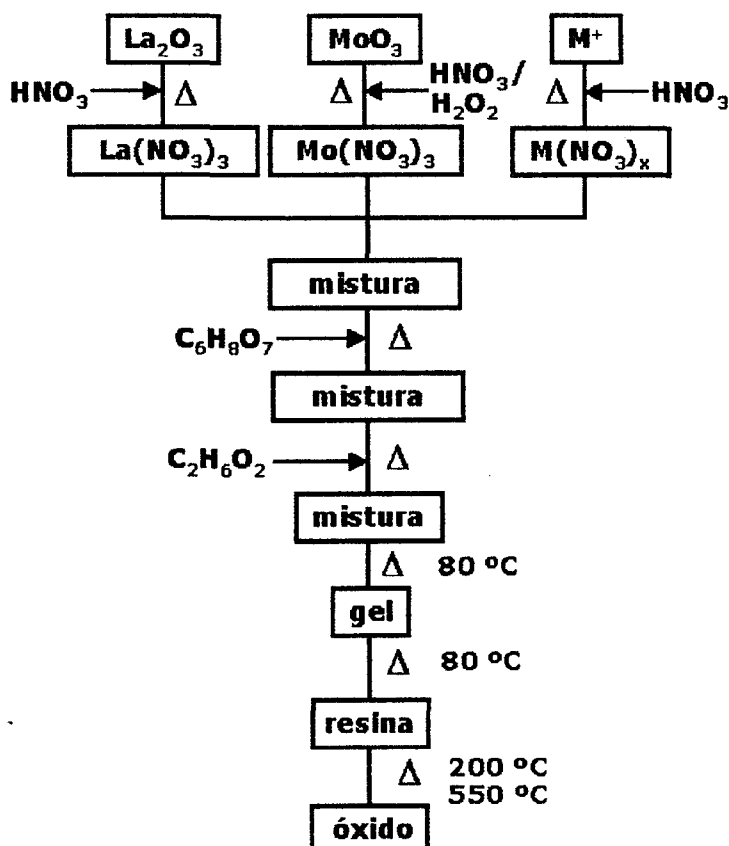


Figura 11. Fluxograma do processo de obtenção de  $\text{La}_{2-x}(\text{Ca},\text{Sm})_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-d}$  pela técnica dos precursores poliméricos.

As resinas obtidas foram calcinadas (forno EDG 1800) ao ar, a 200 °C para eliminação parcial da matéria orgânica e a 550 °C, ao ar, para a obtenção da fase desejada, com razão de aquecimento de 2 °C / min. Os materiais calcinados foram desaglomerados em almofariz de ágata, compactados e sinterizados seguindo os mesmos procedimentos de compactação das amostras não-dopadas. De acordo com os resultados obtidos para as amostras sinterizadas de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , as amostras com adição de dopantes foram sinterizadas a 950 °C ou 1000 °C / 3 h, com taxa de aquecimento de 5 °C / min e resfriamento ao ar.

A tabela 3 mostra a descrição das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparadas e os códigos de cada uma delas.

Tabela 3. Descrição das amostras preparadas no desenvolvimento do trabalho.

Amostra	Código
Nitrato de La <sup>3+</sup> cristalizado	Nitrato La
Nitrato de Mo <sup>6+</sup> cristalizado	Nitrato Mo
Cristalização de nitrato misto de La <sup>3+</sup> e Mo <sup>6+</sup>	Nitrato La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Cristais de La <sup>3+</sup> e Mo <sup>6+</sup> calcinados	Nitrato - T*
Mistura de óxidos de La <sup>3+</sup> e Mo <sup>6+</sup>	Mistura La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Resina polimérica sem os cátions	Branco
Resina polimérica contendo somente cátion La <sup>3+</sup>	Resina La
Resina polimérica contendo somente cátion Mo <sup>6+</sup>	Resina Mo
Resina polimérica contendo os cátions La <sup>3+</sup> e Mo <sup>6+</sup>	Resina La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Resina polimérica de La <sup>3+</sup> e Mo <sup>6+</sup> calcinada	Pechini - T*
Resina polimérica contendo somente o cátion Ca <sup>2+</sup>	Resina Ca
Resina polimérica contendo somente o cátion Sm <sup>3+</sup>	Resina Sm
Resina polimérica contendo os cátions La <sup>3+</sup> , Mo <sup>6+</sup> e Ca <sup>2+</sup>	Resina La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> + x% Ca
Resina polimérica de La <sup>3+</sup> , Mo <sup>6+</sup> e Ca <sup>2+</sup> , calcinada	x% Ca - T*
Resina polimérica contendo os cátions La <sup>3+</sup> , Mo <sup>6+</sup> e Sm <sup>3+</sup>	Resina La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> + x% Sm
Resina polimérica de La <sup>3+</sup> , Mo <sup>6+</sup> e Sm <sup>3+</sup> calcinada	X% Sm - T*

T\* = temperatura de calcinação

#### IV.2.2 Métodos de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram escolhidas dentre algumas técnicas analíticas que permitem a caracterização dos materiais obtidos, desde os precursores até os compactos sinterizados.

As análises térmica diferencial e termogravimétrica (DTA / TG) foram realizadas simultaneamente (Netzsch STA 409, FAPESP 95/05172-4) para o estudo da decomposição térmica do material precursor e verificação da transformação de fase.

Para os estudos de decomposição térmica, as análises foram realizadas com razão de aquecimento ( $\beta$ ) e resfriamento de 5 °C / min, em atmosfera de ar sintético, utilizando  $\alpha$ -alumina (Alumalux, ALCOA) como referência, da temperatura ambiente até aproximadamente 720 °C, utilizando cerca de 20 mg de amostra. As curvas de correção foram realizadas sob as mesmas condições. As amostras analisadas foram os precursores de cada uma das técnicas de

síntese via química: resinas obtidas pela técnica dos precursores poliméricos e cristais obtidos pela evaporação do solvente e cristalização dos nitratos.

Para os estudos de transição de fase nos materiais sinterizados, a razão de aquecimento e resfriamento foi de 20 °C / min, em atmosfera de ar sintético, utilizando  $\alpha$ -alumina como referência, da temperatura ambiente até aproximadamente 750 °C, com 40 mg de amostra. Para essas condições de análise, também foi realizada a curva de correção.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o objetivo de complementar as informações obtidas por análise térmica durante a decomposição do material.

As análises foram realizadas no intervalo de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Nicolet Magna IR 560 – FAPESP 97/06152-2, do Laboratório de Processos Cerâmicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), utilizando laser de He-Ne e o acessório para o método de transmissão, com as amostras dispersas numa matriz de KBr.

As amostras foram preparadas através da homogeneização, em almofariz de ágata, de uma mistura de amostra e KBr, seguida de compactação uniaxial em matriz de aço inox de diâmetro igual a 10 mm a 98 MPa. Nesta etapa do trabalho foram analisados os materiais precursores e as amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

Para a observação da morfologia e tamanho das partículas e aglomerados, as amostras calcinadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e em microscópio eletrônico de transmissão (MET). A superfície de fratura das amostras sinterizadas foi observada em microscópio eletrônico de varredura para observação do tipo de fratura.

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL 30), utilizando elétrons secundários. As amostras na forma de pós foram dispersas em álcool isopropílico, em seguida depositadas nos porta-amostras e então recobertas com ouro por sputtering. As amostras, sinterizadas, na forma de pastilhas cilíndricas, foram fraturadas, coladas com tinta de prata (Degussa 200) no porta-amostra, com um contato elétrico da superfície de fratura à base do porta-amostra, também com tinta de prata, e recobertas com ouro por sputtering.

As imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão e o diagrama de difração eletrônica foram obtidos num microscópio Jeol 200C,

operando a 200 kV. As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do pó em água destilada.

Para a determinação das fases dos materiais obtidos foram realizadas análises de difração de raios X (Bruker D8 Advance, FAPESP 96/09604-9) no intervalo de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$ , tempo de exposição de 10 s, utilizando a radiação  $K_\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Para o cálculo do tamanho de cristalito, as amostras foram analisadas no intervalo de  $25^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$ , com passo de  $0,01^\circ$ , tempo de exposição de 5 s e as demais condições foram mantidas constantes. A identificação das fases nos difratogramas foi realizada com base nos dados das fichas ICDD dos compostos mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Identificação ICDD de molibdatos de lantânio.

Composto	ICDD	Estrutura cristalina (grupo espacial de simetria)
$\text{La}_2\text{MoO}_6$	24-0550	Tetragonal ( $I4_2m$ )
$\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	28-0509	Cúbica ( $P2_13$ )
$\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$	45-0407	Tetragonal ( $I4_1/a$ )
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	35-1476	Ortorrômica ( $Pnmm$ )

A determinação do tamanho de cristalito foi realizada utilizando a equação de Scherrer para o pico de maior intensidade [93]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{B_s^2 - B_{si}^2} \cdot \cos \theta_s} \quad (3)$$

onde:

$t$  = tamanho médio de cristalito;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente;

$B_s$  = largura da meia altura do pico da amostra;

$B_{si}$  = largura da meia altura do pico do material padrão;

$\theta_s$  = ângulo de Bragg.

Como material padrão para a análise foi utilizado pó de silício de alta pureza. Assumiu-se que a forma do pico analisado pode ser representada por uma gaussiana.

Os compactos sinterizados foram caracterizados, em relação à densidade aparente, pelo método geométrico e pelo método hidrostático, utilizando o princípio de Arquimedes. Para a determinação da massa das amostras foi utilizada uma balança analítica (Mettler H315) e as dimensões do compacto foram determinadas com um micrômetro (TESA). A equação que relaciona a massa e o volume da amostra é:

$$d_g = \frac{m}{V} \quad (4)$$

onde:

$d_g$  = densidade geométrica;

$m$  = massa da amostra;

$V$  = volume da amostra.

Para a determinação da densidade pelo método hidrostático, as amostras foram imersas em água destilada e aquecidas até próximo ao ponto de ebulição da água por 2 h. Após o resfriamento ao ar, foram realizadas as medidas de massa imersa e massa úmida, em balança analítica. Em seguida os compactos foram secos em estufa a 100 °C, resfriados ao ar e pesados novamente (massa seca). Esses dados podem ser relacionados com a densidade da água na temperatura de medida de acordo com a equação:

$$d_H = \left( \frac{ms}{mu - mi} \right) \times d_{H20} \quad (5)$$

onde:

$d_H$  = densidade hidrostática;

$ms$  = massa seca;

$mu$  = massa úmida;

$mi$  = massa imersa;

$d_{H20}$  = densidade de água na temperatura de medida.

Os valores de densidade calculados foram comparados com os valores de densidade teórico da ficha ICDD (International Centre for Diffraction Data) do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ )

Os compactos sinterizados foram caracterizados em relação ao comportamento elétrico por espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas em um analisador de impedância HP 4192 A (FAPESP 92/0296-2), conectado a um controlador HP 362 para coleta, armazenamento e análise dos dados. As medidas foram feitas na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, no intervalo de temperatura entre 400 e 600 °C, ao ar, em uma câmara de alumina, como mostra a figura 12, inserida num forno resistivo tubular (Lindberg).

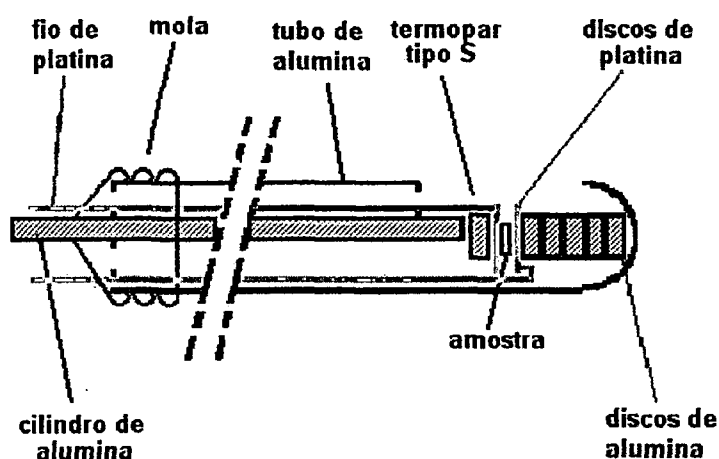


Figura 12. Câmara de medida em alumina, para uma amostra.

As demais condições experimentais foram 16 pontos experimentais por década de frequência, tensão aplicada na amostra igual a 100 mV, temperatura monitorada por termopar tipo S (Pt-Pt/Rh), conectado a um multímetro digital Fluke 8050A.

Antes de serem colocadas na câmara de medidas, foram medidas as dimensões dos compactos para a determinação do fator geométrico e, em seguida, feita a aplicação dos eletrodos de prata (Degussa 200) ou platina (Demetron A308), por pintura, seguido de tratamento térmico para a remoção do solvente e fixação das partículas metálicas nas superfícies das amostras.

Foram também realizadas medidas de espectroscopia de impedância ao ar utilizando uma câmara de inonel 600 para até três amostras, inserida em um forno resistivo. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 450

a 600 °C, monitorada por um termopar tipo K (cromel-alumel). O esquema do porta-amostra é mostrado na figura 13. Através de um sistema de molas é possível aplicar pressão nas amostras, garantindo o contato elétrico.

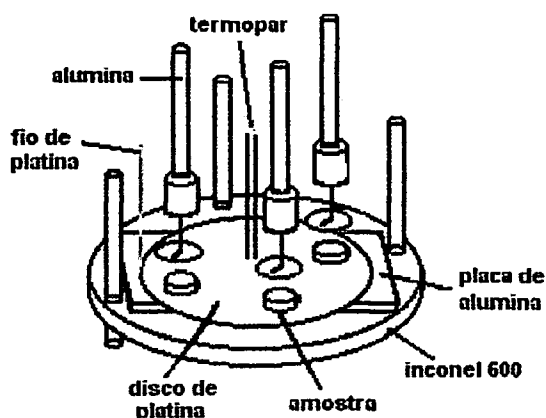


Figura 13. Esquema da câmara porta-amostra em incoel 600 para medidas de espectroscopia de impedância.

Medidas de espectroscopia de impedância em função da pressão parcial de oxigênio foram realizadas na temperatura de medida de 700 °C, em pressões parciais de oxigênio entre 1 atm e  $10^{-6}$  atm, na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. O sistema utiliza as propriedades eletroquímicas dos eletrólitos sólidos à base de  $ZrO_2$  estabilizado, para produzir e detectar pressões parciais de oxigênio <sup>[94]</sup>. O porta-amostras utilizado é similar àquele da figura 13, exceto que o termopar é do tipo S.

A figura 14 apresenta um esquema da montagem experimental. O sistema consiste no sensor de oxigênio, responsável pela determinação da pressão parcial de oxigênio presente no gás vetor (gás enriquecido em  $O_2$ ); bomba de oxigênio, responsável pelo enriquecimento em oxigênio do gás vetor; câmara de medidas estanque impermeável aos gases, com porta amostra em incoel 600 para medidas seqüenciais de até 3 amostras, inserido em um forno vertical <sup>[94,95]</sup>.

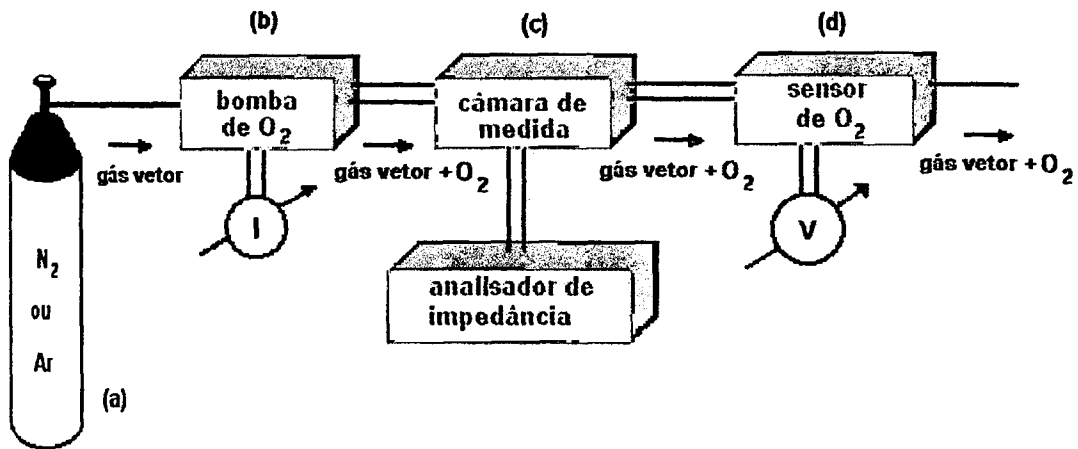


Figura 14. Diagrama esquemático do sistema de medidas. (a) cilindro de gás vetor, (b) bomba de oxigênio e fonte de corrente, (c) câmara de medida e analisador de impedância, (d) sensor de oxigênio e milivoltímetro <sup>[94]</sup>.

Nesse sistema a temperatura pode ser variada da temperatura ambiente até 1000 °C e a pressão parcial de oxigênio pode ser variada de forma controlada e contínua entre  $10^{-6}$  e 1 atm.

Um maior detalhamento das técnicas de caracterização utilizadas é apresentado no anexo A.

## V. Resultados e Discussão

A apresentação e discussão dos resultados será feita na seguinte ordem:

1. discussão dos resultados do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparado por diferentes técnicas de síntese;
2. discussão dos resultados do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com a adição de dopantes, preparado pela técnica dos precursores poliméricos.

Os resultados obtidos para a fase  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  são mostrados no anexo B.

### V.1. Análise de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , preparado por diferentes técnicas de síntese

Como mencionado na parte experimental, o composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi preparado pelas técnicas de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos, dos precursores poliméricos e mistura de óxidos.

Serão mostrados os resultados de decomposição térmica dos precursores; em seguida os resultados relacionados com a obtenção dos óxidos e por fim, os resultados de caracterização das amostras sinterizadas.

Para um melhor entendimento do processo de decomposição térmica das amostras preparadas, foi também realizada a síntese de materiais contendo apenas um dos cátions de interesse.

A figura 15 mostra a curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada (TG / DTG) para a amostra de nitrato de lantânio. Observa-se que o perfil é semelhante ao encontrado na literatura <sup>[96]</sup>.

Na decomposição ao ar <sup>[96]</sup>,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  transforma-se em  $\text{LaONO}_3$ , que por sua vez passa a um composto que reage com dióxido de carbono durante a sua decomposição, formando um carbonato. A reação de formação do carbonato ocorre na faixa de temperatura entre 410 e 470 °C. A perda de massa experimental foi de 43,09%, concordando com a perda de massa experimental obtida pelos autores <sup>[96]</sup>, de 42,95%, nesse mesmo intervalo de temperatura. Acima de 480 °C,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  sofre uma transformação para uma fase hexagonal, com uma decomposição parcial em  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A decomposição total ocorre acima de 650 °C.

É possível identificar no gráfico experimental mostrado na figura 15, as etapas de eliminação de água residual; de decomposição dos nitratos e formação do oxinitrato; de formação do oxicarbonato a partir da reação  $\text{LaONO}_3 + \text{CO}_2$  e

de formação do óxido, sucessivamente, nos mesmos intervalos de temperatura encontrados na literatura [96]. Os picos da derivada da curva termogravimétrica correspondem aos picos observados na curva DTA, aproximadamente na mesma temperatura (194 °C, decomposição do nitrato; 395-430 °C, formação do oxicarbonato; 480-600 °C, formação do óxido). A perda de massa total foi de 58,5%. A perda de massa calculada foi de 49,9%. A diferença pode ser atribuída à presença de água nos cristais.

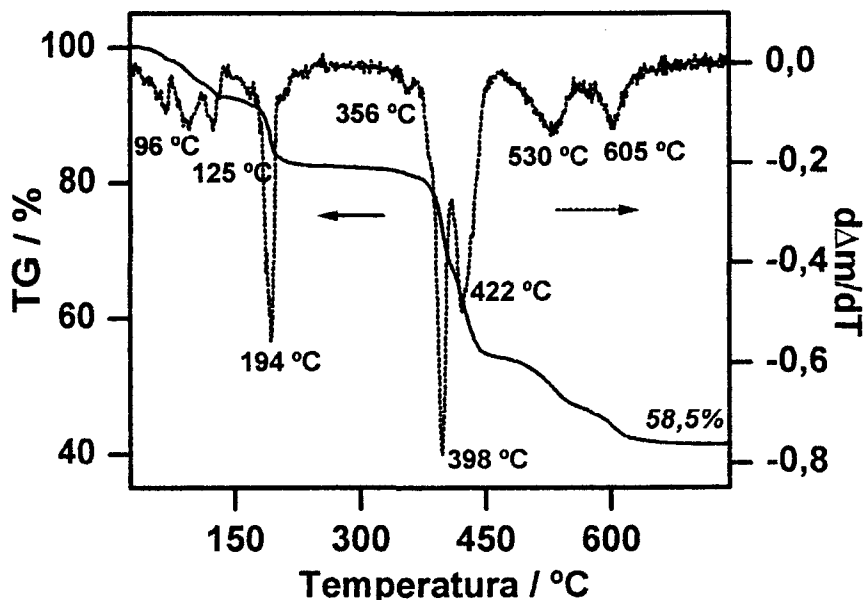


Figura 15. Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada para a amostra de nitrato de lantânio.  $m_{\text{amostra}} = 35,1 \text{ mg}$ , razão de aquecimento ( $\beta$ ) = 5 °C / min.

A figura 16 mostra a curva termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra de nitrato de molibdênio. Verifica-se que a perda de massa ocorre em uma única etapa e que a perda de massa experimental foi de 13,5%. A perda de massa teórica calculada é de 48,9%, admitindo a formação de nitrato de molibdênio. A diferença ocorre devido provavelmente ao início da decomposição do nitrato de molibdênio durante o aquecimento. Não foi encontrada nenhuma referência na literatura relacionada com a decomposição do nitrato de molibdênio. As curvas TG / DTG mostram que, a 300 °C, o nitrato de molibdênio encontra-se totalmente decomposto.

A figura 17 mostra as curvas TG / DTG da amostra de nitrato misto de lantânio e molibdênio. É possível observar que acima de 500 °C a perda de

massa é desprezível e que a perda de massa total foi de 44%, que é um valor próximo ao valor encontrado na literatura <sup>[96]</sup> para o nitrato de lantânio.

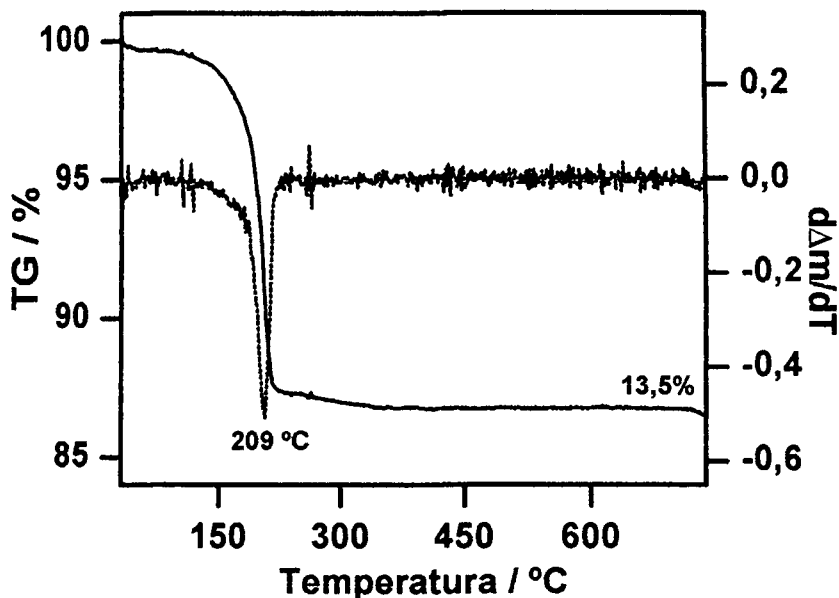


Figura 16. Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada para a amostra de nitrato de molibdênio.  $m_{amostra} = 29,5 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

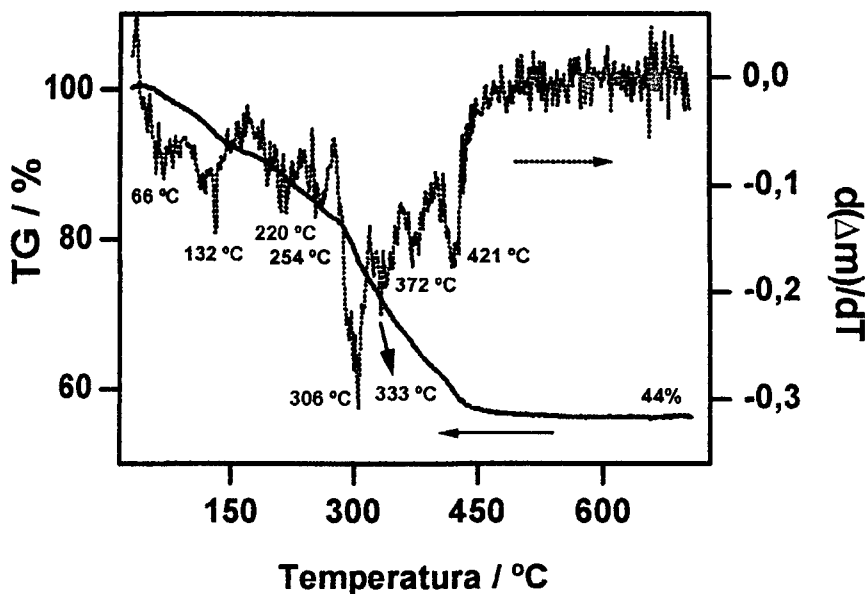


Figura 17. Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada para a amostra de nitrato misto de lantânio e molibdênio cristalizado.  $m_{amostra} = 14,3 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

Observa-se também que a perda de massa ocorre em etapas, verificado também pela curva derivada, com uma perda de massa mais intensa a partir de 300 °C, até aproximadamente 420 °C. A perda de massa calculada foi de 62%. A diferença entre a perda de massa experimental e a teórica mostra que provavelmente ocorreu uma decomposição dos nitratos durante a cristalização e/ou armazenamento em estufa.

Na curva derivada da curva termogravimétrica observam-se picos em 66 °C e 132 °C, referentes à desidratação do material; 220 °C e 254 °C, referentes à eliminação de compostos intermediários formados durante o aquecimento; 306 °C, relacionado com a eliminação de  $\text{NO}_3^-$ ; 333 °C, 372 °C e 421 °C, relacionados com a eliminação dos produtos de decomposição.

A figura 18 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA / TG) obtidas para a amostra de nitrato misto de lantânio e molibdênio. Na curva DTA é possível observar os picos relacionados com a desidratação da amostra (endotérmico, 126 °C); referente à decomposição inicial dos nitratos, com a possível formação de compostos intermediários (exotérmico, 280 °C); relacionado com a eliminação dos produtos de decomposição (exotérmico, 415 °C) e relacionado com a reação no estado sólido entre  $\text{MoO}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  para a formação de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (exotérmico, ~538 °C), pois nesse último valor de temperatura não há perda de massa correspondente.

No caso da mistura de nitratos analisada por análise térmica diferencial e termogravimétrica, o pico exotérmico encontrado a 415 °C pode estar relacionado com a reação do  $\text{LaONO}_3$  com o  $\text{CO}_2$  do ar atmosférico.

Para o nitrato misto cristalizado, todos os processos de decomposição ocorrem de maneira gradual, pois na curva DTA os picos não são claramente definidos. Isso ocorre devido, provavelmente, à formação, durante o processo de formação dos cristais de nitratos, de um sólido que não apresenta uma estrutura organizada, juntamente com a presença de água nessa estrutura. Estes são os dois possíveis fatores que fazem com que a transição entre material amorfo e material cristalino seja de forma gradual.

Da mesma maneira que para as amostras preparadas pela cristalização dos nitratos, foram obtidas amostras de resina polimérica, sintetizadas a partir da técnica dos precursores poliméricos, com nenhum ou somente um dos cátions de interesse, para um melhor entendimento do processo de decomposição térmica.

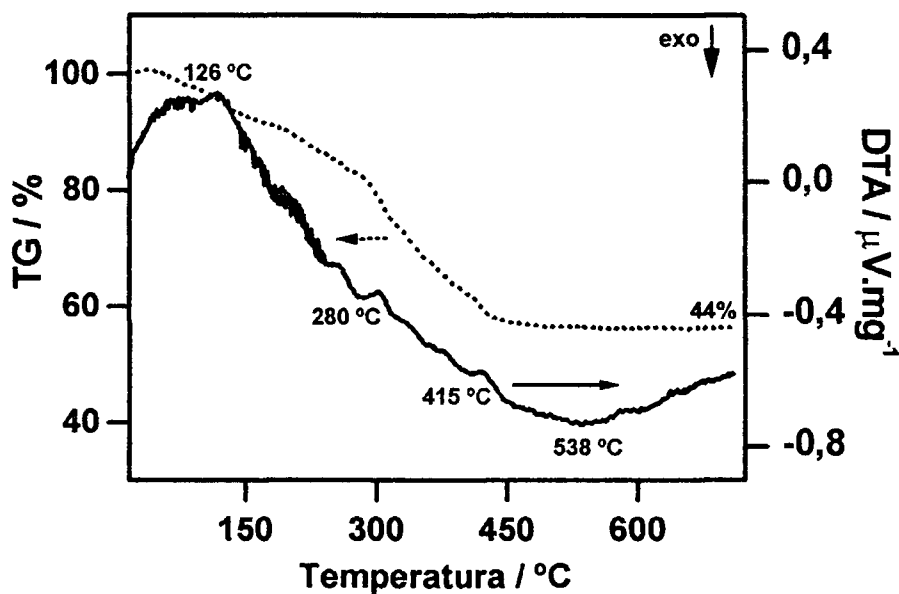


Figura 18. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica para a amostra de nitrato misto de lantânio e molibdênio cristalizado.  $m_{\text{amostra}} = 14,3 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

Os resultados de DTA / TG da resina formada, sem a presença de cátions ou íons nitrato (amostra branco), são apresentados na figura 19. Os picos encontrados na curva DTA podem ser relacionados com a desidratação ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , endotérmico); fusão do polímero, ( $240 \text{ }^\circ\text{C}$ ), decomposição do polímero ( $311 \text{ }^\circ\text{C}$ , exotérmico); combustão da matéria orgânica ( $378 \text{ }^\circ\text{C}$ , exotérmico) e decomposição dos produtos de combustão ( $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , exotérmico). Estas reações estão de acordo com os dados da literatura sobre a decomposição deste tipo de resina e de polímero, no qual a temperatura de queima da maior parte das substâncias orgânicas ocorre aproximadamente até  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [43,97].

Na curva termogravimétrica, observa-se que a perda de massa ocorre aparentemente em uma etapa, com perda de massa total de 99,2%. A matéria orgânica residual pode ser atribuída à presença de impurezas presentes nos materiais de partida, assumindo que o precursor polimérico é totalmente decomposto em altas temperaturas. Na curva DTG, apresentada na figura 20, os picos mais intensos e significativos são observados a  $258 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $295 \text{ }^\circ\text{C}$ , referentes ao processo de decomposição do polímero.

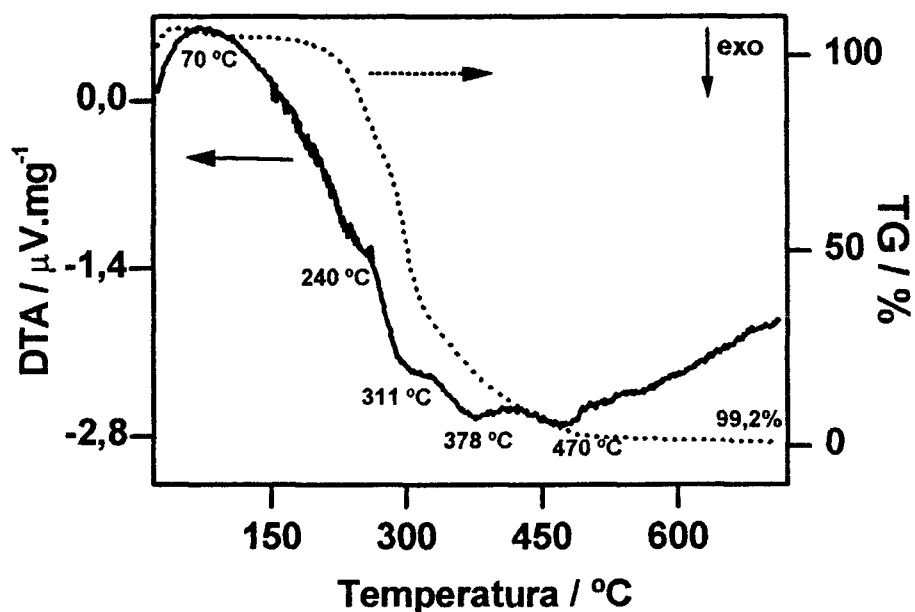


Figura 19. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra "branco".  $m_{\text{amostra}} = 6,2 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$

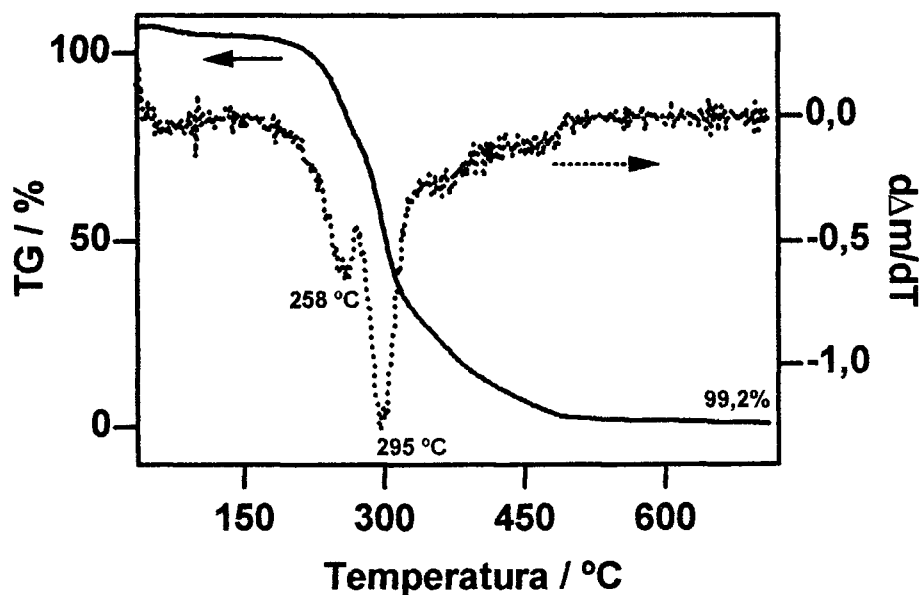


Figura 20. Curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra "branco".  $m_{\text{amostra}} = 6,2 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

A figura 21 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina La e a figura 22 mostra a curva termogravimétrica com a respectiva derivada também da amostra resina La.

A perda de massa experimental foi de 81,4% até 700 °C, e a perda de massa estequiométrica é de 75%. A maior parte da perda de massa ocorre até 500 °C. A diferença em valores de perda de massa está provavelmente relacionada com a utilização de um excesso de ácido cítrico para garantir a total complexação dos cátions e/ou com a presença de água.

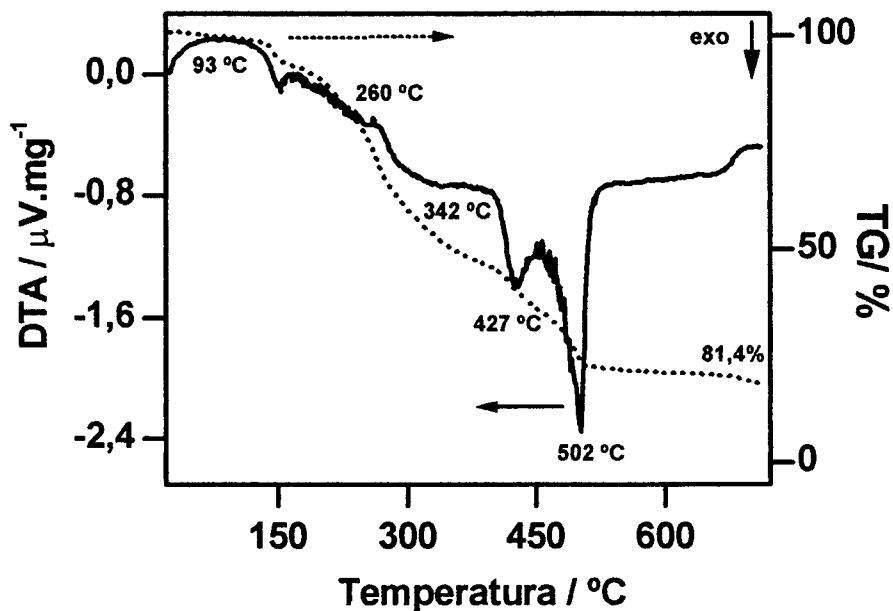


Figura 21. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina La.  $m_{\text{amostra}} = 14,6 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

Analisando a curva de análise termogravimétrica da resina La, observa-se que a perda de massa ocorre em etapas. Acima de 500 °C há uma perda de massa não significativa.

Observa-se na curva derivada da curva termogravimétrica (DTG) da amostra resina La, mostrada na figura 22, a presença de 6 picos, relacionados com as inflexões em 145 °C, referente à desidratação da amostra; 229 °C, atribuído à decomposição do polímero e/ou eliminação de ácido cítrico livre; 263 °C, referente também à decomposição do polímero e ainda eliminação de nitratos; 418 °C, relacionado com a combustão do polímero decomposto;

497 °C, atribuído à combustão de matéria orgânica e 689 °C, referente à decomposição do oxicarbonato de lantânio [96].

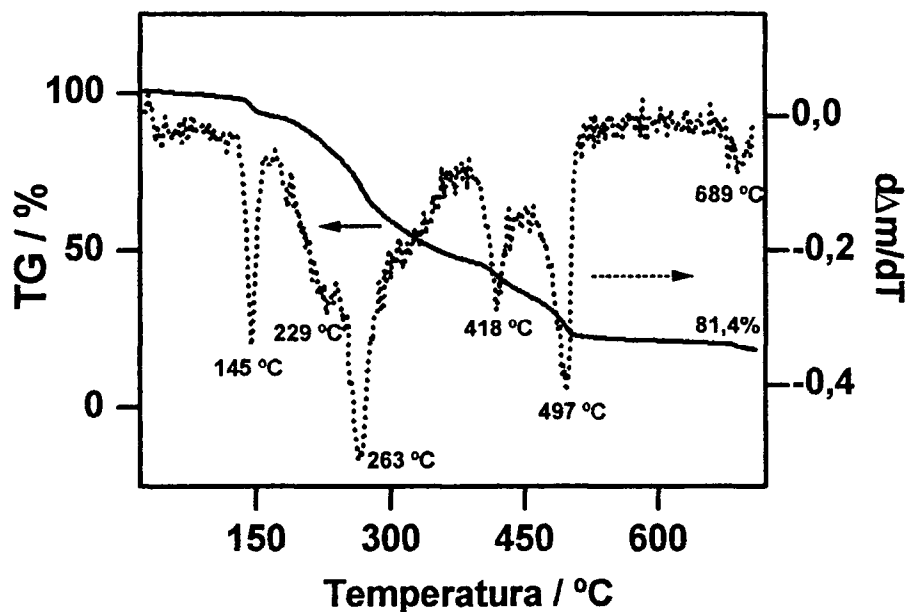


Figura 22. Curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra resina La.  $m_{\text{amostra}} = 14,6 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

Ocorre perda de massa significativa até aproximadamente 500 °C, sendo que o último pico da derivada (689 °C) pode estar relacionado com a eliminação do carbono residual da decomposição de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ , que ocorre em temperaturas próximas a 680 °C [96].

Assim, pode-se concluir que as mesmas reações verificadas para a amostra nitrato La ocorrem para a amostra resina La.

A figura 23 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina Mo.

Observando-se a curva DTA / TG da amostra resina Mo, verifica-se que a perda de massa ocorre aparentemente em duas etapas: uma primeira etapa mais longa e contínua, entre 150 °C e 450 °C e uma segunda etapa curta e de menor perda de massa, entre 450 – 500 °C. Acima dessa temperatura, não há mais perda de massa considerável. A perda de massa experimental foi de 81,5%, a perda de massa estequiométrica calculada foi de 76%. Os picos encontrados na curva DTA da amostra resina Mo estão na mesma faixa de temperatura que a amostra branco.

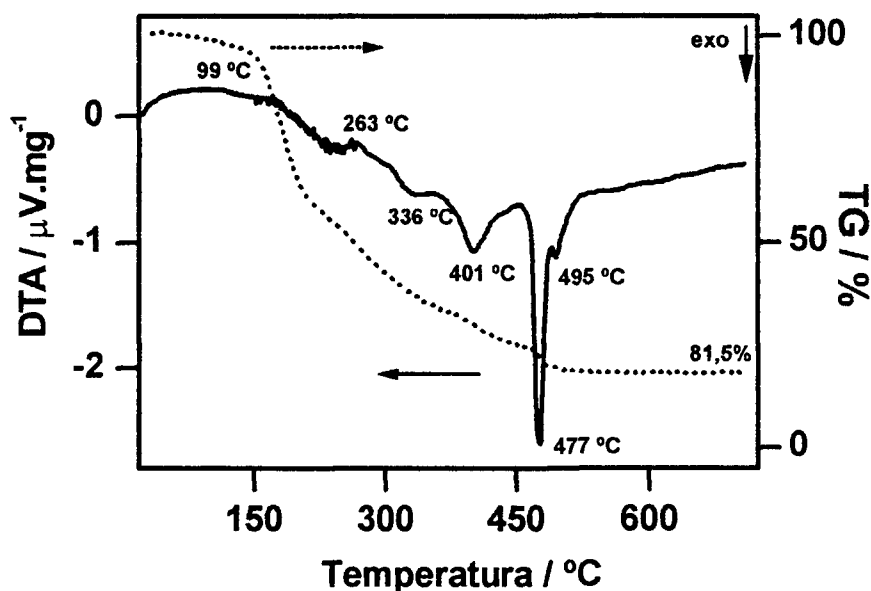


Figura 23. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina Mo.  $m_{\text{amostra}} = 15,9 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

Na primeira etapa de perda de massa, até 450 °C, a curva DTA apresenta picos endotérmicos a 99 °C e 263 °C, devido à desidratação e fusão do poliéster, respectivamente e picos exotérmicos referentes à decomposição do polímero (336 °C), e à combustão da matéria orgânica e decomposição dos produtos de combustão (401 °C), respectivamente. Na segunda etapa de perda de massa, de 450 a 500 °C, dois picos exotérmicos são observados. O primeiro a 477 °C é intenso e pode ser atribuído à cristalização do óxido de molibdênio, enquanto que o segundo a 495 °C pode estar relacionado com a reação de oxidação do óxido de molibdênio e com a eliminação de matéria orgânica residual resultante da combustão.

Analisando a curva derivada da curva termogravimétrica da amostra resina Mo, mostrada na figura 24, são observados 5 picos, relacionados com as inflexões presentes em 170 °C, referente à desidratação da resina; 263 °C, referente à decomposição do polímero precursor e/ou eliminação do ácido cítrico livre; 398 °C, relacionado com a combustão do polímero e 469 °C e 492 °C, relacionados com a eliminação de matéria residual resultante da combustão / decomposição do polímero. Dessa maneira, verifica-se que a perda de massa ocorre em 5 etapas distintas, até aproximadamente 500 °C e que não há

sublimação do  $\text{MoO}_3$ , que segundo dados da literatura [98], pode ocorrer a partir de 500 °C.

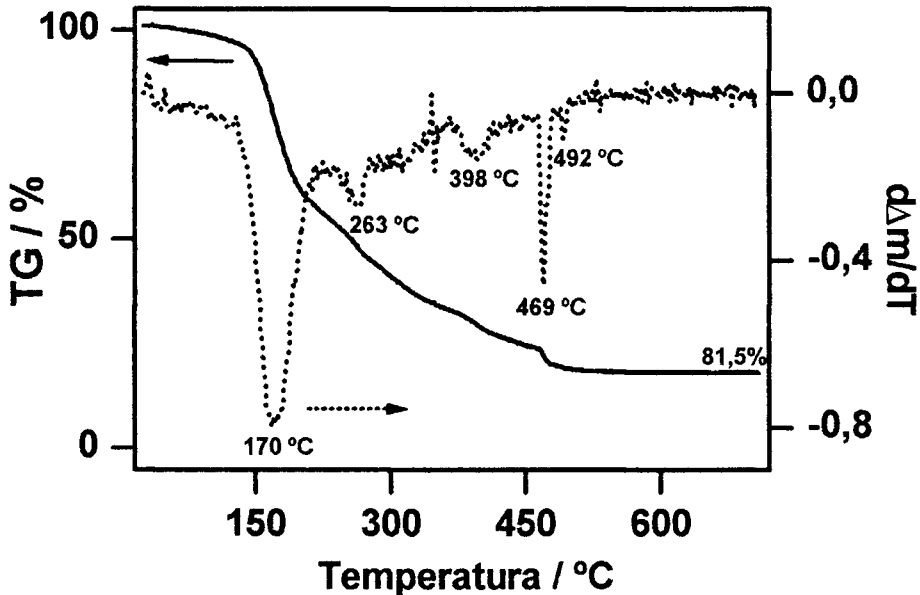


Figura 24. Curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra resina Mo.  $m_{\text{amostra}} = 15,9 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

Assim, contrariamente ao que ocorre com o íon La, a amostra resina Mo se decompõe em temperatura mais alta que a amostra nitrato Mo, assumindo a presença de nitrato de molibdênio. Entretanto, é possível a existência de um outro composto, resultante da reação entre o  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Analisando as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica do material preparado com os cátions  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Mo}^{6+}$ , para a obtenção de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , pode-se observar na curva termogravimétrica, mostrada na figura 25 que a perda de massa pode ser considerada como sendo contínua (perda de massa total de 78,7%). Mas, utilizando DTG, também mostrada na figura 25, para interpretação dos resultados, observam-se 4 picos: 196 °C, relacionado com a desidratação da amostra; 258 °C, referente à decomposição do polímero precursor; 357 °C, atribuído à combustão do gel polimérico formado (eliminação da matéria orgânica) e 557 °C, referente à eliminação de material carbonáceo formado durante a combustão do polímero. A perda de massa calculada estequiometricamente foi de 80%.

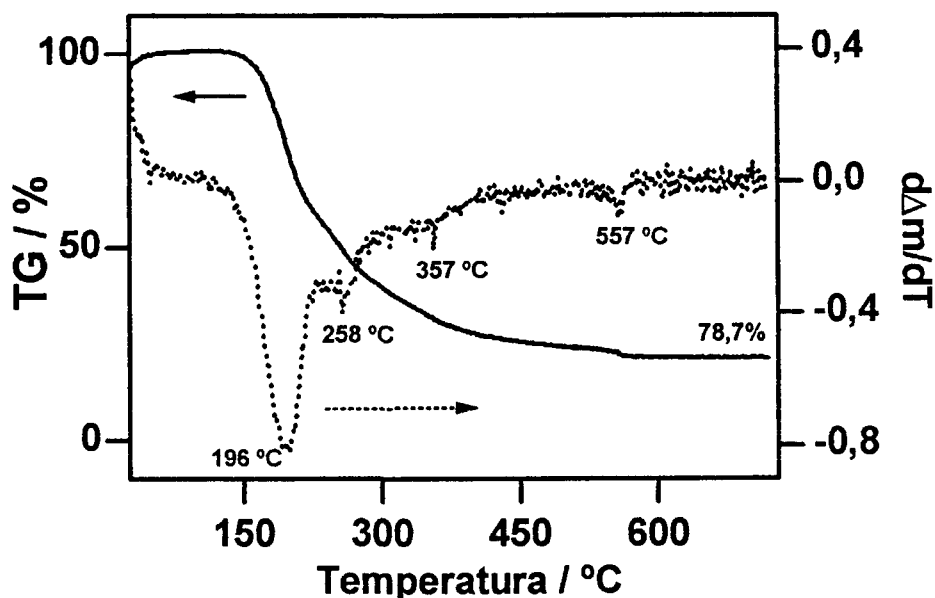


Figura 25. Curva de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .  $m_{\text{amostra}} = 14,5 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .

Na curva DTA, apresentada na figura 26, são observados os picos em  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , referente a desidratação da amostra;  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , relacionado com a fusão do poliéster;  $355 \text{ }^\circ\text{C}$ , referente à decomposição do polímero;  $388 \text{ }^\circ\text{C}$ , atribuído à combustão da matéria orgânica;  $555 \text{ }^\circ\text{C}$ , relacionado com a cristalização / eliminação de matéria orgânica residual. Não são observados picos durante o resfriamento, para as condições experimentais utilizadas.

A partir de todos esses resultados de análise térmica, é importante salientar que a análise dos nitratos e do polímero sem os cátions permitiu identificar as reações que ocorrem durante a decomposição térmica do precursor de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , assim como determinar a temperatura de tratamento térmico para as amostras preparadas pelas três técnicas.

A análise comparativa dos nitratos individuais e do nitrato misto mostrou que é possível considerar o precursor como uma mistura física dos dois nitratos, em virtude das características dos perfis das curvas derivada da curva termogravimétrica.

Na análise comparativa das resinas preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, verificou-se que os eventos térmicos observados são os mesmos. Os deslocamentos de temperatura referentes aos eventos térmicos estão relacionados com a força de ligação entre os cátions metálicos e o

polímero [71]. No precursor do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  os cátions  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Mo}^{6+}$  não estão ligados como compostos individuais e sim como um composto com um perfil de decomposição térmica e temperatura de cristalização característicos [71].

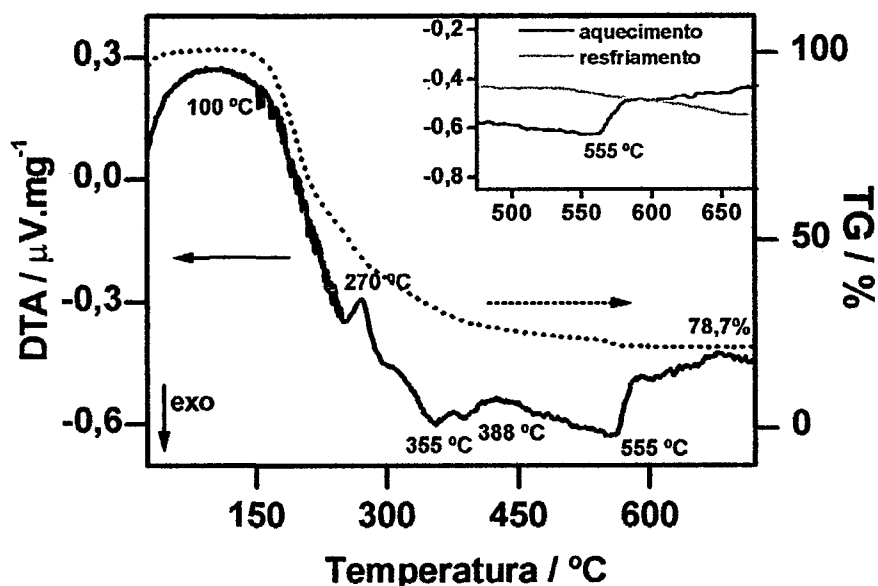


Figura 26. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .  $m_{\text{amostra}} = 14,5 \text{ mg}$ ,  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ . Inset: curvas DTA no aquecimento e resfriamento.

Em todas as análises dos compostos  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , não foram observados, na curva de análise térmica diferencial, picos durante o resfriamento que podem indicar uma mudança de estrutura cristalina, como observado na literatura [5,34,70].

A temperatura de calcinação para a obtenção do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi determinada a partir dos resultados apresentados e fixada em  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  para as amostras preparadas pelas três técnicas, para efeito de comparação.

Após a identificação das temperaturas de decomposição através dos resultados de análise térmica, foram realizadas análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) para a identificação dos grupos químicos e ligações presentes nas amostras em algumas etapas de decomposição térmica do material.

Inicialmente foram analisadas as amostras preparadas por evaporação do solvente e cristalização dos nitratos. Da mesma maneira que na análise dos

resultados de análise térmica, também foram estudadas as amostras contendo somente um dos cátions de interesse. A figura 27 apresenta os espectros das amostras nitrato La, nitrato Mo e nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

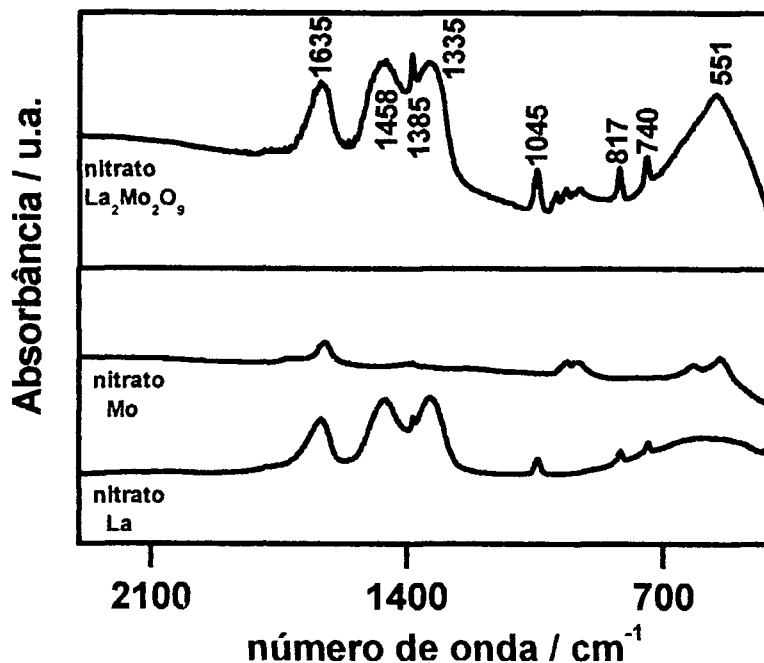


Figura 27. Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho para as amostras de nitrato de molibdênio, nitrato de lantânio e nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Na amostra nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , é possível observar vibrações referentes às amostras nitrato Mo e nitrato La, mostrando que durante a cristalização ocorre a mistura física dos nitratos, o que concorda com o resultado de análise térmica. São observadas bandas relacionadas com a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  fisicamente adsorvida ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ); bandas referentes aos grupos  $\text{NO}_3^-$  de nitratos ou ainda de oxinitratos ( $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ ) e banda relacionada com a presença de oxicarbonato ou ainda íon nitrato com menor simetria ( $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ ) [99-101]. As bandas do nitrato de lantânio são encontradas em aproximadamente  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1780\text{ cm}^{-1}$ . Assim, o espectro mostrado na figura 27 está de acordo com os dados da literatura, tanto para o nitrato de lantânio como para o nitrato de molibdênio. [99-104].

A figura 28 apresenta os espectros do nitrato misto após diferentes condições de tratamento térmico. As bandas observadas na amostra calcinada a  $460\text{ °C} / 1\text{ min}$  são provavelmente bandas referentes à presença de nitrato /

oxinitrato residuais, relacionadas com a provável formação de oxicarbonato como produto intermediário de decomposição e as bandas na região de número de onda menor que  $700\text{ cm}^{-1}$ , que indicam a presença de ligação metal - oxigênio, além da presença de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ).

No caso da amostra calcinada a  $550\text{ °C} / 3\text{ h}$ , observa-se bandas relacionadas com a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  fisicamente adsorvida ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ), que pode estar relacionada com a umidade do KBr utilizado, e bandas referentes à presença das ligações metal-oxigênio ( $616\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ ). Os espectros das amostras calcinadas a  $550\text{ °C} / 6$  ou  $12\text{ h}$  são similares ao espectro da amostra calcinada a  $550\text{ °C} / 3\text{ h}$ , mostrando que mesmo com o aumento do tempo de calcinação, não ocorrem mais mudanças em relação ao tipo de ligação presente no material.

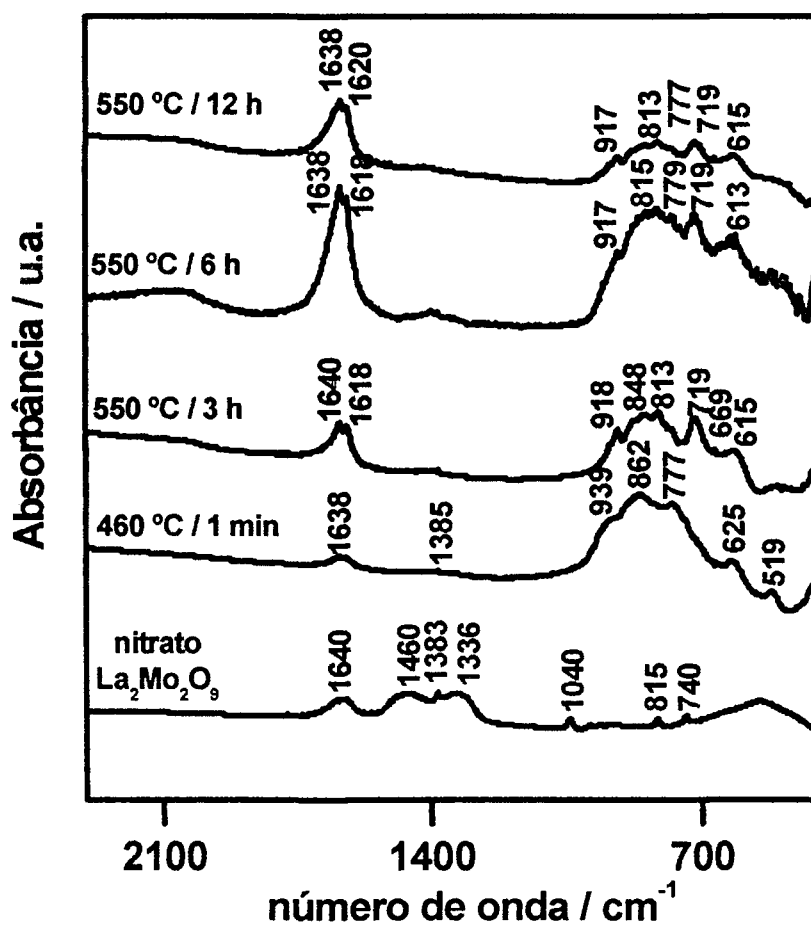


Figura 28. Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho das amostras de nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  seco e após tratamento térmico a  $460\text{ °C} / 1\text{ min}$  ou  $550\text{ °C} / 3, 6$  ou  $12\text{ h}$ .

Para identificar as bandas observadas nos espectros das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, foram estudados inicialmente os materiais precursores e a amostra branco. A figura 29 mostra os espectros obtidos e também o espectro da resina polimérica do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

No espectro do etileno glicol são observadas as principais bandas referentes ao composto <sup>[105]</sup>, assim como no ácido cítrico <sup>[100,101]</sup>. Durante a síntese pela técnica dos precursores poliméricos, o polímero formado pela reação de condensação entre o ácido cítrico e o etileno glicol é um poliéster. O espectro da amostra branco, ou seja, do poliéster, apresenta as bandas, mostradas na tabela 5 e as bandas observadas no espectro da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  são identificadas na tabela 6 <sup>[66,100,101,105]</sup>.

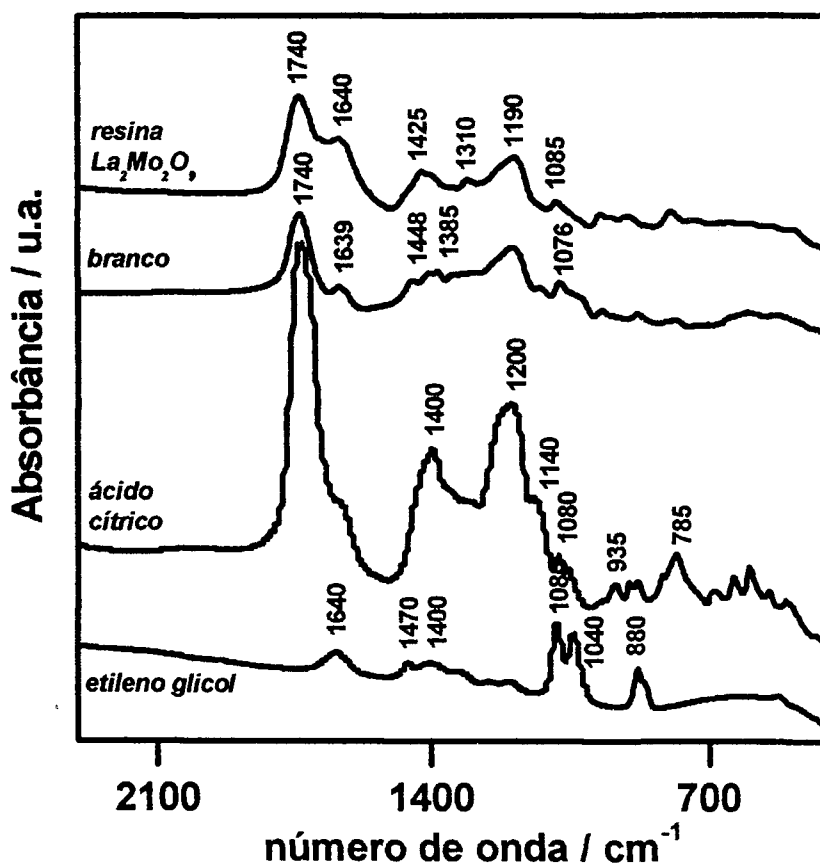


Figura 29. Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho das amostras de etileno glicol, ácido cítrico, "branco" e resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Não são encontradas bandas referentes à presença de íons  $\text{NO}_3^-$  no polímero precursor, caracterizada por uma banda estreita em  $1385\text{ cm}^{-1}$ , nem bandas em  $3500\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas com a presença de ácido cítrico livre. Porém a banda relacionada com a presença de água pode ser mais intensa e estar sobreposta à banda referente à presença de ácido cítrico livre.

Tabela 5. Posição das bandas do espectro de absorção de radiação na região do infravermelho (FTIR) da amostra branco.

Posição da banda	Referente a:
$1740\text{ cm}^{-1}$	Estiramento C=O
$1640\text{ cm}^{-1}$	Vibração $\text{COO}^-$
$1448\text{ cm}^{-1}$	Deformação $\text{CH}_2$
$1385\text{ cm}^{-1}$	Deformação OH ou estiramento C-O
$1190\text{ cm}^{-1}$	Estiramento C-O
$1076\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$	Estiramento C-O simétrico e assimétrico, respectivamente

Tabela 6. Posição das bandas do espectro de FTIR da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Posição da banda	Referente a:
$1740\text{ cm}^{-1}$	Estiramento C=O de éster
$1640\text{ cm}^{-1}$	Radical $\text{COO}^-$ do citrato coordenado
$1425\text{ cm}^{-1}$	Deformação $\text{CH}_2$ ou estiramento íon $\text{COO}^-$
$1310\text{ cm}^{-1}$	Deformação OH / estiramento C-O
$1190\text{ cm}^{-1}$	Estiramento C-O
$1085\text{ cm}^{-1}$	Estiramento C-O simétrico

Após essa análise inicial, foram realizadas também análises das amostras resina La e resina Mo. Os espectros são mostrados na figura 30, juntamente com o espectro da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , para efeito de comparação.

As bandas identificadas nas amostras resina Mo e resina La são mostradas nas tabelas 7 e 8, respectivamente <sup>[100,104,105]</sup>.

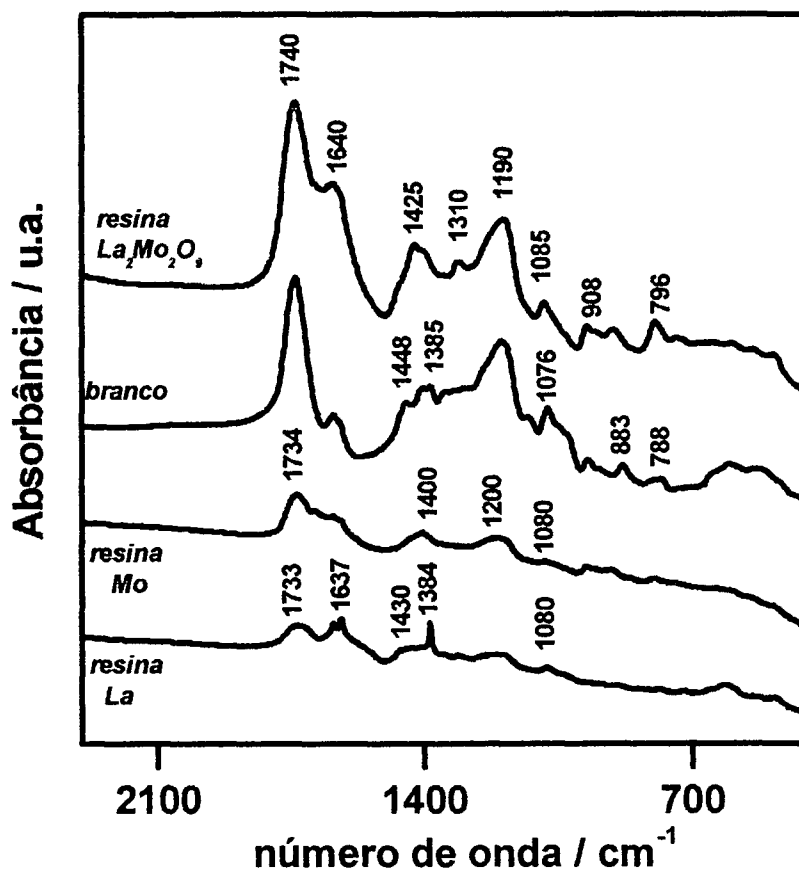


Figura 30. Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho das amostras branco, resina La, resina Mo e resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Tabela 7. Posição das bandas do espectro de FTIR da amostra resina Mo.

Posição da banda	Referente a:
1734 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento C=O do éster
1640 $\text{cm}^{-1}$	Radical $\text{COO}^-$ do citrato coordenado
1400 $\text{cm}^{-1}$	Deformação $\text{CH}_2$ / deformação OH
1200 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento C-O na deformação OH
1080-1040 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento C-O simétrico e assimétrico, respectivamente

Tabela 8. Posição das bandas do espectro de FTIR da amostra resina La

Posição da banda	Referente a:
1733 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C=O do éster
1637 cm <sup>-1</sup>	Radical COO <sup>-</sup> do citrato coordenado
1400 cm <sup>-1</sup>	Deformação CH <sub>2</sub> / deformação OH
1384 cm <sup>-1</sup>	Presença de íons NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1200 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C-O na deformação OH
1080 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C-O simétrico

No espectro de FTIR, é verificada a presença de íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na amostra resina La, mostrando que o La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pode sofrer uma decomposição sob ação do calor e reagir com materiais carbonáceos, formando um composto intermediário, que é eliminado em temperaturas mais altas, como visto anteriormente. A presença de bandas relacionadas aos grupos C=O de éster e C=O de éster quelado mostra que nem todos os grupos funcionais estão ligados aos metais.

Os resultados de FTIR concordam com os resultados de análise térmica, demonstrando que a amostra resina La apresenta o mesmo comportamento que a amostra nitrato La, devido à presença dos íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [71].

Verificando os espectros das amostras resina La, resina Mo e resina La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, pode-se determinar que as três resinas possuem comportamento característico. É possível verificar que, na amostra resina La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, não são encontradas bandas que sejam relacionadas somente com a presença de La ou Mo. O espectro é de um composto distinto, formado pela interação dos íons La, Mo e do poliéster formado durante a síntese.

O aumento da intensidade da banda em 1640 cm<sup>-1</sup>, em relação à banda em 1740 cm<sup>-1</sup> é atribuída à existência de ligações químicas entre os cátions metálicos e a cadeia polimérica [71].

Finalizando a caracterização das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, foram também estudadas as amostras de resina La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> após a calcinação em diferentes temperaturas, obtendo-se o óxido desejado. Os espectros são mostrados na figura 31.

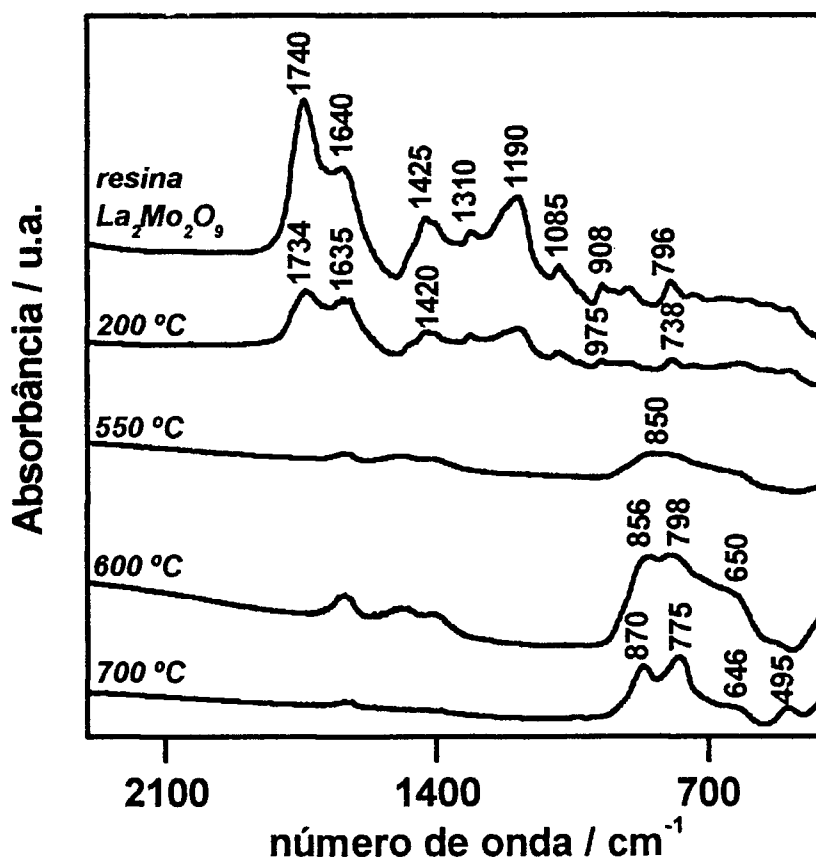


Figura 31. Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e materiais obtidos após a calcinação a 200 °C / 1 h, 550 °C, 600 °C ou 700 °C / 3 h.

Com o tratamento térmico, as bandas referentes à presença de carbono como resíduo diminuem de intensidade, confirmando que os picos na curva de análise térmica diferencial podem ser atribuídos à decomposição do polímero e eliminação da matéria orgânica residual.

Com o tratamento a 200 °C, ainda podem ser observadas as bandas a 1734  $\text{cm}^{-1}$  e 1635  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas com as ligações do éster (C=O) e do éster quelado, respectivamente, com um pequeno deslocamento em relação às bandas da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Ainda também são observadas as bandas em 1420  $\text{cm}^{-1}$ , 1310  $\text{cm}^{-1}$ , 1190  $\text{cm}^{-1}$  e 1080  $\text{cm}^{-1}$ , mostrando que o polímero ainda não foi totalmente decomposto.

Observando-se os espectros das amostras após o tratamento a 550 °C, 600 °C ou 700 °C, a banda a  $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$  desaparece, indicando provavelmente a decomposição do poliéster, mas ainda pode ser observada a banda a

$\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ , com menor intensidade, referente à ligação metal - cadeia polimérica, explicando dessa maneira a possibilidade da existência de resíduo de carbono no material.

No espectro da amostra calcinada a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , são observadas bandas largas a  $850 \text{ cm}^{-1}$  e a  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ , relacionadas provavelmente com a ligação metal - oxigênio do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . No espectro da amostra calcinada a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , é possível fazer a separação em duas bandas a  $856 \text{ cm}^{-1}$  e  $798 \text{ cm}^{-1}$  e também observa-se a banda a  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro da amostra calcinada a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , são observadas as bandas a  $870 \text{ cm}^{-1}$  e  $775 \text{ cm}^{-1}$ , com melhor definição, a banda a  $646 \text{ cm}^{-1}$  e mais uma banda a  $495 \text{ cm}^{-1}$ . Esta última está provavelmente relacionada com alguma outra estrutura cristalográfica do composto.

A amostra mistura  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  também foi analisada por FTIR, assim como os materiais obtidos após o tratamento térmico para obtenção da fase e os óxidos precursores, para efeito de comparação. Os espectros são mostrados na figura 32.

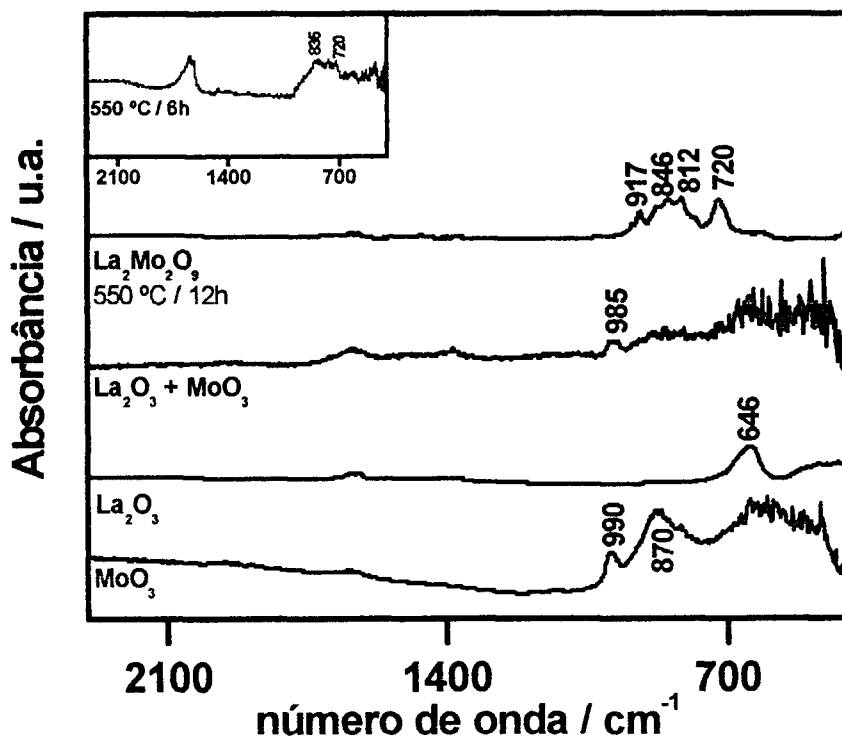


Figura 32. Espectros de absorção de radiação na região do infravermelho da amostra mistura  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , materiais obtidos após a calcinação a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  / 6 ou 12 h e  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoO}_3$ , para efeito de comparação.

Observa-se que o espectro da mistura física dos óxidos pode ser considerado uma soma dos espectros dos óxidos precursores, devido à posição das bandas. O espectro do material após o tratamento térmico a 550 °C corresponde provavelmente, ao espectro do composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , pois as bandas são distintas das bandas observadas no espectro da mistura física dos óxidos.

Analisando o conjunto de resultados obtidos por FTIR, verificou-se que os compostos obtidos, tanto por via química como por reação no estado sólido, após a calcinação, apresentam espectros similares, com a presença das bandas características ( $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ ), provavelmente relacionadas com a formação do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . As bandas em 920, 813 e  $720\text{ cm}^{-1}$  são observadas nas amostras preparadas pelas técnicas de cristalização dos nitratos e mistura de óxidos; as bandas entre 650 e  $615\text{ cm}^{-1}$  são observadas nos espectros das amostras obtidas por mistura de óxidos e técnica dos precursores poliméricos; enquanto que a banda em  $850\text{ cm}^{-1}$  é observada nos espectros das amostras preparadas pelas três técnicas. As bandas observadas em 870, 775 e  $495\text{ cm}^{-1}$ , no espectro da amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos e calcinada a 700 °C, podem indicar a presença de uma outra fase cristalina, com distorções nas ligações.

Segundo informações da literatura <sup>[106]</sup>, em  $850\text{ cm}^{-1}$  são observadas bandas relacionadas com as ligações Mo-O-Mo. O alargamento desta banda está relacionado provavelmente com a formação da ligação La-O-Mo.

Uma observação importante é que o espectro da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  não pode ser considerado como uma soma dos espectros das amostras resina La e resina Mo, como no caso da síntese por cristalização dos nitratos, que o espectro da amostra nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  é uma soma dos espectros das amostras nitrato La e nitrato Mo, ou pela mistura de óxidos. Isso indica que os cátions La e Mo apresentam uma forte interação durante a polimerização <sup>[71]</sup>.

Após a análise por FTIR, as amostras preparadas pelas três técnicas, calcinadas, foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL 30) para observação da morfologia das partículas.

As imagens das amostras preparadas por evaporação do solvente e cristalização dos nitratos, em diferentes etapas do processamento, obtidas utilizando elétrons secundários, são mostradas na figura 33.

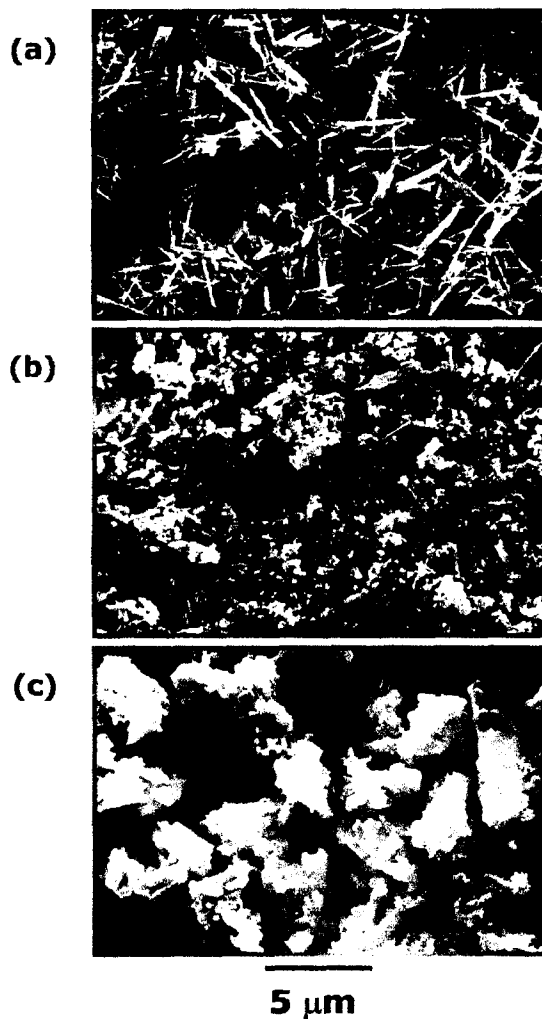


Figura 33. Micrografias, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, das amostras **(a)** nitratos  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  seco, **(b)** após 460 °C / 1 min e **(c)** após 550 °C / 3 h.

Na micrografia da amostra de nitratos seca, observam-se cristais / partículas de nitratos ou oxinitratos na forma de agulhas, com tamanho uniforme. Na micrografia da amostra calcinada a 460 °C ainda observam-se partículas com formato análogo ao do nitrato / oxinitrato misto, na forma de agulhas. Este resultado corrobora aqueles de espectroscopia no infravermelho, demonstrando a presença de nitrato / oxinitrato residual na amostra. Na micrografia da amostra calcinada a 550 °C / 3 h pode-se observar a presença de partículas / aglomerados da ordem de 1  $\mu\text{m}$ .

A figura 34 mostra as micrografias dos pós calcinados preparados pela técnica dos precursores poliméricos em diferentes temperaturas, obtidas utilizando elétrons secundários. Estas micrografias mostram que os pós calcinados são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas, que, aparentemente, com o aumento da temperatura de calcinação, são formados por partículas menores.

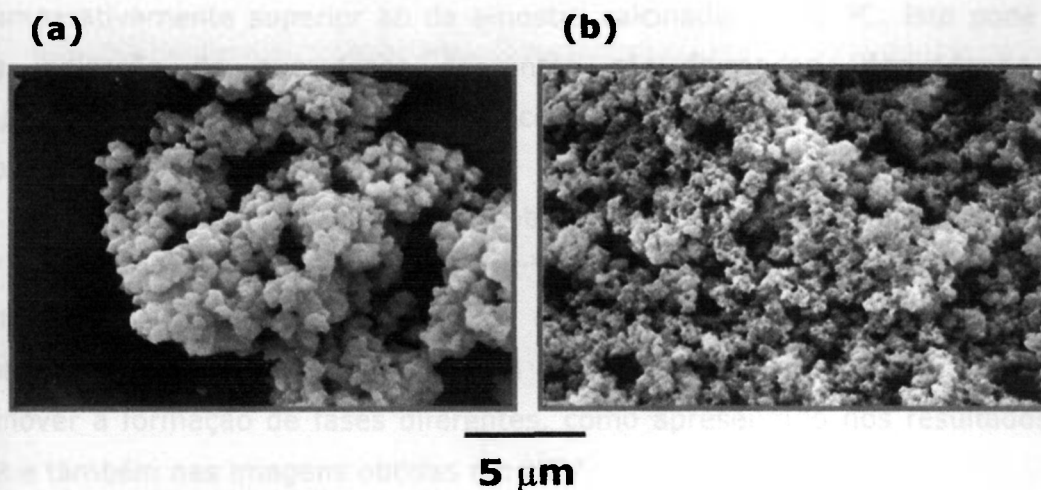


Figura 34. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos e calcinadas a 550 °C (a) e 700 °C (b), por 3 h.

Um exemplo da morfologia das partículas da amostra preparada pela técnica convencional de mistura de óxidos é mostrado na figura 35. Observa-se a presença de partículas / aglomerados relativamente maiores que as amostras preparadas por técnicas químicas, como esperado.

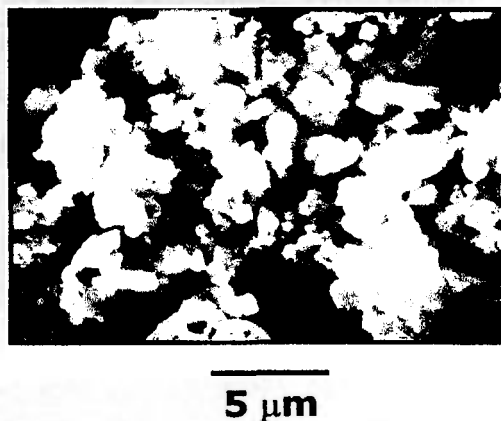


Figura 35. Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra preparadas pela técnica convencional de mistura de óxidos, calcinada a 550 °C / 12 h.

A aglomeração observada nas amostras preparadas por via química não ocorre apenas como uma das características da técnica de síntese, mas também devido ao tamanho das partículas <sup>[107]</sup>. Comparando as imagens das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, na temperatura de calcinação de 550 °C, o tamanho das partículas e dos aglomerados de partículas é comparativamente superior ao da amostra calcinada a 700 °C. Isto pode ser uma indicação de que fases diferentes são formadas, dependendo da temperatura de calcinação, o que concorda com os resultados de FTIR das amostras calcinadas.

Esse mesmo comportamento foi observado, utilizando técnicas de síntese via sol-gel, para outros materiais <sup>[41,108]</sup>. O aumento da temperatura de calcinação pode promover a quebra da estrutura de alvéolos e diminuição do tamanho de partículas, ou ainda, o que é mais provável no caso do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , promover a formação de fases diferentes, como apresentado nos resultados de FTIR e também nas imagens obtidas em MEV.

Resultados de microscopia eletrônica de varredura são encontrados na literatura <sup>[89]</sup> e mostram partículas com tamanho médio de 2  $\mu\text{m}$ , obtidas por moagem. As partículas, de maneira geral poligonais, apresentam ainda tamanho uniforme.

As amostras preparadas por diferentes técnicas também foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão, para a determinação do tamanho médio das partículas. As imagens obtidas são apresentadas na figura 36.

Observa-se nessas imagens que os pós de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  obtidos pelas três técnicas são constituídos de partículas, com tamanho nanométrico e que apresentam forma poligonal. Verifica-se também que as amostras preparadas pela técnica de cristalização dos nitratos e por mistura de óxidos apresentam algumas partículas alongadas.

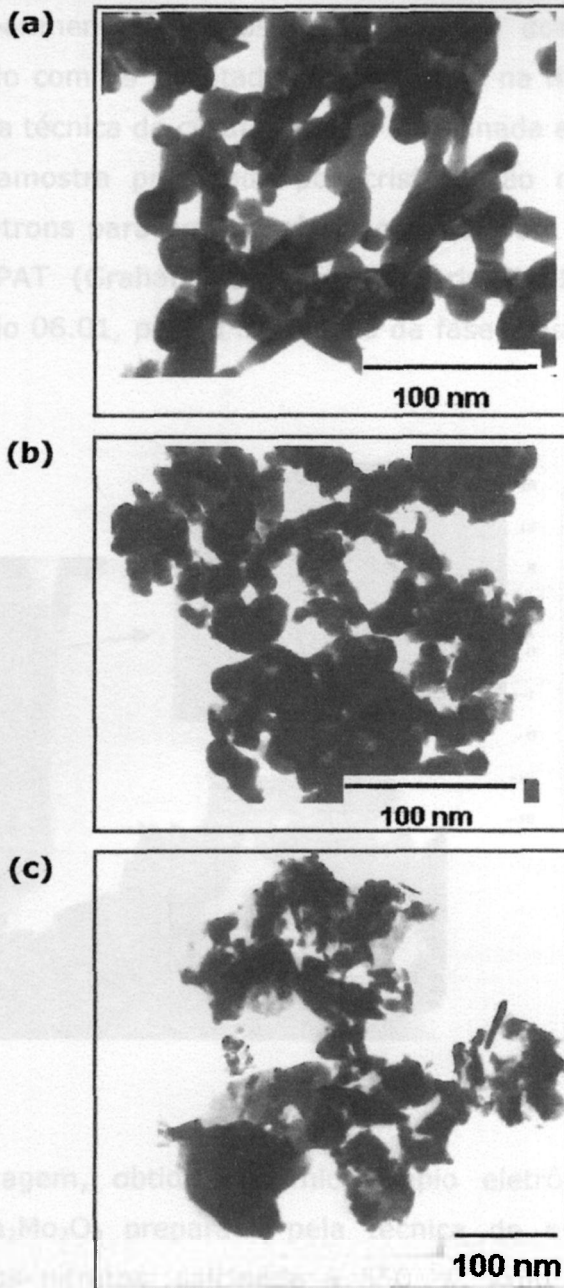


Figura 36. Imagens, obtidas em microscópio eletrônico de transmissão, das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparadas pela técnica de (a) evaporação do solvente e cristalização dos nitratos, (b) precursores poliméricos e (c) mistura de óxidos, calcinadas a 550 °C.

Imagens obtidas em microscopia eletrônica de transmissão podem ser encontradas na literatura, para o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparado por sol-gel <sup>[66, 69]</sup>. Os autores observaram que as partículas apresentam um tamanho uniforme, menor que de 200 nm <sup>[66]</sup>, ou ainda, da ordem de 20-50 nm <sup>[69]</sup>. Dessa maneira, os

resultados experimentais obtidos para a técnica dos precursores poliméricos, estão de acordo com os resultados encontrados na literatura para as amostras preparadas pela técnica do citrato amorfo e calcinada a 500 °C [66,69].

Para a amostra preparada por cristalização dos nitratos, foi obtida a difração de elétrons para uma partícula com formato alongado e foi utilizado o programa DIFPAT (Graham Carpenter e Laris Benkins – CANMET, Ottawa, Canadá), versão 06.01, para a indexação da fase e os resultados são mostrados na figura 37.

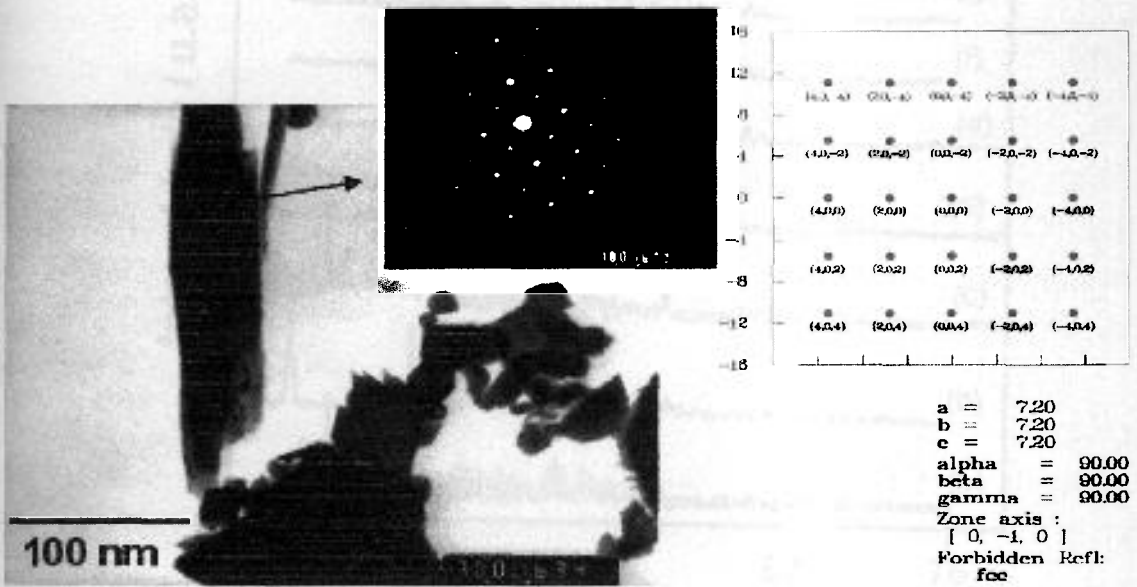


Figura 37. Imagem, obtida em microscópio eletrônico de transmissão, da amostra de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparada pela técnica de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos, calcinada a 550 °C, com o padrão de difração de elétrons e a indexação da fase cúbica, com simetria  $P2_13$ .

O padrão de difração de elétrons foi indexado como de uma célula unitária cúbica, com parâmetro de rede  $a = 7,20 \text{ \AA}$ , de acordo com a determinação estrutural obtida por F. Goutenoire [23]. Esses dados mostram a obtenção da fase cúbica,  $\beta$ , de alta temperatura, em temperatura ambiente.

Outros trabalhos apresentam o padrão de difração de elétrons do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , sendo que os dados referem-se às amostras preparadas pela técnica de mistura de óxidos [23,80].

Após a observação da forma e tamanho das partículas, as amostras foram analisadas por difração de raios X para a identificação das fases. Os difratogramas do estudo da amostra preparada pela técnica de evaporação do solvente e cristalização dos nitratos são apresentados na figura 38.

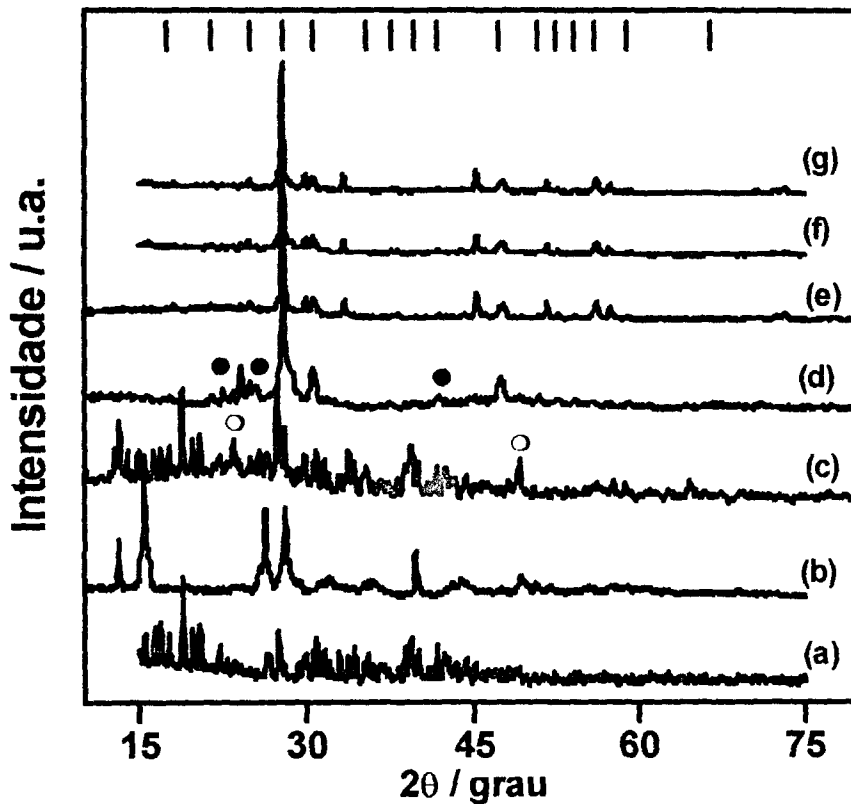


Figura 38. Difratogramas de raios X das amostras **(a)** nitrato La, **(b)** nitrato Mo, **(c)** nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  após tratamento térmico a **(d)**  $460\text{ }^\circ\text{C}$  / 1 min e **(e)**  $550\text{ }^\circ\text{C}$  / 3, **(f)** 6 e **(g)** 12 h. Os picos identificados com **|** são referentes aos picos de maior intensidade da fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0550), e os picos identificados com **●** e **○** são referentes à oxicarbonato e oxinitrato de lantânio, respectivamente, de acordo com as fichas ICDD 37-0804 e ICDD 32-0409.

No difratograma da amostra nitrato  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , é possível observar picos que podem ser atribuídos à presença de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  ou  $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ , de acordo com os difratogramas experimentais obtidos para as amostras nitrato La e nitrato Mo.

Os picos de maior intensidade do  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  estão presentes nas seguintes posições de  $2\theta$ : 27,883 (100%), 30,579 (45%), 47,408 (40%) e 24,920 (20%), referentes aos planos 210, 211, 321 e 200, respectivamente.

No difratograma da amostra calcinada a 460 °C / 1 min observa-se picos referentes à presença de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (ICDD 37-0804) e  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  (ICDD 32-0409). Também é possível identificar alguns picos, de menor intensidade em relação à amostra seca, relacionados com a presença de oxinitrato que não foi totalmente decomposto. A temperatura de 460 °C foi escolhida como uma das temperaturas de tratamento térmico, de acordo com o resultado da análise térmica da mistura de nitratos, pois a partir dessa temperatura não há mais perda de massa significativa.

Nos difratogramas das amostras calcinadas a 550 °C podem ser observados os picos referente à fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0509), de maior intensidade, indicados por I na parte superior da figura. Alguns picos não são identificados como picos da fase de interesse. Esses picos podem ser de outras fases formadas durante o processamento ou ainda da fase  $\alpha$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , de simetria provavelmente monoclinica [23].

Na figura 39 são mostrados os difratogramas das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, tratadas termicamente em duas temperaturas. Observa-se que o material tratado a 200 °C é amorfo e que na temperatura de 550 °C verifica-se picos da fase de interesse.

A figura 40 apresenta os difratogramas das amostras preparadas pela técnica de mistura de óxidos. A formação de compostos da família lamox foi estudada por Z.S. Khadasheva [72] que descreve a seqüência de formação dos compostos através de reação no estado sólido. Os produtos que podem ser formados, com o aumento da temperatura, a partir de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e 2  $\text{MoO}_3$  são  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Neste caso também verifica-se que não há alterações significativas nos difratogramas das duas amostras. Alguns picos também não são identificados como picos da fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , mas alguns deles podem ser identificados como picos da fase  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ , o que está de acordo com a literatura [72]. Isso mostra que os tratamentos e homogeneizações realizados não foram eficientes para a obtenção de fase única  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

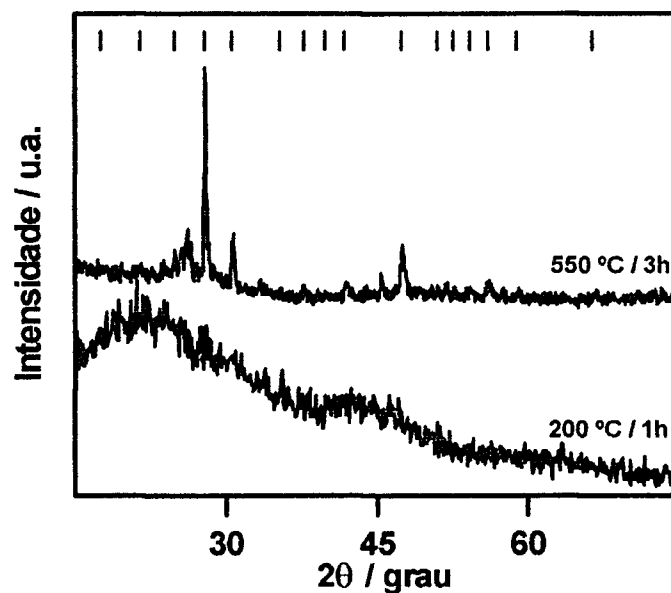


Figura 39. Difratoogramas de raios X da amostra Pechini  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , calcinada em diferentes temperaturas. Os picos identificados com  $\text{I}$  são referentes à fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0550).

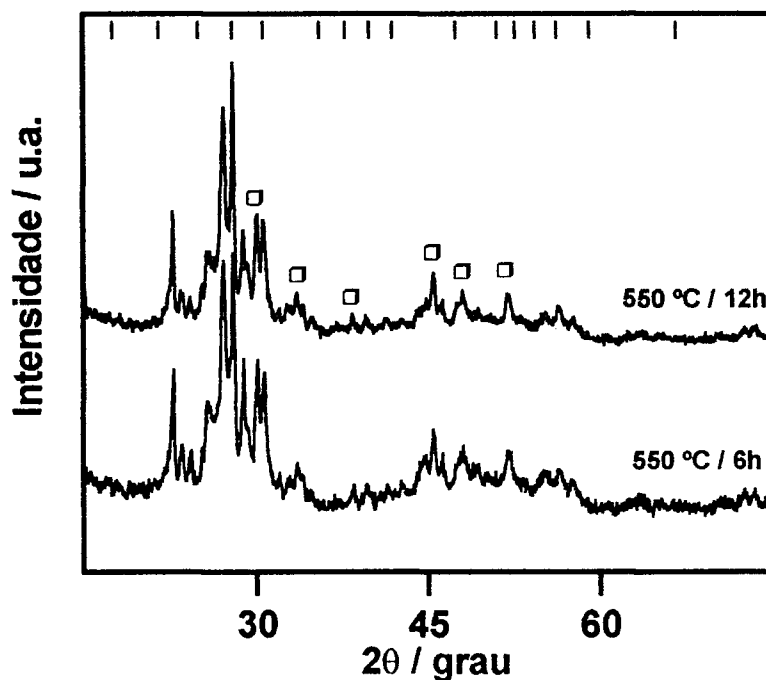


Figura 40. Difratoogramas de raios X da amostra mistura  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , calcinada a 550 °C por 6 h (a) e por 12 h (b). Os picos identificados com  $\text{I}$  são referentes à fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0550), e  $\square$  são referentes à fase  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  (ICDD 45-0407).

Um fato que deve ser observado nas três amostras analisadas, como mostra a figura 41, para efeito de comparação, é que os picos de difração da fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , de estrutura cúbica, estão em menor número do que é encontrado na indexação ICDD. Para a observação dos picos de menor intensidade relativa, é necessário maior tempo de exposição.

Deve-se considerar também que a fase  $\alpha$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , ainda não indexada, possa ser a responsável pelos picos extras observados e que a fase  $\beta$  é considerada de alta temperatura, acima de  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , mas os difratogramas realizados ao ar e temperatura ambiente já apresentaram picos relacionados a esta fase.

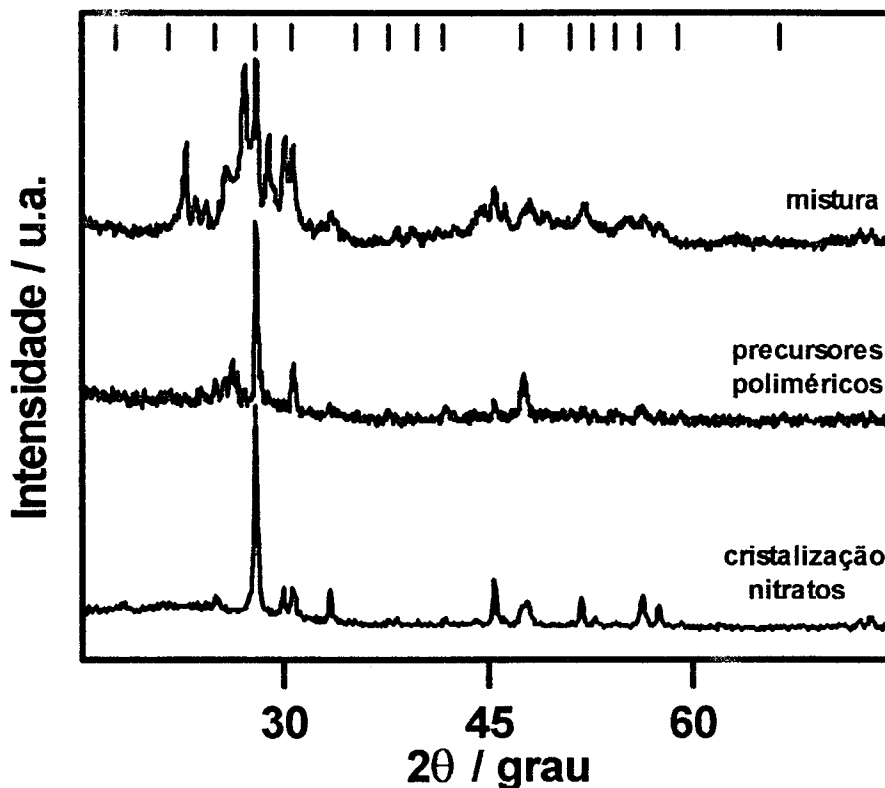


Figura 41. Difratogramas de raios X das amostras calcinadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  / 3 h para efeito de comparação. Os picos identificados com **I** são referentes à fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0509).

Os resultados da literatura mostram difratogramas de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  calcinado, confirmando a obtenção da fase  $\beta$  nas análises em temperatura ambiente [13,24,25,67,75,80,83]. Entretanto, a maior parte dos trabalhos não apresenta a identificação dos picos. Os autores comentam ainda sobre a existência da fase  $\alpha$ , monoclinica, que apresenta uma diferença muito pequena em relação à fase  $\beta$ ,

o que torna difícil a separação das duas fases <sup>[25,67,80]</sup>. A identificação das duas fases é realizada pela observação de desdobramento de picos de difração na região de  $2\theta$  entre  $46$  e  $48^\circ$ , utilizando difração de raios X de alta resolução <sup>[5]</sup>. Entretanto, não foi possível observar esse desdobramento nas análises realizadas neste trabalho.

Comparando os resultados da literatura com os resultados experimentais, observa-se a presença dos picos referentes à fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , de maior intensidade, em ambos os casos.

Após a análise de fases dos pós calcinados a  $550^\circ\text{C}$ , foi calculado o tamanho médio de cristalito, utilizando a equação de Scherrer, para o pico referente ao plano [210], relacionado ao pico de maior intensidade da fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , na posição  $2\theta = 27,9^\circ$ . Os valores obtidos são mostrados na tabela 9.

Tabela 9. Valores estimados do tamanho de cristalito para as amostras preparadas pelas três técnicas e calcinadas a  $550^\circ\text{C} / 3\text{ h}$ .

<b>Técnica de síntese</b>	<b>Tamanho de cristalito / nm</b>
Cristalização dos nitratos	22
Precursores poliméricos	37
Mistura de óxidos	29

Este resultado mostra que a técnica dos precursores poliméricos produziu um material com tamanho médio de cristalito superior àquele da amostra preparada por cristalização e por mistura de óxidos. Este fato pode estar relacionado com um aumento na temperatura de tratamento térmico desta amostra devido à combustão de material carbonáceo, durante a etapa de decomposição térmica. Para o mesmo material, mas preparado pela técnica de liofilização, o valor de tamanho médio de cristalito para amostra calcinada a  $400^\circ\text{C}$ , encontrado na literatura <sup>[75]</sup>, foi de  $15\text{ nm}$ , aumentando para  $50\text{ nm}$  para amostra calcinada a  $950^\circ\text{C}$ .

Para o estudo de densificação do material, foram preparadas, a partir dos pós obtidos pela técnica dos precursores poliméricos, cristalização dos nitratos e mistura de óxidos, amostras na forma de pastilhas cilíndricas que foram sinterizadas em diferentes condições. As densidades foram calculadas a verde, pelo método geométrico ( $d_v$ ) e depois de sinterizadas, pelos métodos geométrico ( $d_g$ ) e hidrostático ( $d_h$ ), utilizando o princípio de Arquimedes. A tabela 10

apresenta os resultados, que também são apresentados na forma de porcentagem da densidade hidrostática em relação à densidade teórica do material (%), supondo a existência somente da fase  $\beta$ -La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. A forma  $\beta$  foi indexada na literatura como um sistema de estrutura cúbica com  $a = 7,155 \pm 0,005 \text{ \AA}$  e densidade igual a  $5,30 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Tabela 10. Valores de densidade, obtidos experimentalmente, para as amostras preparadas por diferentes técnicas de síntese e valores em % da densidade teórica, em relação à densidade hidrostática. Os valores são comparados em função do tratamento térmico.

Técnica	Sinterização (°C / h)	$d_v$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$d_g$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$d_n/d_t$ (%)
Cristalização nitratos	950 / 24	$2,56 \pm 0,1$	$3,88 \pm 0,7$	88,0
Mistura de óxidos	950 / 24	$2,20 \pm 0,1$	$5,05 \pm 0,4$	91,3
Precusores poliméricos	950 / 24	$2,10 \pm 0,1$	$4,97 \pm 0,2$	97,2
Precusores poliméricos	950 / 96	$2,10 \pm 0,1$	$4,76 \pm 0,1$	94,1
Precusores poliméricos	950 / 3	$2,07 \pm 0,1$	$4,82 \pm 0,2$	85,6
Precusores poliméricos	1000 / 3	$2,14 \pm 0,1$	$5,01 \pm 0,1$	95,4

Os resultados apresentados na tabela 10 mostram que a técnica dos precursores poliméricos é a técnica que permite obter amostras com densidade mais elevada, para as mesmas condições de sinterização (950 °C / 24 h), e evidenciam a necessidade de pós contendo partículas finas para a obtenção de cerâmicas densas. Comparando os valores entre as amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos e sinterizadas por diferentes tempos e em diferentes temperaturas, verifica-se que a amostra sinterizada a 950 °C / 3 h é a que apresenta menor valor em relação à densidade teórica e que as amostras sinterizadas a 950 °C por tempos mais longos, ou a 1000 °C apresentam praticamente o mesmo valor de densidade.

Alguns trabalhos na literatura apresentam valores de densidade para o La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [15,33,69,75,76,80], apresentados na tabela 11.

Comparando os valores experimentais e os valores encontrados na literatura (tabelas 10 e 11), é possível observar que as amostras preparadas por mistura de óxidos apresentam valores de densidade mais baixos, enquanto que as amostras preparadas por técnicas químicas apresentam valores relativamente

mais elevados, como esperado. Observa-se também que o uso das técnicas químicas não foi suficiente para a obtenção de densidades próximas à teórica. Considerando que temperaturas superiores a 1000 °C devem ser evitadas (vide diagrama de fases), a densificação do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  requer estudos cuidadosos para otimização dos parâmetros (tempo e temperatura) envolvidos na sinterização, a fim de obter materiais com alta densidade.

Tabela 11. Valores de densidade encontrados na literatura.

<b>Técnica de síntese</b>	<b>Sinterização (°C / h)</b>	<b>dh / dt (%)</b>	<b>referência</b>
Mistura de óxidos	850-950 / x	70-80	15
Sol-gel	900 / 12	78	69
Mistura de óxidos	950 / 5	80	75
Mistura de óxidos	900 / 10	85	80
Liofilização	900 / 3	90	76
Liofilização	950 / 5	> 95	75
Moagem	930 / 6	97	33

A análise das fases das amostras sinterizadas também foi realizada por difração de raios X. A figura 42 mostra os difratogramas das amostras sinterizadas a 950 °C / 24 h. Os difratogramas para as amostras sinterizadas por 24 h são similares, isto é, não são observados picos de difração relativos a outras fases.

A figura 43 apresenta os difratogramas das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições. Neste caso, os difratogramas são similares e existem diferenças somente em relação à intensidade dos picos.

Os difratogramas de amostras sinterizadas encontrados na literatura são similares aos obtidos experimentalmente e todos estão relacionados com a fase  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  indexada. <sup>[12,69,75]</sup>

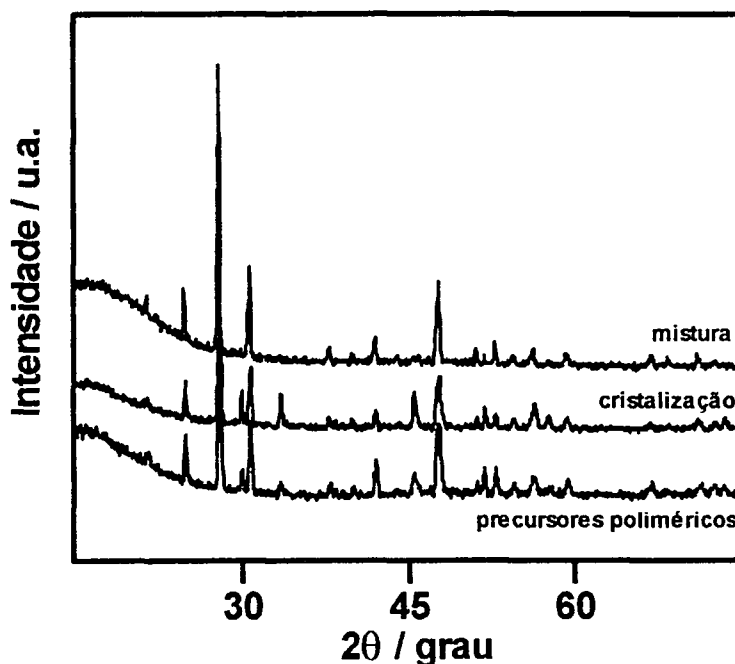


Figura 42. Difratoograma de raios X das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparadas pela técnicas dos precursores poliméricos, cristalização dos nitratos e mistura de óxidos e sinterizadas a  $950^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ . Os picos identificados com  $\text{I}$  referem-se aos da fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0509).

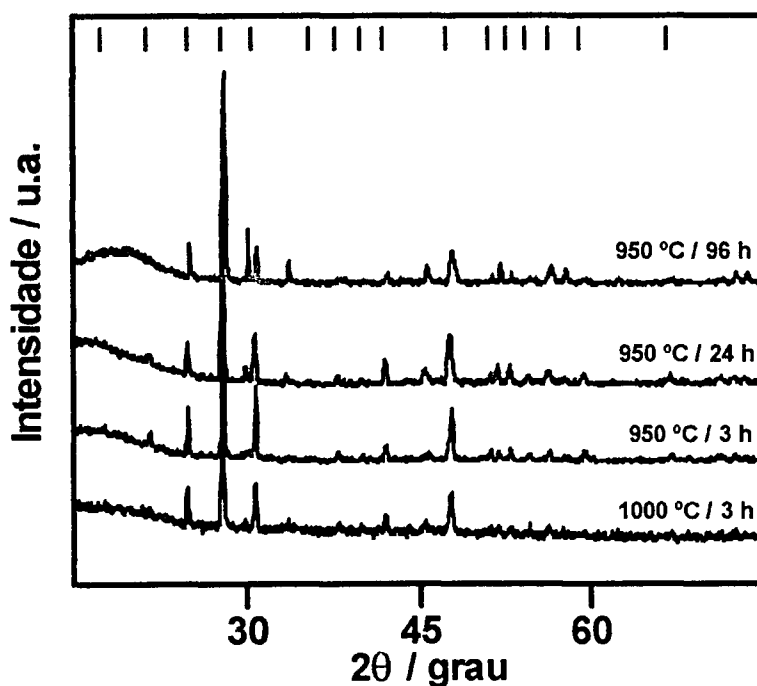


Figura 43. Difratoograma de raios X das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparadas pela técnicas dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições. Os picos identificados com  $\text{I}$  referem-se aos da fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICDD 28-0509).

É importante lembrar que, quando uma substância cristalina apresenta duas fases que diferem entre si por pequenas mudanças nas posições atômicas, a identificação destas só pode ser feita, sem ambigüidade, por meio de técnicas de alta resolução. Este é o caso das fases  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Assim, os difratogramas apresentados neste trabalho indicam que o composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi obtido, independentemente da técnica de síntese utilizada. Não foi possível, entretanto, obter resolução suficiente para a identificação precisa das fases.

A superfície de fratura das amostras sinterizadas foi observada em microscópio eletrônico de varredura, para verificação do mecanismo de fratura e localização da porosidade. As micrografias das amostras obtidas por cristalização dos nitratos, precursores poliméricos e mistura de óxidos, sinterizadas a 950 °C, são apresentadas na figura 44 (**a**, **b** e **c**, respectivamente).

O tipo predominante de fratura é transgranular e a porosidade é preferencialmente fechada. As amostras apresentam ainda superfície de fratura similares, com menor quantidade de poros na amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos.

A figura 45 apresenta as micrografias das superfícies de fratura das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, em diferentes condições de sinterização. As amostras apresentam morfologias diferentes, dependendo do tempo e temperatura de sinterização.

Após 3 h de sinterização a 950 °C observa-se extensiva porosidade e grãos com tamanhos relativamente pequenos, fato que não é observado na amostra sinterizada a 1000 °C / 3 h. Observa-se também regiões com maior e menor densificação na amostra sinterizada a 950 °C. As amostras sinterizadas a 950 ° / 24 h ou 96 h e 1000 °C / 3 h apresentam, comparativamente, pouca porosidade, com grãos maiores que a amostra sinterizada a 950 °C / 3 h.

Com o aumento da temperatura de sinterização, mantendo constante o tempo (3 h), é possível observar uma alteração significativa na microestrutura das amostras sinterizadas.

Da mesma maneira, mantendo a temperatura constante (950 °C) e alterando o tempo de sinterização, observa-se uma alteração também significativa na microestrutura da cerâmica sinterizada quando o tempo de sinterização é modificado de 3 h para 24 h. Com o aumento do tempo de 24 h para 96 h, as alterações são pouco significativas, mas têm influência nos valores de densidade, como mostrado na tabela 10.

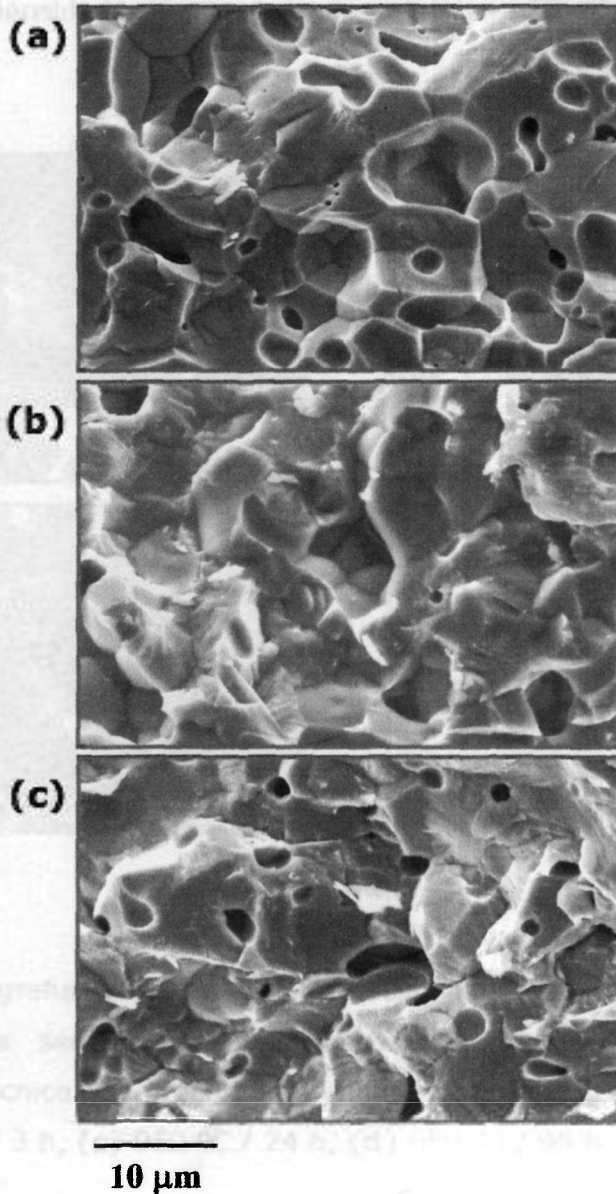


Figura 44. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, das superfícies de fratura das amostras preparadas por **(a)** cristalização dos nitratos, **(b)** precursores poliméricos e **(c)** mistura de óxidos, sinterizadas a 950 °C / 24 h.

Baseado nos poucos resultados de microestrutura das cerâmicas sinterizadas, verificou-se que, entre as condições estudadas para a sinterização de cerâmicas de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, as condições ideais para a obtenção de cerâmicas mais densas são as

sinterizações a 950 °C / 24 h ou 1000 °C / 3 h, o que concorda com os valores experimentais de densidade, já apresentados na tabela 10.

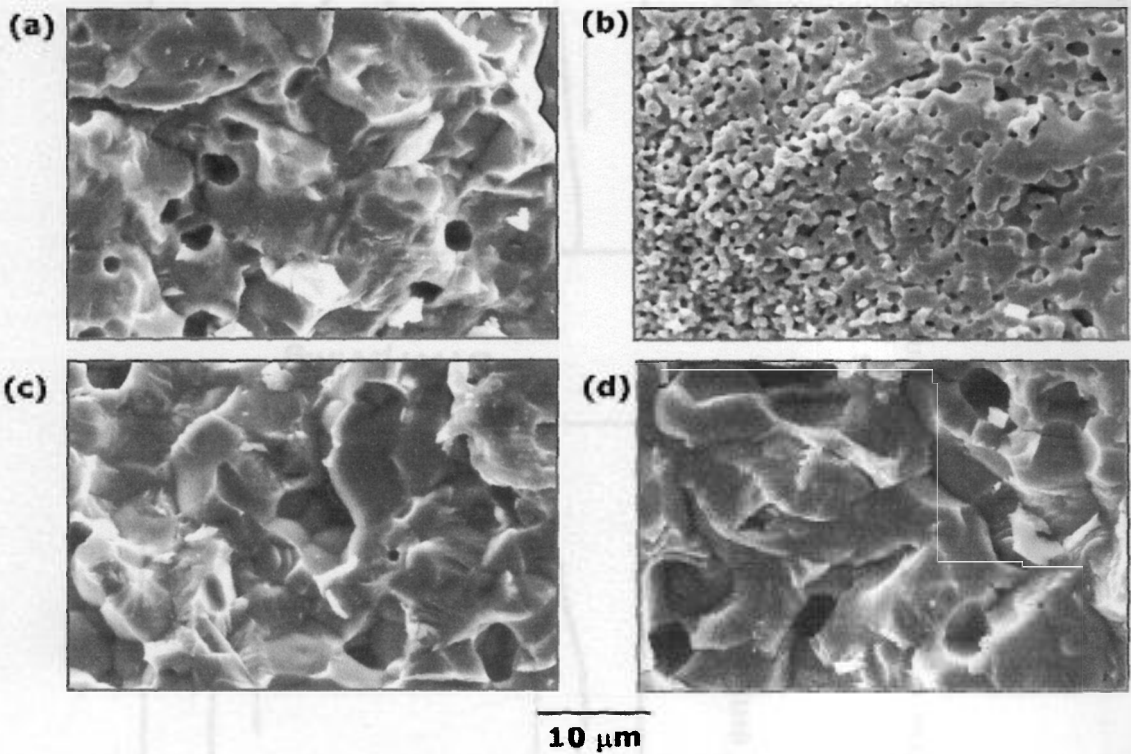


Figura 45. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, das superfícies de fratura das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas a (a) 1000 °C / 3 h, (b) 950 °C / 3 h, (c) 950 °C / 24 h, (d) 950 °C / 96 h.

O estudo da transição de fase no  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  sinterizado, preparado pelas três técnicas, foi realizado por análise térmica diferencial e por espectroscopia de impedância.

Os resultados de análise térmica diferencial são apresentados nas figuras 46 e 47. A figura 46 apresenta os resultados das amostras preparadas pelas três técnicas, sinterizadas a 950 °C / 24 h. A figura 47 mostra os resultados das amostras obtidas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas sob diferentes condições.

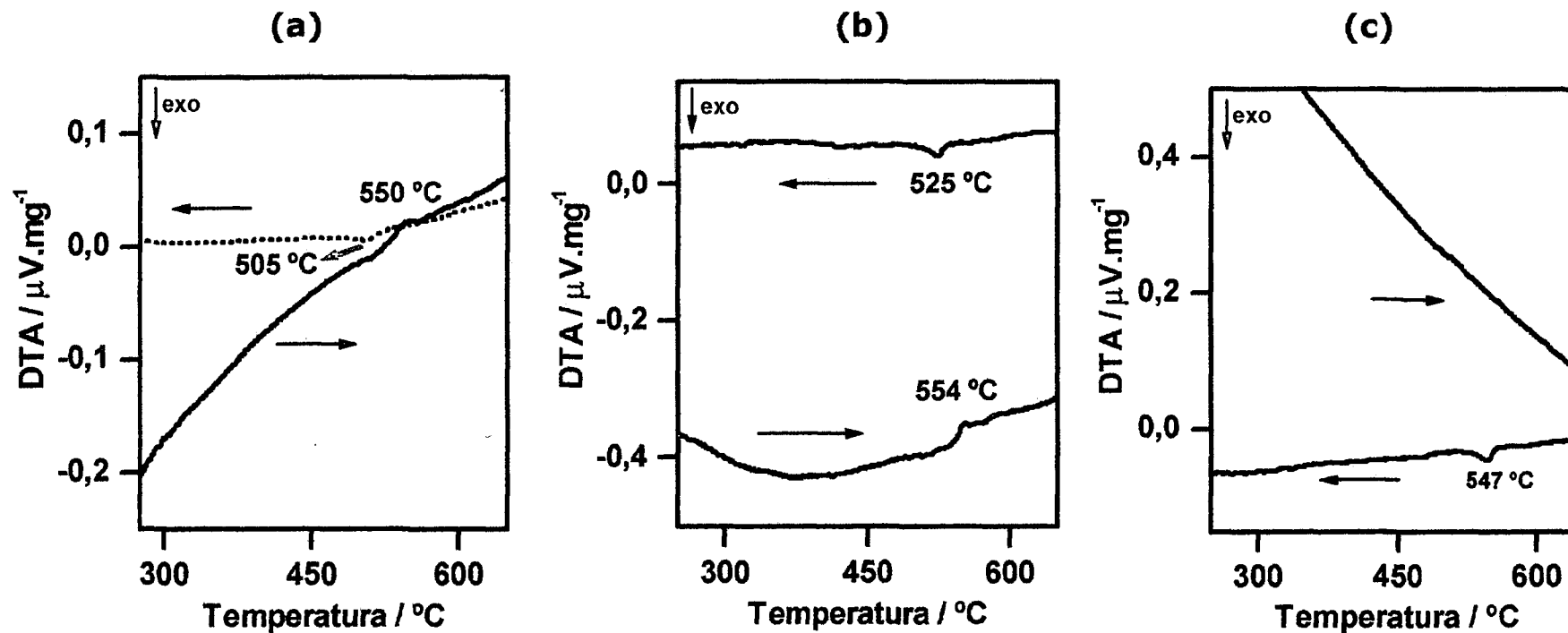


Figura 46. Curvas de análise térmica diferencial das amostras preparadas pelas técnicas de (a) cristalização dos nitratos, (b) precursores poliméricos e (c) mistura de óxidos, sinterizadas a 950  $^{\circ}\text{C}$  / 24 h. O sentido das setas indica o aumento ou diminuição da temperatura.

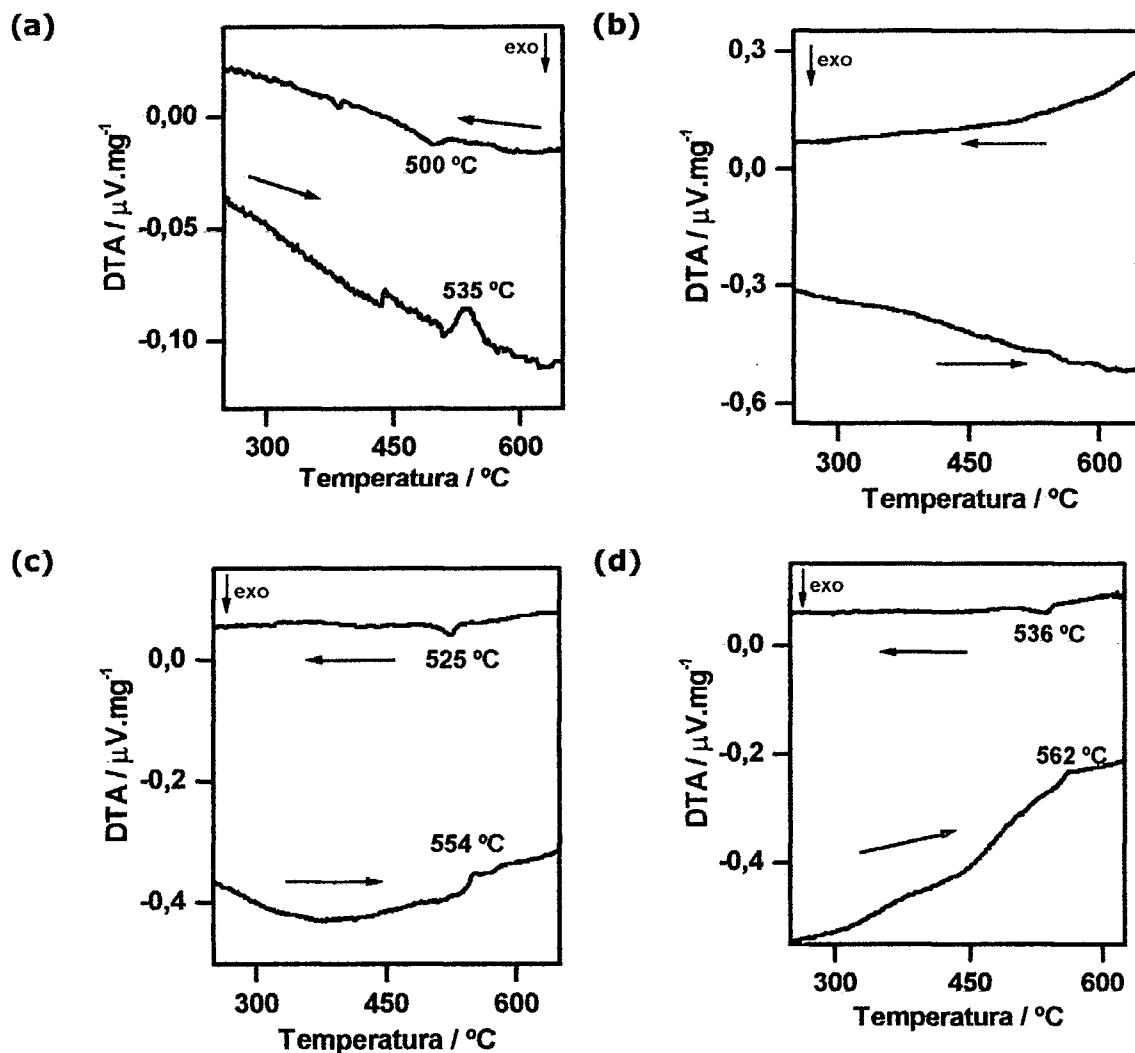


Figura 47. Curvas de análise térmica diferencial das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas a (a) 1000  $^{\circ}\text{C}$  / 3 h (b) 950  $^{\circ}\text{C}$  / 3 h, (c) 950  $^{\circ}\text{C}$  / 24 h, (d) 950  $^{\circ}\text{C}$  / 96 h.  $\beta = 20$   $^{\circ}\text{C}$  / min. O sentido das setas indica o aumento ou diminuição da temperatura.

Verifica-se que, nas amostras preparadas pelas diferentes técnicas, mas sinterizadas nas mesmas condições, é possível observar a transição de fase, representada por um evento endotérmico, durante o aquecimento e um evento exotérmico, durante o resfriamento e também a presença de uma histerese térmica, ou seja, uma diferença na temperatura de máximo dos picos observados no aquecimento e no resfriamento. Estes resultados indicam que

este material apresenta uma transição de fase reversível e de primeira ordem, em concordância com os resultados mais recentes [5,23,26,70,75,91].

Na amostra preparada pela técnica de cristalização dos nitratos, a detecção da transição de fase só foi possível após um segundo tratamento térmico subsequente ao primeiro. De acordo com a literatura, algumas transformações de fase de primeira ordem podem ser observadas somente após um segundo aquecimento [26], sob as mesmas condições do primeiro.

Para as amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, observa-se a transição de fase naquelas sinterizadas a 1000 °C / 3 h, 950 °C / 24 h e 950 °C / 96 h. A transição de fase não é observada na amostra sinterizada a 950 °C / 3 h.

Observa-se nas figuras 46 e 47 que os intervalos de temperatura nos quais ocorre a transição de fase é dependente da técnica de síntese e da temperatura e tempo de sinterização. A tabela 12 apresenta os valores de temperatura, obtidos nos gráficos de análise térmica diferencial.

Tabela 12. Intervalos de temperatura de transição de fase, para as amostras sinterizadas. Valores observados na análise térmica diferencial, no aquecimento e no resfriamento.

<b>Técnica de síntese</b>	<b>Sinterização (°C / h)</b>	<b>ΔT aquecimento (°C)</b>	<b>ΔT resfriamento (°C)</b>
Precursores poliméricos	1000 / 3	518-558	475-520
Precursores poliméricos	950 / 3	---	---
Precursores poliméricos	950 / 24	549-558	505-540
Precursores poliméricos	950 / 96	550-575	510-545
Cristalização dos nitratos	950 / 24	530-560	480-525
Mistura de óxidos	950 / 24	---	530-560

Comparando esses resultados com as micrografias apresentadas nas figuras 44 e 45, é possível observar que a amostra que, aparentemente, possui o menor tamanho de grão (precursores poliméricos, sinterizada a 950 °C / 3 h) é a amostra na qual não se observa a transição de fase. Para as demais amostras, que aparentam ter o mesmo tamanho de grão, a transição de fase pode ser detectada por análise térmica diferencial, nas condições estudadas.

A dependência da transição de fase com as condições de sinterização pode ser vista comparando os resultados das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, mostrados na figura 47. A amostra sinterizada a 1000 °C / 3 h apresenta uma faixa um pouco mais ampla de transição de fase do que as outras amostras, característica de uma transição de segunda ordem.

O mesmo fenômeno pode ser observado comparando os intervalos de temperatura de transição de fase das amostras sinterizadas a 950 °C / 24 h. A amostra preparada pela técnica de cristalização dos nitratos apresenta uma faixa de transição de fase um pouco mais ampla que as demais, quando comparada com amostras sinterizadas nas mesmas condições.

A transição de fase  $\alpha \leftrightarrow \beta$  no  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  é menos acentuada no aquecimento do que no resfriamento da amostra, o que torna a sua detecção ainda mais difícil, como exemplifica a curva DTA da amostra preparada pelo método cerâmico (curva c na figura 46). Resultado similar foi observado para o material preparado por método químico [86].

Outro aspecto importante nesses resultados é o efeito do tamanho inicial das partículas e do tamanho de grãos. Uma redução nestes permite suprimir a transição de fase  $\alpha \leftrightarrow \beta$  no  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , como mostrado para a amostra sinterizada por 3 h a 950 °C.

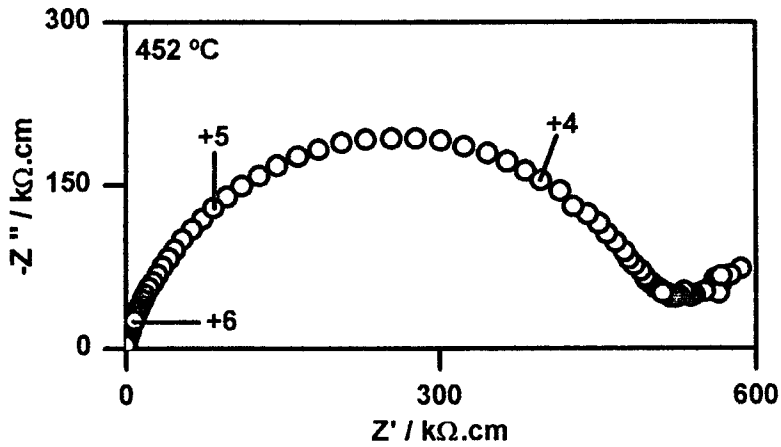
Algumas amostras sinterizadas foram analisadas por espectroscopia de impedância para determinação da condutividade em função da temperatura e para verificação da transição de fase.

Para exemplificação dos diagramas de impedância obtidos na faixa de temperatura de medida, são apresentados nas figuras 48 a 51 os diagramas referentes às medidas efetuadas nas amostras preparadas pelas três técnicas, sinterizadas a 950 °C / 24 h e ainda os diagramas referentes à amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizada a 950 °C / 3 h.

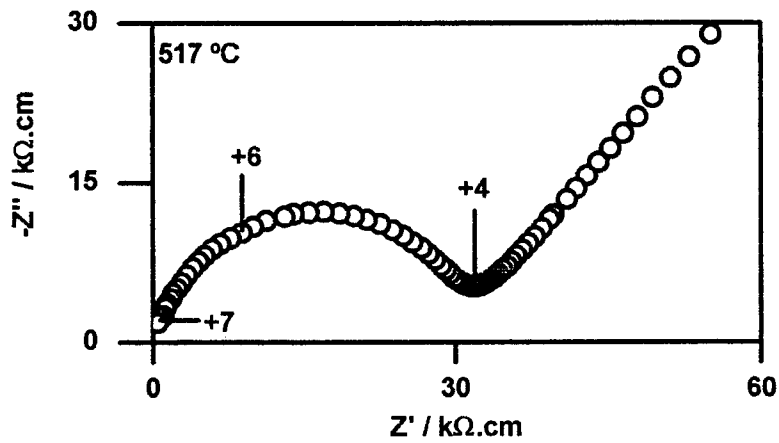
Os diagramas são apresentados em temperaturas de medidas que, em princípio, correspondem, na transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , às regiões de alta

temperatura (após a transição de fase), temperatura intermediária (durante a transição de fase) e baixa temperatura (antes da transição de fase).

(a)



(b)



(c)

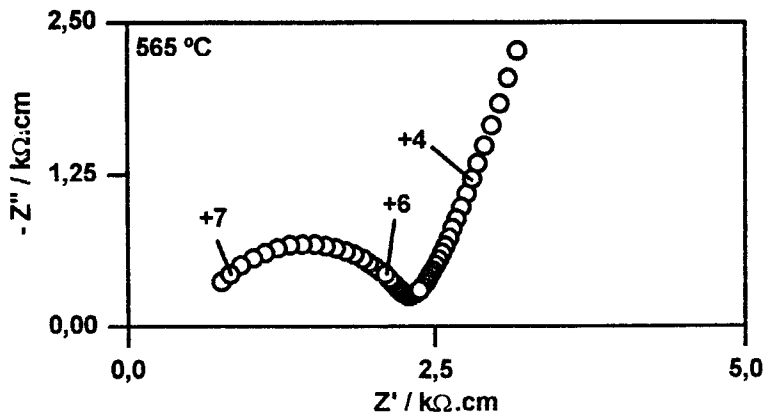


Figura 48. Diagramas de impedância, ao ar, da amostra preparada pela técnica de cristalização dos nitratos, sinterizada a 950 °C / 24 h, em temperatura de medida relacionada com a (a) região de baixa temperatura, (b) região de temperatura intermediária e (c) região de alta temperatura.

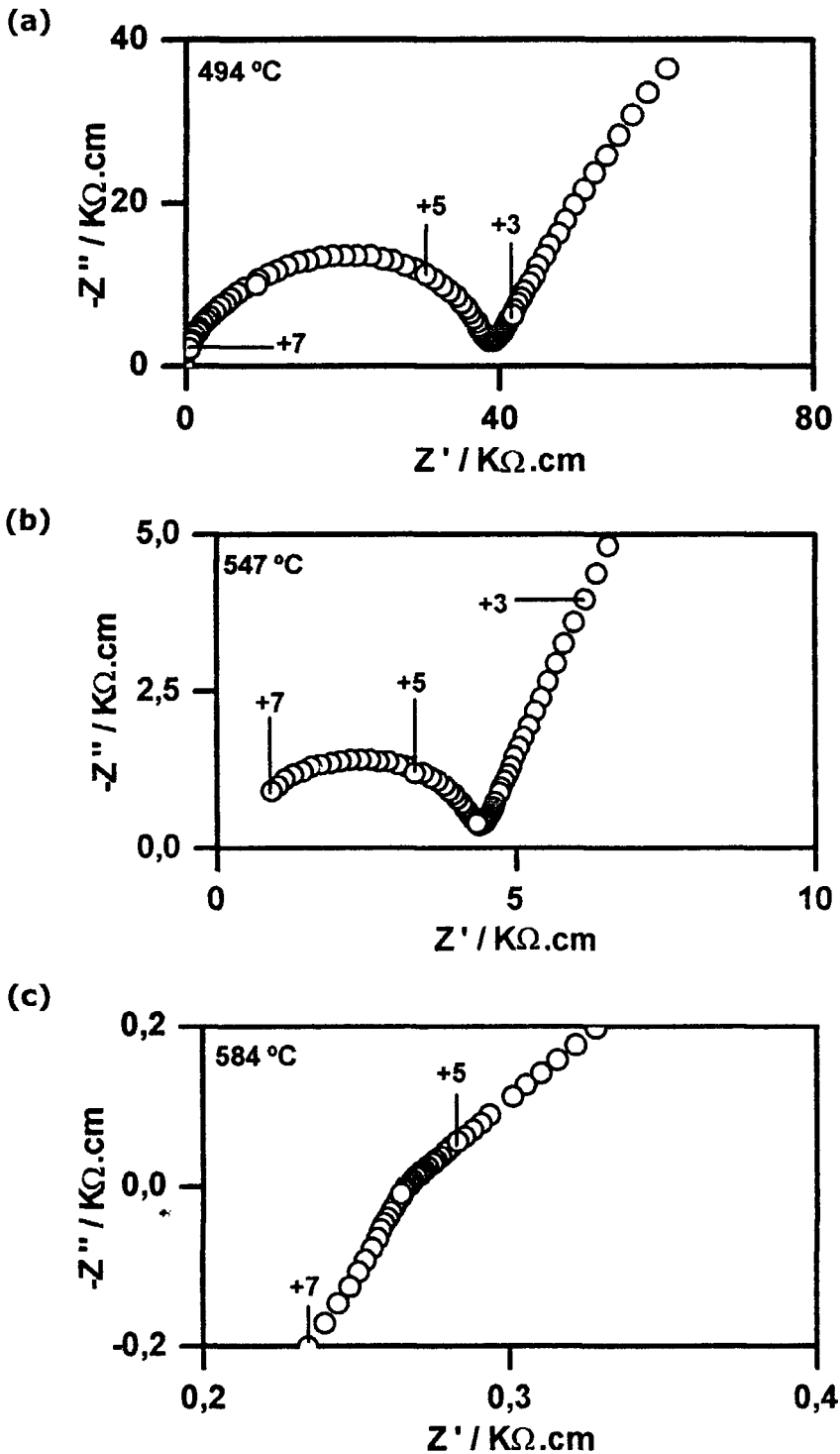


Figura 49. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra preparada pela técnica de mistura de óxidos, sinterizada a 950 °C / 24 h, em temperatura de medida relacionada com a (a) região de baixa temperatura, (b) região de temperatura intermediária e (c) região de alta temperatura.

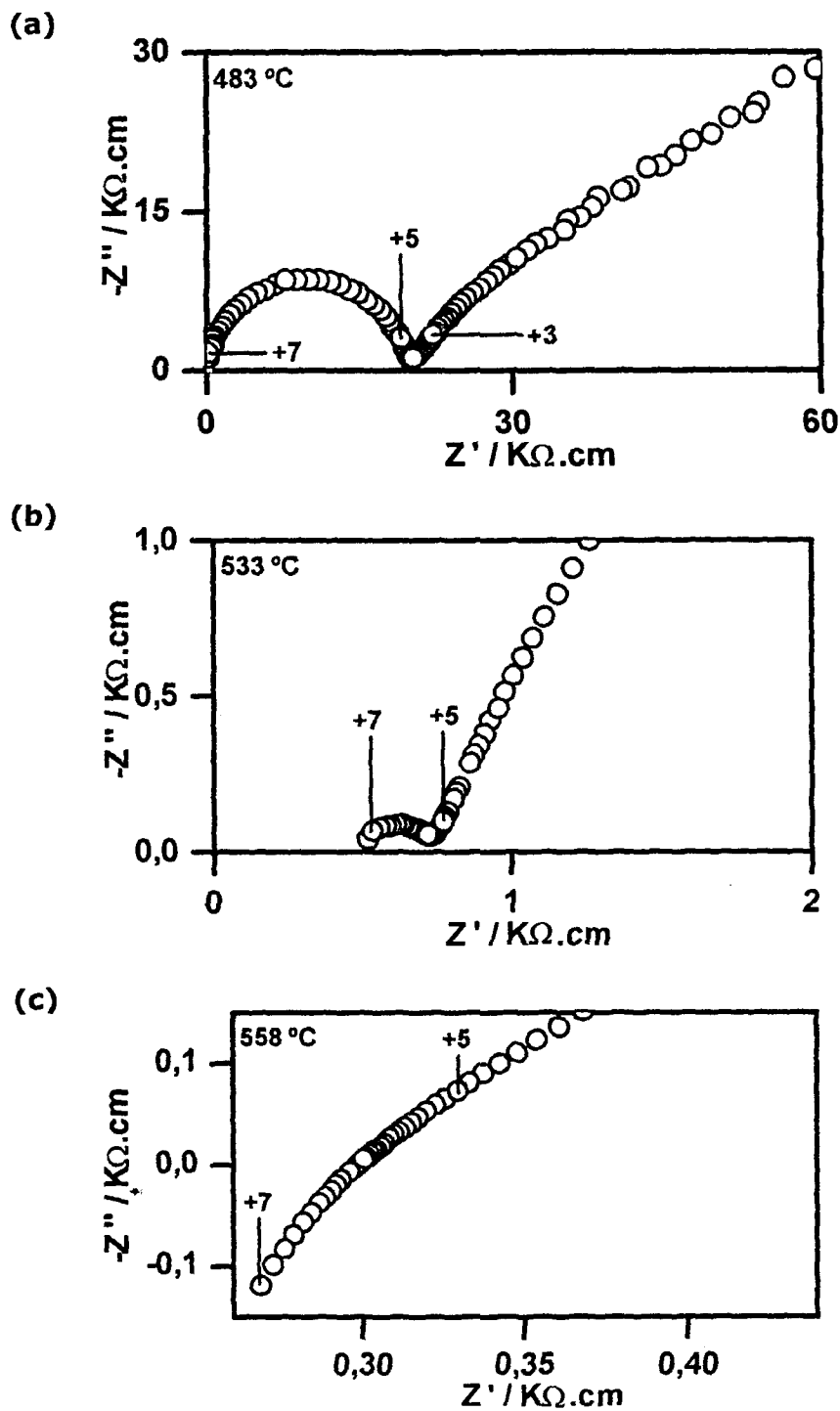


Figura 50. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizada a 950 °C / 24 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) região de temperatura intermediária e (c) região de alta temperatura.

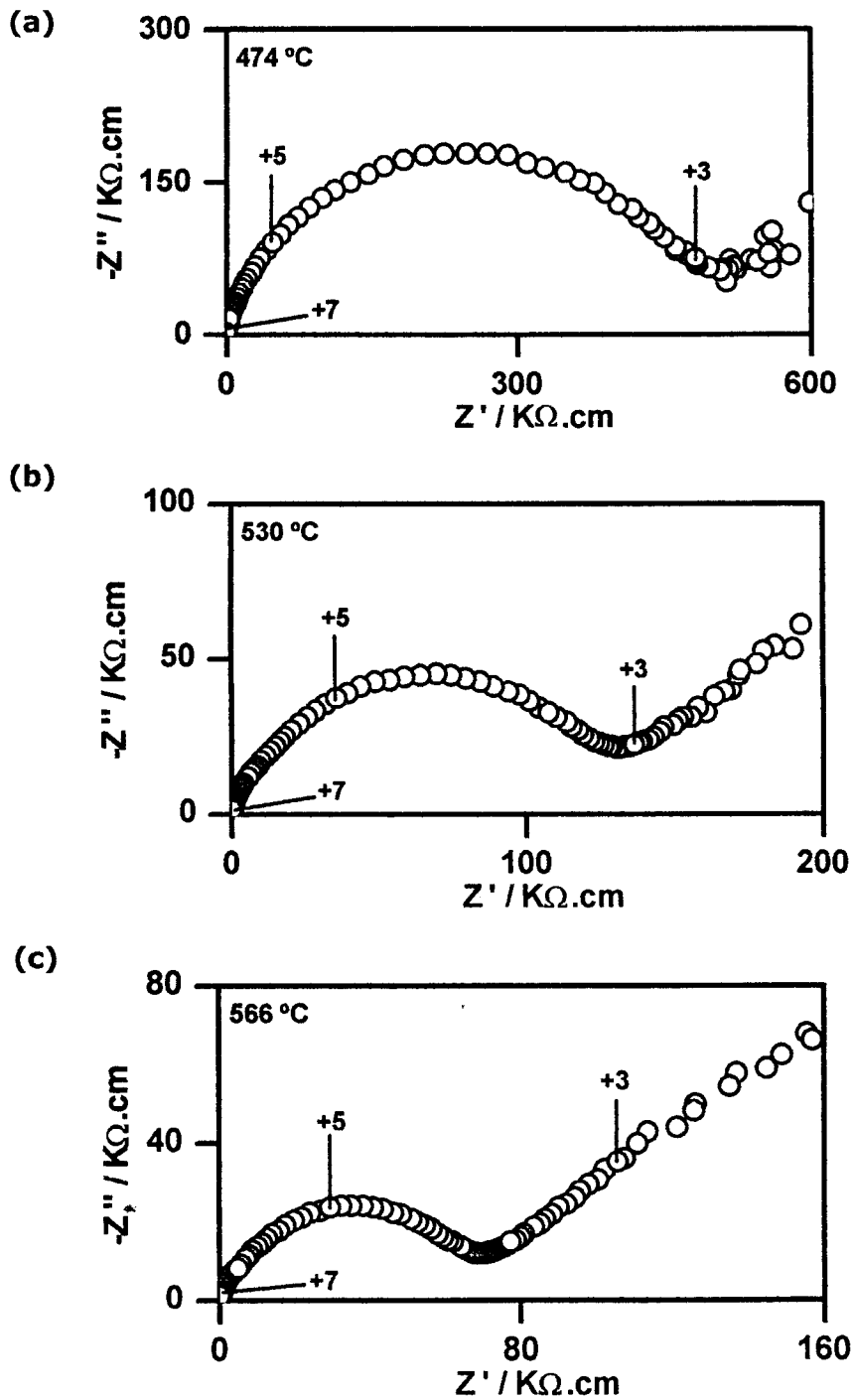


Figura 51. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizada a 950 °C / 3 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) região de temperatura intermediária e (c) região de alta temperatura.

Os diagramas são plotados com o valor da parte real da impedância no eixo  $x$  e o valor da parte imaginária no eixo  $y$ . O número acima dos diagramas representa o logaritmo decimal da frequência, em Hz (ver anexo sobre as técnicas de caracterização).

A maioria dos diagramas de impedância mostrados nas figuras 48 a 51 exibe parte de um semicírculo na região de baixas frequências (à direita nos diagramas), que corresponde às reações que ocorrem na interface eletrólito – eletrodo; e um semicírculo na região de altas frequências (à esquerda nos diagramas).

Nas cerâmicas condutoras de íons oxigênio, o semicírculo de altas frequência está relacionado com a resistividade dos grãos (ou intragranular). Em alguns diagramas pode ser observada uma distorção no semicírculo, que é mais evidente nos diagramas das figuras 48b, 49a, 49b, 49c, 50b e 50c. Uma distorção em semicírculos muitas vezes se deve à superposição de dois fenômenos com frequências características de relaxação muito próximas, tornando às vezes inviável a sua deconvolução na faixa de frequência em que ocorrem. Na literatura, diversos fenômenos são relatados como responsáveis pela superposição de semicírculos, numa faixa de frequência similar à utilizada: fase secundária condutora ou isolante, porosidade, trincas e microtrincas [109-113].

Nas amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  estudadas, as possíveis causas para a superposição observada são a presença simultânea das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , porosidade e bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão. De qualquer forma, não é possível realizar a separação matemática destes semicírculos, assim optou-se por medir a resistência total do eletrólito sólido.

Alguns estudos de espectroscopia de impedância são encontrados na literatura [5,24,25,75,76]. Os principais resultados mostram que a temperatura de sinterização e as condições de síntese não alteram o semicírculo relacionado com o fenômeno intragranular, ou seja, com a resistividade do grão [25]. Outro trabalho [24] apresenta um diagrama, obtido a 210 °C, no qual foi possível observar somente um semicírculo. Comparando os resultados obtidos, para amostras preparadas por diferentes técnicas, os autores [75] observaram que os compactos preparados a partir da técnica de mistura de óxidos apresentaram diagramas de impedância com somente um semicírculo, ou seja, existe a sobreposição dos semicírculos relacionados com os fenômenos de condução do grão e do contorno de grão + porosidade, enquanto que amostras preparadas por liofilização apresentaram os dois semicírculos [75,76] (relacionados com a

condução através dos grãos e bloqueio nos contornos de grão), sem superposição.

Os diagramas de impedância da amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizada a 1000 °C / 3 h apresentam o mesmo comportamento que as amostras preparadas por cristalização dos nitratos ou mistura de óxidos, sinterizadas a 950 °C / 24 h. A amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos e sinterizada a 950 °C / 96 h apresenta um comportamento similar ao das amostras preparadas por cristalização dos nitratos ou mistura de óxidos, em altas temperaturas.

As cerâmicas preparadas por diferentes técnicas apresentam densidades distintas. Entretanto, a amostra preparada pelo método dos precursores poliméricos é suficientemente densa para que não se verifique a presença de um semicírculo causado por porosidade. Assim, a explicação para a superposição dos semicírculos observada nas amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  dada nas referências 75 e 76 não consegue justificar os resultados obtidos neste trabalho. É mais provável que a superposição verificada neste e em outros trabalhos seja devida principalmente às fases que são formadas.

Os valores de condutividade do eletrólito foram calculados e plotados em função do inverso da temperatura. Os resultados para as amostras estudadas são mostrados nas figuras 52 a 55.

Os resultados mostrados nessas figuras referem-se aos dados de resistência medidos, durante o aquecimento, em dias e temperaturas diferentes. Isto quer dizer que houve ciclagem térmica das amostras, na faixa de temperatura de medidas, em todos os experimentos. Os resultados asseguram que todas as amostras sinterizadas, independentemente do método de síntese utilizado, são termicamente estáveis.

A figura 52 apresenta as curvas de Arrhenius das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparadas pelas três técnicas e sinterizadas a 950 °C / 24 h. Verifica-se que as amostras apresentam um comportamento típico de Arrhenius, com a variação linear da condutividade em função do inverso da temperatura, até a temperatura na qual ocorre um salto nos valores de condutividade, e, após esse salto, a amostra passa a ter novamente um comportamento linear. Essa variação de condutividade está relacionada com a transição de fase. Os diferentes símbolos nas curvas da figura 52 (○, □ e △) estão relacionados com medidas realizadas, durante o aquecimento, em dias distintos.

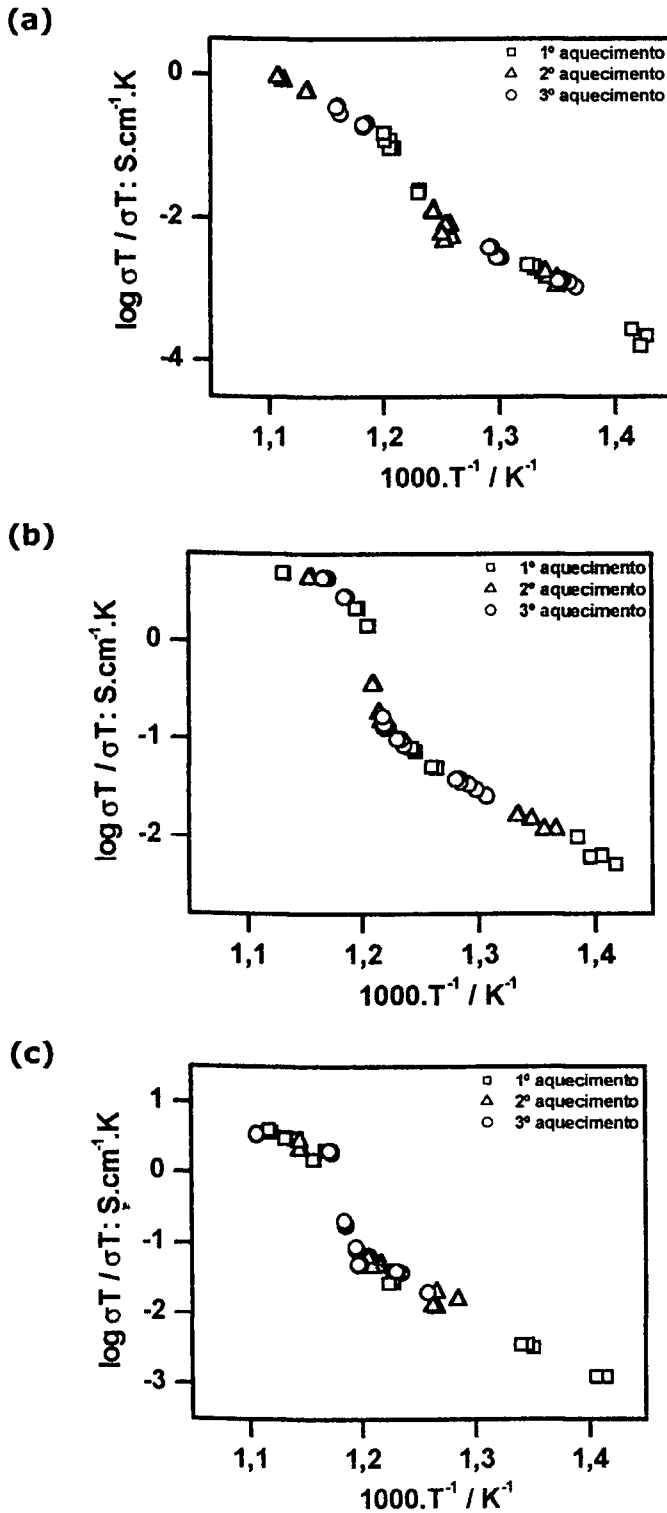


Figura 52. Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela (a) cristalização dos nitratos, (b) pela técnica dos precursores poliméricos e (c) pelo método cerâmico, sinterizadas a 950 °C / 24 h.

O intervalo de temperatura no qual ocorre a diferença de magnitude de condutividade é diferente para cada uma das amostras. Aquelas preparadas por técnicas químicas apresentam a transição de fase em temperaturas mais baixas que a amostra preparada por mistura de óxidos, como pode ser visto na figura 53. Os valores de temperatura de transição de fase são mostrados na tabela 13.

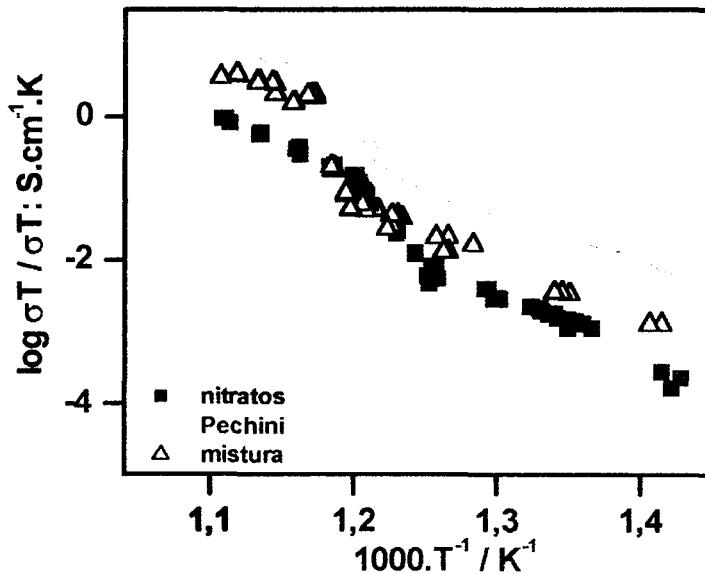


Figura 53. Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela cristalização dos nitratos (**nitratos**), pela técnica dos precursores poliméricos (**Pechini**) e pelo método cerâmico (**mistura**), sinterizadas a 950 °C / 24 h.

A amostra preparada por cristalização dos nitratos apresenta uma transição de fase menos acentuada que as demais amostras, ou seja, a transição de fase ocorre em um intervalo de temperatura relativamente maior, o que não necessariamente altera a ordem de reação.

A diferença em condutividade elétrica das regiões de alta e baixa temperatura é maior na amostra preparada pelo método cerâmico do que nas amostras preparadas por técnicas químicas. Entretanto, as amostras preparadas pelo método cerâmico e pela técnica dos precursores poliméricos apresentam maiores valores de condutividade elétrica em altas temperaturas do que a amostra preparada por cristalização dos nitratos.

Essa diferença em relação à condutividade é melhor observada na figura 53. A diferença da condutividade entre a fase  $\alpha$  e a fase  $\beta$ , para todas as amostras,

está entre 1-2 ordens de grandeza. A amostra mais condutora é a aquela preparada pela técnica dos precursores poliméricos, enquanto que a amostra menos condutora é aquela preparada pela cristalização dos nitratos, tanto na região de alta como de baixa temperatura.

Dessa maneira, se a composição química das amostras é a mesma, a condutividade está relacionada com a fase formada e com o método de síntese e, portanto, com o tamanho de partículas inicial, tamanho de grãos e microestrutura do material sinterizado. Também verificou-se que a técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica mais sensível para identificar a transição de fase que ocorre durante o aquecimento do que a técnica de análise térmica diferencial, em função das condições estudadas, como pôde ser visto para a amostra preparada por mistura de óxidos e sinterizada a 950 °C / 24 h.

As figuras 54 e 55 apresentam as curvas de Arrhenius para a condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições.

No caso da amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos e sinterizada a 950 °C / 3 h o gráfico de Arrhenius não apresenta nenhuma alteração de comportamento, mostrando que não há transição de fase estrutural neste caso, comprovando o resultado de análise térmica. O mesmo comportamento é observado na literatura <sup>[70]</sup>, para amostra preparada pela mesma técnica de síntese, mas sinterizada em temperatura mais elevada, como mostra a figura 55.

As amostras sinterizadas por tempos mais longos ou em temperatura mais elevada apresentam a transição de fase, caracterizada pelo aumento na ordem de grandeza da condutividade. Essas amostras apresentam praticamente o mesmo valor de condutividade em alta temperatura. Os intervalos de temperatura da transição de fase também são apresentados na tabela 13 e são diferentes para cada amostra.

Para as amostras preparadas utilizando o mesmo método de síntese, o aumento da temperatura de tratamento térmico para a obtenção do óxido aumenta o intervalo de temperatura no qual ocorre a transição de fase, que apresenta-se menos acentuada. O mesmo efeito, provavelmente relacionado com a microestrutura, ocorre para a amostra preparada por cristalização dos nitratos.

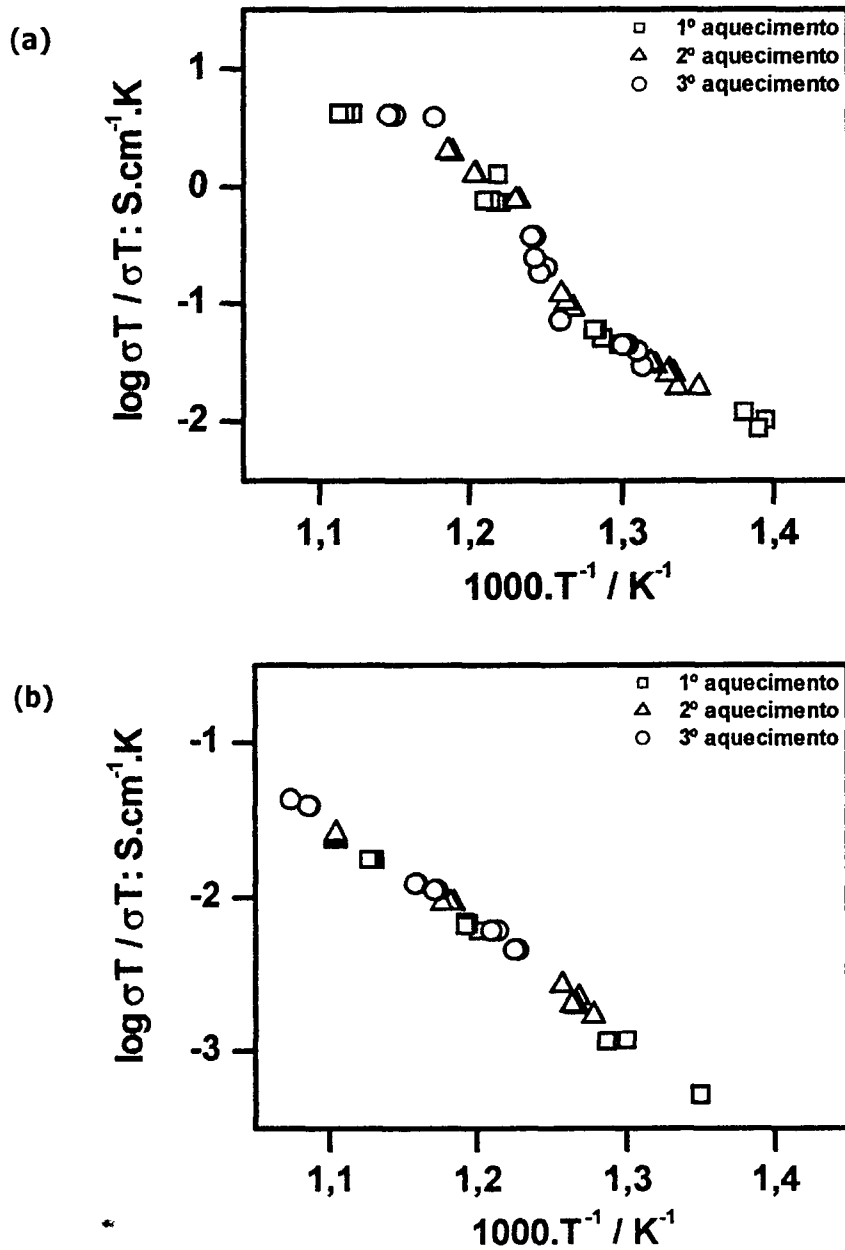


Figura 54. Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições. (a) 1000 °C / 3 h, (b) 950 °C / 3 h.

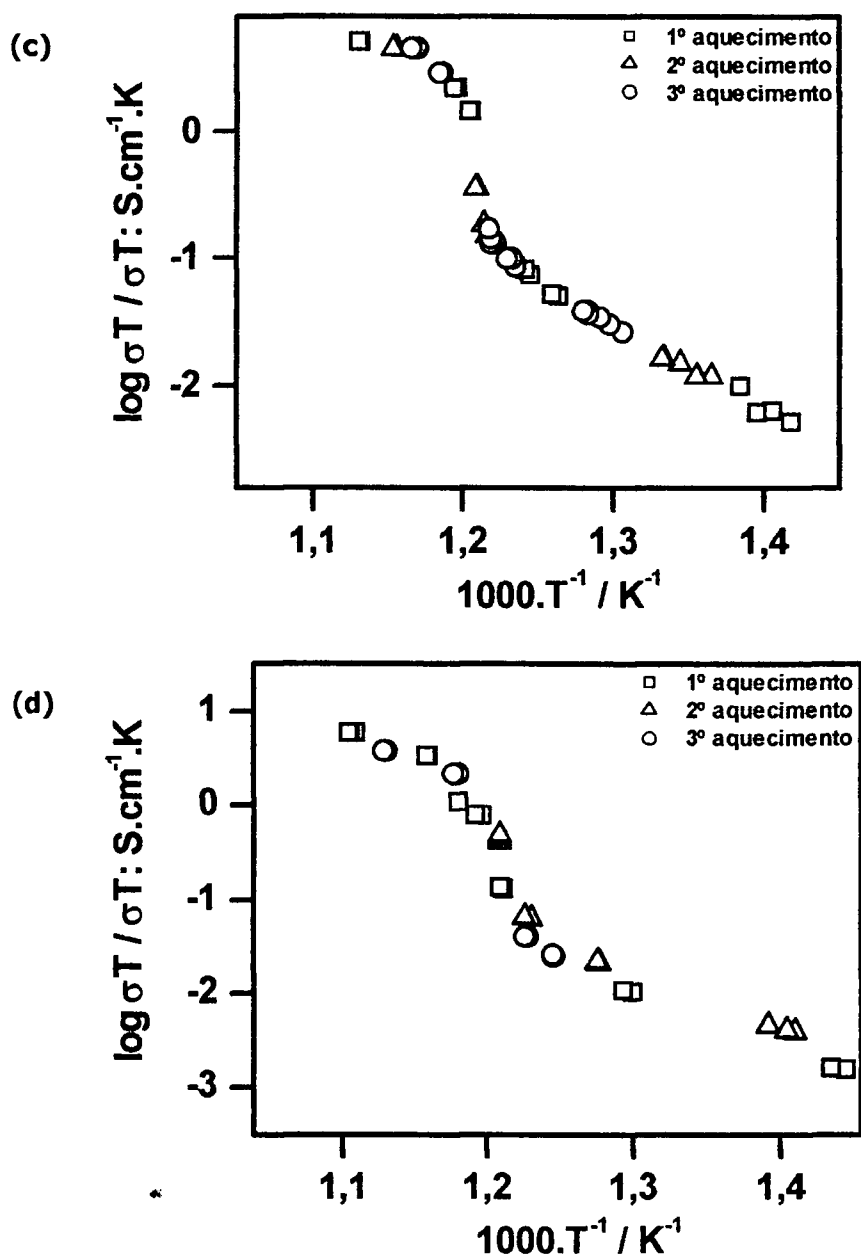


Figura 54 (cont). Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições. (c) 950 °C / 24 h, (d) 950 °C / 96 h.

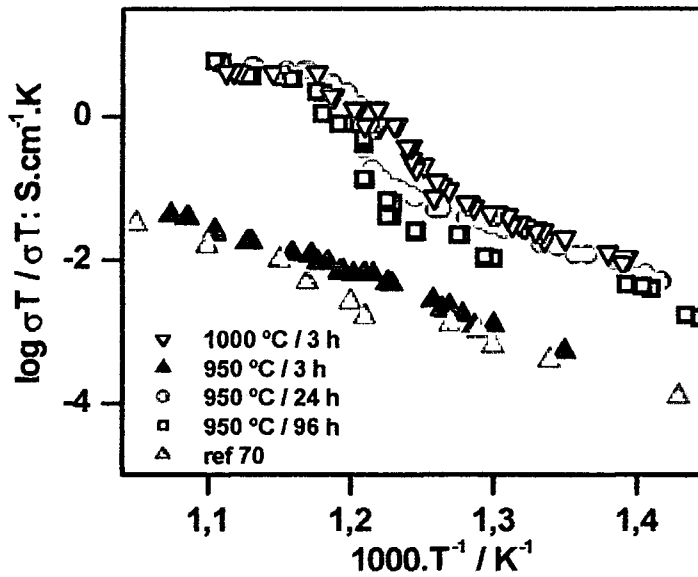


Figura 55. Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, sinterizadas em diferentes condições e comparação com resultado da literatura [5,70].

A condutividade em alta temperatura está relacionada com a fase  $\beta$ , cúbica, enquanto que, de modo geral, a condutividade em baixa temperatura está relacionada com a fase  $\alpha$ , mas para a amostra na qual não é possível observar a transição de fase, não é possível afirmar que a condutividade é da fase  $\alpha$ . A diferença de ordem de grandeza entre a condutividade das duas fases é praticamente a mesma para todas as amostras, preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, que apresentam transição de fase.

Alguns trabalhos encontrados na literatura apresentam gráficos de Arrhenius para a condutividade [5,15,24,25,34,75,76,80]. A principal observação que deve ser feita é a presença da transição de fase, relacionada com a transição ordem-desordem da subrede de oxigênio [5]. Um dos autores [75,76] mostra que a condutividade total é dependente da microestrutura, assim como a transição de fase, da mesma maneira que observado neste trabalho.

Tabela 13. Intervalos de temperatura de transição de fase, obtidos durante o aquecimento, para as amostras sinterizadas. Valores observados nos gráficos de Arrhenius da condutividade, plotado a partir dos dados da análise de espectroscopia de impedância.

Técnica de síntese	Sinterização (°C / h)	Intervalo de temperatura de
		transição de fase (°C)
Precusores poliméricos	1000 / 3	527-567
Precusores poliméricos	950 / 3	não há transição de fase
Precusores poliméricos	950 / 24	546-567
Precusores poliméricos	950 / 96	547-575
Cristalização dos nitratos	950 / 24	533-553
Mistura de óxidos	950 / 24	567-596

Os intervalos de temperatura de transição de fase obtidos por análise térmica diferencial e por espectroscopia de impedância não apresentam diferenças significativas para uma mesma amostra. Os resultados experimentais obtidos estão dentro dos valores esperados, em comparação com os resultados da literatura para as amostras preparadas por mistura de óxidos [5,15,34,75,80] e precursores poliméricos [25].

Os valores de energia de ativação para o processo de condução foram calculados e são mostrados na tabela 14.

Tabela 14. Valores calculados de energia de ativação ( $E_a$ ) para as amostras estudadas. *baixa T* = temperatura abaixo da temperatura de transição de fase, *alta T* = temperatura acima da temperatura de transição de fase.

Amostra	Técnica de síntese	Sinterização	Ea (eV)	
			Baixa T	alta T
1	Precusores poliméricos	1000 °C / 3 h	0,94	1,10
2	Precusores poliméricos	950 °C / 3 h	1,32	
3	Precusores poliméricos	950 °C / 24 h	0,72	0,80
4	Precusores poliméricos	950 °C / 96 h	1,45	1,18
5	Cristalização dos nitratos	950 °C / 24 h	1,68	1,79
6	Mistura de óxidos	950 °C / 24 h	0,98	1,65

Os valores de energia de ativação relacionados com a região de alta temperatura apresentam uma menor precisão devido ao menor número de pontos experimentais obtidos, como mostram as figuras 54 e 55.

A amostra 2 da tabela 14, que não apresenta transição de fase, possui uma energia de ativação maior que a amostra analisada em [24] ( $E_a = 1,07$  eV). Os valores de energia de ativação obtidos por outros autores estão na faixa de 0,9 – 1,15 eV para a região de temperatura abaixo da temperatura de transição de fase e 1,05-1,2 eV para a região de temperatura acima da temperatura de transição de fase <sup>[5,75,76]</sup>, que são valores da mesma ordem de grandeza de outros condutores de íons oxigênio <sup>[5]</sup>.

As diferenças nos valores de energia de ativação são influenciadas pela microestrutura do material, pela possibilidade de coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , e assim, pela fração relativa de cada fase, e, neste caso, pela dificuldade de deconvolução dos diagramas e portanto, da imprecisão dos valores de mínimo nos diagramas de impedância utilizados para plotar as curvas de Arrhenius e calcular a energia de ativação para o processo de condução. Entretanto, a ordem de grandeza obtida experimentalmente é comparável com a ordem de grandeza da energia de ativação para outros condutores de íons oxigênio. Um estudo detalhado da microestrutura das amostras é necessário para auxiliar na interpretação dos diagramas de impedância e dos valores de energia de ativação.

Os resultados de condutividade em função do inverso da temperatura foram importantes para confirmar a existência da transição de fase, que em relação às amostras estudadas, é dependente da técnica de síntese e das condições de tratamento térmico para a obtenção dos compactos. Além de diferenças nos intervalos de temperatura nos quais ocorre a transição de fase, entre as amostras analisadas, há diferenças nos valores de condutividade nas regiões de alta e baixa temperatura.

Essas variações podem ser explicadas em função do tipo de transição de fase pela qual o material passa: se a transição de fase é de primeira ordem, a mudança provavelmente é mais visível do que na transição de segunda ordem e há uma histerese térmica <sup>[26]</sup>. Ainda assim, transformações de fase de primeira ordem fracas podem apresentar algumas características de transição de segunda ordem <sup>[29,31,32]</sup> e transformações de fase de 2ª ordem podem apresentar características de transição de 1ª ordem <sup>[27]</sup>.

A técnica de espectroscopia de impedância mostrou ser mais sensível para a observação da transição de fase no  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  do que a técnica de análise

térmica nas condições utilizadas. Esse fato foi comprovado através da amostra preparada pela técnica de mistura de óxidos, sinterizada a 950 °C / 24 h, na qual a transição de fase não foi observada durante o aquecimento e pela amostra preparada por cristalização dos nitratos, também sinterizada a 950 °C / 24 h, na qual a transição de fase só foi observada, por análise térmica, após um segundo aquecimento, enquanto que por espectroscopia de impedância a transição de fase pôde ser observada logo após um primeiro aquecimento.

Para fins de aplicação do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  como sensor de oxigênio ou como eletrólito sólido em célula a combustível, é importante que o material seja estável em diferentes atmosferas, ou seja, em diferentes pressões parciais de oxigênio. Assim, a condutividade elétrica de algumas amostras estudadas foi analisada em função da pressão parcial de oxigênio, no intervalo de  $1 - 10^{-6}$  atm e o resultado é mostrado na figura 56.

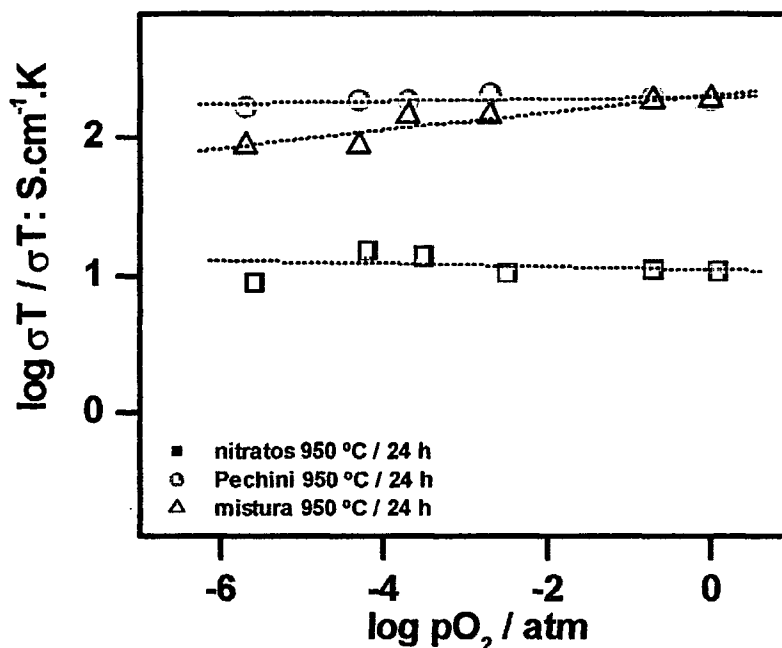


Figura 56. Logaritmo da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio, para algumas amostras sinterizadas estudadas.  $T_{\text{medida}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nessa figura, observa-se que para as amostras preparadas pelas técnicas de cristalização dos nitratos e precursores poliméricos, os valores de condutividade são constantes nessa faixa de pressão parcial de oxigênio,

confirmando a condutividade majoritariamente iônica, como apresentado no anexo A.

A temperatura de medida escolhida foi de 700 °C, na região onde predomina a fase  $\beta$ -La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> e as medidas foram realizadas iniciando pela atmosfera mais redutora, permitindo deste modo visualizar melhor o comportamento em função da diferença de atmosfera.

A amostra preparada por mistura de óxidos apresenta uma pequena diminuição da condutividade com a diminuição da pressão parcial de oxigênio. Isso pode estar associado com a mudança de valência do molibdênio e conseqüente perda da estequiometria; sublimação do molibdênio nessa temperatura de medida ou ainda perda de oxigênio, como observado anteriormente em trabalhos que apresentam resultados de La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> com substituição parcial do Mo por W [74,87].

Resultados da literatura [25,91] confirmam os resultados experimentais deste trabalho, mostrando que o La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> é estável e um condutor predominantemente iônico. Existem dados na literatura [70] que apresentam resultados de contribuição da condutividade eletrônica no La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, preparado pela técnica dos precursores poliméricos, em função da pressão parcial de oxigênio.

Dessa maneira, mais uma vez verifica-se a vantagem de utilizar métodos químicos para a síntese de compostos cerâmicos que, por esse resultado de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio, para amostras sinterizadas nas mesmas condições, são mais estáveis termodinamicamente que amostras preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos.

\*

## **V.2. Análise de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ com a adição de dopantes, preparado pela técnica dos precursores poliméricos**

A etapa seguinte do trabalho consiste na preparação de compostos de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  dopados com cátions que irão substituir o La na estrutura cristalina. O principal objetivo é eliminar a transição de fase. Alguns fatores podem ser modificados, tanto na síntese como na composição do material obtido, para a obtenção de  $\text{La}_{2-x}\text{M}'_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-8}$  com fase única e com a eliminação da transformação de fase.

A técnica escolhida para a produção dos compostos com a adição de dopantes foi a dos precursores poliméricos, pelo fato de permitir a formação de um composto com características próprias ainda em solução, diferentemente do que ocorre com as técnicas de cristalização dos nitratos e mistura de óxidos, como visto na caracterização do material puro.

Estudos iniciais de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica foram realizados para resinas contendo somente os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Sm}^{3+}$ . Os resultados são mostrados nas figuras 57 e 58.

Os picos observados na curva DTA da figura 57 estão relacionados com a eliminação de água (115 °C, endotérmico), eliminação de orgânicos provenientes da decomposição das matérias-primas utilizadas e dos produtos intermediários de decomposição (167 e 336 °C, exotérmicos) e com a eliminação dos produtos finais de decomposição e cristalização do óxido (492 °C, exotérmico). A perda de massa total foi de 85% e se completa em temperaturas próximas a 700 °C.

Para a amostra resina Sm, mostrada na figura 58, a perda de massa total foi de 74% e se completa entre 550-600 °C. Os picos observados na curva DTA estão relacionados com a eliminação de água (110 °C, endotérmico), eliminação de materiais orgânicos, referentes aos produtos intermediários de decomposição (165, 343 e 430 °C) e formação do composto, com perda de massa relativa à eliminação total dos produtos de decomposição (506 °C, exotérmico).

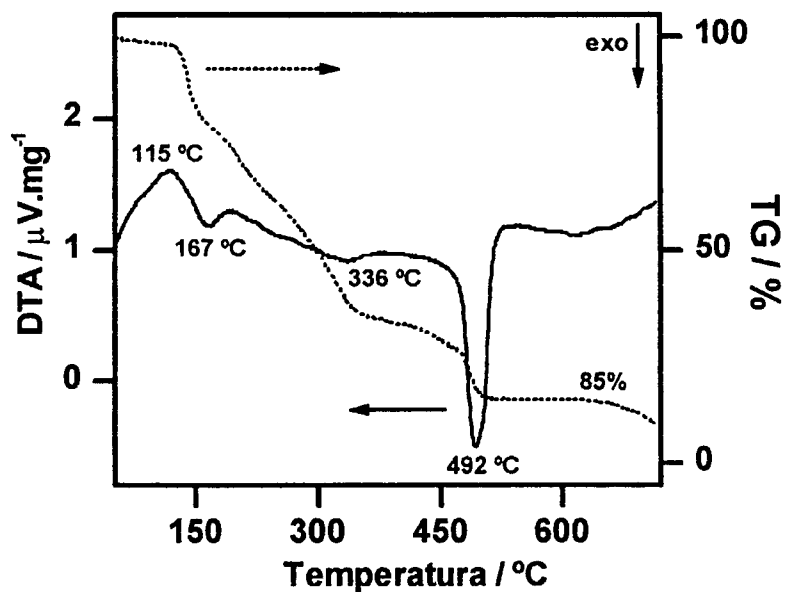


Figura 57. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina Ca.  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ,  $m_{\text{amostra}} = 29,9 \text{ mg}$ .

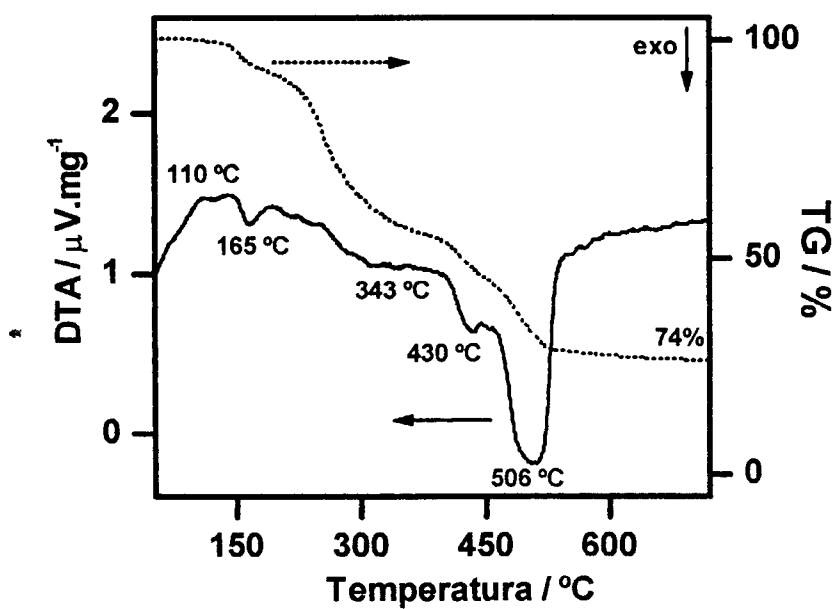


Figura 58. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina Sm.  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ,  $m_{\text{amostra}} = 27,8 \text{ mg}$ .

As resinas obtidas durante o processo de síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{CaO}$  ou  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  foram estudadas por análise térmica diferencial e termogravimétrica. A figura 59 mostra as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica para a amostra com adição de 5% em mol (valor nominal) de CaO. A figura 60 apresenta as curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada para a amostra com adição de CaO.

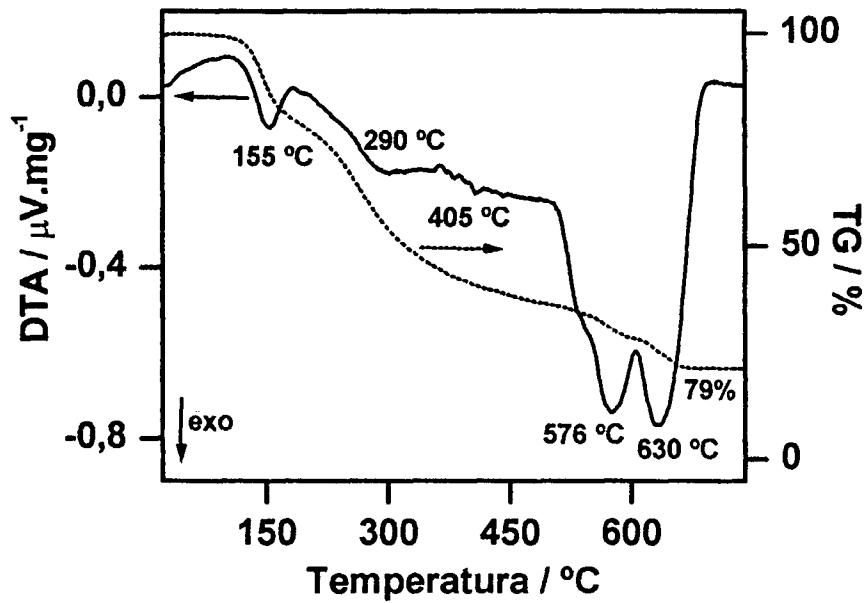


Figura 59. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$  em mol de CaO.  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ,  $m_{\text{amostra}} = 52,1 \text{ mg}$ .

Através da curva de análise térmica diferencial mostradas na figura 59, é possível identificar 5 picos exotérmicos que estão relacionados provavelmente com a eliminação de produtos intermediários de decomposição (155, 290 e 405  $^\circ\text{C}$ ) e formação do composto final (576 e 630  $^\circ\text{C}$ ).

Os picos exotérmicos encontrados acima de 550  $^\circ\text{C}$  estão provavelmente 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. A perda de massa se completa somente acima de aproximadamente 650  $^\circ\text{C}$ , da mesma maneira que ocorre para a amostra resina Ca, mostrada na figura 57.

A partir dos demais resultados experimentais para as amostras com diferentes teores nominais de CaO, foi possível verificar que a quantidade de

dopante não tem influência significativa nos valores de temperatura nos quais ocorrem os principais eventos térmicos, relacionados com perda de massa.

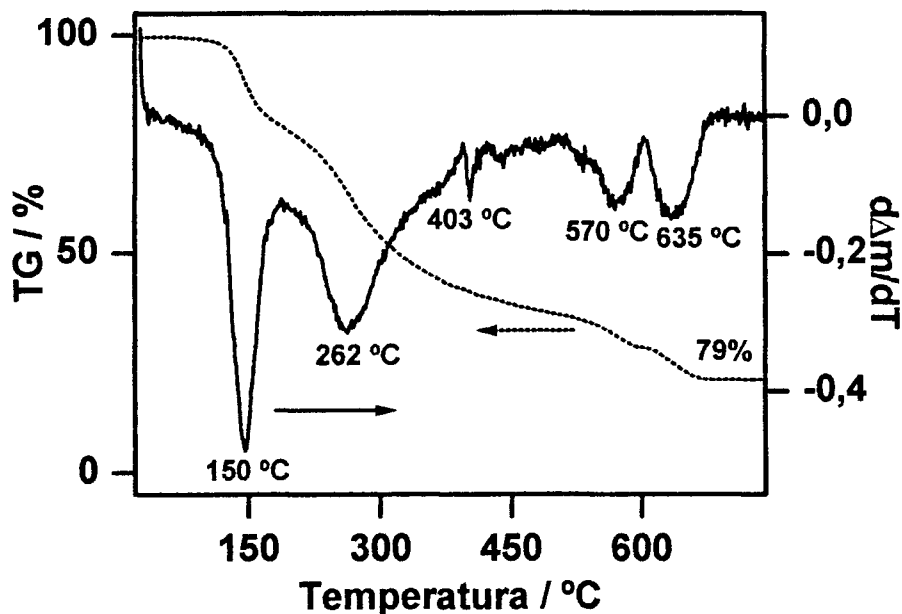


Figura 60. Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada, para a amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  + 5% em mol de  $\text{CaO}$ .  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ,  $m_{\text{amostra}} = 52,1 \text{ mg}$ .

É possível verificar pela curva termogravimétrica, mostrada na figura 60, que a perda de massa não ocorre de maneira contínua, apresentando uma perda de massa total de 79%, próxima ao valor teórico de 82%. Os picos da curva derivada da curva termogravimétrica correspondem, em valores de temperatura, aos picos observados na curva de análise térmica diferencial, mostrada na figura 59.

A figura 61 apresenta as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  + 5% em mol de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (valor nominal). A figura 62 apresenta as curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da mesma amostra.

A perda de massa total é de 71% e ocorre até temperaturas próximas a 600 °C. Esse valor difere do valor teórico de 82%. Essa maior diferença está relacionada, provavelmente, com o fato de a amostra analisada, no caso dos compostos preparados com a adição de Sm, ter sido previamente tratada a 200 °C / 1 h.

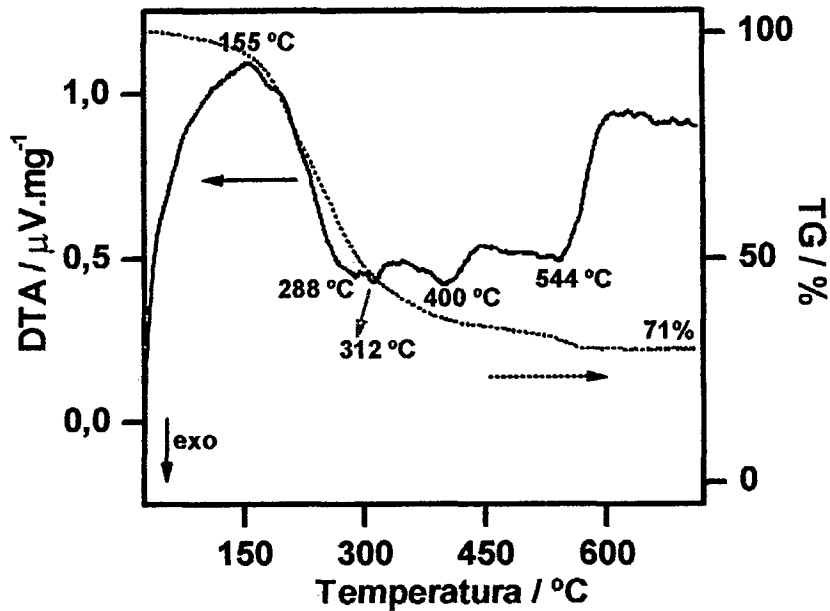


Figura 61. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$  em mol de  $\text{SmO}_{1,5}$ .  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ,  $m_{\text{amostra}} = 30,3 \text{ mg}$ .

Os picos observados na curva DTA da figura 61 estão relacionados com a eliminação de água ( $155 \text{ }^\circ\text{C}$ , endotérmico), eliminação de produtos de decomposição, tanto de nitratos como de matéria orgânica ( $288$ ,  $312$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , exotérmicos) e eliminação dos produtos de combustão e formação do óxido ( $544 \text{ }^\circ\text{C}$ , exotérmico).

Na curva derivada da curva de análise termogravimétrica, verifica-se que a perda de massa ocorre em quatro etapas principais, caracterizadas pelos picos observados em  $208$ ,  $256$ ,  $540$  e  $560 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os dois últimos são referentes, provavelmente, à eliminação de produtos de combustão seguida da formação do óxido desejado. Um perfil de decomposição semelhante é observado na amostra resina Sm, entretanto, os valores de temperatura são mais elevados na amostra de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{Sm}$ , provavelmente em virtude da força de ligação química entre os constituintes.

Os resultados de análise térmica das resinas dos compostos com adição de dopantes permitiram verificar que a adição de CaO promove uma mudança no perfil de decomposição térmica, independente do teor adicionado, em relação ao composto sem a adição de dopante, o que não acontece quando  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  é introduzido durante a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Com o samário, o perfil de decomposição térmica é similar ao do composto puro.

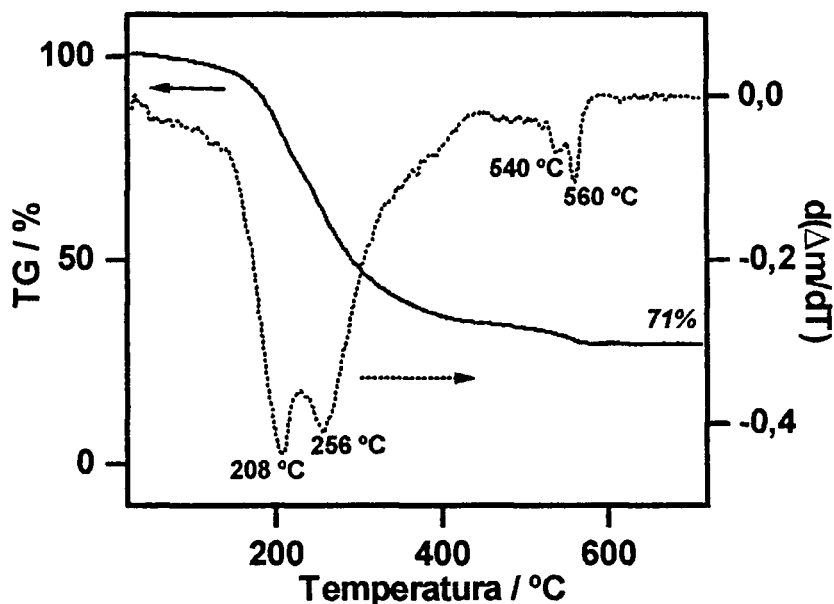


Figura 62. Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada, para a amostra resina  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + 5\%$  em mol de  $\text{SmO}_{1,5}$ .  $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ,  $m_{\text{amostra}} = 30,3 \text{ mg}$ .

Dos trabalhos que apresentam a caracterização do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{Ca}$  <sup>[12,13,73]</sup>, um deles apresenta os resultados de análise térmica do composto preparado pela técnica dos precursores poliméricos <sup>[13]</sup>. De acordo com a literatura, a perda de massa em torno de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  é devida à remoção de água adsorvida, seguida pela perda de massa relacionada com a eliminação da matéria orgânica. Após  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , aparentemente não há mais perda de massa. Os resultados experimentais obtidos concordam com a literatura quanto à temperatura dos eventos térmicos detectados.

Após a análise do comportamento de decomposição térmica, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X para verificação das fases em função da quantidade de dopante adicionado. A figura 63 apresenta os resultados das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{Ca}$ , calcinadas a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura de calcinação foi escolhida para efeito de comparação com o material puro, mesmo que, de acordo com os dados de análise térmica, a perda de massa não tenha sido completa na temperatura escolhida e ainda existam picos exotérmicos acima de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Entretanto, análises de difração de raios X das amostras com 15% de Ca nas temperaturas de  $550, 600$  e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram o mesmo

perfil de difração de raios X, mostrando que não há alteração de estrutura cristalina acima de 550 °C, como mostra a figura 64.

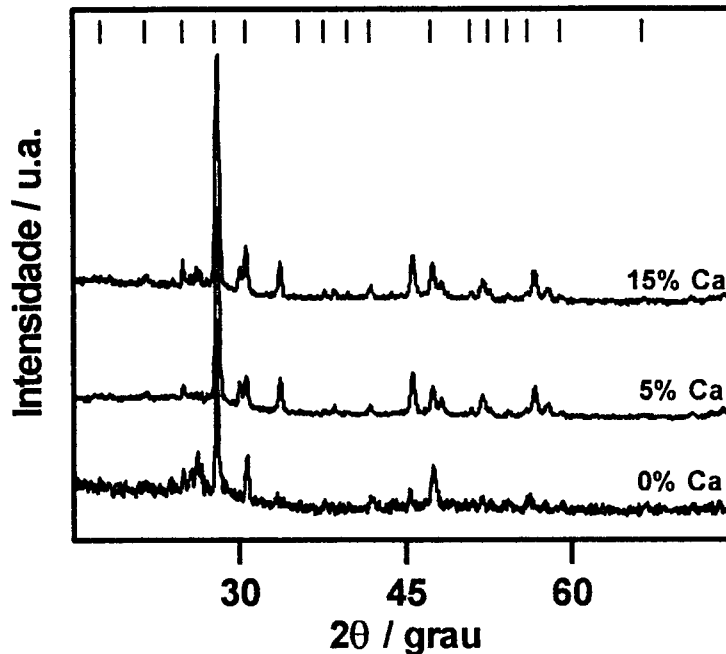


Figura 63. Difrátogramas de raios X das amostras dopadas com adição de CaO, preparadas pela técnica dos precursores poliméricos e calcinadas a 550 °C / 3 h. Os picos identificados com I são referentes à fase  $\beta$ -La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

As amostras analisadas por difração de raios X apresentam perfis de difração com picos referentes à fase  $\beta$ -La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Não são encontrados picos referentes ao CaO (ICDD 37-1497) nem ao CaCO<sub>3</sub> (41-1475).

Observa-se que com a adição de 5% em mol de CaO, já pode ser verificada uma alteração no difratograma de raios X em relação à amostra não dopada, principalmente na região de  $2\theta$  de 30°. A adição de 15% em mol de CaO ainda promove algumas alterações de intensidade relativa dos picos, 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. Os picos que não são referentes à fase La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> podem estar relacionados com a presença de CaMoO<sub>4</sub> (ICSD 60554) [16].

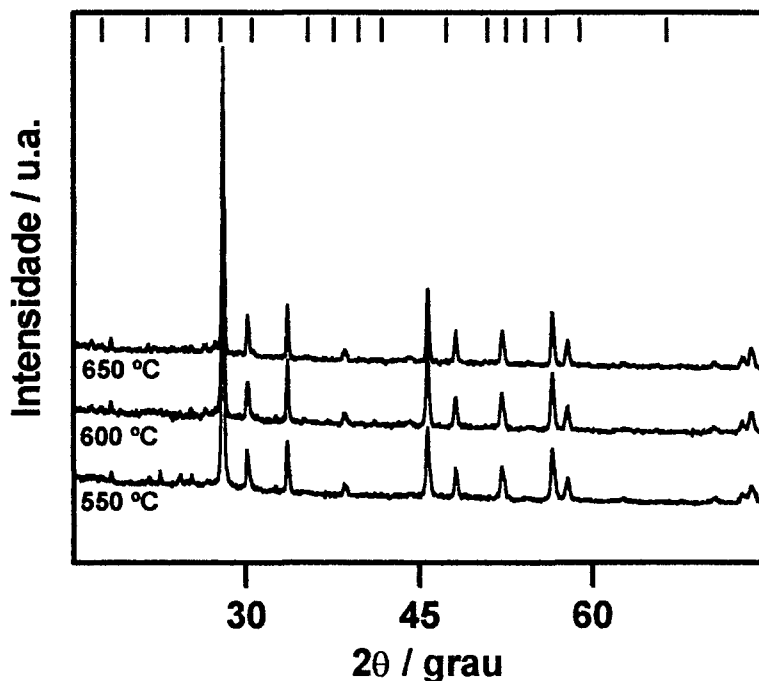


Figura 64. Difratomogramas de raios X das amostras dopadas com adição de 15% em mol (valor nominal) de CaO, preparadas pela técnica dos precursores poliméricos e calcinadas em diferentes temperaturas por 3 h. Os picos identificados com I são referentes à fase  $\beta$ -La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

A figura 65 mostra os difratogramas de raios X das amostras com adição de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinadas a 550 °C. Da mesma maneira que as amostras com cálcio, a temperatura de tratamento térmico foi escolhida para efeito de comparação com o material sem a adição de dopantes. Para as amostras com adição de Sm, os dados de análise térmica mostraram que a perda de massa e os eventos térmicos terminam em temperatura próximas entre si.

Para as amostras com Sm, não foram observado picos referentes à presença de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 42-1464). Verificou-se também que a adição de 5% de Sm não promove alterações significativas no perfil do 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(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (ICDD 24-1000).

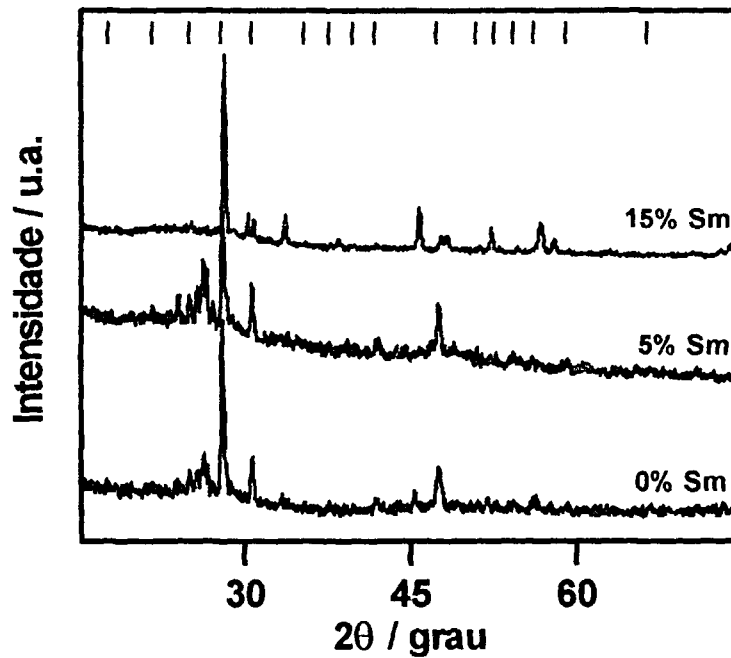


Figura 65. Difratogramas de raios X das amostras dopadas com adição de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , preparadas pela técnica dos precursores poliméricos e calcinadas a  $550\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ h}$ . Os picos identificados com  $\text{I}$  são referentes à fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

Os resultados de difração de raios X mostraram que, para amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, a adição de 5% em mol de cátion dopante ( $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Sm}^{3+}$ ) é suficiente para promover alterações nos difratogramas. A adição de 15% de Sm promove o aparecimento de uma segunda fase. Esses resultados concordam com os resultados da literatura, em relação à amostra com adição de Ca<sup>[13]</sup> ou com adição de Sm<sup>[80]</sup>, preparadas pela mesma técnica. Entretanto, existem trabalhos na literatura que apresentam resultados de amostras dopadas com Ca, preparadas por mistura de óxidos, nas quais a estabilização da fase ocorre somente com a adição de 15% de Ca<sup>[12,73]</sup>.

As amostras obtidas após a calcinação a  $550\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ h}$  foram observadas em microscópio eletrônico de varredura para verificação da morfologia das partículas / aglomerados. As micrografias são apresentadas na figura 66.

Pode-se verificar que as amostras com adição de CaO apresentam um tamanho de partículas / aglomerados menor que as amostras contendo  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e essas apresentam aglomerados aproximadamente esféricos. É possível então que o efeito dos dopantes na condutividade elétrica das amostras sinterizadas seja também diferente, uma vez que o tamanho de partículas do pó calcinado influencia na estabilização de fase, como já observado para as amostras do

composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  sem a adição de dopante, preparado pelas três técnicas utilizadas nesse trabalho.

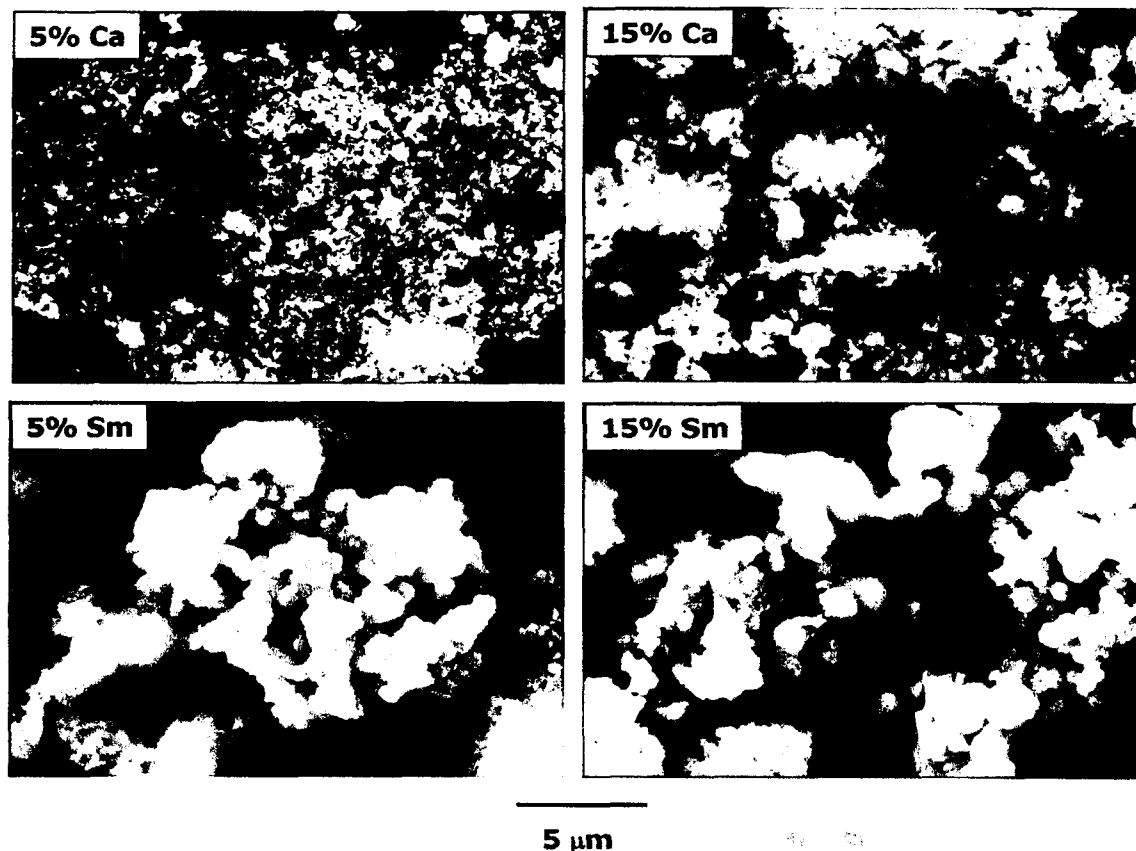


Figura 66. Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, dos pós obtidos após a calcinação a 550 °C / 3 h, de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com adição de dopantes.

Os pós obtidos foram compactados e sinterizados a 950 ou 1000 °C / 3 h. Os difratogramas obtidos após a sinterização são mostrados nas figuras 67 e 68.

Os difratogramas da figura 67 mostram que os picos observados estão relacionados, em sua maioria, com a fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , indexada, o que está de acordo com as informações da literatura <sup>[12,13]</sup>. Com a adição de CaO, existem modificações na estrutura cristalina, caracterizada pelo aparecimento de novos picos, que são referentes, provavelmente, ao  $\text{CaMoO}_4$  <sup>[13]</sup>. Os resultados ainda mostram que não existe a formação de um molibdato misto de lantânio e cálcio.

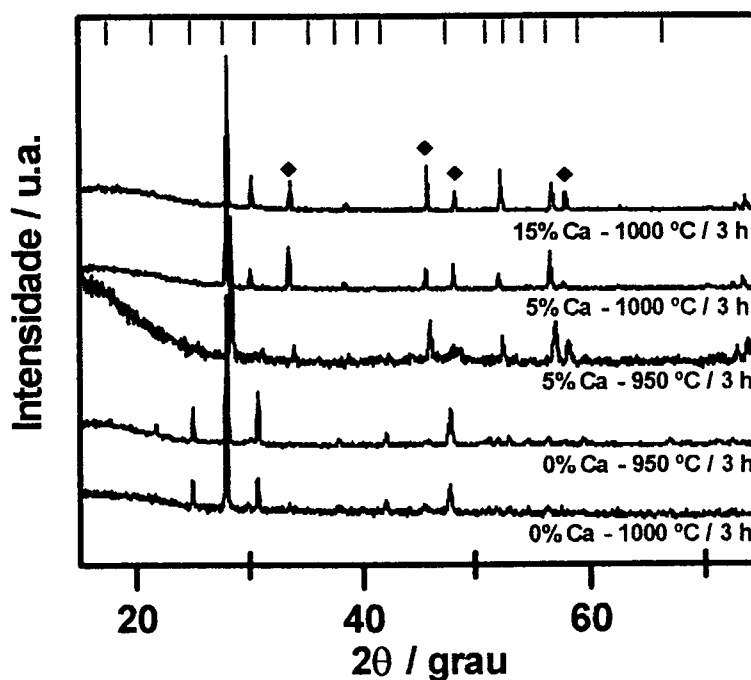


Figura 67. Difrátogramas de raios X das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{Ca}$ , sinterizadas e das amostras sem adição de dopantes, para efeito de comparação. Os picos identificados com | referem-se à fase  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e com ◆,  $\text{CaMoO}_4$ .

Nos difratogramas das amostras com adição de Sm, observa-se a presença da fase de interesse,  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e que a adição desse dopante promove alterações nos difratogramas dos compactos, com a presença de picos que podem ser identificados como sendo da fase  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ . A variação do teor de dopante em uma mesma temperatura não provoca alterações significativas no perfil de difração. Com a variação da temperatura de sinterização, mantendo o mesmo teor de dopante, há alteração na intensidade relativa de alguns picos.

Os dados da literatura <sup>[80]</sup> mostram que mesmo sendo observada a transição de fase, não foram encontrados picos extras nos difratogramas, mesmo com a adição de quantidades mais elevadas de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Esse fato não é observado nos difratogramas experimentais.

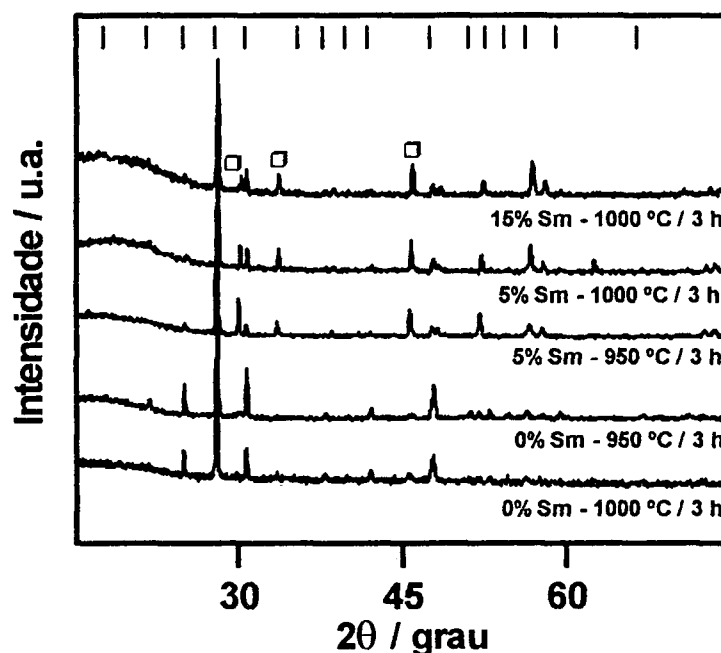


Figura 68. Difratoogramas de raios X das amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + \text{Sm}$ , sinterizadas e das amostras sem adição de dopantes, para efeito de comparação. Os picos identificados com  $\text{I}$  referem-se à fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e com  $\square$ ,  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

As amostras foram ainda analisadas por espectroscopia de impedância e alguns diagramas obtidos são apresentados nas figuras 69 a 76, divididas em função do teor de dopante adicionado e da temperatura de sinterização. Os diagramas das amostras dopadas são apresentados em três temperaturas de medida, analogamente às amostras não dopadas.

Nos diagramas apresentados, observa-se uma diminuição da resistividade com o aumento da temperatura de medida, como esperado. Nos diagramas das amostras preparadas com a adição de  $\text{CaO}$  e sinterizadas a  $950\text{ °C}$ , é possível observar a presença de dois semicírculos sobrepostos em altas frequências e com o aumento da temperatura de medida, a sobreposição torna-se mais acentuada. Nos diagramas das amostras com adição de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , também sinterizadas a  $950\text{ °C}$ , a separação dos dois semicírculos torna-se mais complexa.

Nos diagramas das amostras sinterizadas a  $1000\text{ °C}$ , observa-se a presença de pelo menos dois semicírculos para as amostras com adição de 5% de  $\text{CaO}$  e essa distinção diminui com o aumento da temperatura.

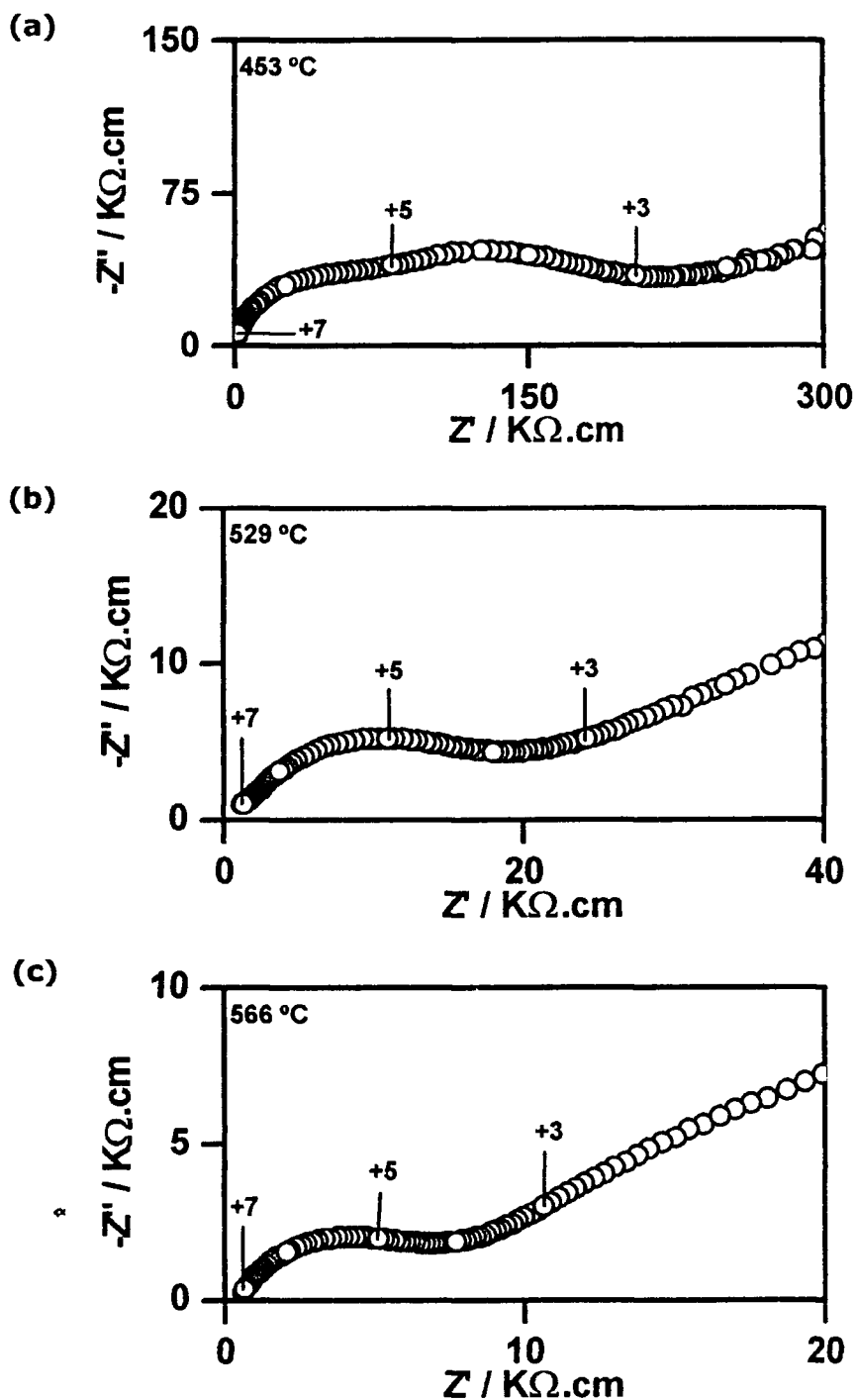


Figura 69. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 5% em mol de CaO, sinterizada a 950 °C / 3 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura.

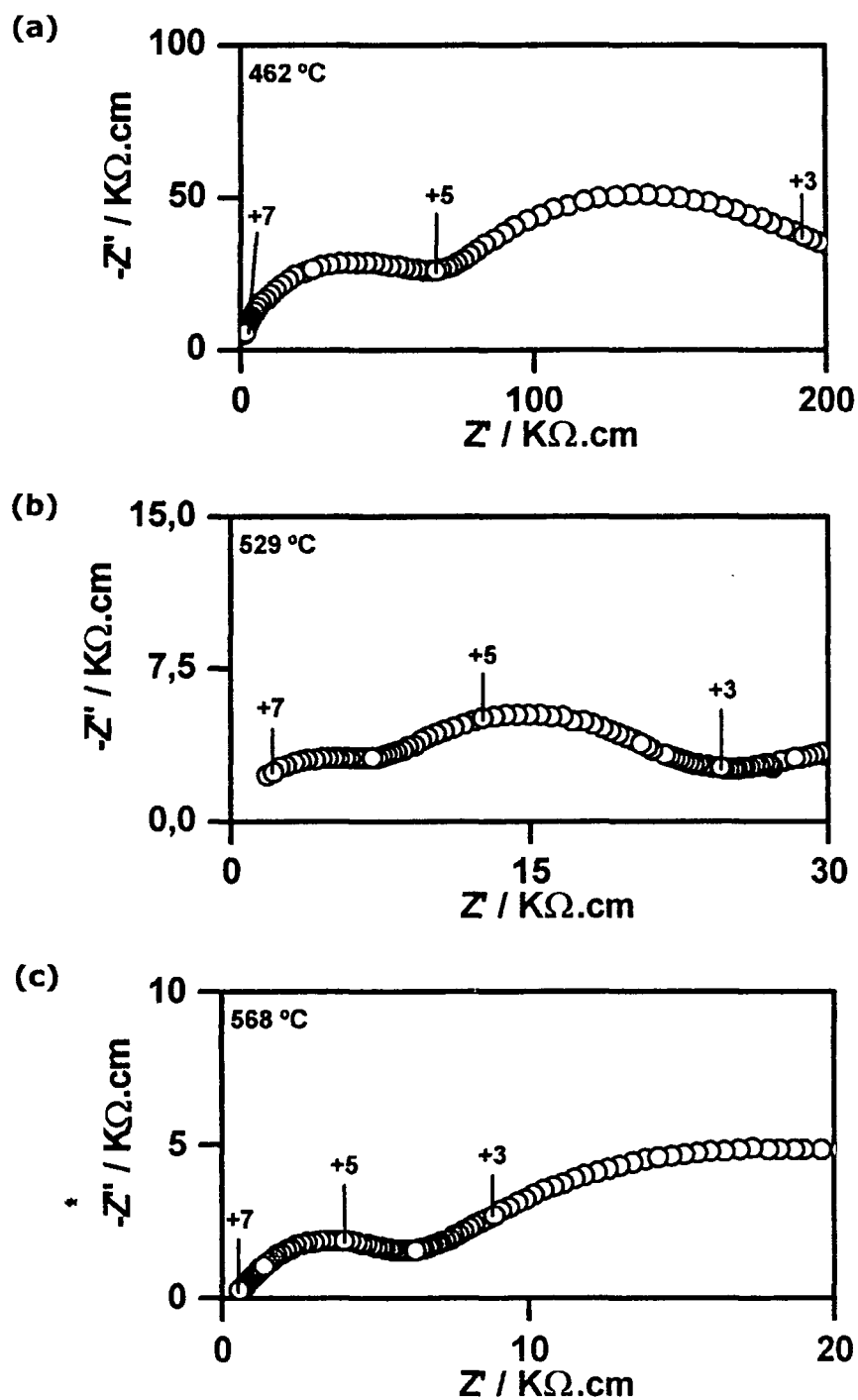


Figura 70. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 15% em mol de CaO, sinterizada a  $950\text{ }^{\circ}\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura.

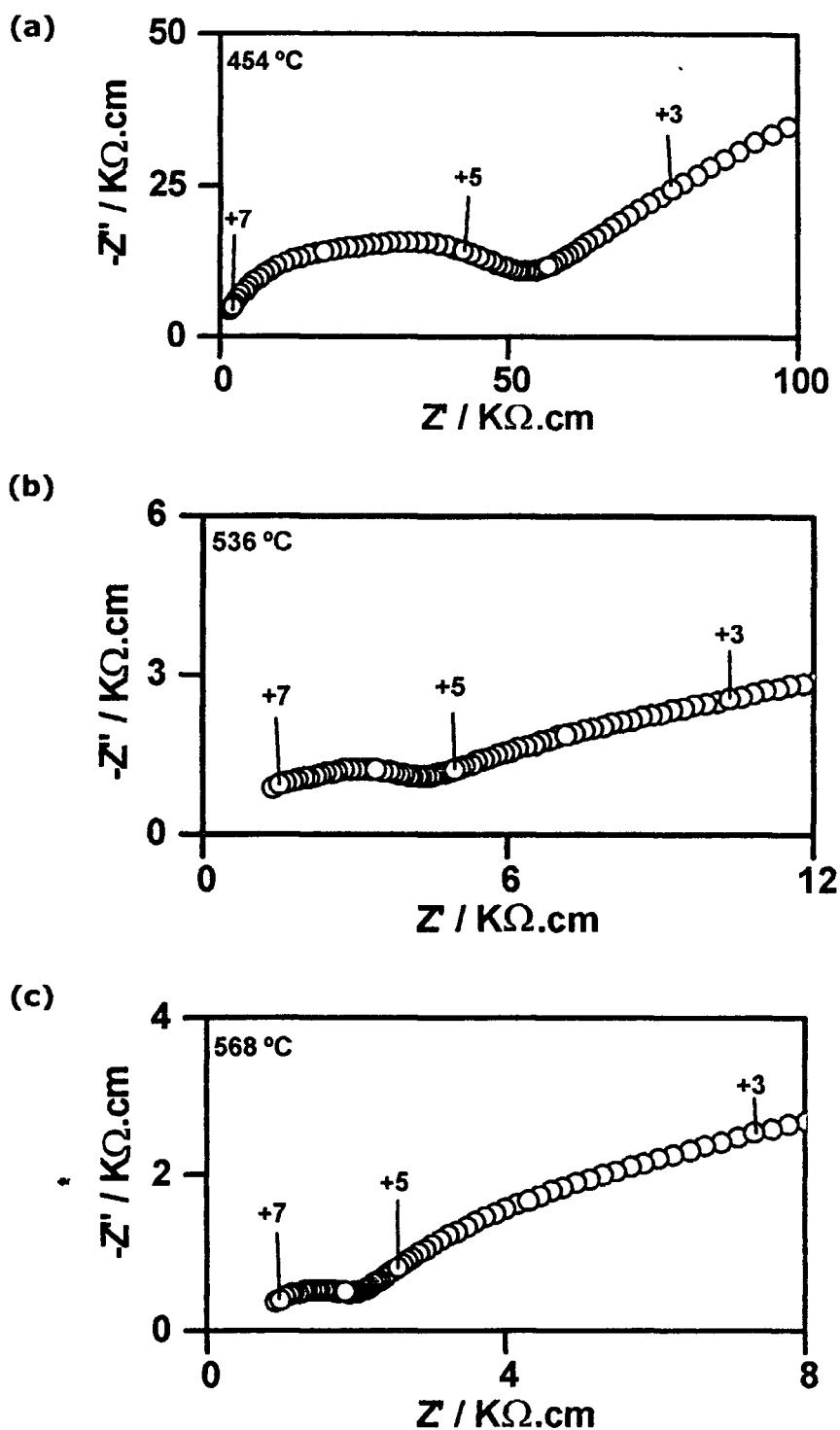


Figura 71. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 5% em mol de  $SmO_{1,5}$ , sinterizada a 950 °C / 3 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura.

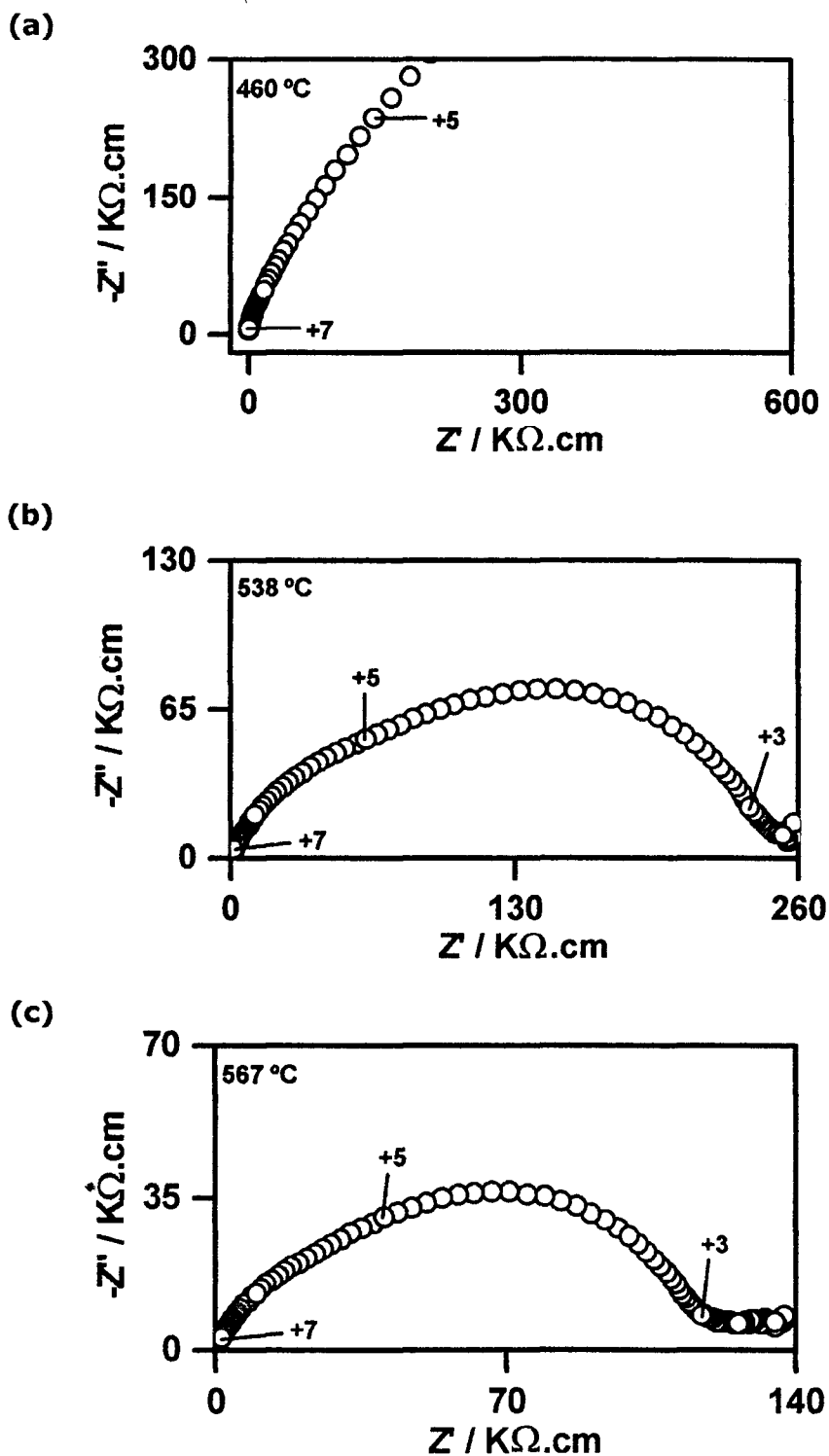


Figura 72. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 15% em mol de SmO<sub>1,5</sub>, sinterizada a 950 °C / 3 h, em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura.

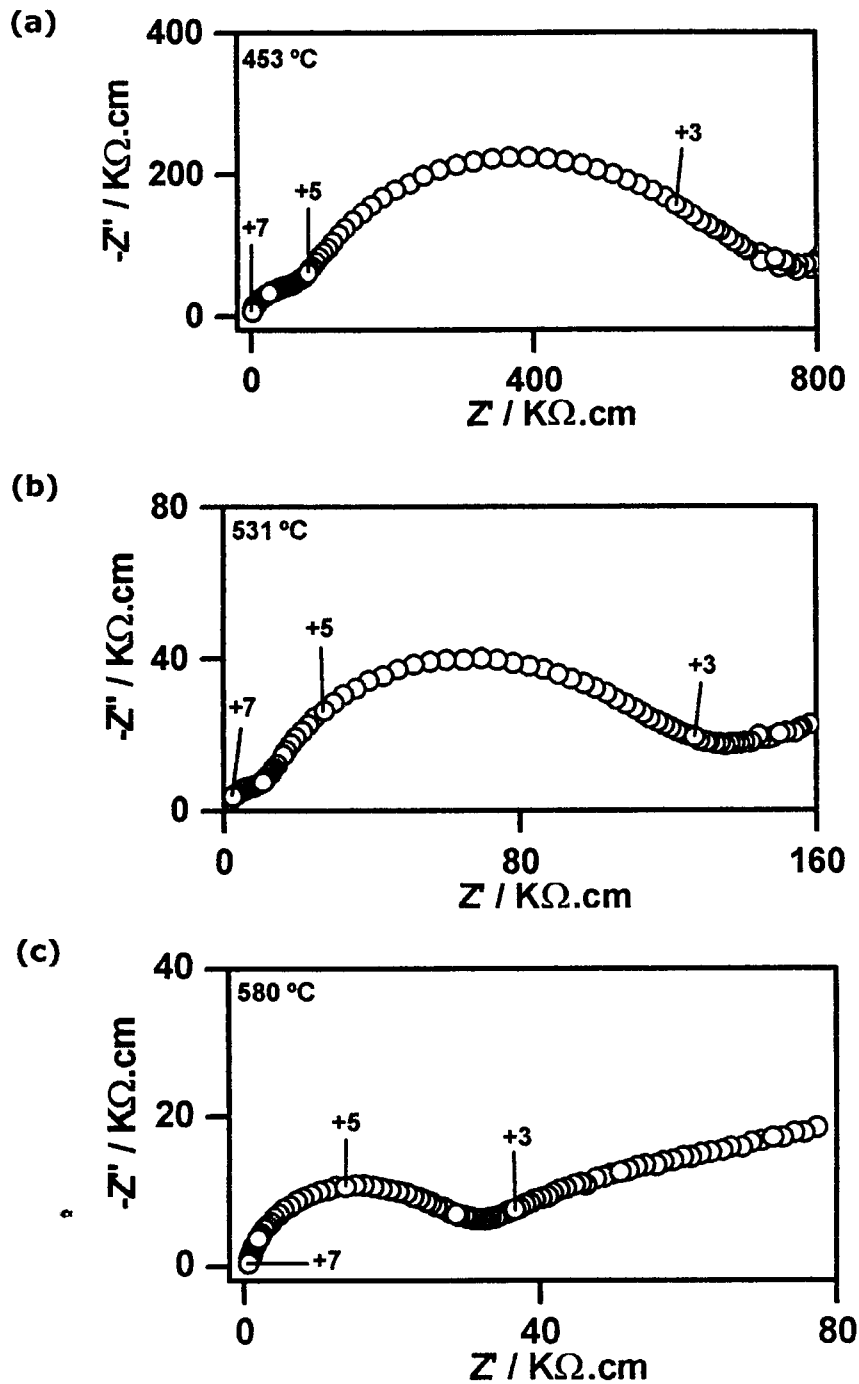


Figura 73. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 5% em mol de CaO, sinterizada a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura.

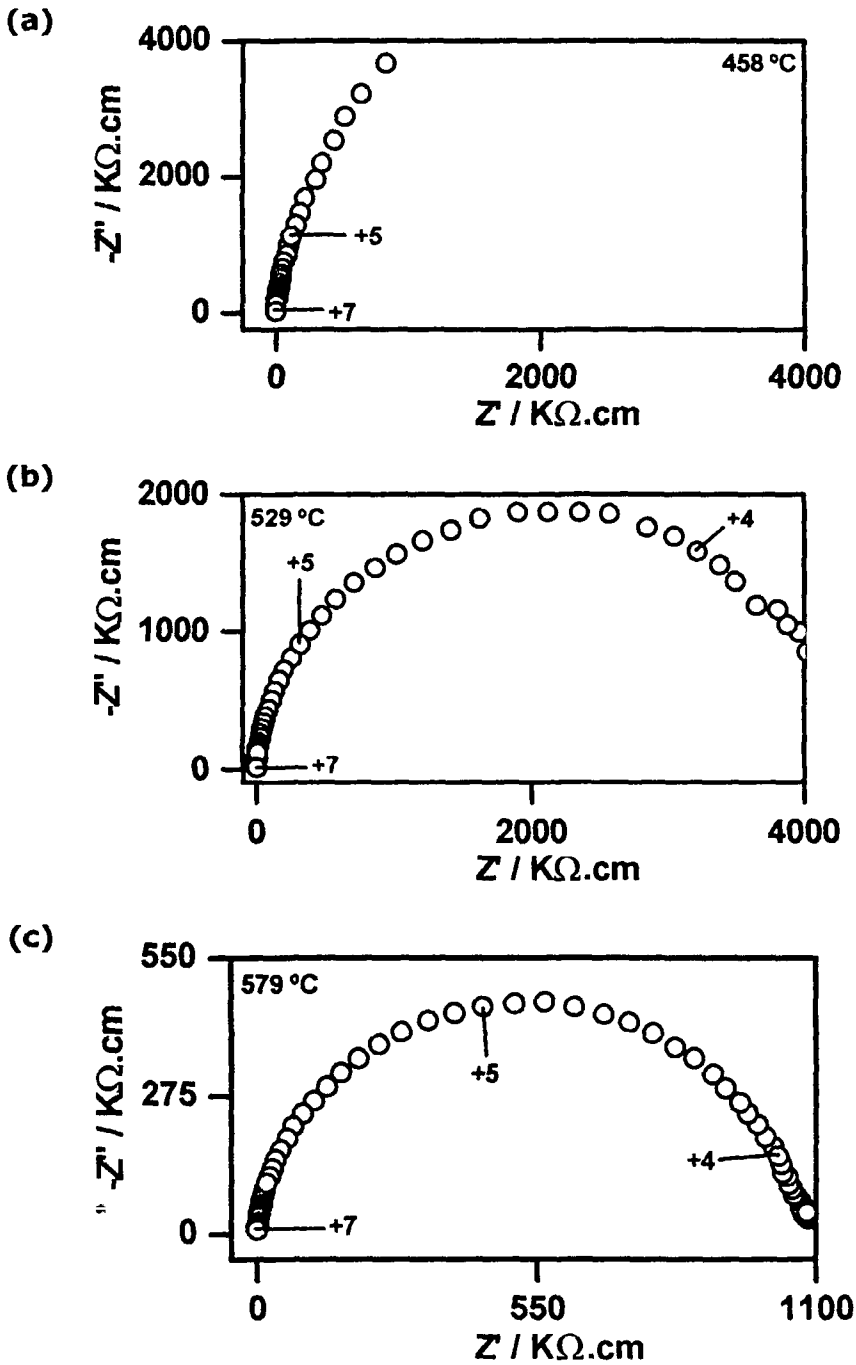


Figura 74. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 15% em mol de CaO, sinterizada a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura.

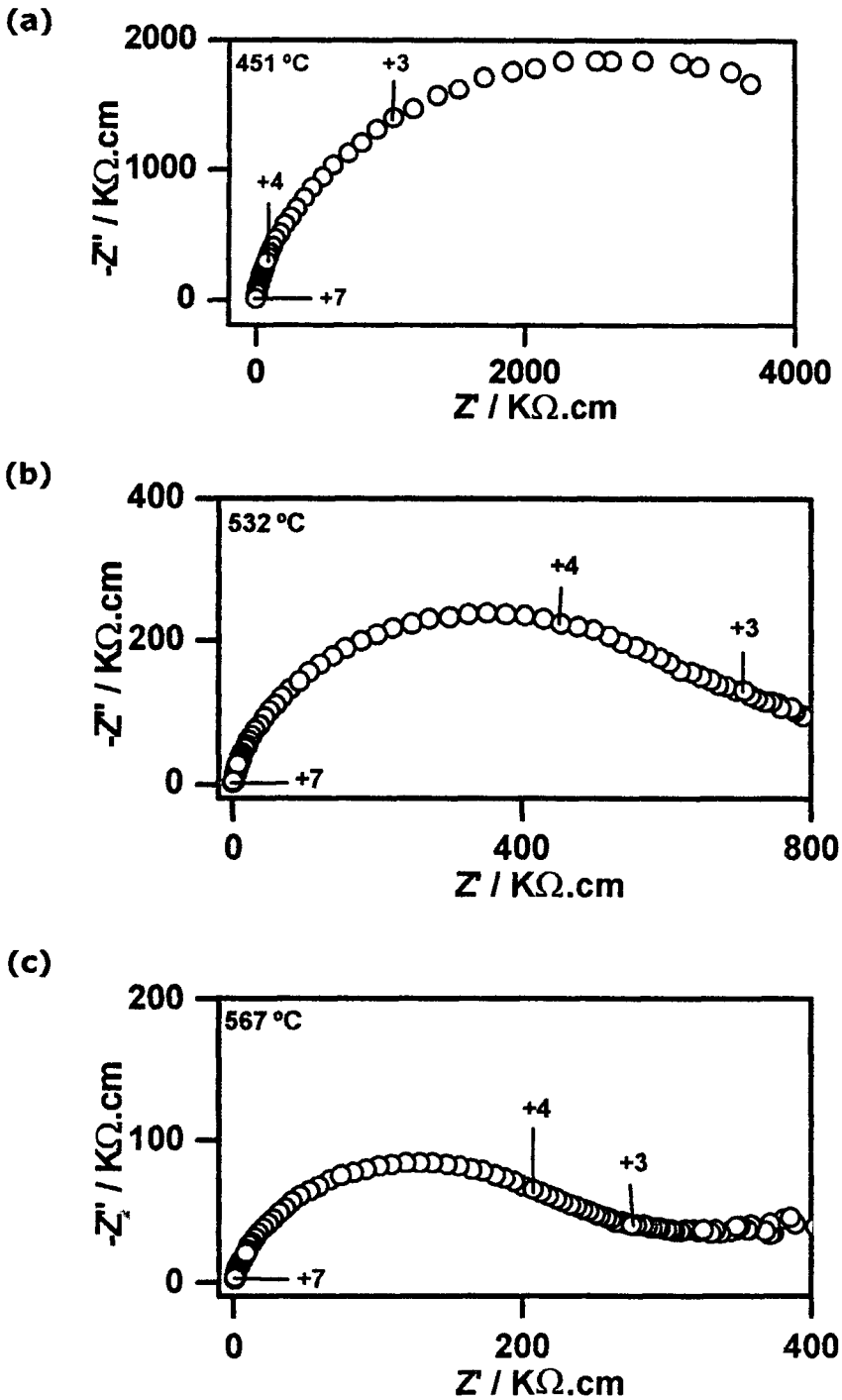


Figura 75. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 5% em mol de  $\text{SmO}_{1,5}$ , sinterizada a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura.

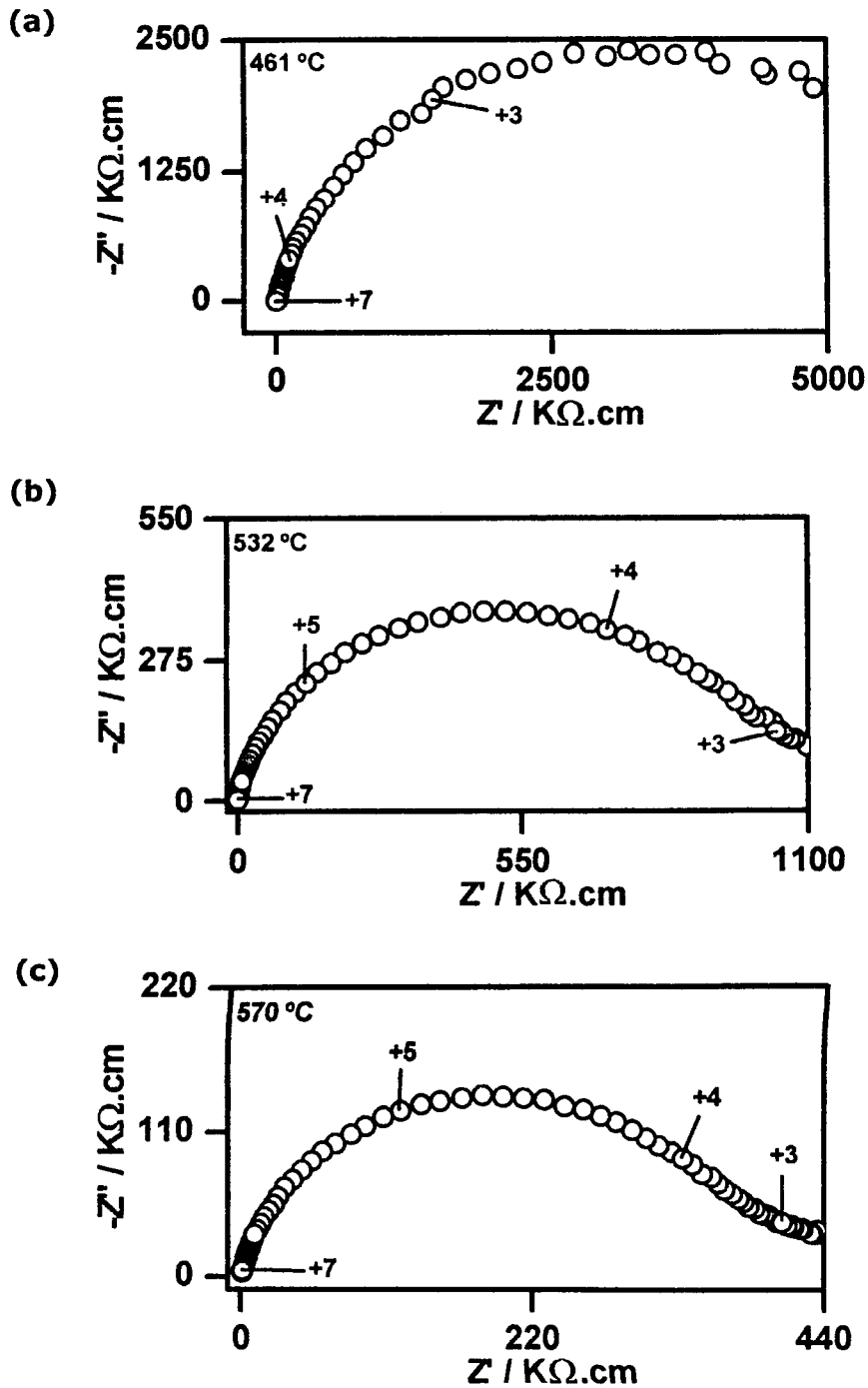


Figura 76. Diagramas de espectroscopia de impedância, ao ar, da amostra com adição de 15% em mol de  $\text{SmO}_{1,5}$ , sinterizada a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} / 3\text{ h}$ , em temperatura de medida relacionada com (a) região de baixa temperatura, (b) temperatura intermediária e (c) alta temperatura.

Para as amostras com adição de 5% em mol de CaO (figuras 69 e 73), observa-se uma alteração na forma dos diagramas e nos valores de resistência, quando comparados na mesma região de temperatura, em função do aumento da temperatura de sinterização. Isso pode ser explicado pela possibilidade de formação de uma fase secundária nos contornos de grão, que apresenta uma maior resistividade, como por exemplo o molibdato de cálcio. Com o aumento da temperatura de medida, o efeito intergranular possui uma menor importância. Neste caso, o fator mais importante é a presença da fase  $\beta$ , que ainda assim é mais resistiva quando a amostra é sinterizada a 1000 °C, sugerindo uma alteração, em função da presença da fase secundária, na composição dos grãos, com uma mistura de fases. Assim, o aumento da temperatura de sinterização, nesse caso, parece alterar a fração volumétrica das fases no material sinterizado.

Esse efeito também pode ser observado nas amostras com adição de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , sendo mais importante nas amostras com adição de 15% em mol de  $\text{SmO}_{1,5}$  (figuras 72 e 76), devido, provavelmente, à presença de  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  e/ou outra fase secundária no contorno de grão.

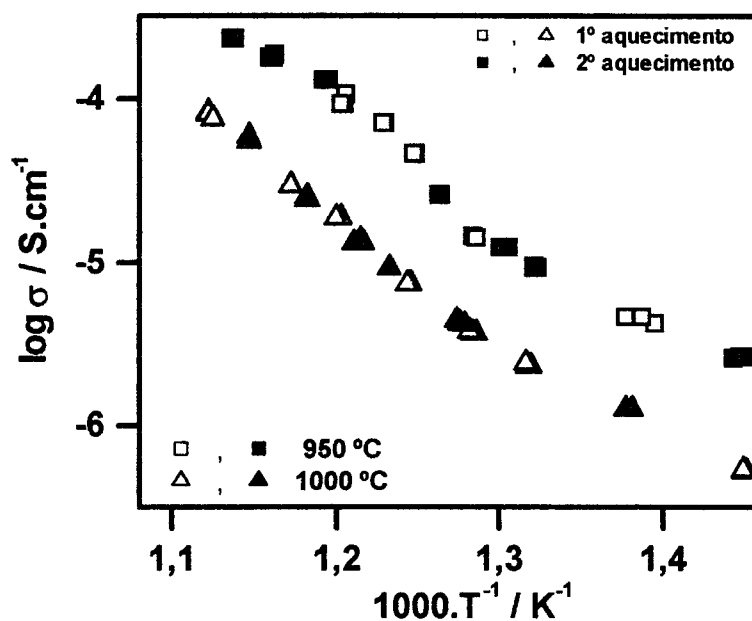
A adição de 15% de CaO aumenta consideravelmente a resistividade da amostra, quando os compactos são obtidos a 1000 °C / 3 h (figura 74) e não é possível a separação dos dois semicírculos. A possível presença de fase secundária, com o aumento da temperatura de sinterização, sugere que ocorra uma migração do  $\text{Ca}^{2+}$  para o contorno de grão, formando uma outra fase.

Para as amostras com adição de CaO, foram encontrados na literatura diagramas de impedância para amostras sinterizadas a 1200 °C, ao ar <sup>[13]</sup>. Os diagramas apresentados são de medidas realizadas a 500 °C e os resultados da literatura mostram uma menor resistividade, provavelmente devido à menor porosidade.

Os diagramas de impedância observados na literatura para amostras de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com adição de Sm <sup>[80]</sup>, sinterizado a 900 °C / 10 h, foram obtidos na temperatura de 650 °C. Dessa maneira, os diagramas apresentam o mesmo comportamento, tanto para as medidas experimentais como para as os resultados da literatura.

A partir dos dados obtidos por espectroscopia de impedância, foram plotados os gráficos de Arrhenius para a condutividade para todas as amostras dopadas. Esses resultados são apresentados nas figuras 77 a 80.

(a)



(b)

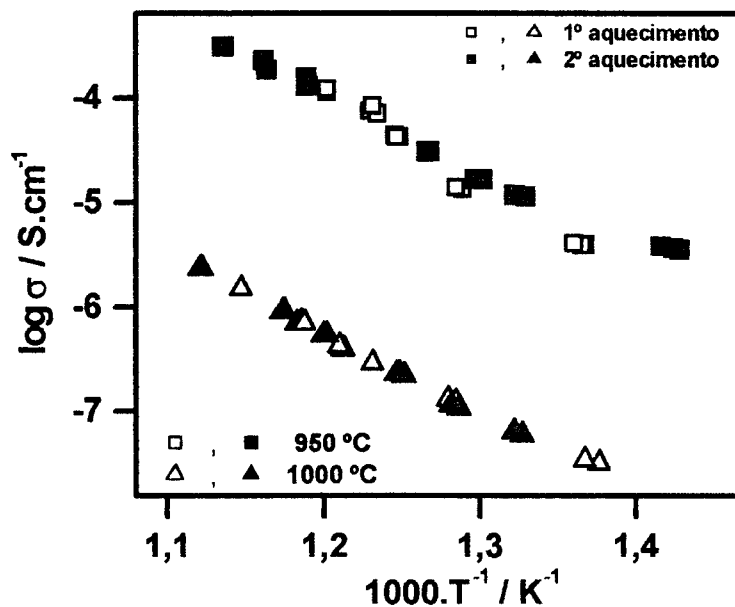


Figura 77. Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, com a adição de (a) 5% e (b) 15% em mol de CaO, sinterizadas a 950 °C ou 1000 °C.

Da mesma maneira que para as amostras sem a adição de dopantes, as amostras foram analisadas em dias diferentes, representados nas figuras 77 e 79 por símbolos abertos ou fechados para a mesma amostra, confirmando a sua

estabilidade térmica. Para todas as amostras dopadas, verificou-se que a condutividade é mais elevada para aquelas sinterizadas a 950 °C.

Na figura 77, observa-se que as amostras com adição de 5% em mol de CaO apresentam transição de fase, concordando com os resultados da literatura para materiais preparados por mistura de óxidos [12,73]. No caso da sinterização a 1000 °C, a transição de fase é menos acentuada. As amostras com adição de 5% ou 15% em mol de CaO, sinterizadas a 950 °C, apresentam praticamente o mesmo valor de condutividade.

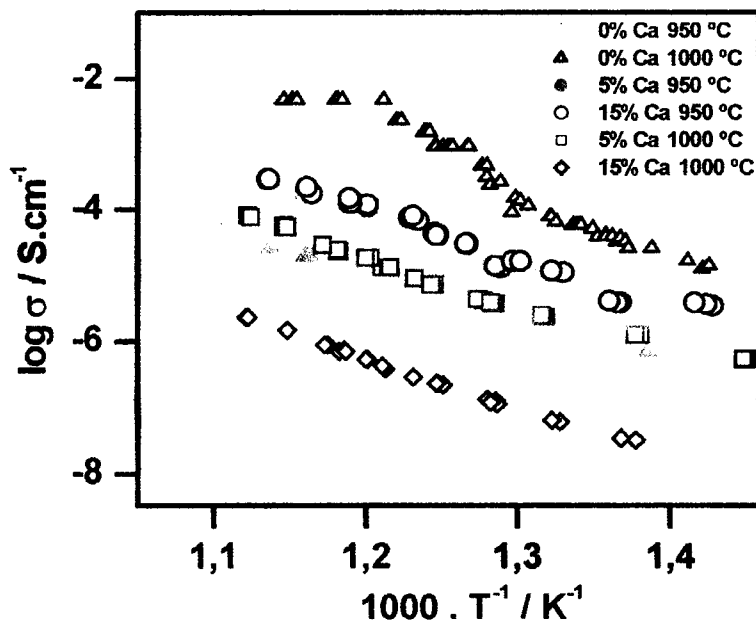


Figura 78. Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, com a adição de CaO, sinterizadas a 950 °C ou 1000 °C / 3 h e comparação com amostra sem adição de dopante.

As figuras 77 a 80 mostram que a variação na ordem de grandeza da condutividade é dependente do tipo e da quantidade de dopante e também do tratamento térmico para a obtenção dos compactos.

Para as amostras com 5% e 15 % em mol de CaO, é possível distinguir um salto na condutividade, como é mostrado na figura 77. Assim, a adição de 5% de Ca não foi efetiva na eliminação da transição de fase, para as condições experimentais utilizadas, embora, com o aumento da temperatura de sinterização, a variação de ordem de grandeza da condutividade diminua. A transição de fase ocorre entre 500 e 540 °C, temperaturas inferiores aos intervalos de temperatura de transição de fase das amostras sem a adição de dopantes, como apresentado anteriormente.

Para as amostras com adição de CaO sinterizadas a 950 °C, o valor da condutividade é mais elevado do que para a amostra sem a adição de CaO, independente do valor adicionado, mesmo com a presença da transição de fase. Para as amostras sinterizadas a 1000 °C, com a adição de 5% em mol de CaO a condutividade é menor que a amostra sem adição de dopante, sinterizada a 1000 °C, e da mesma ordem de grandeza da amostra sem adição de dopante, sinterizada a 950 °C, que não apresenta transição de fase.

No caso da amostra com adição de 15% em mol de CaO e sinterizada a 1000 °C, a transição de fase é ainda menos acentuada do que para as amostras com adição de 5% em mol de CaO. Entretanto, a condutividade elétrica é inferior à das demais amostras.

Para as amostras com adição de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como mostrado na figura 79, tanto com a adição de 5 ou 15% em mol de SmO<sub>1,5</sub>, não foi observada a diferença de magnitude nos valores de condutividade, nas temperaturas de sinterização de 950 ou 1000 °C, que possam estar relacionada com a transição de fase do material.

Assim como para as amostras com adição de CaO, nas amostras com adição de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a condutividade é menor para os compactos obtidos a 950 °C do que para os compactos obtidos a 1000 °C.

Dessa maneira, verifica-se que a diminuição da condutividade em função do aumento da temperatura de sinterização independe do tipo de dopante utilizado para a tentativa de estabilização da fase β.

Para a amostra com adição de 5% em mol de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sinterizada a 950 °C, a condutividade apresenta valores próximos ao da amostra sem adição de dopante, sinterizada a 1000 °C, em baixa temperatura, mas em alta temperatura a condutividade é inferior à da amostra pura, como pode ser visto na figura 80.

Com a adição de 15% em mol de SmO<sub>1,5</sub>, para a amostra sinterizada a 950 °C, a condutividade é próxima ao valor da condutividade da amostra sinterizada a 950 °C, sem a adição de dopante. Para as amostras sinterizadas a 1000 °C, a adição de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promove a diminuição da condutividade, em relação à amostra sem a adição de dopante, sinterizada a 950 °C, independente da quantidade de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionada.

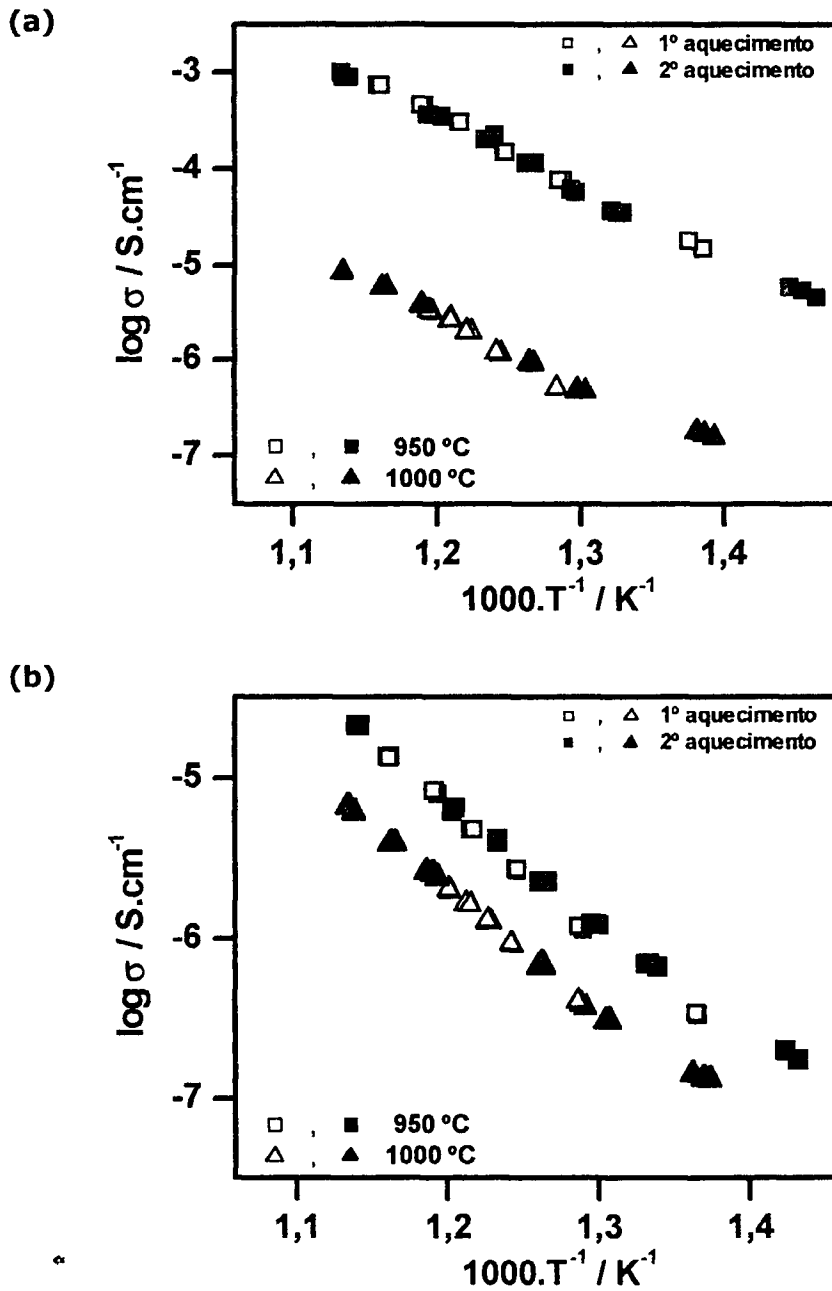


Figura 79. Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, com a adição de (a) 5% e (b) 15% em mol de  $\text{SmO}_{1,5}$ , sinterizadas a 950 °C ou 1000 °C.

Tanto os resultados de condutividade da literatura <sup>[13]</sup> como os resultados experimentais deste trabalho encontram-se no mesmo intervalo de ordem de grandeza, mesmo com as diferentes temperaturas de obtenção dos compactos. Para as amostras com adição de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , aquelas que apresentam maiores valores de condutividade apresentam valores compatíveis com os resultados

encontrados na literatura <sup>[80]</sup>. É importante ressaltar que em nenhum dos trabalhos citados e nem neste foram feitas correções para a porosidade das amostras.

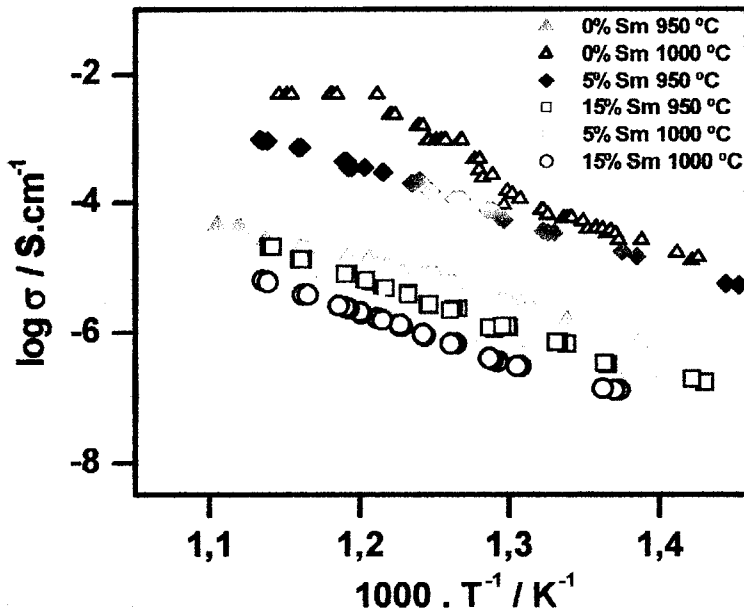


Figura 80. Gráficos de Arrhenius da condutividade das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, com a adição de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , sinterizadas a 950 °C ou 1000 °C e comparação com amostra sem adição de dopante.

Segundo dados da literatura, a eliminação da transição de fase com a adição de CaO é dependente do teor e da técnica de síntese, podendo ocorrer para adições de 4% em mol de CaO, para amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos <sup>[13]</sup> ou 15% em mol, para amostras preparadas pela técnica convencional de mistura de óxidos <sup>[12,73]</sup>. Para as amostras com adição de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , a adição de teores acima de 5% em mol é suficiente para a estabilização da fase <sup>[80]</sup>.

Outros íons também podem ser utilizados para estabilizar a fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  em baixa temperatura <sup>[15,24,25,34,74,77,79,86,89,91]</sup>. Analisando os resultados dos trabalhos citados, observa-se que há uma influência direta do tipo e teor de dopante, do método de síntese utilizado e da temperatura e tempo de sinterização.

Foram calculados os valores da energia de ativação para as amostras dopadas e o resultado é mostrado na tabela 15, juntamente com os valores para

os materiais sem a adição de dopante, para efeito de comparação. Foram determinadas os valores de energia de ativação das amostras dopadas que não apresentam a transição de fase e da amostra cuja transição de fase é de fácil visualização, em relação à alteração na ordem de grandeza da condutividade.

Os valores de energia de ativação calculados mostram que as amostras dopadas apresentam valores próximos de energia de ativação e que para a amostra com 5% em mol de CaO, os valores de energia de ativação também são próximos ao da amostra pura que também apresenta transição de fase.

Tabela 15. Valores calculados de energia de ativação para as amostras estudadas, com adição de dopante e valores de energia de ativação para amostra sem adição de dopante, para efeito de comparação.

<b>Amostra</b>	<b>Dopante</b>	<b>Sinterização (°C / h )</b>	<b>Energia de ativação (eV)</b>
1	0%	1000 / 3	0,94 / 1,10
2	5% Ca	950 / 3	0,89 / 1,09
3	5% Sm	950 / 3	1,47
4	15% Sm	950 / 3	1,46
5	5% Sm	1000 / 3	1,44
6	15% Sm	1000 / 3	1,47
7	0%	950 / 3	1,32

As demais amostras apresentam valores de energia de ativação mais elevada. Esse fator pode estar associado à presença de outras fases menos condutoras e dessa maneira, a energia de ativação calculada é uma relação entre as energias de ativação das fases presentes ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e outros molibdatos).

De uma maneira geral, os valores de densidade das amostras com a adição de dopantes são menores do que os valores das amostras puras, após a sinterização sob as mesmas condições.

---

## VI. Conclusões

Em relação à amostra sem a adição de dopantes, preparada por técnicas químicas e convencional, a interpretação dos resultados apresentada no capítulo anterior permitiu verificar que:

- ◆ Durante a síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pela técnica de cristalização dos nitratos, ocorre apenas uma mistura física dos nitratos precursores. No caso da síntese de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pela técnica dos precursores poliméricos, há uma interação entre os constituintes, indicando a formação do composto já na forma da resina polimérica precursora.
- ◆ O nitrato de lantânio e de resina polimérica contendo apenas o íon  $\text{La}^{3+}$  apresentam o mesmo comportamento de decomposição térmica, incluindo o valor de temperatura de obtenção do óxido. A amostra de nitrato de molibdênio se decompõe em uma temperatura inferior à da amostra de resina polimérica contendo apenas o íon  $\text{Mo}^{6+}$ .
- ◆ A morfologia e tamanho de partículas / aglomerados dos pós calcinados de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  são dependentes do método de síntese.
- ◆ O material preparado por cristalização dos nitratos e calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ h}$  apresenta a fase  $\beta$  de alta temperatura, em temperatura ambiente, como mostrado pela indexação do perfil da difração de elétrons.
- ◆ A densidade aparente dos compactos sinterizados é fortemente influenciada pelas condições de sinterização.
- ◆ O composto  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi obtido tanto nos materiais calcinados como nos materiais sinterizados, independente da técnica de síntese utilizada e das condições de tratamento térmico. Entretanto, as técnicas utilizadas para a caracterização não permitiram obter resolução suficiente para a identificação, sem ambigüidade, das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .
- ◆ A existência da transformação de fase na maior parte das amostras foi observada nas amostras sinterizadas, por análise térmica diferencial e pela

---

condutividade, sendo que a medida da condutividade é mais sensível que a análise térmica para o estudo de transição de fase nesse material. Em todos os casos foi observada histerese térmica, mostrando se tratar de uma transição de 1ª ordem.

- ◆ Os parâmetros de transição de fase (temperatura inicial, temperatura final, intervalo de temperatura) são dependentes do método de síntese e, portanto, da estrutura cristalina e da microestrutura.
- ◆ Os valores de energia de ativação tanto da fase  $\alpha$  como da fase  $\beta$  são compatíveis com aqueles atribuídos a materiais condutores de íons oxigênio.
- ◆ A amostra sinterizada a 950 °C / 3 h apresenta um comportamento diferente das demais amostras estudadas, pois não apresenta transição de fase e possui o menor valor de condutividade entre as amostras analisadas.

Em relação às amostras com adição de dopantes, preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, foi possível verificar, a partir do conjunto de resultados analisados, que:

- ◆ A introdução de CaO altera o perfil de decomposição térmica, enquanto que a adição de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  não provoca modificações no perfil de decomposição térmica da resina polimérica precursora de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .
- ◆ A introdução tanto de CaO (5 ou 15% em mol) como de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , nos teores estudados, deram origem a fases indesejáveis de molibdatos de cálcio e de samário, respectivamente.
- ◆ Para sinterizações em temperaturas acima de 950 °C, há o aumento da resistividade elétrica e, provavelmente, uma alteração na fração volumétrica das fases constituintes.
- ◆ Para a estabilização da fase  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  com a adição de CaO, é necessário uma temperatura mais elevada, independente do teor de dopante. Nesse caso, a temperatura de sinterização é um parâmetro crítico a ser estudado.

Em relação ao conjunto de todos os resultados obtidos neste trabalho, foi possível determinar que:

- ◆ A transição de fase no  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  é um fenômeno complexo, que é dependente principalmente da estrutura cristalina, da composição das fases e fração volumétrica das fases. Portanto, as condições de síntese e obtenção dos compactos são parâmetros relevantes para a otimização da condutividade no  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ .
- ◆ O  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  preparado por método químico (precursores poliméricos ou cristalização dos nitratos) apresenta maior estabilidade em diferentes atmosferas que o material preparado pelo método cerâmico.

## **Anexo A. Técnicas de caracterização**

Os materiais obtidos durante as etapas de síntese, calcinação e sinterização das amostras foram caracterizados por algumas técnicas que permitem verificar características das amostras como comportamento durante a decomposição térmica, obtenção de fases, densificação e propriedades elétricas.

Neste anexo será dada uma breve explanação dos princípios das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

### **1. Análises Térmicas**

A definição de análise térmica pode ser considerada como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura <sup>[93,114-116]</sup>. A classificação dos métodos termoanalíticos, de acordo com a International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC), baseia-se na propriedade que é medida em função da temperatura, entre elas variação de massa, temperatura, entalpia, dimensões, características mecânicas, acústicas, ópticas, elétricas ou magnéticas e podem ser realizados os mais diversos estudos, desde estabilidade e decomposição térmica até dados termodinâmicos <sup>[114]</sup>.

A análise termogravimétrica (TG) é a técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra é determinada como função da temperatura ou tempo, quando submetida a um programa controlado de temperatura. Fatores como a razão de aquecimento, atmosfera do forno e características das amostras afetam as curvas termoanalíticas. Podem ser citados, por exemplo, o deslocamento de picos relacionados a eventos térmicos e a alteração no número de etapas de decomposição térmica <sup>[114,115]</sup>.

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica pela qual a diferença de temperatura entre a substância de interesse e o material de referência, termicamente estável, é medida em função da temperatura do forno, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura, fornecendo dados qualitativos. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições de entalpia, sendo reações exotérmicas ou endotérmicas, representadas na forma de picos. No caso de transições de segunda ordem,

observa-se a mudança da linha base, sem a presença de picos <sup>[114,115]</sup>. A tabela A.1 apresenta a origem físico-química de alguns picos observados nas curvas de análise térmica diferencial <sup>[93,116]</sup>.

Tabela A.1. Origem físico-química dos picos observados nas curvas de análise térmica diferencial <sup>[93,116]</sup>.

Fenômeno	Variação de entalpia	
	endotérmico	exotérmico
Transição cristalina	X	X
Cristalização		X
Desidratação	X	
Decomposição	X	
Reações em estado sólido	X	X

O material de referência deve ser, preferencialmente, um material com aproximadamente a mesma massa da amostra e que não sofra nenhuma alteração no intervalo de temperatura de interesse <sup>[114]</sup>.

Da mesma maneira que para as curvas TG, fatores instrumentais e características da amostra afetam as curvas DTA, como por exemplo, com o aumento da razão de aquecimento há um deslocamento da posição do pico para temperaturas mais altas e o aumento da amplitude do pico <sup>[115]</sup>. Alguns fatores importantes como parâmetros operacionais são, por exemplo, a massa de amostra, que deve ser em maior quantidade para a detecção de transições que envolvem baixa energia e que apresentam picos mais alargados, com baixa resolução e precisão da temperatura; e a razão de aquecimento, que deve ser alta para um aumento da detecção do sinal, mas esse fator acarreta uma diminuição da resolução e da exatidão da temperatura <sup>[115]</sup>.

No estudo de processos reversíveis, nos quais são observados picos correspondentes no aquecimento e no resfriamento, é possível observar uma histerese, ou seja, um deslocamento em temperatura, do pico relacionado com o evento térmico, durante o resfriamento. A histerese não depende somente da natureza do material e das mudanças estruturais envolvidas, mas também devido à fatores experimentais, como por exemplo a taxa de resfriamento <sup>[93]</sup>.

Transformações de fase polimórficas podem ser estudadas por DTA pois as propriedades químicas e físicas de uma amostra podem ser modificadas ou alteradas completamente como consequência da transição de fase [93].

## 2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As técnicas espectroscópicas de análises de materiais funcionam sob o mesmo princípio: em certas condições, os materiais são capazes de absorver ou emitir energia, normalmente na forma de radiação eletromagnética. O espectro eletromagnético cobre uma ampla faixa de comprimento de onda e energia. As diferentes técnicas operam em frequências diferentes, dependendo do processo e magnitude das alterações de energia envolvidas [93], como mostra a figura A.1.

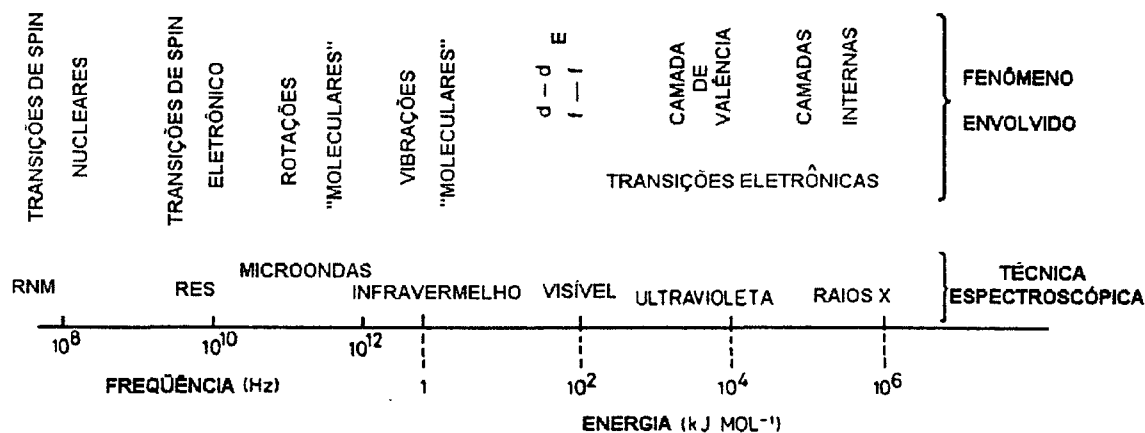


Figura A.1. Principais regiões do espectro eletromagnético e as técnicas espectroscópicas associadas [93].

Na espectroscopia de absorção na região do infravermelho, um espectro de absorção de um material é observado quando há uma alteração na energia total de uma molécula devido à interação com a radiação eletromagnética. A energia total de uma molécula consiste na soma das contribuições de energia rotacional, vibracional, eletrônica e eletromagnética [117].

Uma condição básica para a absorção de radiação infravermelha é que a frequência da radiação absorvida deve corresponder à frequência do modo normal de vibração. O processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética [118,119].

A posição das bandas de absorção é utilizada para a identificação qualitativa pois cada grupo funcional químico apresenta bandas em frequências características. As principais metodologias utilizadas para a análise por espectroscopia de absorção de infravermelho são transmissão, reflectância difusa, reflectância total atenuada, emissão e infravermelho acoplado à microscopia [118,119].

As vibrações das ligações podem envolver uma mudança no comprimento da ligação, conhecida como estiramento ("stretching") ou ainda uma alteração no ângulo de ligação, ocorrendo uma deformação angular ("bending"). As bandas observadas nos espectros são bandas ativas no infravermelho devido à variação do momento de dipolo da ligação e a intensidade das bandas está relacionada com a diferença de eletronegatividade entre os átomos [117-119].

A análise qualitativa por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pode ser realizada verificando-se a presença ou ausência de bandas em regiões de frequência específica, comparando os espectros com os já existentes na literatura ou, ainda, comparando as posições das bandas observadas nos espectros experimentais com as posições conhecidas na literatura, para as vibrações correspondentes para determinados grupos de ligações químicas.

As vantagens de utilizar um equipamento com transformada de Fourier em relação a um espectrômetro clássico dispersivo são a velocidade de medida, ocorrendo uma medida simultânea de todo o espectro; a qualidade do sinal, pois a razão sinal / ruído aumenta com o número de varreduras; a sensibilidade do equipamento, pois uma maior quantidade de luz atinge o detetor e a maior precisão, devido à calibração interna do equipamento ser realizada pelo feixe de laser [117].

### **3. Adsorção Gasosa**

A técnica de adsorção gasosa para o cálculo da área de superfície específica pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett & Teller (BET) [120] baseia-se na adsorção física de um gás inerte conhecido sobre a superfície das partículas, formando uma monocamada, na qual todas as moléculas do gás estão em contato com a superfície da amostra, a uma temperatura fixa, variando a pressão parcial do gás injetado no porta amostra, até atingir a saturação

( $P/P_0 = 1$ ), na qual todo o gás é condensado. Com o caminho inverso obtém-se a isoterma de dessorção [121,122].

Em muitos casos as isotermas de adsorção e dessorção não são coincidentes, resultando em uma histerese. Se as interações sólido-gás são exclusivamente de natureza física, a forma das isotermas e da histerese será determinada pela textura do sólido. A forma das isotermas está associada ao calor de adsorção e à dimensão característica dos poros presentes nos sólidos, de acordo com a classificação de Brunauer, Deming, Deming & Teller (BDDT) [120]. A International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) propõe que as histereses observadas nos sólidos enquadram-se em um dos quatro tipos mostrados na figura A.2. A histerese resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros [121-123].

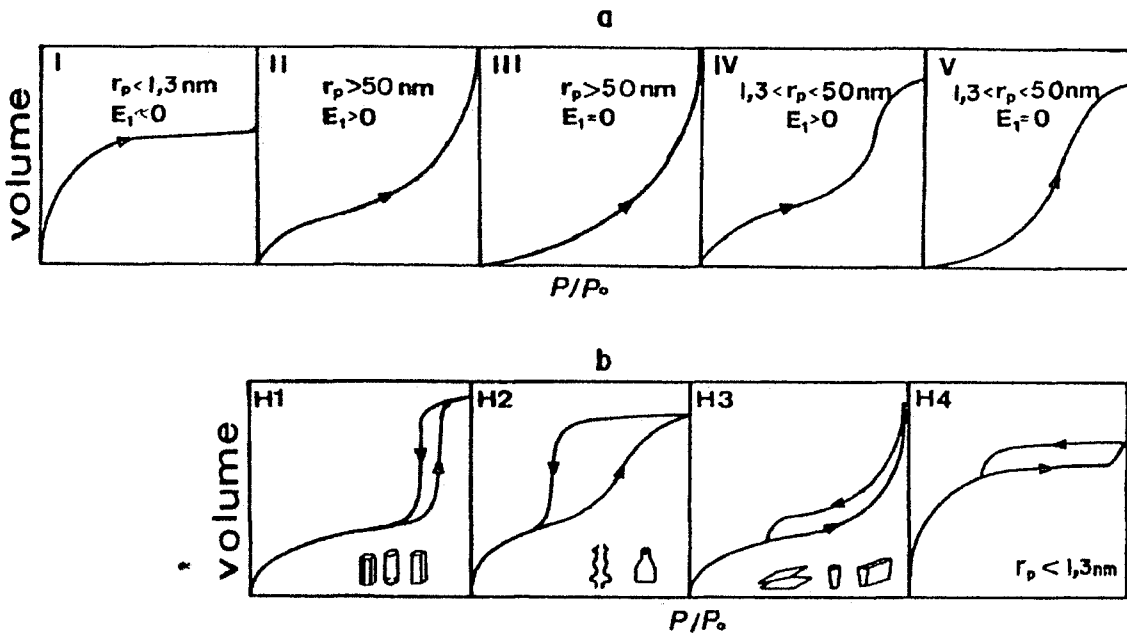


Figura A.2. Classificação das isotermas de adsorção / dessorção (a) em sólidos com poros de raio  $r$  e energia de adsorção  $E_1$  no intervalo indicado e (b) tipos de histerese de adsorção - dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta [123].

As hipóteses do método BET desprezam as heterogeneidades nas superfícies dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas, que modificam as isotermas a altas

pressões. Portanto, o intervalo de pressão relativa ( $P/P_0$ ) no qual o modelo é válido está entre 0,05 e 0,35 <sup>[122,123]</sup>.

Segundo a teoria <sup>[122,123]</sup>, os dados da quantidade acumulada de gás adsorvido em função da pressão a uma dada temperatura são utilizados para a construção das isotermas de adsorção e dessorção. Os dados são tratados para o cálculo do valor de área de superfície específica, em  $m^2.g^{-1}$ . A determinação da área de superfície específica a partir do modelo BET é válida somente para as isotermas do tipo II e IV.

#### 4. Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica é uma técnica versátil capaz de fornecer informações sobre uma amostra em uma ampla faixa de aumentos. De um lado, a microscopia eletrônica de varredura complementa a microscopia óptica com o estudo da textura, topografia e características da superfície de pós ou de peças sólidas. De outro lado, a microscopia eletrônica de alta resolução é capaz de fornecer informações em escala atômica <sup>[93]</sup>. A figura A.3 mostra a escala de resolução para a observação de imagens.

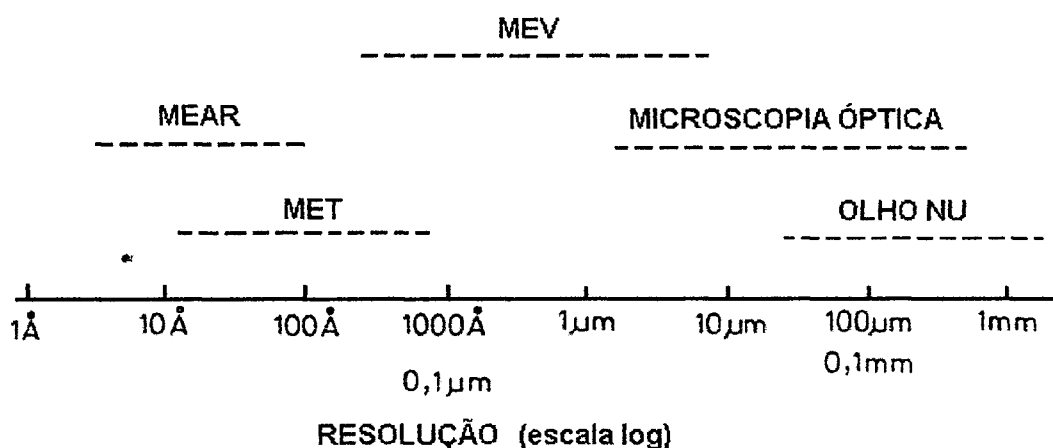


Figura A.3. Escala de resolução para a observação de imagens <sup>[93]</sup>.

O sistema óptico – eletrônico de um microscópio eletrônico de varredura é constituído por uma fonte de elétrons, um sistema de lentes condensadoras, bobinas de varredura e detetores <sup>[124,125]</sup>. O feixe de elétrons é acelerado entre

um catodo e um anodo, passa através das lentes condensadoras e varre a superfície da amostra contida em uma câmara mantida sob vácuo [125]

A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons e raios X com uma faixa de distribuição de energia. As interações podem ser divididas em espalhamento elástico, que afeta a trajetória dos elétrons na amostra sem alterar a energia cinética, responsável pelo fenômeno dos elétrons retroespalhados e espalhamento não-elástico, que compreende as diferentes interações em que há perda de energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra, permitindo a geração de elétrons secundários, Auger, raios X e catodoluminescência. O microscópio eletrônico de varredura apresenta detetores diferentes para cada tipo de sinal, sendo que a resolução é limitada pelas características do equipamento e pelo processo de interação do feixe de elétrons com a amostra [124,125].

As interações analisadas são a emissão de elétrons secundários e retroespalhados, que são utilizados para examinar características das amostras como topografia e composição. A topografia pode ser observada através da interação dos elétrons secundários, de energia menor que 50 eV, com a amostra. Variações localizadas do ângulo de inclinação da superfície, ou seja, a geometria da superfície, causam variações na intensidade dos elétrons coletados. Os elétrons secundários têm origem na camada de valência e emergem da superfície da amostra, permitindo a visualização da topografia [124,125].

A composição é observada em função da diferença de contraste de tons de cinza, relacionada com o número atômico de cada constituinte. O aumento do número atômico aumenta a emissão de elétrons retroespalhados, de energia acima de 50 eV, o que faz com que elementos mais pesados sejam observados em tons mais claros. O contraste de número atômico entre elementos adjacentes é alto em baixos números atômicos e menos intenso em números atômicos mais elevados [125].

Amostras de materiais não condutores necessitam de uma camada condutora sobre a superfície para evitar efeitos de acúmulo de carga na superfície da amostra. Para isso, podem ser realizados recobrimento com ouro, carbono ou ligas ouro-paládio. Para o recobrimento com ouro é utilizada a técnica de deposição de íons ("sputtering"), na qual um alvo (Au-Pd) é bombardeado com átomos de um gás como o argônio, por exemplo, e átomos do metal são ejetados do alvo e depositados sobre a superfície da amostra. Geralmente são utilizadas pressões entre 0,1 e 0,05 mbar [124].

O sistema de um microscópio eletrônico de transmissão é formado por uma coluna na qual o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra e onde a imagem é ampliada para observação. A imagem observada é a reprodução da distribuição dos elétrons que deixam a amostra pela superfície inferior. O contraste na imagem aumenta quando a abertura objetiva bloqueia todos os elétrons espalhados ou difratados e permite apenas a passagem dos elétrons transmitidos. Neste caso, observa-se a imagem em campo claro. A mesma área da amostra também pode ser observada em campo escuro (imagem formada apenas por elétrons difratados) através do deslocamento da abertura objetiva ou através da inclinação adequada do feixe incidente. O diagrama de difração é formado por elétrons que passaram pela amostra em toda a área irradiada pelo feixe incidente. Embora não exista no plano focal da lente objetiva, o diagrama pode ser observado através de artefatos no plano da imagem da lente objetiva <sup>[124]</sup>.

## 5. Difração de raios X

Um padrão ou perfil de difração de raios X é um conjunto de picos, cada um com diferentes posições angulares e intensidades, que são característicos para cada substância. A intensidade dos picos pode variar dependendo do método de preparação da amostra e de condições experimentais <sup>[93]</sup>.

A difração de raios X pode ser utilizada para a identificação de fases, análise quantitativa, determinação do parâmetro de rede de células unitárias de soluções sólidas, determinação da estrutura cristalina e tamanho de cristalito <sup>[93]</sup>. Quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e destrutiva em outras. Para haver interferência construtiva, deve-se observar a Lei de Bragg para a difração de raios X <sup>[93,126]</sup>. A Lei de Bragg é a condição essencial para que ocorra a difração por um sólido e a equação que a representa é <sup>[126]</sup>:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (A1)$$

onde:

$n$  = número inteiro de comprimentos de onda, também chamado de ordem de reflexão;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação;

$d$  = distância interplanar entre dois planos adjacentes;

$\theta$  = ângulo de incidência ou ângulo de Bragg.

A relação entre interferência destrutiva e periodicidade estrutural pode ser analisada pela comparação entre os difratogramas de sólidos, líquidos e gases. O difratograma de um sólido cristalino apresenta picos de difração em posições específicas, em posições angulares nas quais ocorre a difração de raios X. Sólidos amorfos e líquidos apresentam estruturas caracterizadas por uma quase total ausência de periodicidade e uma tendência a ordenamento em curtas distâncias. Dessa maneira, há uma preferência por distâncias atômicas particulares, o que resulta em um difratograma com no máximo dois picos alargados. Os gases monoatômicos não apresentam periodicidade: os átomos estão em posições aleatórias e as posições relativas mudam com o tempo. Neste caso, o difratograma não apresenta nenhum pico de difração, apenas uma diminuição de intensidade com o aumento do ângulo de espalhamento [126].

## **6. Espectroscopia de impedância**

As medidas de espectroscopia de impedância no estudo de eletrólitos sólidos foram inicialmente utilizadas por Bauerle [127] em 1969. A representação dos resultados da impedância ( $Z$ ) medida no plano complexo resulta, no caso de eletrólitos sólidos policristalinos condutores de íons oxigênio, num conjunto de semicírculos que descrevem as resistências e capacitâncias associadas aos fenômenos que ocorrem na amostra.

A medida é realizada formando-se uma célula composta pelo material em estudo e uma camada metálica em cada uma das faces (eletrodos). Um sinal elétrico alternado é aplicado a estes eletrodos e a corrente resultante que passa pela célula é medida. A impedância da célula é calculada e o resultado é apresentado na forma de um diagrama, utilizado para determinar um circuito elétrico equivalente e determinar as propriedades elétricas do material [127,128].

Alguns aspectos da microestrutura do material policristalino podem ser relacionados com os componentes da resistividade total no eletrólito sólido <sup>[129]</sup>. O componente de mais alta freqüência da impedância está associado com a resistividade intragranular e o componente de menor freqüência está associado com as reações que ocorrem na interface eletrólito / eletrodo, denominado como polarização do eletrodo. O componente de freqüências intermediárias é atribuído à resistividade intergranular <sup>[127]</sup>. Essa diferenciação é possível pois cada aspecto da microestrutura apresenta uma freqüência de relaxação característica e se elas forem distintas, é possível identificá-las no espectro resultante <sup>[129]</sup>, como mostra a figura A.4. Quando essas freqüências não são suficientemente distintas, a sobreposição dos arcos de semicírculo se torna significativa e nesse caso é necessária a resolução numérica dos diagramas <sup>[130]</sup>.

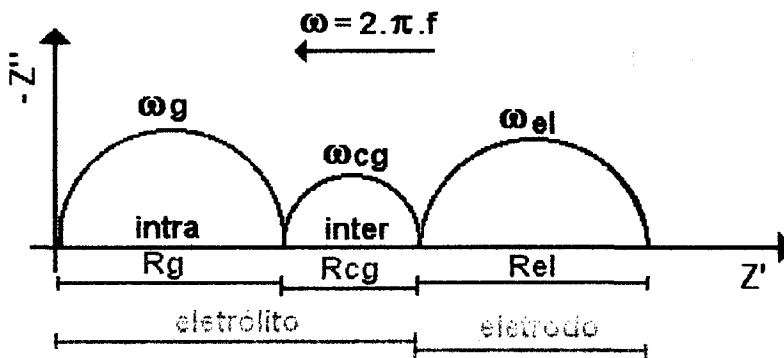


Figura A.4. Esquema da representação dos diagramas de impedância. **R** = resistência de cada um dos componentes (**g** = grão, **cg** = contorno de grão e **el** = eletrodo),  $\omega$  = freqüência angular, a seta indica o aumento da freqüência.

Utilizando a representação de Fresnel, a impedância pode ser escrita segundo a equação:

$$Z(\omega) = Z' + j \cdot Z'' \tag{A2}$$

onde:

**Z** ( $\omega$ ) = impedância;

**Z'** = componente real da impedância

**Z''** = componente imaginário da impedância

Diagramas de impedância de materiais que contém dois tipos de bloqueadores, como poros e contornos de grãos ou fases isolantes e contornos de grãos, podem apresentar um semicírculo adicional em uma faixa de frequência intermediária entre as respostas intragranular e intergranular <sup>[111]</sup>.

Os valores de resistência podem ser obtidos pela intersecção dos semicírculos com o eixo real ( $Z'$ ). Com os valores das resistências de cada componente e conhecendo as dimensões das amostras, é possível calcular a resistividade segundo a equação

$$R = \frac{\rho \times l}{S} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{l}{S} \quad (\text{A3})$$

onde:

**R** = resistência;

$\rho$  = resistividade;

**l** = espessura da amostra;

**S** = área da amostra, assumida como igual à área do eletrodo;

$\sigma$  = condutividade.

Nos diagramas, a normalização em relação ao fator geométrico é realizada para uma comparação direta das amplitudes dos semicírculos. Os números localizados acima dos semicírculos referem-se ao logaritmo decimal da frequência em hertz (Hz).

A resistividade elétrica de um eletrólito sólido varia em função da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius <sup>[129]</sup>:

$$\rho = \rho_0 T \exp\left(\frac{E}{KT}\right) \quad (\text{A4})$$

onde:

$\rho$  = resistividade;

$\rho_0$  = fator pré-exponencial da resistividade;

**E** = energia de ativação aparente para o processo, ou seja, é a barreira de potencial para o processo de difusão do íon  $O^{2-}$  através do eletrólito;

**K** = constante de Boltzmann;

**T** = temperatura absoluta.

## Condutividade elétrica

Alguns materiais têm sido estudados como eletrólitos sólidos e um grande número de estudos sobre as propriedades de transporte desses materiais têm sido realizados. A condutividade elétrica pode ser estudada em função da temperatura, composição, tempo e pressão parcial de diferentes gases <sup>[131]</sup>.

A condutividade elétrica total dos sólidos é dada pela soma das contribuições de todos os portadores de carga presentes. Se o sólido contiver diferentes tipos de portadores de carga, a condutividade pode ser relacionada com cada portador de carga. Em compostos inorgânicos, a condutividade elétrica é dada pela soma das condutividades eletrônica e iônica, segundo a equação <sup>[132,133]</sup>:

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{ion} = \sigma \times (t_{el} + t_{ion}) \quad (A5)$$

onde:

$\sigma$  = condutividade elétrica total

$\sigma_{el}$  = condutividade eletrônica

$\sigma_{ion}$  = condutividade iônica

$t_{el}$  = número de transporte eletrônico

$t_{ion}$  = número de transporte iônico

No caso de eletrólito sólido condutor iônico, a contribuição eletrônica deve ser desprezível e a condutividade elétrica deve ser predominantemente devida à contribuição iônica.

A dependência da condutividade total com a pressão parcial de oxigênio pode ser observada em alguns casos. Dois tipos de dependência podem ser observados nos esquemas da figura A.5 <sup>[131]</sup>. Um estudo completo da condutividade elétrica de um óxido sólido inclui não só a dependência da condutividade com a composição e temperatura, mas também com a pressão parcial de oxigênio <sup>[131]</sup>.

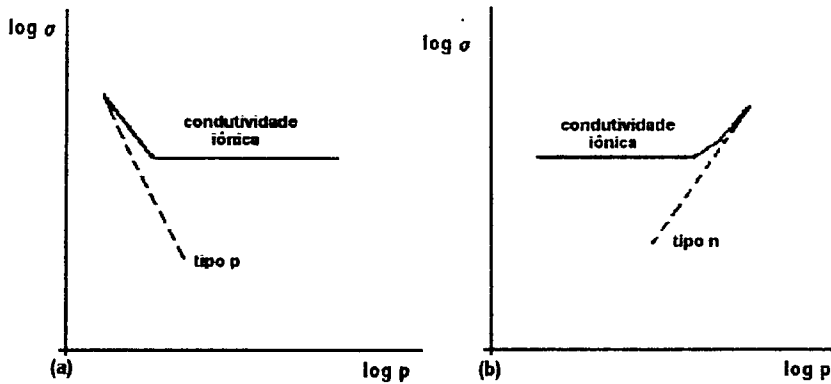


Figura A.5. Esquema dos diferentes tipos de dependência da condutividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio para óxidos sólidos <sup>[131]</sup>.

Como mostrado nesses esquemas, nos condutores predominantemente iônicos a condutividade independe da pressão parcial de oxigênio. Por outro lado, em condutores eletrônicos a condutividade elétrica é função da pressão parcial de oxigênio,  $\sigma \propto pO_2^m$ .

As medidas de espectroscopia de impedância em função da pressão parcial de oxigênio podem ser realizadas através de montagem experimental tendo como constituintes um sensor de oxigênio e uma bomba de oxigênio. O sensor de oxigênio é composto por um tubo de  $ZrO_2$ : 8% mol  $Y_2O_3$  com uma das extremidades fechadas na qual foram aplicados eletrodos de platina nas faces interna e externa. No interior do tubo circula o gás que será monitorado pelo sensor (atmosfera de medida), enquanto que a face externa do tubo fica em contato com o ar ambiente (eletrodo de referência – atmosfera conhecida), como mostra a figura A.6 <sup>[94]</sup>.

Se as pressões parciais de oxigênio são diferentes, as reações de eletrodo ocorrem e os íons migram através do eletrólito sólido. A Lei de Nerst relaciona a diferença de pressão parcial de oxigênio com a voltagem, dada pela equação <sup>[131]</sup>:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_2}{pO_{2,ref}} \quad (A6)$$

onde:

**E** = força eletromotriz do sensor;

**T** = temperatura absoluta do sensor;

**R** = constante dos gases perfeitos;

**F** = constante de Faraday;

**pO<sub>2</sub>** = pressão parcial de oxigênio a ser determinada na atmosfera de medida;

**pO<sub>2</sub> ref**: pressão parcial de oxigênio de referência.

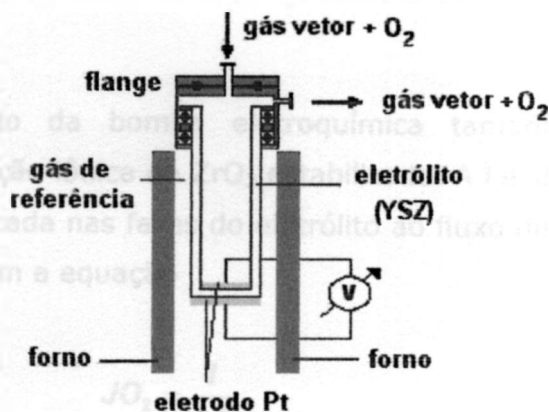


Figura A.6. Esquema do sensor de oxigênio [94].

Através da Lei de Nerst, conhecendo a temperatura e a pressão de referência e medindo-se a força eletromotriz do sensor, é possível determinar a pressão parcial de oxigênio no gás vetor que circula no interior do tubo.

A bomba eletroquímica de oxigênio é um dispositivo que permite a extração ou introdução de oxigênio em um gás ou uma atmosfera [134]. É constituída de um tubo de  $ZrO_2: 8\% \text{ mol } Y_2O_3$  no qual foram depositadas camadas de platina nas superfícies interna e externa, como mostra a figura A.7. O gás vetor circula no interior do tubo e o eletrodo externo está em contato com o ar ambiente. O tubo se encontra no interior de um forno para garantir a temperatura de funcionamento da bomba (entre 700-900 °C). O dispositivo é empregado para controlar a pressão parcial de oxigênio no gás em circulação, ou seja, na mistura de gás vetor, inerte, com  $O_2$ .

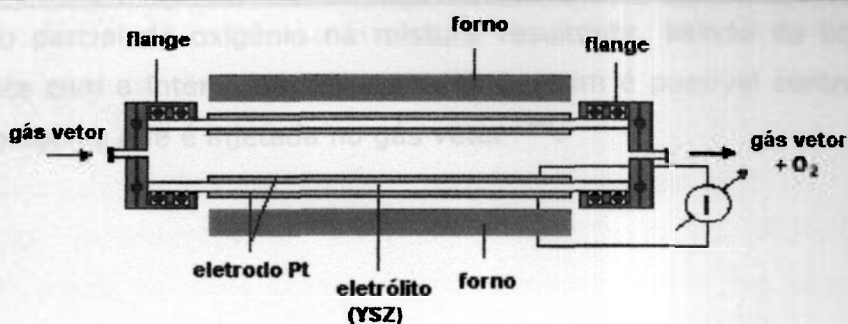


Figura A.7. Esquema da bomba eletroquímica de oxigênio. **I** = fonte de corrente para a bomba.

O funcionamento da bomba eletroquímica também é baseado nas propriedades de condução iônica de  $ZrO_2$  estabilizado. A Lei de Faraday relaciona a corrente elétrica aplicada nas faces do eletrólito ao fluxo de  $O_2$  que atravessa o eletrólito, de acordo com a equação

$$JO_2 = \frac{I}{4F} \quad (A7)$$

onde:

**$JO_2$**  = fluxo de oxigênio;

**$I$**  = corrente elétrica aplicada nas faces do eletrólito;

**$F$**  = constante de Faraday.

Dessa forma, o fluxo de oxigênio tem uma dependência linear com a intensidade de corrente aplicada. Para intensidades de corrente elétrica de até 1 A, a equação pode ser convertida para expressar a dependência da  $pO_2$  no gás vetor que circula no interior da bomba com a intensidade de corrente aplicada através da expressão <sup>[135]</sup>

$$pO_2 = C + \frac{0,209}{D} \times I \quad (A8)$$

onde:

**$pO_2$**  = atmosfera

**$D$**  = fluxo de gás vetor

**$I$**  = intensidade de corrente aplicada.

A pressão parcial de oxigênio na mistura resultante, saindo da bomba, varia linearmente com a intensidade de corrente e assim é possível controlar a quantidade de oxigênio que é injetada no gás vetor <sup>[94]</sup>.

## Anexo B. Caracterização do $\text{La}_2\text{MoO}_6$ preparado pela técnica de complexação de cátions

Os molibdatos de lantânio formam um grupo de materiais cerâmicos cujas propriedades são dependentes da estrutura cristalina e da valência do molibdênio. O diagrama de fases deste sistema apresenta diferentes fases com razão molar  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, 2:1, 3:1 and 9:4 [9].

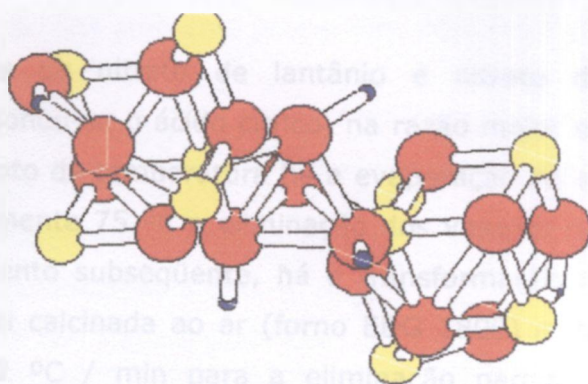
O  $\text{MoO}_3$ , ou ainda, óxidos mistos de Mo podem ser utilizados como catalisadores na oxidação seletiva de hidrocarbonetos e na de-hidrogenação oxidativa de metanol. As propriedades relevantes nesses casos são a relativamente alta área de superfície específica e a distribuição de tamanho de poros, que deve estar na faixa de mesoporos [106,136-138].

### Estrutura cristalina do $\text{La}_2\text{MoO}_6$

Os compostos de  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  ( $\text{Ln}$  = lantanídeos) podem cristalizar em três diferentes estruturas polimórficas, com simetria monoclinica ( $\alpha$ ), cúbica ( $\beta$ ) ou tetragonal ( $\gamma$ ), dependendo do tamanho do íon Ln e das condições de síntese. Os lantanídeos mais leves normalmente cristalizam na forma cúbica ou tetragonal [52,138].

A estrutura cristalina do  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  foi inicialmente indexada como tetragonal, com grupo de simetria  $\overline{142m}$  (nº 121) [9,52,139]. Estudos posteriores indexaram a estrutura cristalina como tetragonal, com parâmetros de rede  $a = 5,798 \text{ \AA}$  e  $c = 32,036 \text{ \AA}$  e grupo espacial  $I4_1/acd$  (nº 142) [52,140], centro-simétrica, com uma densidade de  $5,79 \text{ g.cm}^{-3}$ .

A estrutura pode ser observada como duas camadas de  $\text{La}_2\text{O}_2$  entre camadas de tetraedros de  $\text{MoO}_4$ , como mostra a figura B.1. Os íons La estão coordenados por 8 oxigênios e as ligações La-O não são todas iguais como em estruturas do tipo fluorita. Os íons Mo estão coordenados com 4 oxigênios, quando somente os primeiros vizinhos são levados em consideração [52].



La: amarelo  
Mo: azul  
O: vermelho

Figura B.1. Esquema da estrutura tetragonal de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  [16].

### Síntese do $\text{La}_2\text{MoO}_6$

As amostras de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  foram obtidas pela técnica de complexação de cátions [38,40], para verificar o comportamento dos materiais de partida durante o preparo das soluções e também o comportamento durante a síntese do material, utilizando uma técnica do tipo sol-gel [39].

Para a síntese de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , os materiais precursores utilizados foram  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ , ácido cítrico, ácido nítrico e água deionizada, como mostra a tabela B.1.

Tabela B.1. Reagentes utilizados para a síntese de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ .

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza / %
Óxido de lantânio	$\text{La}_2\text{O}_3$	IPEN	99,9
Óxido de molibdênio (IV)	$\text{MoO}_2$	Alfa Aesar	99
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	CAAL	99,5
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Merck	PA

A solução de nitrato de lantânio foi preparada a partir do  $\text{La}_2\text{O}_3$  dissolvido em solução diluída de  $\text{HNO}_3$  à quente, e a solução de nitrato de molibdênio foi preparada a partir do  $\text{MoO}_2$  dissolvido em solução diluída de  $\text{HNO}_3$  à quente, com

a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para promover a oxidação do molibdênio, permitindo a sua dissolução.

As soluções de nitrato de lantânio e nitrato de molibdênio foram misturadas e adicionou-se o ácido cítrico, na razão molar metal: ácido cítrico de 1:2. Com o aumento da temperatura há a evaporação do solvente, formação do gel a aproximadamente  $75\text{ }^\circ\text{C}$  e eliminação dos vapores de  $\text{NO}_x$  de cor laranja. Com um aquecimento subsequente, há a transformação do gel polimérico em resina. A resina foi calcinada ao ar (forno EDG 1800) a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  para a eliminação parcial da matéria orgânica presente e  $500$  ou  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento também de  $2\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , para a eliminação total dos resíduos de carbono e obtenção da fase cristalina desejada, como mostra o fluxograma da figura B.2.

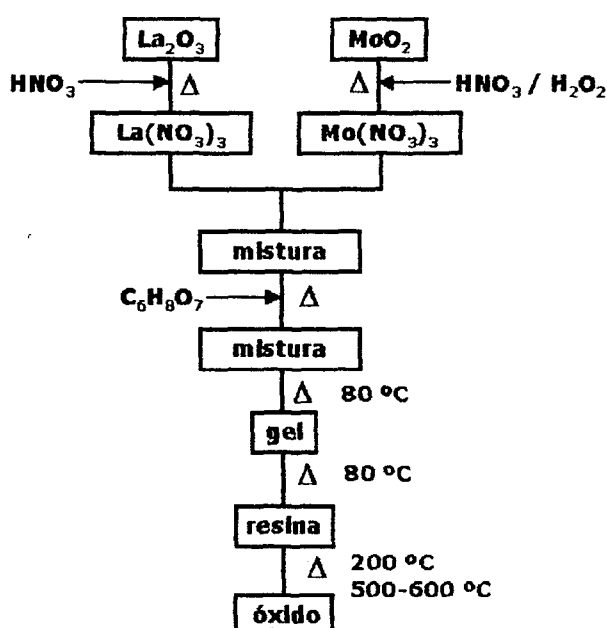


Figura B.2. Fluxograma do processo de obtenção de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  pela técnica do citrato amorfo.

Depois de calcinados, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata para então serem analisados. A tabela B.2 apresenta a descrição das amostras de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  produzidas pela técnica do citrato amorfo.

Tabela B.2. Descrição das amostras preparadas pela técnica do citrato amorfo.

Amostra	Código
Resina seca contendo $\text{La}^{3+}$ e $\text{Mo}^{6+}$	Resina $\text{La}_2\text{MoO}_6$
Resina parcialmente decomposta 200 °C	200 °C
Amostra calcinada a 500 °C	500 °C
Amostra calcinada a 600 °C	600 °C

### Métodos de caracterização

As análises térmica diferencial e termogravimétrica (DTA / TG) foram realizadas simultaneamente (Netzsch STA 409, FAPESP 95/05172-4) para o estudo da decomposição térmica do material precursor e verificação da transformação de fase.

Para os estudos de decomposição térmica, as análises foram realizadas com razão de aquecimento e resfriamento de 5 °C / min, em atmosfera de ar sintético, utilizando  $\alpha$ -alumina (Alumalux, ALCOA) como referência, da temperatura ambiente até aproximadamente 720 °C, utilizando 20 mg de massa de amostra. As curvas de correção foram realizadas sob as mesmas condições.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o objetivo de complementar as informações obtidas por análise térmica durante a decomposição do material.

As análises foram realizadas no intervalo de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Nicolet Magna IR 560 – FAPESP 97/06152-2, do Laboratório de Processos Cerâmicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), utilizando laser de He-Ne e o acessório para o método de transmissão, com as amostras dispersas numa matriz de KBr. Nesta etapa do trabalho foram analisados os materiais precursores e as amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

Os pós calcinados foram analisados pela técnica de adsorção gasosa, utilizando o modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett & Teller (BET) <sup>[121]</sup> para a adsorção física de gases em superfícies sólidas, para a determinação da área de superfície específica. Foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP 2010, do Centro de Processamento de Pós Cerâmicos e Metálicos, do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CPP –

CCTM – IPEN). Os pós foram secos a 300 °C, sob vácuo, para então serem submetidos à análise.

Para a observação da morfologia e tamanho das partículas e aglomerados, as amostras calcinadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30, utilizando elétrons secundários. As amostras na forma de pós foram dispersas em álcool isopropílico, em seguida depositadas nos porta-amostras e então recobertas com ouro por sputtering.

Para a determinação das fases dos materiais obtidos em diferentes etapas do processo foram realizadas análises de difração de raios X (Bruker D8 Advance, FAPESP 96/09604-9) no intervalo de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$ , tempo de exposição de 10 s, utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A identificação das fases nos difratogramas foi realizada com base nos dados das fichas ICDD (International Center of Diffraction Data) do composto  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  (ICDD 24-0550)

## **Resultados**

Os primeiros resultados apresentados são de análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina precursora de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  preparada pela técnica do citrato amorfo. A figura B.3 mostra as curvas obtidas.

Podem ser observados, na figura B.3, três picos exotérmicos e um pico endotérmico. O picos exotérmico em 140 °C e o pico endotérmico a 265 °C foram associados com a eliminação de água aprisionada na estrutura e com a reação de decomposição do ácido cítrico livre, uma vez que um excesso de ácido cítrico foi utilizado para garantir a complexação de todos os cátions. Os picos exotérmicos em 505 e 535 °C estão relacionados com a decomposição do citrato metálico formado e com a reação de decomposição dos produtos formados, que são usualmente observados nessa região de temperatura. Durante o resfriamento até a temperatura ambiente, não foi possível observar na curva DTA nenhum evento térmico que possa estar relacionado com uma transição de fase, mostrando que a fase obtida é estável no intervalo de temperatura estudado.

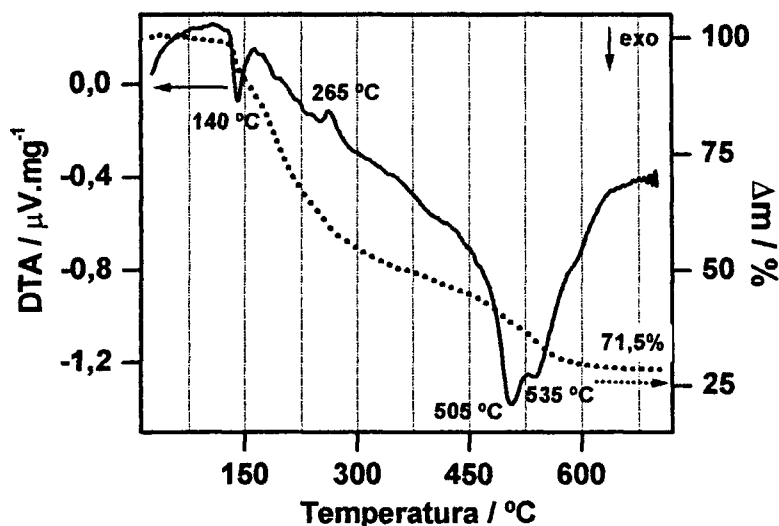


Figura B.3. Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica da resina precursora de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  preparada pela técnica do citrato amorfo.

A figura B.4 apresenta a curva termogravimétrica, e a respectiva derivada (DTG), do material precursor. A perda de massa pode ser dividida em duas etapas com uma perda de massa total de 71,5% até 600 °C. Observa-se na curva DTG picos em 135 e 190 °C, relacionados com a eliminação de água e de ácido cítrico livre. O pico observado em 255 °C está relacionado com o pico da curva DTA em 265 °C e pode ser atribuído à decomposição do ácido cítrico. Os dois últimos picos em 490 e 540 °C estão relacionados com a eliminação de matéria orgânica resultante da reação de decomposição.

A figura B.5 mostra os espectros de absorção da radiação infravermelha dos materiais em diferentes etapas do trabalho. No espectro da resina obtida, as principais bandas estão relacionadas <sup>[105]</sup> com o ácido cítrico livre ( $\sim 1724 \text{ cm}^{-1}$ ), vibração  $\text{COO}^-$  do complexo metálico ( $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ ), e outras vibrações ( $\sim 1394$ ,  $\sim 1230$  e  $\sim 1076 \text{ cm}^{-1}$ ) devido às ligações carbono-oxigênio. Vibrações características dos grupos nitratos ( $\sim 1385$  e  $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ ) não foram detectadas. O espectro da amostra tratada a 200 °C / 1 h apresenta praticamente as mesmas bandas de absorção que a resina, mas verifica-se que existe um pequeno deslocamento na posição das bandas e uma pequena diminuição na intensidade. Após o tratamento térmico a 500 ou 600 °C, a maior parte das bandas desaparecem, exceto as bandas em baixo número de onda, atribuídas às ligações metal-oxigênio.

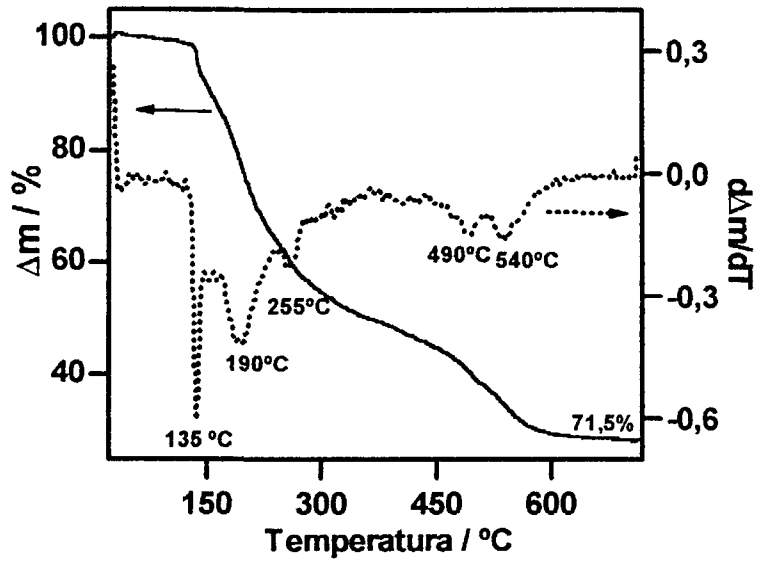


Figura B.4. Curvas de análise termogravimétrica e a respectiva derivada da resina precursora de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  preparada pela técnica do citrato amorfo.

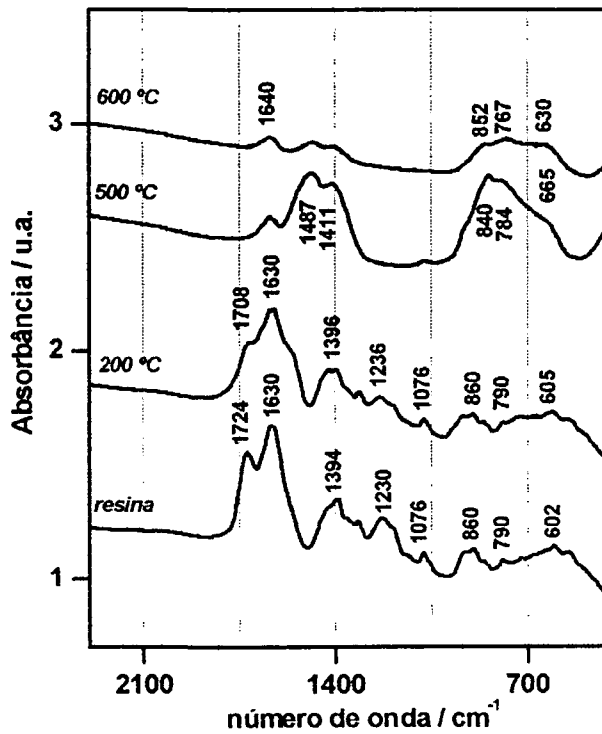


Figura B.5. Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  em diferentes etapas do processo de obtenção: resina e após tratamentos térmicos a 200 °C / 1 h, 500 °C / 5 h e 600 °C / 5 h.

As medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas nas amostras na forma de pós, após o tratamento a 600 °C. A figura B.6 mostra um exemplo de uma isoterma de adsorção / dessorção. Essa isoterma é do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC <sup>[141]</sup>, típica de um sistema de mesoporos bem desenvolvidos. A área de superfície específica determinada pelo método BET foi de  $15,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A distribuição de tamanho de poros calculada utilizando a curva de dessorção, utilizando o método BJH, desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda, indicou que 100% dos poros apresentam um tamanho menor que 60 nm.

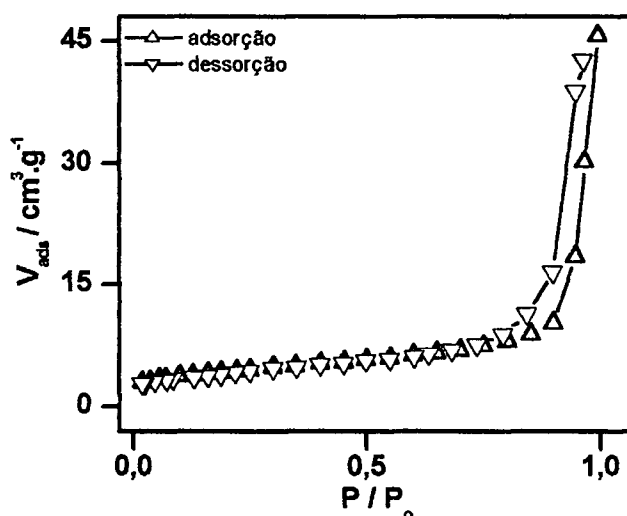


Figura B.6. Isothermas de adsorção e dessorção para a amostra de  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  obtida a 600 °C.

As micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós após o tratamento térmico a 500 ou 600 °C são apresentadas na figura B.7. A morfologia dos pós mostra uma estrutura porosa, com a formação de partículas grandes, formadas provavelmente pela liberação de  $\text{CO}_2$  e água, oriundos da decomposição do ácido cítrico. Com o aumento da temperatura para 600 °C, há uma ligeira variação na morfologia das partículas e uma diminuição no tamanho. Isso pode ser explicado pela liberação de carbono residual aprisionado na estrutura porosa. A pressão exercida pelas espécies gasosas deve ser responsável pela quebra da estrutura porosa das partículas maiores.

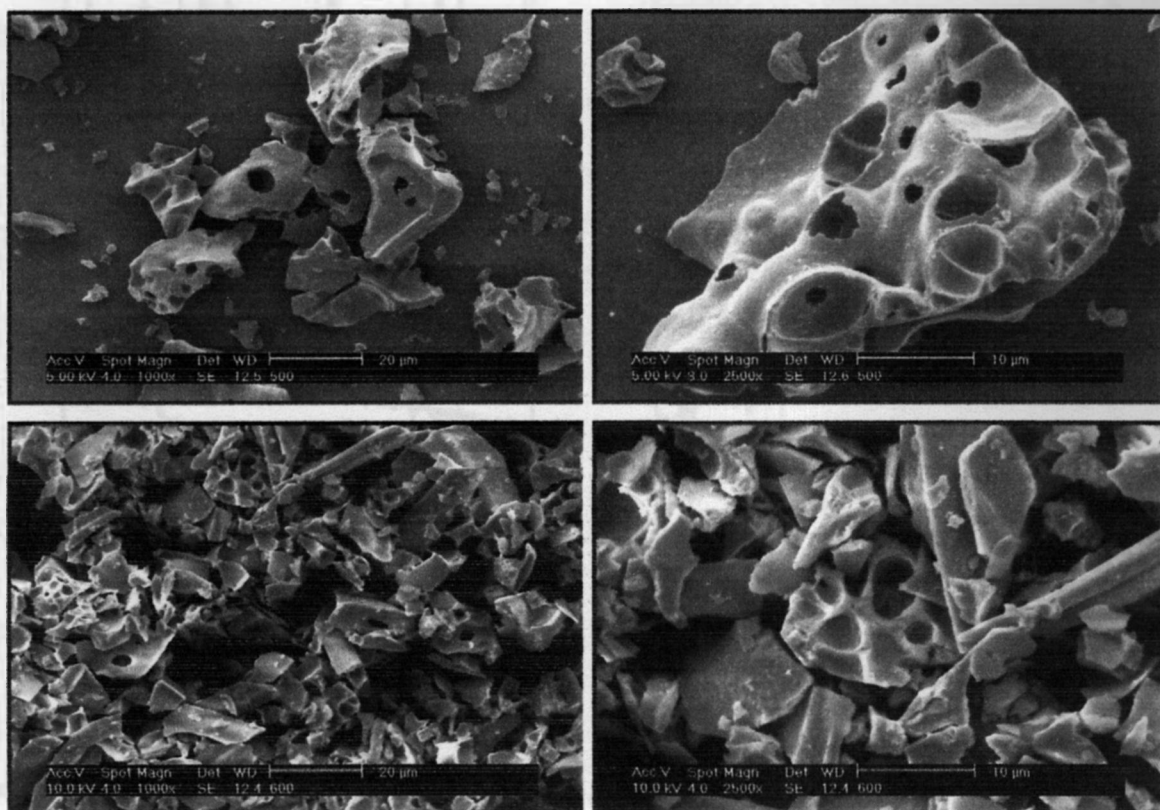


Figura B.7. Imagens, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, dos pós obtidos após a calcinação a 500 °C (acima) e 600 °C (abaixo), com diferentes aumentos.

Os difratogramas de raios X do material parcialmente decomposto e após os tratamentos térmicos a 500 ou 600 °C são mostrados na figura B.8. O material tratado a 200 °C é amorfo, enquanto que os materiais após a decomposição em temperaturas mais elevadas são cristalinos. Entretanto, os picos de difração são relativamente largos, indicando que os pós são formados por pequenos cristalitos.

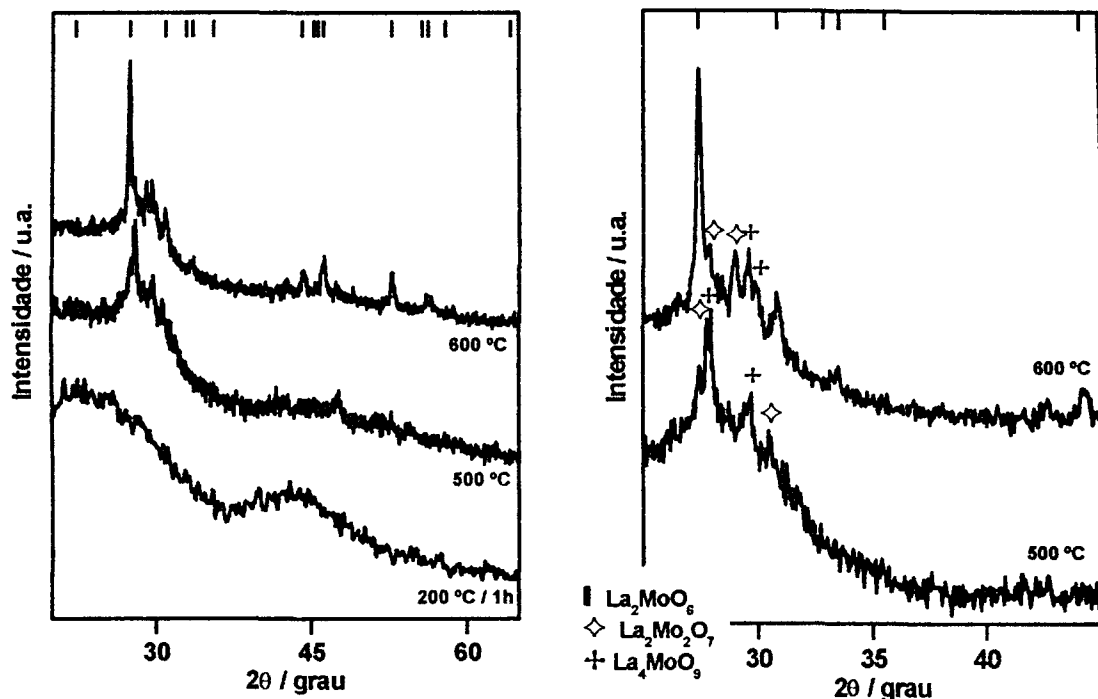


Figura B.8. Difractogramas de raios X do composto  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  após diferentes condições de tratamento térmico da resina precursora. As fases identificadas são referentes aos compostos  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  e  $\text{La}_4\text{MoO}_9$ .

### Conclusões

Pós ultrafinos de composição  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , resultantes da decomposição térmica do precursor constituído por um complexo metálico, foram obtidos pela técnica de complexação dos cátions. Os resultados de análise térmica permitiram verificar que os cátions La e Mo são complexados como um composto com comportamento térmico característico. A fase  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , tetragonal, pôde ser obtida pela calcinação do material precursor em temperaturas relativamente baixas. A técnica de complexação dos cátions mostrou-se ser uma técnica alternativa e adequada para a preparação de óxidos mistos de lantânio e molibdênio.

---

**VIII. Referências bibliográficas**

- [1] J. Hladik, *Physics of Electrolytes*, vol. 1, Academic Press, London, 1972.
- [2] N. Imanaka, G. Adachi, *Journal of Alloys and Compounds* **250** (1997) 492-500.
- [3] J. B. Goodenough, *Annual Review Materials Research* **33** (2003) 91-128.
- [4] T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chemical Reviews*, **70** (1970) 339-376.
- [5] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature* **404** (2000) 856-858.
- [6] J. B. Goodenough, *Nature* **404** (2000) 821-823.
- [7] D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Cerâmica* **50** (2004) 275-290.
- [8] P. Lacorre, *Solid State Sciences* **2** (2000) 755-758.
- [9] J. P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller, *Bulletin de la Société Chimique de France* **12** (1970) 4277-4283.
- [10] R. V. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds*, **250** (1997) 501-509.
- [11] R. M. Dell, A. Hooper, in P. Hagenmuller, W. Van Gool, A. S. Nowick, *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, 1978.
- [12] X. P. Wang, Q. F. Fang, *Solid State Ionics* **146** (2002) 185-193.
- [13] R. Subasri, D. Matusch, H. Näfe, F. Aldinger, *Journal of the European Ceramic Society* **24** (2004) 129-137.
- [14] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*. **A32** (1976) 751-767.
- [15] F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre, *Journal of Materials Chemistry* **11** (2001) 119-124.
- [16] Find It, Searches Inorganic Crystal Structure, NIST – National Institute of Standards and Technology, version 1.3.1, database – December 2003, inclui fichas catalogadas no Inorganic Crystal Structure Database – ICSD.
- [17] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [18] Fichas catalogadas no International Center of Diffraction Data – ICDD.
- [19] D. H. Killeffer, A. Linz, *Molybdenum Compounds – Their Chemistry and Technology*, Interscience Publishers, 1952.
- [20] M. V. Mokhosoev, F. P. Alekseev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **29** (1984) 288-294.
- [21] F. P. Alekseev, E. I. Get'man, G. G. Koshcheev, M. V. Mokhosoev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **14** (1969) 1558-1560.

- 
- [22] F. Dubois, F. Goutenoire, Y. Lalignant, E. Suard, P. Lacorre, *Journal of Solid State Chemistry* **159** (2001) 228-233.
- [23] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, *Chemistry of Materials* **12** (2000) 2575-2580.
- [24] A. Arulraj, F. Goutenoire, M. Tabellout, O. Bohnke, P. Lacorre, *Chemistry of Materials* **14** (2002) 2492-2498.
- [25] C. Tealdi, G. Chiodelli, L. Malavasi, G. Flor, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 3553-3557.
- [26] S. A. Hayard, S. A. T. Redfern, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** (2004) 3571-3583.
- [27] C. N. R. Rao, K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, Mc-Graw Hill, London, 1978.
- [28] J. B. Goodenough, in *Phase Transitions*, eds H. Hensch, R. Roy, L. E. Cross, Pergamon Press, New York, 1973.
- [29] V. Šíma, *Journal of Alloys and Compounds* **378** (2004) 44-51.
- [30] M. J. Buerger, in *Phase Transformations in Solids*, eds R. Smoluchowski, J. E. Mayer, W. A. Weyl, John Wiley & Sons, New York, 1951.
- [31] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, part 1, Chapter XIV, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [32] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *Isotropy*, version 5.5.2, June 1997, available from [stokesh@byu.edu](mailto:stokesh@byu.edu).
- [33] D. S. Tsai, M. J. Hsieh, J. C. Tseng, H. S. Lee, *Journal of European Ceramic Society* **25** (2005) 481-487.
- [34] S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyakov, F. Fauth, E. Suard, P. Lacorre, *Solid State Ionics* **161** (2003) 231-241.
- [35] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bulletin of Chemical Society of Japan* **72** (1999) 1427-1443.
- [36] D. W. Johnson Jr., *American Ceramic Society Bulletin* **60** (1981) 221-224.
- [37] M. P. Pechini, *US Patent* 3.330.697 (1969).
- [38] B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, P. Courty, *FR Patent* 1.604.707 (1968).
- [39] M. Kakihana, *Sol Gel Science and Technology* **6** (1996) 7-55.
- [40] P. Courty, H. Ajot, C. Marcilly, B. Delmon, *Powder Technology* **7** (1973) 21-38.
- [41] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Materials Research Bulletin* **38** (2003) 1979-1986.
- [42] L. W. Tai, P. A. Lessing, *Journal of Materials Research* **7** (1992) 502-510.
-

- 
- [43] L. W. Tai, P. A. Lessing, *Journal of Materials Research* **7** (1992) 511-519.
- [44] D. Segal, *Journal of Materials Chemistry* **7** (1997) 1297-1305.
- [45] A.-M. Azad, S. Subramaniam, T. W. Dung, *Journal of Alloys and Compounds* **334** (2002) 118-130.
- [46] J. F. Q. Rey, J. R. Matos, E. N. S. Muccillo, apresentado no III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais – SBPMat, Foz do Iguaçu – PR, Brasil, 2004.
- [47] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *Journal of American Ceramic Society* **53** (1970) 56-57.
- [48] V. Brizé, S. Georges, S. K. Kodjikian, E. Suard, F. Goutenoire, *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2004) 2617-2627.
- [49] F. Goutenoire, R. Retoux, E. Suard, P. Lacorre, *Journal of Solid State Chemistry* **142** (1999) 228-235.
- [50] S. J. Hibble, S. P. Cooper, A. C. Hannon, S. Patat, W. H. McCarroll, *Inorganic Chemistry* **37** (1998) 6839-6846.
- [51] J. E. Greedan, N. P. Raju, A. Wegner, *Journal of Solid State Chemistry* **129** (1997) 320-327.
- [52] J. S. Xue, M. R. Antonio, L. Soderholm, *Chemistry of Materials* **7** (1995) 333-340.
- [53] M. Ledesert, P. Labbe, W. M. McCarroll, H. Leligny, B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* **105** (1993) 143-150.
- [54] H. Naruke, T. Yamase, *Journal of Solid State Chemistry* **173** (2003) 407-717.
- [55] G. Yi, B. Sun, F. Yang, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng, *Chemistry of Materials* **14** (2002) 2910-2914.
- [56] G. P. Gonzalez-Rojas, J. Bonifácio-Martinez, E. Ordoñez-Regil, S.M. Fernandez-Valverde, *International Journal of Hydrogen Energy* **23** (1998) 999-1003.
- [57] S. S. Saleem, G. Aruldas, *Journal of Solid State Chemistry* **42** (1982) 158-162.
- [58] W. Jeitschko, *Acta Crystallographica*, **B29** (1973) 2074-2081.
- [59] T. Mingliang, M. Zhiqiang, Z. Yuheng, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8** (1996) 3413-3418.
- [60] A. Moini, M. A. Subramanian, A. Clearfield, F. J. DiSalvo, W. H. McCarroll, *Journal of Solid State Chemistry* **66** (1987) 136-143.
- [61] M. H. Whangbo, E. Canadell, *Inorganic Chemistry* **26** (1987) 842-844.
-

- 
- [62] K. Surendranath, C. Bansal, M. Greenblat, W. H. McCarroll, *Physical Review B* **40** (1989) 9312-9314.
- [63] B. H. Hubert, G. Champeteer, *Comptes Rendus Academie Sciences Paris* **260** (1965) 3677-3680.
- [64] W. H. McCarroll, C. Darling, G. Jakubicki, *Journal of Solid State Chemistry* **48** (1983) 189-195.
- [65] P. Lacorre, R. Retoux, *Journal of Solid State Chemistry* **132** (1997) 443-446.
- [66] W. Kuang, Y. Fan, K. Yao, Y. Chen, *Journal of Solid State Chemistry* **140** (1998) 354-360.
- [67] S. Basu, P. S. Devi, H. S. Maiti, *Applied Physics Letters* **85** 3486-3489.
- [68] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Journal of Alloys and Compounds* **400** [1-2] (2005) 83-87.
- [69] J. Yang, Z. Wen, Z. Gu, D. Yan, *Journal of the European Ceramic Society* **25** (2005) 3315-3321,
- [70] R. Subasri, H. Näfe, F. Aldinger, *Materials Research Bulletin* **38** (2003) 1965-1977.
- [71] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Chemistry of Materials* **15** (2003) 4268-4272.
- [72] Z. S. Khadasheva, N. U. Venskovskii, M. G. Safronenko, A. V. Mosunov, E. D. Politova, S. Y. Stefanovich, *Inorganic Materials* **38** (2002) 1168-1171.
- [73] X. P. Wang, Q. F. Fang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001) 1641-1651.
- [74] I. P. Marozau, A. L. Shaula, V. V. Kharton, N. P. Vyshatko, A. P. Viskup, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *Materials Research Bulletin* **40** (2005) 361-371.
- [75] D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, P. Núñez, J. C. C. Abrantes, J. R. Frade, *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2004) 2377-2385.
- [76] D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J. C. C. Abrantes, J. R. Frade, *Journal of Solid State Electrochemistry* **8** (2004) 638-643.
- [77] D. Marrero-López, P. Núñez, M. Abril, V. Lavín, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. D. Rodríguez, *Journal of Non-Crystalline Solids* **345&346** (2004) 377-381.
- [78] Z. G. Yi, Q. F. Fang, X. P. Wang, G. G. Zhang, *Solid State Ionics* **160** (2003) 117-124.
- [79] T. He, Y. Huang, Q. He, Y. Ji, L. Pei, J. Liu, Z. Lu, *Journal of Alloys and Compounds* **388** (2005) 145-152.
- [80] J. Yang, Z. Gu, Z. Wen, D. Yan, *Solid State Ionics* **176** (2005) 523-530.
-

- 
- [81] X. P. Wang, Q. F. Fang, Z. S. Li, G. G. Zhang, Z. G. Yi, *Applied Physics Letters* **81** (2002) 3434-3436.
- [82] Q. F. Fang, X. P. Wang, G. G. Zhang, Z. G. Yi, *Journal of Alloys and Compounds* **355** (2003) 177-182.
- [83] G. G. Zhang, Q. F. Fang, X. P. Wang, Z. G. Yi, *Physica Statu Solidi (A)* **199** (2003) 329-324.
- [84] Q. F. Fang, X. P. Wang, Z. S. Li, G. G. Zhang, Z. G. Yi, *Materials Science and Engineering A* **370** (2004) 365-369.
- [85] X. P. Wang, Z. J. Cheng, Q. F. Fang, *Solid State Ionics* **176** (2005) 761-765.
- [86] I. P. Marozau, D. Marrero-López, A. L. Shaula, V. V. Kharton, E. V. Tsipis, P. Núñez, J. R. Frade, *Electrochimica Acta* **49** (2004) 3517-3524.
- [87] S. Georges, F. Goutenoire, Y. Lalignant, P. Lacorre, *Journal of Materials Chemistry* **13** (2003) 2317-2321.
- [88] S. Georges, S. J. Skinner, P. Lacorre, M. C. Steil, *Dalton Transactions* **19** (2004) 3101-3105.
- [89] S. Georges, F. Goutenoire, P. Lacorre, M. C. Steil, *Journal of the European Ceramic Society* **25** (2005) 3619-3627.
- [90] S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Materials Today* **6** (2003) 30-37.
- [91] S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M. C. Steil, S. J. Skinner, H. D. Wiemhöfer, P. Lacorre, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **7** (2004) 51-57.
- [92] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics* **174** (2004) 135-149.
- [93] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [94] M. C. Steil, F. C. Fonseca, Y. V. França, J. F. Q. Rey, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Cerâmica* **48** (2002) 146-152.
- [95] E. N.S. Muccillo, R. A. Rocha, S. K. Tadokoro, J. F. Q. Rey, R. Muccillo, M. C. Steil, *Journal of Electroceramics* **13** (2004) 609-612.
- [96] A. E. Gobichon, J. P. Auffrédic, D. Louër, *Solid State Ionics* **93** (1997) 51-64.
- [97] J. I. Kroschitz (ed.) *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [98] J. W. Mellor (ed.), *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol XI, Longmans, Green and Co., London, 1948.
-

- 
- [99] B. Klingenberg, M. A. Vannice, *Chemistry of Materials* **8** (1996) 2755-2768.
- [100] N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymanski, *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1970.
- [101] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co. LTD., London, 1954.
- [102] W. M. Shaheen, *Materials Letters* **52** (2002) 272-282.
- [103] R. P. Turcotte, J. O. Sawyer, L. Eyring, *Inorganic Chemistry* **8** (1969) 238-246.
- [104] F. Vratny, *Applied Spectroscopy* **13** (1959) 59-70.
- [105] H. A. Szymanski, *Interpreted Infrared Spectra* vol 2, Plenum Press, New York, 1966.
- [106] F. Trifiro, S. Notarbartolo, I. Pasquon, *Journal of Catalysis* **22** (1971) 324-332.
- [107] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover, New York, 1990.
- [108] R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Cerâmica* **47** (2001) 219-224.
- [109] C. Leach, *Journal of Materials Science Letters* **11** (1992) 306-307.
- [110] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, *Applied Physics A* **57** (1993) 57-60.
- [111] E. N. S. Muccillo, M. Kleitz, *Journal of the European Ceramic Society* **16** (1996) 453-465.
- [112] A. P. Santos, R. Z. Domingues, M. Kleitz, *Journal of the European Ceramic Society* **18** (1998) 1571-1578.
- [113] M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, *Solid State Ionics* **75** (1995) 107-115.
- [114] R. P. Speyer, *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1994.
- [115] J. R. Matos, *Apostila do curso de Pós Graduação "Introdução à Análise Térmica"* do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2002.
- [116] W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [117] M. M. Coleman, P. C. Painter, *Infrared-Absorption Spectroscopy*, in *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* p. 466-469, ed. by J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [118] J. Neal Cox, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in *Encyclopedia of Materials Characterization* p. 416-427, ed. by C. Richard Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.

- [119] O. Sala, *Fundamentos de Espectroscopia Ramar. e no Infravermelho*, E. Unesp. São Paulo, 1995.
- [120] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **62** (1940) 1723-1732.
- [121] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **60** (1938) 309 -319.
- [122] K. S. W. Sting, *Pure and Applied Chemistry* **54** (1982) 2201-2218.
- [123] C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Cerâmica* **39** (1993) 11-16.
- [124] H. J. Kestenbach, W. J. Botta Filho, *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*, Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1989.
- [125] J. I Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1984.
- [126] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1978.
- [127] J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657-2670.
- [128] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez, E. Schouler, *Advances in Ceramics vol 3*, Science and Technology of Zirconia, Am. Ceram. Soc., 1981, 310-336.
- [129] J. R. McDonald, *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley Interscience, New York, 1987.
- [130] M. Kleitz, J. H. Kennedy, *Fast Ion Transport in Solids*, ed P. Vashista, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Elsevier North-Holland, New York, 1979, 185-188.
- [131] A. Kvist, in *Physics of Electrolytes*, vol 1, edited by J. Hladik, Academic Press, London, 1972.
- [132] J. A. Kilner, B. C. H. Steele, *Nonstoichiometric Oxides*, ed O. T. Sorensen, Academic Press, New York, 1981.
- [133] P. Kofstad (editor), *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity Conductivity in Binary Oxides*, Wiley Interscience, New York, 1972.
- [134] J. Fouletier, G. Vitter, M. Kleitz, *Journal of Applied Electrochemistry* **5** (1975) 111-120.
- [135] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. Souquet, *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1994.
- [136] Y. Moro-oka, S. Tan, A. Ozaki, *Journal of Catalysis* **17** (1970) 125-131.
- [137] M. Ai, T. Ikawa, *Journal of Catalysis* **40** (1975) 203-211.
- [138] P. V. Klevtsov, L. Y. Kharchenko, R. F. Klevtsova, *Soviet Physics Crystallography* **20** (1975) 349.

- [139] L. G. Sillen, K. Lundborg, *Zeitschrift fur Anorganische Chemie* **252** (1943) 2.
- [140] V. A. Efrenov, A. V. Tylun, V. Krutnov, *Soviet Journal of Coordination Chemistry* **13** (1987) 721.
- [141] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, *Pure and Applied Chemistry* **57** (1985) 603-619.

## **IX. Sugestões para trabalhos futuros**

- ◆ Estudo das condições ideais para a análise da transformação de fase nos materiais precursores, por exemplo a resina polimérica, e nos materiais calcinados, por análise térmica.
- ◆ Estudo da influência das condições de sinterização, em relação à velocidade de aquecimento e de resfriamento, tempo e temperatura, na transição de fase do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  e no mecanismo de sinterização.
- ◆ Análise de espectroscopia de impedância durante o resfriamento das amostras, para verificar a histerese térmica observada por análise térmica.
- ◆ Estudo das condições ideais de ataque térmico ou químico de amostras polidas, para determinação do tamanho médio de grãos.

## X. Produção bibliográfica

### ARTIGOS PUBLICADOS

- R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Characterization of  $La_2MoO_6$  prepared by the cation complexation technique*, Journal of Alloys and Compounds **400** [1-2] (2005) 83-87.
- R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Synthesis and thermal decomposition of a polymer precursor of the  $La_2Mo_2O_9$  compound*, Chemistry of Materials **15** (2003) 4268-4272.

### TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Preparação e Caracterização do  $La_2Mo_2O_9$  dopado com CaO e  $Sm_2O_3$* , Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre – RS – Brasil, 2004.
- R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Preparação e Caracterização do  $La_2Mo_2O_9$* , Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, Brasil, 2004,
- R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Synthesis and Characterization of  $La_2Mo_2O_9$* , International Conference on Electroceramics, Cambridge, EUA, 2003.
- R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Influência da Temperatura de Calcinação na Obtenção de Fases do Sistema  $La_2O_3:MoO_3$* , XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal - RN, Brasil, 2002.
- R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Preparação e Caracterização da Fase  $La_2MoO_6$* , Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa – PB, 2003, p. 1695-1703.