

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_3$ SINTETIZADO PELO MÉTODO DA GELATINA

(Microstructural characterization of $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_3$ synthesized
from gelatin method)

Eduardo Rigoti¹; Dulce M. de A. Melo^{1,2}; Sibebe B. C. Pergher^{1,2}

¹ Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

² Programa de Pós-Graduação em Química Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário Lagoa Nova, Natal, RN E-mail: rigoti.eduardo@gmail.com, daraujomelo@gmail.com,
sibebepergher@gmail.com

Data do recebimento: 28/04/2015 - Data do aceite: 03/07/2015

RESUMO: O presente trabalho trata da síntese de materiais com estrutura tipo perovskita $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_3$. Os materiais foram preparados pelo método de síntese química, usando a gelatina como substituinte do ácido cítrico e o etileno glicol (comumente utilizados no método de Pechini). Esta metodologia, utilizando gelatina como agente polimerizante e quelante, permite a síntese de materiais tipo perovskita mais cristalinos e homogêneos. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura com EDS, determinação de área específica pelo método BET e análises de termo redução à temperatura programada. Os resultados obtidos demonstram que a rota adotada para a obtenção dos materiais foi eficaz. Comprova-se por DRX que as perovskitas obtidas possuem estrutura distorcida do tipo ortorrômbica e romboédrica; que são adequadas para aplicações como catodos de células a combustíveis. Pode-se concluir que a formação de defeitos estruturais, importantes para futuras aplicações, depende diretamente do método de síntese e do subsequente tratamento térmico.

Palavras-chave: Perovskita. Gelatina. Síntese.

ABSTRACT: The present work deals with the synthesis of materials with type-perovskite structure $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_3$. The materials were prepared by chemical synthesis method using gelatin as the substituent of citric acid and ethylene glycol (commonly used in the Pechini method). This methodology

using gelatin as polymerizing and chelating agent allows the synthesis of perovskite type materials more crystalline and homogeneous. The materials were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy with Fourier transform, scanning electron microscopy with EDS, determination of specific area by the BET method and thermo programmed reduction analyzes. The results demonstrate that the route taken to obtain the material has been effective. Is proved by XRD that the obtained perovskites have distorted structure of orthorhombic and rhombohedral type; which are suitable for applications such as fuel cell cathodes. It can be concluded that the formation of structural defects, important for future applications, directly depends on the synthesis method and the subsequent heat treatment.

Keywords: Perovskite. Gelatin. Synthesis.

Introdução

A perovskita é um mineral encontrado na natureza na forma de óxido de cálcio e titânio (CaTiO_3) com estrutura ortorrômbica. A síntese desse tipo de mineral em laboratório atraiu o interesse dos químicos devido às propriedades apresentadas no estado sólido, como catalisadores modelo (GOLDWASSER, 2005). O estudo crescente de sua estrutura do tipo ABO_3 (WANG, 2006), onde o cátion do sítio A corresponde a um metal alcalino terroso e/ou uma terra rara e o cátion do sítio B a um metal de transição (GOLDWASSER, 2005) tem gerado uma crescente aplicação em diversas tecnologias (ROTBORT, 2000).

Um dos materiais mais comuns com estrutura do tipo perovskita é o óxido LaFeO_3 . Sua síntese tem sido realizada através de diversos métodos diferentes (WANG, 2006). O material LaNiO_3 é um dos mais conhecidos com a estrutura perovskita, porém o de estrutura LaFeO_3 é pouco estudado (WANG 2006; VASSILIOU, 1989).

Dai e Col. (2004) fizeram um estudo em relação aos defeitos estruturais de materiais que apresentam estrutura do tipo perovskita. Baseados nesse estudo, os autores afirmam que a boa atividade catalítica desses materiais

se deve à presença de um grande número de defeitos estruturais, tais como: vacâncias iônicas, excesso ou deficiência de oxigênio, entre outros. Outra justificativa para uma boa atividade catalítica dada por Dai e seus colaboradores é em relação à existência de dois estados de oxidação do metal de transição presente na estrutura.

A estrutura LaFeO_3 , também conhecida como ferrita, foi estudada por Jones e Islam (2008), onde observou-se o defeito químico dessa estrutura, o mecanismo e a energia da migração iônica e a substituição do conjunto de dopantes.

O niquelato de lantânio (LaNiO_3) possui uma estrutura, geralmente romboédrica, possuindo propriedades paramagnéticas. Em elevadas temperaturas, sofre uma transição de fase para a estrutura cúbica (GUAN, 2012). O LaNiO_3 tem várias aplicações devido à sua estrutura, como ferroelétricas, combustão catalíticas, condutores de filmes finos e como eletrodo, devido à sua excelente condutividade e propriedade magnética (AMAN, 2011). Este material é sensível a exposição ao oxigênio em temperaturas elevadas (860 °C), sendo gradualmente decomposto a um óxido inferior ($\text{La}_{n+1}\text{NiO}_{3n+1}$) acima de 1200 °C.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de uma nova metodologia de síntese, avaliando os materiais obtidos e a influência

da concentração de cátions de Fe e Ni no sítio B em relação à sua caracterização microestrutural. Pretende-se mostrar a viabilidade da síntese utilizando a gelatina como agente polimerizante e quelante, já que a mesma possui várias cadeias de proteínas compostas de aminoácidos, sendo capaz de se coordenar a metais a partir destas grandes cadeias (OLIVEIRA, 2012).

Metodologia

Os óxidos do tipo ABO_3 foram sintetizados por uma rota alternativa, a síntese pelo método de Pechini (COSTA, 2006). Nessa metodologia não se utilizaram o etileno glicol e o ácido cítrico. Esses reagentes foram substituídos pela gelatina que serviu como agente direcionador e quelante. A gelatina utilizada foi uma gelatina sem sabor, manipulada em laboratório. Durante o processo foram utilizados nitratos de níquel, ferro e lantânio.

A síntese dos materiais deu-se adicionando o nitrato do metal correspondente ao sítio B da estrutura tipo perovskita com 20 mL de água destilada a 70 °C. A mistura permaneceu em agitação constante durante cinco minutos até a adição da gelatina previamente dissolvida em água destilada. A solução com o nitrato e a gelatina permaneceu em agitação e aquecimento por mais quarenta minutos, após acrescentou-se o nitrato do metal correspondente ao sítio A que permaneceu em agitação por mais uma hora. Passado uma hora, a temperatura foi elevada a 90 °C até a formação de um material viscoso.

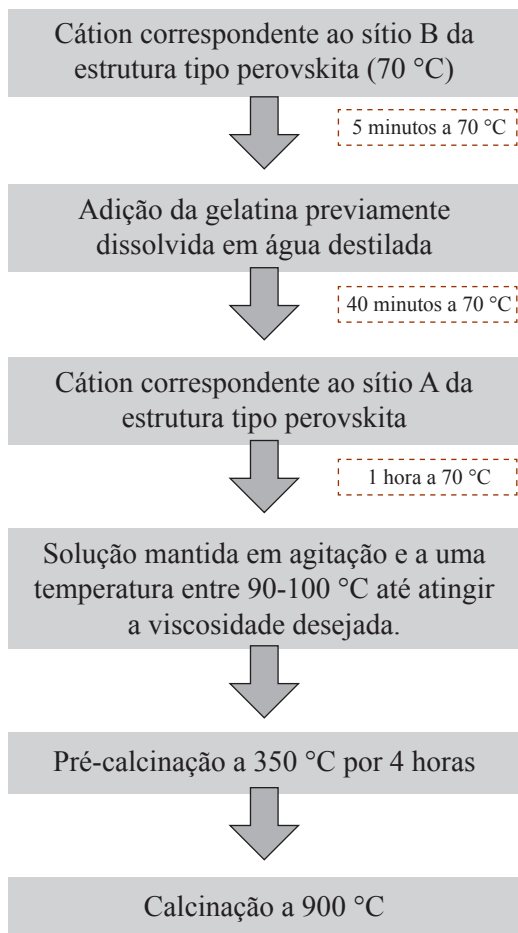
O gel formado foi submetido a um tratamento térmico a 350 °C por 4 horas para eliminação da matéria orgânica e calcinado a 900 °C para obtenção da fase perovskita. Abaixo, tem-se o fluxograma da metodologia experimental utilizada na síntese desses materiais (Figura 1).

Resultados e Discussões

Os difratogramas de raios X (Figura 2) foram obtidos utilizando radiação $\text{Cu } \alpha$ (1,542 Å), nas regiões de 20° a 80° e 25 a 35° com velocidade de varredura correspondente a 1,20°/min e 0,4°/min respectivamente. Observa-se que todos os materiais apresentam somente a presença da fase perovskita, sem traços secundários.

A estrutura do óxido tipo perovskita LaFeO_3 com estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pbnm está de acordo com a ficha

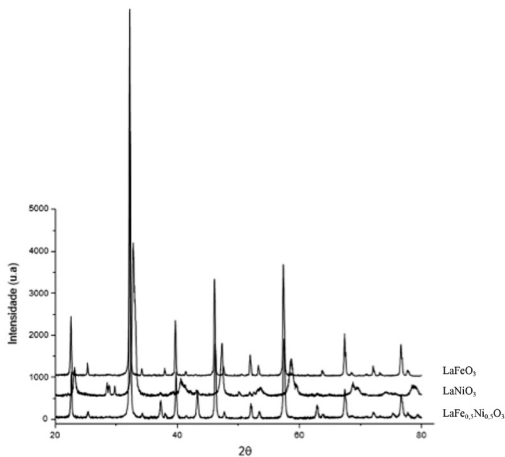
Figura 1 - Fluxograma da metodologia experimental para obtenção dos óxidos tipo perovskita. [Flowchart of the experimental methodology for obtaining the perovskite-type oxides.]



ICSD n° 74-2203. O óxido LaNiO_3 está de acordo com a ficha ICSD n° 33-0711 com estrutura ortorrômbica e grupo espacial R-3m. Em comparação com a estrutura LaFeO_3 , podemos observar um deslocamento do pico para ângulo 2θ maiores, em função da diminuição do volume da célula unitária com a presença do níquel.

No difratograma de raios X da estrutura $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ é possível observar a estrutura romboédrica. A mistura de íons de ferro e Ni provoca uma distorção no alinhamento octaédrico para uma estrutura romboédrica. Aumentando a quantidade de Ni, pode ocorrer a formação de três fases: La_2NiO_4 , La_2O_3 e NiO .

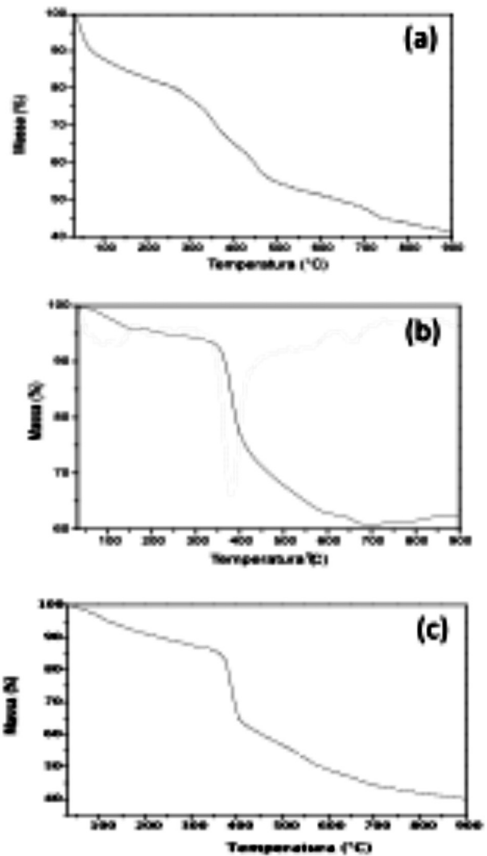
Figura 2 - Difratogramas de raios X das amostras LaFeO_3 , LaNiO_3 e $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ [X-ray diffraction patterns of LaFeO_3 , LaNiO_3 and $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$]



A Figura 3 apresenta as curvas termogravimétricas obtidas com a finalidade de avaliar a temperatura de obtenção dos óxidos e estimar o rendimento resultante da metodologia de obtenção desses óxidos estruturados.

Todos os materiais apresentam uma primeira perda referente a água adsorvida. Para o óxido LaFeO_3 observa-se entre 300-500 °C a perda do carbono residual da gelatina e a última perda entre 500-700 °C são perdas referentes à formação de cristais LaFeO_3 .

Figura 3 - Curvas de TGA típicas dos materiais (a) LaFeO_3 , (b) LaNiO_3 e (c) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ [TGA curves of typical (a) LaFeO_3 , (b) LaNiO_3 and (c) $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ samples]

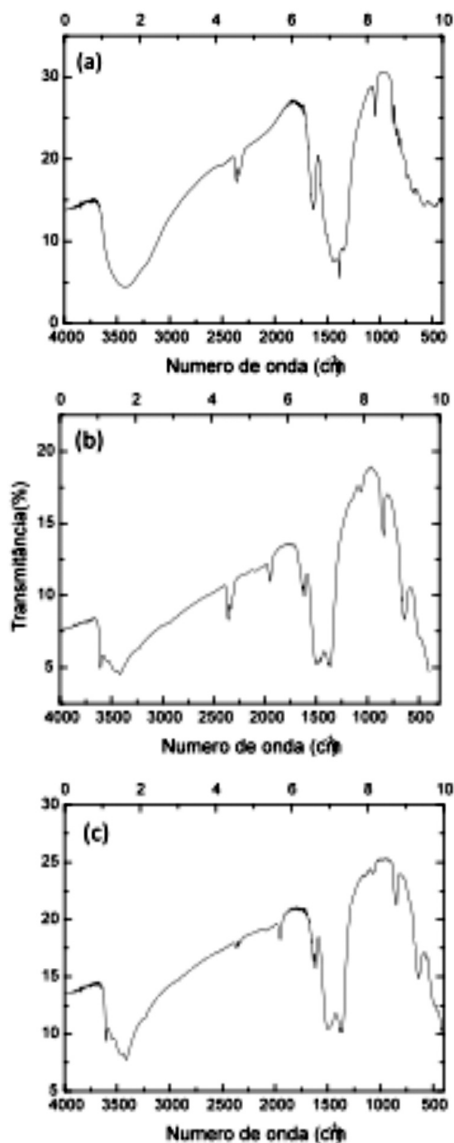


Um ganho de massa é perceptível no material LaNiO_3 , provavelmente pela oxidação de Ni^{2+} a Ni^{3+} ; nesse mesmo material observamos uma perda entre 300-600 °C devido à decomposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{La}(\text{OH})_2$. Além da perda de massa referente à água adsorvida, o material LaFeNiO_3 apresenta uma perda entre 330-460 °C pela decomposição dos oxinitratos de lantânio e outra entre 460-700°C referente à cristalização de estrutura do material.

A Figura 4 apresenta os espectros na região do infravermelho de cada material sintetizado pelo método da gelatina. Analisando o espectro do material LaFeO_3 , as amostras com estrutura ortorrômbica apresentam coor-

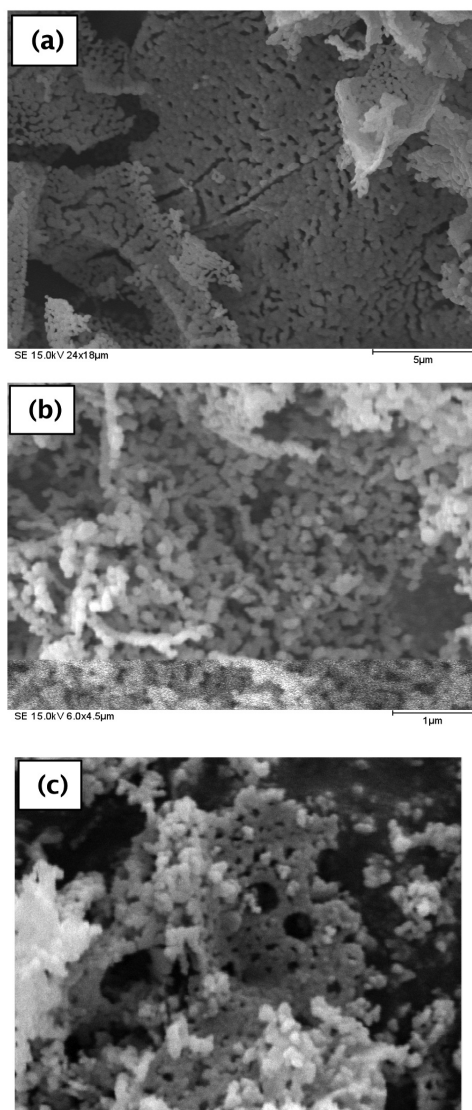
denação aos grupos carboxílicos bidentados em torno de 1500 cm^{-1} bem definidos; também apresentam uma banda em aproximadamente 1050 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico Fe-O-Fe. Observa-se uma banda larga entre 3700 e 3000 cm^{-1} a qual pode ser atribuída às bandas de estiramento simétrico O-H do material remanescente da síntese.

Figura 4 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier dos materiais (a) LaFeO_3 , (b) LaNiO_3 e $\text{LaFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ [FT-IR spectra of (a) LaFeO_3 , (b) LaNiO_3 and $\text{LaFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ samples]



O espectro referente ao material LaNiO_3 evidencia bandas na região de 1538 - 1350 cm^{-1} que podem ser relacionadas à coordenação dos cátions Ni^{3+} pelos grupos carboxílicos na forma de um complexo bidentado. Em aproximadamente 642 cm^{-1} é observada outra banda de vibração. Em 2350 cm^{-1} identifica-se a presença de CO_2 com deformação axial assimétrica em 2350 cm^{-1} .

Figura 5 - Micrografias dos materiais (a) LaFeO_3 , (b) LaNiO_3 e $\text{LaFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ [SEM micrographs of (a) LaFeO_3 , (b) LaNiO_3 and $\text{LaFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ samples]



Observando o espectro da amostra $\text{LaFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$, como a concentração de níquel é a mesma que a de ferro ($x=0,5$), os espectros na região do infravermelho se assemelham bastante às amostras de LaNiO_3 onde o níquel se encontra em uma concentração de 100% ($x=1$). A banda de em 592 cm^{-1} é relativa à substituição dos íons de níquel por ferro.

As micrografias (Figura 5) dos materiais mostram uma morfologia típica desse tipo de estrutura. A formação de aglomerados é comum nesse tipo de material, devido ao seu processo de obtenção que usa precursores orgânicos para formação da rede cristalina. Além disso, as micrografias mostram um material com crescimento uniforme e uma distribuição homogênea das partículas.

Conclusões

Com base nos resultados das caracterizações empregadas nos materiais, conclui-se que a metodologia utilizando gelatina como substituinte do ácido cítrico e do etileno glicol foi adequada e permitiu uma síntese mais rápida e econômica com materiais cristalinos e homogêneos (observados na literatura).

Os materiais obtidos apresentam distorções adequadas que permitem aplicações diversas desses materiais como reações fotocatalíticas, decomposição de metano, remoção de CO e NO_x e células a combustível. Essas características podem apresentar características diferentes, principalmente em função da distorção estrutural.

REFERÊNCIAS

- AMAN, D.; ZAKI, T.; MIKHAIL, S.; SELIM, S. A., Synthesis of a perovskite LaNiO_3 nanocatalyst at a low temperature using single reverse microemulsion, *Catalysis Today*, v. 164, p. 209-213, 2011.
- COSTA, A. C. F.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMIANAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Synthesis and characterization of TiO_2 nanoparticles, *Cerâmica*, v. 52, p. 255-259, 2006.
- DAI, H.; HE, H.; LI, P.; GAO, L.; AU, C. T. The relationship of structural defect–redox property–catalytic performance of perovskites and their related compounds for CO and NO_x removal *Catalysis Today*, v. 90, p. 231-244, 2004.
- GOLDWASSER, M. R.; RIVAS, M. E.; PIETRI, E.; PÉREZ-ZURITA, M. J.; CUBEIRO, M. L.; GRIVOBAL-CONSTANT, A.; LECLERCQ, G. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 228, p. 325-331, 2005.
- GUAN, L.; LIU, B.; JIN, L.; GUO, J.; ZHAO, Q.; WANG, Y.; FU, G. Electronic structure and optical properties of LaNiO_3 : First-principles calculations, *Solid State Communications*, v. 150, p. 2011-2014, 2012.
- JONES, A.; ISLAM, M. S. Atomic-Scale Insight into LaFeO_3 Perovskite: Defect Nanoclusters and Ion Migration, *Journal of Physics Chemistry C*, v.112, p. 4455-4462, 2008.
- OLIVEIRA, F. S.; PIMENTEL, P. M.; OLIVEIRA, R. M. P.B.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor, *Materials Letters*, v. 64, p. 2700-2703, 2012.
- ROUBORT, J. L.; GORETTA, K. C.; COOK, R. E.; WOLFENSTINE, J. Deformation of perovskite electronic ceramics — a review, *Solid State Ionics*, v. 129, p. 53-62, 2000.
- VASSILIOU, J. K.; HORNBOSTEL, M.; ZIEBARTH, R.; DISALVO, F. J. Synthesis and properties of NdNiO_3 prepared by low-temperature methods, *Journal of Solid State Chemistry* v. 81, p. 208-216, 1989.
- WANG, Y.; ZHU, J.; ZHANG, L.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. Preparation and characterization of perovskite LaFeO_3 nanocrystals, *Materials Letters*, v. 60, p. 1767-1770, 2006.