

# Síntese e estudo microestrutural de perovsquitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M: Co e Mn) para aplicação em catálise automotiva

## *(Synthesis and microstructural study of $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$ (M: Mn and Co) perovskites for automotive catalysis)*

J. P. Ribeiro<sup>1</sup>, F. M. M. Borges<sup>2</sup>, P. M. Pimentel<sup>1</sup>, R. M. P. B. Oliveira<sup>3</sup>, D. M. A. Melo<sup>1</sup>, T. C. Bicudo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, <sup>2</sup>Escola de Ciências e Tecnologia, <sup>3</sup>Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN 59078-970

ribeiro.jotape@gmail.com

### Resumo

Materiais com estrutura perovsquta são potenciais catalisadores para prevenir a emissão de componentes indesejáveis ao meio ambiente. Diferentes métodos têm sido propostos para a síntese desses materiais, visando produzir materiais homogêneos com tamanho nanométrico de partículas. Os compostos  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  foram preparados pelo método dos precursores poliméricos visando sua utilização como catalisadores automotivos. Este método de síntese foi utilizado porque permite a obtenção de pós homogêneos e fases cristalinas a temperaturas mais baixas que os outros métodos tradicionais de síntese. Os materiais foram calcinados a 700 e 900 °C por 4 h e caracterizados pelas técnicas de análise térmica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As perovsquitas obtidas são nanométricas, monofásicas e com propriedades adequadas para utilização em catálise automotiva.

**Palavras-chave:** perovsquta, precursores poliméricos, síntese.

### Abstract

*Materials with perovskite structure are potential catalysts for preventing greenhouse gas emissions to the environment. Several methods have been proposed for the synthesis of these materials in order to produce homogeneous powders with nanometric particle size. In the present work, the  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  systems were prepared by the polymeric precursor method for application in automotive catalysis. This method was chosen because it allows obtaining homogeneous powders and crystalline phases at lower temperatures. The powders were calcined at 700 and 900 °C for 4 h and characterized by thermal analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. The perovskites are nanometric, single phased and present suitable properties for use in automotive catalysis.*

**Keywords:** polymeric precursor, perovskites, synthesis, characterization.

## INTRODUÇÃO

Óxidos com estrutura perovsquta fazem parte da família dos materiais cerâmicos, com nome derivado do mineral  $\text{CaTiO}_3$ , que tem uma estrutura ortorrômbica distorcida com grupo espacial Pnma. O interesse neste tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas e sua possível aplicação em sensores de gás, baterias termoelétricas, sensores químicos, células a combustível e como catalisador na decomposição e oxidação de CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  [1]. As perovsquitas tem fórmula tipo  $\text{ABO}_3$ , onde A é geralmente um lantanídeo e B um metal de transição. O cátion maior e mais iônico da estrutura se situa no sítio A tem número de coordenação 12 com os oxigênios, enquanto o cátion mais covalente e menor se situa no sítio B e tem número de coordenação 6 com os oxigênios se arranjando em

uma geometria octaédrica. Desta forma, óxidos podem ser formados com estruturas perovsquitas com quase qualquer combinação de metais; estas combinações distorcem a estrutura cúbica teórica do óxido, levando à compostos tetragonais, ortorrômbicos e romboédricos na maioria das vezes [2].

Estruturas do tipo  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaMnO}_3$  tem sido muito visadas devido a sua alta atividade catalítica e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos, visto que atingem atividades catalíticas tão altas quanto os metais nobres. A substituição do lantânio pelo cálcio no sítio de coordenação 12 não altera a estrutura da perovsquta e ainda estabiliza o cátion B do sítio octaédrico com valência 3+, melhorando assim, a propriedade catalítica do sistema. O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de sistemas tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  pelo

método dos precursores poliméricos (Pechini) visando sua utilização como catalisadores automotivos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, método Pechini. O procedimento consistiu em dissolver ácido cítrico (CRQ, 99,5%) em água deionizada e, em seguida, o nitrato do metal formador da rede  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98,0%) ou  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98,0%) foi adicionado na proporção metal:ácido cítrico de 1:1,5. Logo após, foi adicionado  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98,0%) na mesma proporção e então o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98,0%). A solução foi aquecida até aproximadamente 70 °C e mantida sob aquecimento após ~ 30 min. Etilenoglicol foi adicionado ao sistema, como agente polimerizante, com proporção em massa de 60:40 em relação ao ácido cítrico e a temperatura do sistema foi elevada a 90 °C. Então, um polímero gelatinoso dos metais foi formado e foi submetido à calcinação a 350 °C por 4 h, para a obtenção do pó precursor e eliminação da matéria orgânica. Os pós obtidos foram calcinados a 700 °C e 900 °C por 4 h e caracterizados por análise termogravimétrica, em atmosfera de ar, com equipamento DTG-60 Shimadzu, difração de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação  $\text{Cu}\alpha$  (1,5406 nm) e valores de  $2\theta$  de 10 a 80°. O tamanho de cristalito foi obtido a partir da equação de Scherrer [3], que utiliza a largura e a meia altura dos picos de difração das amostras analisadas. Imagens MEV-FEG dos pós foram obtidas em um microscópio Jeol JSM 6330F.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas termogravimétricas dos pós precursor são mostradas nas Figs. 1 e 2. Na Fig. 1 observa-se que existe uma perda de massa de aproximadamente 16% e a estabilidade térmica ocorre em torno de 700 °C. Na Fig. 2 uma perda de massa de 22% é observada, enquanto que a estabilidade térmica ocorre em ~ 700 °C. Tais perdas de

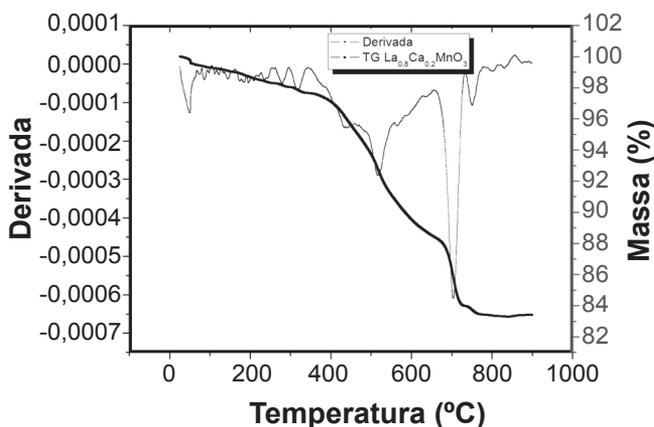


Figura 1: Curva termogravimétrica do pó precursor  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ . [Figure 1: Thermogravimetric curve of the precursor powder  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ .]

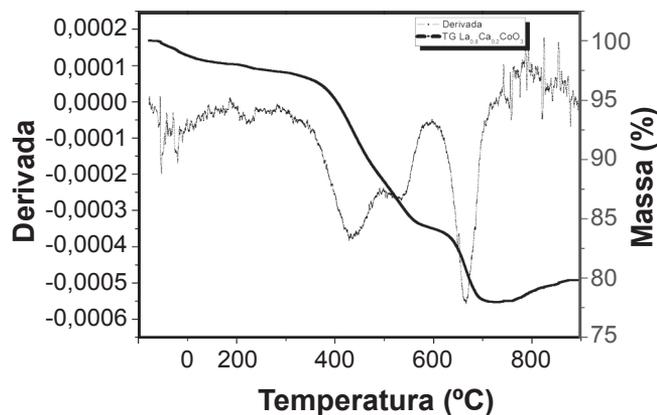


Figura 2: Curva termogravimétrica do pó precursor  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ . [Figure 2: Thermogravimetric curve of the precursor powder  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ .]

Tabela I - Parâmetros de rede dos pós precursores  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ . [Table I - Lattice parameters of the precursor powders  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  and  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ .]

	A	b	C	A	B	$\gamma$
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$	5,45	5,45	13,07	90°	90°	120°
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	7,75	7,64	7,75	90°	90°	90°

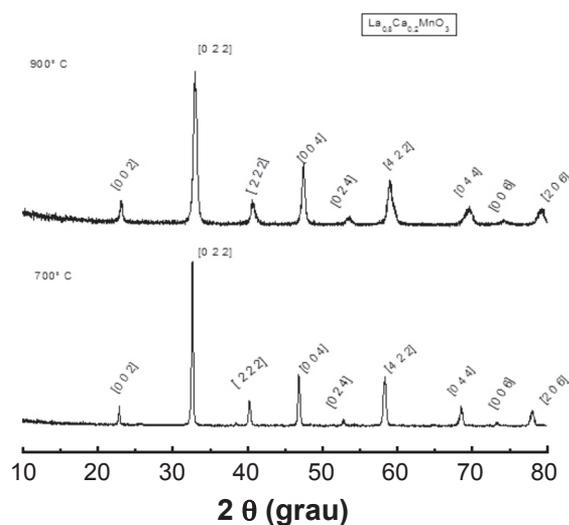


Figura 3: Difratogramas de raios X em função da temperatura dos compostos calcinados: a) 700 °C e b) 900 °C. [Figure 3: X-ray diffraction patterns as a function of the temperature of the calcined compounds: a) 700 °C and b) 900 °C.]

massa estão associadas com a perda de água e decomposição da matéria orgânica remanescente.

Os difratogramas de raios X são mostrados na Fig. 3. Todos os difratogramas apresentaram a fase desejada a partir da temperatura de calcinação de 700 °C e sem a formação de fases secundárias. De acordo com as cartas PDF 44-1040

Tabela II - Tamanho de cristalito do composto  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  em função da temperatura de calcinação.  
 [Table II - Crystallite size of  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  as a function of the temperature.]

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm) por família de planos.								Tamanho médio
	{012}	{110}	{104}	{202}	{024}	{214}	{220}	{134}	
900	27,61	22,97	27,83	26,31	20,59	39,57	20,32	20,77	27,7
700	16,95	25,39	17,95	23,22	31,01	23,13	19,18	44,72	24,29

Tabela III - Tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação do composto  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ .  
 [Table III - Crystallite size of  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  as a function of the calcination temperature.]

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm) por família de planos							Tamanho médio
	{002}	{022}	{222}	{004}	{422}	{044}	{206}	
900	34,47	63,64	28,76	28,42	34,62	28,42	24,2	33,78
700	15,62	36,14	14,92	18,85	12,56	13,75	34,17	18,79

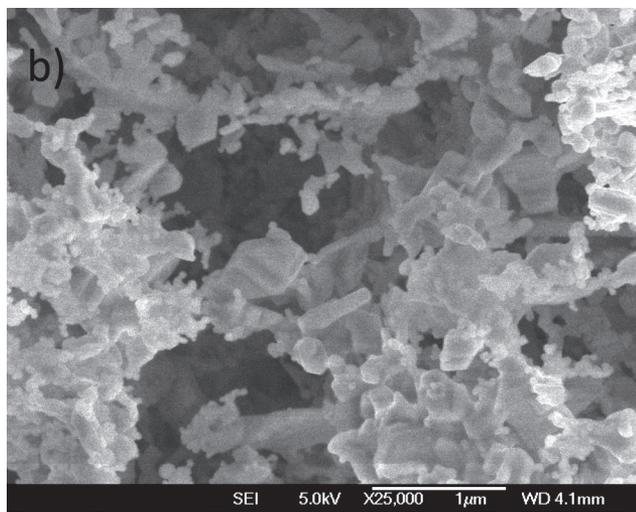
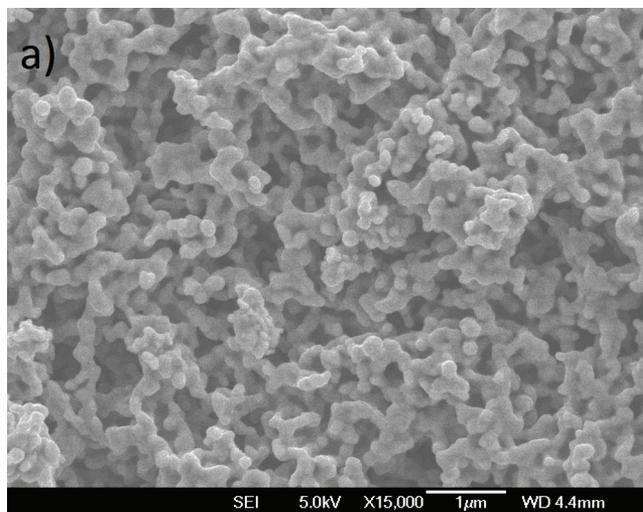


Figura 4: Imagens FEG-MEV do  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  calcinado a a) 700 °C e b) 900 °C.  
 [Figure 4: FEG-SEM images of  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  calcined at a) 700 °C and b) 900 °C.]

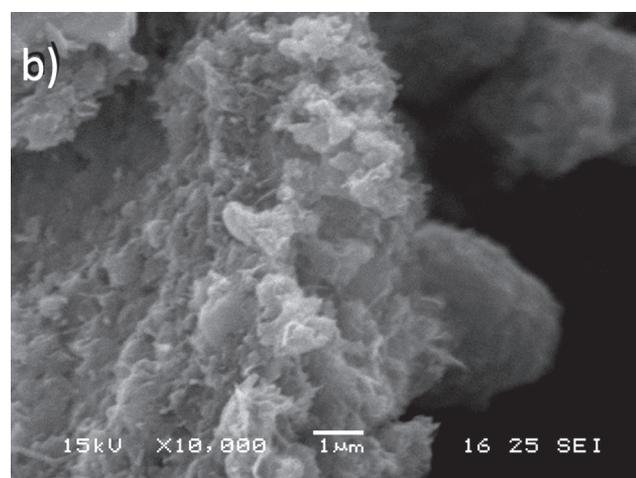
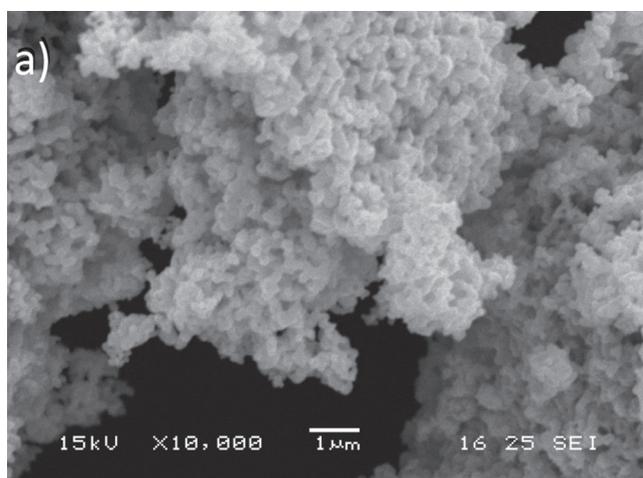


Figura 5: Imagens MEV a)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  calcinado a 700 °C e b)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  calcinado a 900 °C.  
 [Figure 5: SEM images of a)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  calcined at 700 °C and b)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  calcined at 900 °C.]

e 36-1388, as fases formadas tiveram estrutura perovskita monoclinica para  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  e romboédrica para  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  em ambas as temperaturas de calcinação. Os parâmetros de rede foram calculados pelo programa X'pert HighScore, e são mostrados na Tabela I, concordando com ambos arquivos usados na caracterização. O tamanho médio de cristalito e a microdeformação são mostrados nas Tabelas II e III.

As imagens MEV-FEG dos pós são mostradas nas Figs. 4 e 5. Nas imagens do  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  a maioria das partículas tem forma arredondada, são nanométricas e porosas. A superfície porosa, evidenciada na imagem da Fig. 5a, é decorrente da evolução dos gases provenientes da decomposição da matéria orgânica durante a calcinação. Observa-se também a formação de aglomerados, principalmente na Fig. 5b, o que é decorrência não apenas do método de síntese, mas também do tamanho da partícula (nanométrica) que cria uma alta tensão superficial, fornecendo uma força motriz para as partículas se unirem.

## CONCLUSÃO

O método dos precursores poliméricos de preparação dos pós se mostrou satisfatório para obtenção de estruturas perovskitas com propriedades apropriadas para aplicação

em catálise automotiva. Nos sistemas estudados a formação da perovskita foi alcançada a baixas temperaturas. A estrutura da perovskita foi monoclinica para  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$  e romboédrica para  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  em ambas as temperaturas de calcinação. Fases secundárias não foram observadas nos pós sintetizados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (ECT-UFRN), ao Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI), ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas imagens MEV-FEG e ao Laboratório de Catálise e Materiais da UFRN (LCMAT-UFRN).

## REFERÊNCIAS

- [1] B. Seyfi, M. Baghalha, H. Kezemiah, *Chem. Eng. J.* **148** (2009) 306.
- [2] G. Siquin, C. Petit, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, *Catalysis Today* **70** (2001) 183.
- [3] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publ. Co., Inc. (1978).  
(Rec. 04/08/2010, Rev. 21/09/2010, Ac. 12/02/2011)