



## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

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

*Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos*

CCTM - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Av. Prof. Lineu Prestes, 2.242 - Cidade Universitária

05508-000 - S. Paulo - SP, Brasil

enavarro@usp.br

### RESUMO

*Cerâmicas condutoras de íons oxigênio têm sido muito estudadas para aplicações que requerem alta condutividade iônica. Entretanto, isto só acontece a altas temperaturas, resultando em diversos problemas e limitações. Por isso, há um grande interesse no desenvolvimento de materiais que exibam alto valor de condutividade iônica a temperaturas não muito elevadas. Recentemente foi descoberto que a fase  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  apresenta alta condutividade iônica para temperaturas superiores a 580 °C. Neste trabalho, a fase  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi preparada por dois métodos de solução, além do método cerâmico, com o objetivo de verificar o efeito do tamanho inicial das partículas na transição de fase, por meio de medidas de condutividade elétrica ac. As amostras preparadas por diferentes métodos exibem comportamentos diferentes não somente quanto à temperatura de transição de fase, mas também quanto à sua magnitude relativa. Quando o tamanho de partículas é muito pequeno, a transição de fase é suprimida.*

*Palavras chave: condutores iônicos, tamanho de partículas, transição de fases, espectroscopia de impedância.*

### INTRODUÇÃO

Desde o final da década de 60, os molibdatos de terras raras têm sido estudados devido à possibilidade de aplicações tecnológicas <sup>(1)</sup>. Os primeiros estudos em molibdato de lantânio referem-se às preparações da composição  $\text{La}_2\text{O}_3: 2\text{MoO}_3$ , sem, entretanto, revelar detalhes sobre a estrutura cristalina ou sobre as condições de síntese <sup>(2)</sup>. Estudos adicionais mostraram que é possível obter outros molibdatos de lantânio em função dos tratamentos térmicos realizados <sup>(1,3,4)</sup>.

O estudo do sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  publicado em 1970 <sup>(5)</sup> apresentou o diagrama de fases, obtido através de análises térmicas até 1500 °C e difração de raios X. As descobertas recentes sobre a composição 1:2 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) <sup>(6,7)</sup> e a determinação da sua estrutura cristalina foram o incentivo para o estudo de estruturas e propriedades de compostos com outras razões molares  $\text{La}_2\text{O}_3: \text{MoO}_3$  <sup>(8)</sup>.

O  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  apresenta fusão congruente e uma transformação alotrópica  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ , reversível, a 572 °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  $5,30 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$  <sup>(5)</sup>. O composto apresenta ainda uma condutividade iônica de  $6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  aproximadamente a 800 °C, comparável com a da zircônia estabilizada <sup>(9)</sup>.

A estrutura cristalina de  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  é semelhante à do  $\beta\text{-SnWO}_4$ , com a presença de átomos de oxigênio extras. Os dois compostos cristalizam com o mesmo grupo espacial ( $P2_13$ ) e ânions e cátions ocupam o mesmo tipo de posição na estrutura cristalina, como mostrado na figura 1.

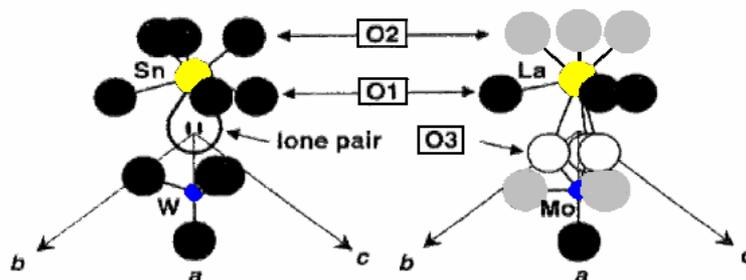


Figura 1. Vizinhança de  $\beta\text{-SnWO}_4$  (esquerda) e  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (direita). Para a comparação, a vizinhança dos átomos de La está restrita aos primeiros vizinhos. Círculos em cinza e abertos são posições de oxigênio parcialmente ocupadas.



Na estrutura do  $\text{SnWO}_4$ , o  $\text{Sn}^{2+}$  apresenta um par de elétrons isolado ( $5s^2$ ) e, sabe-se da literatura, que um par de elétrons isolado ocupa um volume equivalente ao volume de um íon oxigênio <sup>(10)</sup>. Assim, o  $\text{SnWO}_4$  pode ser escrito como  $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2$ , onde E representa um par de elétrons isolado. Na estrutura do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , o  $\text{La}^{3+}$  não apresenta par de elétrons isolado, ocupa uma posição igual à posição do  $\text{Sn}^{2+}$  enquanto que o  $\text{Mo}^{6+}$  ocupa uma posição equivalente à posição do  $\text{W}^{6+}$ . Como o lantânio é trivalente, um átomo de oxigênio extra é necessário para completar o estado de oxidação, então a substituição passa de  $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2$  para  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+1\sim}$ , onde  $\sim$  indica uma vacância. Dois pares de elétrons são substituídos por um átomo de oxigênio e uma vacância, através da qual ocorre a difusão dos íons oxigênio <sup>(7,9)</sup>. Este modelo, conhecido como sistema de par isolado (“lone pair system” – LPS), é utilizado para explicar o processo de condução iônica neste material.

A fase de baixa temperatura possui simetria inferior à fase cúbica, provavelmente monoclínica. A transição de fase observada na curva de Arrhenius da condutividade está provavelmente relacionada com uma transição ordem / desordem da subrede de oxigênio, associada a uma reorganização da subrede catiônica <sup>(7,11)</sup>. A alta concentração de vacâncias de oxigênio intrínsecas pode facilitar a mobilidade dos íons oxigênio, o que faz do composto um bom condutor iônico <sup>(11)</sup>.

Na estrutura do  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , os cátions La e Mo se alternam para formar uma rede cristalina de paralelepípedos levemente distorcidos, como mostrado na figura 2, e definem planos perpendiculares aos três eixos cristalográficos principais. Este arranjo é o mesmo observado em  $\text{LnPO}_4$  e também está relacionado com a estrutura cristalina da forma de alta temperatura de  $\text{SnWO}_4$  <sup>(12)</sup>. As distâncias relativas Mo-Mo são pequenas e dessa maneira, a condução eletrônica é improvável <sup>(7)</sup>.

Sabe-se que a existência de um par de elétrons isolado na camada de valência ocupa uma posição normalmente ocupada por um ligante em elementos que não apresentam esse par de elétrons isolado <sup>(13)</sup>. Qualquer que seja o orbital eletrônico ( $4s^2$ ,  $5s^2$ ,  $6s^2$ ), a extensão espacial do par de elétrons corresponde ao volume de um íon fluoreto ou oxigênio <sup>(13)</sup>. O processo de substituição não é limitado aos elementos isovalentes, é possível utilizar elementos com diferentes estados de oxidação, desde que os íons apresentem aproximadamente o mesmo tamanho. Além da estrutura matriz ser capaz de manter o mesmo tipo de estrutura com as substituições, outras condições devem ser preenchidas para promover a condução

aniônica, como a capacidade do outro cátion da estrutura de permitir variações na esfera de coordenação, como é o caso do  $\text{Mo}^{6+}$  em  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  <sup>(9)</sup>.

Dessa maneira, as substituições parciais do La e do Mo em  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  podem eliminar a transição de fase e estabilizar a fase condutora de alta temperatura na temperatura ambiente. A condutividade total não é influenciada significativamente com as dopagens, mesmo com as alterações no parâmetro de rede em função do cátion substituinte <sup>(7)</sup>. Na literatura foram encontrados trabalhos nos quais o  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foi preparado com a substituição parcial de cátions com diferentes valências e raios catiônicos <sup>(7, 11, 14-24)</sup>

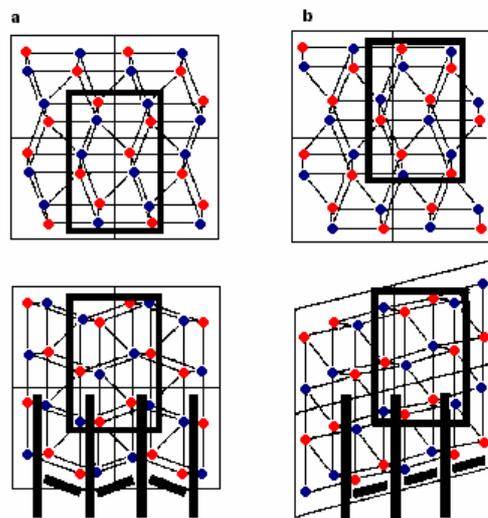


Figura 2. Arranjo catiônico da estrutura cristalina de  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (a) comparado com a estrutura de  $\text{LnPO}_4$  (b) ao longo de duas direções cristalográficas diferentes. Ln ou La = círculos vermelhos, Mo ou P = círculos azuis. As unidades em comum entre as duas estruturas estão circundadas.

Diferentes técnicas de síntese têm sido empregadas para a obtenção do  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , além da técnica convencional de mistura de óxidos, como por exemplo a moagem de alta energia <sup>(6)</sup>; o método sol-gel, utilizando o ácido cítrico como complexante, no qual ocorrem reações de hidrólise e condensação para a formação do material precursor <sup>(22,25,26)</sup>; a polimerização com acrilamida <sup>(27)</sup> e a técnica dos precursores poliméricos. <sup>(24,28)</sup>. A qualidade do produto final depende da temperatura de calcinação e de parâmetros de processamento <sup>(29)</sup>.



Utilizando-se a técnica sol-gel, os materiais obtidos, nanocristalinos, apresentaram uma temperatura de transição de fase relativamente menor do que em amostras macrocristalinas (560 °C e 580 °C, respectivamente) <sup>(26)</sup>. Já para as amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, os resultados mostraram que o precursor da fase  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  apresenta um comportamento térmico distinto dos precursores formados somente pelos cátions  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Mo}^{6+}$ , com temperaturas de decomposição e de cristalização características, mostrando que há uma interação durante a formação e decomposição do polímero <sup>(28)</sup>.

A partir dos estudos realizados com os dados obtidos da literatura, foi definido como objetivo do trabalho o estudo da técnica de síntese para a obtenção de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , para verificar o efeito do tamanho inicial das partículas na transição de fase, por meio de medidas de condutividade elétrica *ac*.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais estudados neste trabalho foram preparados a partir da técnica dos precursores poliméricos, baseada no processo desenvolvido por Pechini <sup>(30)</sup>; a partir da evaporação do solvente e cristalização dos nitratos e pelo método cerâmico. Os materiais precursores foram  $\text{La}_2\text{O}_3$  (IPEN, 99,9%) e  $\text{MoO}_3$  (Aldrich, 99%), além de  $\text{HNO}_3$ , ácido cítrico anidro e etileno glicol.

No caso das amostras preparadas pelo método cerâmico, quantidades estequiométricas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{MoO}_3$  foram misturadas em almofariz de ágata e calcinadas a 550 °C / 12 h, com uma homogeneização após 6 h de tratamento térmico. As amostras obtidas por cristalização foram preparadas a partir da mistura, em quantidades estequiométricas, das soluções de nitratos de lantânio e de nitrato de molibdênio. Após a mistura, a solução foi mantida sob aquecimento para a evaporação do excesso de solvente e logo após foi colocada em estufa a 45 °C para a cristalização. As amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos foram preparadas a partir de soluções de nitratos de lantânio e de molibdênio, nas quais foram adicionados ácido cítrico anidro e etileno glicol, utilizando a razão molar metal: ácido cítrico de 1:2 e razão em massa ácido cítrico: etileno glicol de 60:40. A solução foi mantida sob aquecimento para a polimerização, que ocorre em aproximadamente 80 °C e a resina polimérica obtida foi pré-calcinada a 200 °C. Os cristais e a resina obtidos foram calcinados a 550 °C / 3 h.

Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (Bruker AXS D8 Advance), para determinação das fases; microscopia eletrônica de varredura (Philips XL 30), para observação da morfologia e tamanho das partículas / aglomerados dos pós calcinados e espectroscopia de impedância (analisador HP 4192A) na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz, utilizando platina (A308, Demetron) como material de eletrodo. Essas análises foram realizadas nas amostras sinterizadas a 950 °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras calcinadas a 550 °C foram analisadas por difração de raios X para a determinação de fases. Os resultados são apresentados na figura 3. A amostra preparada pelo método cerâmico foi tratada termicamente por 12 h a 550 °C que, de acordo com a literatura <sup>(16,19,28)</sup>, é suficiente para a obtenção da fase  $\beta$ -La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

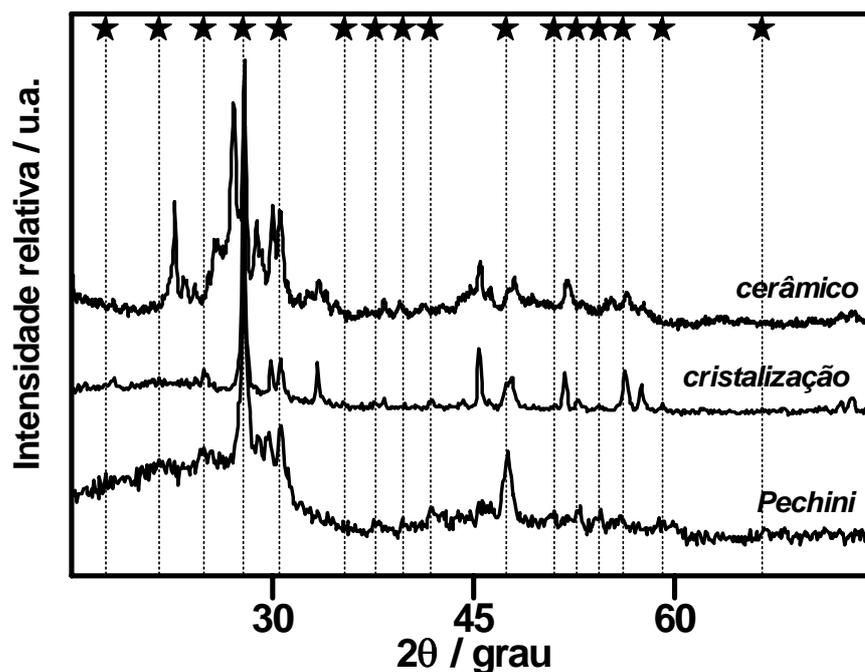


Figura 3. Difratomogramas de raios X das amostras de La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> preparadas pelas técnicas dos precursores poliméricos (Pechini), cristalização e método cerâmico. Os picos indicados com Hreferem-se aos picos da fase  $\beta$ -La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (ICDD 28-0509).

Nessa figura é possível observar que a amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos apresenta todos os picos da fase  $\beta$ -La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, ainda que

sejam de baixa intensidade. O mesmo acontece com as outras duas amostras. Além disso, todas as amostras apresentam picos de difração que não são identificados como picos da fase de interesse. A amostra preparada pelo método cerâmico é a que apresenta os picos não identificados com maior intensidade, em relação às outras duas amostras.

Após a análise cristalográfica, foram realizadas observações em microscópio eletrônico de varredura dos pós calcinados. As micrografias representativas da morfologia e tamanho das partículas de cada um dos pós preparados pelas três técnicas de síntese são apresentados na figura 4.

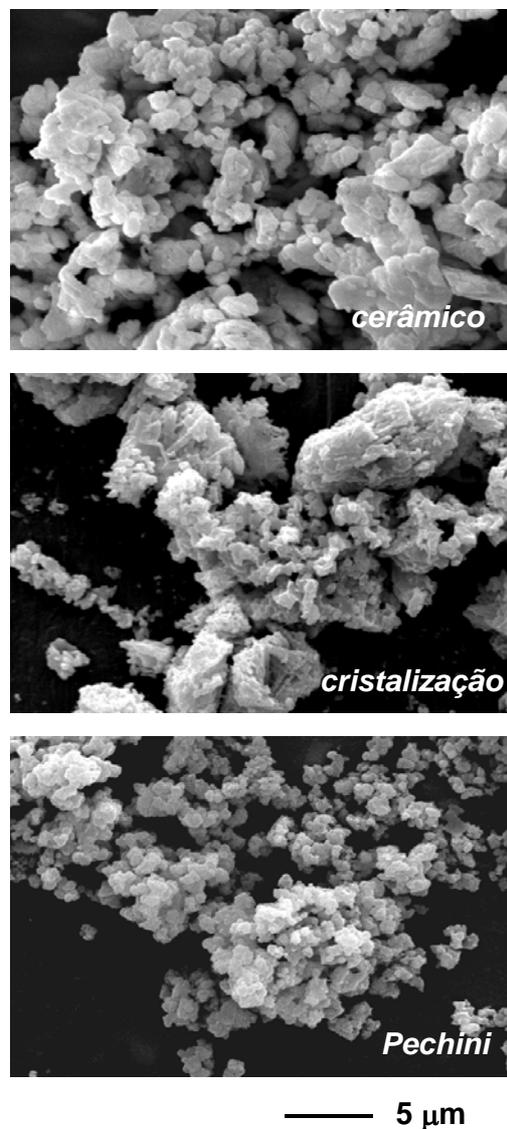


Figura 4. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando elétrons secundários, das amostras preparadas pelas técnicas dos precursores poliméricos (Pechini), cristalização e método cerâmico, calcinadas a 550 °C.



Observa-se nessas micrografias que a amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos é a que apresenta menor tamanho de partículas / aglomerados dentre as três amostras analisadas. Os aglomerados são aproximadamente esféricos e apresentam um tamanho médio menor que os aglomerados formados nas amostras preparadas por cristalização e pelo método cerâmico.

Aparentemente os aglomerados formados durante a síntese pelo método cerâmico são os mais densos devido provavelmente aos precursores utilizados estarem já na forma de óxido.

Os aglomerados formados durante a síntese por cristalização e posterior tratamento térmico apresentam uma aparência irregular, causada provavelmente pela eliminação dos gases aprisionados no interior das partículas. No caso da amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos não foi possível observar essa aparência frágil dos aglomerados pois a temperatura de calcinação é alta o suficiente para que ocorra a quebra dessa estrutura.

A partir das medidas elétricas realizadas nas três amostras, foi possível obter o gráfico de Arrhenius para a condutividade, na faixa de temperatura analisada. Os resultados são mostrados na figura 5.

É possível observar que o gráfico da amostra preparada pelo método cerâmico apresenta uma mudança de inclinação, indicando uma alteração na ordem de grandeza da condutividade, relacionada com a transição de fase. O fenômeno também pode ser observado no gráfico da amostra preparada por cristalização, mas a diferença em condutividade das regiões de alta e baixa temperatura é menor que na amostra preparada pelo método cerâmico. No caso das amostras preparadas pela técnica dos precursores poliméricos, tanto neste trabalho como da literatura <sup>(31)</sup>, os gráficos de Arrhenius não apresentam essa mudança de inclinação da reta, mostrando que não há variação estrutural neste caso.

Como pode ser visto na figura 5, as temperaturas de início da transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  são diferentes, sendo mais alta na amostra preparada pelo método cerâmico. Outro aspecto que deve ser salientado são os valores de condutividade a uma temperatura fixa. A amostra preparada pelo método cerâmico apresenta valores mais elevados de condutividade em temperaturas acima da temperatura de transição de fase, quando comparados com os valores da amostra preparada por

crystalization. Além disso, a amostra preparada pelo método dos precursores poliméricos apresenta valores de condutividade compatíveis com os da fase  $\alpha$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  de baixa temperatura.

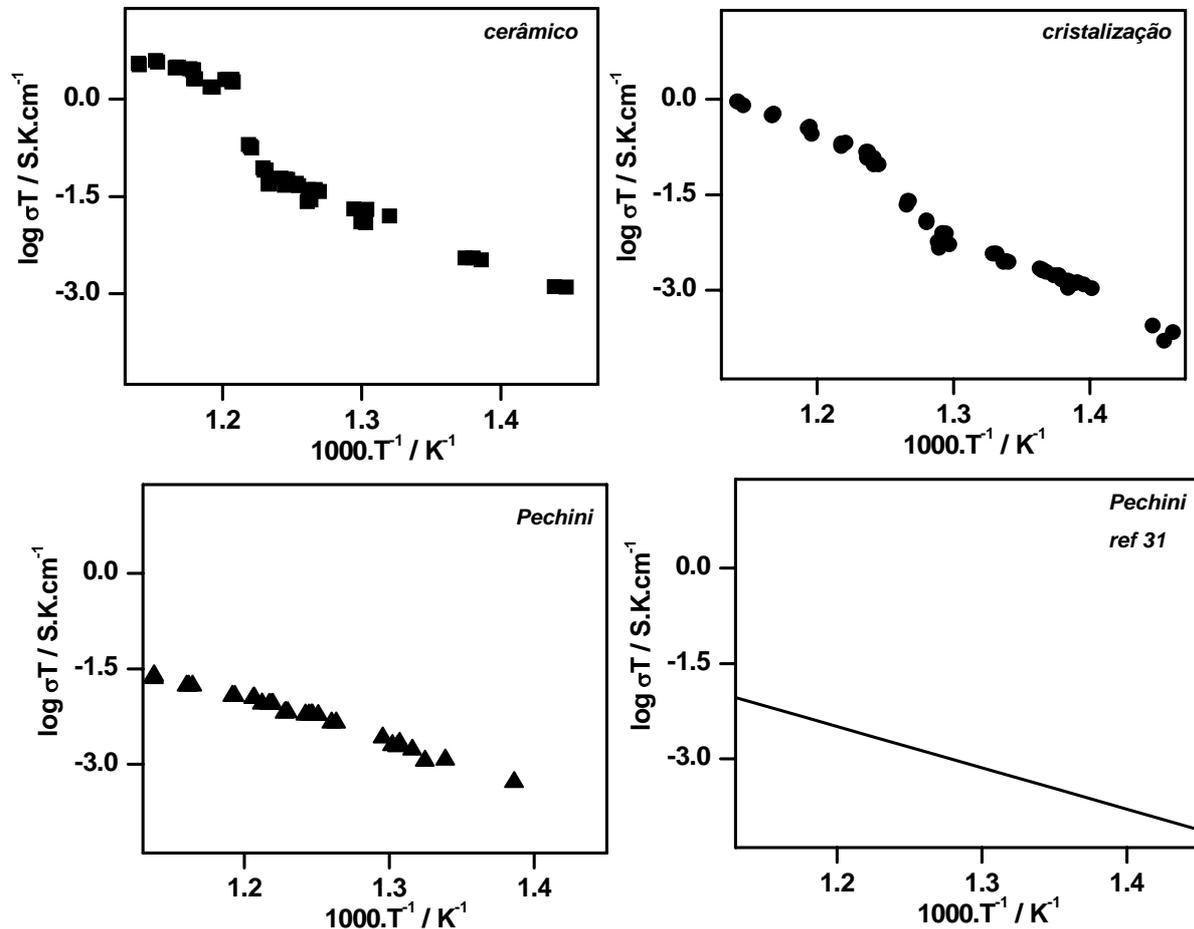


Figura 5. Curvas de Arrhenius para a condutividade das amostras preparadas pelo método cerâmico, cristalização e precursores poliméricos (Pechini), e comparação com dados da literatura de uma amostra preparada pela técnica dos precursores poliméricos <sup>(31)</sup>.

## CONCLUSÕES

Amostras cerâmicas de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  foram preparadas pelos métodos cerâmico, por cristalização e por precursores poliméricos. Os pós cerâmicos calcinados apresentam difratogramas típicos da fase  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  de alta temperatura, além de picos não identificados. A morfologia típica dos pós calcinados é de aglomerados de



partículas, mas o estado de aglomeração depende da técnica de síntese. Medidas de condutividade ac mostraram que o comportamento elétrico das cerâmicas de  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  é dependente do tamanho inicial das partículas. A transição  $\alpha \rightarrow \beta$  é suprimida na amostra preparada pelo método dos precursores poliméricos, contendo partículas mais finas.

## REFERÊNCIAS

- (1) F. P. Alekseev, E. I. Get'man, G. G. Koscheev, M. V. Mokhosoev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **14** [11] (1969) 1558-1560.
- (2) L. Sillen, H. Sundvall, *Arkiv Kemi* **17A** (1943) 1.
- (3) E. I. Get'man, M. V. Mokhosoev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorg. Materialy*, **4** [9] (1968) 1554-1557.
- (4) M. V. Mokhosoev and F. P. Alekseev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **29** [2] (1984) 288-294.
- (5) J. P. Fournier, J. Fournier, R. Kohlmuller, *Bulletin de la Societé Chimique de France* **12** (1970) 4277-4283.
- (6) P. Lacorre, R. Retoux, *Journal of Solid State Chemistry* **132** (1997) 443-446.
- (7) P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature* **404** (2000) 856-858.
- (8) H. Naruke, T. Yamase, *Inorganic Chemistry* **41** [24] (2002) 6514-6520.
- (9) P. Lacorre, *Solid State Sciences* **2** (2000) 755-758.
- (10) A. F. Weels, *Structural Inorganic Chemistry* 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, New York, 1987
- (11) X. P. Wang, Q. F. Fang, *Journal of Physics Condensed Matter* **13** (2001) 1641-1651.
- (12) F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre, *Chemistry of Materials* **12** (2000) 2575-2580.
- (13) J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Ånstrom, *Journal of Solid State Chemistry* **13** (1975) 142.
- (14) F. Goutenoire, O. Isnard, E. Suard, O. Bohnke, Y. Laligant, R. Retoux, P. Lacorre, *Journal of Materials Chemistry* **11** (2001) 119-124.
- (15) Z. S. Khadasheva, N. U. Venskovskii, M. G. Safronenko, A. V. Mosunov, E. D. Politova, S. Y. Stefanovich, *Inorganic Materials* **38** [11] (2002) 1168-1171.



- (16) X. P. Wang, Q. F. Fang, *Solid State Ionics* **146** (2002) 185-193.
- (17) X. P. Wang, Q. F. Fang, Z. S. Li, G. G. Zhang, Z. G. Yi, *Applied Physics Letters* **81** [18] (2002) 3434-3436.
- (18) A. Arulraj, F. Goutenoire, M. Tabellout, O. Bohnke, P. Lacorre, *Chemistry of Materials* **14** (2002) 2492-2498.
- (19) Q. F. Fang, X. P. Wang, G. G. Zhang, Z. G. Yi, *Journal of Alloys and Compounds* **355** (2003) 177-182.
- (20) G. G. Zhang, Q. F. Fang, X. P. Wang, Z. G. Yi, *Physica Status Solidi (A)* **199** (2003) 329-334.
- (21) S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyakov, F. Fauth, E. Suard, P. Lacorre, *Solid State Ionics* **161** [3-4] (2003) 231-241.
- (22) C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *Journal of American Ceramic Soc.* **53** (1970) 56-57.
- (23) Q. F. Fang, X. P. Wang, Z. S. Li, G. G. Zhang, Z. G. Yi, *Materials Science and Engineering A* **370** (2004) 365-369.
- (24) R. Subarsi, D. Matusch, H. Näfe, F. Aldinger, *Journal of European Ceramic Society* **24** (2004) 129-137.
- (25) W. Kuang, Y. Fan, K. Yao, Y. Chen, *Journal of Solid State Chemistry* **140** (1998) 354-360.
- (26) Z. G. Yi, Q. F. Fang, X. P. Wang, G. G. Zhang, *Solid State Ionics* **160** [1-2] (2003) 117-124.
- (27) A. Tarancón, G. Dezanneau, J. Arbiol, F. Peiró, J. R. Morante, *Journal of Power Sources* **118** (2003) 256-264.
- (28) R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Chemistry of Materials* **15** (2003) 4268-4272.
- (29) F. Trifiro, S. Notarbartolo, I. Pasquon, *Journal of Catalysis* **22** (1971) 324.
- (30) M. P. Pechini, *US Patent nº 3.330.697*, 1967.
- (31) R. Subarsi, H. Näfe, F. Aldinger, *Materials Research Bulletin* **38** [15] (2003) 1965-1977.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (96/09604-9, 92/0296-2), CNEN / IPEN, CNPq e PRONEX pelo auxílio financeiro. R. A Rocha agradece à FAPESP (01/12269-7) pela bolsa de doutorado.



## **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$**

### **ABSTRACT**

Oxygen-ion conductors have been studied for applications requiring high ionic conductivity. However, high ionic conductivity values only occurs at high temperatures. Therefore, there is a great interest in the development of materials showing high values of ionic conductivity at intermediate temperatures. Recently it was shown that the  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  phase presents high ionic conductivity for temperatures above 580 °C. In this work, the  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  phase was prepared by two solution methods and the ceramic method, to verify the effect of the initial particle size on the phase transition, measured by *ac* electric conductivity. Samples prepared by different methods have different behaviors concerning the phase transition temperature, and its relative magnitude. For fine particle size ceramics, the phase transition is suppressed.

*Keywords: ionic conductors, particle size, phase transition, impedance spectroscopy.*