MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
Departamento de Química
Programa de Pós-graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e Caracterização do $Sr_{1-x}La_xSnO_3$

Sara Bambirra Mendes

Catalão - GO – Brasil

Julho/2013.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS CATALÃO
Departamento de Química
Programa de Pós-graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e Caracterização do $Sr_{1-x}La_xSnO_3$

Sara Bambirra Mendes*

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de mestre em Química pela Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão.

Orientadora: Dra. Maria Rita de Cássia Santos

*Bolsista CAPES

Catalão - GO – Brasil

Julho/2013.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BSCAC/UFG

Mendes, Sara Bambirra.
M538s Síntese e Caracterização do $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ / Sara Bambirra Mendes. - 2013.
74 f. : figs, tabs.

Orientadora: Profª. Drª. Maria Rita de Cássia Santos
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás Regional Catalão, Departamento de Química, 2013.
Bibliografia.
Inclui lista de figuras e tabelas.

1.Estanato de Estrôncio. 2. Mineral Perovskita. 3. Materiais Cerâmicos. I. Título.

CDU: 544.03

UFG - CAC química

Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

UFG

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata **Sara Bambirra Mendes**, *realizada em 19 de julho de 2013.*

Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes

Prof. Dr. Mário Godinho Junior

AGRADECIMENTOS

Á Deus, pelo seu amor e misericórdia que se renovam todos os dias na minha vida, a Ele toda honra e toda glória, amém.

Aos meus familiares, Pais (José e Sueli), Irmãs (Débora e Rebeca), Avó (Irene), tios (Cléber e Edna), primos (Bruno e Érica), pelos ensinamento e esforços para que eu completasse mais uma etapa.

Ao meu esposo, João Augusto, por estar ao meu lado a todo momento, pelo cuidado, companheirismo, conselhos, amizade, pelo seu apoio incondicional e colaboração neste trabalho.

Á todos os meus amigos de Caldas Novas, PIB Caldas, Conexão Jovem, Aos pastores Hilquias Fábio, Samuel Caldeira e Wisquival Santana. Obrigada pelo apoio, palavras de incentivo e por terem me ajudado a chegar até aqui.

Á minha orientadora, professora Dra. Maria Rita de Cássia Santos, por transmitir seus conhecimentos e me estimular a conquistas cada vez maiores. Obrigada por me ensinar muito mais do que conceitos e teorias, mas me instruir para a vida.

Aos alunos Larissa Ferreira, Maciel, Lidiaine e Carlos Eduardo (caracterização TG/DTG) pelo apoio e análises realizadas.

Aos alunos, técnicos, secretária e professores do programa de pós graduação em Química, pelo apoio e auxilio, em especial, aos professores: Dr. Alberthmeiry Figueiredo e Dr. Mário Godinho Jr.

Á CAPES, CNPQ, FINEP/CT-INFRA pela concessão de bolsa e pelo financiamento de projetos associados.

Ao grupo CMDMC-LIEC (caracterização MEV-FEG) e ao Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia – CETENE (caracterização BET) pelo apoio na realização das caracterizações.

Enfim, a todos que de alguma forma auxiliaram na execução deste trabalho.

Muito Obrigada!!!!

RESUMO

Síntese e Caracterização do $Sr_{1-x}La_xSnO_3$

Sara Bambirra Mendes; Orientadora: Dra. Maria Rita de Cássia Santos.

O estudo de estanatos, principalmente estanatos contendo terras raras como substituinte, tem se intensificado por apresentarem propriedades com um vasto campo de aplicação, dentre elas: propriedades elétricas, catalíticas e fotoluminescentes. Neste trabalho foram obtidos pós de $SrSnO_3$ com adição de La^{3+} nas porcentagens em mol (1, 5 e 10 %). O método de síntese utilizado foi o do precursor polimérico, que é uma alternativa viável para a obtenção de materiais cerâmicos nanométricos e monofásicos com estrutura tipo perovskita. Os pós foram tratados termicamente a 300, 600, 800 e 1000 ºC por 4 horas. Os materiais foram caracterizados por Análise Térmica (TG/DTG), Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG), Análise de Área Superficial (BET) e medidas de Fotoluminescência. As amostras puras e com adição de lantânio apresentam um sistema monofásico com estrutura perovskita. A diminuição da quantidade de carbonato está relacionado com a temperatura. E, de acordo com os espectros de infravermelho, o aumento da temperatura de calcinação ocasiona uma diminuição da intensidade dos picos referente às vibrações do grupo carbonato. O gap óptico dos pós apresentou variações entre 3,7 a 3,98 eV. A emissão fotoluminescente de maior intensidade foi observada para a amostra de $SrSnO_3$ com adição de lantânio a 1% calcinado a 600 ºC.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of $Sr_{1-x}La_xSnO_3$

Sara Bambirra Mendes; Orientadora: Dra. Maria Rita de Cássia Santos.

The study of tin compounds, especially tin compounds containing rare earths as a substituent, has intensified due to their properties with a broad scope, including: electrical properties, and catalytic photoluminescent. In this work were obtained after addition of $SrSnO_3$ with La^{3+} in mole percentages (1, 5 and 10%). The synthetic method used was the polymeric precursor, which is a viable alternative for obtaining ceramic materials with nanoscale phase and perovskite type structure. The powders were heat-treated at 300, 600, 800 and 1000 ° C for 4 hours. The materials were characterized by thermal analysis (TG / DTG), X-ray Diffraction (XRD), absorption spectroscopy in the IR and absorption spectroscopy in the region of the UV-Visible, Scanning Electron Microscopy (SEM-FEG), Analysis surface area (BET) and photoluminescence measurements. The pure samples and with addition of lanthanum present a single phase with perovskite structure. The decrease the amount of carbonate is related to the temperature according to the infrared spectrum an increase in the calcination temperature causes a reduction in the intensity of the peaks relating vibrations carbonate group. Optical gap of the powders was varied between 3.7 to 3.98 eV. The photoluminescent emission of higher intensity for sample of the $SrSnO_3$ with addition of 1% lanthanum calcined at 600 °C.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1 - Representação do arranjo cúbico da estrutura perovskita: (a) cátion B no centro do octaedro (b) cátion A entre os octaedros **15**

FIGURA 1.2 - Modelo esquemático do $SrSnO_3$ - Estrutura ortorrômbica. (adaptado).....**17**

FIGURA 1.3 - Relação entre estrutura, processamento e propriedades dos materiais...**23**

FIGURA 1.4 - Esquema de absorção de um fóton da banda de valência para a banda de condução **25**

FIGURA 1.5 - Esquema do método precursor polimérico.....**27**

FIGURA 3.1 - Fluxograma da preparação do Citrato de Estanho.....**32**

FIGURA 3.2 - Fluxograma de síntese do sistema $Sr_{1-X}La_XSnO_3$.....**34**

FIGURA 4.1 – Curvas de TG/DTG dos pós precursores de $SrSnO_3$ calcinados a 300 ºC por 2 horas.....**40**

FIGURA 4.2 – Curvas de TG/DTG dos pós precursores de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ calcinados a 300 ºC por 2 horas: (a) 1, (b) 5, (c) 10% em mol de lantânio.....**41**

FIGURA 4.3 – Espectros de Infravermelho das amostras de $SrSnO_3$ calcinadas a 600, 800 e 1000 ºC.....**42**

FIGURA 4.4 - Espectros de Infravermelho das amostras calcinadas a 600, 800 e 1000 ºC do $SrSnO_3$ com adição de lantânio a 1% em mol.....**43**

FIGURA 4.5 - Espectros de Infravermelho das amostras calcinadas a 600, 800 e 1000 ºC do $SrSnO_3$ com adição de lantânio **(a)** 5% **(b)** 10% em mol.....**44**

FIGURA 4.6 - Difratograma de raio X para os pós de $SrSnO_3$ calcinados em diferentes temperaturas: 600, 800 e 1000 °C por 4 horas.....**45**

FIGURA 4.7 - Difratograma de Raios X para os pós de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$, sendo (a) 1% (b) 5% de lantânio.....**46**

FIGURA 4.8 - Difratograma de Raios X para os pós de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ (10% de lantânio).....**47**

FIGURA 4.9 - Difratograma de Raios X para os pós de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ em função da concentração de lantânio a 1000 °C.....**4**7

FIGURA 4.10 - Valores de FWHM para os pós de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ em função da adição de lantânio (La) e da temperatura de calcinação.....**49**

FIGURA 4.11 – Tamanho médio de Cristalito para os pós de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ em função da adição de lantânio (La) e da temperatura de calcinação.....**50**

FIGURA 4.12 – Fotomicrografia obtidas por FEG do sistema $SrSnO_3$, calcinado a 1000 °C.....**53**

FIGURA 4.13 – Fotomicrografia do sistema $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ (a) 1% (b) 5% de Lantânio.....**54**

FIGURA 4.14 – Fotomicrografia do sistema $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ 10% de lantânio.....**55**

FIGURA 4.15 - Espectro de reflectância do $Sr_{1-X}La_XSnO_3$, calcinado a 1000º C por 4 horas.....**56**

FIGURA 4.16 – Espectros de fotoluminescência da amostra $SrSnO_3$.....**58**

FIGURA 4.17 - Espectros de fotoluminescência da amostra $SrSnO_3$ com adição de lantânio (a)1% (b) 5% e (c) 10% em mol a diferentes temperaturas de calcinações.....**59**

FIGURA 4.18 – Espectros de fotoluminescência para $SrSnO_3$ e com adição de lantânio a 300 ºC.....**61**

FIGURA 4.19 – Espectros de fotoluminescência para $SrSnO_3$ e com adição de lantânio a 600 ºC.....**62**

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Propriedades de alguns materiais com estrutura perovskita.....**16**

TABELA 1.2 - Relação do bandgap com o ângulo de ligação M-O-M.....**22**

TABELA 1.3 – Classificação luminescente referente ao modo de excitação.....**24**

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na síntese em ordem alfabética.....**31**

TABELA 4.1 – Valores referentes à FWHM, TC e parâmetros de rede, calculados para os sistemas de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ antes e após adição de lantânio a 1000 ºC/4h.....**51**

TABELA 4.2 - Variação da área superficial para as amostras de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ em função da adição de lantânio.....**52**

TABELA 4.3 – Variação do *"Gap"* óptico das amostras de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ em função da temperatura e da adição de lantânio.....**57**

SUMÁRIO

Capítulo 1 12

1 INTRODUÇÃO.....13

1.1 ESTRUTURA PEROVSKITA.....14

1.2 ESTANATO DE ESTRÔNCIO.....16

1.3 DISTORÇÕES ESTRUTURAIS.....20

1.4 LUMINESCÊNCIA.....23

1.5 MÉTODO PRECURSOR POLIMÉRICO.....26

Capítulo 2 28

2 **OBJETIVOS**.....29

2.1 OBJETIVO GERAL.....29

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....29

Capítulo 3 30

3 PARTE EXPERIMENTAL.....31

3.1 PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ESTANHO.....31

3.2 PREPARAÇÃO DA RESINA POLIMÉRICA.....32

3.3 CALCINAÇÕES.....33

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....35

3.4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....35

3.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....35

3.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX).....35

3.4.4 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ESTRUTURAIS.....35

3.4.4.1 CÁLCULO DA LARGURA A MEIA ALTURA (FWHM).....35

3.4.4.2 TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (TMC).....36

3.4.4.3 PARÂMETRO DE REDE (Aº) 36

3.4.5 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL (BET).....36

3.4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....37
3.4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL.....37
3.4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....38

Capítulo 4 39
4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**.....40
4.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG).....40
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....42
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX).....45
4.4 AVALIAÇÃO DE PARÃMETROS ESTRUTURAIS.....48
4.4.1 CÁLCULO DA LARGURA A MEIA ALTURA (FWHM).....48
4.4.2 TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (TMC).....50
4.4.3 PARÂMETRO DE REDE (Aº).....51
4.5 ANALISADOR DE ÁREA SUPERFICIAL (BET).....52
4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....53
4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL.....55
4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....58

Capítulo 5 63
5 **CONCLUSÃO** 64

Capítulo 6 65
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 66

Capítulo 7 67
7 REFERÊNCIAS.....68

Capítulo 1

1 - INTRODUÇÃO

Conceitos

Os materiais cerâmicos, normalmente, apresentam alta resistência e estabilidade [1] e incluem muitos minerais silicatos, como o quartzo e supercondutores de altas temperaturas. O termo “cerâmica” vem da palavra grega keramikos, que significa "material queimado", e indicativo que as desejáveis propriedades destes materiais são atingidas, normalmente, por um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima [2].

Estudos e pesquisas com o óxido de estanato de estrôncio já tem sido relatado na literatura pelo seu vasto campo de aplicação [3, 4]. Na literatura são citados alguns métodos de síntese para $SrSnO_3$, tais como: Método de Combustão [5], Co- Precipitação [5] e Precursor Polimérico [4]. Dentre esses métodos, um dos mais utilizados tem sido o método do precursor polimérico que consiste na formação de uma resina polimérica com cátions distribuídos de forma uniforme partindo inicialmente de um poliácido (ácido cítrico) e um poliálcool (etilenoglicol).

O $SrSnO_3$ tem se destacado por suas propriedades dielétricas e, recentemente, por suas propriedades fotoluminescentes [6], sensoras [7] e catalíticas [8]

O estudo envolvendo as cerâmicas a base de $SrSnO_3$ também tem se destacado pela avaliação de suas aplicações com a adição de impurezas [9], tais como:

- Ba^{2+} - Udawatte (2000) Sintetizou o $SrSnO_3$ puro e com a adição de bário utilizando o método Pechini (modificado). Em análise ao difratograma mostrou transições de fase com desvios da rede cúbica perfeita para a formação de uma estrutura pseudo-cúbica. Dentre as vantagens da adição do bário neste estudo esta a formação de uma solução solida em temperaturas reduzidas (500-600 ºC) quando comparado ao sistema puro (700 ºC) [3].
- Ca^{2+} - Alves (2007) observou modificações na ordem a curto e longo alcance ao substituir o cálcio pelo estrôncio. A adição de cálcio proporciona uma maior ordem a curto alcance e maior facilidade no processo de cristalização [10].
- Ni^{2+} - Nascimento (2007) observou que a adição de níquel a matriz $SrSnO_3$ ocasiona a formação de fase secundária. A 700 ºC, o $SrSno_3$ apresenta fase

ortorrômbica. Com a adição de níquel a rede foi observado uma transição de fase para pseudocúbica. Com a presença do dopante, ocorreu uma desordem a curto alcance e uma diminuição na ordem a longo alcance. Além disso, o dopante provoca a saída parcial do estanho da estrutura e consequentemente ocorre a precipitação da fase secundária (cassiterita) [11].

- Nd $^{3+}$ - Souza (2009) demostra que a adição de neodímio ao $SrSnO_3$ ocasiona uma maior organização do sistema a curta distância. A estrutura perovskita no estanato de estrôncio é formada a partir de 600 ºC para os sistemas dopados com 0,1 e 0,2 %, nos quais se observa o inicio da cristalização a temperaturas a partir de 250 ºC [6].
- La^{3+} - Hadjarab (2007) observou uma redução parcial do Sn^{4+} para Sn^{2+} em sítio octaédrico induzido pela presença do lantânio ao $SrSnO_3$. A solução sólida formada apresenta estrutura perovskita cúbica. A substituição com lantânio no sítio A (Sr) ocasional a formação de um sistema bifásico [12].

Shimizu et.al (1989) verificou um aumento da sensibilidade do $SrSnO_3$ como sensor de humidade com a substituição parcial de La^{3+}. Além disso, o autor demostrou que a área superfial do sistema tende a diminuir com esta substituição, sugerindo um crescimento dos cristais, também ocasionado pelo aumento do grau de sinterização [7].

1.1 - ESTRUTURA PEROVSkITA

As perovskitas derivam seu nome de um mineral conhecido como perovskita (Titanato de Cálcio - $CaTiO_3$). Em 1830, este composto de origem foi descrito pelo geólogo Gustav Rosa que o nomeou depois que adotou a contagem russa do mineralogista *Lev Aleksevich von Perovski* [11].

Sólidos com estrutura perovskita são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não-metálicos, usualmente oxigênio, e tem um arranjo atômico particular [13].

De fórmula geral ABO_3, a estrutura perovskita apresenta íon A (metais Alcalinos, Alcalinos terrosos ou/e Terras Raras) ocupando sítios octaédricos os íons B

(metais de transição 3d, 4d e 5d) [6]. Onde A é o elemento modificador de rede e o B o elemento formador de rede.

A substituição dos sítios A/B da estrutura perovskita pode ocasionar mudanças nas propriedades do produto final. A partir da adição de impurezas é possível alterar as propriedades dos materiais ou mesmo intensificar uma propriedade já existente.

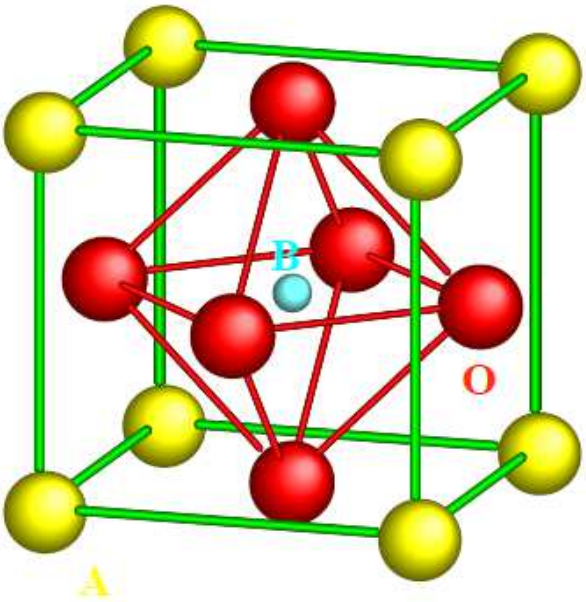
A estabilidade da estrutura perovskita está relacionada primeiramente com a energia eletrostática de Madelung quando os cátions ocupam as posições de um octaedro. Sendo assim, a estabilidade de uma perovskita ABO_3 está relacionada com os sítios octaédricos. O cátion B deve apresentar preferência por coordenação octaédrica e o cátion A deve ter tamanho adequado para preencher os interstícios dos sítios octaédricos [13].

Outra forma de predizer a estabilidade da estrutura perovskita esta relacionada com os raios dos íons metálicos envolvidos em função do fator de tolerância t [6, 8, 11]. O fator de tolerância estabelece se a estabilidade da perovskita deve estar entre 0,75 – 1,0. A estrutura cúbica ideal tem valores de t próximos a 1 e o ângulo Sn-O-Sn de 180º, quanto menor o fator de tolerância menores os ângulos entre Sn-O-Sn [8].

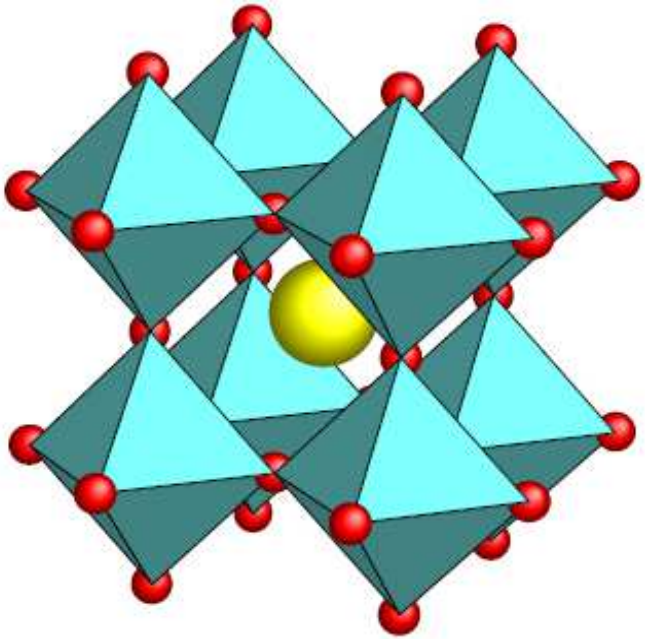
$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)} \qquad \textbf{(1)}$$

Sendo t o Fator de Tolerância e r_A/r_B raio dos íons envolvidos e r_o o raio do íon oxigênio.

O mineral perovskita, $CaTiO_3$, é o protótipo estrutural de muitos sólidos ABO_3. Na sua forma ideal, a estrutura da perovskita é cúbica (FIGURA 1.1), com cada cátion A rodeado por 12 ânions X e cada cátion B rodeado por 6 ânions X. Nos óxidos, a soma das cargas A e B deve ser +6, o que pode ser atingido (A^{2+} B^{4+} e A^{3+} B^{3+}) [14].



(a)



(b)

FIGURA 1.1 - Representação do arranjo cúbico da estrutura perovskita: (a) cátion B no centro do octaedro (b) cátion A entre os octaedros [13].

A estrutura perovskita esta intimamente relacionada aos materiais que apresentam propriedades elétricas interessantes (TABELA 1.1), tais como a pizoeletricidade, ferroeletricidade e supercondutividade a altas temperaturas [14].

TABELA 1.1 - Propriedades de alguns materiais com estrutura perovskita[10].

$BaTiO_3$	Ferroeletricidade
$LaFeO_3$ /$SrRuO_3$	Ferromagnetismo
$LaCoO_3$	Condutividade Térmica
$CaSnO_3$	Semicondutor

1.2 - ESTANATO DE ESTRÔNCIO

As propriedades dos estanatos têm atraído pesquisadores para o desenvolvimento de novos materiais, tais como: o $CoSnO_3$[15] ; $NiSnO_3$[16]; $MgSnO_3$[17] .

Além das propriedades destes materiais, o estudo dos estanatos pode ser utilizados para a análise de materiais com menor estabilidade estrutural, como o $MgSiO_3$ (constituinte do manto inferior da Terra) que apresenta grande instabilidade da fase a pressões e temperaturas ambiente. Os estanatos com estrutura perovskita são similares aos silicatos (estanho e silício no mesmo grupo da tabela periódica) e como, de forma geral, são estáveis a temperatura e pressão ambiente podem fornecer informações sobre a química estrutural de perovskitas de silicatos [9].

O estanato de estrôncio ($SrSnO_3$) é branco e, normalmente, cristaliza-se em uma estrutura do tipo perovskita [12]. No entanto, na literatura observa-se que a estrutura mais comumente obtida é a perovskita tetragonal ou ortorrômbica com presença de fase secundária tipo carbonatos ou mesmo de SnO ou SnO_2 [4, 18].

O $SrSnO_3$ é uma perovskita distorcida, devido a inclinação octaedral [6]. A **FIGURA 1.2** mostra a estrutura perovskita do $SrSnO_3$ com simetria ortorrômbica. As inclinações octaédricas ocasionam a formação de cubos distorcidos apresentando fases tetragonais, romboédricas e neste caso, ortorrômbica.

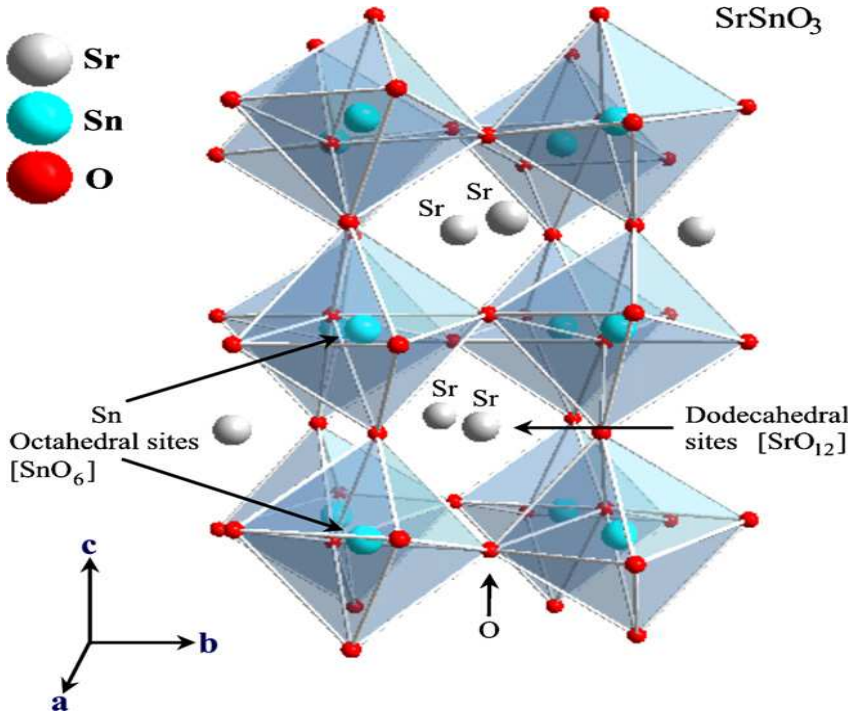


FIGURA 1.2 - Modelo esquemático do $SrSnO_3$ - Estrutura ortorrômbica. (adaptado) [19].

O cátion A (estrôncio-Sr) encontra-se em um sítio dodecaédrico, rodeado por 12 oxigênios enquanto o cátion B (estanho-Sn) encontra-se em um sítio octaedro, rodeado por 6 oxigênios.

Na literatura, já foram reportados vários estudos sobre o estanato de estrôncio entre eles, tem-se em 2007 Alves [10] estudou a influência do modificador de rede e da temperatura no sistema $Ca_{1-x}Sr_xSnO_3$ com x variando de 0 a 1, utilizando o método dos precursores poliméricos. A análise térmica dos pós sintetizados indicaram três etapas de decomposição térmica relacionados à perda de água e gases adsorvidos, decomposição da matéria orgânica e decomposição do carbonato. Para um melhor controle estrutural e morfológico, a autora sugere uma otimização do tratamento térmico das amostras. Os espectros de absorção na região do Infravermelho para o $CaSnO_3$ e $SrSnO_3$, apresentam bandas similares, entretanto o $SrSnO_3$ apresentaram bandas de maior intensidade referentes ao carbonato, indicando uma maior dificuldade de eliminação do $SrCO_3$. Relacionando as medidas de análise térmica e de absorção no infravermelho, o estudo demonstra que a eliminação do carbonato não é completa. As calcinações realizadas foram a 250, 300, 400, 500, 600 e 700 ºC sendo que entre 250 e 500 ºC observa-se bandas largas atribuídas a presença de carbonato (não dificultando na cristalização da

estrutura). A 600 ºC, o material ainda é amorfo, não ocorrendo a cristalização a longo alcance observado pelo difratograma de raio X. A autora indica que os poliedros SnO_6 são mais organizados no $CaSnO_3$ do que no $SrSnO_3$, devido a maior covalência do Ca^{+2} comparado ao Sr^{+2}. Esse fato, ocasiona distorções entre os poliedros e não dentro dos poliedros do estanho consequentemente o sistema apresenta uma maior ordem a curto alcance. O $CaSnO_3$ é sempre ortorrômbico, entretanto com a variação da temperatura o $SrSnO_3$ pode apresentar transição de fase para tetragonal e cúbico. Para a análise óptica foi obtido um espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível do qual foram obtidos os valores do gap óptico do material (utilizando o método de Wood-Tauc). O gap calculado foi analisado em função da temperatura de tratamento térmico. O bandgap do $CaSnO_3$ é maior que o do $SrSnO_3$ devido a maior organização a curto alcance dentro dos poliedros. Já em função do modificador de rede, o estudo destaca o sistema com x=0,75 com menor gap no valor de 2,6 eV, acredita-se que ocorre a criação de novos níveis deslocalizados e uma maior desorganização a curto alcance.

Alves et al. [4] realizou um estudo sobre a influência das condições de síntese em relação a presença de carbonatos em perovskitas de $SrSnO_3$. Este estudo demostra que o Estanato de estrôncio tem sido sintetizado por vários métodos, entre eles, o precursor polimérico que se caracteriza pela formação de grande quantidade de matéria orgânica, o que favorece a formação de carbonatos. Neste estudo foi utilizado duas rotas diferentes para eliminação de carbono: Amostra I (calcinação atmosfera de ar 400ºC/4 h e 700ºC/4h taxa de 5ºC por minuto) Amostra II (Moído em moinho -500 rpm-calcinação atmosfera de oxigênio 250ºC/4 h e 700ºC/2h taxa de 10ºC por minuto). As amostras foram identificadas pela ficha JCPDS 77-1798, indicando que a amostra apresentava estrutura perovskita ortorrômbica. A análise térmica mostrou diferença na perda de massa da amostra II, mostrando maior eficiência na eliminação parcial de compostos orgânico. Este estudo mostra que diferentes condições para eliminação da matéria orgânica conduz a mudanças significativas no arranjo dos átomos. Essas mudanças não podem ser observadas nos espectros de infravermelho ou nos padrões de Difração de RX, mas podem ser verificadas principalmente nos espectros de Raman que mostram as vibrações dos modificadores de rede. Sugere-se que um aprisionamento do carbonato na estrutura ocasiona maior desordem a curto e longo alcance.

Em 2007 Nascimento[11] apresentou a síntese do $SrSnO_3$ puro e após a adição de Níquel ($0 \leq x \leq 0,2$), pelo método do precursor polimérico. Neste estudo foi obtido

uma estrutura perovskita ortorrômbica com fase secundária de SnO_2 e $SrCO_3$. As caracterizações estruturais e morfológicas mostraram que o sistema é um forte candidato ao processo catalítico de redução de NO [11].

Em 2009 Souza [6] sintetizou o $SrSnO_3$ puro e com substituição do estrôncio por neodímio pelo método dos precursor polimérico, obtendo estrutura perovskita a partir de 600 ºC. A adição de neodímio promoveu a obtenção de um sistema com maior intensidade das propriedades fotoluminescentes do $SrSnO_3$. A emissão fotoluminescente deste sistema foi centrada em aproximadamente a 600 nm. As emissões fotoluminescentes foram atribuídas a presença de poliedros SnO_5 e SnO_6.

Também em 2009 Bohnemann et al. [19] sintetizaram o $SrSnO_3$ nanoestruturado a partir do precursor $SrSn(OH)_6$, a estes pós compararam os resultados obtidos pelo método de calcinação convencional e por microondas. O tratamento do precursor conduz a formação de uma fase $SrSnO_3$ por desidratação.

$$SrSn(OH)_6 \xrightarrow[-3H_2O]{\Delta} SrSnO_3 \qquad \textbf{(2)}$$

As calcinação de $SrSn(OH)_6$ realizadas em forno microondas a 500ºC/10 minutos, apresentaram estrutura ortorrômbica. Este estudo mostra que o método de calcinação é importante na avaliação de propriedades fotoluminescentes, morfológicas e no tempo gasto para atingir um maior grau de cristalização do $SrSnO_3$.

A calcinação por microondas está relacionada com a eficiência da transferência de calor, essa radiação interage diretamente com a amostra. Além disso a radiação por microondas é distribuída de forma uniforme no interior da amostra isso ocasiona uma diminuição no tempo de reação e na temperatura de calcinação. A elevada emissão fotoluminescente para as amostras calcinadas em um forno de microondas, são referentes a presença de defeitos na estrutura, além da formação de estados intermediários dentro dos intervalos de banda (bandgap).

Em um estudo realizado em 2006 por Zhang et al. [21] sobre os fenômenos de fotoluminescência e fotocatálise, o estanato de estrôncio foi sintetizado pelo método reação do estado sólido com fase única ortorrômbica. O autor realiza um estudo teórico sobre a fotoluminescência observando que a emissão referente ao $SrSnO_3$ é intrínseca e se relaciona com a presença de defeitos e impurezas. Este estudo, analisa as distorções

nos octaedros SnO_6 e a interação buraco-elétron demostrando que estes podem estar relacionados com a atividade de fotocatálise do material.

O estudo realizado por Wang et al. [5] demostra a importância dos parâmetros experimentais como síntese e processamento nas propriedades dos materiais. Utilizou-se o método de Combustão , no qual a reação ocorre de forma instantânea, simples , eficaz e rápida. Foram sintetizados o $SrSnO_3$ puro e dopado com Eu^{+3} e para comparação, os nanocristais também foram sintetizados pelo método de coprecipitação. Com o método de combustão, a morfologia apresentada foi bastonete e pelo método de coprecipitação com morfologia de flocos.

Hadjarab em 2007 demostrou as modificações nas propriedades físicas do $SrSnO_3$, que estão associados com as impurezas, principalmente em relação as propriedades de transporte. O $SrSnO_3$ com adição de lantânio foi obtido com estrutura perovskita com simetria cúbica. A adição de lantânio ocasionou um pequeno aumento no tamanho de célula (0,8%). O bandgap encontrado , a partir de medidas ópticas é de 4.42 eV. A caracterização elétrica confirma o sistema como semicondutor do tipo n [12].

Recentemente, Filho (2012) [20] sintetizou os catalisadores $SrSnO_3$ e $SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ pelo método dos precursores poliméricos. A análise térmica apresenta 4 etapas de decomposição térmica, referentes a eliminação de água, gases adsovidos, matéria orgânica e carbonato. As amostras sintetizadas apresentaram estrutura perovskita simetria ortorrômbica, com a presença de fase secundária, $SrCO_3$. O estudo mostra que a adição de níquel ocasionou uma maior desordem a curto e longo alcance e aumentou a formação de vacâncias de oxigênio, contribuindo assim para o seu desempenho no processo catalítico. O catalisador $SrSn_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ auxiliou nas conversões do ácido esteárico em menores pressões de H_2. Este sistema se mostrou eficiente para a formação do heptadecano (que pode ser utilizado como bio-óleo) .

1.3 - DISTORÇÕES ESTRUTURAIS

A perovskita ideal apresenta simetria local cúbica, onde os íons oxigênio estão situados em um octaedro BO_6 [11]. Entretanto a maioria das perovskitas apresentam distorções da estrutura ideal, ocorrendo a formação de redes romboédricas, tetragonais e ortorrômbicas. Os compostos $SrSnO_3$ e $CaSnO_3$ são perovskitas ortorrômbicas com cubos distorcidos devido as inclinações nos octaedros. No entanto, o $BaSnO_3$ é uma

perovskita cúbica na qual as inclinações nos octaedros podem ocasionar mudanças na rede cristalina [22]. Estas distorções da estrutura podem ser ocasionadas por vários fatores, [11, 13] dentre eles:

- *defeitos estruturais na rede;*

Defeitos na estrutura cristalina podem ocasionar distorções na rede do material gerando níveis intermediários na região do gap, facilitando a transição de elétrons [22]. A estrutura perovskita distorce pela inclinação do octaedro, que pode ocorrer no mesmo sentido da fase ou no sentido oposto[9]. As propriedades dos materiais pode ser influenciada pela relação ordem e desordem dos materiais e estes podem ser evidenciados pela concentração de defeitos e imperfeições presentes nos sólidos. Podemos classificar os defeitos estruturais de forma geral em [2] :

DEFEITOS PONTUAIS - O mais simples dos defeitos, que consiste em um sítio vago na rede cristalina - falta de átomo (Lacunas) ou quando um átomo do cristal que se encontra comprimido em um sítio intersticial – pequeno espaço vazio que, em condições normais, não é ocupado (Auto-intersticiais).

Com a presença de impurezas, sejam elas adicionadas ou não intencionamentes, ocorre a presença de defeitos pontuais substitucionais e intersticiais. Esses defeitos consistem na substituição ou a adição de uma impureza no sítio da rede cristalina ou no interstício.

Dentre os defeitos pontuais, um de gande importância neste trabalho são as: *Vacâncias de oxigênio* - Distorções estruturais podem estar relacionadas com a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura, mas diretamente impulsionado pelos átomos de impureza. As vacâncias de oxigênio normalmente são formadas como uma taxa de compensação da carga das impureza (dopante) [23]. As vacâncias de oxigênio proporcionam mobilidade de oxigênio nas perovskitas, este defeito estrutural pode estar relacionado com a atividade catalítica em reações de redução de NO com CO [8].

DEFEITOS LINEARES - Desalinhamento dos átomos (Discordância);

DEFEITOS INTERFACIAIS - Separam regiões dos materiais com diferentes estruturas e/ou orientações cristalográficas (superfícies Externas, contornos de grãos);

DEFEITOS VOLUMÉTRICOS - Defeitos normalmente introduzidos durante o processamento incluem poros, trincas, inclusões exógenas e outras fases. Em relação aos defeitos, portanto deve-se verificar que as condições de neutralidade do material devem ser mantidas já que entre os átomos envolvidos existem como íons carregados.

Portanto os defeitos não ocorrem sozinhos, mas ocorre um par composto de lacuna catiônica e um cátion intersticial [2].

- *Presença de íons com raios iônicos diferentes no sítio A (adição de impurezas);*

Distorções octaédricas podem ser relacionadas com o tamanho do cátion. Nos estanatos, a ligação Sn-O-Sn é sensível a substituição do sítio A. Desta forma a substituição catiônica pode ser utilizada para modificar a estrutura eletrônica indiretamente pela mudança na estrutura do cristal[23]. O tamanho do cátion adicionado não altera significativamente a distância de ligação Sn-O, mas influência o ângulo de Sn-O-Sn. A estrutura do tipo $ASnO_3$ ideal apresenta octraedros regular (SnO_6) com ligações Sn-O-Sn (180º) e o sítio A é rodeado por 12 íons O^{2-}. A inclinação dos octaedros reduz o eixo de simetria cúbica para a fase ortorrômbica[12]. No caso do $ASnO_3$ (sendo A= Ba, Sr, Ca), o bandgap aumenta a medida que aumenta a magnitude da distorção de inclinação do sítio octaédrico (TABELA 1.2), desta forma, o gap de forma geral pode estar relacionado com o ângulo de ligação de M-O-M[22]

TABELA 1.2 - Relação do bandgap com o ângulo de ligação M-O-M [22].

Metal	Bandgap (eV)	Ângulo de ligação M-O-M (°)
Ba^{2+}	**3,1**	**180**
Sr^{2+}	**4.1**	**156**
Ca^{2+}	**4.4**	**147**

As propriedades dos materiais podem ser modificadas a partir da adição de um elemento dopante. Em sistemas com estrutura perovskitas a substituição total ou parcial dos sítios A/B podem ocasionar mudanças significativas no produto final, como, o $BaTiO_3$ que apresenta modificações em suas propriedades elétricas pela a adição do lantânio como dopante [24] .

Perovskitas do tipo ABO_3 podem ser facilmente preparadas com o lantânio no sítio do cátion A. O lantânio no sitio A de uma estrutura perovskita já foi reportado por apresentar boa atividade catalítica na redução de NO e oxidação de CO, como os compostos: $LaFeO_3$, $LaCoO_3$ e $LaMnO_3$[8]. Os lantanóides são uma boa fonte de cátions trivalentes grandes e estáveis, com uma razoável faixa de raios iônicos. Podem ocupar uma ou mais posições dos cátions ternários ou mais complexos [14].

1.4 - LUMINESCÊNCIA

A relação entre o tipo de processamento dos materiais (método de síntese, temperatura de de calcinação, concentração de reagentes entre outras) esta relacionado com o arranjo e organização dos átomos e moléculas determinando a estrutura de um material (FIGURA 1.3). Essa relação ocasiona uma determinada propriedade, que consiste em uma peculiaridade de um determinado material em resposta a um estímulo especifico no qual é submetido. Podem ser agrupadas em: mecânica, térmica, magnética, óptica e deteriorativa [2].

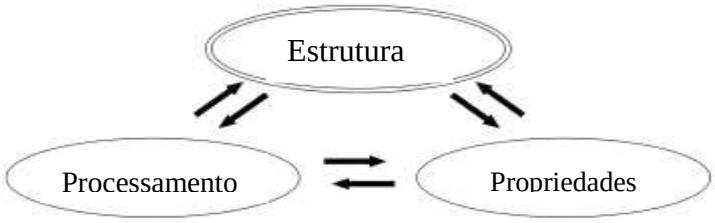


FIGURA 1.3 - Relação entre estrutura, processamento e propriedades dos materiais (adaptado) [25].

Dentre as propriedades ópticas dos materiais, a emissão de luminescência é um fenômeno que alguns materiais podem absorver energia e re-emitir luz visível. As primeiras observações espectrais deste fenômeno são referentes a luminosidade de animais e insetos, aurora boreal, fluorescência do mar e fosforescências em madeiras[6]. Desta forma, uma molécula quando é excitada promove um elétron para um estado eletrônico de maior energia retornando ao estado fundamental por uma emissão de radiação eletrônica [26].

As principais fontes de excitação podem ser [27]:

- Luz Ultravioleta;
- Laser;
- Elétrons de alta energia;
- Raio X;
- Fontes que utilizem energia calorífica, mecânica ou química.

Dependendo da fonte de excitação a luminescência pode ser classificada tal como descrito na Tabela 1.3.

TABELA 1.3 – Classificação luminescente referente ao modo de excitação [6]:

Classificação luminescente	**Modo de excitação**
Fotoluminescência	Radiação eletromagnética
Catodoluminescência	Feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos
Eletroluminescência	Diferença de potencial aplicada na substância luminescência
Termoluminescência	Estimulação térmica de emissão luminescente
Triboluminescência	Excitação mecânica
Quimioluminescência	Energia obtida de uma reação química

O fenômeno de fotoluminescência é dividido em: fluorescência e a fosforescência. Onde a fluorescência e a fosforescência diferem nos processos de transições eletrônicas [28].

A fotoluminescência, em óxidos amorfos, está intimamente ligada com as transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução. As bandas são definidas pela associação de funções de onda que definem a energia dos estados eletrônicos e por estarem próximas são limitadas pelas bandas de valência e de condução [28], **FIGURA 1.4.**

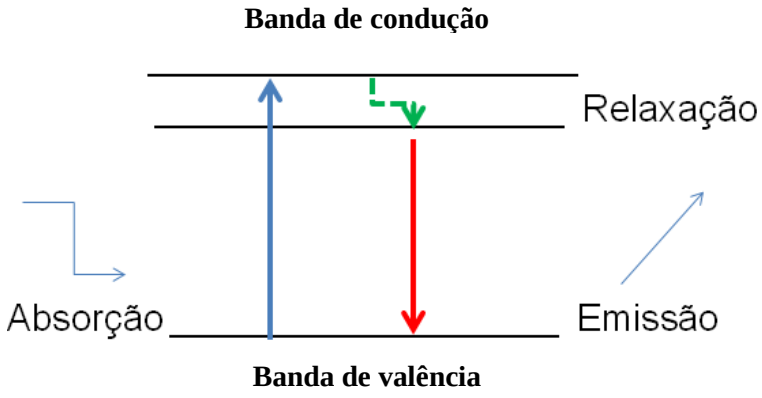


FIGURA 1.4 - Esquema de absorção de um fóton da banda de valência para a banda de condução [27].

A luminescência, nos estanatos com estrutura perovskita estão relacionadas com o aparecimento de estados intermediários decorrentes de uma redistribuição da densidade de estados relativos aos octaedros SnO_6 e os clusters SrO_{12}. Esses estados intermediários modificados são resultados das distorções dos grupos, octaedros SnO_6 e os clusters $SrO_{12,}$ demostrando grande dependência direta entre eles. Visto que qualquer distorção em um cluster promoverá no outro cluster modificações que podem levar a uma nova configuração de densidade de estados para o sólido [19].

A fotoluminescência esta intimamente relacionada com o grau de ordem-desordem do material, e na maioria dos sólidos inorgânicos essa relação ordem–desordem envolve impurezas (dopantes) ou defeitos estruturais (como vacância) [28]. As propriedades luminescentes de estruturas cristalinas, neste caso estruturas perovskitas, podem ser consideradas em três diferentes graus de ordem e desordem: curto, médio e longo alcance.

- Curto alcance: Arranjos locais de cada cluster.
- Médio alcance: Deformação nos aglomerados localizados na rede.
- Longo alcance: Repetição tridimensional periódica dos aglomerados dentro da rede [19].

A relação entre o grau de ordem e desordem em estruturas cristalinas é neste caso a recombinação de estados dentro da lacunas da banda, neste caso no bandgap.

1.5 – MÉTODO PRECURSOR POLIMÉRICO

Os métodos de síntese são determinantes nas características desejáveis. Propriedades diferentes podem ser obtidas por uma mudança no tipo de processamento [8].

Os métodos de síntese podem ser classificados de acordo com o estado físico dos reagentes. Sendo por reação no estado sólido (mistura de óxidos) e síntese por método químico (Sol-gel, co-precipitação e método do precursor polimérico). Com o desenvolvimento dos materiais cerâmicos surgiu-se a necessidade do desenvolvimento de cerâmicas por métodos químicos, em substituição ao método convencional das reações no estado sólido. Os métodos químicos passaram a ser estudados nos últimos anos, por permitirem controle mais preciso da estequiometria, controle do tamanho de partícula e da sua morfologia [29].

A área dos materiais nanoestruturados tem-se desenvolvido nos últimos anos, pois possui grande potencial de produtos a serem criados e comercializados. O método dos precursores polimérico baseia-se na formação de quelatos a partir de ácidos fracos (como o ácido cítrico). Esses quelatos quando aquecidos em um álcool polihidroxílico (como etilenoglicol) sofrem uma reação de polimerização formando uma resina polimérica (FIGURA 1.5), mantendo de maneira homogênea a distribuição dos cátions mesmo durante as calcinações[6].

O método dos precursores poliméricos proporciona a obtenção de materiais, que podem ser nanométricos, com elevada homogeneidade química, baixo custo, elevado controle estequiométrico, além de utilizar temperaturas relativamente baixas na obtenção do material semicondutor [10].

Este método apresenta muitas vantagens, quando comparado aos tradicionais, como: homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, controle estequiométrico e utilização de temperaturas relativamente baixas[18].

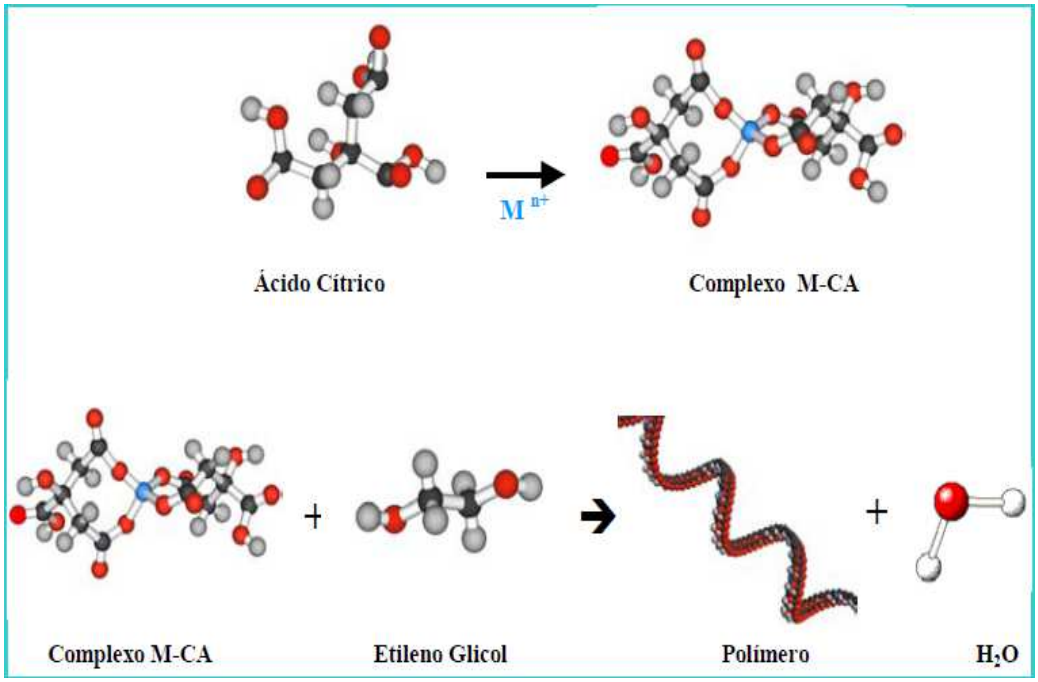


FIGURA 1.5 - Esquema do método precursor polimérico [10]

Capítulo 2

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

O objetivo principal foi o de realizar a síntese de $SrSnO_3$ puro e com adição de lantânio (nas proporções de 1, 5 e 10 % em mol), pelo método do precursor polimérico.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Sintetizar um material monofásico
b) Sintetizar um material com estrutura Perovskita
c) Analisar a influência do lantânio nas propriedades do $SrSnO_3$.

Capítulo 3

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – PREPARAÇÃO DO CITRATO DE ESTANHO

Os reagentes utilizados na síntese dos compostos $La_xSr_{1-x}SnO_3$ com adição de 1, 5 e 10 % em mol de La^{+3} são listados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na síntese em ordem alfabética**.**

Reagente	**Fórmula Química**	**M.M ($g.Mol^{-1}$)**	**Pureza (Teor mín., %)**	**Fornecedor**
Ácido Cítrico Anidro	$C_6H_8O_7$	192,13	99,5	LabSynth
Ácido Nítrico	HNO_3	63,01	65	LabSynth
Carbonato de Estrôncio	$SrCO_3$	147,63	99	NOAH
Cloreto de Estanho II dihidratado	$SnCl_2.2H_2O$	225,63	98-100	Vetec
Etilenoglicol P.A	$C_2H_6O_2$	62,07	99,0	LabSynth
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	35,05	27	LabSynth
Nitrato de Lantânio Hexahidratado P.A	$La(NO_3)_2.6H_2O$	433,01	99	Vetec

As massas dos reagentes utilizados durante toda a síntese foram calculadas estequiometricamente em % molar.

Sob agitação e aquecimento constante o ácido cítrico foi diluído em 0,5 L de água destilada (70 ºC). Após a dissolução total, foi adicionado lentamente (cerca de uma hora), o cloreto de estanho. A solução permaneceu na geladeira para decantação do precipitado formado. A relação entre os íons cloreto de estanho e o ácido cítrico foi de 3 mols de ácido para 1 mol de íons cloreto de estanho. Com o auxílio de uma bureta, foi adicionado o hidróxido de amônio (gota à gota) a solução previamente preparada (esta solução encontrava-se em um béquer imerso em água gelada e gelo, a fim de facilitar a formação da fase precipitada, citrato de estanho).

Após a formação de um precipitado branco, a eliminação do cloreto foi realizada com sucessivas lavagens em um sistema de filtração à vácuo e com água destilada

abundante. Para confirmar a eliminação de cloreto da solução, foi utilizado uma solução de nitrato de prata (1mol/L). O citrato de estanho obtido foi secado em estufa por 12 horas em uma temperatura de 60 ºC. Este foi triturado e homogeneizado em almofariz. A preparação do citrato de estanho pode está resumida no fluxograma na **FIGURA 3.1**.

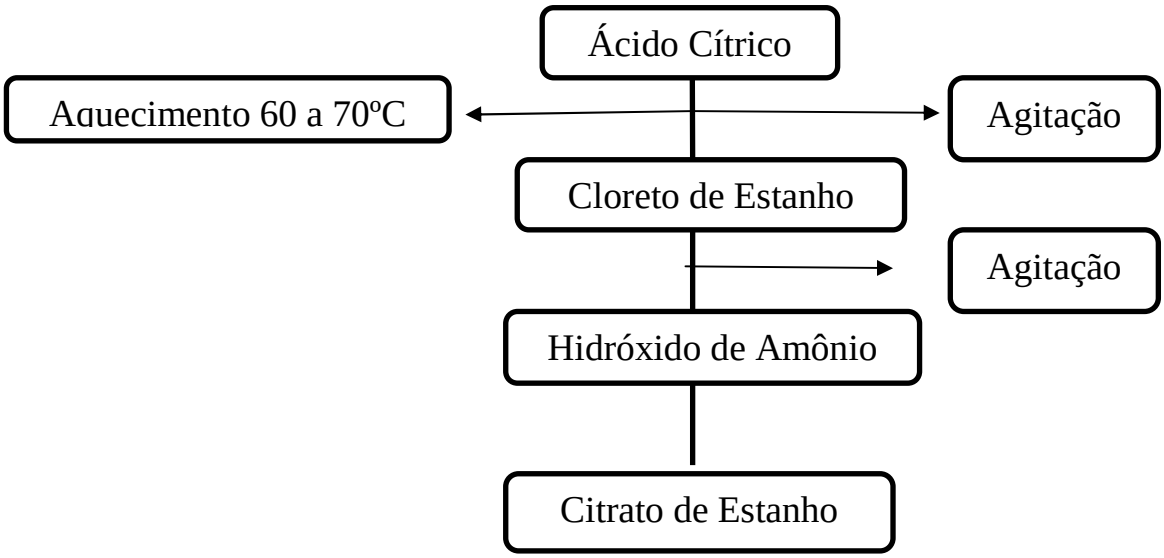


FIGURA 3.1- Fluxograma da preparação do Citrato de Estanho.

3.2 – PREPARAÇÃO DA RESINA POLIMÉRICA

A resina polimérica foi sintetizada utilizando o método do precursor polimérico**.** A preparação da resina polimérica pode ser resumida pelo fluxograma da Figura 3.2.

Solução 01

Sob aquecimento (no máximo 70 ºC) e agitação constante, foi preparada uma solução de ácido cítrico e carbonato de estrôncio em proporções molares.

Solução 02

Ao citrato de estanho foi adicionada uma pequena fração de água (gotas) até obter a consistência de uma pasta. Em seguida, utilizando uma pipeta de Paster, foi adicionado aos poucos o ácido nítrico em pequenas quantidades, obtendo uma solução resultante de coloração amarelo transparente.

Em seguida, procedeu-se a mistura da solução 01 com a solução 02. Após o processo de homogeneização lenta, foi adicionado a esta mistura o etilenoglicol,

deixando a solução sob aquecimento e agitação constante para redução do volume da solução até a metade. Durante o aquecimento, temperatura não ultrapassou a temperatura de 80 ºC. Esta solução é identificada por resina polimérica.

3.3 – CALCINAÇÕES

A primeira etapa de calcinação foi realizada utilizando a resina polimérica, que foi colocada em forno tipo mufla em capela a 300 ºC por 2 horas. O pó resultante, com aspecto típico de carvão, é denominado pó precursor, que foi triturado e peneirado para as demais etapas de calcinação a temperaturas superiores a 600, 800 e 1000 ºC por 4 horas.

O mesmo procedimento experimental foi utilizado para a obtenção dos pós contendo o lantânio, nas concentrações em mol de 1, 5 e 10%.

O produto final de cada etapa de tratamento térmico foi caracterizado estrutural, morfológica e opticamente pelas técnicas de DRX, FTIR, UV-VIS, BET, MEV-FEG e fotoluminescência.

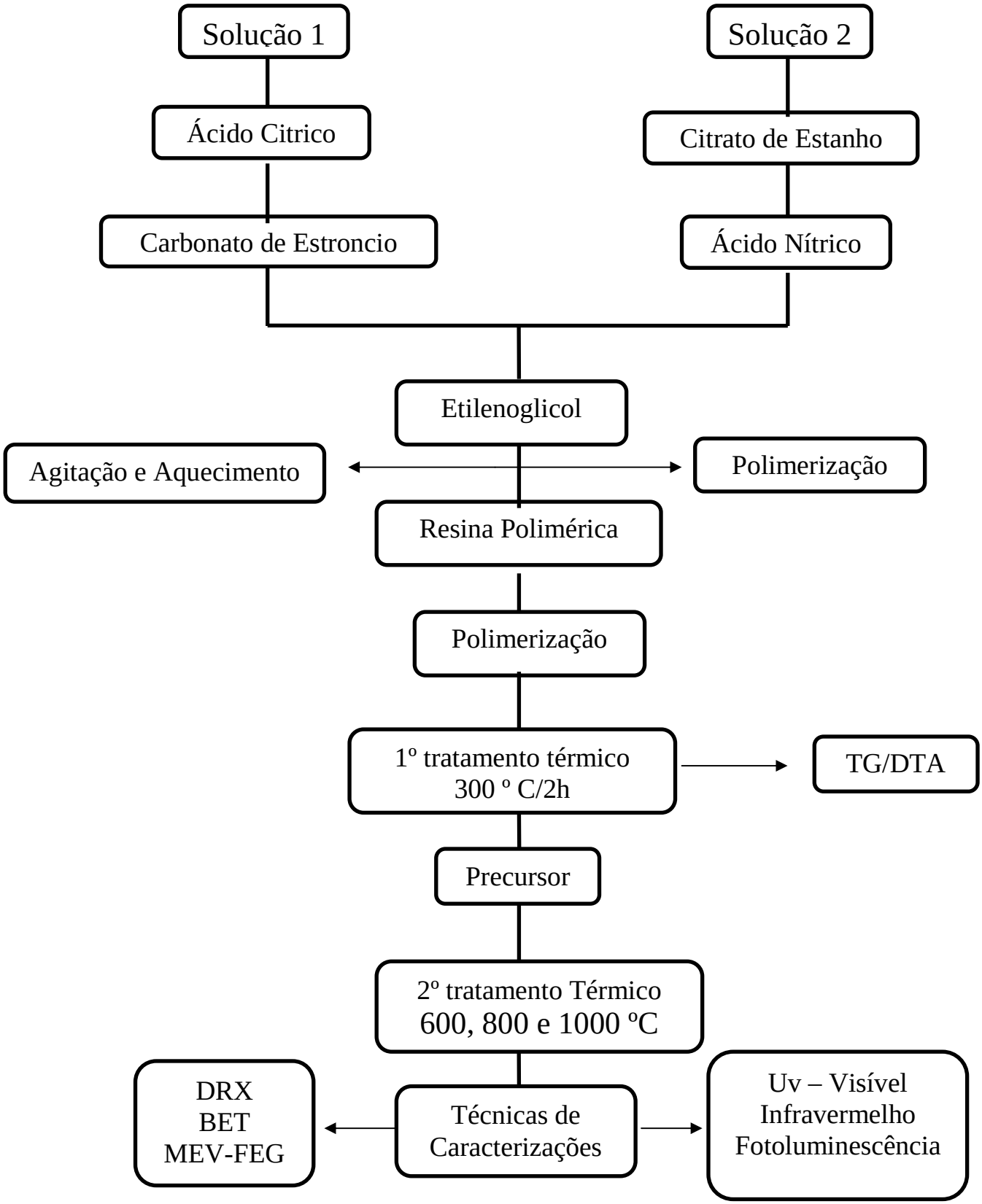


FIGURA 3.2 - Fluxograma de síntese do sistema $Sr_{1-x}La_xSnO_3$.

3.4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 – TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Os dados de TG foram obtidas com a utilização do equipamento TA Instruments modelo SDT 2960. As condições experimentais foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, massa da amostra 5,0 ± 0,5 mg, cadinho da amostra e referência de alumina e razão de aquecimento de 10 °C/min (entre a temperatura ambiente até 1000 °C).

3.4.2 – - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho, dos sistemas puro e com adição de Lantânio, foram registrados em pastilhas de KBr (proporção de 10% em massa da amostra e 90% de massa do KBr), o espectrofotômetro utilizado foi um IRPrestige 21. Shimadzu. Os espectros foram registrados na região compreendida 2000 e 400 cm^{-1}.

3.4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A caracterização da estrutura cristalina foi feita por Difração de Raio-X em um Difratômetro XRD-6000 SHIMADZU, e uma fonte monocromática CuKα (λ= 1,54148 Å), no intervalo angular compreendido entre $10^o \leq 2\theta \leq 80^o$. O passo para contagem foi de 0,02º e o tempo de contagem 3 segundos. Como padrão de difração foi utilizado o silício cristalino.

3.4.4 – AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ESTRUTURAIS

3.4.4.1 - LARGURA A MEIA ALTURA (FWHM)

O cálculo de largura a meia altura (FWHM) foi realizado com o programa Origin 8.0 a partir de gaussianas, considerando o pico de intensidade máxima do plano (2 2 0).

3.4.4.2 - TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (TMC).

O tamanho médio de cristalitos desse plano foi calculado, utilizando a *Equação de Scherrer:*

$$TC = \frac{K\,\lambda}{B\,\cos\theta} \qquad \textbf{(Equação 3)}$$

Sendo:

TC= tamanho médio do cristalito;

λ= comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada do cobre (Kα) igual a 1,54148 Å;

K= 0,9 (fator de forma –esférica)

θ= ângulo de difração do Bragg;

B= relação da largura à meia altura do pico de intensidade 100%.

Os valores de **B** são obtidos pela equação abaixo:

$$B^2 = (FHWM_{amostra})^2 - (FHWM_{padrão})^2 \qquad \textbf{(4)}$$

Sendo:

$FHWM_{amostra}$: largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100%.

$FHWM_{padrão:}$ largura à meia altura de um padrão.

3.4.4.3 – PARÂMETRO DE REDE

Os dados de parâmetro de rede foram calculados a partir do programa Rede 93, desenvolvido na Unesp-Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados [30].

3.4.5 - ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

A análise de área superficial específica dos pós calcinados em diferentes temperatura e em função da adição de lantânio foi realizada a partir da adsorção de nitrogênio gasoso (BET). Estes ensaios foram realizados com o intuito de avaliar a área

superficial dos sistemas em estudo. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento ASAP 2420 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) da Micrometrics.

As medidas de área superficial foram realizadas por adsorção de gás ao material. Esse gás normalmente é o nitrogênio, o qual, conduzido por diferença de pressão, adsorve na superfície do material. Nos ensaios utilizou-se aproximadamente 0,01 g de material previamente seco.

3.4.6– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de morfologia foi realizada em microscópico eletrônico de varredura de alta resolução, modelo FEG Supra 35 da Zeiss. As medidas foram feitas a partir de suspensões desses materiais em acetona depositada no substrato de silício. As imagens foram geradas utilizando a fonte de elétrons secundários.

3.4.7 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL

Os espectros de UV-visível foram obtidos em um espectrofotômetro UV-vis Cary 50 Conc. Varian, no modo reflectância, registrados à temperatura ambiente, na região entre 190 e 1000 nm.

A partir das curvas de reflectância obtidas para os pós estudo, foi realizado o cálculo do “gap” óptico utilizando o método de Wood-Tauc [31] .

$$E\alpha = (E - Eg)^{1/n} \qquad \textbf{(Equação 5)}$$

Onde:

E = Enegia;

Eg = Energia do gap óptico;

α = absorbância;

n = coeficiente experimental.

Utilizando o programa Origin 8.0 foram obtidos gráficos em associação com o método de Wood-Tauc pode-se obter os valores dos “gap” ópticos das amostras.

3.4.8 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de emissão fotoluminescente foram realizadas utilizando um comprimento de onda de excitação de 350,7 nm obtido de um laser com íons de Kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel-Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamastsu R446 acoplado a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR-530 controlado por um microcomputador.

Capítulo 4

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Os materiais com diferentes concentrações de lantânio foram analisados por análise térmica diferencial com a finalidade de avaliar a decomposição térmica dos mesmos. As curvas de TG e DTG para o $SrSnO_3$ são mostradas na **FIGURA 4.1**. Na TG/DTG são observados processos de perda de massa em relação à eliminação de água, gases adsorvidos e matéria orgânica original do processo. A FIGURA 4.2 mostra as curvas de TG/DTG das amostras de $SrSnO_3$.

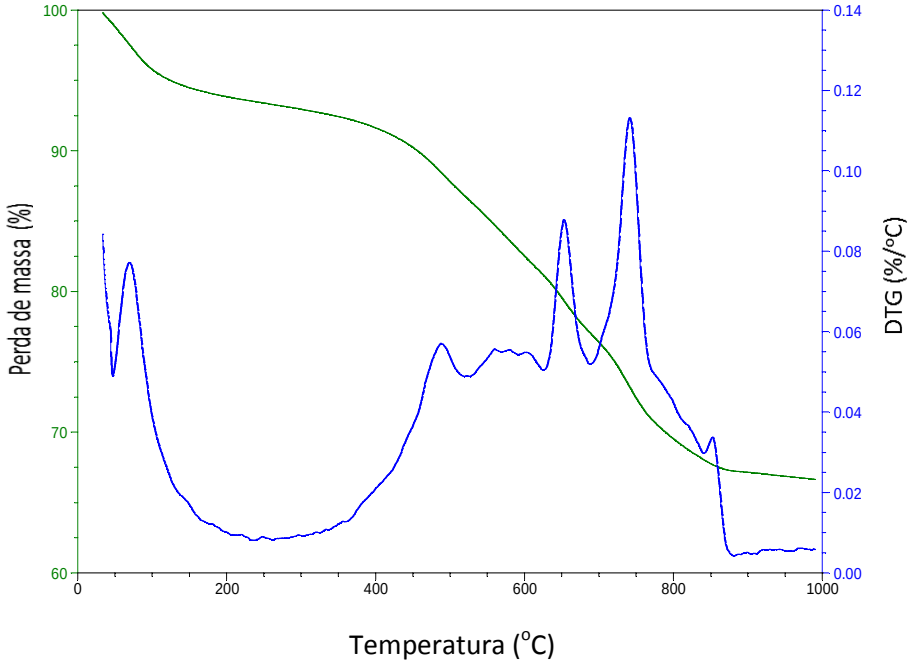


FIGURA 4.1 – Curvas de TG/DTG dos pós precursores de $SrSnO_3$ calcinados a 300 ºC por 2 horas.

A análise de TG mostra a perda de massa do material em função da variação da temperatura. Analisando as curvas de DTG, primeira derivada da TG, no primeiro pico a 90 °C temos a desidratação do material e eliminação de gases adsorvidos na superfície. Em torno de 480 ºC, ocorre o processo de pirólise (eliminação da matéria orgânica) e em 650 ºC ocorre o inicio da cristalização do material com eliminação total da matéria orgânica.

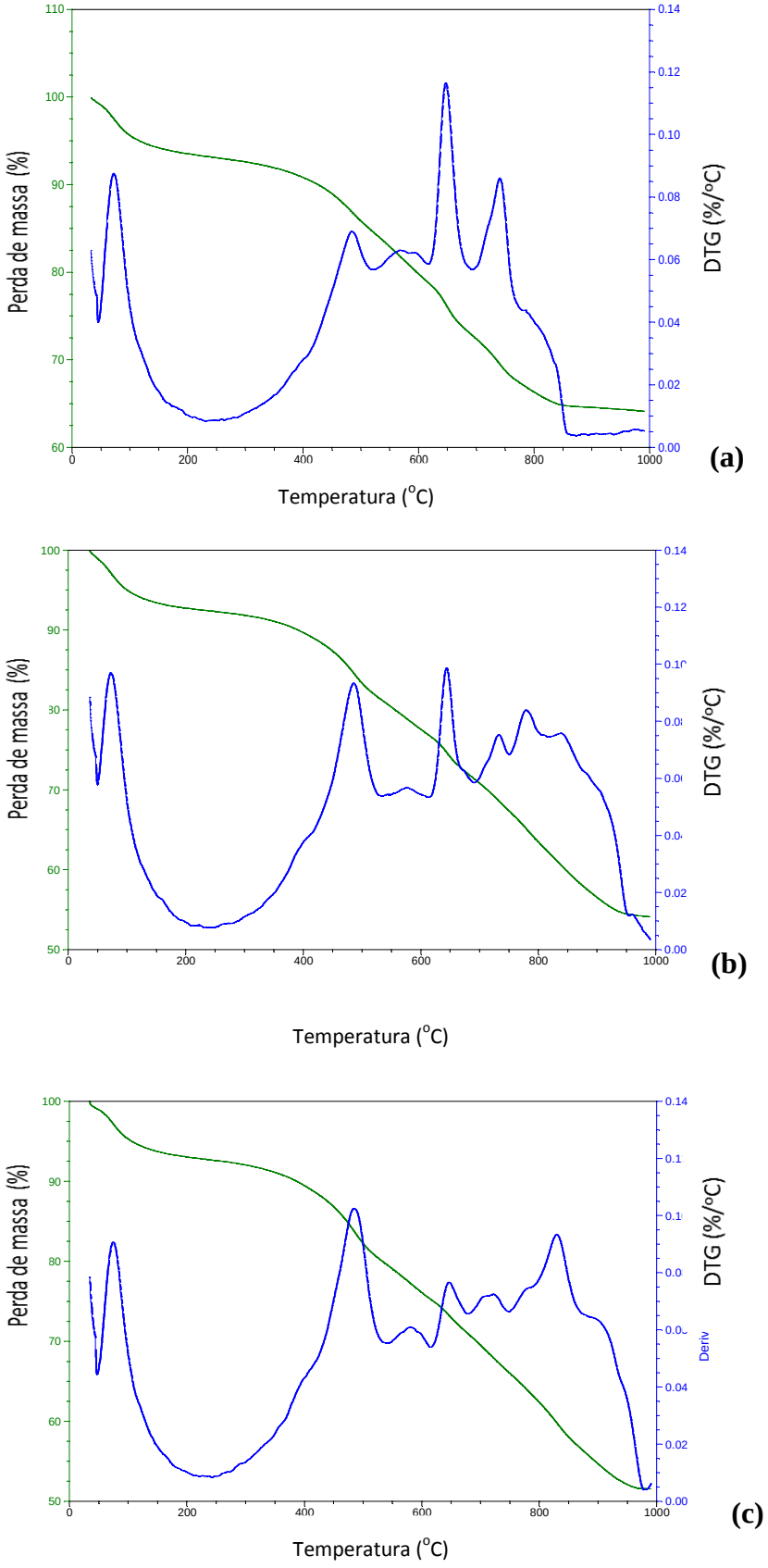


FIGURA 4.2 – Curvas de TG/DTG dos pós precursores de $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ calcinados a 300 ºC por 2 horas: (a) 1, (b) 5, (c) 10% em mol de lantâni

No presente estudo, Os picos em 740 ºC e 830 ºC podem ser relacionados a eliminação de Carbonato, dados estes em concordância com as análise de Infravermelho.

Podemos ressaltar que as curvas de TG/DTG para o sistema de $SrSnO_3$, acima de 800 ºC, praticamente não apresentam perda de massa. Com o aumento da adição de lantânio ao sistema de $SrSnO_3$ têm-se uma contínua perda de massa mesmo acima de 800 ºC. Atribui-se este resultado a presença de carbonato nos sistemas sendo este eliminado a mais alta temperatura em sistema com maior quantidade de lantânio. Os resultados de TG/DTG mostram que o sistema contendo 10% em mol de lantânio somente estabiliza a perda de massa em temperatura próxima a 1000 °C.

4.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de Infravermelho das amostras de $SrSnO_3$ são apresentados na FIGURA 4.3.

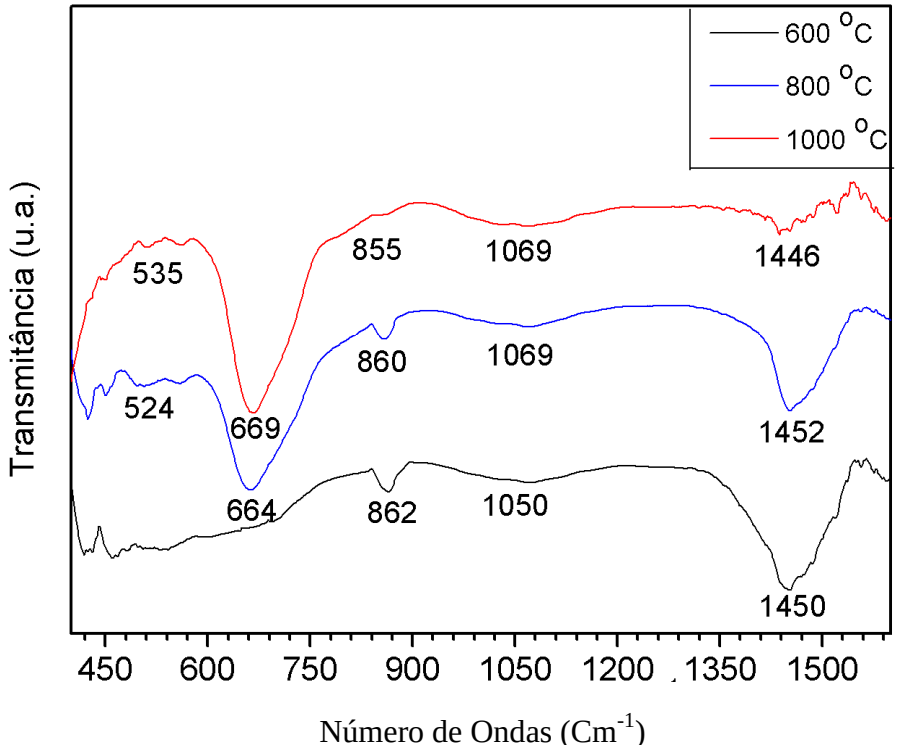


FIGURA 4.3 – Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras de $SrSnO_3$ calcinadas a 600, 800 e 1000 ºC.

A vibração de alongamento Sn-O é localizada em 535 cm^{-1}, neste trabalho essas vibrações podem ser encontradas em cerca de 520-535 cm^{-1} [4]. O grupo estanato apresenta vibrações na região espectral entre 600-700cm^{-1} e entre 300-400 cm^{-1}[4]. A primeira foi observada nesse trabalho na faixa de 660-669 cm^{-1} , a segunda região não foi observada em função do limite de detecção do aparelho, que é de 400 -1600 cm^{-1}.

Pfaff et al. atribuiu a vestígios de carbonato na amostra de $BaSnO_3$ picos em 700, 800 e 1050 cm^{-1} [32].

As bandas de absorção dos grupos carbonatos são visualizadas em 1320-1530 cm^{-1} (forte), em 1040-1100 cm^{-1} (fraco) e em 800-890 cm^{-1} (médio) [33]. Neste trabalho as bandas referentes ao carbonato estão em torno de 1452, 1069 e 860 cm^{-1} (á 800 ºC) .

A intensidade destas bandas referentes ao grupo carbonato diminuem com o aumento da temperatura de calcinação [34] e geralmente a decomposição completa do carbonato ocorre a temperaturas superiores a 1200 ºC [32].

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de $SrSnO_3$ com adição de lantânio são apresentados na FIGURA 4.4 e 4.5.

Os pós de $SrSnO_3$ com adição em ate 10% de lantânio apresentam os mesmos modos vibracionais do grupo estanato, estes apresentam bandas mais alargadas e com maior intensidade indicando que os octaedros encontram-se mais distorcidos [8].

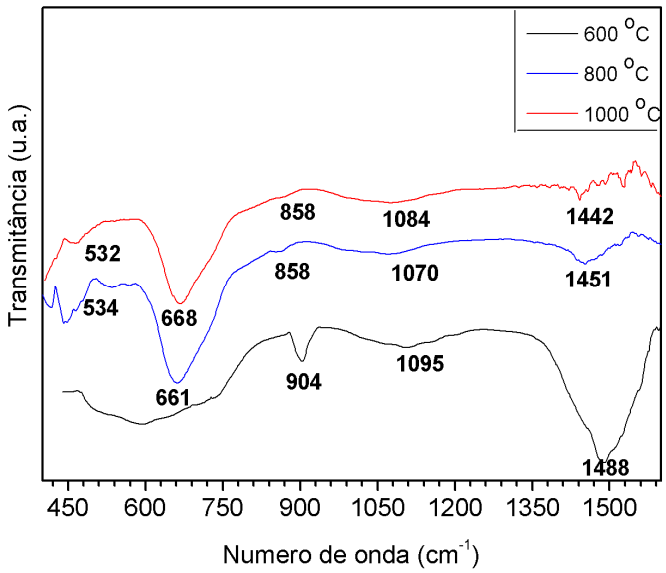
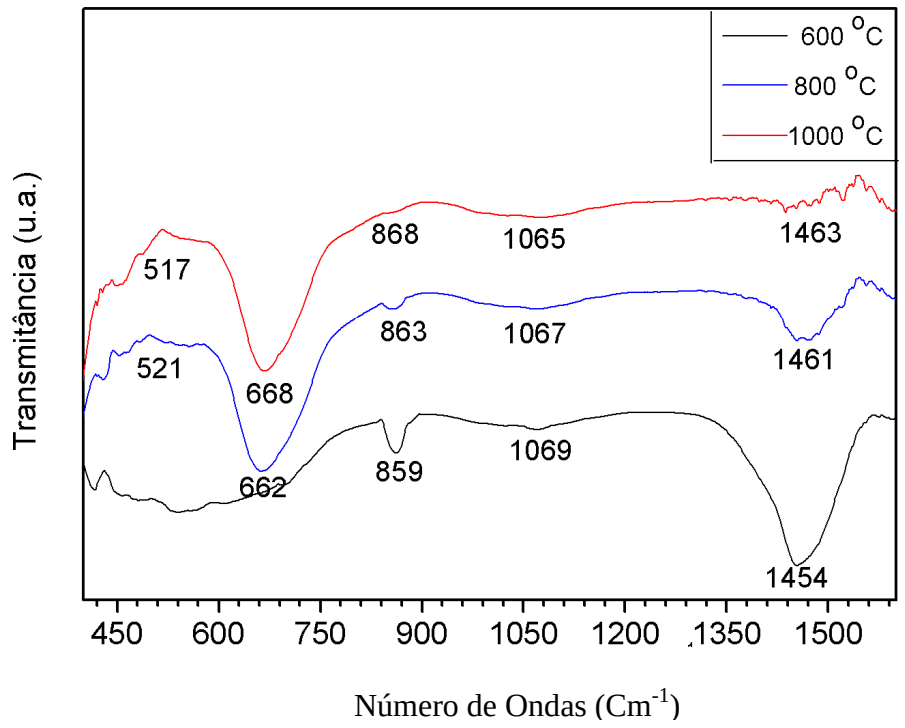
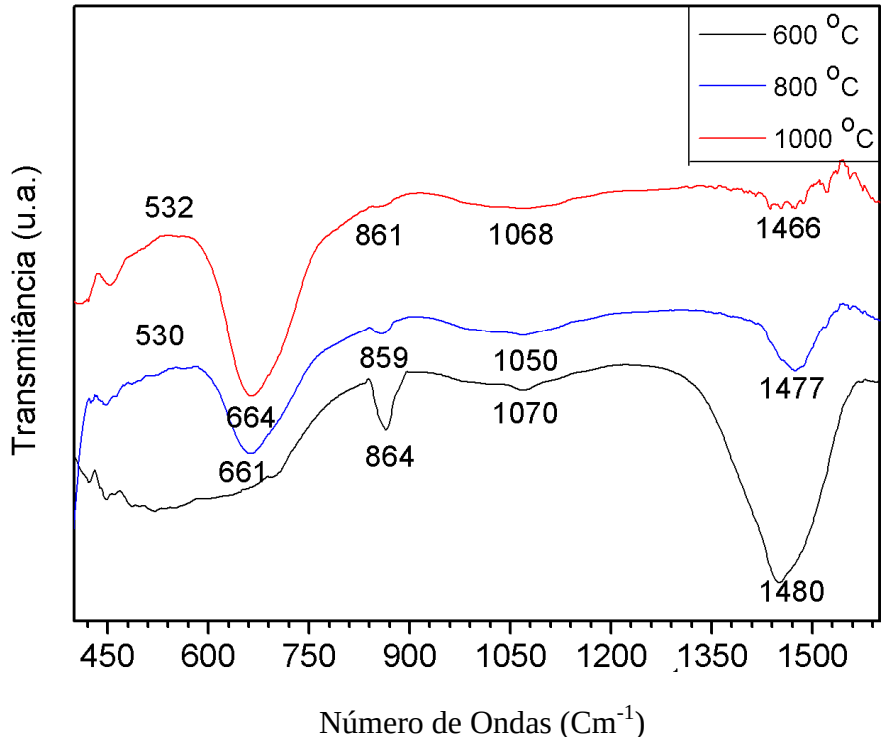


FIGURA 4.4 - Espectros de Infravermelho das amostras calcinadas a 600, 800 e 1000 ºC do $SrSnO_3$ com adição de lantânio a 1% em mol.



(a)



(b)

FIGURA 4.5 - Espectros de Infravermelho das amostras calcinadas a 600, 800 e 1000 ºC do $SrSnO_3$ com adição de lantânio **(a)** 5% **(b)** 10% em mol.

4.3- DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

As medidas de DRX para o sistema $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ foram realizadas em função da temperatura do tratamento térmico (600, 800 e 1000 °C por 4 h) e da concentração de lantânio (1, 5 e 10% em mol). A identificação da estrutura cristalina e da fase referente ao $SrSnO_3$ foi realizada comparando os dados experimentais com a ficha cristalográfica JCPDS 22-1442**.** A análise dessas medidas de difração mostra a obtenção de um sistema cristalino monofásico com estrutura perovskita, tanto em função da temperatura de calcinação para o sistema de $SrSnO_3$ (FIGURA 4.6), quanto para as adições de lantânio de até 10% em mol (FIGURA 4.7e 4.8).

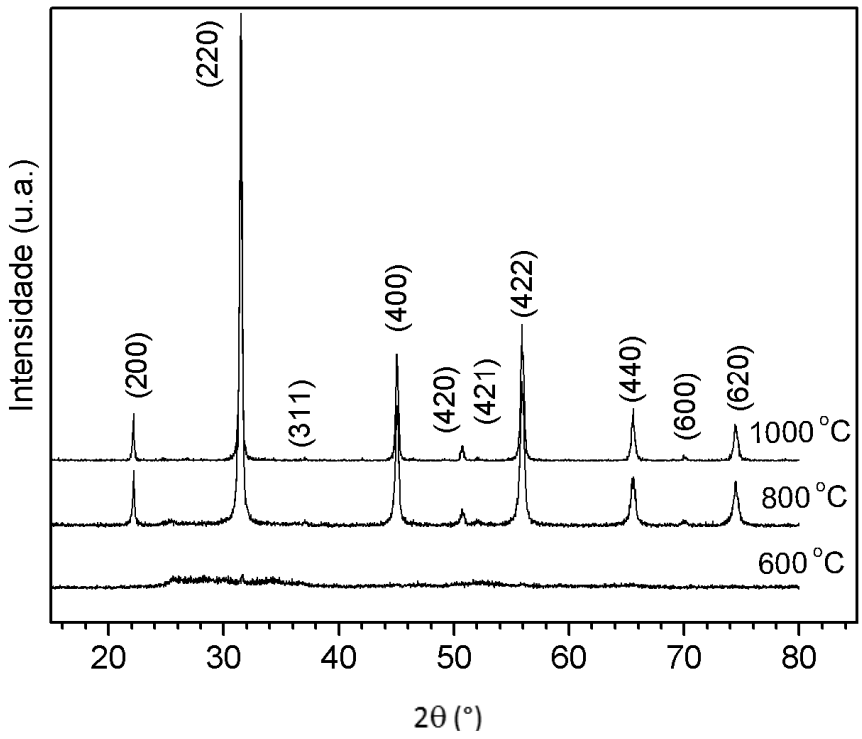
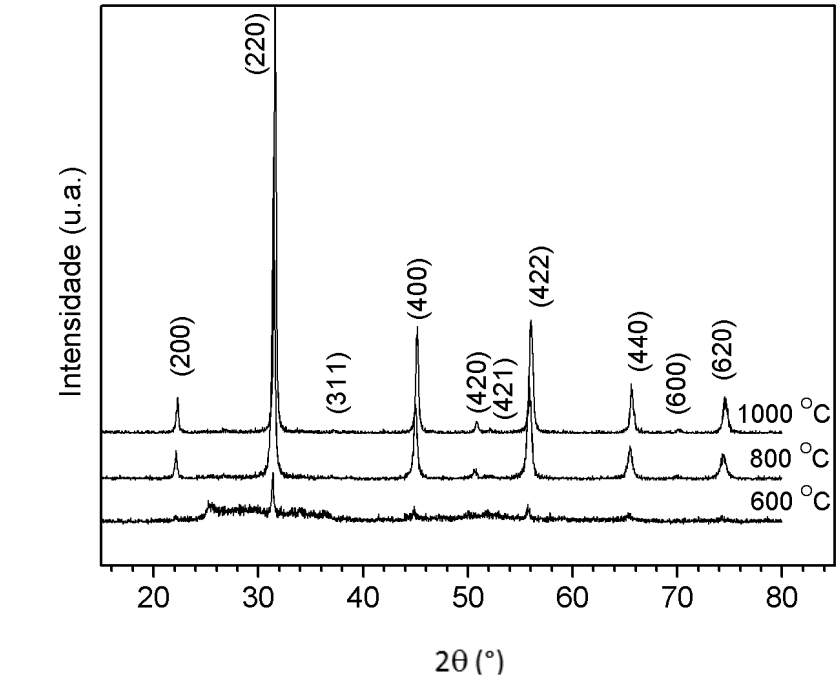


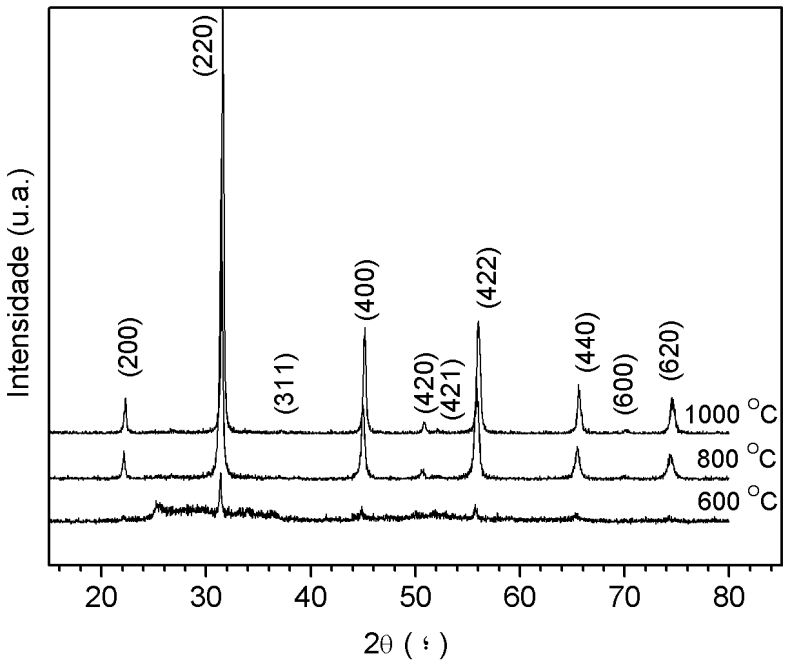
FIGURA 4.6 - Difratograma de raio X para os pós de $SrSnO_3$ calcinados em diferentes temperaturas: 600, 800 e 1000 °C por 4 horas.

Os pós de $SrSnO_3$ após a adição de lantânio (1, 5 e 10% em mol) também tiveram suas características estruturais avaliadas por medidas de DRX, em função da adição de impureza e da temperatura de calcinação (600, 800 e 1000 °C por 4 horas). Os pós de $SrSnO_3$ após a adição com lantânio (1, 5 e 10% em mol), calcinados de 600 a

1000 ºC/4 horas também apresentaram ser monofásicos com estrutura perovskita cúbica.



(a)



(b)

FIGURA 4.7 - Difratograma de Raios X para os pós de $Sr_{1-x}La_xSnO_3$, sendo (a) 1% (b) 5% de lantânio.

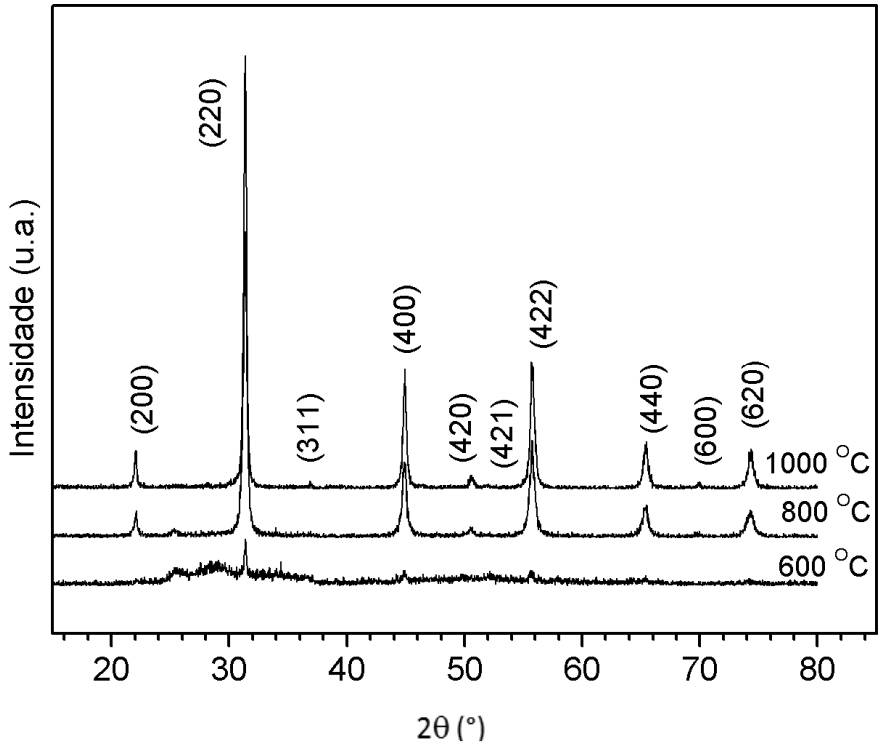


FIGURA 4.8 - Difratograma de Raios X para os pós de $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ (10% de lantânio).

Na FIGURA 4.9 são ilustrados os resultados de difração de raio X obtidos para as amostras calcinadas a 1000 °C por 4h, em função da adição de lantânio. Por estes resultados têm-se que a adição de lantânio, em até 10% em mol a 1000 ºC por 4 horas, não promove a formação de fases secundárias (dentro do limite de detecção do equipamento). Ligeiras modificações estruturais são verificadas pelo deslocamento do pico (2 2 0) para ãngulos menores, indícios este, da substituição do modificador de rede.

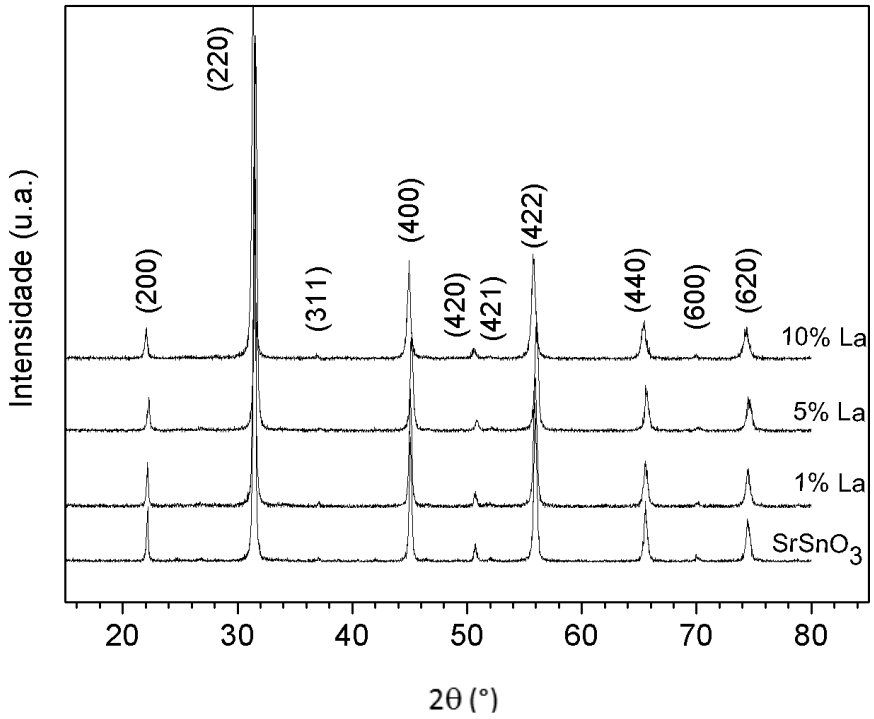


FIGURA 4.9 - Difratograma de Raios X para os pós de $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ em função da concentração de Lantânio a 1000 °C.

Os sistemas a base de perovskitas são comumente descritos usando as notações de Glazer [9] .Para o $SrSnO_3$ puro, ocorrem transições de fase, com o sistema passando de ortorrômbico a tetragonal e a cúbico, em função da substituição do modificador de rede. [9]

$$Pbnm(a^+b^-b^-) \rightarrow \mathrm{Im}ma(a^0b^-b^-) \rightarrow 14/mcm(a^0a^0c^-) \rightarrow Pm\bar{3}m(a^0a^0a^0)$$

Na literatura são apresentados resultados com estanatos como perovskitas com transição de fase entre 800 e 1000 ºC, resultado este que não foram evidenciados no presente estudo [10,11]. Esta estabilidade estrutura pode ter sido ocasionada pelo método de obtenção proposto (condições de preparo, rota de calcinação dos sistemas e etc).

4.4 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS

4.4.1 - LARGURA A MEIA ALTURA (FWHM)

A realização de cálculos da largura à meia altura auxilia na previsão da ordem-desordem dos sistemas em estudo, a curto e longo alcance.

Os resultados de largura á meia altura (FWHM) calculados após a adição de lantânio, nas temperaturas de 800 e 1000 °C por 4 horas são apresentados na FIGURA 4.10. Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação promove à diminuição da largura à meia altura. A adição de lantânio por sua vez ocasiona a obtenção de maiores valores de FWHM.

Com o aumento da temperatura ocorre o aumento da organização estrutural do sistema a longo alcance, evidenciada também pelos picos de difração de raio X (FIGURAS 4.6, 4.7 e 4.8) sendo indicada pela diminuição dos valores de FWHM. Apesar dessa maior organização estrutural do sistema, todos os materiais contém inúmeras imperfeições na estrutura cristalina que ocasionam no aumento da relação ordem e desordem do sistema. Desta forma, o aumento da concentração de lantânio na rede promove um aumento nos valores de FWHM. Comparando os valores de FWHM em uma mesma temperatura, observa-se um aumento significativo de seus valores com o aumento da concentração de lantânio, indicando que a adição de lantânio pode promover uma desorganização a longo alcance do sistema, pois a presença de dois modificadores de rede aumenta a desordem a curto alcance.

A adição de impurezas leva a formação de defeitos tais como os defeitos pontuais. Neste caso, os defeitos pontuais do tipo substitucional ganham destaque por serem originados pela substituição dos sítios dos átomos da estrutura por estas impurezas adicionadas. Alguns fatores podem contribuir para a ocorrência deste defeito substitucional [9], dentre eles o tamanho atômico, e valência dos elementos. Como o raio iônico, dos elementos não diferem em mais de 15% (Sr^{2+}=118 pm [14] e La^{3+} =123 pm [35]), e as valências entre os elementos em estudo são próximas, pode ocorrer a substituição no sítio da estrutura cristalina pela impureza adicionada.

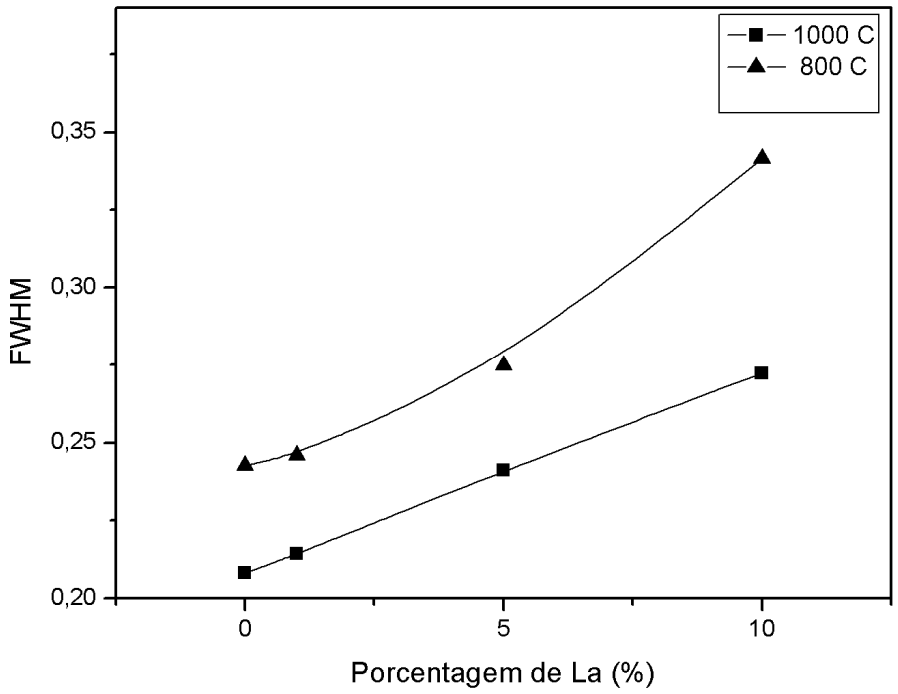


FIGURA 4.10 - Valores de FWHM para os pós de $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ em função da adição de lantânio (La) e da temperatura de calcinação.

4.4.2 – TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (TMC)

O tamanho dos cristalitos foi determinado em relação à largura das linhas obtidas no difratograma de raios-X , através da Equação de Scherrer [2].

$$Dc = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{(6)}$$

O pico utilizado foi o de maior intensidade (pico 100%), utilizando o plano (220) em aproximadamente 31°.

As curvas traçadas para os valores do tamanho médio de cristalito (TMC) encontrados para o sistema de $SrSnO_3$ com a adição de lantânio, nas temperaturas de 800 e 1000 °C por 4 horas, são apresentados na FIGURA 4.11. Com o aumento da temperatura de calcinação observa-se o aumento do tamanho médio de cristalito, no entanto a adição de lantânio leva a uma diminuição do tamanho de cristalito.

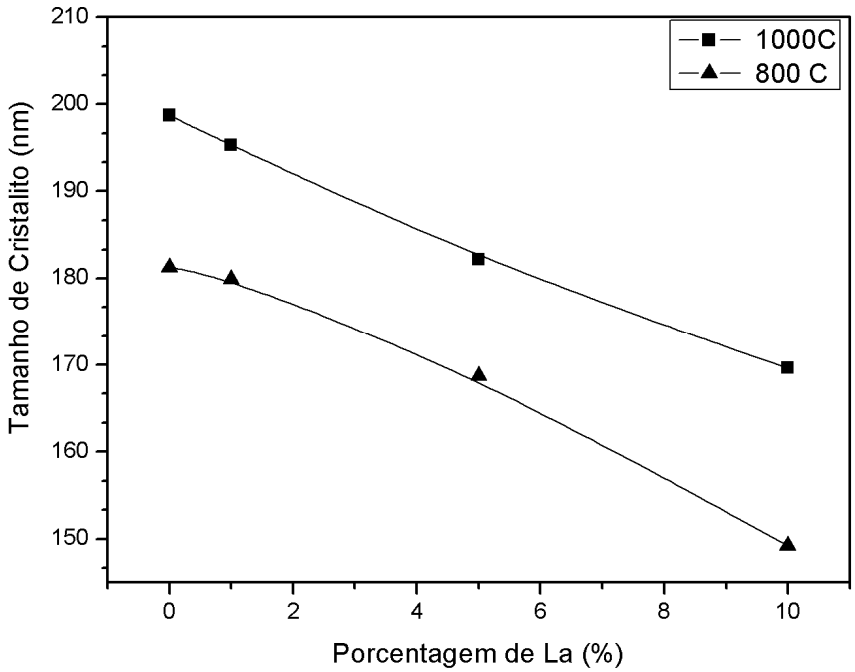


FIGURA 4.11 – Tamanho de Cristalito para os pós de $La_xSr_{1-x}SnO_3$ em função da adição de lantânio (La) e da temperatura de calcinação.

Na mesma composição é observado o crescimento de cristais com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão e mobilidade dos átomos [2] ocasionando o crescimento dos cristalitos e, por conseqüência, o tamanho das partículas. Outro fator observado está relacionado com a presença do lantânio, que ocasiona um decréscimo do tamanho de cristalito. Resultado este provavelmente decorrente da migração de La^{3+} para a superfície das partículas dificultando o crescimento das mesmas, o que indica que o lantânio pode estar agindo como inibidor do crescimento de partícula [24, 35].

.

4.4.3 – PARÂMETRO DE REDE

Os valores de parâmetro de rede **(TABELA 4.1)** foram obtidos pela utilização do programa Rede 93 desenvolvido pelo Prof. Dr. Carlos Paiva no Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Esse cálculo tem por base o método dos mínimos quadrados.

Tabela 4.1 – Valores referentes a FWHM, TC e parâmetros de rede, calculados para os sistemas de $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ (cúbico) antes e após adição de lantânio a 1000 ºC/4h.

.

% lantânio	FWHM	TC (nm)	Parâmetro de rede a=b=c
0	0,21	198,70	8,05
1	0,21	195,28	8,04
5	0,24	182,14	8,04
10	0,27	169,61	8,06

Os valores individuais dos parâmetros de rede apresentam uma variação discreta, mas tendendo a um pequeno decréscimo com a adição de 1 e 5% em mol de lantânio. Para a adição de 10% em mol apresenta um comportamento típico de excesso de impurezas, a partir da qual se tem o aumento o parâmetro de rede evidenciando a o início de um processo de expansão da rede em função da substituição do Sr por La. O tamanho do cátion adicionado não altera significativamente a distância de ligação Sn-O, que indicam que a distância de ligação Sn – O não varia de forma linear, com a substituição do modificador, mas influência o ângulo de Sn-O-Sn. Essa mudança na forma que os octaedros estão ligados ocasiona uma distorção na estrutura [9].

4.5 – ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Em 2012 Filho [20] sintetizou o $SrSnO_3$ puro e dopado com níquel pelo método do precursor polimérico com área superficial de 18 m²/g para os pós puro e 16 m²/g com adição de níquel. O estanato de estrôncio é reportado na literatura com área superficial abaixo de 20 m²/g [8].

Observa-se dos dados de área especifica (BET) valores de 5,1941 m^2/g para o sistema de $SrSnO_3$ antes da adição de lantânio. Após a adição de 1, 5 e 10% em mol de lantânio este valor passa para: 9,34740; 10,2379 e 17,7454 m^2/g, respectivamente (Tabela 4.2). Resultados estes para amostras calcinadas a 1000 ºC por 4 horas. A adição de lantânio, de forma geral, aumenta a área superficial do estanato de estrôncio levando a formação de partículas menores. O que está em concordância com os resultados do parâmetro estrutural tamanho de cristalito (TC), no qual se observa o decréscimo do TC com o aumento da concentração de lantânio. Esse resultado evidencia o efeito inibidor do lantânio no crescimento das partículas. Alguns autores mostram que as impurezas de

valência +3, como o lantânio migram para regiões de contorno dificultando os processos de transporte de massa e por consequência inibindo o crescimento de partícula levando a formação de pós com maior área superficial[35].

A Análise dos dados de área especifica (BET) permite concluir que a adição de lantânio favoreceu, de forma geral, a formação de sólidos com maior área superficial.

TABELA 4.2 - Variação da área superficial para as amostras de $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ em função da adição de lantânio.

Temperatura (ºC)	**Área Superficial** (m^2/g)			
	X % em mol			
	0	**1**	**5**	**10**
600	9,64	6,35	11,25	15,40
800	9,90	28,37	15,25	18,66
1000	5,19	9,35	10,24	17,74

4.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - FEG

A fotomicrografia das amostras de $SrSnO_3$ calcinadas a 1000 °C por 4h é apresentada na FIGURA 4.12 . Na amostra de $SrSnO_3$ tem-se o início do processo de coalescência das partículas, com morfologia esférica e tamanho médio de partículas em torno de 120-150 nm. Pode-se observar a formação de uma superfície porosa.

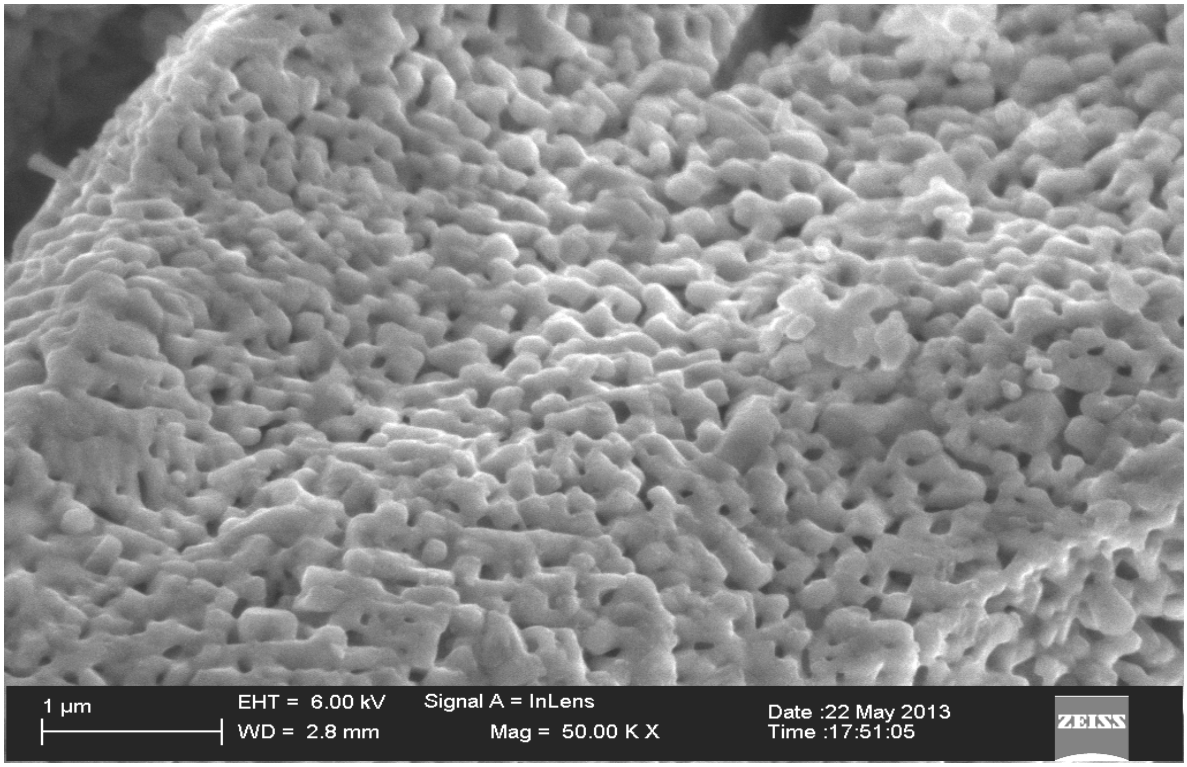
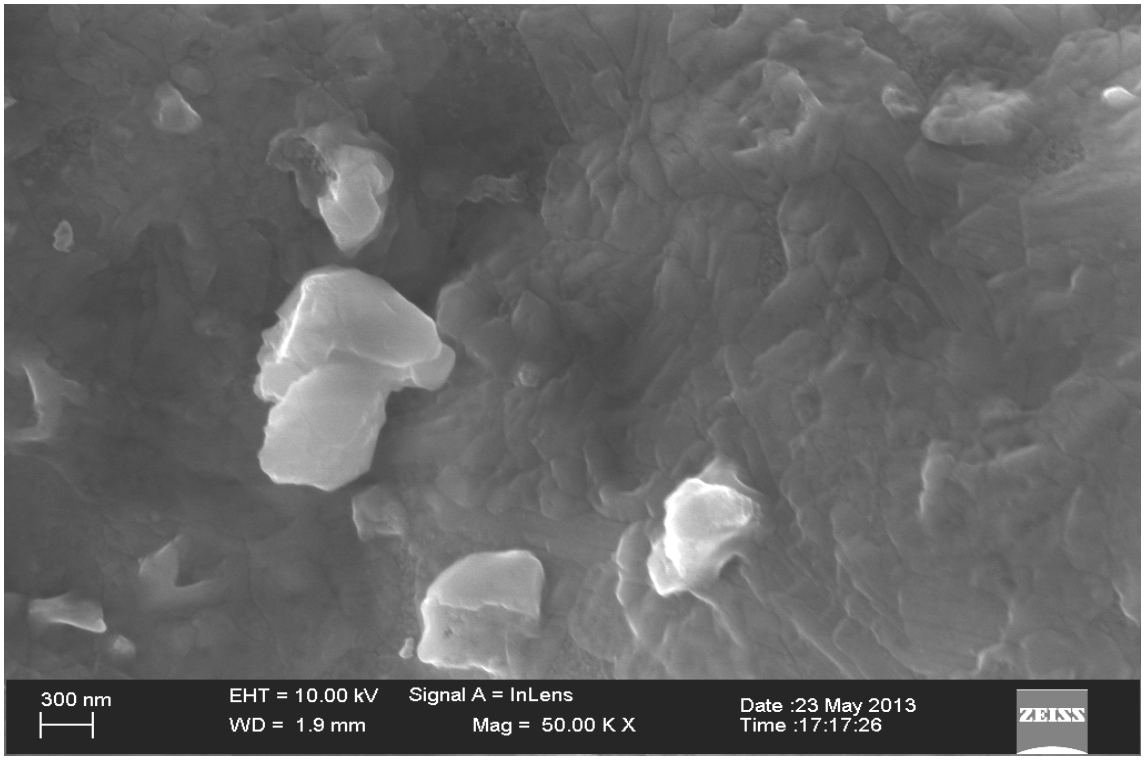
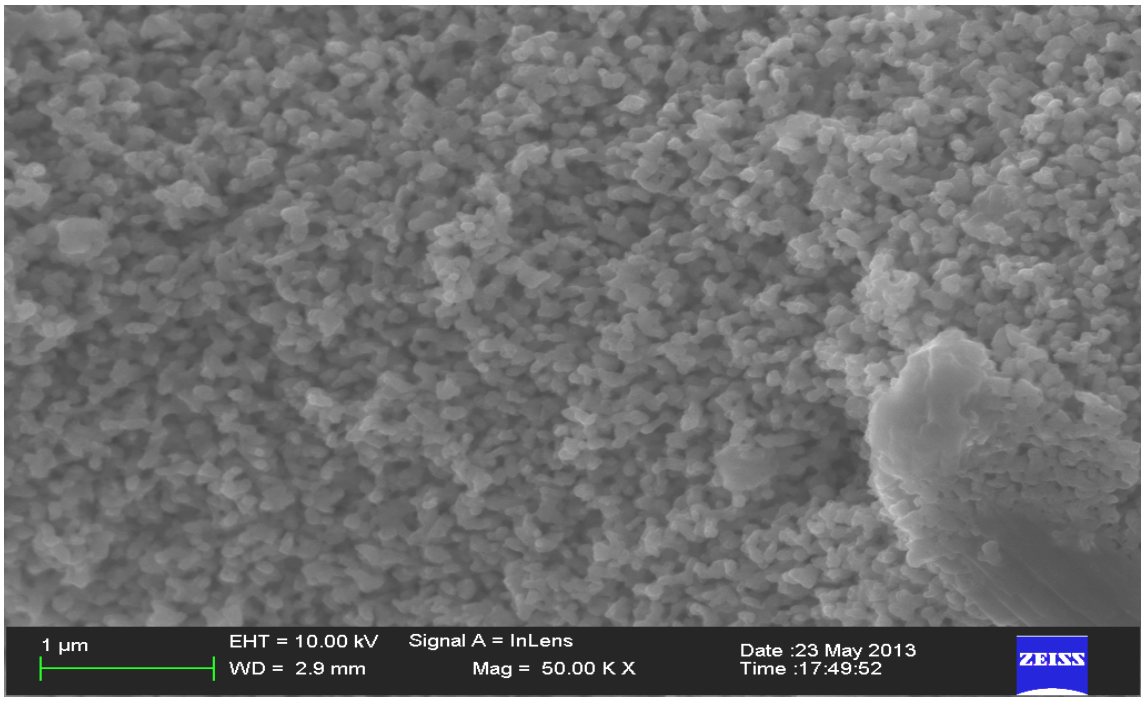


FIGURA 4.12 – Fotomicrografia obtidas por FEG do sistema $SrSnO_3$, calcinado a 1000 °C.

As Fotomicrografia do sistema $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ com adição de 1,5 e 10% de Lantânio calcinados a 1000 ºC são apresentados na FIGURA 4.13 e 4.14.



(a)



(b)

FIGURA 4.13 – Fotomicrografia do sistema $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ (a) 1% (b) 5% de Lantânio.

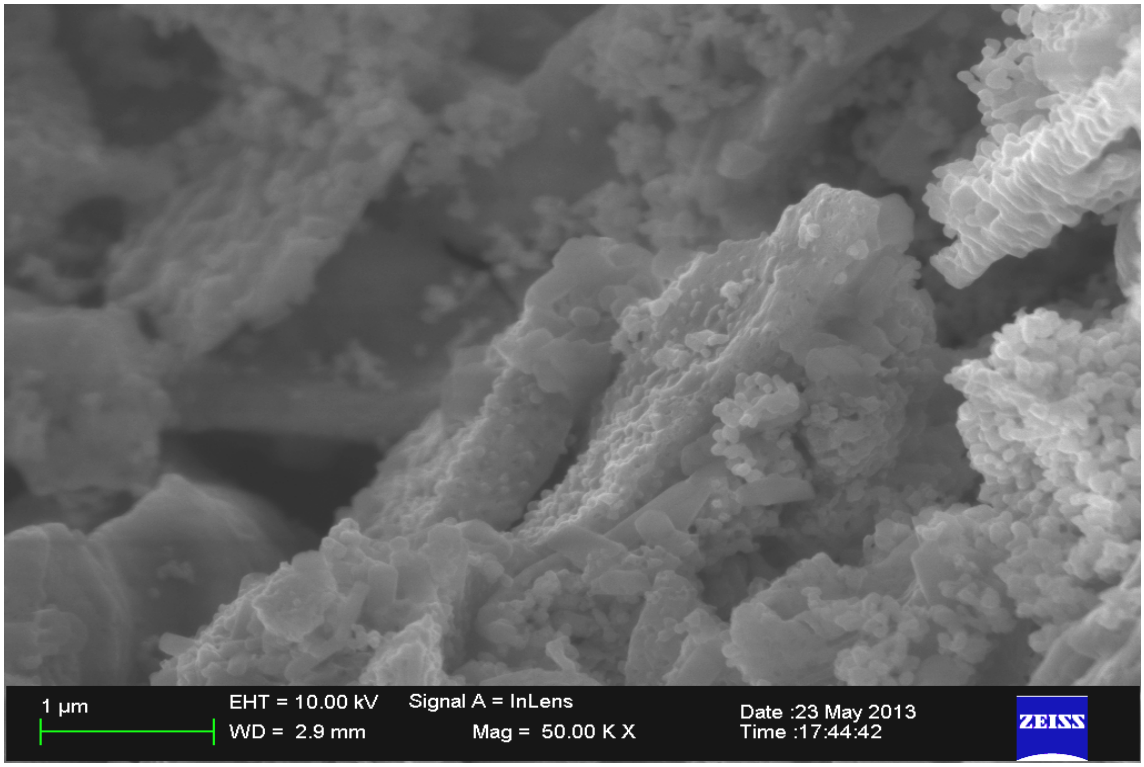


FIGURA 4.14 – Fotomicrografia do sistema $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ 10% de lantânio

Pode-se verificar que com adição da impureza ocorre a formação de aglomerados de partículas e não pode ser observado o processo de coalescência. A adição de 5 e 10% em mol de lantânio promove a formação de partículas mais esféricas e com um tamanho médio de partículas de 80 nm. A adição de 1% em mol de lantânio, ao contrário da adição de 5 e 10% em mol, promove a uma maior aglomeração das partículas e ao início do processo de sinterização do materialOs pós com adição de lantânio apresentam menor tamanho de cristalito e consequentemente maior área superficial comparado aos pós de $SrSnO_3$ em concordância aos resultados de Tamanho médio de Cristalito e Análise de área superficial (BET).

4.7 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A análise óptica do material foi realizada através da espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível. As curvas de reflectância do $Sr_{1-X}La_XSnO_3$ sendo (x entre 0 e 0,1) , calcinado a 1000 ºC são apresentados na FIGURA 4.15. Os resultados

obtidos auxiliam no estudo dos processos de transição eletrônica e na avaliação da influência da temperatura no relação de ordem e desordem.

Acredita-se que as bandas observadas podem ser referentes a transferência de carga entre os orbitais 5s do Sn^{4+} e 2p do O^{2-} [21]

A partir das curvas de reflectância obtidas para os pós estudo, foi realizado o cálculo do "gap" óptico utilizando o método de Wood-Tauc [31] .

Na TABELA 4.3 são apresentados os valores de "gap" dos pós de $SrSnO_3$ puro e após adição de lantânio determinados a partir das curvas obtidas pela espectroscopia de absorção no UV-visível.

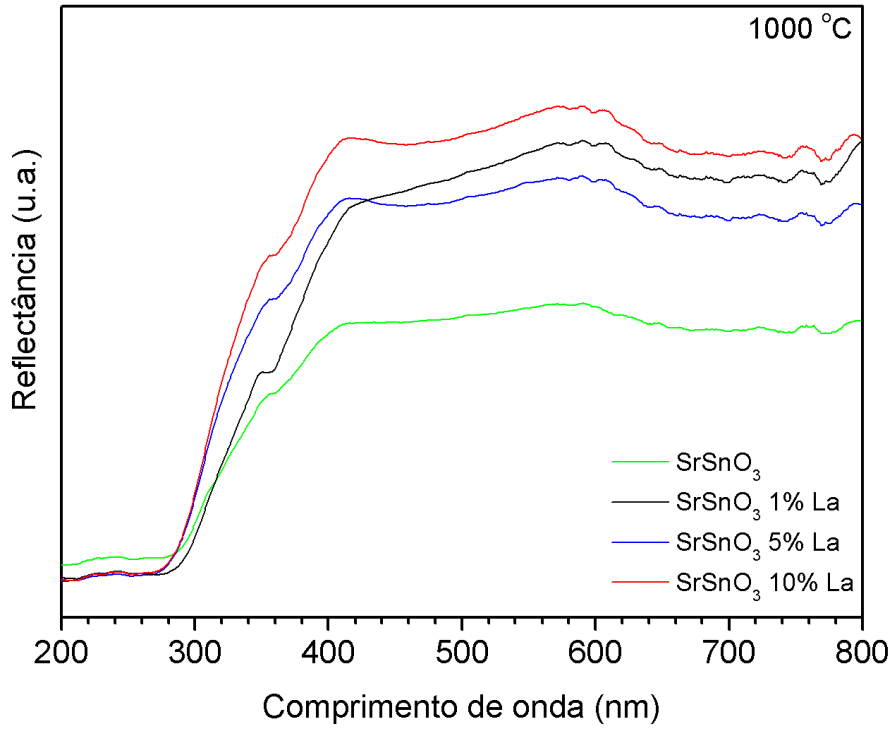


FIGURA 4.15 - Espectro de reflectância do $Sr_{1-X}La_XSnO_3$, calcinado a 1000º C por 4 horas.

Os resultados apresentados tem-se que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma maior organização do sistema e promove um aumento nos valores de "gap" de todos os sistemas em estudo.

Os valores obtidos para o "gap" são menores para o sistema que ainda possui alto grau de desordem, 600 ºC (material ainda amorfo), devido à existência de estados

eletrônicos na região entre a banda de valência e a banda de condução. Estudos teóricos realizados [36] mostraram significativas diferenças entre as densidades eletrônicas, do estado desordenado e ordenado para o $CaTiO_3$, que foram diretamente relacionadas ao fenômeno de fotoluminescência observado neste material.

Os resultados de espectroscopia na região do UV-visível permitem avaliar a influência da adição de impurezas nos processos de transição eletrônica, sendo assim, adição de lantânio ocasionou uma pequena variação nos valores do "gap"(TABELA 4.3). Os pós apresentam valores de "gap" próximos aos "gap" teóricos demonstrados pela literatura de 4,1 eV [21]. O "gap" óptico é controlado pelo grau de desordem, estrutural e térmico, na rede do composto, bem como a absorção está associada aos novos estados localizados no "gap".

TABELA 4.3 - *"Gap"* óptico em diferentes temperaturas de calcinação para as amostras de $La_XSr_{1-X}SnO_3$ e da adição de lantânio.

Temperatura (ºC)	**"Gap" (eV) para X% em mol de Lantânio**			
	0	**1**	**5**	**10**
600	3,70	3,66	3,65	3,75
800	3,80	3,74	3,73	3,83
1000	3,83	3,90	3,97	3,98

4.8 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

As análises luminescentes foram realizadas nas amostras de $SrSnO_3$ puro e dopado que foram tratadas termicamente nas temperaturas 300, 600 º C por 4 horas. O material tratado a 600ºC apresenta a maior intensidade de emissão tanto nos pós puros e com adição de lantânio **(FIGURA 4.16 e 4.17).**

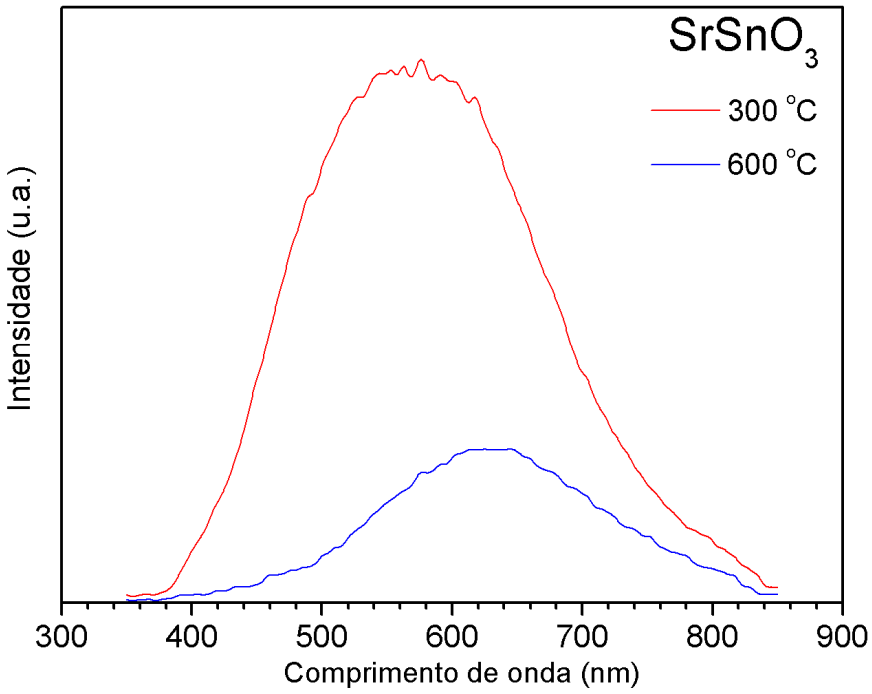


FIGURA 4.16 – Espectros de fotoluminescência da amostra $SrSnO_3$ puro.

De acordo, com a FIGURA 4.16, o $SrSnO_3$ apresenta emissão luminescente mesmo sem adição de lantânio. Analisando os espectros dos pós puros e com adição de lantânio (calcinados a 300 e 600 ºC/ 4 horas) podemos observar que os pós calcinados a 600º C apresentam maior emissão luminescente do que os pós calcinados a 300º C.

Esta propriedade está associada à desordem estrutural e térmica dos sistemas. A relação de ordem-desordem é responsável pela emissão fotoluminescente à temperatura ambiente em materiais, de tal modo que um material totalmente ordenado não apresenta emissão FL.

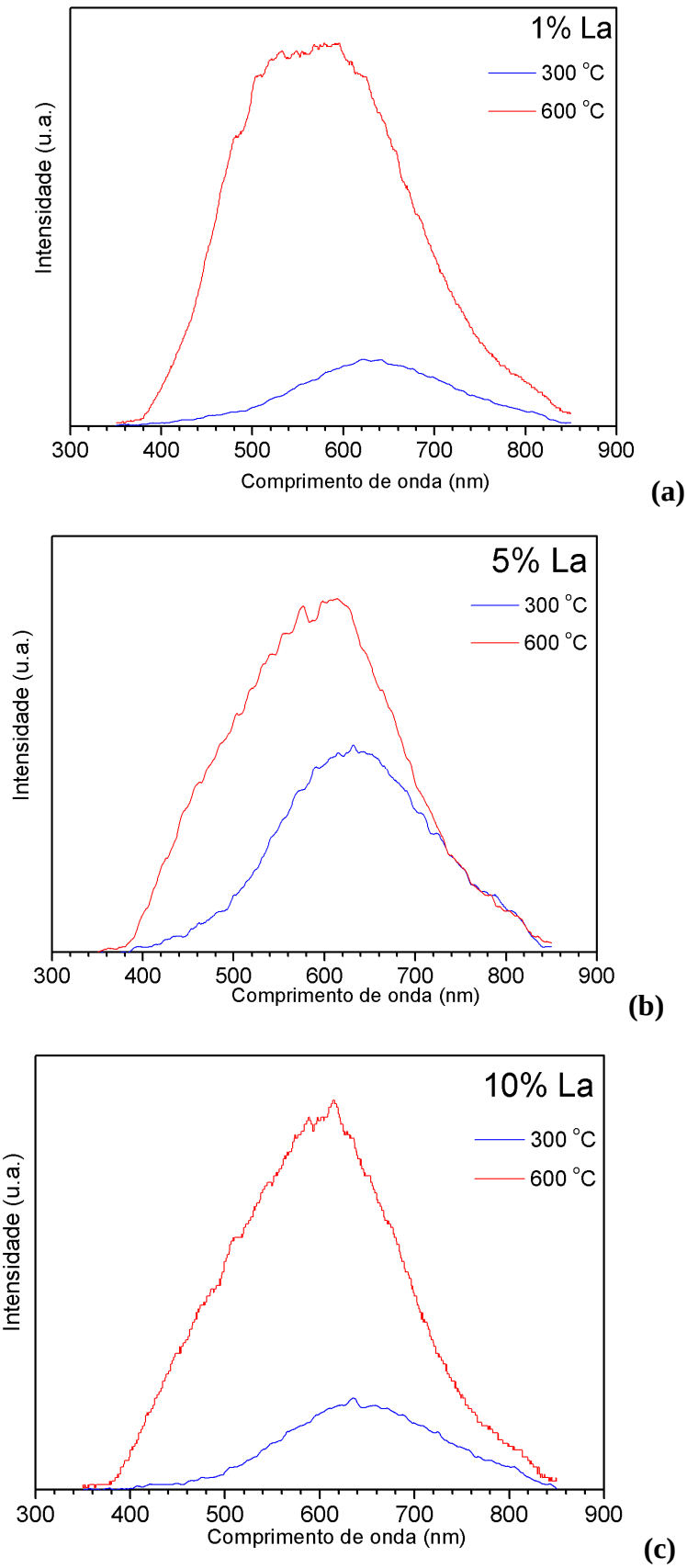


FIGURA 4.17 - Espectros de fotoluminescência da amostra $SrSnO_3$ com adição de lantânio (a)1% (b) 5% e (c) 10% em mol a diferentes temperaturas de calcinações.

Também, um material totalmente desordenado não apresenta emissão fotoluminescente. Sendo assim, uma mínima ordem em um sistema desordenado é necessária para o material exibir fotoluminescência.

De acordo, com a FIGURA 4.16, o $SrSnO_3$ apresenta emissão luminescente mesmo sem adição de lantânio. Analisando os espectros dos pós puros e com adição de lantânio (calcinados a 300 e 600 ºC/ 4 horas) podemos observar que os pós calcinados a 600 ºC apresentam maior emissão luminescente do que os pós calcinados a 300 ºC.

Esta propriedade está associada à desordem estrutural e térmica dos sistemas. Com o aumento da temperatura de calcinação, a ordem estrutural começa a aumentar a médio e longo alcance, logo as transições elétron-buraco sofrem uma diminuição levando ao decréscimo da intensidade do sinal fotoluminescente [36]. A relação de ordem-desordem é responsável pela emissão fotoluminescente à temperatura ambiente em materiais, de tal modo que um material totalmente ordenado não apresenta emissão FL. Também, um material totalmente desordenado não apresenta emissão fotoluminescente. Sendo assim, uma mínima ordem em um sistema desordenado é necessária para o material exibir fotoluminescência.

A 300 ºC (FIGURA 4.18) os pós contendo 0, 1 e 5% em mol de lantânio apresentam uma relação de ordem-desordem muito próxima e, portanto, não apresenta variação significativa na emissão fotoluminescente. A 300 °C todas as amostras apresentaram emissão fotoluminescente com intensidade máxima em aproximadamente 635 nm.

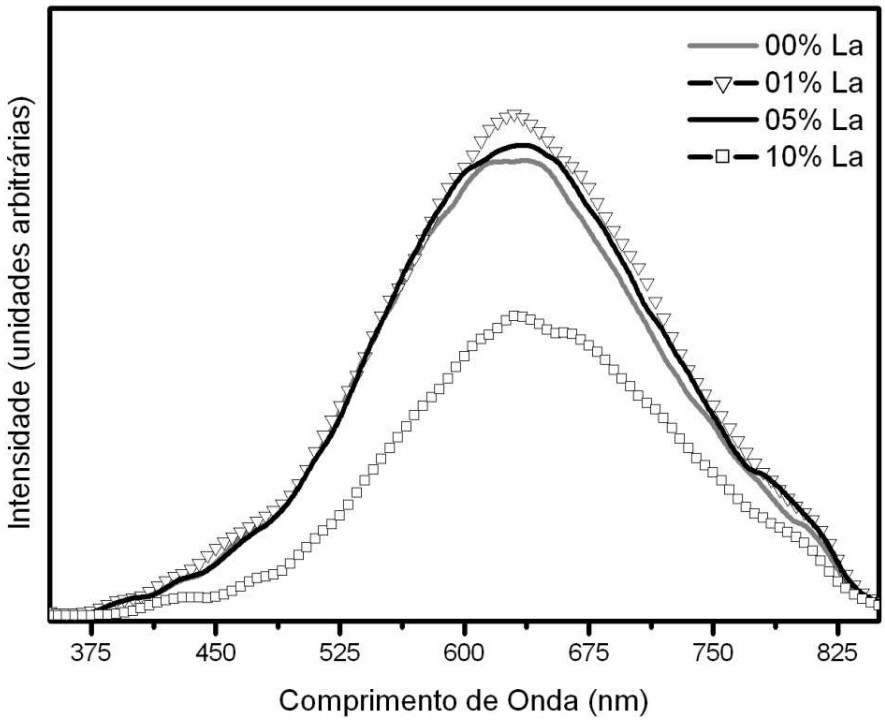


FIGURA 4.18 – Espectros de fotoluminescência para $SrSnO_3$ puro e com adição de lantânio a 300 ºC.

No entanto, vários são os trabalhos que apresentam resultados mostrando que este grau de desordem apresenta um limite, ou seja, à medida que se aumenta a temperatura de calcinação e/ou a concentração de impurezas, responsáveis pela desordem estrutural, observa-se um aumento do grau de cristalinidade do sistema e o decréscimo da FL.

Os pós calcinados a 600 ºC (FIGURA 4.19) apresentam maior emissão do que os pós calcinados a 300ºC . Os pós com adição de 1% de lantânio apresentaram maior emissão luminescente, sendo a relação de ordem –desordem mais eficiente para uma maior emissão. Os pós puro e com adição de lantânio, as emissão está em torno de 600 nm. Os pós calcinados a 600 ºC apresentaram maior emissão do que os pós calcinados a 300ºC. O resultado observado para as amostras contendo 1% de lantânio está atribuído à relação de ordem-desordem em função da concentração de defeitos estruturais e térmicos ideais para promover uma alta emissão.

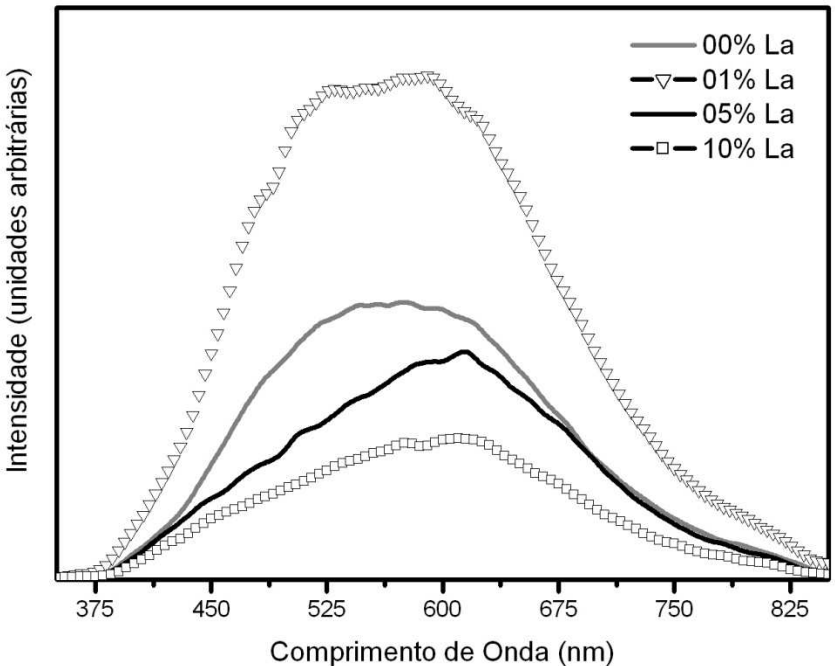


FIGURA 4.19 – Espectros de fotoluminescência para $SrSnO_3$ puro e com adição de lantânio a 600 ºC.

Este resultado pode ser atribuído ao aumento da concentração de impurezas e imperfeições em função da presença de lantânio proporcionando mudanças no grau de ordem-desordem dos sistemas. O sistema com 10% em mol de lantânio apresenta evidências de recombinação de defeitos no sentido de diminuir o grau de desordem, aumento na ordem do sistema, levando ao decréscimo da emissão fotoluminescente.

A diminuição da intensidade fotoluminescente para o sistema contendo 10% em mol de lantânio pode estar associada ao possível ordenamento do material [37], para filmes de $PbTiO_3$ dopados com lantânio. Os autores observaram que as propriedades fotoluminescentes destes materiais são fortemente alteradas com altas concentrações de lantânio (20% em mol). O comprimento de onda correspondente à máxima intensidade FL normalizada também é influenciado pela concentração do dopante. Isto sugere que a substituição do chumbo pelo lantânio promove um aumento no “gap” do material. Um início de cristalização diminui a desordem do material eliminando os defeitos e, consequentemente, provoca um decréscimo na emissão fotoluminescente.

Capítulo 5

5 - CONCLUSÃO

Uma solução sólida de $La_xSr_{1-x}SnO_3$ foi sintetizada utilizando o método do Precursor Polimérico. Este método auxiliou na obtenção dos sistemas propostos no sentido de se obter pós monofásicos, nanométricos e com estrutura perovskita. A adição de lantânio promoveu: o início da cristalização em temperaturas menores; aumento da área superficial; aumento dos valores de FWHM, diminuição do Tamanho médio de cristalito sem modificações significativas no parâmetro de rede; promoveu pequenas variações nos valores de "gap" óptico; formação de partículas esféricas e a diminuição do tamanho de partícula (análise morfológica). Assim, o $SrSnO_3$ é um material com propriedades fotoluminescentes e a adição de apenas 1% de lantânio promove o aumento da intensidade da resposta luminescente (comprimento de onda de 600 nm).

Capítulo 6

6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor compreensão das propriedades e aplicações do sistema em estudo, propõe-se alguns trabalhos a serem realizados:

- Investigar o sistema $La_xSr_{1-x}SnO_3$ utilizando o cálculo mecânico-quântico
- Avaliar o efeito de diferentes impurezas ao sistema $SrSnO_3$.
- Caracterizar o sistema $La_xSr_{1-x}SnO_3$ - adição de 15 e 20% em mol (sintetizado pelo grupo) de forma a avaliar o efeito do excesso da adição de lantânio.
- Caracterização elétrica do sistema na forma de filmes finos.

.

Capítulo 7

7 REFERÊNCIAS

[1] ATKINS, P.; LORETTA, J. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre : Bookman, **2006**.

[2] CALLISTER JR, W. D. Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. LTC Editora,589, **2000**.

[3] UDAWATTE, C. P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. "Low temperature synthesis of pure SrSnO and the (Ba_x Sr_{1-x})SnO_3 solid solution by the polymerized complex method". Solid State Ionics., 128: 217-226, **2000**.

[4] ALVES, M. C. F.; NASCIMENTO, M. R.; LIMA, S. J. G.; PIZANI, P. S.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. "Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite $SrSnO_3$". Materials Letters., 63: 118–120, **2009**.

[5] WANG, S.; LU, M.; ZHOU, G.; ZHOU, Y.; ZHANG, A.; YANG, Z. "Systematic investigations into $SrSnO_3$ nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods". Journal of Alloys and Compounds., 432: 265–268, **2007**.

[6] SOUZA, S. C. D. Estrutura e Fotoluminescência do sistema $SrSnO_3$:Nd^{3+}. João Pessoa, Programa de pós-graduação em Química, 2009. Tese de doutorado, 148 p.

[7] SHIMIZU, Y.; SHIMABUKURO, M.; ARAI, H.; SIYAMA, T. "Humidity-Sensitive Characteristics of La^{+3} Doped and undoped $SrSnO_3$". J.Electrochem.Soc., 136: 1206-1210, **1989**.

[8] SOUZA, J. J. N. D. Catalisadores a base de $SrSnO_3$:Ni^{2+} não suportados e suportados para reação de redução de NO com CO. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química -UFPB, 2012. Dissertação de mestrado, 90 p.

[9] MOUNTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J. P.; REDFERN1, S. A. T. "Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites". Journal Of Physics: Condensed Matter., 15: 8315–8326, **2003**.

[10] ALVES, M. C. F. Síntese e Caracterização do Sistema $Ca_{1-x}Sr_xSnO_3$. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado, 77 p.
[11] NASCIMENTO, M. R. Síntese e caracterização catalítica do sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPB, 2007. Tese de Doutorado, 178 p.

[12] HADJARAB, B.; BOUGUELIA, A.; TRARI, M. "Synthesis, physical and photo electrochemical characterization of La-doped $SrSnO_3$". Journal of Physics and Chemistry of Solids., 68: 1491 - 1499, **2007**.

[13] PÉREZ, O. A. G. Estudos estruturais as baixas temperaturas em compostos com estrutura Perovsquita. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2000. Tese de Doutorado, 173 p.

[14] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. Porto Alegre : Bookman, , **2008**.

[15] HUANG, F.; YUAN, Z.; ZHAN, H.; ZHOU, Y.; SUN, J. "A novel tin-based nanocomposite oxide as negative-electrode materials for Li-ion batteries". Materials Letters., 57: 3341 - 3345, **2003**.

[16] YUDE, W.; SUN, X. D.; LI, Y. F.; ZHOU, Z. L.; WU, X. H. "Perovskite-type $NiSnO_3$ used as the ethanol sensitive material". Solid-State Electronics., 44: 2009-2014, **2000**.

[17] RASHAD, M. M.; EL-SHALL, H. "Effect of synthesis conditions on the preparation of MgSnO3 powder via co-precipitation method". Powder Technology.,183: 161 - 168, **2008**.

[18] NASCIMENTO, M. R.; SANTOS, M. R. C.; LIMA, S. J. G.; PINHEIROS, C. D.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. " Influência da adição de níquel na síntese do $SrSnO_3$". Cerâmica., 54: 120 - 128, **2008**.

[19] BOHNEMANN, J.; LIBANORI, R.; MOREIRA, M. L.; LONGO, E. "High-efficient microwave synthesis and characterisation of $SrSnO_3$". Chemical Engineering Journal., 155: 905-909, **2009**.

[20] FILHO, A. D. Perovsquita de estanato de estrôncio dopada com níquel como catalisador para síntese de bio-óleo. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química - UFPB, 2012. Dissertação de Mestrado, 69 p.

[21] ZHANG, W. F.; TANG, J. W.; YE, J. H. "Photoluminescence and photocatalytic properties of $SrSnO_3$ perovskite". Chemical Physics Letters., 418: 174-178, **2006**.

[22] MIZOGUCHI, H.; ENG, H. W.; WOODWARD, P. M. "Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn^{4+} or Sb^{5+}". Inorg. Chem., 43: 1667-1680, **2004**.

[23] KARLSSON, M.; MATIC, A.; KNEE, C. S.; AHMED, I.; ERIKSSON, S. G.; BORJESSON, L. "Short-Range Structure of Proton-Conducting Perovskite $Ba_{Inx}Zr_{1-x}O_{3-x/2}$ (x = 0−0.75)". Chemistry of Materials., 20: 3480-3486, **2008**.

[24] VIJATOVIC, M. M.; STOJANOVIC, B. D.; BOBIC, J. D.; B, T. R.; BOWEN, P. "Properties of lanthanum doped $BaTiO_3$ produced from nanopowders". Ceramics International., 36: 1817–1824, **2010**.

[25] DEHOFF, R. T." Engineering of Microstructures". Materials Research Bulletin., 2: 111-126, **1999**.

[26] SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L. T.; LANZA, M. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. "Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas". Quim. Nova., 31: 1755-1774, **2008**.

[27] BORGES, V. G. Caracterização de Sistemas Vítreos Baseados no Formador B_2O_3 e P_2O_5 dopados com CeO_2. Ilha Solteira, Programa de Pós-Graduação em Química. 2006. Dissertação de Mestrado, 157 p.

[28] LUCENA, P. R. D.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; L.ÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. D. "Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural". Cerâmica., 50: 138-144, **2004**.

[29] CÂMARA, M. S. C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase $Li_2(M)Ti_3O_8$, M = Zn, Co e Ni pelo método de pechini. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química-UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 114 p.

[30] PAIVA-SANTOS, C. O.; GARCIA, G.; MASCARENHAS, Y. P.; EIRAS, J. A. "Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do $PbTiO_3$". Cerâmica.,35: 253, **1989**.

[31] WOOD, D. L.; TAUC, J. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". Physical Review B., 5: 3144-3151, **1972**.

[32] PFAFF, G.; HILDENBRAND, V. D.; FUESS, H. "Spectroscopic study of amorphous precursors for alkaline-earth titanates and stannates". Journal of Materials Science Letters., 17: 1983-1985, **1998**.

[33] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, São Paulo : Ômega Editora, 248 ,**1986**.

[34] LICHERON, M.; JOUAN, G.; HUSSON, E. "Characterization of $BaSnO_3$, Powder Obtained by a Modified Sol--Gel Route". Journal of the European Ceramic Society., 17: 1453 - 1457, **1997**.

[35] PEREIRA, R. A.; MENDES FILHO, A. A.; ARAUJO, F. G. D. S. Influência do lantânio nas propriedades elétricas do titanato de bário obtido por síntese hidrotérmica. R. Esc. Minas., 59: 207-212, **2006**.

[36] PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. " The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in $CaTiO_3$.Appl. Phys., 78: 227-233, **2002**.

[37] RANGEL, J. H.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, F.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. "Photoluminescence in amorphous $(PbLa)TiO_3$ thin films deposited on diffent substrates". J. Lumin., 99: 7, **2002**.