



SÍNTESE DA PEROVSKITA $\text{Nd}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}(\text{TiO}_3)_2$, VISANDO APLICAÇÕES EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA LIMPA

Lucilene da Silva Brito do Rosario^{1*}(IC), Ana Paula Jatahy da Silva¹ (IC), Alyne Pereira de Oliveira Ribeiro¹ (PQ), José Fábio de Lima do Nascimento¹ (PQ), Wesley Victor de Sombra Quércia¹ (IC), Laís Lenne Printes dos Santos¹ (IC), Francisco Xavier Nobre²(PQ).

¹Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas -IFAM, Departamento de Química e Ambiente, Laboratório de Processos Químicos, Av. Sete de Setembro, 1975 - Centro, 69020-120, Manaus AM, Brasil.

*lucybritorosario@gmail.com

Palavras-Chave: perovskita; Nanomateriais; Energia; CaTiO_3 .

Introdução

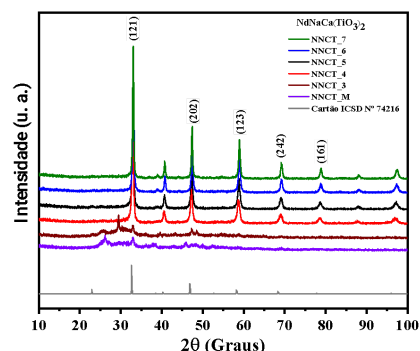
Nas últimas décadas, fontes de energia limpa têm despertado o interesse na busca de alternativas que possam minimizar os danos causados pelas matrizes energéticas atuais. A necessidade em matrizes de armazenamento ou conversão de energia, torna-se essencial para o funcionamento de sistemas *off grid* de armazenamento de energia por longos períodos, recorrendo, assim, aos dispositivos armazenadores de energia tais como capacitores, supercapacitores e baterias. Em virtude da estabilidade química e propriedades ópticas, semicondutoras e estruturais, os compostos baseados em titânio, são considerados candidatos promissores para aplicações envolvendo o armazenamento e/ou conversão de energia luminosa e em diversos casos, energia solar em energia química. As propriedades exibidas pelos compostos baseados em titânio com estrutura na forma de perovskitas, ou seja, sistemas ortorrômbicos que tem como representante principal o titanato de cálcio (CaTiO_3), comumente representado pela fórmula geral ABO_3 , onde A é um cátion com carga (2+), e B, é o titânio, tem despertado inúmeros estudos relacionados à conversão e armazenamento energético. As perovskitas são apelidadas de "inorganic chameleon" devido a rica diversidade de propriedades físicas e composições químicas. Este trabalho buscou estudar a obtenção de perovskitas de fórmula $\text{X}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}(\text{TiO}_3)_2$, onde $\text{X} = \text{Nd}^{3+}$, Al^{3+} e La^{3+} , usando o método de moagem de alta energia seguido de tratamento térmico a 600 °C em ambiente oxidante, visando sua caracterização estrutural, morfológica e óptica para investigar o potencial de armazenamento de energia dos materiais obtidos por meio de processos redox.

Material e Métodos

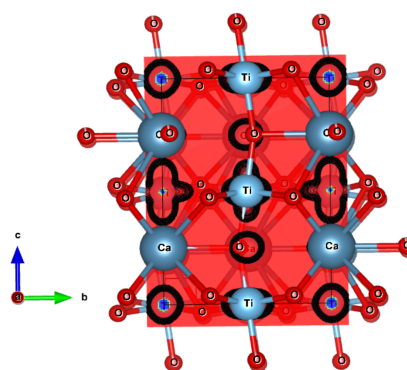
As perovskitas, obtidas a partir da proposta de estequiometria da reação, foram sintetizadas em moinho de esferas de alta energia, utilizando precursores sólidos, e posteriormente, tratadas termicamente em forno mufla com temperaturas variando de 300 °C a 700 °C. Após a síntese, os materiais obtidos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X (DRX) usando um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, realizada na Central Analítica do IFAM, Campus Manaus Centro – CMC, local da pesquisa,

foi feito o refinamento de Rietveld, espectroscopia de UV-Visível e Fotoluminescência.

Resultados e Discussão



a)



b)

Figura 1. Análise DRX das amostras sintetizadas em cada temperatura: a) PTA dopada com Nd^{3+} ; b) estrutura cristalina da PTA Nd^{3+}

A Figura 1 (a-b) apresenta o difratograma da amostra perovskita Nd^{3+} (PTA Nd^{3+}), inicialmente as amostras sem tratamento térmico e a 300 °C não demonstram uma certa uniformidade, indicando um sólido na fase amorfa (em desordem), à medida que a temperatura aumenta, aumenta a ordenação dos cristais como pode ser observado para os planos cristalográficos comparado ao padrão teórico ICSD nº74216 indicando a formação dos cristais.⁴ A estrutura

sugerida é a ortorrômbica e monofásica que segundo a literatura, abaixo de 1107 °C, tem-se esse tipo de formação cristalina.³ Os picos se referem apenas ao CaTiO₃ independentemente do dopante. Na Figura 2, é apresentado o refinamento Rietveld para as amostras Nd³⁺ de 400 °C a 700 °C, onde os dados experimentais e o padrão calculado, estão em concordância, confirmando a formação dos cristais em função do aumento de temperatura. Os parâmetros de rede *a*, *b*, *c* comparado com o padrão teórico ISCD n° 82478, demonstram que na temperatura de 400 °C, ocorre a compressão do cristal ao longo dos eixos *a* e *c* e se expande em *b*.

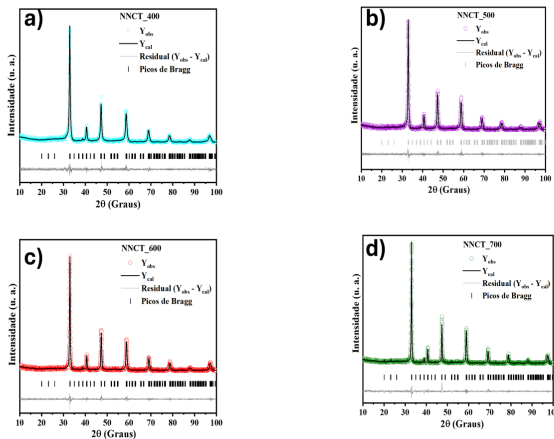


Figura 2. Plot para o refinamento Rietveld: a) PTA Nd³⁺ a 400 °C; b) PTA Nd³⁺ a 500 °C; c) PTA Nd³⁺ a 600 °C; d) PTA Nd³⁺ a 700 °C

Enquanto para as temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C, há um acréscimo na estrutura do Cristal nas três dimensões, indicando a inserção dos íons Nd³⁺ nos interstícios do titanato, podendo ser visualizado na Figura 3

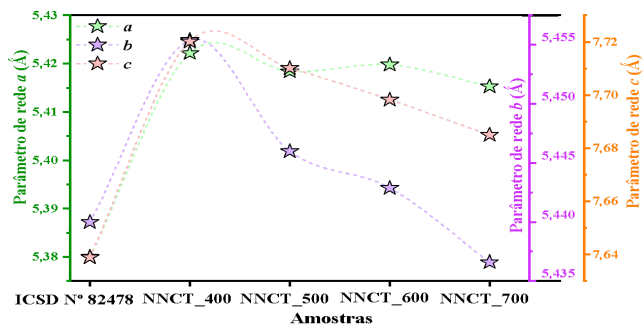


Figura 3. Parâmetros de rede *a*, *b* e *c* no intervalo de 400 °C a 700 °C

A caracterização por reflectância difusa (DRS) revela valores de band gap na faixa de 3,18 eV a 3,33 eV estando de acordo com a literatura¹, sugerindo que a banda de valência do material perovskita está acima de 3 eV (CaTiO₃ – 3,62 eV). A variação nos valores de band gap indica que a dopagem com terras raras altera a emissão de luz do material. O aumento da temperatura, causa a ordenação da estrutura dos cristais, aumentando também o band gap

O Espectro de fotoluminescência pode ser observado na Figura 4, os espectros de emissão luminescente para o Neodímio(3+) têm bandas características no intervalo de 800 a 1450 nm, porém com a temperatura essas bandas podem se deslocar com a presença do dopante à medida que o Nd³⁺ é inserido na matriz cristalina e principalmente pelo aumento da temperatura. Os íons neodímio(3+) possuem intensidade luminescente fraca na região do infravermelho. Onde o pico mais intenso é de 896 nm referentes às perovskitas 400 °C e 500 °C. Condizente com a literatura², que também relata a

diminuição da emissão de luz e alargamento das bandas à medida que aumenta a temperatura.

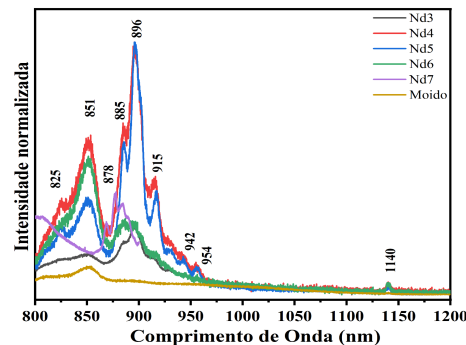


Figura 4. Espectro PL das amostras PTA Nd³⁺ sem tratamento (MD) térmico e no intervalo de 300 °C a 700 °C com as bandas típicas de Nd³⁺ entre 800 e 1450 nm

Conclusões

A reação estequiométrica e o método da moagem de alta energia, promoveu a cristalização no tempo estabelecido e a diferentes temperaturas para as perovskitas Nd³⁺. A difração de raio X, demonstrou a formação monofásica para o CaTiO₃, e a estrutura cristalina do tipo ortorrômbica, conforme as temperaturas estudadas. O método Rietveld confirma a estrutura cristalina sugerida, mostrando também as distorções presentes no cristal. O espectro DRS mostra os valores de band gap e seu aumento com a temperatura. Assim como a diminuição da emissão luminescente e o alargamento das bandas em detrimento do aumento de temperatura, sendo necessário, mais estudos para melhoria de suas propriedades buscando aplicação a dispositivos de armazenamento de energia.

Agradecimentos

Ao CNPQ e FAPESP por fomentar através da bolsa de pesquisa o desenvolvimento da ciência e pelo suporte financeiro e o DQA-IFAM - CMC, por apoiar o LPQ.

Referências

- [1] Irshad, Muneeb et al. Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future. RSC Adv., 2022, 12, 7009
- [2] Paganini, Paula Pinheiro. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/titânio dopadas com lantanídeos para marcação biológica. Tese (doutorado), Ipen - USP: São Paulo, 2012.
- [3] Pereira, S. C. et al. Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras. Cerâmica, v. 60, jan/mar. 2014, p. 77-82, 2014
- [4] Silva, Ana Regina de Queiroz. Síntese e caracterização das perovskitas CaTiO₃ e Ca_{1-x-y}Er_xYb_yTiO₃. Dissertação (mestrado), UFMA: Imperatriz - Ma, 2016