

CRESCIMENTO DE NANOFITAS DE CÉRIA UTILIZANDO SISTEMA ABERTO E FECHADO COM AQUECIMENTO POR MICROONDAS

Dayane Aparecida de Castro¹, Rosana de Fátima Gonçalves¹, Alberthmeiry T. de Figueiredo¹, Lincoln L. Romualdo¹, Maria Rita de Cássia Santos¹, Mario Godinho Junior¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Avenida Lamartine P. Avelar, 1120 Setor Universitário Catalão – Go, Fone: (64) 3441-1535 – Fax: (64) 3441-1515

dayane-cat@hotmail.com; godinho.mj.ufg@gmail.com

Palavras Chaves: Catalisadores, Óxido de Cério, Dopagem, Aquecimento por micro-ondas

1.Introdução

A céria (óxido de Cério, CeO_2) tem atraído a atenção de vários pesquisadores, o alto nível de interesse é devido as suas importantes aplicações, como células a combustíveis de óxido sólido, catalisadores de gases de exaustão de automóveis, catalisadores para a obtenção de hidrogênio, bloqueadores de U.V, biomateriais entre outros.[1,2].

Comercialmente o óxido de cério é o composto mais importante tendo aplicações como no polimento óptico de alta precisão, devido a seu poder oxidante, em vidros que tenha que ser exposto a radiação alfa, gama ou X, ou ainda a fluxos de elétrons, para evitar a sua descoloração por formação de ferro divalente, também é utilizado para tornar opacos vidros fotométricos e ainda, em revestimento cerâmicos.

A estrutura cristalina da céria pura, tipo fluorita, têm uma estrutura cúbica de face centrada, na qual o íon metálico está cercado por oito ânions O^{2-} que formam os vértices do cubo, sendo relativamente aberto o que torna susceptível a um elevado grau de desordem atômica que pode ser introduzida tanto por dopagem como por processos de redução ou oxidação, por isso a céria tem sido amplamente pesquisada. [3]

Revisado pelo Orientador

Dayane A. de Castro (orientada); Mario Godinho Junior (orientador)

A dopagem resulta na introdução de defeitos, na rede cristalina, quando o CeO_2 é reduzido para CeO_{2-x} são criados defeitos na forma de Ce^{3+} , vacâncias de oxigênio podem ser introduzidas na rede do CeO_2 através de íons metálicos de valência menos que a do Ce^{3+} , como por exemplo, Gd^{3+} utilizado como dopante neste trabalho. Essa dopagem é de grande interesse em células a combustíveis de óxido sólido, pois a céria é utilizada como eletrólito sólido neste tipo de material e dependendo do dopante e de sua quantidade a condutividade de íons oxigênio pode ser aumentada

Além do gadolínio outros são utilizados como dopantes em céria sendo os mais comuns o samário, ítrio, lantânio, itérbio e o neodímio[5,6]. Estudos realizados descrito na referência [8], abordaram que amostras de cério dopadas com samário apresentam a maior condutividade iônica a 800°C ($9,45 * 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) enquanto que a dopagem com Gd forneceu valor 50% inferior ($5,53 * 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) e o menor valor obtido para a dopagem com o lantânio ($4,16 * 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$), portanto, é observado, que a condutividade iônica aumenta com valor de raio iônico do Yb até o Sm, mas decai a partir de um raio que $0,109\text{nm}$.

Logo mais, estudos realizados por Kilner et al mostraram que a correlação entre a condutividade iônica e a relação entre o raio do dopante e o raio do íon que compõe a rede ($r_{\text{dopante}}/r_{\text{cátion}}$) deve ser maior ou igual a 1, para que a energia de associação de defeitos do dopante seja alta. Esta é a explicação para que o dopante Gd_2O_3 seja escolhido em detrimento ao Sm_2O_3 , visto que a razão iônica entre o Gd^{3+} e Ce^{4+} é 1,01 ao passo que a razão entre o Sm e o Ce é 2,56.[8]

Sendo assim, conhecer e controlar os métodos de síntese da céria é de grande importância para explicar ou prever essas propriedades. Apesar de características interessantes, a maior limitação à aplicação do óxido de Cério (CeO_2) como catalisadores é a sua área de superfície específica baixa. Visto isso nanopartículas com tamanho médio próximo a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, são catalisadores de grande interesse. [1,4]

Por isso várias estratégias tem sido utilizadas para a obtenção de céria pura e dopada com alta área superficial, como controle de tempo de reação usando temperatura e pressão, este método é conhecido como hidrotérmico (aquecimento por micro-ondas) e tem sido utilizado por muitos pesquisadores.[1]

O sistema hidrotérmico, consiste em um forno de microondas contendo um reator de teflon no qual é inserido um copo coletor, também de teflon, que recebe a mistura reacional,

também é composto por termopar, manômetro para monitoramento da pressão, válvula de segurança e um forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador de temperatura.

Em uma síntese utilizando-se hidrotermal por energia de microondas, o aquecimento se dá no interior do óxido, e dele é transferido para as vizinhanças, favorecendo a redução do tensionamento térmico na amostra, o que pode levar a redução na fragmentação e a densidades maiores. Dessa forma o hidrotermal se mostra muito interessante para preparar materiais cristalinos com diferentes tamanhos e com baixa temperatura de síntese.

O sistema hidrotérmico aquecido por micro-ondas, tem a vantagem do rápido e homogêneo aquecimento da solução em meio aquoso, resultando numa nucleação homogênea, supersaturação devido á rápida dissolução do precipitado, e eventualmente, num pequeno tempo de cristalização comparado ao sistema hidrotérmico convencional.

O objetivo deste trabalho foi a investigação da formação (crescimento) de fitas de céria utilizando sistema aberto e fechado com aquecimento por microondas.

2. Experimental

Todos os reagentes utilizados foram de graus analíticos. A preparação das amostras de céria dopada com gadolínio, com uma composição nominal de $Ce_{0,x}Gd_{0,x}O_{2-x}$ foram sintetizadas pelo tratamento hidrotérmico assistido por microondas.

Inicialmente relações estequiométricas foram obtidas para a determinação da massa de óxido de gadolínio (Gd_2O_3 99.9% puro, NOAH Technologies Corporation) para 5g de Nitrato de Cério hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99.9% puro, NOAH Technologies Corporation). Esta síntese teve diferentes teores de dopante gadolínio (10, 15 e 20%). Para preparar a solução de céria estimou-se a quantidade água destilada em 130,0mL.

Primeiramente as massas de precursores de íons cério e gadolínio foram pesadas, obtendo-se para o gadolínio 0,2320 g de óxido de gadolínio e para o cério 5,0002 nitrato de cério hexahidratado.

A solução de íons cério foi preparada adicionando-se a massa pesada em 130,0mL de água destilada, enquanto o óxido de gadolínio foi misturado em 5 mL de ácido nítrico, posteriormente esta solução foi colocada sob agitação e aquecimento a 45°C inicialmente e

passando-se para 55°C, com o intuito de acelerar a formação de nitrato de gadolínio, este procedimento permaneceu por 10 minutos até obter-se uma solução límpida. Após o resfriamento, a solução foi adicionada a um béquer contendo há solução de cério preparada anteriormente. A nova solução foi colocada sob agitação, para ajustar o pH da solução de 1 para 10, com uma solução de hidróxido de amônio diluído (1:1). Feito o ajuste a solução apresentou um aspecto de gel de coloração bege roxeada. Após mesma passou por um tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 120°C e pressão chegando-se a 3atm, por 20 minutos de patamar e com uma taxa de aquecimento de 30°C/min.

Após o aquecimento, aguardou-se o resfriamento e logo depois o precipitado formado foi lavado com água destilada até a remoção total da amônia, passando por um processo de filtração sob vácuo. Depois disso foi colocado em um vidro relógio e levado a estufa para secar durante 24h. O procedimento acima está mostrado na Figura 1

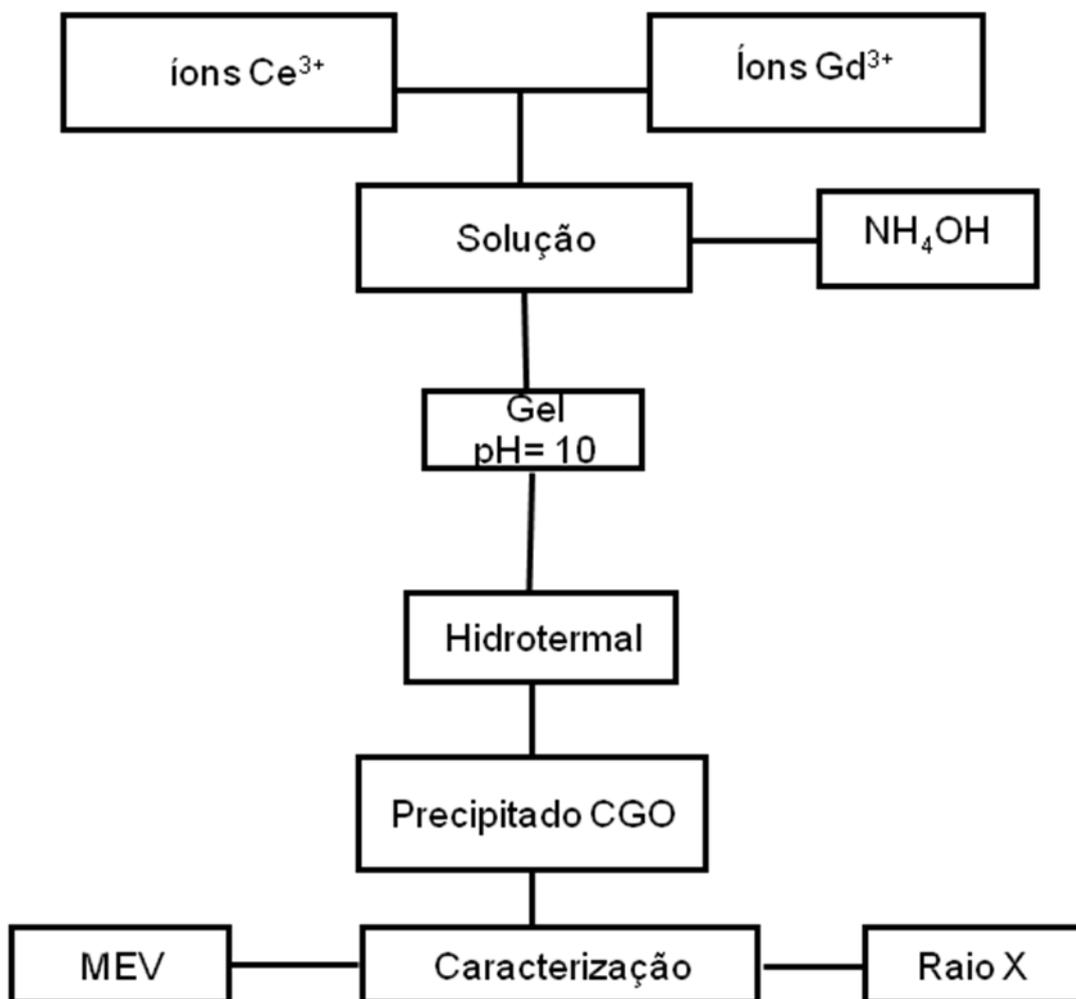


Figura 1. Fluxograma da síntese

3. Resultados e Discussão

As amostras obtidas em sistema aberto (90°C e pressão ambiente de aproximadamente 1 atm) e as amostras em sistema fechado (120°C e 3 atm) foram caracterizadas utilizando a técnica de difração de raios X, ambos sistemas apresentaram a estrutura cúbica do tipo fluorita comprovada através da ficha JCPDC, mostradas na Figura 2 a seguir:

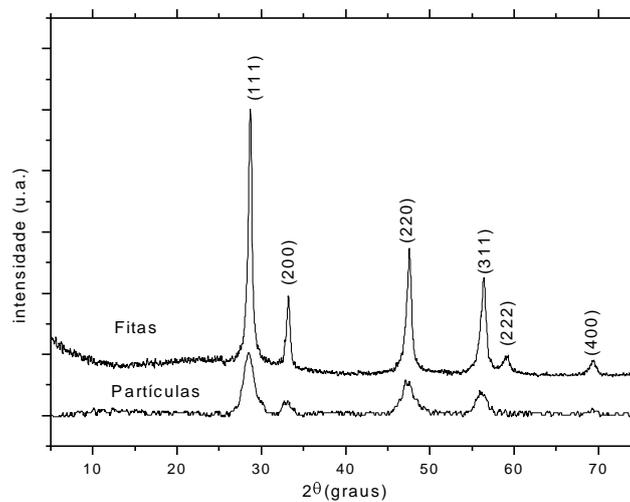


Figura 2: Difratoograma de raios X de partículas aproximadamente esféricas e de nanofitas.

Através da análise do difratograma pode constatar que as nanofitas apresentam-se com uma cristalinidade maior que as partículas aproximadamente esféricas, isso é verificado pela intensidade dos picos e pela largura dos mesmos.

Após a caracterização da fase dos materiais, foi investigada a morfologia destes utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), verificando que no sistema aberto foram formadas morfologias aproximadamente esféricas e no sistema fechado foram formadas nanofitas, como mostrado na Figura 3.

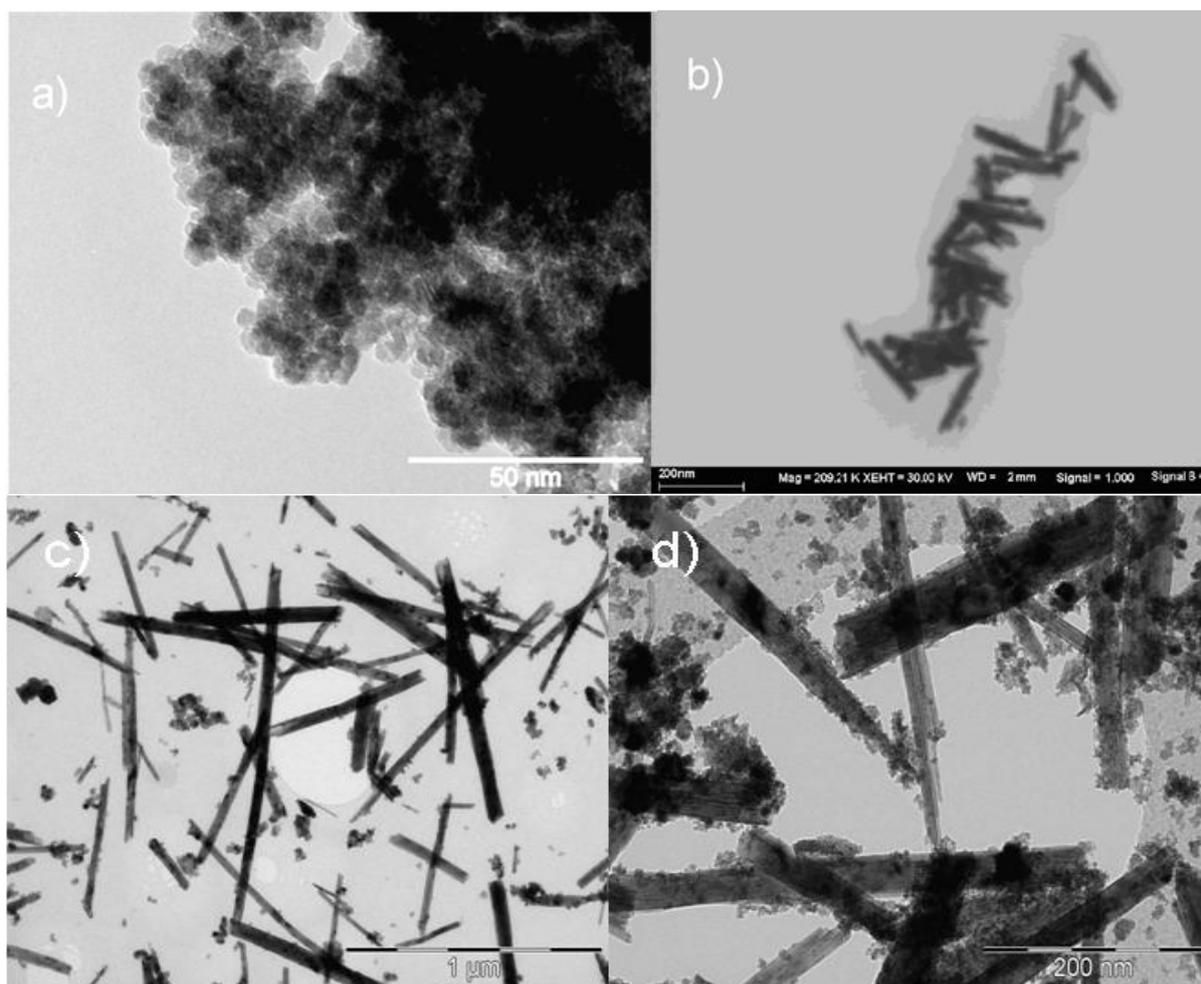


Figura 3: Micrografias a) sistema aberto- partículas esféricas; b), c) e d) sistema fechado- nanofitas

Depois de obtidas as caracterizações morfológicas, foi proposto o acompanhamento do crescimento das nanofitas em diferentes tempos. O crescimento foi verificado por difração de raios X e calculados através da equação de Scherrer. A formação das nanofitas de céria dopada com gadolínio em diferentes tempos de processamento foram investigadas utilizando a técnica de difração de raios X. A Figura 4 a seguir mostra as difrações de raios X destes materiais em diferentes tempos de processamento (3, 6, 12 e 24 minutos). Em todos os tempos de processamento as amostras apresentam a estrutura cúbica do tipo fluorita comprovada através da ficha JCPDC.

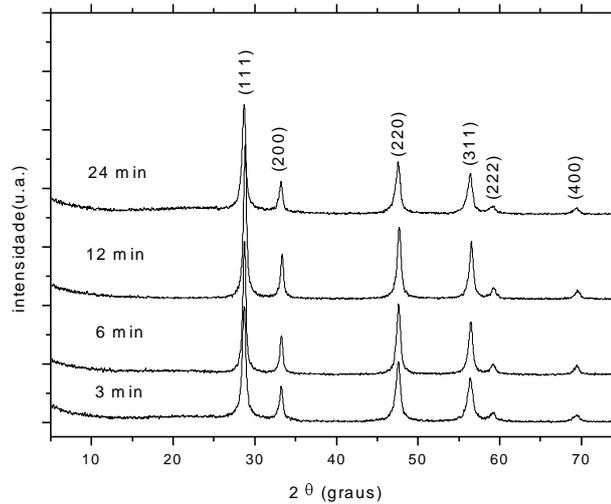


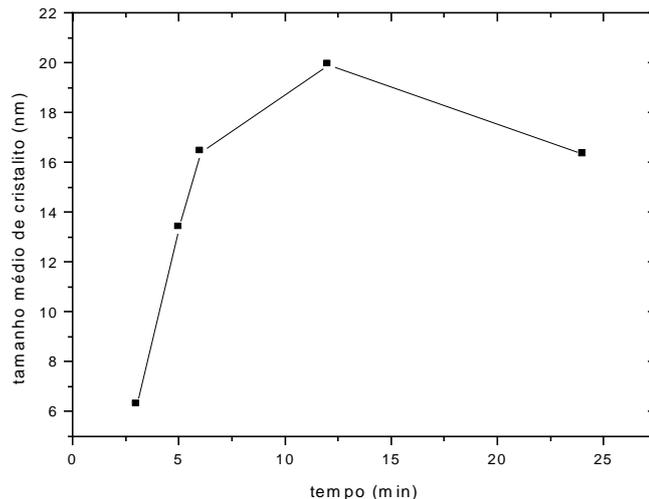
Figura 4: Difratoograma de raios X da $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9-\delta}$ com diferentes tempos de processamento.

Segundo Zhou et al.[15], em sistemas cúbicos, os planos mais estáveis são {111} o que é observado nos difratogramas e uma maior atividade catalítica. Conseqüentemente as fitas demonstram uma maior reatividade na oxidação de CO em comparação a partículas irregulares (aproximadamente esféricas) [16].

Para verificar a área específica superficial as amostras foram analisadas utilizando a técnica de BET, e os resultados estão mostrados na Tabela 1 e a evolução do crescimento das fitas na Figura 5.

Tabela 1: Tamanho do cristal (em nanómetros) e área de superfície específica BET (m^2 / g), da céria pura e amostras de céria dopada com gadolínio.

Tempo (min)	Tamanho médio de cristalito (nm)	BET (m^2/g)
3	6,3	108
6	16,5	96
12	19,9	89
24	16,4	98



Figuras 5: Cinética de crescimento de nanofitas de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9-\delta}$ processadas em forno de microondas.

As análises de área superficial específica por BET, mostram que as amostras de céria dopada com gadolínio processadas no sistema hidrotérmico com aquecimento por microondas apresentam uma alta área de superfície (próximas a $89,0 \text{ m}^2/\text{g}$). Esses resultados estão de acordo com o tamanho médio de cristalito, que demonstram a natureza nanométrica do material, o qual apresenta um tamanho médio de cristalito próximo a 19 nm, baseado nos cálculos utilizando os dados de difração de raios X e a equação de Scherrer usando como base o pico 100% - (111).

As microondas são radiações eletromagnéticas com frequência entre 0.3–300 GHz que corresponde a comprimento de ondas entre 1 mm a 1 m. Na região de irradiação de microondas, à frequência da radiação aplicada é baixa, mas suficiente para que os dipolos tenham tempo para responder à corrente elétrica alternada e, portanto, a rotação. No entanto, a frequência não é alta o suficiente para a rotação acompanhar o campo, o que provoca a perda de energia do dipolo por fricção e colisão molecular, dando origem ao aquecimento dielétrico [9]. Devido às propriedades de aquecimento interno e volumétrico, gradientes térmicos durante o processamento com microondas são evitados, proporcionando aquecimento uniforme no material. Sendo assim, o uso de microondas tem sido aplicado com sucesso para a preparação de uma variedade de materiais inorgânicos nanométricos [10-13]. Comparado com aquecimento convencional, as microondas tem a vantagem da alta eficiência e rápida

formação de nanopartículas com pequena distribuição de tamanho de partícula e sem muitos aglomerados [14] o que são verificadas nesse trabalho.

O tamanho das fitas estimado através das micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) são similares as calculadas utilizando a equação de Scherrer. A estequiometria e a efetividade do método de síntese por coprecipitação foi verificado por GODINHO et al através de análises por EDX e RAMAN comprovando a completa precipitação dos cátions Ce^{3+} e Gd^{3+} em pH=10, resultando na formação de solução sólida.

4. Conclusão

O presente trabalho demonstrou a síntese do óxido de cério dopada com gadolínio por um processo caracterizado como hidrotérmico, foi demonstrado que o uso do aquecimento por microondas durante o tratamento hidrotérmico possibilita a obtenção de morfologias não convencional do tipo nanofitas em tempos relativamente curtos e de tamanho nanométrico e altos valores de área de superfície específica, resultados estes que são indicadores para uso em catalisadores de grande interesse.

Agradecimentos:

CNPq, FAPEG, CAPES, Centro Multidisciplinar de Materiais Cerâmicos e Departamento de Química CAC-UFG

5.Referências Bibliográficas

[1] BUMAJDAD, Ali; ESTOE, Julian; MATHEWA, Asha. Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems.

[2] GODINHO M.J.; GONÇALVES, R. F.; SANTOS L.P.S; VARELA, J.A; LONGO, E; LEITE, E.R. Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO_2 and $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-\delta}$ powder. Materials Letters, 61, 1904-1907, 2007

- [3] MUCCILLO R. et al. Characterization of Cu/CeO₂/Al₂O₃ catalysts by temperature programmed reduction and activity for CO oxidation. *Química Nova*.vol.24 no.1 São Paulo Jan./Fev. 2001
- [4] GODINHO M.J.; GONÇALVES, R. F.; LEITE, E. R; RAUBACH, C. W; PROBST, L. F; LONGO, E.; FAJARDO, H. V. Gadolinium-doped cerium oxide nanorods: novel active catalysts for ethanol reforming. *J. Mater. Sci* 2009.
- [5] SHA, X., LU, Z., HUANG, X. MIAO, J., JIA, L., XIN, X, SU, W., "Preparation and properties of rare earth co-doped Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Y_xO_{1.9} electrolyte materials for SOFC", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 424, n. 1-2, pp. 315-321, November 2006.
- [6] YASHIRO, K., SUZUKI, T., KAIMAI, A., MATSUMOTO, H., NIGARA, Y., KAWADA, T., MIZUSAKI, J., SFEIR, J., VAN HERLE, J., "Electrical properties and defect structure of niobia-doped ceria", *Solid State Ionics*, v. 175, n. 1-4, pp. 341-344, November 2004.
- [7] YAHIRO, H., EGUCHI, Y., EGUCHI, K. ARAI, H., "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure", *Journal of applied electrochemistry*, v. 18, pp. 527-531, November 1987.
- [8] KILNER, J., "Fast anion transport in solids", *Solid State Ionics*, v. 8, n. 3, pp. 201-207, May 1983.
- [9] LIDSTRO P., TIERNEY J. , *Tetrahedron* 57 (2001) 9225.
- [10] KOMARNENI S. , RAJHA R., *Journal Materials Chemistry and Physics* . 61 (1999) 50.
- [11] LIAO X.H. , ZHU J.J. , CHEN H.Y. C, *Materials Science and Engineering B* 85 (2001) 85
- [12] TU W.X. , LIU H.F. , *Journal Materials Chemistry*. 10 (2000) 2207.
- [13] WANG H. , XU J.Z. , ZHU J.J. , CHEN H.Y., *Journal Crystal Growth* 244 (2002) 88.
- [14] YANG H. et al. / *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1690–1695
- [15] Zhou K. et al. "Ethanol steam reforming over Ni/MxOy–Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production" *Journal of Catalysis* **229**: 206, 2005.

[16] KEBIN Z. et al “Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes”. *Journal of Catalysis* **229**: 206, 2005.