

Céria preparada pelo processo hidrotérmico: Estudo estrutural por espectroscopia Raman e método Rietveld

Vinícius A. Neves¹ (IC), José M. Siqueira Jr.² (PQ), Francisco M. S. Garrido¹ (PQ)*, Marta E. Medeiros¹ (PQ), Luiz F. B. Malta¹ (PQ)

¹Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

²Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

Palavras Chave: Céria, Método Rietveld, Espectroscopia Raman, Método Hidrotérmico.

Introdução

O óxido de cério (CeO_2), ou céria, é um sólido amarelo claro, a temperatura ambiente¹. Na céria estequiométrica, o íon cério encontra-se no estado de oxidação (IV), com raio iônico de 0,097nm, no entanto na céria não estequiométrica observa-se a presença de certa quantidade de Ce (III), $r = 0,114$ nm.¹ Por suas propriedades a céria apresenta aplicações tecnológicas na preparação de catalisadores² e como eletrólito sólido em sensores de oxigênio e pilhas a combustível¹. Neste trabalho, foi avaliado o efeito da presença de íons Ce (III) na deformação da rede de céria, preparada pelo método hidrotérmico.

Para a síntese da céria foi preparada uma solução aquosas de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, para a precipitação utilizou-se NaOH 5 mol.L⁻¹. A seguir, o gel de céria formado passou por tratamento hidrotérmico em autoclave de teflon a 150°C por 48h (CeSHTD), sendo isolado por filtração a vácuo. Para comparação foi utilizada uma céria fornecida pelo IPEN, considerada padrão. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia vibracional (IV e Raman) e a estrutura cristalina dos pós foi analisada por difração de raios X (DRX). Os dados DRX foram refinados seguindo o método de Rietveld com o software GSAS a partir dos dados iniciais ICSD #182988#.

Resultados e Discussão

O refinamento por Rietveld, figura 1, mostra que a CeSHTD apresenta um maior parâmetro de rede se comparado com a céria padrão do IPEN, assim como, cristalitos de dimensão nano, tabela 1.

Tabela 1. Dados do estudo estrutural.

Amostra de Céria	Posição da Banda F_{2g} (cm^{-1})	Tamanho de cristalito (nm)	Parametro de rede (nm)	R_F^2 (%)
CeSHTD	457,2	4,05	0,541164	5,32
Padrão IPEN	464,0	6147	0,540996	3,35

De acordo com a análise de Williamson-Hall a amostra CeSHTD é homogênea nas várias direções

cristalográficas, apresenta uma microdeformação pequena e positiva (expansão da rede). A microdeformação (0,0016) é 16 vezes maior que o Si, que é considerado livre de microdeformação (0,0001). Este resultado pode ser explicado pela presença de íons Ce (III) na rede da Céria, os quais apresentam um raio iônico maior que o do Ce (IV).

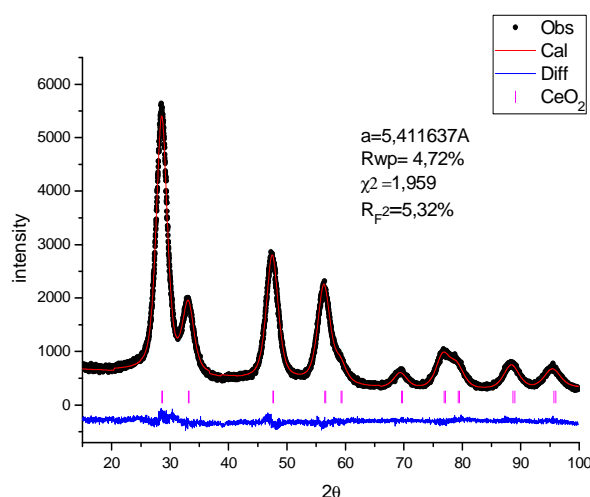


Figura 1. Refinamento por Rietveld da CeSHTD.

A espectroscopia Raman corrobora esta explicação, uma vez que, é observado um deslocamento na posição da banda F_{2g} , tabela 1, assim como, o aparecimento de bandas de baixa intensidade em 598 e 254 cm^{-1} , as quais são atribuídas à presença de defeitos na rede da Céria³.

Conclusões

A combinação da espectroscopia Raman, do refinamento estrutural por Rietveld e da análise de Williamson-Hall, permite a obtenção de importantes informações sobre questões estruturais de cérias não estequiométricas.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ. LAME-UFF, LDRX-UFF

¹Amado, R.S.; Malta, L.F.B.; Garrido, F.M.S.; Medeiros, M.E. *Quim. Nova*. **2007**, vol. 30, n° 1, 189-197.

²Kugai J., Miller J. T., Guo N., Song C. J. *Catal.* **2011**, 277, 46-53.

³Zili Wu, Meijun Li, Jane Howe, Harry M. Meyer III, Steven H. Overbury. *Langmuir* **2010**, 26(21), 16595–16606.