

# A Influência de Precursores de Citratos de cério Terras de Diferentes Estequiometrias na Morfologia do CeO<sub>2</sub>.

Mauro F. P. da Silva <sup>1</sup>(PG), Flávio M. S. Carvalho(PQ)<sup>2</sup> Tereza S. Martins(PQ)<sup>31</sup>, Jivaldo R. Matos(PQ)<sup>1</sup> e Paulo C. Isolani (PQ)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, São Paulo, SP 05513-970.

<sup>2</sup>Instituto de Geociências, IAG USP.

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970

**Palavras-Chave:** Citrato cristalino Amorfo, Morfologia, Óxidos de lantanídeos, CeO<sub>2</sub>, Precursores poliméricos

## Introdução

A síntese de lantanídeos pelo método do citrato (precursor polimérico) consiste na reação entre o ácido cítrico (H<sub>3</sub>Cit) e os metais de interesse, seguida de gelificação ou mesmo precipitação. O gel ou sólido é, então, calcinado em temperaturas moderadas, usualmente abaixo de 1000 °C, obtendo o óxido desejado. Recentemente, metodologias de preparação de óxidos de lantanídeos, têm permitido o controle da morfologia dos materiais, em escalas nanométricas. Neste trabalho, sintetizou-se CeO<sub>2</sub> a partir de citratos de lantanídeos de diferentes estequiometrias e os sais mistos de citratos e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ce(Cit)(Nit).xH<sub>2</sub>O], a fim de correlacionar características moleculares dos precursores com as morfologias dos óxidos sintetizados por decomposição térmica dos sais.

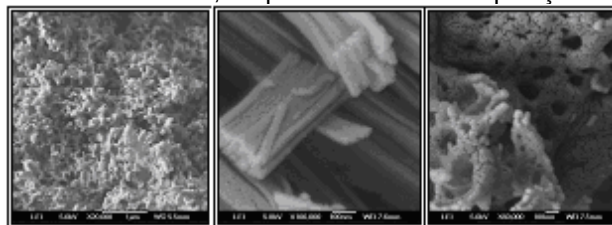
## Resultados e Discussão

Foram sintetizados óxidos de cério através do método acima descrito. Os precursores tipo I [CeCit.xH<sub>2</sub>O] originam o óxido CeO<sub>2</sub> (11). Os precursores do tipo II, [Ce<sub>2</sub>(HCit)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O], originam o óxido CeO<sub>2</sub> (23) e os sais de tipo III possuem [CeCit(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).xH<sub>2</sub>O] originam o óxido CeO<sub>2</sub> (Nit). As decomposições térmicas dos 3 precursores foram efetuadas por um programa de temperatura de 10 °C / min até 550 °C. Esta temperatura foi mantida por 1 h. Caracterizaram-se as amostras de óxidos de Ce através XRD, microscopia eletrônica de varredura, SEM, espectroscopia Raman.

As imagens obtidas por SEM são mostradas na Figura 1. Os resultados das análises do refinamento de estruturas XRD pelo método de Rietveld e espectroscopia Raman mostram que os óxidos possuem estrutura cúbica com o grupo espacial F m3m. Além disso, as duas técnicas permitiram comparar as diferentes morfologias dos CeO<sub>2</sub> em termos do tamanho de cristalito e cristalinidade, Tabela 1.<sup>1</sup>

A cristalinidade relativa dos óxidos avaliada segue a seguinte ordem: CeO<sub>2</sub>(nit) > CeO<sub>2</sub> (23) > CeO<sub>2</sub> (11) e são correlacionadas à quantidade de oxigênio em

cada precursor. A porosidade dos óxidos CeO<sub>2</sub> (11) e CeO<sub>2</sub> (Nit) são consequência da evolução de gases provenientes do citrato no precursor 11 e no precursor Nit. O precursor 23 deu origem ao formato fibrilar do óxido 23 que é atribuído ao efeito “template” que os precursores cristalinos exercem, através de seus hábitos cristalinos, no processo de decomposição.



**Figura 1.** CeO<sub>2</sub> obtidos a partir da calcinação dos sais: A- tipo 11, B- tipo 23, C- tipo nit, simultaneamente, a 10 °C / min até 550 °C durante 1 h, sob fluxo de ar: 50 L/min.

**Tabela 1.** Tamanho de cristalito médio dos CeO<sub>2</sub> calculados por Raman e XRD.<sup>1</sup>

| Óxidos               | Raman | XRD   |
|----------------------|-------|-------|
| CeO <sub>2</sub> 11  | 16 nm | 21 nm |
| CeO <sub>2</sub> 2-3 | 23 nm | 23 nm |
| CeO <sub>2</sub> Nit | 35 nm | 35 nm |

## Conclusões

Os dados sugerem que a morfologia dos CeO<sub>2</sub> é correlacionável às propriedades moleculares dos precursores. Assim, os fatores principais que controlam a morfologia dos óxidos de cério são: a evolução de gases, que expande a estrutura, a quantidade de oxigênio presente no precursor que responde pela cristalinidade dos óxidos e o formato cristalino do precursor que serve como “template” na formação das partículas de óxido.

## Agradecimentos

IQ-USP, CAPES

<sup>1</sup> Kosacki, I; Suzuki, T; Petrovsky, Anderson, H.U. Solid State Ionic., **2002**, 149, 99.

<sup>2</sup> Rasberry, S.D. (1989). Certificate of Analysis, Standard Reference Material 660. Instrument Line Position and Profile

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

*Shape Standard for X-ray Powder Diffraction.* National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.