

Catalisadores nanoestruturados de ZnO e suas características superficiais

Orlani Calmon Reis (IC), Priscilla Nogueira Paulino (PQ), Marco André Fraga (PQ)*

Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, 82/518, Rio de Janeiro – RJ CEP: 20081-312

Palavras Chave: ZnO, morfologia, acidez

Abstract

ZnO nanocatalysts and their surface properties. Morphology of ZnO nanostructures influences the distribution of surface acids sites.

Introdução

O ZnO é um material semiconductor que vem despertando interesse em virtude de suas propriedades químicas. Sua aplicação como sensores químicos, dispositivos eletrônicos e catalisadores, por exemplo, demonstram a magnitude do potencial desse material. A possibilidade de obtenção de ZnO nanoestruturado com diferentes morfologias gera um grande interesse e um enorme leque de possibilidades. É sabido que a morfologia das nanoestruturas de ZnO modifica suas propriedades elétricas, magnéticas e óticas. Assim, catalisadores de ZnO com morfologias diferentes devem também apresentar propriedades superficiais distintas. Portanto, o objetivo deste trabalho é a avaliação das características superficiais nas nanoestruturas de ZnO com diferentes morfologias tendo em vista sua utilização como catalisador heterogêneo.

Resultados e Discussão

Nanoestruturas de ZnO foram preparadas na forma de microesferas (ZnO_ME) e nanotubos (ZnO_NT) por métodos hidrotérmicos. Uma terceira amostra na forma de nanoflores, ZnO_NF, foi também sintetizada, mas pela metodologia de precipitação. As análises de FE-SEM mostraram que as metodologias de síntese originaram as morfologias de interesse, como pode ser verificado na Figura 1. Para averiguar como as morfologias das nanoestruturas influenciam a distribuição das espécies na superfície, foram realizadas análises de XPS. Foram identificados picos referentes ao Zn 2p 1/2 e 3/2, com energias de ligação de 1044 e 1021,9 eV, respectivamente, indicando a presença de Zn²⁺ na superfície de todas as nanoestruturas. Para a região do O 1s foi verificada a contribuição de dois componentes, em torno de 530 e 529 eV, correspondentes às vacâncias de oxigênio (O_v) e ao O²⁻ ligado ao Zn²⁺ da estrutura de ZnO, respectivamente.¹ Com isso, foi possível calcular a razão O_v/O²⁻, sendo igual a 0,26, 0,69 e 0,92 para ZnO_NF, ZnO_ME e ZnO_NT, respectivamente.

Os sítios ácidos foram estudados por TPD de NH₃. As nanoestruturas apresentam perfis de dessorção de 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Criar e Empreender

distintos (Figura 1), evidenciando a ocorrência de diferentes sítios superficiais.

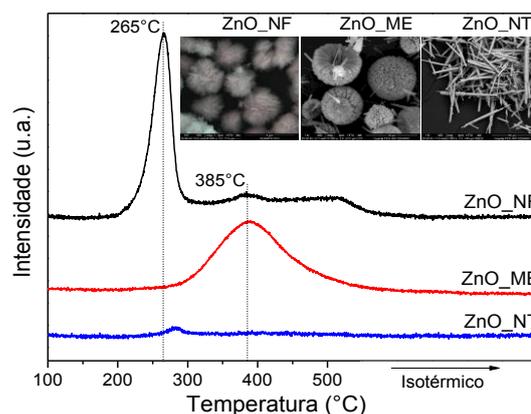


Figura 1. Perfis de TPD-NH₃ e morfologia das nanoestruturas de ZnO.

As diferentes temperaturas de dessorção indicadas na Figura 1 revelam, de fato, que as nanoestruturas apresentam sítios com forças ácidas distintas. ZnO_NF notoriamente possui sítios ácidos mais fracos que ZnO_ME. Em relação à densidade de sítios, ZnO_NF e ZnO_ME apresentaram 239 e 193 μmol/g, respectivamente. No caso do ZnO_NT, apenas uma pequena concentração de sítios ácidos fracos (17 μmol/g) foi detectada. É possível verificar que as diferentes morfologias modificaram fortemente a acidez do material.

Analisando conjuntamente os resultados de XPS e TPD-NH₃, nota-se uma relação entre a quantidade de NH₃ dessorvida e a razão O_v/O²⁻. Quanto menor o número de vacâncias na estrutura de ZnO, menor o número de sítios ácidos no material.

Conclusões

Com este estudo, foi possível concluir que a morfologia das nanoestruturas de ZnO modifica as características superficiais do material, mostrando uma relação direta entre o número de vacâncias de oxigênio com a quantidade de sítios ácidos do material. Esse estudo indica a possibilidade de moldar a distribuição dos sítios ácidos superficiais do catalisador permitindo ajustá-los a sua aplicação.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Hu, X.; Gong, H.; Xu, H., et al., *J. C. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *94*, 4305.