

Estudo Estrutural da CeO₂ Dopada com Cobalto

Mariana S. Tavares (IC), Maria G. F. Vaz (PQ), Glaucio B. Ferreira (PQ), José M. Siqueira Junior (PQ)*

jmsj@vm.uff.br

¹Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – Universidade Federal Fluminense
Outeiro de São João Batista, s/nº Campus do Valonguinho, Centro, Niterói – RJ, 24020-141

Palavras Chave: Difração de Raio-X, Céria, Rietveld, Williamson-Hall

Abstract

Structural study of CeO₂ doped with Cobalt. This paper describes the synthesis and characterization of CeO₂ doped with Cobalt using starch as a complexant and subsequent precipitation with ammonia.

Introdução

CeO₂ é um óxido que cristaliza-se no sistema cúbico de face centrada, com estrutura da fluorita.¹ O amido de milho, atuando como agente complexante, é constituído de dois tipos de unidades básicas: amilose (~25%) a qual desempenha o papel direcionador de estrutura/forma, e amilopectina (~75%) que facilita a solubilização para que os grupos hidroxilas (por meio de interações de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares) de ambas unidades possam atuar como sítios de coordenação de íons de metais de transição.²

O objetivo do trabalho foi realizar o estudo estrutural da fase do CeO₂ dopado com cobalto. O Ce_{1-x}Co_xO_{2-x} (com x variando de 0,00-0,10) foi sintetizado pelo método de precipitação em amônia. Os materiais produzidos foram submetidos à análise de Difração de Raio-X (DRX) em um difratômetro Bruker AXS D8 Advanced na configuração Bragg-Brentano θ/θ com anodo de cobalto (Co α $\lambda=1,79026\text{Å}$). Os padrões de difração foram coletados em uma geometria plana, com passos de 0,02 graus e tempo de acumulação de 1 segundo por passo, utilizando um detector PSD (Modelo Bruker AXS LYNEX EYE). Os dados de DRX foram refinados seguindo o método de Rietveld e usando o software GSASII⁽³⁾ a partir dos dados iniciais ICSD#72155. Além disso os sólidos foram analisados por Espectroscopia Raman e UV-Vis por reflectância difusa dos sólidos (DRS).

Resultados e Discussão

Na **Figura 1**, observa-se um mesmo perfil para as amostras com diferentes teores de Co que puderam ser indexadas no grupo espacial Fm-3m (nº 225) com pequenas diferenças no parâmetro a, como pode ser constatado na **Tabela 1**.

Os dados de DRS indicaram uma variação no *band gap* óptico cujo valores foram: 3,34, 3,22, 3,11 e 3,12 eV para as fases com 0, 1, 5 e 10% de Co, respectivamente. Os dados dos espectros Raman mostram que o modo F_{2g} apresenta uma pequena

variação com o aumento do teor de Co em relação à posição (463 até 459 cm⁻¹), decorrente da pequena diferença entre os raios iônicos do Co(II) e Ce(IV), respectivamente, com 90 e 97 pm. Também é observado um alargamento da banda devido à ligeira distorção na estrutura como também observado no DRX.

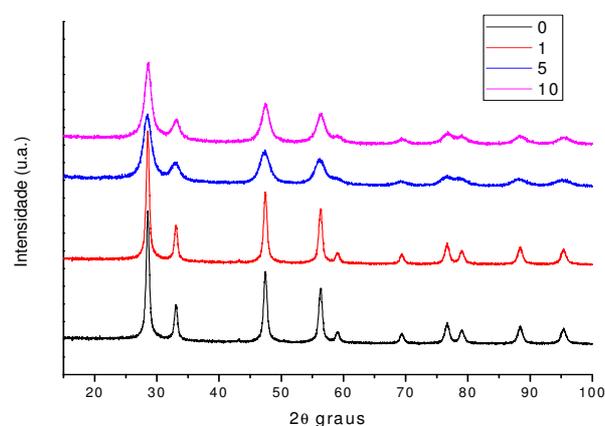


Figura 1. DRX das amostras com diferentes taxas percentuais nominais em mol de cobalto.

Tabela 1. Dados das amostras após refinamento Rietveld.

% nominal em mol de Co	R _{wp} (%)	Parâmetro de rede a (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)	Tamanho médio do cristalito (nm)
0	5,94	5,410537	158,388	5,4
1	5,11	5,419343	159,162	3,0
5	5,30	5,427220	159,857	-
10	5,13	5,413876	158,681	3,1

Conclusões

As técnicas difração de raio X e espectroscopia Raman têm se mostrado complementares entre si no estudo de sólidos cristalinos.

Agradecimentos

LDRX- UFF, LAME-UFF, FAPERJ

1 Phokha, S.; Pinitsoontorn e S., Maensiri, S. *J. App. Phys.* **2012**, *112*, 113904.

2 Visinescu, D.; Tirsoaga, A.; Patrinoiu, G.; Tudose, M.; Paraschiv, C.; Ianculescu, A. e Carp, O. *Rev. Roum. Chim.* **2010**, *55(11-12)*, 1017-1026.

3 Toby B.H.; Von Dreele R.B., *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 544-549.