

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASES DE NANOPARTÍCULAS DE  
 $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ )**

Marco Antônio Haas Vogt

Porto Alegre, RS  
2018

**Marco Antônio Haas Vogt**

**ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASES DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ )**

Trabalho de Conclusão de Curso realizado sob a orientação do Prof. Dr. Fabiano Bernardi e apresentado ao Instituto de Física da (UFRGS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Bacharel em Física**

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Bernardi

Porto Alegre, RS

2018

## **AGRADECIMENTOS**

A todos os professores que me ajudaram nesse caminho de aprendizagem e superação da graduação. Em especial ao Prof Dr. Fabiano Bernardi pela paciência e amizade ao longo desse trabalho.

Ao LNLS e seus funcionários por garantir a qualidade das medidas realizadas durante o trabalho

À Bruker do Brasil por ceder tempo para a realização das medidas de XRD *in situ*.

Ao CNANO UFRGS pela qualidade das medidas de XRD

Aos meus pais por sempre me incentivar a buscar meus sonhos e por ter me dado todo o apoio necessário para isso.

## RESUMO

O óxido de cério,  $CeO_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ), vem sendo cada vez mais estudado devido ao enorme potencial tecnológico em diversas vertentes. Dentre as principais características que tornam o óxido de cério um material de alto interesse atual, destaca-se a capacidade de armazenar oxigênio que está diretamente relacionada à facilidade em mudar o estado de oxidação entre Ce(III) e Ce(IV). Em catálise, a redução é uma etapa fundamental de qualquer processo catalítico, pois é empregada para ativar o catalisador. Porém, no caso de catalisadores contendo  $CeO_{2-x}$ , o processo de redução pode induzir uma mudança de fase, a qual pode influenciar diretamente nas propriedades catalíticas do material. Nesse trabalho foi estudada a transição de fase de nanopartículas de  $CeO_{2-x}$  que possuem diferentes temperaturas de redução, segundo observado previamente. Foram realizadas medidas de XRD (*X-Ray Diffraction*) *in situ* com a amostra exposta à atmosfera ambiente para temperaturas entre 25 °C e 1000 °C em intervalos de 250 °C. Assim, foi possível identificar a fase inicial das nanopartículas, cúbica do tipo fluorita. Com o aquecimento, é observado o surgimento de uma nova fase cristalina, provavelmente hexagonal, para todas as amostras. Com uso de refinamento Rietveld foi possível determinar o parâmetro de rede e o tamanho das nanopartículas para cada temperatura e, conseqüentemente, obter o comportamento dessas variáveis em função da temperatura. Com isso, foi medido o coeficiente de dilatação linear e estudado o processo de aglomeração das diferentes nanopartículas de  $CeO_{2-x}$ . Também foram realizadas medidas de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) *in situ* resolvido no tempo durante redução em atmosfera de CO na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas de XANES *in situ* foram realizadas na borda  $L_3$  do Ce no modo transmissão com intuito de determinar a razão Ce(III)/Ce(IV) durante o processo de redução. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 500 °C permanecendo por 15 min em 500 °C. Com os dados da fração de Ce(III) em função da temperatura, obtidos dos espectros de XANES, é possível obter a energia de ativação da nova fase. O modelo utilizado para obter a energia de ativação da nova fase fez uso da equação de Arrhenius. Os resultados são comparados com aqueles obtidos segundo a teoria de Bulfin.

## ABSTRACT

The cerium oxide  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0.5$ ) has been studied in the last past years due to the high technological potential in many different applications. Among the main features that make cerium oxide a material of high interest currently, it is highlighted the ability to store the oxygen that is directly related to the facility to change the oxidation state between Ce(III) and Ce(IV). In catalysis, the reduction is a fundamental step of any catalytic process, since it is used to activate the catalyst. However, in the case of catalysts containing  $\text{CeO}_{2-x}$ , the reduction process can induce a phase change, which can directly influence on the catalytic properties of the material. In this work, it was studied the phase transition of  $\text{CeO}_{2-x}$  nanoparticles that have different reduction temperatures, as previously observed. In situ XRD (X-Ray Diffraction) measurements were performed with the sample exposed to the atmosphere and heated from room temperature to 1000 °C (steps of 250 °C). So, it was possible to identify the initial phase of the nanoparticles, cubic (fluorite like). Then, it was identified the appearance of a new crystalline phase, probably hexagonal, for all the nanoparticles synthesized. The use of Rietveld refinement allowed to determine the lattice parameter and the size of the nanoparticles for each temperature and, consequently, to obtain the behavior of these variables as a function of the temperature. The linear expansion coefficient was measured and the agglomeration process of the different  $\text{CeO}_{2-x}$  nanoparticles was studied. In situ time-resolved XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) measurements were also performed during reduction in CO atmosphere in the DXAS beamline of the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS). The in situ XANES measurements were performed at the Ce  $L_3$  edge in the transmission mode in order to determine the Ce(III)/Ce(IV) ratio during the reduction process. The samples were heated from room temperature to 500 °C. The Ce(III) fraction data as a function of the temperature obtained from the XANES spectra allowed to obtain the activation energy of the new phase. Arrhenius equation was used to obtain the activation energy of the of the new phase. The results were compared with those obtained according to the Bulfin theory.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática da célula unitária do $CeO_2$ . Em vermelho e violeta estão representados os átomos de O e Ce, respectivamente [8]. . . . .	11
Figura 2 –	Representação esquemática da célula unitária do $Ce_2O_3$ . Em azul e vermelho estão representados os átomos de O e Ce, respectivamente [9]. . . . .	12
Figura 3 –	Diagrama de fases do $CeO_{2-x}$ onde $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ indicam, respectivamente, as fases cúbica do tipo fluorita, romboédrica e romboédrica com parâmetro de rede aumentado. Obtido de [7]. . . . .	13
Figura 4 –	Correlação da fração de Ce(III) por meio do parâmetro $\ln(x/(0,35 - x))$ com o inverso da temperatura para a amostra A [12]. . . . .	17
Figura 5 –	Correlação da fração de Ce(III) por meio do parâmetro $\ln(x/(0,35 - x))$ com o inverso da temperatura para amostra B [12]. . . . .	17
Figura 6 –	A luz emitida pela deflexão do feixe de elétrons nos dipolos magnéticos é emitida na direção tangencial à trajetória descrita pelas partículas. Dessa luz emitida, uma parte é retirada para ser aproveitada nas estações de trabalho [16]. . . . .	19
Figura 7 –	Espectro de absorção de raios X medido na borda $L_3$ do Ce de nanopartículas de $CeO_2$ . . . . .	22
Figura 8 –	Ilustração do arranjo experimental utilizado na medida de XAS no modo transmissão [21]. . . . .	24
Figura 9 –	Representação esquemática do arranjo experimental existente na linha de luz DXAS do LNLS [22]. . . . .	25
Figura 10 –	Representação esquemática do feixe de raios X sendo espalhado pelos átomos de um determinado plano cristalino [23]. . . . .	26
Figura 11 –	Exemplificação de um difratograma de nanopartículas de $CeO_2$ . . . . .	26
Figura 12 –	Representação esquemática de um difratômetro de raios X de geometria Bragg-Bretano ( $\theta - 2\theta$ ). Adaptado de [25]. . . . .	30
Figura 13 –	Representação da configuração $\theta - \theta$ de um difratômetro de raios X [25]. . . . .	30
Figura 14 –	Um ajuste típico do espectro de XANES medido na borda $L_3$ do Ce referente a amostra B na temperatura de $330\text{ }^\circ\text{C}$ [12]. . . . .	32
Figura 15 –	Gráfico referente ao $\ln(\text{fração de Ce III})$ em função do inverso da temperatura para a amostra A. Os pontos violetas representam os valores experimentais obtidos das medidas de XANES <i>in situ</i> resolvido no tempo e as retas foram obtidas através do ajuste que minimiza o resíduo total. . . . .	35
Figura 16 –	Gráfico referente ao $\ln(\text{fração de Ce III})$ em função do inverso da temperatura para a amostra B. Os pontos violetas representam os valores experimentais obtidos das medidas de XANES <i>in situ</i> resolvido no tempo e as retas foram obtidas através do ajuste que minimiza o resíduo total. . . . .	36
Figura 17 –	Difratogramas referentes ao padrão comercial de $CeO_2$ e os respectivos resultados do refinamento Rietveld para as temperaturas de $25\text{ }^\circ\text{C}$ , $250\text{ }^\circ\text{C}$ , $500\text{ }^\circ\text{C}$ , $750\text{ }^\circ\text{C}$ , $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $25\text{ }^\circ\text{C}$ retorno. . . . .	39
Figura 18 –	Comportamento do parâmetro de rede da fase fluorita em função da temperatura para o padrão comercial de $CeO_2$ . . . . .	40
Figura 19 –	Difratogramas referente amostra A e os respectivos resultados do refinamento Rietveld para as temperaturas de $25\text{ }^\circ\text{C}$ , $250\text{ }^\circ\text{C}$ , $500\text{ }^\circ\text{C}$ , $750\text{ }^\circ\text{C}$ , $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $25\text{ }^\circ\text{C}$ retorno. . . . .	42

Figura 20 – Comportamento do parâmetro de rede da fase fluorita em função da temperatura para a amostra A. ....	43
Figura 21 – Tamanho das nanopartículas de CeO <sub>2</sub> em função da temperatura para as amostra A e padrão comercial de CeO <sub>2</sub> . ....	44
Figura 22 – Difratogramas referentes amostra B para as temperaturas de 25 °C, 250 °C, 500 °C, 750 °C, 1000 °C e 25 °C retorno. ....	45
Figura 23 – Reflexão de Bragg referente a nova fase fluorita da amostra B ( $2\theta = 55,4^\circ$ ). ....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Algumas das propriedades físicas do $CeO_2$ , obtido de [7]. . . . .	12
Tabela 2 –	Resumo das diferentes propriedades das nanopartículas sintetizadas. $A_s$ , $V_p$ , $D_M$ , $\chi_0$ , $\chi_f$ e $T_R$ denotam, respectivamente, a área de superfície, volume de poro, diâmetro médio, fração inicial de Ce(III), fração final de Ce(III) e temperatura de redução das amostras. . . . .	15
Tabela 3 –	Resultados obtidos das energias de ativação do processo de redução e das temperaturas de troca utilizando o método de Arrhenius para análise da fração de Ce(III) obtida por XANES durante processo de redução em nanopartículas de $CeO_{2-x}$ . . . . .	36
Tabela 4 –	Comparação das energias de ativação obtidas pelos métodos de Bulfin e Arrhenius. . . . .	37
Tabela 5 –	Parâmetros de rede e tamanho médio nanopartículas de $CeO_{2-x}$ em função da temperatura obtidos pelo refinamento Rietveld dos padrões de XRD in situ para as amostra A e para o padrão comercial de $CeO_2$ . . . . .	40
Tabela 6 –	Comparação entre os coeficientes de dilatação térmica obtidos nesse trabalho com aqueles existentes na literatura para cada intervalo de temperatura. . . . .	41



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	10
2.1	CATÁLISE .....	10
2.2	ÓXIDO DE CÉRIO .....	11
2.2.1	Transição de Fases .....	13
2.3	REDUTIBILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE $CeO_{2-x}$ ( $0 < x < 0,5$ ) ...	14
2.4	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO EM REAÇÕES DE ÓXIDAÇÃO E REDUÇÃO DE $CeO_{2-x}$ .....	15
2.4.1	Modelo Análítico de Bulfin .....	15
2.4.2	Método utilizando a equação de Arrhenius .....	18
3	TÉCNICAS DE ANÁLISE DE MATERIAIS .....	19
3.1	RADIAÇÃO SÍNCROTRON .....	19
3.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS - X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY) .....	20
3.3	XANES .....	23
3.3.1	Método Experimental .....	24
3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD - X-RAY DIFFRACTION) .....	25
3.4.1	Método Rietveld .....	28
3.4.2	Métodos Experimentais .....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E DE ANÁLISE DE DADOS	31
4.1.1	Estrutura de absorção de raios X próxima a borda de absorção (XANES) in situ .....	31
4.1.2	Difração de raio X (XRD) in situ .....	33
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS MEDIDAS DE XANES IN SITU .....	35
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS MEDIDAS DE XRD IN SITU .....	38
5	CONCLUSÃO .....	47
	REFERÊNCIAS .....	48
	APÊNDICES .....	51

# 1 INTRODUÇÃO

O óxido de cério,  $CeO_2$ , vem sendo cada vez mais estudado em várias áreas do conhecimento científico devido ao enorme potencial em diversas vertentes tecnológicas, tais como: dispositivos eletroquímicos, catalisadores, bloqueadores solares contra radiação ultravioleta, células solares híbridas, entre outras [1]. Dentre as principais características que tornam o óxido de cério um material de alto interesse atual encontra-se a capacidade de armazenar O (*oxygen storage capacity* - *OSC*) que está fortemente relacionada à facilidade em mudar o estado de oxidação (entre Ce(III) e Ce(IV)), além de fornecer O para reações de oxidação [1,2]. Essa propriedade é bastante importante para reações catalíticas. Um exemplo é o uso em catalisadores automotivos, onde possui a função de "regulador de O", ou seja, de fornecer O quando o sistema está em déficit e de incorporar O quando estiver em excesso.

Em catálise, a redução é uma etapa fundamental de qualquer processo catalítico pois é empregada para ativar o catalisador. Esse processo de redução, no caso do óxido de cério, implica na formação de vacâncias de O, as quais são importantes sítios cataliticamente ativos para várias reações. Entretanto, pode ocorrer uma mudança de fases no óxido de cério durante ativação do catalisador. Uma modificação na estrutura cristalina do óxido de cério pode alterar suas propriedades catalíticas e por isso torna-se importante elucidar a cinética de redução de nanopartículas de  $CeO_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ). Assim, o presente trabalho tem como principal objetivo a determinação da energia de ativação para o processo de redução em nanopartículas de  $CeO_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ) e a identificação do processo de formação da nova fase cristalina.

O capítulo 2 do presente trabalho é dedicado a uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos de estudo. O capítulo 3 é dedicado à descrição dos fenômenos físicos existentes nas técnicas experimentais utilizadas. O capítulo 4 é dedicado à metodologia e discussão dos resultados obtidos. Por fim, o capítulo 5 é dedicado às conclusões e perspectivas de continuação do presente trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo tem como objetivo apresentar os princípios básicos de catálise e as propriedades do óxido de cério, importante suporte utilizado em aplicações catalíticas.

### 2.1 CATÁLISE

A palavra catálise tem origem do grego *katálysi*, que significa "dissolução, decomposição", mas esse termo só foi criado em 1836 por Jakob Berzelius para descrever processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias sem serem consumidas durante a reação. A natureza cinética da catálise foi descoberta apenas em 1895 pelo cientista Wilhelm Ostwald, que resultou no prêmio nobel de Química de 1909. Em 1901, Ostwald introduziu a seguinte definição para catalisador: "qualquer substância que altera a velocidade de uma reação química sem aparecer como produto final". Anos depois já foram encontradas várias aplicações em processos industriais para o uso de catalisadores, o que impulsionou a pesquisa em materiais que apresentam propriedades catalíticas [3].

O catalisador aumenta a velocidade da reação encontrando um caminho reacional termodinamicamente viável no qual a energia de ativação da reação química seja menor. A constante de equilíbrio ( $K_c$ ) não é modificada com o uso do catalisador. A catálise pode ser dividida em dois grandes grupos que são a catálise homogênea e heterogênea. Essa divisão leva em consideração a natureza das espécies responsáveis pela atividade catalítica. Na catálise homogênea, o catalisador apresenta-se na mesma fase que os reagentes e na heterogênea é envolvida mais de uma fase. Na catálise heterogênea, muitas vezes o catalisador está na fase sólida e os reagentes na fase líquida ou gasosa.

Os catalisadores sólidos podem ser divididos em dois tipos, os mássicos e os suportados. A grande diferença entre eles é que o mássico é constituído apenas de substâncias ativas enquanto que o catalisador suportado possui a fase ativa (geralmente composta de nanopartículas metálicas) dispersa em um suporte de elevada porosidade, o qual pode ser ativo ou inativo do ponto de vista catalítico. O suporte proporciona uma elevada área superficial, além de ajudar na estabilização térmica das nanopartículas metálicas suportadas.

Um material que vem ganhando muito destaque para o uso como suporte em catálise é o

$CeO_2$  [4-6]. A principal característica que o torna tão atrativo é a facilidade de alterar o estado de oxidação entre Ce(IV) e Ce(III).

## 2.2 ÓXIDO DE CÉRIO

O óxido de cério é um material cerâmico que, na forma estequiométrica  $CeO_2$ , apresenta coloração amarelada e na forma não estequiométrica,  $CeO_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ), a cor muda para azul, preto, verde oliva e mostarda com o aumento de  $x$ . A forma estequiométrica do óxido de cério nas condições normais de temperatura e pressão apresenta a estrutura cúbica do tipo fluorita e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  [7], conforme mostrado na figura 1.

Os átomos de Ce no óxido de cério possuem dois estados de oxidação, Ce(III) e Ce(IV). O óxido de cério varia continuamente o estado de oxidação entre o caso totalmente oxidado ( $CeO_2$ ) e o caso totalmente reduzido ( $Ce_2O_3$ ). O  $Ce_2O_3$  possui estrutura cristalina hexagonal, mostrada na figura 2 e grupo espacial  $P\bar{3}m1$ .

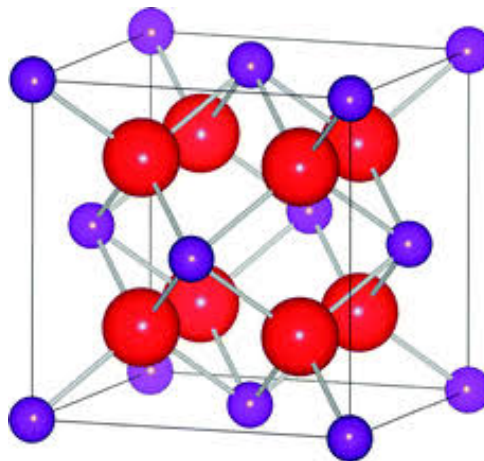


Figura 1 – Representação esquemática da célula unitária do  $CeO_2$ . Em vermelho e violeta estão representados os átomos de O e Ce, respectivamente [8].

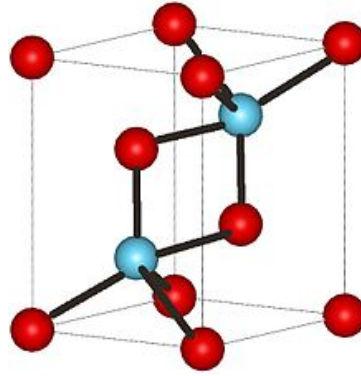
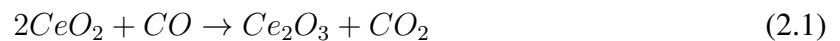


Figura 2 – Representação esquemática da célula unitária do  $Ce_2O_3$ . Em azul e vermelho estão representados os átomos de O e Ce, respectivamente [9].

No caso de uma atmosfera com excesso de CO, o estado de oxidação Ce(IV) pode mudar para Ce(III) de acordo com:



Se a atmosfera tiver excesso de  $O_2$ , o estado de oxidação Ce(III) pode mudar para Ce(IV) de acordo com:



Algumas propriedades físicas do  $CeO_2$  estão mostradas na tabela 1.

Propriedades	Valor
Densidade	$7,22 \text{ g cm}^{-3}$
Ponto de Fusão	2750 K
Calor Específico	$460 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Condutividade Térmica	$12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Parâmetro de Rede	5,413 Å
Coefficiente de dilatação linear	$11,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25 a 500) °C $12,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (500 a 1000) °C

Tabela 1 – Algumas das propriedades físicas do  $CeO_2$ , obtido de [7].

De acordo com Mogensen e colaboradores [7], o  $CeO_2$  apresenta dois coeficientes de dilatação linear ( $\alpha$ ) dentro do intervalo de 25 a 1000 °C, que estão mostrados na tabela 1. A expansão do parâmetro de rede ( $a$ ) da célula unitária do óxido de cério não estequiométrico apresenta uma dependência com a fração de Ce(III) dada pela equação de Kim [7]:

$$a = (0,5411 + 200x \cdot 2,74010 \cdot 10^{-4}) nm \quad (2.3)$$

onde  $0,5411 \text{ nm}$  é o parâmetro de rede do  $CeO_2$ ,  $x$  está relacionado com a população de vacâncias de O de acordo com  $CeO_{2-x}$  e  $2,74010 \cdot 10^{-4}$  é chamado parâmetro de Vegard. A equação de Kim mostra que o aumento da população de vacâncias de O (aumento de fração de Ce(III)) aumenta o parâmetro de rede.

### 2.2.1 Transição de Fases

Ao ocorrer a redução, o óxido de cério pode sofrer transição de fases. O diagrama de fases do  $CeO_{2-x}$  está mostrado na figura 3. Verifica-se que o  $CeO_2$  pode ser reduzido para  $CeO_{2-x}$  dentro do intervalo de  $0 < x < 0,19$  para temperaturas até  $648 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentando ainda a fase cúbica fluorita. Brauer e Gradinger [10] descobriram a existência de uma fase romboédrica para os óxidos  $CeO_{1,812}$ ,  $CeO_{1,782}$  e  $CeO_{1,719}$ . De acordo com o diagrama, a fase fluorita ( $\alpha$ ) e romboédrica ( $\beta$ ) podem ser encontradas na região de baixas temperaturas.

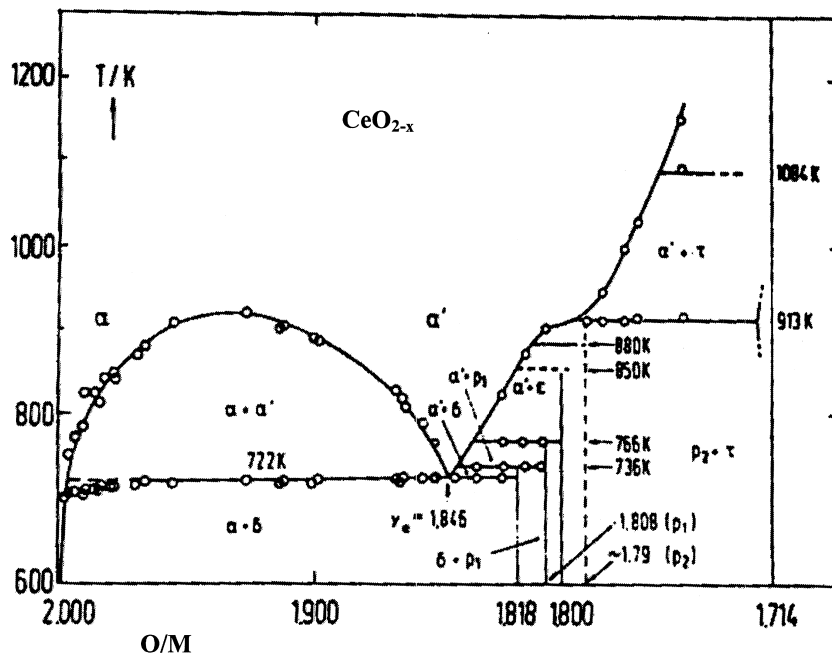


Figura 3 – Diagrama de fases do  $CeO_{2-x}$  onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  indicam, respectivamente, as fases cúbica do tipo fluorita, romboédrica e romboédrica com parâmetro de rede aumentado. Obtido de [7].

Bevan [11] estudou as fases existentes para o óxido de cério não estequiométrico para  $x$  no intervalo  $0,0 < x < 0,5$ . Nesse artigo, Bevan denominou as fases de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  como mostrado no diagrama de fases (figura 3). A fase  $\alpha$  corresponderia a  $0,0 < x < 0,188$ . Essa fase é uma

mistura da fase cúbica do tipo fluorita com uma fase com simetria romboédrica denominada de pseudo - hexagonal. A fase  $\beta$  corresponderia a  $0,188 < x < 0,196$ , sendo composta apenas da fase romboédrica. A fase  $\gamma$  corresponde apenas ao caso específico em que  $x = 0,215$  e também apresenta a fase romboédrica mas com parâmetro de rede maior do que a fase  $\beta$ . A fase hexagonal aparece apenas para valores de  $x$  muito grande, a partir de  $x = 0,365$ , ou seja, com a amostra quase totalmente reduzida.

Vale ressaltar que os estudos referentes à transição de fases foram realizados em um material *bulk*. Além disso, para aplicações em catálise, o catalisador precisa sempre ser ativado antes de ocorrer a reação catalítica. A ativação do catalisador ocorre através da exposição à uma atmosfera redutora em alta temperatura. Dessa forma, é possível que ocorra uma transição de fases no suporte de  $CeO_2$  durante ativação do catalisador. Por isso, é fundamental estudar a cinética de transição de fases para o óxido de cério na forma de nanopartículas, a qual, *a priori*, é diferente daquilo observado para o material na forma *bulk*.

### 2.3 REDUTIBILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE $CeO_{2-x}$ ( $0 < x < 0,5$ )

Em artigo prévio do grupo [12], Della Mea e colaboradores sintetizaram nanopartículas de óxido de cério modificando alguns parâmetros de síntese, tais como o tipo de solvente, quantidade e temperatura de síntese, obtendo nanopartículas com diferentes propriedades eletrônicas e estruturais. Com isso, foi possível monitorar a população de vacâncias de O através do procedimento de síntese e estudar a dependência das propriedades eletrônicas e estruturais nas propriedades de redução do óxido de cério. As nanopartículas foram caracterizadas utilizando técnicas *ex situ* (TEM - Transmission Electron Microscopy,  $N_2$  Adsorption Isotherm, XRD - X-Ray Diffraction, SEM - Scanning Electron Microscope) e *in situ*, tais como XANES resolvido no tempo na borda  $L_3$  do Ce e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X em pressão próxima à ambiente (NAP-XPS). As medidas *in situ* (XANES e NAP-XPS) foram realizadas com a amostra exposta à uma atmosfera redutora de CO em aquecimento desde a temperatura ambiente até 500 °C. Com isso, observou-se uma grande mudança na temperatura de redução ( $T_R$ ) do óxido de cério e na fração de Ce(III) ( $\chi$ ) ao final da reação, dependentes da área de superfície, volume de poro, diâmetro médio e hidrofobicidade das nanopartículas sintetizadas. Além disso, todas as nanopartículas sintetizadas apresentaram alto grau de redução, mesmo em temperaturas consideradas muito baixas. Por outro lado, o padrão comercial de

$CeO_2$  não apresentou redução significativa para o tratamento empregado.

Nesse trabalho foram escolhidas as nanopartículas do trabalho prévio que possuem maior e menor temperatura de redução, juntamente com o padrão comercial de  $CeO_2$ . A tabela 1 apresenta as propriedades das amostras utilizadas nesse trabalho, conforme obtido previamente [12]. Nessa tabela é possível observar que existem 3 tamanhos distintos para a nanopartícula A, os quais referem-se a 3 diferentes distribuições de tamanho observadas nas imagens de TEM. Considerando os valores da fração de Ce(III) ao final do tratamento térmico em atmosfera de CO à 500 °C, é esperada a ocorrência de transição de fase a partir da estrutura fluorita, conforme apresentado no diagrama de fases da figura 3. Dessa forma, nesse trabalho busca-se medir a energia de ativação do processo de redução para a fase fluorita e para a possível nova fase formada, a qual busca-se determinar.

Amostra	$A_s$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$D_M$ (nm)	$\chi_0$	$\chi_f$	$T_R$ (° C)
A	138	0,052	$13 \pm 3$	0,26	0,75	108
			$44 \pm 21$			
			$90 \pm 18$			
B	130	0,037	$13 \pm 15$	0,21	0,91	281
Padrão	38	0,104	$26 \pm 24$	0,0	0,0	—

Tabela 2 – Resumo das diferentes propriedades das nanopartículas sintetizadas.  $A_s$ ,  $V_p$ ,  $D_M$ ,  $\chi_0$ ,  $\chi_f$  e  $T_R$  denotam, respectivamente, a área de superfície, volume de poro, diâmetro médio, fração inicial de Ce(III), fração final de Ce(III) e temperatura de redução das amostras.

## 2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO EM REAÇÕES DE ÓXIDAÇÃO E REDUÇÃO DE $CeO_{2-x}$

### 2.4.1 Modelo Analítico de Bulfin

Bulfin e colaboradores [13] propuseram um modelo analítico para descrever as reações de oxidação e redução no óxido de cério. A partir desse modelo pode-se obter a energia de ativação do processo de redução e de oxidação.

A redução do óxido de cério ocorre por:





A dependência temporal da concentração de vacâncias de O é dada pela taxa de remoção de O menos a taxa de recombinação de O com as vacâncias, como mostrado na equação 2.5:

$$\frac{d[O_{vac}]}{dt} = [O_{Ce}]k_{red} - [O_{vac}][O_{gas}]^n k_{ox} \quad (2.5)$$

onde  $k_{red}$  e  $k_{ox}$  são as constantes de velocidade da reação de redução e oxidação respectivamente, e  $[O_{Ce}]$ ,  $[O_{vac}]$  e  $[O_{gas}]$  representam a concentração de O no  $CeO_{2-x}$ , de vacâncias no  $CeO_{2-x}$  e de O na fase gasosa. As constantes de velocidade obedecem a equação de Arrhenius.

$$k_a = A_a \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (2.6)$$

Na equação 2.6,  $E_a$  é a energia de ativação do processo de redução ou oxidação, R é a constante dos gases ideais e T, a temperatura e  $A_a$  é uma constante associado ao processo de redução ou oxidação.

Dividindo a equação 2.5 pela concentração de átomos de Ce [Ce], obtém-se uma equação envolvendo os parâmetros estequiométricos ( $\delta$  e x) pois

$$\frac{1}{[Ce]} \frac{d[O_{vac}]}{dt} = \frac{[O_{Ce}]}{[Ce]} k_{red} - \frac{[O_{vac}]}{[Ce]} [O_{gas}]^n k_{ox} \quad (2.7)$$

$$\frac{[O_{Ce}]}{[Ce]} = \delta - x \quad (2.8)$$

$$\frac{[O_{vac}]}{[Ce]} = x \quad (2.9)$$

No equilíbrio, a equação 2.5 pode ser igualada a zero. Considerando a concentração de O na fase gasosa proporcional à pressão do gás  $P_{O_2}^n$ , obtém-se

$$\ln\left(\frac{x}{\delta - x}\right) = \frac{-E_a}{RT} + \ln\left(\frac{P_{O_2}^n A_{red}}{A_{ox}}\right) \quad (2.10)$$

onde  $A_{red}$  e  $A_{ox}$  são constantes associadas ao processo de redução e oxidação, respectivamente. Assim como a mudança de fase ocorre para  $\delta = 0,35$  [13], a equação 2.10 pode ser escrita finalmente como

$$\ln\left(\frac{x}{0,35 - x}\right) = \frac{-E_a}{RT} + \ln\left(\frac{P_{O_2}^n A_{red}}{A_{ox}}\right) \quad (2.11)$$

Dessa forma, é possível obter a energia de ativação do processo de redução ou oxidação através da medida de x para vários valores de temperatura. Entretanto, esse método é válido apenas para a fase fluorita, onde x é menor do que 0,35.

Em artigo prévio, a partir da fração de Ce(III) em função da temperatura obtida pelas medidas de XANES *in situ* na borda  $L_3$  do Ce, foi possível determinar a energia de ativação

do processo de redução para a fase fluorita utilizando o modelo de Bulfin para as amostras A e B [12]. As figuras 4 e 5 mostram a dependência do  $\ln(x/0,35-x)$  com o inverso da temperatura. Essas figuras apresentam claramente duas regiões lineares. Usando o método de mínimos quadrados os autores ajustaram duas retas de forma a minimizar o resíduo total.

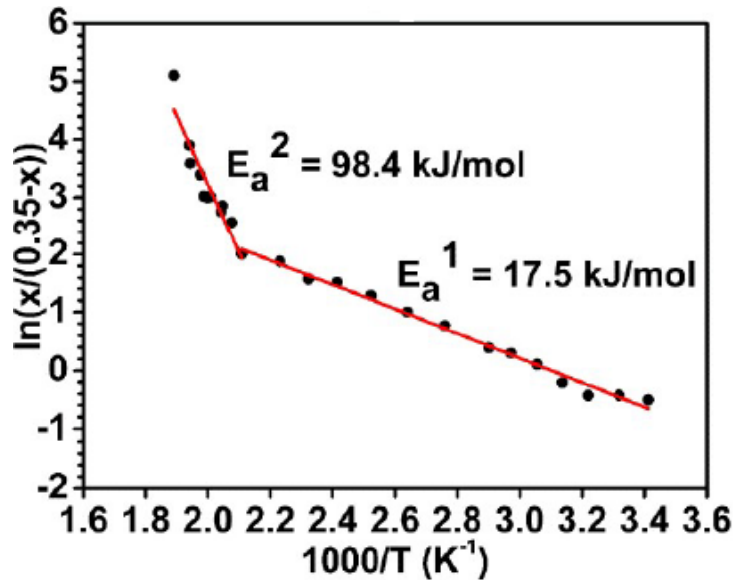


Figura 4 – Correlação da fração de Ce(III) por meio do parâmetro  $\ln(x/(0,35 - x))$  com o inverso da temperatura para a amostra A [12].

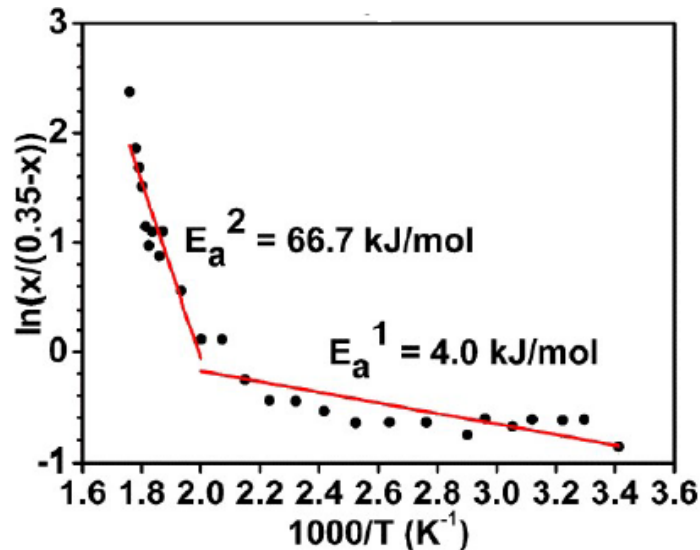


Figura 5 – Correlação da fração de Ce(III) por meio do parâmetro  $\ln(x/(0,35 - x))$  com o inverso da temperatura para amostra B [12].

Através do coeficiente angular, foram determinadas duas energias de ativação para cada amostra de óxido de cério. A energia de ativação  $E_{a1}$ , que corresponde ao intervalo de baixa

temperatura, está associada à redução da superfície das nanopartículas de óxido de cério, enquanto que a energia de ativação  $E_{a_2}$  está associada à redução do interior das nanopartículas. Assim, a redução do óxido de cério inicia na superfície das nanopartículas e, com a difusão de vacâncias de oxigênio da superfície para o interior (e de átomos de O do interior da nanopartícula para a superfície), o ciclo de redução na superfície é repetido e o interior do material passa a ser reduzido.

#### 2.4.2 Método utilizando a equação de Arrhenius

A equação de Arrhenius relaciona a temperatura e a energia de ativação de uma dada reação química com a constante de velocidade sendo usada para explicar a cinética de uma reação química. Essa equação foi proposta por Svante Arrhenius em 1889, baseado no trabalho do químico holandês Jacobus Henricus van 't Hoff sobre a dependência das constantes de equilíbrio de uma reação em função da temperatura [14].

Sem dúvidas, a equação de Arrhenius é válida para explicar a cinética de uma reação química. Porém, na literatura [15] tem sido utilizado a forma da equação de Arrhenius para relacionar a fração de Ce(III) a uma dada temperatura com a fração de Ce(III) inicial:

$$\ln(\chi_f) = \ln(\chi_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (2.12)$$

Com isso, essa equação tem sido utilizada para obtenção da energia de ativação do processo de redução. Note que o próprio método de Bulfin [13] utiliza a equação de Arrhenius, porém da forma originalmente proposta. O interessante desse método é que pode ser aplicado, *a priori*, para o intervalo de  $x$  entre 0 e 0,5.

Esse trabalho é dedicado a estudar a cinética de transição de fases das nanopartículas de óxido de cério estudadas previamente. Em especial, propõe-se determinar a energia de ativação para  $x > 0,35$  (nova fase cristalina), discutindo a validade do método utilizando a equação de Arrhenius. Além disso, objetiva-se verificar uma possível transformação de fase cristalina que ocorre nessas nanopartículas de óxido de cério sintetizadas em trabalho prévio.

### 3 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE MATERIAIS

Nesse capítulo será discutida a teoria das técnicas utilizadas para caracterização das nanopartículas de óxido de cério, denominadas de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS - *X-Ray Absorption Spectroscopy*) e Difração de Raios X (XRD - *X-Ray Diffraction*), ambas com medidas *in situ*. Como as medidas de XAS foram feitas utilizando radiação síncrotron, será feito primeiramente uma breve descrição dos princípios físicos da radiação síncrotron.

#### 3.1 RADIAÇÃO SÍNCROTRON

A radiação síncrotron é uma radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas relativísticas ao serem defletidas por um campo magnético. Essa radiação possui um amplo espectro de frequências, que vai do infravermelho até o raio X duro (raio X de alta energia). A radiação é gerada com o uso de aceleradores lineares que aceleraram tipicamente elétrons que são injetados em um acelerador circular intermediário denominado *Booster*. Posteriormente, no anel de armazenamento, os elétrons são armazenados com energia da ordem de alguns bilhões de elétrons volt (GeV), ou seja, velocidade de cerca de 99,999999% da velocidade da luz. Dentro do anel as partículas são defletidas através da aplicação de campos magnéticos perpendiculares a trajetória por dipolos magnéticos, gerando assim a radiação síncrotron, ilustrado na figura 6 [16].

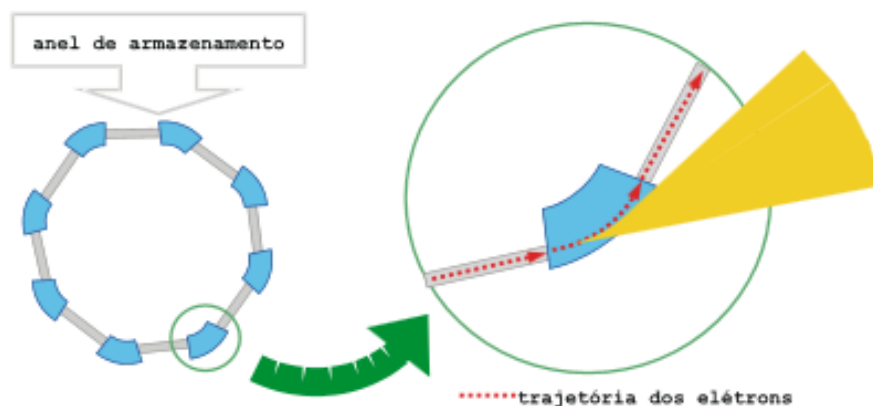


Figura 6 – A luz emitida pela deflexão do feixe de elétrons nos dipolos magnéticos é emitida na direção tangencial à trajetória descrita pelas partículas. Dessa luz emitida, uma parte é retirada para ser aproveitada nas estações de trabalho [16].

Devido à interação das partículas com as moléculas do gás dentro do anel, mesmo em ultra alto vácuo, há uma perda significativa da energia do feixe. Com isso, é necessário a instalação de cavidades de radio frequência no anel de armazenamento para transferir energia às partículas através de um campo eletromagnético oscilatório. Algumas das vantagens do uso da radiação síncrotron estão listadas abaixo [17].

- **Alto Brilho:** definido como  $n^\circ \text{ fótons} / (\text{área} \cdot \text{tempo} \cdot \text{ângulo sólido} \cdot \text{largura espectral})$ , é centenas de milhares de vezes maior que a radiação produzida por tubos convencionais de raios X.
- **Pulsos extremamente curtos:** pulsos com largura temporal da ordem de 1 ps, podendo ser ainda menor. Isso possibilita a realização de estudos com resolução temporal.
- **Polarização:** a polarização da luz pode ser linear ou circulamente polarizada (à direita ou à esquerda), conforme escolha do usuário.
- **Largo espectro de energia:** o espectro da radiação síncrotron inclui a região desde o infravermelho até o raio X duro.
- **Feixe altamente colimado:** a radiação emitida na deflexão dos elétrons possui divergência inferior a 0,5 mrad. Isso possibilita o estudo de amostras com alta resolução espacial (nanométrica).

Portanto, a radiação síncrotron permite estudos com ótima resolução espacial e temporal que são vitais para estudos avançados nas áreas de medicina, física, química, entre outras. Existem algumas técnicas de caracterização de materiais que dificilmente são usadas com fonte de raios X convencional, uma das delas é a absorção de raios X.

### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS - X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY)

A técnica de XAS é uma técnica utilizada para investigar a estrutura local e eletrônica de materiais cristalinos ou amorfos. Essa técnica baseia-se na medida do coeficiente de absorção de raios X em função da energia do fóton incidente. Quando um feixe de raios X atravessa um material, a intensidade transmitida depende da espessura do material e do coeficiente de

absorção. A equação que relaciona a intensidade incidente, espessura do material e coeficiente de absorção com a intensidade transmitida é dada pela lei de Beer-Lambert [18]:

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (3.1)$$

Onde  $I_t$  é a intensidade transmitida,  $I_0$  é a intensidade incidente,  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção do material e  $x$  é a espessura da amostra.

Ao incidir o feixe de luz no material, o fóton interage com a matéria segundo diversos processos como o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares. Na região dos raios X, o efeito com maior probabilidade de ser observado é o efeito fotoelétrico, onde um fóton de energia  $E = h\nu$  é absorvido por um átomo e um elétron é emitido com uma certa energia cinética. A esse elétron é dado o nome de fotoelétron. A energia cinética do fotoelétron ( $E_c$ ) é dado por:

$$E_c = E - E_b - \phi \quad (3.2)$$

Onde  $E_b$  é a energia de ligação do elétron e  $\phi$  é a função trabalho (energia necessária para arancar um elétron do material).

A figura 7 mostra um espectro de absorção de raios X medido na borda  $L_3$  do Ce de uma amostra de  $CeO_2$ . Essa medida corresponde a uma transição eletrônica do nível 2p para o nível 5d do átomo de Ce. Um espectro de absorção de raios X possui regiões denominadas de bordas de absorção. Essas bordas são aumentos abruptos no coeficiente de absorção e são características de cada elemento. As bordas de absorção indicam a energia necessária para que ocorra uma determinada transição entre 2 níveis eletrônicos, segundo as regras de transição de dipolo elétrico. À medida que a energia dos fótons de raios X incidente aumenta, observa-se oscilações no coeficiente de absorção de raios X na região da borda de absorção [19]. O espectro pode ser dividido em duas regiões de energia, EXAFS e XANES, as quais são descritas abaixo:

- **Estrutura de Absorção de Raios X Próxima à Borda de Absorção (XANES - X-Ray Absorption Near Edge Structure):** corresponde a região em energia desde a borda de absorção até (50 - 100)eV após a borda de absorção. O espectro de XANES fornece informação eletrônica e da geometria local em torno do átomo absorvedor. As oscilações nessa região têm como origem os fenômenos de espalhamento múltiplos dos fotoelétrons nos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. Com isso, a região de XANES é particularmente sensível à mudança no arranjo geométrico dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor,

podendo ser utilizada na obtenção de informações sobre simetria do sítio absorvedor.

- **Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS - Extended X-Ray Absorption Fine Structure):** essa região em energia estende-se do final da região de XANES até aproximadamente 1000 eV após a borda de absorção. A região de EXAFS é caracterizada pela presença de oscilações com pequena amplitude quando comparadas a região de XANES. As oscilações de EXAFS originam-se do processo de interferência construtiva e destrutiva entre a onda associada ao fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor e o fotoelétron retroespalhado pelos primeiros átomos vizinhos. Com a análise dessa região pode-se obter informações estruturais tais como número médio de vizinhos em torno do átomo absorvedor, distância entre átomo absorvedor e espalhador e o fator de Debye-Waller (fator que descreve a desordem estrutural e térmica do sistema).

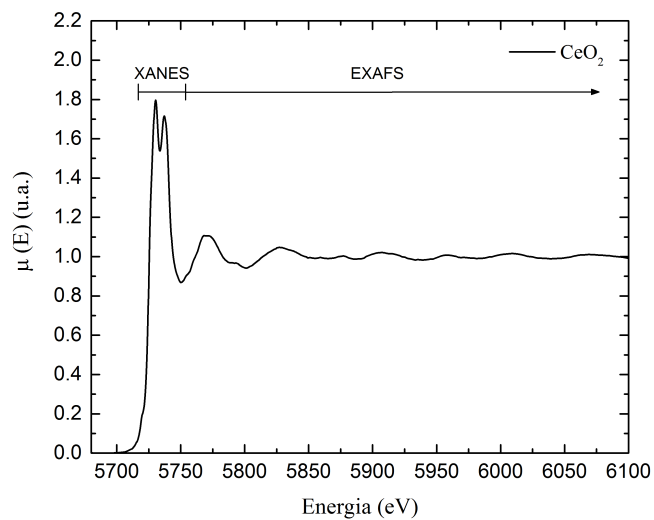


Figura 7 – Espectro de absorção de raios X medido na borda  $L_3$  do Ce de nanopartículas de CeO<sub>2</sub>.

### 3.3 XANES

A análise da região de XANES permite obter informações como o estado de oxidação dos elementos e geometria de coordenação química. A posição da borda de absorção e o formato são sensíveis ao estado de valência, tipo de ligação e coordenação química. O espectro de XANES pode ser descrito de maneira qualitativa (até mesmo semi quantitativa) em termos de:

- Química de coordenação: tipo de geometria atômica, o que modifica o formato das oscilações na região de XANES.
- Orbitais moleculares: efeitos de hibridização, os quais geram aumentos do coeficiente de absorção antes da borda de absorção (pré borda).
- Estrutura de banda: é possível obter a densidade de estados eletrônicos disponíveis através da comparação da altura do primeiro máximo da borda de absorção de várias amostras. Isso porque o primeiro máximo do coeficiente de absorção corresponde à transição eletrônica de um elétron de uma camada interna para uma camada com estados eletrônicos vazios.

O espectro de XANES pode ser dividido em duas regiões, pré borda e pós borda de absorção. A análise da região da pré borda pode fornecer informações qualitativas importantes sobre a simetria do sítio do átomo absorvedor, enquanto que a análise da região pós borda pode fornecer informações sobre o estado de oxidação do elemento absorvedor.

Para realizar uma análise quantitativa dos espectros de XANES, um dos métodos mais utilizados é o método de combinação linear de padrões. Esse método assume que o espectro de XANES de uma amostra desconhecida pode ser entendido como uma combinação linear de dois ou mais espectros de XANES de amostras conhecidas. No caso da análise na borda  $L_3$  do Ce, emprega-se um método de ajuste da região de XANES com 1 função arco tangente e 3 funções lorentzianas variando a altura de cada lorentziana [20]. A função arcotangente representa a transição de um elétron do nível 2p para o contínuo e as funções lorentzianas, para estados eletrônicos específicos. Duas funções lorentzianas correspondem à componente de Ce(IV) e a outra função lorentziana é associada à componente Ce(III). Através da razão de área das funções lorentzianas é possível determinar a razão Ce(III)/Ce(IV).



### 3.3.1 Método Experimental

As medidas de XAS podem ser feitas de três modos distintos: fluorescência, contagens de elétrons ou transmissão, que é o modo utilizado nesse trabalho. A figura 8 ilustra o arranjo experimental utilizado em uma medida de XAS no modo transmissão. O modo transmissão resume-se em analisar a intensidade do feixe transmitido pela amostra. São utilizadas 3 câmaras de ionização para medida da intensidade incidente e da intensidade transmitida pela amostra e pelo padrão, que é posicionado atrás da amostra para calibração da energia do feixe incidente. A câmara de ionização é basicamente uma câmara com um gás e duas placas metálicas onde é aplicada uma diferença de potencial. A passagem do feixe acaba ionizando o gás. As cargas do gás ionizado são capturadas pelas placas metálicas e uma corrente elétrica que é proporcional à intensidade do feixe é medida. As medidas de XANES podem ainda ser realizadas no modo dispersivo (*Dispersive X-Ray Absorption Spectroscopy - DXAS*), como realizado nesse trabalho. Nesse caso, são feitas medidas de XANES muito rápidas no modo transmissão, permitindo estudos com resolução temporal. A medida em modo dispersivo pode ser realizada na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

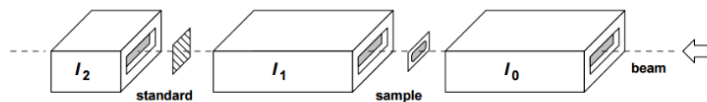


Figura 8 – Ilustração do arranjo experimental utilizado na medida de XAS no modo transmissão [21].

A linha de luz DXAS do LNLS é composta por um espelho com curvatura variável e um detector de área, esquematizado na figura 9. O caminho do feixe pelos elementos ópticos é iniciado ao atingir o espelho utilizado para focalização vertical e rejeição dos harmônicos. Em seguida, a luz chega ao cristal com diferentes ângulos de incidência, refletindo um feixe policromático em direção à amostra. O feixe refletido é selecionado com uma largura de banda específica de centenas de eV e focalizado na amostra. O feixe é detectado por uma câmara CCD. Uma grande vantagem da técnica XAS é a possibilidade de realização de medidas *in situ*, ou seja, com a amostra exposta à alta temperatura e pressão dos gases reatores. A linha de luz DXAS do LNLS permite a realização de medidas de XANES *in situ* com resolução temporal.

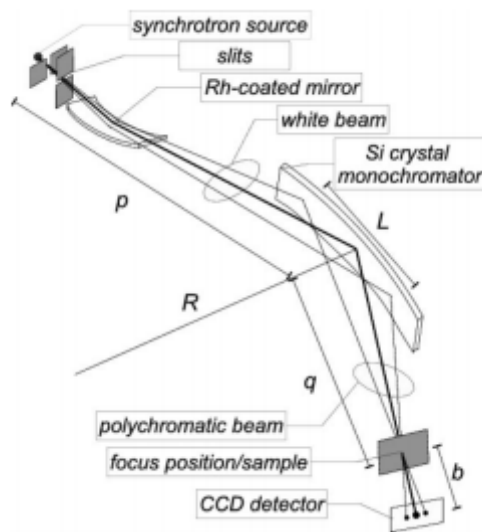


Figura 9 – Representação esquemática do arranjo experimental existente na linha de luz DXAS do LNLS [22].

### 3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD - X-RAY DIFFRACTION)

A técnica de XRD é um método de análise não destrutivo e corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. A difração de raios X é o resultado da combinação de dois fenômenos distintos: o espalhamento do feixe de raios X incidente por cada átomo do cristal, e a interferência entre as ondas espalhadas pelos diferentes átomos [23]. A interferência entre as ondas permite a medida precisa dos espaçamentos interplanares  $d_{hkl}$  através da lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, n = 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente,  $n$  é um número inteiro e  $\theta$  é o ângulo do feixe incidente em relação à superfície da amostra. A equação (3.3) pode ser entendida através da figura 10, que mostra uma representação esquemática do espalhamento de raios X pelos planos cristalinos de um determinado material. Como pode ser visto, a diferença de caminho óptico entre os dois raios mostrados precisa ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda para haver interferência construtiva.

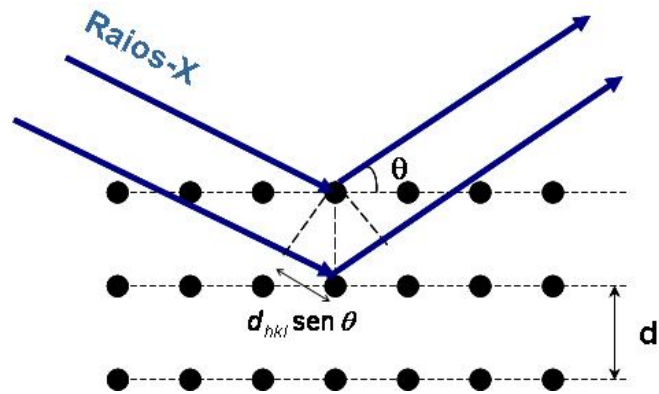


Figura 10 – Representação esquemática do feixe de raios X sendo espalhado pelos átomos de um determinado plano cristalino [23].

A medida de XRD consiste na medida do padrão de difração para um determinado intervalo de ângulo  $\theta$ . A figura 11 mostra um difratograma de uma amostra composta por nanopartículas de  $CeO_2$ . Através desse difratograma verifica-se a existência de reflexões de Bragg, o que indica que o material possui estrutura cristalina. .

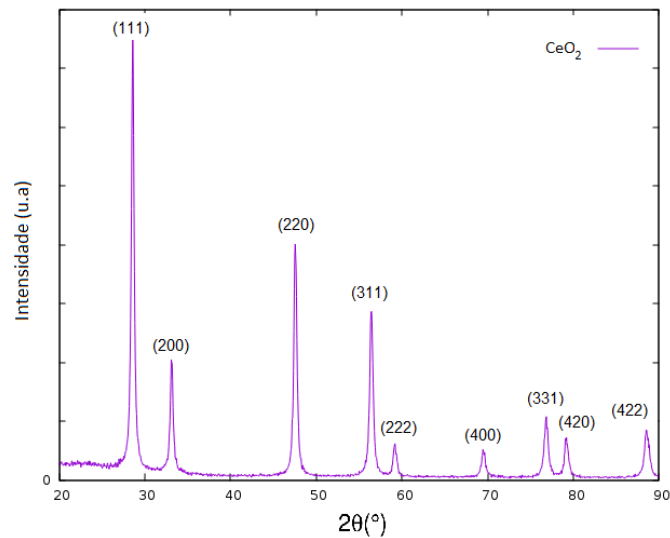


Figura 11 – Exemplificação de um difratograma de nanopartículas de  $CeO_2$ .

Cada reflexão de Bragg está associada à uma família de planos da rede cristalina identificada pelos índices de Miller ( $h k l$ ). A largura das reflexões de Bragg está associada ao tamanho médio do cristalito, sendo possível estimar o tamanho do cristalito utilizando a equação de Scherrer [23]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta_b)} \quad (3.4)$$

onde  $\tau$  é o tamanho do cristalito,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe incidente,  $k$  o fator de

forma,  $\theta_B$  o ângulo de uma reflexão de Bragg e  $\beta$  a largura total a meia altura (FWHM) da reflexão de Bragg.

A partir do difratograma é possível determinar a estrutura cristalina do material utilizando um banco de dados de estruturas cristalinas, como, por exemplo, o *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A partir desse banco de dados é possível determinar a estrutura cristalina das nanopartículas referente à figura 11, que nesse caso é cúbica do tipo fluorita (JCPDS - 65-5923). A intensidade das reflexões de Bragg depende de 6 fatores, obtidos utilizando a teoria cinemática da difração [23]:

- **Fator de Forma:** também conhecido como fator de espalhamento atômico, é definido como a razão entre as amplitudes de espalhamento por um único elétron e pelo átomo como um todo. A intensidade difratada é proporcional ao quadrado do fator de forma,  $I \propto f^2$ .

- **Fator de Estrutura:** descreve o modo pelo qual um feixe incidente é espalhado pelos átomos da célula unitária de um cristal. O fator de estrutura é obtido matematicamente por:

$$F_{\Delta k} = \sum_j f_j e^{-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}_j} \quad (3.5)$$

Onde  $\vec{r}_j$  é a posição do átomo  $j$  na célula unitária,  $f_j$  é o fator de forma referente ao átomo  $j$  e  $\Delta \vec{k}$  é o vetor de espalhamento. A intensidade de um raio difratado também é proporcional ao quadrado do fator de estrutura,  $I \propto F_{\Delta k}^2$ .

- **Fator de Multiplicidade:** está relacionado a uma família de planos que contribuem para a mesma reflexão de Bragg. Por exemplo, a família de planos  $\{1,0,0\}$  de uma rede fcc apresenta 6 planos equivalentes que contribuem para a mesma reflexão de Bragg  $((1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (\bar{1},0,0), (0, \bar{1}, 0), (0,0,\bar{1}))$ , logo a intensidade da reflexão de Bragg fica multiplicada pelo fator de multiplicidade ( $p$ ) do plano,  $I \propto p$ .
- **Fator de Absorção:** afeta diretamente a intensidade medida, mas como diminui a intensidade de todas as reflexões de Bragg por um fator aproximadamente constante, não entra no cálculo das intensidade relativas.
- **Fator de Temperatura:** o aumento da temperatura provoca um aumento nas vibrações dos átomos, o que acaba provocando um aumento na desordem atômica. Por esse motivo as reflexões de Bragg acabam alargando e diminuindo de intensidade. A relação

matemática entre a intensidade das reflexões de Bragg e o fator de temperatura é dado por:

$$I \propto e^{-2M} \quad (3.6)$$

onde, M é uma função da temperatura.

- **Fator de Polarização de Lorentz:** o fator de Lorentz é uma correção geométrica devido à divergência do feixe incidente e a monocromatização parcial do feixe. Esse fator é dado por  $\frac{1}{4\sin^2\theta\cos\theta}$ . O fator de polarização é uma correção na polarização causada pela passagem de raios X na amostra quando a onda incidente na amostra é dividida em duas direções privilegiadas. Esse fator é dado por  $\frac{1+\cos^2\theta}{2}$ . Com isso, tem-se que a intensidade de difração é proporcional à seguinte expressão:

$$I \propto \frac{1 + \cos^2\theta}{8\sin^2\theta\cos\theta} \quad (3.7)$$

Juntando todos os fatores que influenciam na intensidade de difração, chega-se na seguinte expressão:

$$I \propto |F_{\Delta k}|^2 p \frac{1 + \cos^2\theta}{8\sin^2\theta\cos\theta} e^{-2M} \quad (3.8)$$

Para realizar uma análise quantitativa dos difratogramas, com obtenção dos parâmetros de rede da célula cristalina, tamanho das nanopartículas, entre outros parâmetros, utiliza-se o método de refinamento Rietveld.

### 3.4.1 Método Rietveld

O refinamento da estrutura cristalina é baseado no método Rietveld (1967) [23] e consiste em utilizar um programa de mínimos quadrados para encontrar os valores dos parâmetros estruturais que fazem a intensidade calculada concordar da melhor forma possível com a intensidade medida. O paradigma dos mínimos quadrados considera que o melhor ajuste entre um conjunto de N valores obtidos experimentalmente  $y_i^E$  e uma função modelo  $f(a, x)$ , que depende de M parâmetros refináveis  $a_i$ , é obtido quando o resíduo  $X^2$  é minimizado. Este resíduo é definido pela expressão

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \frac{|y_i^E - f(a, x_i)|^2}{\sigma_i^2} \quad (3.9)$$

O problema central do refinamento Rietveld é encontrar o valor mínimo global da função  $X^2$ . O método mais usado para encontrar o mínimo da função  $X^2$  é o método de Levenberg-Marquardt que usa a seguinte equação:

$$a_{proximo} = a_{atual} - \lambda \nabla X^2(a_{atual}) \quad (3.10)$$

onde  $a_{atual}$  e  $a_{proximo}$  são os parâmetros a serem modificados e os parâmetros obtidos com a modificação, respectivamente. O valor de  $\lambda$  deve ser pequeno a fim de não exaurir a direção de decaimento. Essa é a receita básica para cada passo no algoritmo: incrementar o vetor dos parâmetros de um pequeno vetor na direção oposta ao gradiente, isto é, na direção de mínimo local mais próximo.

Os parâmetros refinados são divididos em duas categorias. Os parâmetros estruturais são aqueles que medem as características da amostra, como, por exemplo, o parâmetro de rede, e os parâmetros instrumentais são aqueles que não dependem das características da amostra e sim das condições experimentais.

### 3.4.2 Métodos Experimentais

Os principais métodos de medida de XRD são o método de Laue, do cristal rotatório e o método do pó. Nesse trabalho foi utilizado o método do pó. Esse método resume-se basicamente em reduzir a amostra a um pó bem fino com o objetivo de garantir um policristal, onde os grãos estão randomicamente orientados. Com a amostra distribuída uniformemente na superfície do porta-amostras, incide-se raios X com  $\lambda$  bem definido e varia-se o ângulo  $\theta$  de incidência e detecção. O equipamento utilizado para realização da medida de XRD é o difratômetro de raios x, cuja representação da geometria do difratômetro está mostrada na figura 12, a qual é conhecida como geometria  $\theta - 2\theta$ . Nesse caso, o tubo de raios x (L) é fixo e o goniômetro move-se segundo círculo H com velocidade  $2\theta/s$  movimentado juntamente a amostra P com velocidade  $\theta/s$ . Com isso, a radiação incide sobre o porta-amostras com ângulo  $\theta$  e o feixe difratado é detectado com um ângulo  $2\theta$  em relação à direção do feixe incidente. Como a radiação incidente não sofre apenas difração mas promove também fluorescência, são adicionados um conjunto de fendas no sistema para minimizar interferências dos raios X de fluorescência e garantir a focalização do feixe difratado. Monocromadores e filtros são adicionados com o intuito de deixar o feixe monocromático e reduzir a radiação oriunda de espalhamento não coerente.

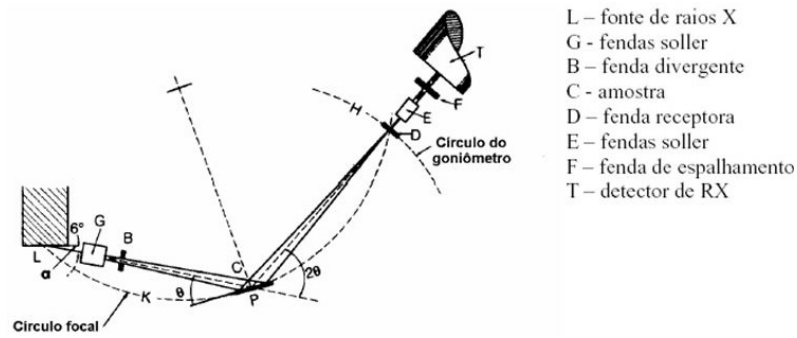


Figura 12 – Representação esquemática de um difratômetro de raios X de geometria Bragg-Bretano ( $\theta - 2\theta$ ). Adaptado de [25].

Existe uma outra geometria utilizada nos difratômetros mais novos, como o D8 Advanced da Bruker, onde é usada a geometria  $\theta - \theta$ . A grande diferença dessa geometria é que a amostra é deixada fixa e move-se o detector e o tubo de raios x durante a medida. Essa configuração está mostrado na figura 13.

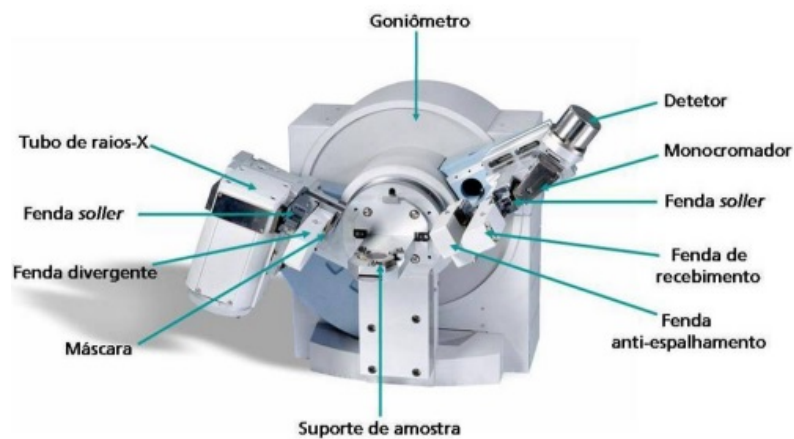


Figura 13 – Representação da configuração  $\theta - \theta$  de um difratômetro de raios X [25].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão abordados os procedimentos experimentais adotados para realização das medidas de Absorção e Difração de Raios-X, os métodos adotados para a análise dos dados obtidos, e por último, será feita uma discussão dos resultados obtidos.

### 4.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E DE ANÁLISE DE DADOS

Nesse trabalho foram analisadas nanopartículas de  $CeO_{2-x}$  sintetizadas conforme descrito em artigo prévio [12] e no apêndice A, as quais diferem principalmente pela temperatura de redução, conforme mostrado no capítulo 2.

#### 4.1.1 Estrutura de absorção de raios X próxima a borda de absorção (XANES) *in situ*

As medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de luz DXAS na borda  $L_3$  do Ce (5723 eV) no modo transmissão. Para a realização das medidas de XANES *in situ*, foram feitas pastilhas de 5 mm de diâmetro contendo 10 mg de óxido de cério e 40 mg de nitreto de boro, e colocadas dentro de um forno tubular e posicionadas no ponto focal dos raios X. As medidas de XANES foram feitas utilizando um monocromador curvado de Si (111) para produzir um feixe incidente policromático nas amostras e para detecção foi utilizada uma câmera CCD. Para as medidas, as amostras foram inicialmente aquecidas até a temperatura de 500 °C expostas à uma atmosfera redutora de 5% CO + 95% He com fluxo de 100 mL/min. Em 500 °C, a amostra permaneceu durante 15 min sob a atmosfera redutora, quando foi resfriada com um fluxo de 200 mL/in de  $N_2$ . Durante todo tratamento térmico, espectros de XANES foram medidos a cada 8 s com resolução temporal de 100 ms.

Para análise dos espectros de XANES e obtenção da fração de Ce(III) ( $\chi$ ), Della Mea e colaboradores utilizaram uma função composta por uma arco tangente e 3 lorentzianas, onde duas lorentzianas estão associadas à componente de Ce(IV) e a outra lorentziana está associada à componente de Ce(III).

$$\chi = \frac{A_3}{A_3 + A_4} \quad (4.1)$$

Na equação 4.1,  $A_3$  representa à área da função lorentziana referente à componente Ce(III)



e  $A_4$  representa a área das componentes referentes à componente Ce(IV). A figura 14 ilustra um ajuste típico realizado no espectro de XANES em artigo prévio [12] para a amostra B na temperatura de 330 ° C.

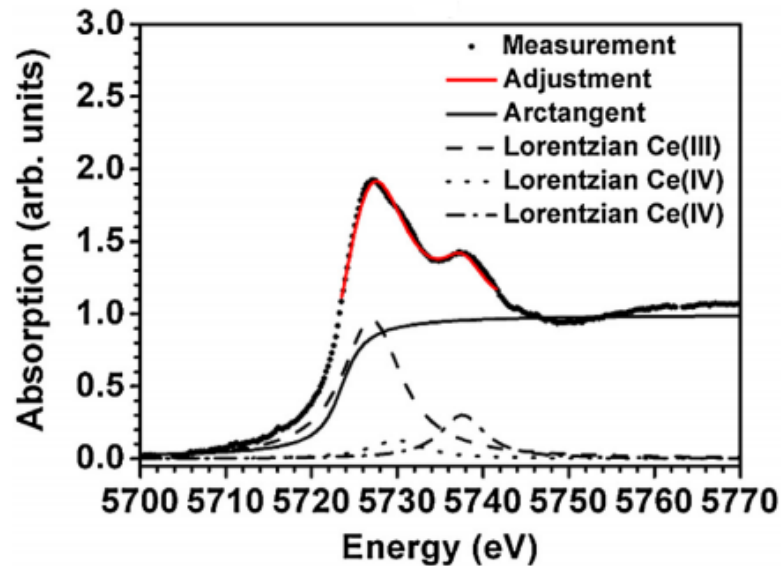


Figura 14 – Um ajuste típico do espectro de XANES medido na borda  $L_3$  do Ce referente a amostra B na temperatura de 330 °C [12].

Conforme descrito na seção 2.3, a partir dos resultados da fração de Ce(III) em função da temperatura obtidos do ajuste dos espectros de XANES e aplicando o método de Bulfn, foram obtidos valores para a energia de ativação referentes à redução da superfície e da região bulk para  $x < 0,35$ .

De acordo com o diagrama de fase do óxido de cério mostrado no capítulo 2, para valores de  $x > 0,35$  espera-se uma mudança na fase das nanopartículas. Para obter a energia de ativação referente à redução da nova fase é necessário encontrar um novo método, pois como mostrado anteriormente o método de Bulfn não é válido para valores de  $x$  maiores do que 0,35. Assim, nesse trabalho foi aplicado um método utilizando a equação de Arrhenius descrito na seção 2.4.2. Através do gráfico do  $\ln(\text{fração de Ce(III)})$  versus  $1/T$  espera-se encontrar uma terceira região linear que seria referente à energia de ativação do processo de redução da nova fase. Feito isso, aplicou-se um algoritmo que testa todas as combinações de 3 retas possíveis de forma a minimizar o resíduo total. As restrições impostas são que as retas devem ter no mínimo 3 pontos e que o ponto final de uma reta deve coincidir com o ponto inicial da próxima reta. A partir do coeficiente angular das retas é possível obter as energias de ativação de cada uma das

etapas (redução da superfície e bulk da fase fluorita e redução na nova fase).

#### 4.1.2 Difração de raio X (XRD) *in situ*

Para estudar o comportamento da estrutura cristalina do óxido de cério em função da temperatura foram realizadas medidas de XRD *in situ*. Para a realização das medidas de XRD *in situ*, o pó foi peneirado para ficar mais fino e homogêneo. Para isso, foi colocado cerca de 25 mg do pó dentro de uma peneira granulométrica que consiste de uma tela com abertura de 48  $\mu\text{m}$ . Com o auxílio de um pincel aplicou-se uma força no pó fazendo com que o pó passe pela tela da peneira.

As medidas de XRD foram realizadas na empresa Bruker do Brasil localizada em Atibaia - SP. O equipamento utilizado para medição de XRD foi o D8 Advanced que possui uma fonte de raios X de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). O porta-amostras é constituído por uma liga de Pt-Rh, sendo 80% Pt e 20% Rh. As medidas foram realizadas segundo a geometria  $\theta$ - $\theta$  no intervalo angular  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  com passo de  $0,2^\circ$  e tempo por ponto de 0,3 s. Para as medidas, as amostras foram aquecidas sequencialmente até as temperaturas de  $250^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera ambiente com uma taxa de  $300^\circ\text{C}/\text{min}$ , onde foram realizadas as medidas de XRD *in situ*. Ao final, as amostras foram resfriadas e realizadas uma nova medida em  $25^\circ\text{C}$ . As medidas de XRD *in situ* não foram realizadas em atmosfera de CO por limitação experimental do equipamento utilizado. Para a determinação das fases cristalinas existentes nos difratogramas, utilizou-se o banco de dados cristalográfico de materiais inorgânicos conhecido por ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Com as fases cristalográficas identificadas, o segundo passo foi fazer o refinamento Rietveld. Para realizar o refinamento, utilizou-se o software *FullProf Suit* (versão Julho/2017). Esse programa tem como *input* informações sobre a resolução do difratômetro usado na medida, dados experimentais e a estrutura proposta no refinamento. O arquivo de resolução foi obtido através do refinamento da amostra padrão de  $\text{CeO}_2$  aquecida à  $1000^\circ\text{C}$ , pois essa medida apresentava as reflexões de Bragg mais estreitas dentre todas as medidas realizadas. Os parâmetros refinados são divididos em duas categoria: estruturais e instrumentais. Os parâmetros estruturais são aqueles que medem características da amostra como, por exemplo, parâmetros de rede, e os parâmetros instrumentais são aqueles que não dependem das características da amostra e sim das condições experimentais. Os parâmetros refinados foram:

- Parâmetros da célula unitária (a,b,c): os parâmetros a,b,c indicam o comprimento dos vetores que geram a célula unitária.
- Parâmetros da largura total a meia altura (U,V,W IG): são parâmetros que descrevem o alargamento das reflexões de Bragg em relação ao padrão utilizado para calibração. A função adotada para modelar o alargamento das reflexões de Bragg é dada por:

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4.2)$$

Onde  $H_G$  é a largura de linha a meia altura e U,V e W são chamados de parâmetros de largura à meia altura e  $\theta$  é o ângulo do feixe incidente em relação à superfície da amostra.

- *Background*: para modelar o *background* utiliza-se uma interpolação linear entre os pontos experimentais através do software Winplot.
- Fator de Escala: parâmetro que ajusta a altura da reflexão de Bragg e que está associado ao percentual de determinada fase presente na amostra
- Overall B: fator que representa uma espécie de média dos fatores de temperatura atômicos (fator B) de uma determinada fase.
- Parâmetros instrumentais (*zero, displacement, transparency e wavelength*). O parâmetro *zero* descreve uma correção para a posição de 0 graus na escala  $2\theta$ , *displacement* é uma correção para a posição da amostra que pode não estar perfeitamente centralizada, *transparency* é proporcional ao inverso do coeficiente de absorção e *wavelength* é uma correção para o valor do comprimento de onda utilizado na medida.

A estratégia adotada para fazer o refinamento foi seguir a seguinte sequência dos grupos de parâmetros refinados: background, fator de escala, parâmetros do FWHM e parâmetros instrumentais. Depois que todos os parâmetros foram refinados pela primeira vez, uma nova rodada de refinamento mesclando os fatores refinados foi iniciada. Foram mesclados os parâmetros a serem refinados até se verificar que os parâmetros refinados não mudassem mais, ou seja, até atingir o mínimo global. É importante frisar que no máximo 3 parâmetros foram refinados por vez e foi adotado 30 ciclos de refinamento por vez. Os valores dos fatores de qualidade obtidos nos refinamentos ficaram todos melhores do que:  $R_{wp} = 18,9$  e  $\chi^2 = 1,98$ .

## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DAS MEDIDAS DE XANES IN SITU

Conforme mostrado em artigo prévio, o padrão comercial de  $\text{CeO}_2$  não reduziu de forma significativa com a exposição à atmosfera de CO e temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Assim, não é possível obter a energia de ativação para essa amostra, a qual é conhecido da literatura que se reduz em temperaturas consideravelmente maiores [7]. As nanopartículas sintetizadas, por outro lado, sofreram forte redução com o tratamento térmico empregado. Através do resultado do ajuste da região de XANES, obtido em artigo prévio [12], foi feito os gráficos referentes ao  $\ln(\text{fração de Ce(III)})$  em função do inverso da temperatura para as amostras A e B. Analisando as figuras verifica-se a existência de 3 regiões lineares onde foi possível ajustar 3 retas que minimizam o resíduo total.

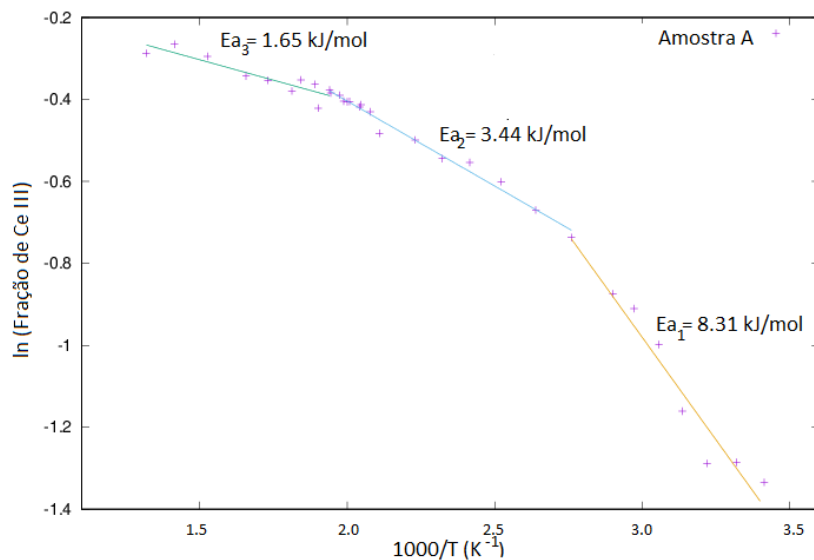


Figura 15 – Gráfico referente ao  $\ln(\text{fração de Ce III})$  em função do inverso da temperatura para a amostra A. Os pontos violetas representam os valores experimentais obtidos das medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo e as retas foram obtidas através do ajuste que minimiza o resíduo total.

Usando a equação de Arrhenius, como descrito no capítulo 2, é possível obter a energia de ativação da redução das nanopartículas. Nesse caso, a energia de ativação seria proporcional ao coeficiente angular das retas obtidas em cada região linear. As energias de ativação  $E_{a_1}$  e  $E_{a_2}$  possuem o mesmo significado físico obtido pelo artigo prévio. A energia de ativação  $E_{a_1}$  está associada ao processo de redução da superfície das nanopartículas enquanto que a energia de ativação  $E_{a_2}$  está associada ao processo de redução das nanopartículas na região abaixo da superfície. Entende-se que a energia de ativação  $E_{a_3}$  está relacionada ao processo de redução

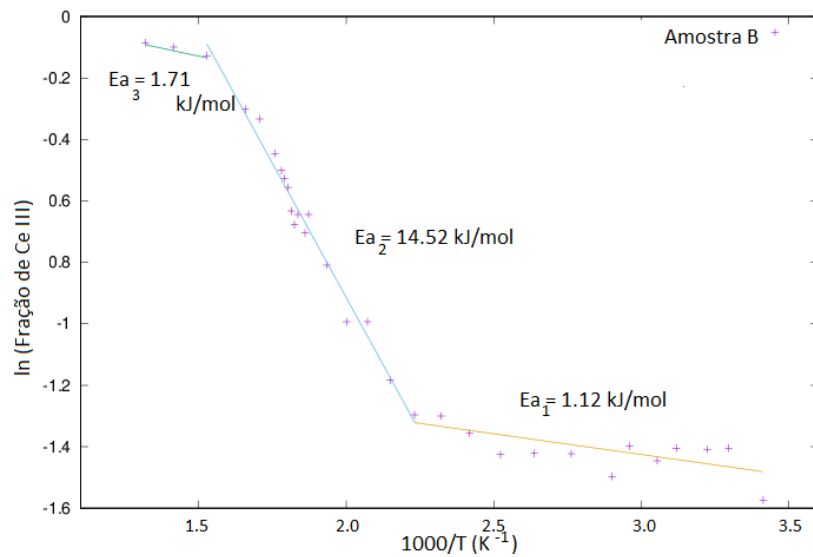


Figura 16 – Gráfico referente ao  $\ln(\text{fração de Ce III})$  em função do inverso da temperatura para a amostra B. Os pontos violetas representam os valores experimentais obtidos das medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo e as retas foram obtidas através do ajuste que minimiza o resíduo total.

das nanopartículas após sofrerem transição de fases já que  $x > 0,35$  nesse caso. Pode-se ainda, através desses gráficos, obter a temperatura onde ocorre a troca de inclinação das retas ( $T_T$ ). Os valores obtidos das energias de ativação e temperaturas de troca usando o método que aplica a equação de Arrhenius estão mostrados na tabela 3.

Amostra	Método de Arrhenius				
	$Ea_1$ (kJ/mol)	$Ea_2$ (kJ/mol)	$Ea_3$ (kJ/mol)	$T_{T1}$ (C)	$T_{T2}$ (C)
A	8,3	3,4	1,6	89,3	242,4
B	1,1	14,5	1,7	175,0	381,8

Tabela 3 – Resultados obtidos das energias de ativação do processo de redução e das temperaturas de troca utilizando o método de Arrhenius para análise da fração de Ce(III) obtida por XANES durante processo de redução em nanopartículas de  $\text{CeO}_{2-x}$ .

Analisando os resultados de energias de ativação e temperaturas de troca obtidos pelo método que utiliza a equação de Arrhenius, observa-se que o processo de redução da nova fase começaria a partir de 242,4 °C para a amostra A e 381,8 °C para a amostra B, com energias de ativação aproximadamente iguais e menores que aquelas referentes ao processo de redução na fase fluorita. Como o significado físico das energias de ativação não dependem do método matemático utilizado para obtê-las, as energias  $Ea_1$  e  $Ea_2$  obtidas nesse trabalho deveriam ser iguais ou próximas aos valores obtidos pelo modelo analítico de Bulfin. A tabela 4 mostra uma

comparação entre os valores de energia de ativação obtidos pelo método de Bulfin e aquele obtido nesse trabalho. É observado que aplicando o modelo de Bulfin, a energia de ativação  $Ea_1$  da amostra A é praticamente o dobro do valor obtido nesse trabalho. Além disso, para a amostra A nem mesmo a ordem crescente de energia de ativação entre  $Ea_1$  e  $Ea_2$  está de acordo com o modelo de Bulfin. Note que a diminuição da energia de ativação  $Ea_2$  em relação à energia  $Ea_1$  obtido nesse trabalho não faz sentido fisicamente uma vez que implicaria em uma menor energia de ativação para a redução do interior da nanopartícula em relação à energia de ativação da superfície. A amostra B também não possui valores de energia de ativação de acordo com o trabalho prévio. Assim, o modelo que aplica diretamente a equação de Arrhenius e que é constantemente usado na literatura, fornece valores diferentes daqueles previsto pela teoria de Bulfin, a qual possui fundamentos teóricos sólidos e deve ser considerada. Portanto, mostra-se que a aplicação direta da equação de Arrhenius para a determinação da energia de ativação não é apropriada para estimar a energia de ativação do processo de redução do óxido de cério, nem mesmo para o caso correspondente à fase fluorita. Como o modelo de Bulfin não é aplicável para valores de  $x > 0,35$  necessitou-se encontrar uma nova solução.

Amostra	Método de Bulfin		Método de Arrhenius	
	$Ea_1$ (kJ/mol)	$Ea_2$ (kJ/mol)	$Ea_1$ (kJ/mol)	$Ea_2$ (kJ/mol)
A	17,5	98,4	8,3	3,3
B	4,0	66,7	1,1	14,5

Tabela 4 – Comparação das energias de ativação obtidas pelos métodos de Bulfin e Arrhenius.

A solução encontrada foi realizar novas medidas de XANES *in situ* na borda  $L_3$  do Ce durante processo de redução em atmosfera de CO, mas com temperatura fixa e tempo variável. O espectro de XANES *in situ* resolvido no tempo seria medido para diversas temperaturas. A partir dos valores da fração de Ce(IV) em função do tempo para uma dada temperatura, é possível determinar a ordem da reação e com isso determinar a energia de ativação. Por exemplo, se reação for de primeira ordem, pode ser usada a seguinte relação para determinar as constantes de velocidade da reação ( $\tau$ ).

$$[Ce(IV)] = [Ce(IV)]_{inicial} e^{-t\tau} \quad (4.3)$$

Tendo determinado a constante de velocidade da reação para várias temperaturas, é possível aplicar a equação de Arrhenius (2.6) e obter a energia de ativação para qualquer fase. Essa proposta foi submetida ao LNLS para medidas na linha de luz DXAS e aprovada, porém o

tempo de linha ficou agendado para uma data muito próxima da defesa desse trabalho, o que impossibilitou a análise e discussão desses resultados.

### 4.3 RESULTADOS E DISSCUSSÃO DAS MEDIDAS DE XRD IN SITU

A figura 17 mostra os difratogramas obtidos em função da temperatura para o padrão comercial de  $CeO_2$ , com as reflexões de Bragg já identificadas. Analisando a figura 17, percebe-se que os difratogramas apresentam reflexões de Bragg referentes ao porta amostra utilizado durante as medidas para todas as temperaturas. Chegou-se nessa conclusão por que essas reflexões de Bragg correspondentes estão de acordo com o difratograma do porta amostra medido previamente sem amostra (não mostrado aqui). Analisando a medida da amostra padrão como preparada (temperatura de 25 ° C - cor laranja) é possível observar que a estrutura cristalina das nanopartículas é cúbica do tipo fluorita (JCPDS - 65-5923). Nessa mesma medida é possível observar a presença de 3 reflexões de Bragg em 25,6°, 42,5° e 50,3° que não eram inicialmente esperadas. Com o intuito de verificar a presença de uma possível contaminação, nova medida de XRD do padrão de  $CeO_2$  à temperatura ambiente foi realizada no CNANO-UFRGS (não mostrado aqui), onde verificou-se a ausência dessas reflexões de Bragg. Provavelmente as reflexões de Bragg em 25,6°, 42,5° e 50,3° ocorreram devido a contaminação do porta-amostra utilizado durante a medida, , porém isso não deve ter influenciado no resultado discutido na sequência.

Analisando os resultados obtidos de XRD *in situ* para temperaturas maiores verifica-se que não há o surgimento de novas reflexões de Bragg referentes a uma nova fase e com isso pode-se concluir que o padrão comercial de  $CeO_2$  não sofreu transição de fase durante o tratamento térmico empregado. Analisando a fase fluorita das nanopartículas, com o aumento da temperatura percebe-se que ocorre um estreitamento e um deslocamento para um  $\theta$  menor das reflexões de Bragg. O estreitamento das reflexões de Bragg indica um aumento do tamanho das nanopartículas, que ocorre devido ao processo de aglomeração das nanopartículas. Essa aglomeração ocorre porque todo sistema físico tende a ir para um estado de menor energia e, com isso, as nanopartículas se aglomeram para diminuir a energia de superfície. Os deslocamentos das reflexões de Bragg para um  $\theta$  menor ocorre devido à dilatação térmica, conforme visto pela lei de Bragg (3.3). O refinamento Rietveld foi realizado com a inclusão apenas da fase fluorita e por isso as reflexões de Bragg provenientes do porta-amostra não estão ajustadas. A partir do refinamento Rietveld obteve-se o tamanho médio das nanopartículas e o parâmetro de rede

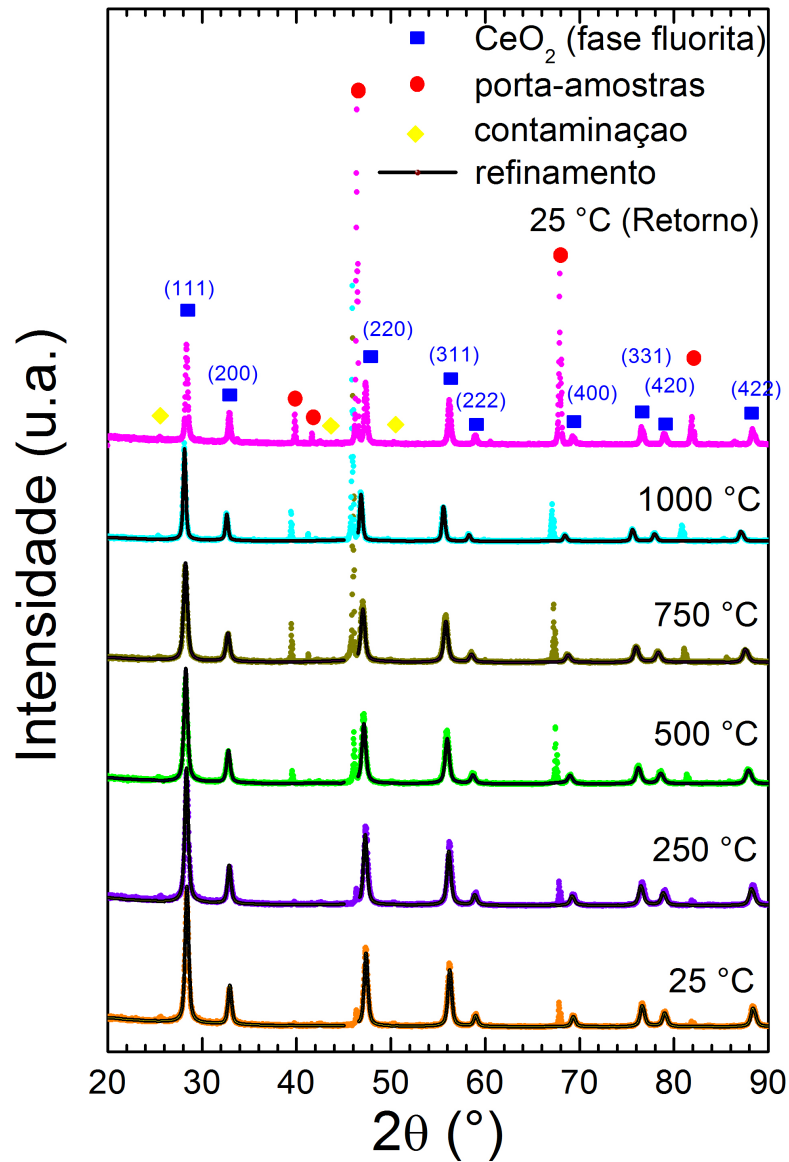


Figura 17 – Difratoogramas referentes ao padrão comercial de CeO<sub>2</sub> e os respectivos resultados do refinamento Rietveld para as temperaturas de 25 °C, 250 °C, 500 °C, 750 °C, 1000 °C e 25 °C retorno.

da estrutura cúbica fluorita para cada temperatura medida. Esses resultados estão mostrados na tabela 5

A tabela 5 mostra que o parâmetro de rede e o tamanho inicial das nanopartículas são,



Temperatura (°C)	Amostra A		Padrão	
	a (Å)	Tamanho (nm)	a (Å)	Tamanho (nm)
25	5,428	2,6	5,417	27,1
250	5,433	3,6	5,418	30,9
500	5,451	6,7	5,433	30,7
750	5,456	16,0	5,453	31,7
1000	5,472	57,2	5,477	81,2

Tabela 5 – Parâmetros de rede e tamanho médio nanopartículas de  $CeO_{2-x}$  em função da temperatura obtidos pelo refinamento Rietveld dos padrões de XRD in situ para as amostra A e para o padrão comercial de  $CeO_2$ .

respectivamente, 5,417 Å, e 27,10 nm, e com o aumento da temperatura observa-se um aumento de aproximadamente 1% em relação ao parâmetro de rede e 200% em relação ao tamanho, para a temperatura de 1000 °C. A figura 18 mostra o comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura para o padrão comercial de  $CeO_2$ . Conforme mostrado no capítulo 2, o óxido de cério apresenta dois coeficientes de dilatação linear, um referente à região de 0 a 500 °C e outro de 500 °C à 1000 °C. Assim, com o ajuste de duas retas associadas a cada um desses intervalos de temperatura é possível determinar o coeficiente de dilatação linear através do coeficiente angular.

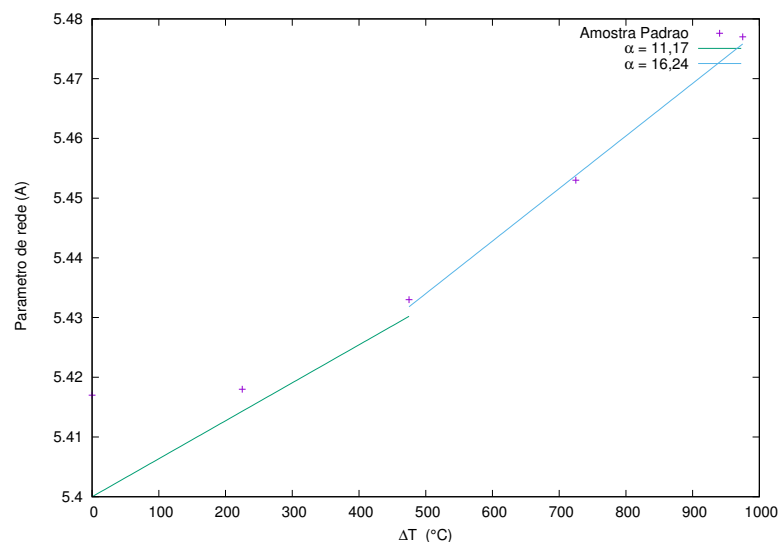


Figura 18 – Comportamento do parâmetro de rede da fase fluorita em função da temperatura para o padrão comercial de  $CeO_2$ .

A tabela 6 mostra uma comparação entre os coeficientes de dilatação linear obtidos nesse trabalho e aqueles obtidos na literatura [7]. É possível observar que o coeficiente de dilatação térmica  $\alpha_1$  obtido experimentalmente está de acordo com o valor encontrado na literatura e o

	Amostra A ( $\cdot 10^{-6} (^{\circ}C^{-1})$ )	Padrão ( $\cdot 10^{-6} (^{\circ}C^{-1})$ )	Padrão [7] ( $\cdot 10^{-6} (^{\circ}C^{-1})$ )
$\alpha_1$	$9 \pm 2$	$11 \pm 2$	$11,5 \pm 0,5$
$\alpha_2$	$8 \pm 2$	$16,2 \pm 0,9$	$12,1 \pm 0,5$

Tabela 6 – Comparação entre os coeficientes de dilatação térmica obtidos nesse trabalho com aqueles existentes na literatura para cada intervalo de temperatura.

valor  $\alpha_2$  obtido está levemente maior do que o valor encontrado na literatura. Um dos motivos para essa diferença pode ser o fato de nesse trabalho ser usado apenas 3 pontos para estimar o coeficiente  $\alpha_2$  nesse trabalho. Além disso, os valores obtidos na literatura referem-se ao  $CeO_2$  na forma *bulk*, diferentemente desse trabalho onde o padrão comercial de  $CeO_2$  é composto por nanopartículas de aproximadamente 27 nm de diâmetro, conforme obtido pelo refinamento Rietveld.

A figura 19 mostra as medidas obtidas de XRD *in situ* em função da temperatura referente a amostra A, com as reflexões de Bragg já identificadas. Observa-se nessa figura, em todas as temperaturas, reflexões de Bragg referentes ao porta amostra. É possível observar que a estrutura cristalina inicial também é cúbica do tipo fluorita (JCPDS - 65- 5923). Observa-se a partir da medida referente à temperatura de  $750^{\circ}C$  o surgimento de 3 novas reflexões de Bragg ( $25,6^{\circ}$ ,  $42,5^{\circ}$  e  $50,4^{\circ}$ ) referentes a uma nova estrutura cristalina. Pode-se dizer que entre  $500^{\circ}C$  e  $750^{\circ}C$  começa a ocorrer uma transição de fase nas nanopartículas A. A fase mais provável referente a essas 3 reflexões de Bragg é a fase hexagonal (JCPDS - 36- 1451). Porém, para a determinação precisa dessa fase seria necessário expor as nanopartículas a um tratamento térmico mais prolongado ou com maiores temperaturas para que ocorresse o surgimento de todas as novas reflexões de Bragg referentes a essa fase. Outra possibilidade seria inserir uma atmosfera redutora de CO, mas devido à limitação experimental, não foi possível realizar esse tratamento térmico. Entretanto, foi submetida proposta à linha de luz XPD do LNLS para realização dessa medidas e a mesma foi aprovada. Novamente, o agendamento das medidas não favoreceu a realização do experimento em tempo hábil para apresentação nesse trabalho. Analisando a estrutura cristalina após o tratamento térmico (temperatura de  $25^{\circ}C$  retorno) verifica-se a presença da nova fase (hexagonal), ou seja, a fase é estável à temperatura ambiente.

Para a amostra A também observa-se o estreitamento e o deslocamento das reflexões de Bragg com o aumento da temperatura. Novamente, esse fato está associado ao processo de aglomeração e dilatação térmica, respectivamente. Através do refinamento Rietveld obteve-se o tamanho e o parâmetro de rede referentes à fase cúbica fluorita da amostra A. Esses resultados

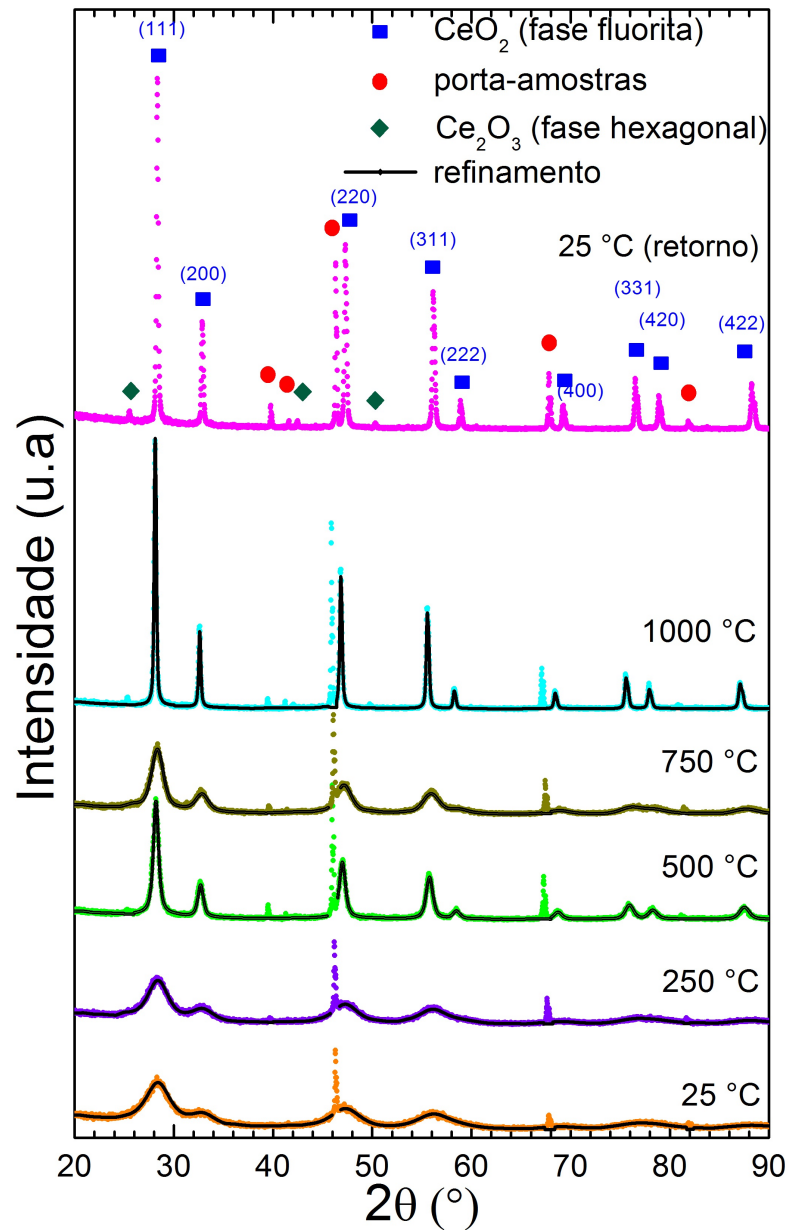


Figura 19 – Difratogramas referentes amostra A e os respectivos resultados do refinamento Rietveld para as temperaturas de 25 °C, 250 °C, 500 °C, 750 °C, 1000 °C e 25 °C retorno.

estão mostrados na tabela 5 junto com os resultados obtidos da amostra padrão. A tabela 20 mostra que o tamanho médio inicial das nanopartículas é de aproximadamente 2,7 nm com um parâmetro de rede de 5,428 Å. Em comparação com a amostra padrão, observa-se uma diferença grande em relação ao tamanho das nanopartículas mas parâmetros de rede próximos. A figura 20 mostra a dependência do parâmetro de rede com a temperatura.

A figura 20 mostra que as retas ajustadas em cada região (25 a 500 °C e 500 a 1000 °C)

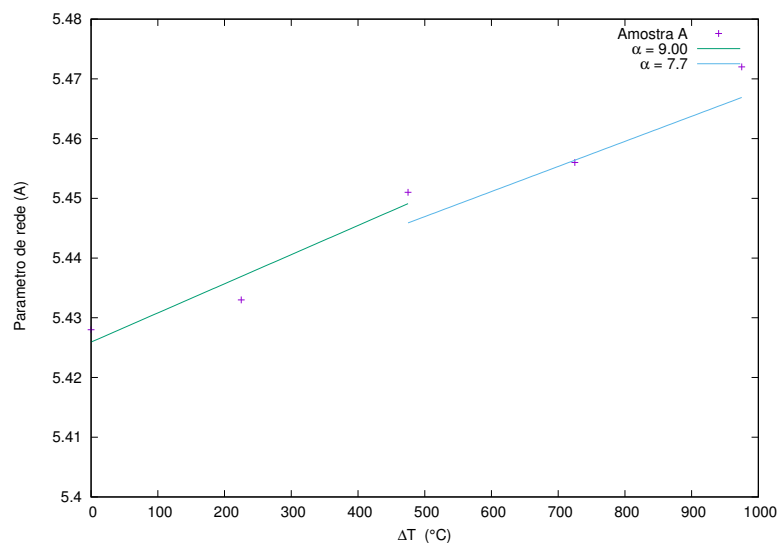


Figura 20 – Comportamento do parâmetro de rede da fase fluorita em função da temperatura para a amostra A.

apresentam praticamente a mesma inclinação, ou seja, o coeficiente de dilatação linear em cada região é praticamente o mesmo. A tabela 6 mostra os valores obtidos do coeficiente de dilatação linear para a amostra A. A amostra A apresenta coeficientes de dilatação linear menores do que aqueles obtidos para nanopartículas de um padrão comercial de  $\text{CeO}_2$ . Uma possível explicação reside no surgimento da nova fase (provavelmente hexagonal) nas nanopartículas A. Para o padrão comercial de  $\text{CeO}_2$ , o efeito da temperatura é expandir a estrutura cristalina do  $\text{CeO}_2$ . Para a amostra A, o aumento da temperatura causa também o surgimento de uma nova fase, a qual certamente modifica a cinética de expansão da estrutura cristalina nessas amostras, implicando assim em 2 coeficientes de dilatação linear significativamente diferentes do padrão comercial de  $\text{CeO}_2$ .

A figura 21 mostra o comportamento do tamanho das nanopartículas das amostras A e do padrão comercial de  $\text{CeO}_2$  em função da temperatura. É possível observar que o tamanho das nanopartículas A aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Por outro lado, para o padrão de  $\text{CeO}_2$  comercial verifica-se um tamanho constante até  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , onde há um aumento abrupto no tamanho das nanopartículas. O comportamento do padrão comercial de  $\text{CeO}_2$  é esperado da literatura. Rahaman et al [26] estudaram o processo de aglomeração de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  e observaram que as nanopartículas são estáveis até a temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, devido ao reduzido tamanho das nanopartículas A sintetizadas, o processo de aglomeração inicia para baixas temperaturas, da ordem de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

A figura 22 mostra os padrões de XRD *in situ* obtidos em função da temperatura

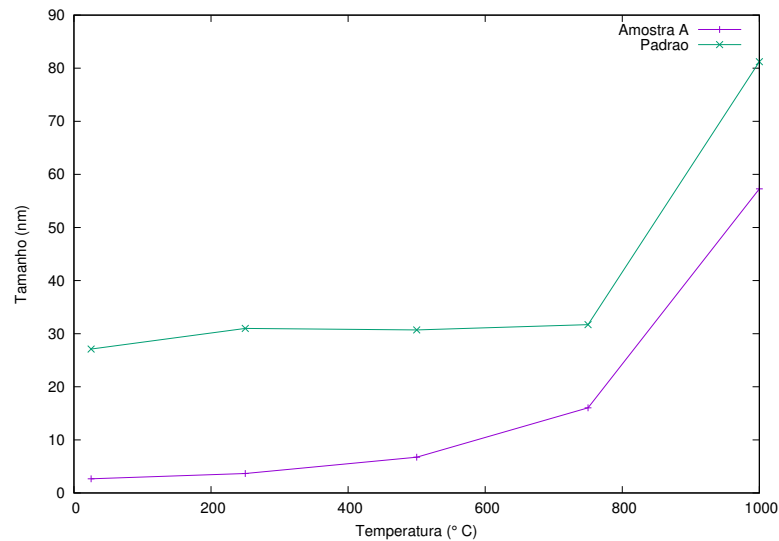


Figura 21 – Tamanho das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  em função da temperatura para as amostra A e padrão comercial de  $\text{CeO}_2$ .

para a amostra B, com as reflexões de Bragg já identificadas. Analisando a medida referente à amostra como preparada, na temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , é possível observar que a fase inicial também é cúbica fluorita (JCPDS - 65 -5923) e também observa-se a presença da fase de Rh-Pt referente ao porta amostra utilizado na medida. Essa amostra apresentou uma transição de fase similar àquela apresentada pela amostra A em uma temperatura entre  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Ou seja, o processo de transformação de fases inicia em uma temperatura menor do que no caso da amostra A. É interessante notar que, do trabalho prévio [12], é conhecido que as amostras A e B possuem a menor e maior temperatura de redução na atmosfera de CO ( $105\text{ }^\circ\text{C}$  e  $281\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente). Apesar disso, nesse trabalho observa-se um comportamento aparentemente contraditório. Isso indica que, na verdade, o processo de mudança de fase é mais complexo e não depende apenas da fração de Ce(III) pois, se assim fosse, a amostra B aumentaria a fração de Ce(III) em uma temperatura menor do que aquela obtida para a amostra A. Isso justifica novamente o uso de medidas de XRD *in situ* em atmosfera de CO para o completo entendimento do fenômeno físico de transformação de fases. Além dessa fase, é possível identificar o surgimento de dubletos nas reflexões de Bragg em  $2\theta = 32,4^\circ$  e  $55,4^\circ$  na temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . O surgimento dos dubletos pode ser interpretado como uma nova fase, cúbica do tipo fluorita com um parâmetro de rede maior. A figura 23 mostra o dubleto referente a  $2\theta = 55,4^\circ$ . Devido ao surgimento desses dubletos e por essas reflexões de Bragg ainda estarem muito próximas da fase fluorita original, não foi feito o refinamento Rietveld nos difratogramas dessa amostra. O surgimento dessa nova fase precisa ser estudado em detalhes

com uma atmosfera redutora para acelerar o processo de redução e, assim, ser possível obter difratogramas mais ricos em informação dessa nova fase.

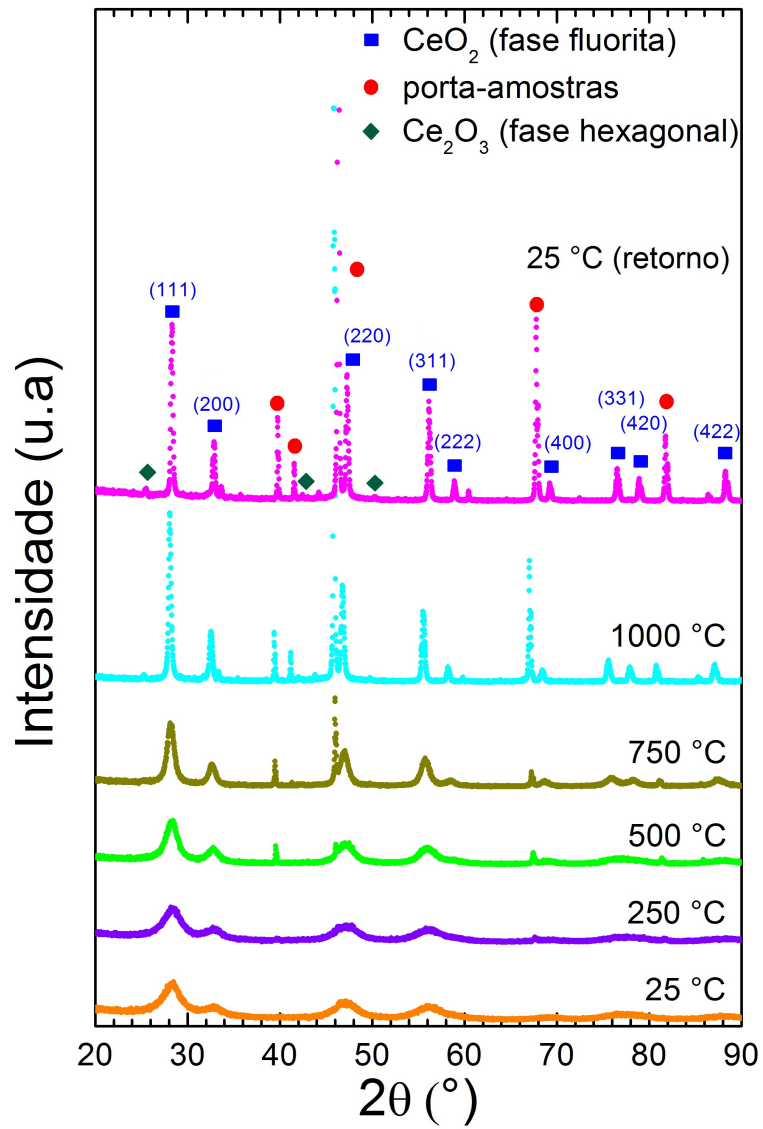


Figura 22 – Difratogramas referentes amostra B para as temperaturas de 25 °C, 250 °C, 500 °C, 750 °C, 1000 °C e 25 °C retorno.

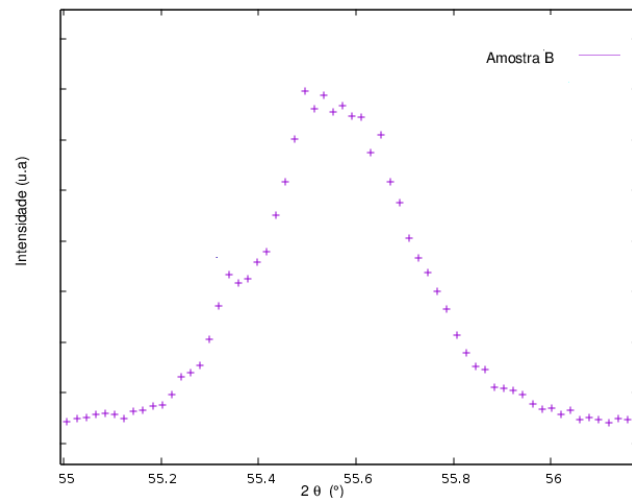


Figura 23 – Reflexão de Bragg referente a nova fase fluorita da amostra B ( $2\theta = 55,4^\circ$ ).

## 5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, nanopartículas de  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ) foram expostas a tratamentos térmicos em alta temperatura visando estudar a cinética de redução e transformação de fases das nanopartículas. O método tipicamente empregado na literatura para determinação da energia de ativação do processo de redução está em desacordo com o modelo analítico de Bulfin, o qual possui fundamentação teórica sólida. Mesmo com a presença de tratamento térmico em atmosfera ambiente (composta basicamente por 80%  $\text{N}_2$  + 20%  $\text{O}_2$ ), observa-se o início de transição de fases nas nanopartículas sintetizadas, diferentemente dos resultados obtidos para um padrão comercial de  $\text{CeO}_2$ . Dessa forma, obtém-se medidas do coeficientes de dilatação linear das nanopartículas sintetizadas e informações sobre o processo de aglomeração das nanopartículas.

Uma das perspectivas para a continuação do presente trabalho é a realização de medidas de XANES *in situ* resolvido no tempo na borda  $L_3$  do Ce com a temperatura fixa e tempo variável, para poder obter a energia de ativação do processo de redução das nanopartículas na nova fase. Além disso, pretende-se fazer medidas de XRD *in situ* com a amostra exposta à atmosfera redutora de CO, que implicaria em uma redução mais acentuada das nanopartículas. Assim, será possível ter uma evidência maior e mais aprofundada do processo de transição de fases. Para complementar o estudo, medidas de EXAFS *in situ* na borda  $L_3$  do Ce serão realizadas visando sondar a ordem atômica local em torno dos átomos de Ce durante o processo de transição de fases, assim complementando os resultados obtidos para a ordem de longo alcance (medidas de XRD *in situ*).



## REFERÊNCIAS

- [1] C. C. L. d. Santos et al. Síntese e aplicação biotecnológica de nanoestruturas de óxido de cério (iv), obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- [2] A. Trovarelli. Catalytic properties of ceria and  $CeO_2$  -containing materials. *Catalysis Reviews*, 38(4):439–520, 1996.
- [3] J. K. Smith. History of catalysis. *Encyclopedia of Catalysis*, 2003.
- [4] V. A. Alves, L. Silva, and J. F. C. Boodts. Análise por difração de raios-x de filmes de óxidos cerâmicos compostos por  $IrO_2 / TiO_2 / CeO_2$ . *Química nova*, 23(5):608–613, 2000.
- [5] C. H. Conte. *Utilização de catalisadores de Cobre e Cobalto suportados em  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  e matrizes de  $CeO_2 - TiO_2$ , para redução de NO com CO na ausência ou presença de  $O_2$* . Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2007.
- [6] P. M. de Souza, J. R. de Lima, R. C. Neto, L. V. Mattos, F. B. Noronha, and L. E. Borges. Estudo do comportamento de catalisadores de pd suportados em  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $CeZrO_2$  na reação de hidrodessoxigenação do fenol. *XXIII Congresso Iberoamericano de Catálisis*. Santa Fé, Argentina, 2012.
- [7] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, 129(1-4):63–94, 2000.
- [8] L. Malavasi, C. A. Fisher, and M. S. Islam. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chemical Society Reviews*, 39(11):4370–4387, 2010.
- [9] T. D. Thermal expansion data: Iii sesquioxides,  $U_2N_3$ , with the corundum and the a-, b- and C- $M_2O_3$  structures. *Journal of the British Ceramic Society*, 83(3):92–98, 1984.
- [10] G. Brauer and U. Holtschmidt. Über die oxyde des cers. iii. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 279(3-4):129–137, 1955.
- [11] D. Bevan. Ordered intermediate phases in the system  $CeO_2 - Ce_2O_3$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1(1-2):49–59, 1955.

- [12] G. B. Della Mea, L. P. Matte, A. S. Thill, F. O. Lobato, E. V. Benvenuti, L. T. Arenas, A. Jürgensen, R. Hergenröder, F. Poletto, and F. Bernardi. Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide ( $\text{CeO}_{2-x}$ ,  $0 < x < 0.5$ ) nanoparticles. *Applied Surface Science*, 422:1102–1112, 2017.
- [13] B. Bulfin, A. Lowe, K. Keogh, B. Murphy, O. Lubben, S. Krasnikov, and I. Shvets. Analytical model of  $\text{CeO}_2$  oxidation and reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(46):24129–24137, 2013.
- [14] S. Arrhenius. Über die dissociationswärme und den einfluss der temperatur auf den dissociationsgrad der elektrolyte. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1):96–116, 1889.
- [15] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos. Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1-2):57–68, 2005.
- [16] J. Cezar, F. Vicentin, and H. Tolentino. Aplicação de técnicas de absorção de raios x no estudo de materiais magnéticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3), 2000.
- [17] A. Craievich. Aplicações da luz síncrotron. *Física: tendências e perspectivas*. Livraria da Física, página 169, 2005.
- [18] D. Koningsberger and R. Prins. X-ray absorption: principles, applications, techniques of exafs, sexafs, and xanes. 1988.
- [19] G. M. do Nascimento and M. L. Temperini. Elucidando os estados de oxidação do nitrogênio através da espectroscopia de absorção de raios-x na borda k do nitrogênio. *Química Nova*, 29(4):823, 2006.
- [20] C. Lee, H. Oyanagi, C. Sekine, I. Shirotani, and M. Ishii. XANES study of rare-earth valency in  $\text{Lu}_4\text{P}_{12}$  ( $\text{Lu} = \text{Ce}$  and  $\text{Pr}$ ). *Physical Review B*, 60(19):13253, 1999.
- [21] M. R. Piton. *Síntese e caracterização do composto  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  nanoestruturado*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo.
- [22] J. C. Cezar, N. M. Souza-Neto, C. Piamonteze, E. Tamura, F. Garcia, E. J. Carvalho, R. T. Neueschwander, A. Y. Ramos, H. C. Tolentino, A. Caneiro, et al. Energy-dispersive x-ray absorption spectroscopy at LNLS: investigation on strongly correlated metal oxides. *Journal of synchrotron radiation*, 17(1):93–102, 2010.

- [23] B. D. Cullity and S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education, 2014.
- [24] A. F. Silva. *Caracterização e determinação da ocupação catiônica de nanopartículas de magnetita dopadas com ítrio*. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2016.
- [25] J. L. Antoniassi. *A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2010.
- [26] Y. Zhou and M. Rahaman. Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO<sub>2</sub> powders. *Journal of materials research*, 8(7):1680–1686, 1993.

## APÊNDICE A

### Síntese das nanopartículas de $\text{CeO}_{2-x}$ ( $0 < x < 0,5$ )

As nanopartículas de  $\text{CeO}_{2-x}$  foram sintetizadas por Della Mea e colaboradores [12] da seguinte forma: Nitrato de de cério amoniacal (2g) foi dissolvido em água ultrapura "tipo 1"(6 mL). Esta solução foi gotejada em uma solução aquosa saturada de carbonato de amônio (14 mL), sob agitação magnética. Observou-se um precipitado branco que foi facilmente dissolvido sob agitação. O pH da mistura foi mantido igual a 9 pela adição de carbonato de amônio. Após 30 min sob agitação, obteve-se uma solução laranja amarelada composta por carbonato de cério amoniacal (precursor). A solução foi filtrada para remoção do excesso de carbonato de amônio. Alíquotas da solução de precursor foram misturadas com água e/ou etanol em temperaturas determinadas. As misturas foram manitidas sob agitação por 16 h. Após esse período, observou-se a formação de precipitados, os quais foram lavados 3 vezes com água, centrifugados e mantidos em estufa a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 h. A amostra A foi sintetizada utilizando-se 2 mL da solução de precursor e 2 mL de água como solvente e uma temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , já a amostra B diferencia da amostra A devido a temperatura de síntese que é de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .