

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_2) DOPADO COM 4%, 8% E 12% DE MOLIBDÊNIO (Mo)

Otto M. A. Cordeiro¹ (IC), Ana L.P. Figueredo¹ (IC), Adelio J. M. G. dos Santos¹ (IC), Maria Cecília M. L. de Carvalho¹ (IC), Aislan L. Valério¹ (PG), Daniel C. Amaral¹ (PG), Giselle M. Silva¹ (PG), Hugo M. S. Nascimento¹ (PG), Jordano Samuel Siqueira (PG)¹ Francisco M. Filho (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá – Campus Theodomiro Carneiro Santiago.

Palavras-chave: Hidrotermal, Micro-ondas. Semicondutor. Sensor. Monóxido de Carbono.

Introdução

Neste trabalho, nanopartículas de CeO_2 dopadas com 4%, 8% e 12% de Mo foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), a fim de investigar a influência da dopagem nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do material (LÓPEZ-MENA et al., 2017). A caracterização foi realizada por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG) e dilatometria (WANG et al., 2010). Os resultados mostraram que a dopagem com Mo reduziu o tamanho médio das partículas de 45 nm (CeO_2 puro) para até 28 nm (12% de Mo), e que houve um deslocamento na banda de absorção de 420 nm para 400 nm, indicando um aumento na sensibilidade do material (OLIVEIRA et al., 2020).

Metodologia

O trabalho desta Iniciação Científica foi realizado através de três etapas:

- 1 Revisão bibliográfica;
- 2 Síntese pelo método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HMA) de 4 compostos de CeO_2 , sendo uma composição pura e outras três dopadas com 4%, 8% e 12% de Mo, como no processo a seguir:
- 3

Figura 1 – Processo de Síntese.



Fonte: Otto M. A. Cordeiro (2024).

- A - Aferição da massa dos precursores;
- B - Diluição dos respectivos precursores;
- C - Versagem das soluções;
- D - Micro-ondas com os seguintes parâmetros:
Rampa de Aquecimento: 10° C/min;
Tempo de Síntese: 8 min;
Temperatura de Síntese: 100° C;
- E - Lavagem por centrifugação;
- F - Secagem por 72h em estufa a 100°C;
- G - Desaglomeração do precipitado e armazenamento em eppendorfs.

3. Caracterizações:

A morfologia e estrutura dos compostos sintetizados foram avaliadas por:

Espectroscopia UV-Vis, para determinar as propriedades ópticas dos materiais e a influência da dopagem na refletância de luz no espectro visível (ARASU et al., 2017).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para análise da morfologia e do tamanho das partículas (PROCÓPIO et al., 2020).

Difratometria de Raios-X (DRX), para identificar as fases cristalinas e a possível mudança na estrutura do CeO_2 com a introdução de Mo (CARVALHO et al., 2022).

Termogravimetria (TG) de 30 a 980°C para determinar a estabilidade térmica e degradação (ROCHA; MUCCILLO, 2003).

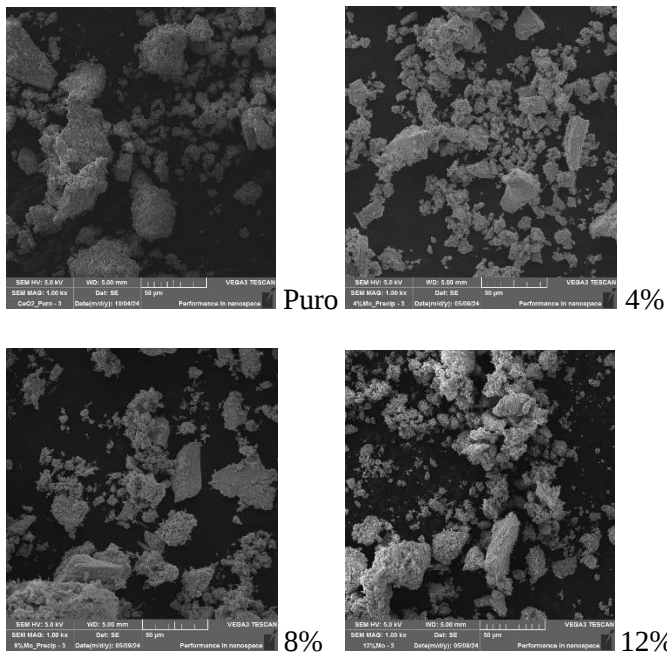
Dilatometria para determinar a temperatura de sinterização, com variação de temperatura de 30°C a 1200°C (BONDIOLI et al., 2000).

Resultados e discussão

Morfologia e Tamanho de Partícula: as imagens obtidas por MEV (Figura 2) revelam que as partículas de CeO_2 dopado com 4%, 8% e 12% de Mo apresentam morfologias bastante homogêneas. O tamanho médio das partículas foi reduzido conforme a concentração de Mo aumentou. Para o CeO_2 puro, o tamanho médio foi de

aproximadamente 45 nm, enquanto as amostras dopadas com 4%, 8% e 12% de Mo apresentaram tamanhos médios de 35 nm, 30 nm e 28 nm, respectivamente (SHANNON, 1976). Essa redução no tamanho das partículas pode ser atribuída à distorção da rede cristalina causada pela incorporação do Mo (MENG; WANG; CUI, 2013).

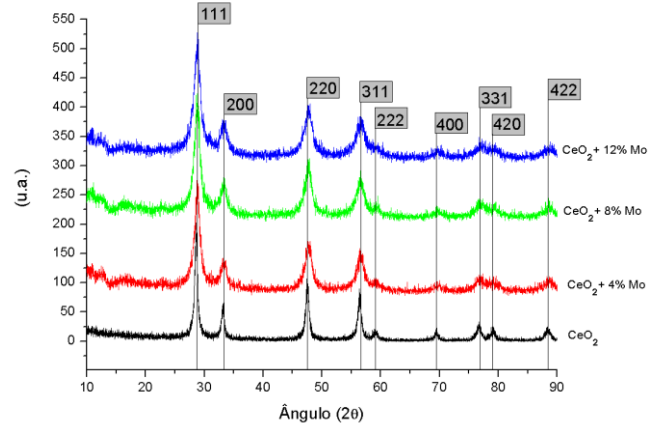
Figura 2: Microscopia Eletrônica de Varredura:



Fonte: Laboratório de Microscopia Eletrônica da Unifei campus Itabira. Técnico responsável: Jordano Samuel Siqueira.

Difratometria de Raios-X (DRX): os padrões de difração de raios-X, mostrados na Figura 3, indicam que todas as amostras mantiveram a estrutura cúbica fluorita típica do CeO_2 , sem a presença de fases secundárias, o que confirma a incorporação bem-sucedida do Mo na matriz do CeO_2 (LIU et al., 2011). Observou-se um leve deslocamento dos picos principais (111) e (200) para ângulos maiores com o aumento da concentração de Mo. No CeO_2 puro, o pico (111) aparece em $28,55^\circ$, enquanto nas amostras dopadas com 4%, 8% e 12% de Mo, os picos foram observados em $28,65^\circ$, $28,72^\circ$ e $28,80^\circ$, respectivamente (MENG et al., 2014), sugerindo uma contração da célula unitária com o aumento da dopagem.

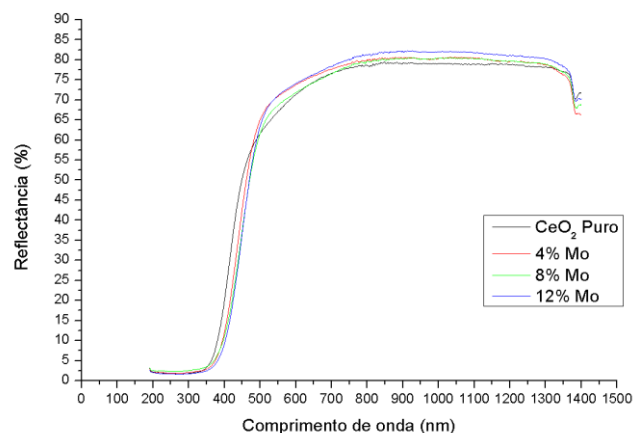
Figura 3: Difração de Raio-X, DRX.



Fonte: Otto M. A. Cordeiro (2024)

Propriedades Ópticas (Espectroscopia UV-Vis): os espectros de absorção UV-Vis das amostras dopadas com Mo (Figura 4) mostram que a banda de absorção do CeO_2 puro está centrada em 420 nm, enquanto que nas amostras dopadas com 4%, 8% e 12% de Mo, essa banda foi deslocada para 410 nm, 405 nm e 400 nm, respectivamente. Esse deslocamento para menores comprimentos de onda (efeito blueshift) pode ser explicado pelo aumento da banda de gap com a introdução de Mo, o que é um indicativo da formação de novos níveis eletrônicos no material dopado (WANG et al., 2010).

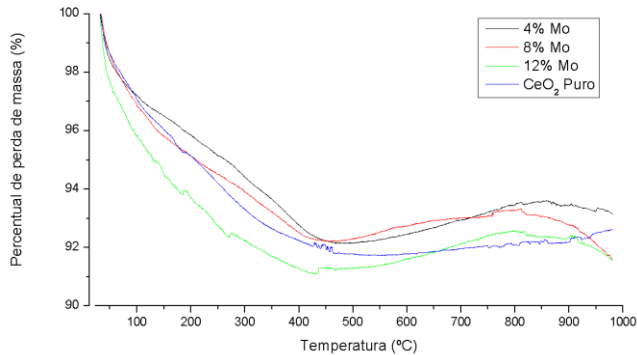
Figura 4: Reflectância UV-Vis.



Fonte: Otto M. A. Cordeiro (2024).

Estabilidade Térmica (Termogravimetria e Dilatometria)

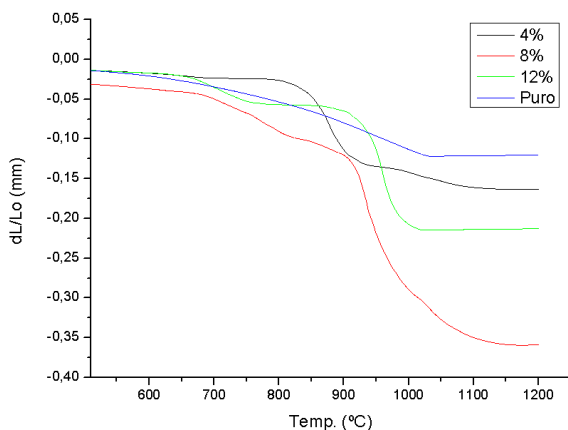
Figura 5: Termogravimetria:



Fonte: Otto M. A. Cordeiro (2024)

Os testes de termogravimetria (Figura 5) mostraram que as amostras dopadas apresentaram uma excelente estabilidade térmica até cerca de 700°C, com perdas de massa inferiores a 10% em todos os casos. Além disso, a análise de dilatometria (Figura 6) revelou uma leve expansão térmica nas amostras, mas com contrações sem uma correlação direta entre a quantidade de dopante e os resultados obtidos (ROCHA; MUCCILLO, 2003).

Figura 6 – Dilatometria Consolidada.



Fonte: Otto M. A. Cordeiro (2024)

Conclusões

A dopagem do CeO_2 com molibdênio mostrou-se eficaz em alterar suas propriedades estruturais e ópticas, especialmente no que tange à redução do tamanho das partículas e ao aumento da seletividade para interações ópticas (LIU et al., 2011). As variações observadas na morfologia e nas características ópticas sugerem que o CeO_2 dopado com Mo apresenta um potencial significativo para aplicação em sensores de monóxido de

carbono, devido à sua sensibilidade aprimorada (MENG; WANG; CUI, 2013). A estabilidade térmica e estrutural do material sintetizado também reforça sua viabilidade em aplicações que envolvem ambientes de alta temperatura (CARVALHO et al., 2022). O uso do método hidrotermal assistido por micro-ondas provou ser eficiente na produção de nanopartículas de CeO_2 dopadas (LÓPEZ-MENA et al., 2017).

Como continuação deste estudo, pretende-se agora realizar as caracterizações elétricas do particulado em filmes finos produzidos pelo método *Pechini*.

Agradecimentos

Meus pais e meu filho sempre acreditaram que eu faria alguma diferença em uma universidade com centro de pesquisa e, mesmo com muitas dificuldades, foram as primeiras pessoas a me incentivar a investir todo o meu tempo e conhecimento nesta academia, sendo então responsáveis diretos por meus resultados nela.

Igualmente agradeço agora por este divisor de águas na minha vida acadêmica e profissional que foi o contato direto com os procedimentos e equipamentos de pesquisa científica, de forma rigorosa e objetiva, ainda que leve e confortável. Primeiramente ao meu orientador e grande mentor, o Pós - Doutor Francisco Moura Filho, coordenador da pesquisa e quem me guiou em todos os momentos, sempre de forma profissional e lúdica.

Agradeço também aos meus co-mentores, Clecio, Hugo, Daniel, Jordânio e Aislan que me deram direcionamentos e insights importantíssimos em todas as etapas do processo e ainda foram grandes ombros em momentos difíceis.

Meus agradecimentos especiais aos meus colegas de Iniciação Científica que contribuíram com paciência invejável para a realização deste trabalho como um todo. Adélio, Ana, Maria e Wendy, sem vocês não teria sido possível!

É importante reconhecer a imprescindível participação das instituições de fomento à pesquisa e ensino, nas mais diversas esferas da administração pública. À prefeitura de Itabira, por toda a infraestrutura de transporte público, ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAv) pela infraestrutura laboratorial inigualável, à Universidade Federal de Itajubá - Campus Theodomiro Carneiro Santiago (UNIFEI - Itabira), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo amplo e coeso apoio estrutural e financeiro fornecido durante o referido

projeto de Iniciação Científica. Suas contribuições, em todos os níveis, foram fundamentais para o sucesso desta pesquisa.

Referências

- LÓPEZ-MENA, E. R. et al. *Simple route to obtain nanostructured CeO₂ microspheres and CO gas sensing performance*. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, p. 169-178, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-017-1951-x>. Acesso em: 06 out. 2024.
- WANG, G.; UM, Q.; CHEN, T.; WANG, Y. *Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, p. 202-207, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.053>. Acesso em: 06 out. 2024.
- OLIVEIRA, R. C. et al. *Influence of synthesis time on the morphology and properties of CeO₂ nanoparticles: an experimental-theoretical study*. **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 7, p. 5031-5042, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00165>. Acesso em: 06 out. 2024.
- ARASU, M. V. et al. *Green chemical approach towards the synthesis of CeO₂ doped with seashell and its bacterial applications intermediated with fruit extracts*. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, v. 173, p. 50-60, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.05.032>. Acesso em: 06 out. 2024.
- PROCÓPIO, A. M. S. et al. *CeO₂ thin film supported on TiO₂ porous ceramics*. **Materials Letters**, v. 276, p. 128224, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128224>. Acesso em: 06 out. 2024.
- CARVALHO, J. C. L. et al. *High-performance CeO₂ nanostructures for the elimination of accidental poisoning caused by CO intoxication*. **Open Ceramics**, v. 12, p. 100298, 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100298>. Acesso em: 06 out. 2024.
- ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S. *Preparation and characterization of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} solid electrolyte by polymeric precursor techniques*. **Materials Science Forum**, v. 416-418, p. 711-719, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.416-418.711>. Acesso em: 06 out. 2024.
- BONDIOLI, F. et al. *Nonconventional synthesis of praseodymium-doped ceria by flux method*. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 2, p. 324-330, 2000. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cm990128j>. Acesso em: 06 out. 2024.
- SHANNON, R. D. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>. Acesso em: 06 out. 2024.
- MENG, F.; WANG, L.; CUI, J. *Controllable synthesis and optical properties of nano-CeO₂ via a facile hydrothermal route*. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 556, p. 102-108, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.096>. Acesso em: 06 out. 2024.
- LIU, B. et al. *High-pressure Raman study on CeO₂ nanospheres self-assembled by 5 nm CeO₂ nanoparticles*. **Physica Status Solidi (b)**, v. 248, n. 5, p. 1154-1157, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201000807>. Acesso em: 06 out. 2024.
- MENG, T. et al. *Enhanced capacity for lithium-air batteries using LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃-CeO₂ composite catalyst*. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 12, p. 4058-4066, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-014-8070-1>. Acesso em: 06 out. 2024.