

## SÍNTESE DAS ESTRUTURAS ÓXIDO DE CÉRIO (CeO<sub>2</sub>) DOPADO COM VANÁDIO PELO MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS

Maria Cecília M. L. de Carvalho<sup>1</sup> (IC), Ana L.P. Figueredo<sup>1</sup> (IC), Adelio J. M. G. dos Santos<sup>1</sup> (IC), Otto M. A. Cordeiro<sup>1</sup> (IC), Daniel C. Amaral<sup>1</sup> (PG), Hugo M. S. Nascimento<sup>1</sup> (PG), Giselle M. Silva<sup>1</sup> (PG), Aislan L. Valério<sup>1</sup> (PG), Francisco M. Filho (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UNIFEI-Universidade de Itajubá-Campus Itabira

**Palavras-chave:** Dopagem. Síntese hidrotermal. Síntese por micro-ondas. Óxido de cério. Vanádio.

### Introdução .

A síntese de nanopartículas de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) dopado com vanádio, utilizando a técnica hidrotermal assistida por micro-ondas, foi utilizada para obtenção de materiais de alta pureza e com controle morfológico. O CeO<sub>2</sub> é valorizado por sua alta mobilidade de oxigênio e potencial redox, com aplicações em catálise, células a combustível e sensores. A dopagem com vanádio busca melhorar a resistência mecânica e as propriedades elétricas do material, gerando novos materiais com características aprimoradas. A técnica hidrotermal escolhida facilita o controle sobre a homogeneidade e o tamanho das partículas, e o estudo investiga o impacto de diferentes concentrações de vanádio nas propriedades morfológicas e ópticas do CeO<sub>2</sub>.

### Metodologia

#### 2.1 Materiais

Os reagentes químicos utilizados na síntese dos pós de óxido de cério dopado com vanádio em diferentes proporções molares Ce<sub>1-(3/4x)</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0,00; 0,04; 0,08; 0,12), juntamente com seus respectivos níveis de pureza e fórmulas moleculares. O nitrato de cério III foi utilizado como precursor do óxido de cério, e o cloreto de vanádio foi utilizado como precursor para o vanádio, enquanto o hidróxido de potássio atuou como agente mineralizador na obtenção do hidróxido de cério.

#### 2.2 Métodos

##### 2.2.1 Síntese de nanopartículas

Figura 1- Fluxograma do processo de síntese de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> utilizando vanádio como dopante a partir da síntese HAM.



Fonte. Autoral

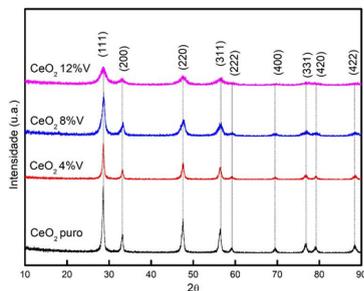
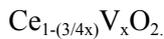
### Resultados e discussão

A seguir serão apresentados os resultados das técnicas de caracterização morfológicas e estruturais realizadas nos pós de Ce<sub>1-(3/4x)</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, onde x foi variado nos valores de 0,0; 4,0; 8,0; 12,0 em mol. Os resultados serão indicados como CeO<sub>2</sub> puro, CeO<sub>2</sub> 4% V, CeO<sub>2</sub> 8% V e CeO<sub>2</sub> 12% V respectivamente, em todos os resultados.

#### 3.1 Análise de Difractometria de Raios X (DRX)

Os resultados de difração de raios X (DRX) mostram padrões semelhantes, com picos indexados à estrutura cúbica tipo fluorita do CeO<sub>2</sub>, pertencente ao grupo espacial Fm3m. A dopagem com vanádio reduz o tamanho dos cristalitos, conforme evidenciado pela equação de Scherrer, que relaciona o alargamento dos picos de difração ao tamanho dos cristalitos. À medida que a dopagem aumenta, a intensidade dos picos diminui devido à substituição de íons Ce<sup>4+</sup> por íons de vanádio, que têm raio iônico menor, resultando em distorções na rede cristalina e aumento da desordem estrutural. Os picos se deslocam para valores maiores de  $\theta$ , mas não foram identificadas fases secundárias, confirmando a eficácia da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM) na produção de materiais puros e cristalinos.

Figura 2. Padrões de difração de raios X dos pós de



Fonte. Autoral

### 3.1.1 Tamanho médio de cristalito

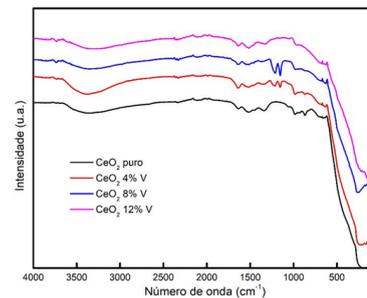
O tamanho médio do cristalito das amostras foi investigado usando a equação de Scherrer (HOLZWART e GIBSON, 2011) e os valores dos tamanhos são 15,45 nm para o puro, 14,88 nm para o 4%, 8,36 nm para o 8% e 3,84 nm para o 12%. A dopagem com vanádio resultou em uma redução significativa no tamanho médio dos cristalitos de  $\text{CeO}_2$ , que caiu de 15,45 nm para 3,84 nm com o aumento do teor de vanádio. Essa diminuição é atribuída à substituição dos íons  $\text{Ce}^{4+}$ , que possuem raio iônico maior (0,97 Å), pelos íons  $\text{V}^{3+}$ , que têm raio menor (0,64 Å). Entretanto, com o aumento da dopagem, os íons de vanádio tendem a se acumular à medida que os sítios substitucionais se preenchem, o que pode levar à formação de aglomerados e ao aumento no tamanho dos cristalitos, conforme relatado na literatura (ANTONY e YADAV, 2021).

### 3.2 Análise de Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros vibracionais de infravermelho dos pós de  $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{V}_x\text{O}_2$ , analisados entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , mostram comportamento similar entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $1340\text{ cm}^{-1}$ , com variações a partir dessa faixa. O  $\text{CeO}_2$  apresenta dois modos ativos, com bandas de absorção em  $1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às vibrações assimétricas de estiramento das ligações. Foram observadas bandas adicionais, como em  $3400\text{ cm}^{-1}$  (ligação O-H),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (H-O-H) e  $2300\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$  adsorvido). A ausência de grupos nitratos e cloretos confirma a formação dos nanocristais de  $\text{CeO}_2$  durante a síntese HAM.

Fonte. Autoral

Figura 3- Espectro de FT-IR

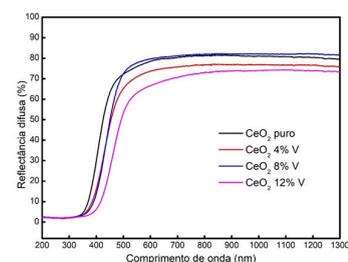


Fonte. Autoral

### 3.3 Análise de Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

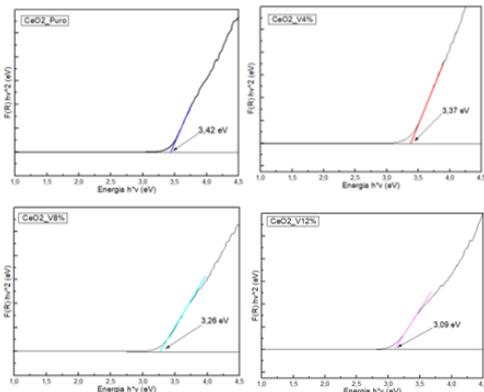
Os espectros de absorção UV-Vis das amostras de  $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{V}_x\text{O}_2$  foram obtidos por refletância difusa, e o bandgap foi determinado usando o método de Kubelka-Munk. Observou-se alta refletância no espectro visível e baixa na região UV. A dopagem com vanádio resultou em uma redução do bandgap, causada pela redução dos íons  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$ , criando vacâncias de oxigênio e níveis de energia intermediários no bandgap. Esse comportamento está em acordo com as análises de DRX, facilitando a transição eletrônica entre os estados 4f e 5d do cério (GORAUS e ŚLEBARKI, 2011; SARANYA, 2014).

Figura 4 - Refletância difusa dos pós de  $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{V}_x\text{O}_2$



Fonte. Autoral

Figura 5 - Band gap dos pós de  $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{V}_x\text{O}_2$

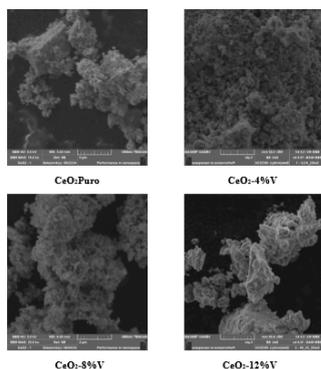


Fonte. Autoral

### 3.4 Análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5 mostra as imagens de MEV das amostras de  $\text{CeO}_2$  puro e dopado com vanádio não revelaram morfologia bem definida, com partículas de 30-40 nm e alto grau de aglomeração devido a forças eletrostáticas e de Van der Waals (ENDRES, CIACCHI, COLOMBI e MÄDLER, 2021).. Comparando com o estudo de Zhou (ZHOU, 2021), que obteve nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  com morfologia cúbica por um processo hidrotérmico mais longo e a temperaturas mais altas, a síntese assistida por micro-ondas é uma alternativa vantajosa, reduzindo o tempo e o custo do processo.

Figura 5 - Micrografias de MEV dos pós de  $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{V}_x\text{O}_2$



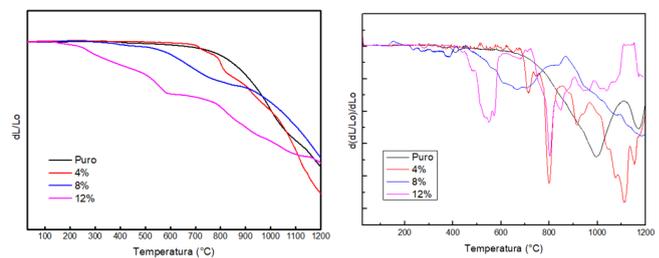
Fonte. Autoral

### 3.5 Análise de Dilatometria (DIL)

A retração linear em função da temperatura para os pós  $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{V}_x\text{O}_2$ , e a derivada dessa retração. As amostras dopadas com vanádio apresentaram retração

significativa, especialmente acima de  $600^\circ\text{C}$ , indicando o início da sinterização. A amostra com 4% de vanádio exibiu a maior retração, evidenciando que a dopagem facilita a densificação do material. Amostras com maior teor de vanádio, como 8%, também mostraram retração acentuada, enquanto a amostra com 12% teve comportamento mais irregular. A dopagem com vanádio introduz defeitos na estrutura, alterando as condições de sinterização e as propriedades mecânicas do  $\text{CeO}_2$ .

Figuras 6 e 7 - retração linear e derivada da retração linear.

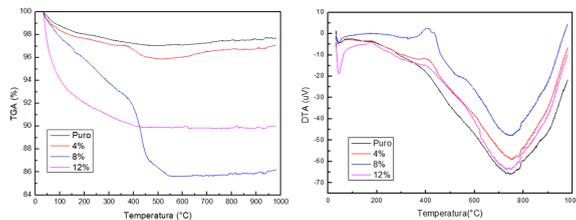


Fonte. Autoral

### 3.6 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os resultados da análise termogravimétrica (TG) e da Análise Térmica Diferencial (DTA) para os pós de  $\text{CeO}_2$  puro e dopados com vanádio são apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente. O  $\text{CeO}_2$  puro demonstra alta estabilidade térmica, com uma perda de massa de apenas 2% até  $1000^\circ\text{C}$ . As amostras dopadas perdem massa com o aumento da dopagem, alcançando uma perda de 14% na amostra com 8% de vanádio. Com 12%, a perda de massa é menor do que a de 8%, indicando uma variação na estabilidade. A análise TG revela que a diminuição da massa se deve à decomposição, evaporação de compostos voláteis e redução do estado de oxidação. Em presença de oxigênio, pode haver um aumento na massa devido à oxidação. A DTA identifica três eventos: o primeiro, em cerca de  $80^\circ\text{C}$ , está associado à desidratação; o segundo, em aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ , refere-se à perda de massa; e o terceiro, entre  $600^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , indica um ganho de massa relacionado à oxidação e à promoção de  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Ce}^{4+}$ , evidenciando a influência da dopagem com vanádio nas mudanças do estado de oxidação do material.

Figura 8 e 9 - TG e DTA



Fonte. Autoral

### Conclusões

A dopagem do óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) com vanádio provocou mudanças significativas em suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. A adição de vanádio reduziu o tamanho dos cristalitos, sem formar fases secundárias, comprovando a eficácia do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Além disso, a dopagem diminuiu o band gap óptico, tornando o material mais adequado para aplicações em dispositivos eletrônicos e catalíticos. As análises térmicas indicam que o vanádio facilita a densificação do  $\text{CeO}_2$  em temperaturas mais baixas. Esses resultados confirmam que a dopagem com vanádio não só preserva, mas aprimora propriedades essenciais do  $\text{CeO}_2$ , como estabilidade térmica e potencial redox, expandindo suas aplicações em áreas tecnológicas de ponta.

### Agradecimentos

Agradeço à minha família e ao meu namorado Kelvin pelo apoio constante, e ao Professor Dr. Francisco Moura Filho, meu orientador, pela oportunidade de aprendizado e crescimento acadêmico. Expresso gratidão aos colegas do LIMAv pela colaboração e compartilhamento de conhecimentos, assim como aos técnicos Jordano Samuel Siqueira e Nilson Magalhães Lage pelo profissionalismo e contribuição técnica durante os experimentos. Sou profundamente grata à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), à FAPEMIG, ao LIMAv e à CAPES pelo suporte essencial para a realização deste projeto. Agradeço a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o sucesso deste estudo.

### Referências

D'AGOSTINO, Alfred T. Determination of thin metal film thickness by x-ray diffractometry using the Scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission/reflection visible spectroscopy. *Analytica chimica acta*, v. 262, n. 2, p. 269-275, 1992.

BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; e CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, p. 75–90, 2009.

SANGIORGI, Nicola et al. Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*, v. 64, p. 18-25, 2017.

RÓZ, A. L.; LEITE, F. L.; FERREIRA, M. OLIVEIRA JR, O. N. Técnicas de nanocaracterização – Princípios e aplicações. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis. 3. ed. Houston: John Wiley e Sons, 1988.

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

ANTONY, Dhivya; YADAV, Rakhi. Facile fabrication of green nano pure  $\text{CeO}_2$  and Mn-decorated  $\text{CeO}_2$  with *Cassia angustifolia* seed extract in water refinement by optimal photodegradation kinetics of malachite green. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 18589-18603, 2021. (ANTONY e YADAV, 2021).

GORAUS, Jerzy; ŚLEBARKI, Andrzej. Onsite hybridization between Ce 4f and 5d states as the indicator of the transition from Kondo insulator to metallic state in  $\text{CeRhSb}$ . *Physics Letters A*, v. 375, n. 39, p. 3469-3473, 2011.

ZHOU, Yuhan et al. Mn and Fe oxides co-effect on nanopolyhedron  $\text{CeO}_2$  catalyst for  $\text{NH}_3$ -SCR of NO. *Journal of the Energy Institute*, v. 99, p. 97-104, 2021

ENDRES, S.C.; CIACCHI; COLOMBI, L.; MÄDLER, Lutz. A review of contact force models between nanoparticles in agglomerates, aggregates, and films. *Journal of Aerosol Science*, v. 153, p. 105719, 2021.