

SÍNTESE E ESTUDO DE DISPERSÕES COLOIDAIS DE CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNIO EM SISTEMA HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA APLICAÇÃO EM FILMES

KELLEN C. M. BORGES¹, ROSANA F. GONÇALVES¹, ELAINE C. PARIS², CAUE RIBEIRO², MURILLO H. M. RODRIGUES¹, MARIA R.C. SANTOS¹, MARIO GODINHO JUNIOR¹

1. Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, GO, Brasil
(Av. Lamartine, CEP 75.704-020, Catalão, GO, Brasil)

2. Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil

(Rua XV de Novembro, 1452, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil)

kellen_cmb@hotmail.com,rosanaf.gon@gmail.com,elaine@cnpdia.embrapa.br,
caue.ribeiro@embrapa.br,murillo.matos@live.com,godinho.mj.ufg@gmail.com

Recebido em: 28/10/2014 – Aprovado em: 05/11/2014 – Publicado em: 06/11/2014

RESUMO

As nanopartículas de céria dopada com gadolínio (CGO/Ce_{1-x}Gd_xO_{3-δ}) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, utilizando Ce(NO₃)₃. 6H₂O e Gd(NO₃)₃. 6H₂O, preparando soluções com diferentes quantidades do dopante (10, 15, 20%). Os nanocristais obtidos foram analisados por difração de raios X, obtendo a fase da céria na forma cúbica do tipo fluorita. O tamanho médio do cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, variando de 4,9 a 6,8 nm, dependendo da quantidade de dopante na solução e a respectiva área superficial por BET, estando na faixa de 93 a 123 m²/g. A estabilidade das partículas sintetizadas foram caracterizadas pelas medidas do potencial zeta, em que o ponto isoelétrico foi identificado no pH= 4,5 e estas dispersões foram preparadas com a presença e ausência do sistema hidrotermal assistido por microondas em pH=6,5 com potencial de aproximadamente 20mV, obtendo-se boa estabilidade, sendo aplicadas em filmes pelo método de spin-coating.

PALAVRAS-CHAVE: céria dopada com gadolínio; filmes; Geração de energia limpa, sistema hidrotermal assistido por micro-ondas.

ABSTRACT

The nanoparticles of gadolinium doped ceria (CGO/Ce_{1-x}Gd_xO_{3-δ}) were synthesized by coprecipitation method, using Ce(NO₃)₃. 6H₂O and Gd(NO₃)₃. 6H₂O to prepare solutions with different amounts of dopant (10, 15, 20%). The nanocrystals were analyzed by X-ray diffraction, getting the phase of ceria in the form of the cubic fluorite type. The average crystallite size was calculated by the Scherrer equation, ranging from 4,9 to 6,8 nm, depending on the amount of dopant in solution and its surface area by BET, being in the range from 93 to 123 m²/g. The stability of synthesized particles were characterized by measuring the zeta potential, which has been identified isoelectric point of pH = 4,5, and these dispersions have been prepared in the presence and absence of hydrothermal system assisted by microwaves, obtaining good stability in pH=6,5, being applied in thin films by the method of spin-coating

KEYWORDS: clean energy generation, gadolinium doped ceria, microwave-assisted hydrothermal method, films.

INTRODUÇÃO

O óxido de cério, céria (CeO_2), com estrutura do tipo fluorita, possui uma variedade de aplicações, sendo elas a utilização em abrasivos, pigmentos, catalisadores, bombas de oxigênio, bloqueadores UV, sensor de gás, célula a combustível, materiais de alto índice de refração, etc segundo GODINHO (2007) e SOYKALA (2012). Uma importante aplicação da céria é em catalisadores, em que materiais a base de céria possuem a propriedade de estocagem de oxigênio podendo ser reduzido e oxidado (BUMAJDAD, 2009).

A síntese do óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) pelo método de coprecipitação, que corresponde à preparação de soluções homogêneas e a precipitação estequiométrica, permite a formação de cristais reativos e com elevado grau de homogeneidade química (GODINHO, 2007). Neste método ocorre a dissolução dos sais precursores em solução aquosa, com a formação de espécies iônicas que darão origem ao óxido em questão que será precipitado na forma e na quantidade desejada (BUMAJDAD, 2009).

A obtenção de partículas nanométricas colabora para a formação de dispersões coloidais. Isso ocorre, pois a obtenção de altas áreas superficiais ou a diminuição no tamanho das partículas aumenta a quantidade de sítios ativos, melhorando a estabilização das partículas em dispersões (DJURICIC, 1999).

Em materiais cerâmicos, a atuação das forças superficiais de Van der Waals favorece a formação de aglomerados entre as partículas, os quais são indesejáveis durante o processamento destes materiais, sendo satisfatória a formação das dispersões coloidais no material, originada através de repulsões elétricas entre as partículas, impedindo a aglomeração (DJURICIC, 1999; ZHANG, 2009). Sendo assim, a obtenção das nanopartículas na forma de dispersão coloidal apresenta vantagens nas aplicações com relação a propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, catalíticas e ópticas (HSU, 2004).

Com a utilização do sistema hidrotérmico irradiado por microondas para a formação das dispersões coloidais, o aquecimento da solução será direto e homogêneo (ARANTES, 2010). Neste sistema o gradiente térmico quase não existe, tendo-se assim uma nucleação homogênea, um crescimento de partícula uniforme e, portanto, uma distribuição uniforme no tamanho das partículas (GODINHO, 2008; GODINHO, 2010).

O desenvolvimento de técnicas para a fabricação de filmes finos é de grande importância para a ocorrência do avanço tecnológico. O controle da espessura dos filmes está associado ao método de deposição empregado (SHI, 2010; RUPP, 2009). Filmes obtidos por spinning apresentam a espessura controlada pela velocidade e tempo de rotação do substrato, onde a viscosidade da dispersão coloidal e o número de deposições desta sob o substrato também são fatores importantes (RUIZ, 2006).

Este trabalho teve como objetivos a síntese e o estudo das nanopartículas de céria com diferentes concentrações do dopante gadolínio, a formação de dispersões coloidais de CGO em **temperatura** e pressão ambiente e com aplicação de um sistema hidrotérmico assistido por microondas, variando a pressão e a temperatura, e o emprego dos colóides formados em filmes finos, visto sua ampla utilização tecnológica.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese

Os materiais foram sintetizados pelo método de coprecipitação, onde foram preparadas soluções com diferentes quantidades do dopante gadolínio, sendo elas 10; 15; 20% em relação ao íon cério. Com a formação das seguintes composições de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. > Para obtenção dos compostos foi utilizado água destilada como solvente, em que se preparou soluções de 0,1M de nitrato de cério (III) hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com pureza de 99% (Aldrich). Foi adicionada a solução anterior,

uma solução de nitrato de gadolínio (III) hexahidratado, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, com pureza de 99% (Aldrich) obedecendo as devidas proporções. Após a homogeneização da solução acrescentou-se gota-a-gota, hidróxido de amônio diluído (1:1), sob agitação magnética, até $pH=10$, o gel formado foi então filtrado e lavado sob vácuo, para remover íons nitrato e amônio presentes na solução. O gel foi colocado em uma estufa, com temperatura de aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$, com o intuito de total evaporação da água e secagem do material. Após a secagem foi obtido um pó que foi desaglomerado com um almofariz. Com os pós obtidos foram preparadas dispersões coloidais em água com $pH=6,5$. Uma parte da solução foi levada ao sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a $130\text{ }^\circ\text{C}/20\text{min}$ com pressão resultante de 3 atm. As dispersões obtidas foram depositadas na forma de filme em substrato de silício e calcinadas.

Caracterização

As caracterizações por difração de raios-X foram efetuadas com o auxílio de um difratômetro Siemens D-5000, com radiação do $Cu\ K\alpha$ e um monocromador de LiF 100 com as amostras na forma de pó. Através de difração de raios X o material foi analisado e a fase identificada. O tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer.

As amostras foram dispersas em água utilizando um bico de ultrassom de alta energia. A avaliação da influência do pH na estabilização das dispersões foi realizada através de potencial zeta em um equipamento Zeta Potential Analyzer, da Brookhaven Instruments Corporation.

Para as medidas de potencial zeta foram preparadas soluções com 0,02g de céria dopada com gadolínio adicionadas em uma solução eletrolítica de KCl a 10^{-3}M . Os ajustes de pH (faixa de 1 a 14) foram efetuados com adição de soluções de HCl e KOH à alíquotas de 10 mL dessas dispersões.

Os filmes preparados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG).

Dispersões Coloidais

As dispersões coloidais foram obtidas através da mistura da fase dispersa, óxido de cério dopado com gadolínio, com o meio de dispersão, água destilada, e o pH foi ajustado para $pH = 6,5$, utilizando-se ácido nítrico diluído (1:1), sob agitação. Foram preparadas dispersões em temperatura e pressão ambiente e com pressão e temperatura de 3 atm e $130\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, ao se utilizar o hidrotérmico assistido por microondas.

Os filmes foram preparados através do método spin-coating, utilizando-se o substrato de Silício (100), submetido a um cuidadoso procedimento de limpeza. Sob o substrato foram depositadas as dispersões coloidais de CGO com e sem uso do método hidrotérmico assistido por microondas. A deposição das camadas foi realizada por meio do spin coating em dois estágios, (1^o) 3000 rpm por 5 segundos e (2^o) 5000 rpm por 30 seg. Após isto, os filmes/substratos foram colocados em uma plaquinha de aquecimento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, para a secagem, e em seguida foi realizado o tratamento térmico em temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo realizado este procedimento por mais duas vezes, obtendo o filme com três deposições de dispersões coloidais de CGO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As nanopartículas obtidas através da síntese de coprecipitação foram analisadas por Difração de Raios X. Na Figura 1 são apresentados os difratogramas para as diferentes concentrações do dopante gadolínio (10, 15, 20%), através da análise destes foi identificado que em todas as composições foram obtidas a fase da céria na forma cúbica do tipo fluorita de acordo com a ficha JCPDS 34-0394.

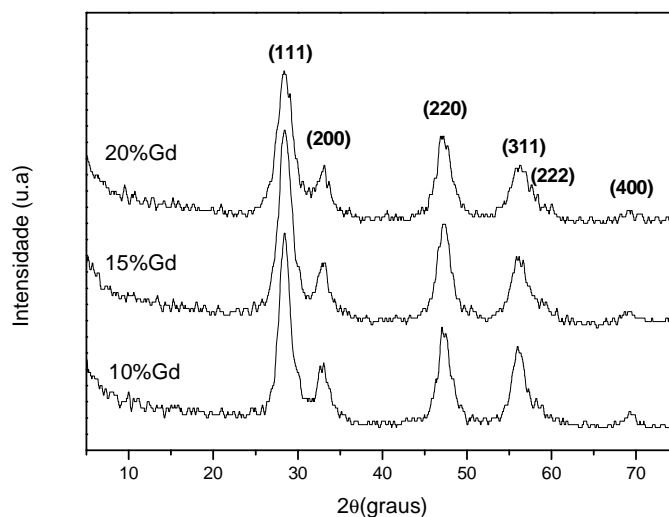


FIGURA 1- Difratogramas de CGO com diferentes concentrações do dopante gadolínio (10, 15, 20%).

O tamanho médio de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, utilizando como base à largura a meia altura dos picos de difração de maior intensidade (picos de 100%) das amostras, referente aos índices de Miller (111). O tamanho médio de cristalito obtidos em nanômetros, e a área superficial por BET (m^2/g) são mostrados na Tabela I.

TABELA 1- Tamanho médio de cristalito (nm) e área superficial específica- BET (m^2/g) de céria dopada com gadolínio.

Gd (mol %)	Tamanho médio de cristalito (nm)	BET (m^2/g)
10	6,83	93
15	5,80	104
20	4,94	123

A céria dopada com a maior concentração de gadolínio (20%) apresentou a maior área superficial (aproximadamente $123 \text{ m}^2/\text{g}$) e o menor tamanho médio de cristalito (4,9 nm). Através da análise dos dados da Tabela I, verifica-se que a adição do dopante altera o tamanho médio de cristalito e sua respectiva área superficial específica. Essa diminuição do tamanho médio do cristalito e aumento da área superficial ocorre em função das tensões geradas pela introdução de gadolínio na céria (do tipo fluorita), devido à diferença

de tamanho entre o cério e o gadolínio, onde a formação de solução sólida gera acúmulo de tensões que irão refletir em distorções na rede cristalina, consequentemente diminuindo o tamanho médio de cristalito.

A obtenção de altas áreas superficiais ou a diminuição no tamanho das partículas é de grande importância na aplicação em catalisadores, sensores de oxigênio, pigmentos, protetores de U.V., etc, pois com o aumento da área superficial, maior será a quantidade de sítios ativos, sendo então melhor a estabilização das partículas em dispersões (DJURICIC, 1999). Com estes resultados, ou seja, a obtenção de nanopartículas irá colaborar para a formação de dispersões coloidais.

As dispersões coloidais foram obtidas através da dispersão dos pós de céria dopada com gadolínio em água deionizada utilizando um bico de ultrassom de alta energia. A área de superfície da fase dispersa é elevada devido ao pequeno tamanho das partículas, isso contribui para as propriedades de interface entre as duas fases (dispersa e de dispersão). A avaliação da influência do pH na estabilização foi realizada por intermédio de medidas de potencial zeta.

Estas medidas foram realizadas como parâmetro de caracterização do desenvolvimento de cargas superficiais em função do pH para as dispersões de céria dopada com gadolínio. Como em todas as composições de céria com diferentes quantidades de gadolínio apresentaram tamanho médio de cristalito muito próximo e na escala nanométrica (Tabela I), será apresentado neste trabalho somente a curva de potencial zeta referente à composição com 15% de gadolínio (Figura 2), sendo esta composição de grande interesse na aplicação em células a combustíveis por apresentar maior condutividade iônica de oxigênio. A curva de potencial zeta definiu o pH em que há uma neutralidade nas forças de interação entre as partículas (forças de interação de Van der Waals), onde esta foi identificada no pH= 4,5.

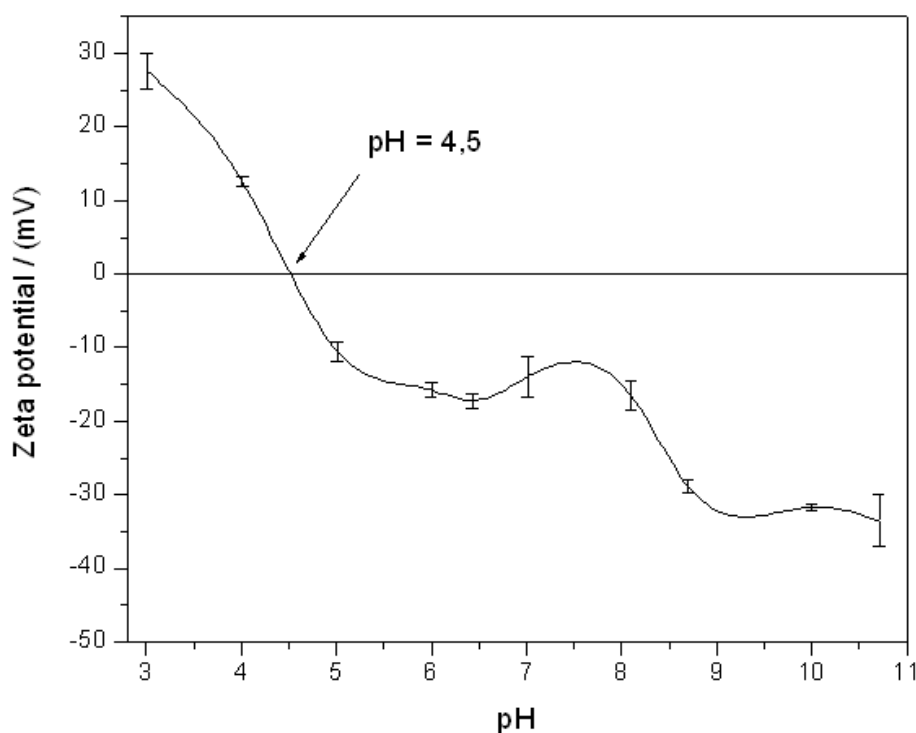


FIGURA 2- Curva de Potencial Zeta da céria dopada com 15% gadolínio.

Todas as composições foram dispersas em água destilada e o pH foi ajustado para 6,5, preparadas em pressão e temperatura ambiente e em pressão e temperatura diferentes da ambiente (3 atm e 130 °C) com o uso do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, onde ambos os procedimentos resultaram na formação das dispersões coloidais com uma satisfatória estabilidade. O pH=6,5 possibilita um potencial de aproximadamente 20mV que resulta numa maior repulsão entre as nanopartículas gerando maior estabilidade na dispersão

Com a utilização do sistema hidrotérmico irradiado por microondas, a solução é aquecida de forma direta e homogênea, com baixa presença do fator térmico, obtendo-se uma distribuição constante no tamanho dos cristalitos, o que leva a formação de uma dispersão coloidal estável, sendo favorável a utilização deste sistema (ARANTES, 2010).

Os filmes preparados através da deposição das dispersões coloidais de CGO com 15% do dopante gadolínio no substrato com uso e sem o uso do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura, apresentados na Figura 3.

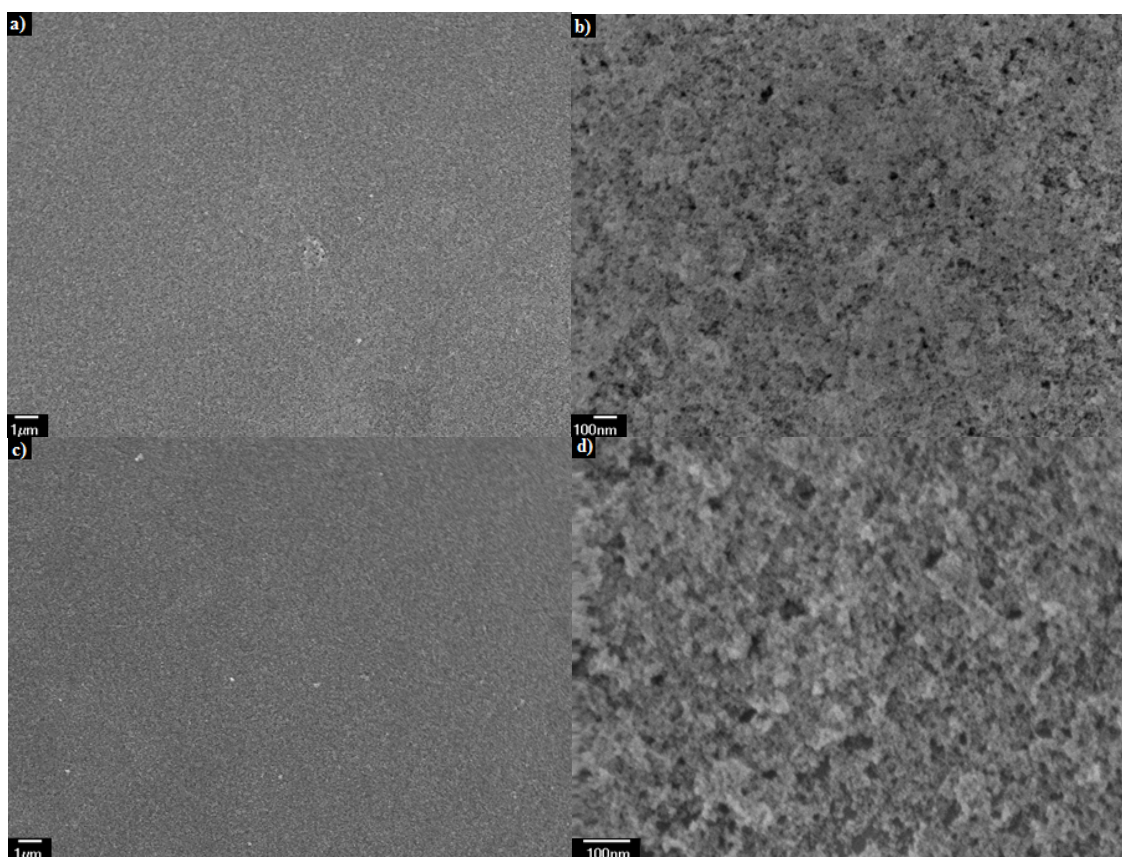


FIGURA 3- Micrografias de FEG-MEV dos filmes finos de CGO com 15% de dopante. a-b) deposição com coloides em temperatura e pressão ambiente c-d) deposição com coloides tratados pelo hidrotérmico assistido por micro-ondas em pH = 6,5.

Pode-se observar na Figura 3a e 3c que os filmes depositados apresentam superfícies contínuas e não há presença de trincas. A ordenação do material através do tratamento térmico leva o material a ocupar um menor volume, assim, quanto maior o volume e es-

grossura de um filme amorfo, maior será a retração do filme durante o processo de cristalização, levando a tensões mais acentuadas na superfície durante este processo. Esse é um fato que pode ocorrer quando se usa o método dos precursores poliméricos. Portanto como a estrutura do filme pode não suportar a tensão na superfície criada durante o tratamento térmico, pode haver a formação das trincas (RUIZ, 2006), a qual não aconteceu com a aplicação deste método. Neste trabalho, as partículas depositadas já estão cristalinas e bem dispersas assim a presença das trincas é evitada. O uso do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas e o ajuste do pH possibilitam uma melhor dispersão das partículas devido a pressão do solvente sobre as partículas aglomeradas e pela repulsão eletrostática gerada respectivamente. Com o sistema coloidal bem disperso, devido a metodologia proposta neste trabalho, tem-se uma melhor distribuição de tamanho de partículas e conseqüentemente uma melhor deposição e uniformidade do filme, como mostrado na Figura 3.

A partir da Figura 3 nota-se também a obtenção do filme sem trincas, homogêneo e com uma aderência filme/substrato satisfatória, utilizando-se rotação (5000 rpm por 30 segundos). Pela análise da Figura 3b e 3d verifica-se que a morfologia das partículas presentes nos filmes é esférica e com tamanho nanométrico, tanto na presença quanto na ausência do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.

A síntese do material por coprecipitação com posterior preparação das dispersões coloidais possibilita a formação de filmes, pois neste método de síntese não há a presença de matéria orgânica, necessária em outros métodos como o de precursores poliméricos. Com a metodologia empregada neste trabalho, não há liberação de matéria orgânica durante o tratamento térmico, minimizando a formação das trincas. O estudo do emprego de coloides é importante para a obtenção dos filmes e o aperfeiçoamento do sistema coloidal com a ajuda do processamento hidrotérmico leva a diminuição de aglomerados. A presença de aglomerados é deletéria na deposição e na homogeneidade do filme, pois leva ao aparecimento de uma maior rugosidade e dificulta o processo de sinterização (densificação) (GODINHO, 2013). A metodologia desenvolvida neste trabalho é de valor tecnológico pois visa a aplicação deste material em filmes finos e espessos utilizados como eletrólitos em células a combustíveis de óxido sólido.

CONCLUSÃO

A metodologia proposta neste trabalho mostrou-se eficiente, pois o método de síntese por coprecipitação levou a formação de partículas nanométricas, em que o aumento da concentração do dopante, reflete numa diminuição do tamanho médio de cristalito e conseqüentemente num aumento da área superficial. O processamento das dispersões coloidais no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas levou a produção de filmes com superfícies contínuas, sem presença de trincas, sendo bastante importante em aplicações tecnológicas, como no uso em células a combustíveis.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao suporte financeiro do CNPq, CAPES e FAPESP para realização da pesquisa, a colaboração do Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC), ao departamento de química da UFG/CAC e a EMBRAPA-Instrumentação.

REFERÊNCIAS

- ARANTES T. M.; MAMBRINI G. P.; STROPPIA D. G.; LEITE E. R.; LONGO E.; RAMIREZ A. J.; CAMARGO E. R. Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process, **J Nanopart Res.** 12, pp. 3105-3110, 2010.
- BUMAJDAD A.; EASTOE J., MATHEW A. Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. **Advances in Colloid and Interface Science.** 147–148, pp. 56- 66, 2009.
- DJURICIC B.; PICKRING S. Nanostructured cerium oxide: preparation and properties of weakly-agglomerated powders. **Journal of the European Ceramic Society.** 19, 1925-1934, 1999.
- GODINHO, M.J.; GONÇALVES R.F.; SANTOS L.P.S.; VARELA J.A.; LONGO E.; LEITE E.R. Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9-δ} powder. **Materials Letters.** 61, pp.1904–1907, 2007.
- GODINHO M.; RIBEIRO C.; LONGO E.; LEITE E. R.. Influence of Microwave Heating on the Growth of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanorods. **Crystal Growth & Design.** 8, 384-386, 2008.
- GODINHO M.; GONÇALVES R. F.; LEITE E. R.; RAUBACH C. W.; CARRENO N.L.V.; PROBST L.F. D.; LONGO E.; FAJARDO H. V. Gadolinium-doped cerium oxide nanorods: novel active catalysts for ethanol reforming, **Journal Materials Science.** 45, 593-598, 2010.
- GODINHO, M.J.; RIBEIRO, C.; GONÇALVES, R. F.; LONGO, E.; LEITE, E. R. . High-density nanoparticle ceramic bodies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** 111, p. 1351-1355, 2013
- SHI H.; ZHOU W.; RAN R.; SHAO Z. Comparative study of doped ceria thin-film electrolytes prepared by wet powder spraying with powder synthesized via two techniques. **Journal of Power Sources.** 195, pp. 393-401, 2010.
- HSU J.; NACU A. An experimental study on the rheological properties of aqueous ceria dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science.** 274, pp. 277- 284, 2004.
- RUIZ E. J.; BORGES R. O.; GODÍNEZ L. A.; CHAPMAN T. W.; VONG Y. M. Mechanism of the electrochemical deposition of samarium-based coatings **Electrochimica Acta.** 52, pp. 914-920, 2006.
- RUPP J. L. M.; SCHERRER B.; HARVEY A. S.; GAUCKLER L. J. Crystallization and Grain Growth Kinetics for Precipitation-based Ceramics: A Case Study on Amorphous Ceria Thin Films from Spray Pyrolysis. **Advance Functional Material.** 19, pp. 2790-2799, 2009.

ZHANG Q.; YU Z.; L. GANG; YE Q.; LIN J. Synthesis of quantum-size cerium oxide nanocrystallites by a novel homogeneous precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*. 477, pp. 81-84, 2009.