# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliografia desse trabalho foi centrada em aspectos ligados à preparação dos sistemas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e aos associados à caracterização desses sistemas.

# 2.1. PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

A preparação do sistema  $CeO_2$ -ZrO<sub>2</sub> tem sido descrita razoavelmente bem na literatura. No texto abaixo é apresentada uma compilação destes dados obtidos a partir de busca sistemática em banco de dados considerando o período de 1990-2002.

# 2.1.1. MÉTODO DA MICROEMULSÃO

Martinez-Arias e col. [3] utilizaram o método de microemulsão e a composição CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1:1). Como precursores, foram empregados os sais ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Este método consistiu em se misturar a solução aquosa contendo os dois sais precursores com uma solução composta por heptano, hexanol e um surfactante. Essa emulsão foi então misturada com outra contendo os mesmos compostos orgânicos que a anterior porém com a substituição da solução aquosa por (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH. Após a síntese, os óxidos mistos foram obtidos através de calcinação ao ar, a 500 °C, por 2 horas. Foi constatada a formação de uma fase pseudocúbica t", com parâmetro de rede a = 5,28 Å, através da difração de raios- X (DRX) e espectroscopia Raman. Já a microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou a presença de uma fase policristalina com partículas redondas aglomeradas com tamanho na faixa de 50 a 100 nm. Não foi observada nenhuma orientação preferencial do cristal. A área específica obtida pelo método BET foi na faixa de 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. A análise de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mostrou que o material possui uma maior redutibilidade superficial do que

qualquer um dos óxidos puros preparados pelo mesmo método. Também foi obtido um grau moderado de heterogeneidade das espécies (superfície enriquecida de Ce) atribuído à diferença nas velocidades relativas de precipitação do Ce e do Zr.

# 2.1.2. MÉTODO DA HIDRÓLISE DA URÉIA

Já Pengpanich, S. e col. [5] prepararam os óxidos mistos através do método de hidrólise de uréia e utilizaram várias razões de composição CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Os sais precursores foram o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e o ZrOCl<sub>2</sub>. Este método consiste em se adicionar à solução aquosa dos sais precursores de cério e de zircônio a uma solução de uréia e manter essa mistura por 50 horas a 100 °C antes da separação do gel (a ser calcinado) da solução. Foram duas as temperaturas de calcinação: 500 °C e 900 °C por 4 horas. Para a razão 1:1 a área específica encontrada foi 116 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Para calcinação em temperatura mais elevada, as áreas obtidas foram bem mais baixas. Observou-se que a área aumentou com o aumento da quantidade de Zr. Este fato foi atribuído à substituição do íon  $Ce^{4+}$  pelo  $Zr^{4+}$  (menor raio catiônico) na rede. Através dos dados de DRX, observou-se uma solução sólida (não houve evidência de picos extras devido a zircônia não incorporada) de estrutura cúbica tipo fluorita para o óxido misto Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> calcinado a 500 °C. Este resultado foi confirmado pela espectroscopia Raman, uma vez que os espectros do CeO<sub>2</sub> puro e do  $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  apresentaram apenas um pico de absorção a 456 cm<sup>-1</sup> relativo a materiais de estrutura fluorita. Nenhuma banda característica de ZrO<sub>2</sub> puro foi detectada. Para amostras  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  com  $x \ge 0.5$  foi observado a presença de duas fases: cúbica e tetragonal. Os picos de difração foram deslocados para maiores valores de 20 com o aumento da quantidade de ZrO2. Esta observação foi atribuída ao encolhimento da rede devido à troca do  $Ce^{4+}$  pelo  $Zr^{4+}$ . Nos perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos óxidos mistos calcinados a 500 °C, observaram-se dois picos, sendo o primeiro (temperatura mais baixa) atribuído à redução superficial e o segundo (temperatura mais alta) à redução mássica. A temperatura de redução dos óxidos mistos foi deslocada para temperaturas mais elevadas quando  $x \ge 0.5$ . Este resultado pode ser explicado pelo fato de que a fase tetragonal é mais difícil de ser reduzida do que a cúbica. Já os perfis de TPR para

amostras  $Ce_{1-x}Zr_xO_2 \operatorname{com} 0,25 \le x \le 0,5$  calcinadas a 900 °C ainda mostraram dois picos de redução. Sendo assim, a inserção de  $ZrO_2$  na rede de  $CeO_2$  melhora as propriedades redox mesmo com a perda de área específica após a calcinação a altas temperaturas.

#### 2.1.3. MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO

Hori, C. e col. [4] prepararam sistemas  $CeO_2$ -ZrO<sub>2</sub> pelo método de coprecipitação utilizando como sais precursores o  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  e o ZrO $(NO_3)_2$ . O NH<sub>4</sub>OH foi adicionado como agente precipitante à solução contendo ambos os nitratos. Os óxidos obtidos foram lavados e calcinados, imediatamente, a 500 °C sem a etapa de secagem. Esta temperatura foi a menor usada até então para que se obtivesse solução sólida de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. A formação destas soluções sólidas foi confirmada pelas análises de DRX baseadas na mudança do parâmetro de rede do CeO<sub>2</sub> e também da posição dos picos. Essa preparação chama atenção pela sua rapidez e simplicidade.

Alguns autores [6,7] reportaram resultados para sistemas de óxidos mistos similares preparados pelo mesmo método. Nestes casos, a formação das soluções sólidas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> foi confirmada pelo parâmetro de célula unitária estimado pela análise de DRX e também pela observação de MET.

Leitenburg, C. e col. [6] prepararam o óxido misto  $CeO_2$ -ZrO<sub>2</sub> por coprecipitação pela adição, gota a gota, de solução aquosa de  $Ce(NO_3)_3$  e ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a uma solução concentrada de amônia. Após a precipitação, a mistura foi filtrada, lavada, seca a 100 °C por 15 horas e, então, calcinada numa faixa de temperatura de 827 – 1127 °C por 2 horas. Através da análise de DRX, os autores encontraram solução sólida de composição  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ . A análise de MET, juntamente com a análise de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX), confirmou esse resultado. Pelos resultados de BET, os autores concluíram que a introdução de zircônio na rede de CeO<sub>2</sub> causa um aumento na área específica e também estabiliza o óxido misto obtido contra a perda de área observada na céria pura na faixa de 627 a 827 °C. Através da análise de TPR, os autores observaram dois picos e concluíram que dois fatores afetam a extensão de redução do Ce<sup>4+</sup>. São eles a área específica, fator determinante da redução a baixas temperaturas, uma vez que quanto maior a área específica, maior é a superficie disponível ao  $H_2$  para o processo de redução de  $Ce^{4+}$ . O segundo fator seria a mobilidade de oxigênio que determina a cinética de redução dos átomos  $Ce^{4+}$  internos. A baixas temperaturas, quando a mobilidade de oxigênio é baixa, a redução superficial é favorecida, enquanto que ao aumentar a temperatura também ocorre redução interna. Os resultados de capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) também mostraram que a inserção de  $Zr^{4+}$  na rede de  $CeO_2$  aumenta a mobilidade de oxigênio que é afetada pela criação de defeitos na superfície e na parte interna do material.

Bozo, C. e col. [7] prepararam os óxidos mistos  $CeO_2$ - $ZrO_2$  utilizando o mesmo procedimento utilizado pelos autores Leitenburg, C. e col. [6] e também obtiveram soluções sólidas cujas composições foram  $Ce_{0,83}Zr_{0,17}O_2$ ,  $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ e  $Ce_{0,47}Zr_{0,53}O_2$ . Após o envelhecimento a 1000 °C, os picos mostraram-se assimétricos sugerindo a formação de novas fases de soluções sólidas mais estáveis termodinamicamente.

Rossignol, S. [8] e col. utilizaram o método de coprecipitação e os precursores foram o ZrOM<sub>2</sub>, onde M = NO<sup>3-</sup> ou Cl<sup>-</sup>, e o Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Foram sintetizadas amostras com várias composições diferentes. Os precipitados foram secos a 60 °C por 1 hora e então a 120 °C por uma noite. A calcinação dos materiais obtidos foi efetuada ao ar, a 600 °C, por 4 horas. Os resultados de DRX obtidos foram idênticos para ambos os precursores de Zr (nitrato ou cloreto). Para qualquer que fosse a quantidade de cério, uma mistura de fases cristalinas foi observada. A fase predominante era céria com estrutura cúbica tipo fluorita. A natureza da fase minoritária dependia da quantidade de cério. Para  $x_{Ce} \ge 0.9$ , foi encontrado ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Esse resultado é contraditório com relação aos apresentados anteriormente. Todos os óxidos mistos possuíam aproximadamente a mesma área específica (em torno de 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) e a quantidade de cério não influenciava na área específica.

#### 2.1.4. MÉTODO SOL-GEL

Rossignol, S. [8] e col. utilizaram o método sol-gel e como precursores foram empregados os sais  $Zr(OC_3H_7)_4$  em álcool isopropílico e o  $Ce(NO_3)_3$ .

Foram sintetizadas amostras com diversas composições. A calcinação dos materiais obtidos foi efetuada ao ar, a 600 °C, por 4 horas. Para os óxidos mistos obtidos com  $x_{Ce} < 0,75$  através de DRX observou-se uma maior quantidade de óxido na fase cúbica e uma menor quantidade de ZrO<sub>2</sub> na fase tetragonal. Já para as amostras com  $x_{Ce} > 0,75$  foi identificada a presença de uma solução sólida de estrutura cúbica.

Thammachart, M. e col. [9] sintetizaram os óxidos mistos através da técnica sol-gel e como precursores utilizaram os sais Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e ZrOCl<sub>2</sub>. O produto sólido obtido foi lavado com etanol para evitar a aglomeração de partículas e, posteriormente, calcinado a 500 °C ou 900 °C, por 4 h, ao ar. Através da microscopia foi verificada a formação de nanopartículas variando entre 5 e 6 nm para a calcinação a 500 °C. Já para as amostras calcinadas a 900 °C, o tamanho encontrado para as partículas variava entre 9 e 10 nm. A técnica sol-gel levou a partículas homogêneas e a óxidos com alta área específica. Através de DRX, observaram que o  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  cristaliza-se preferencialmente em estrutura cúbica se x é igual ou mais baixo que 0,5. Verificou-se somente a presença de fase cúbica nas amostras com x < 0.5 indicando que o Ce e o Zr estavam distribuídos homogeneamente. A ausência de ZrO<sub>2</sub> livre foi confirmada pela espectroscopia Raman. Houve evidência de fase tetragonal para x > 0.5 e, também, foi observada a presença de uma fase monoclínica para amostras com grande quantidade de Zr, caracterizando então, uma mistura de óxidos e não mais uma solução sólida. Os resultados de espectroscopia Raman concordaram com os de difração raios-X, obtendo apenas um pico a 456 cm<sup>-1</sup> para amostras com x < 0.5, e para amostras com x > 0,5 houve ausência desse pico de absorção característico da formação de solução sólida. Já os resultados de TPR apresentaram dois picos de redução. Os resultados mostraram que o consumo de H2 na região a baixa temperatura foi deslocado para uma temperatura mais alta à medida que aumentou a quantidade de Zr. Sendo assim, presume-se que o cério na estrutura tetragonal seja mais difícil de ser reduzido do que na fase cúbica. Este resultado foi o mesmo obtido por Pengpanich, S. e col. [5].

Revisão Bibliográfica

## 2.1.5. SÍNTESE A PARTIR DE MISTURA DE ÓXIDOS

Outros autores utilizaram os óxidos de cério e zircônio puros como precursores. Fornasiero, P. e col. [10] empregaram como método de preparação a queima ao ar, a 1600 °C, por 1 hora utilizando uma mistura de CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. As composições variaram de 10 a 90 % de CeO2. As fases encontradas foram monoclínica, cúbica (solução sólida), TZ<sup>o</sup> e TZ' (sendo as duas últimas tetragonais, diferindo apenas na ortogonalidade, no caso da  $TZ^{\circ}$ , c/a = 1,018 e para a TZ', c/a = 1,010). Em baixas concentrações de CeO<sub>2</sub>, a formação de TZ<sup>o</sup> é, em geral, favorecida. Na região de 30 a 50 % de CeO<sub>2</sub> houve formação da fase TZ', a qual é extremamente dependente da taxa de resfriamento (tabela II). Ao aumentar a quantidade de CeO2, o volume da célula unitária aumentou devido ao maior raio do íon  $Ce^{+4}$  (0,97 Å) em relação ao  $Zr^{+4}$  (0,84 Å).

Quantidade	Volume da	Densidade	$nMO_2^a$	Composição da fase <sup>b</sup> (%)
de CeO <sub>2</sub> (%	célula (Å <sup>3</sup> )	picnométrica		
mol)		(g mL <sup>-1</sup> )		
10	144,02	5,70		TZ <sup>o</sup> (5), monoclínica (95)
20	138,69	5,86	3,74	ΤΖ <sup>°</sup>
30	140,10	5,98	3,76	TZ <sup>o</sup> (78), TZ' (11), cúbica (10)
40	145,80	6,00	3,73	TZ <sup>o</sup> (36), TZ'(53), cúbica (10)
50	147,06	6,22	3,73	TZ'
50	148,17	6,11	3,69	Cúbica
60	149,46	6,41	3,78	Cúbica
70	153,97	6,66	3,92	Cúbica
80	154,74	6,88	3,95	Cúbica
90	156,24	7,07	3,98	Cúbica
100	157,60	7,23	3,99	Cúbica
				aV

Tabela II – composição e propriedades das soluções sólidas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [10].

*a* calculado a partir da equação  $nMO_2 = \frac{\rho V}{1,6602MW}$ , onde  $\rho$  é a densidade

picnométrica, V é o volume da célula unitária e MW é o peso molecular. *b* estimado a partir dos resultados de DRX.

Foi calculado o número de unidades de fórmula ( $nMO_2$ , M = Zr, Ce) na célula elementar (tabela II), sendo encontrados valores inferiores a 4 o que sugere que a incorporação de ZrO<sub>2</sub> em CeO<sub>2</sub> favorece a formação de defeitos estruturais na solução sólida. A estrutura defeituosa pode ser associada à presença de vacâncias de oxigênio devido a uma reoxidação incompleta do Ce<sup>+3</sup> no processo de resfriamento. As soluções sólidas mostraram uma cor amarela a cinza claro sugerindo que a maioria do Ce<sup>+3</sup> foi reoxidado no processo de resfriamento. Através da análise de DRX, os autores observaram que os parâmetros de célula decrescem linearmente com a diminuição da quantidade de CeO2. A difusão de oxigênio na estrutura fluorita defeituosa do CeO2 pode ser descrita por um mecanismo de vacância. Esta consideração sugeriria que o aumento na quantidade de ZrO<sub>2</sub> sempre favorece o processo de redução, porém nem sempre isto acontece como mostram os dados de TPR. Os picos de temperatura nos experimentos de TPR dependem da cinética de redução e portanto da mobilidade de oxigênio. As temperaturas dos picos de baixa e alta temperatura diminuem ao aumentar da quantidade de ZrO<sub>2</sub> até 50 % na solução sólida preservando a estrutura cúbica. Por outro lado, na presença de estrutura tetragonal, as temperaturas dos picos aumentam com o aumento da quantidade de ZrO<sub>2</sub>. Este resultado vai de encontro à sugestão proposta acima de que o aumento da quantidade de ZrO2 deveria sempre favorecer a mobilidade de oxigênio. A mobilidade de oxigênio pode depender do raio atômico efetivo. Os ânions de oxigênio são de coordenação tetragonal na estrutura fluorita e sua migração para a posição tetragonal próxima ocorre através de canais formados pelos cátions vizinhos. Para a estrutura tetragonal, o raio destes canais, R<sub>f</sub>, é aproximadamente constante para as várias composições dos óxidos mistos. Já para a estrutura cúbica, para pequenas quantidades de CeO2, maiores Rf são observados. Sendo assim, nas amostras cúbicas o processo de redução é favorecido pela substituição do Ce<sup>4+</sup> pelo Zr<sup>4+</sup>, enquanto que nas amostras tetragonais, o raio do canal permanece praticamente constante independente do decréscimo das dimensões da célula. Na estrutura cúbica, o estresse induzido pela diminuição do volume da célula favorece fortemente a formação de defeitos. Em contraste, na estrutura tetragonal, a expansão da célula ao longo do eixo c parece compensar o estresse induzido pela contração da célula, mantendo constante a quantidade de defeitos estruturais. Portanto, os autores atribuem a observação de um deslocamento dos picos no perfil de TPR para temperaturas mais altas nas amostras tetragonais a modificações na mobilidade de oxigênio devido ao aumento na tetragonalidade destas amostras. A presença de picos de alta e baixa temperatura e o aumento da razão temperatura baixa / temperatura alta com o aumento da quantidade de ZrO<sub>2</sub> pode ser devido ao agrupamento dos defeitos induzido pelo processo de redução. O valor de OSC total é fortemente relacionado à presença de sítios defeituosos. Maiores áreas específicas favorecem a redução de CeO<sub>2</sub> e, portanto, a formação de sítios defeituosos. Por outro lado, a inserção de zircônio na rede de CeO<sub>2</sub> induz à formação de sítios defeituosos também na parte interna. Conseqüentemente, a mobilidade de oxigênio na parte interna aumenta e os processos redox acontecem não apenas na superfície, mas também na parte interna levando aos altos valores de OSC observados. Esta observação final confirma o papel fundamental da química de defeitos na determinação das propriedades catalíticas do catalisador a base de CeO<sub>2</sub>.

Rossignol, S. e col. [8] obtiveram um óxido misto na fase cúbica e parte de  $ZrO_2$  na fase tetragonal para  $x_{Ce} < 0.75$  e solução sólida de estrutura cúbica para amostras com  $x_{Ce} > 0,75$ . Para os materiais de estrutura tetragonal os valores de OSC foram baixos devido ao não favorecimento da mobilidade de oxigênio. Já Thammachart, M. e col. [9] obtiveram materiais com solução sólida apenas para  $x_{Ce} > 0,5$ , enquanto que para  $x_{Ce} < 0,5$  houve formação de fase tetragonal de  $ZrO_2$ e no caso de grandes quantidades de zircônio, a fase encontrada foi monoclínica. Fornasiero, P. e col. [10] obtiveram resultados semelhantes. Os perfis de TPR destes óxidos mistos, em geral, apresentam dois picos que vão se deslocando de acordo com a quantidade de zircônio presente na amostra. Alguns autores [3] ao utilizar o  $Ce(NO_3)_3$  como precursor obtiveram materiais compostos por duas fases (CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>) enquanto que outros [5-8] obtiveram solução sólida. Em geral, os autores citados acima como referência na utilização de Ce<sup>3+</sup> como precursor, chegaram à conclusão de que a inserção de zircônio na rede de CeO2 de fato aumenta a redutibilidade dos materiais, mas com uma limitação que é a estrutura. Com o aumento da tetragonalidade, diminui-se a quantidade de defeitos e portanto a mobilidade de oxigênio cujo mecanismo é o de vacâncias.

Um resumo dos métodos experimentais e fases cristalinas obtidas de acordo com a quantidade de cério presente está representado na tabela III.

Autores	Método de	% Ce	Fases	
	preparação			
Fornasiero, P. e col.		10	Monoclínica *	
	Queima	20 a 40	TZ <sup>o</sup> (c/a=1,018) *	
		40 a 50	TZ'(c/a=1,010) *	
		≥ 50	Cúbica *	
		≥ 50	Cúbica	
Rossignol, S. e col.	Sol gel	< 75	Cúbica e tetragonal	
		= 75	Solução sólida	
	Coprecipitação	≥ 50	Cúbica e tetragonal	
Pengpanich, S.	Hidrólise	>50	Cúbica	
e col.	da uréia	≤ 50	Cúbica e tetragonal	
Hori, C e col.	Coprecipitação	= 75	Solução sólida	
Leitenburg, C. e col.	Coprecipitação	= 80	Solução sólida	
Bozo, C. e col.	Coprecipitação	47 < x <83	Solução sólida	
Thammachart, M.	Sol gel	≥ 50	Solução sólida	
e col.		≤ 50	Tetragonal e monoclínica	

Tabela III – Resumo dos métodos de preparação encontrados na literatura.

(\*) resultados completos na tabela II.

# 2.2. O USO DA TÉCNICA DE INFRAVERMELHO FTIR NA CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DOS ÓXIDOS CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Finocchio, E. e col. [11] utilizaram soluções sólidas de  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ preparadas a partir dos precursores nitratos e obtiveram amostras de diversas composições com alta área específica (na faixa de 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Os autores tinham como objetivo investigar a redutibilidade da céria por agentes redutores como hidrocarbonetos e álcoois já que ambos podem estar presentes nos gases de exaustão automotiva, principalmente pelo fato de se considerar, naquela época, os compostos como o MTBE (metil terc-butil éter - atualmente praticamente banido nos EUA) para uso como antidetonante nos combustíveis sem chumbo. Sendo assim, os autores utilizaram metanol que é, também, uma boa molécula de investigação para o estudo da composição da superfície dos óxidos mistos. A evolução térmica de espécies metoxi adsorvidas na superfície das amostras investigadas permite que se descubra o efeito da redução de metanol na solução sólida céria-zircônia. Os materiais sintetizados foram, então, analisados através da adsorção de metanol acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho. A quimissorção de metanol é dissociativa nestes materiais, com a ruptura da ligação CH<sub>3</sub>O-H, segundo estudos anteriores [12]. De acordo com esses autores, as absorções observadas para a céria pura são 1107, 1063, 1014 cm<sup>-1</sup> para espectros gravados após a evacuação do metanol a 100 °C (figura 3). Estas bandas são devidas, respectivamente, a espécies metoxi ligadas a um, dois e três cátions superficiais de Ce<sup>4+</sup>. Uma banda a 1042 cm<sup>-1</sup>, também observada, é relacionada ao segundo tipo de espécie ligada aos íons cério, com diferentes coordenações, com oxigênio da superfície. O espectro de metanol adsorvido na zircônia pura apresenta bandas a 1163 e a 1070 cm<sup>-1</sup> devidas a espécies superficiais ligadas a um e dois cátions Zr<sup>4+</sup>. A partir do espectro de espécies adsorvidas na quimissorção de metanol nas amostras de óxidos mistos de cério e zircônio (solução sólida) pode-se discriminar as espécies metoxi superficiais coordenadas sobre o Ce e sobre o Zr ao analisar a região de estiramento O-C (figura 4). A banda a 1100 cm<sup>-1</sup> caracteriza a adsorção sobre o Ce e a banda em 1150 cm<sup>-1</sup> caracteriza a adsorção sobre o Zr. Todas as bandas correspondentes à adsorção dissociativa do metanol, tanto nos íons cério como nos íons zircônio, estavam presentes nos óxidos mistos mostrando um deslocamento regular das posições dos picos (poucos cm<sup>-1</sup>) em relação às bandas nas amostras puras. O deslocamento foi pequeno para espécies metoxi adsorvidas sobre os íons Ce<sup>4+</sup> enquanto foi um pouco mais importante no caso dos íons Zr<sup>4+</sup>.



Figura 4 – Espectro FT-IR das espécies superficiais formadas por adsorção dissociativa do metanol a temperatura ambiente sobre  $ZrO_2$  (a),  $Ce_{15}Zr_{85}O_2$  (b),  $Ce_{50}Zr_{50}O_2$  (c),  $Ce_{68}Zr_{32}O_2$  (d),  $Ce_{80}Zr_{20}O_2$  (e),  $CeO_2$  (f) após evacuação a 100 °C sendo a região de estiramento C-O [11].

# 2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS CeO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> COMERCIAIS

Vidal, H. e col. [13] utilizaram óxidos mistos comerciais preparados por coprecipitação de baixa área específica (de 20 a 30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) a partir dos precursores de nitratos. Os óxidos de baixa área foram preparados a partir das amostras de óxidos de alta área calcinados ao ar, a 900 °C, por 140 horas na presença de água. O envelhecimento térmico aplicado para a preparação das amostras de baixa área específica leva a propriedades texturais semelhantes em amostras de várias composições (tabela IV). Após um pré-tratamento de limpeza padrão em O<sub>2</sub>(5%) / Ar a 600 °C por 1 hora, foi feita a redução sob fluxo de H<sub>2</sub>(5%) / Ar, sob uma vazão de 25 mL min<sup>-1</sup>, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A amostra ficou nesta temperatura por 15 minutos. O fluxo de gás foi trocado por Ar e após este tempo a amostra foi esfriada lentamente até 427 °C. A amostra foi reoxidada pela injeção de pulsos de O<sub>2</sub> (0,125 mL) a cada 75 segundos. Para investigar os efeitos do

envelhecimento redox, cada seqüência de redução/oxidação foi realizada três vezes.

Amostra	N <sup>o</sup> de ciclos	Sret	Vol. de poros	Diâmetro médio	
		$(m^2g^{-1})$	(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	de poro (nm)	
CeO <sub>2</sub>	0	20	0,162	11,5	
Ce <sub>0,80</sub> Zr <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	0	15	0,118	25,0	
	1	15	0,111	25,0	
	3	13	0,135	30,0	
	0	23	0,167	22,0	
$Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$	1	21	0,184	22,0	
	3	20	0,185	22,5	
Ce <sub>0,50</sub> Zr <sub>0,50</sub> O <sub>2</sub>	0	21	0,134	25,0	
	1	18	0,138	22,0	
	3	17	0,131	22,5	
Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>2</sub>	0	30	0,208	22,0	

Tabela IV – Propriedades texturais dos óxidos de baixa área superficial [13].

Todas as amostras envelhecidas eram essencialmente mesoporosas e o valor do volume de poros cumulativo foi cerca de metade ou um terço das amostras de alta área específica. Foram feitas análises de TPR seguidas por oxidação (3 ciclos). Apesar do decréscimo da área específica nas amostras de baixa área em relação às amostras iniciais, um perfil similar de redução foi encontrado, ocorrendo uma redução em torno de 577 °C. O envelhecimento térmico leva a mudanças significativas no comportamento de redução desses materiais. Todos os perfis das amostras de baixa área são caracterizados por único pico principal que se desloca para maiores temperaturas com o aumento da quantidade de ZrO<sub>2</sub>. Também há um aumento das temperaturas dos picos de cerca de 15 a 30 °C para as amostras de óxidos mistos de baixa área específica facilita o processo de redução. Sob estas condições, então, o envelhecimento redox aumenta a redutibilidade dos óxidos mistos em mais baixas temperaturas e mudanças maiores são observadas após o primeiro ciclo redox. O envelhecimento redox, em

geral, não afeta o valor de OSC total. A quantidade de  $Ce^{3+}$  formado durante o processo de redução das amostras aumentou com o aumento da quantidade de Zr. Este fato foi atribuído à variação da estequiometria de oxigênio com a quantidade de zircônio, indicando que a geração de óxidos reduzidos é afetada pela origem da amostra (alta ou baixa área específica). A técnica de DRX mostrou que o pico principal (111) é mais largo e assimétrico após o tratamento de envelhecimento redox das amostras de baixa área específica. Isto sugere que o tratamento redox afeta a estrutura do óxido, o que é indicado pelo aparecimento de ombros em ambos os lados do pico, um deles correspondendo ao CeO<sub>2</sub>. A redução a 1000 °C, seguida de oxidação a 427 °C, leva a uma segregação de quantidades detectáveis de CeO<sub>2</sub> dos óxidos mistos. Posteriores ciclos de envelhecimento redox aumentam a quantidade de CeO<sub>2</sub> segregado e diminuem o parâmetro de rede, como esperado para uma fase rica em Zr.

Colón, G. e col. [14] utilizaram os mesmos óxidos preparados por Vidal e col. [13]. Em relação às propriedades texturais foram encontradas áreas específicas na faixa de 95 a 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para os óxidos de alta área específica e na faixa de 15 a 30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para os que sofreram o envelhecimento térmico. Em todos os casos encontrou-se uma isoterma do tipo IV (figura 5) [15]. Para os sistemas binários, os ciclos da histerese passam de um tipo relacionado à presença de poros com tamanho e forma mal definidos para um correspondente a poros aberto tubulares com seções poligonais ou circulares à medida que diminui a quantidade de Ce (figura 6). Os óxidos mistos da série de baixa área específica também apresentam isotermas de adsorção do tipo IV, mas, neste caso, os ciclos de histerese são significativamente reduzidos, indicando uma grande redução do sistema de poros.



Figura 5 – Isotermas BET do tipo II e do tipo IV [15].



Figura 6 - Formas dos capilares responsáveis pela histerese do tipo A [16].

Em relação às propriedades estruturais, foi observado a partir de DRX um deslocamento do pico (111) com o aumento da quantidade de ZrO2, indicando uma substituição progressiva do  $Zr^{4+}$  pelo  $Ce^{4+}$  na rede. Parece que a calcinação a 900 °C na presença de vapor d'água favorece, em geral, a incorporação do  $ZrO_2$  à rede. Os valores do tamanho médio dos cristais ficaram em torno de 70-80 Å para os óxidos de alta área específica. Valores maiores e mais heterogêneos são encontrados para a série de baixa área específica, sugerindo que o tratamento térmico não afeta todos os óxidos de alta área específica da mesma forma. Para a calcinação a 1200 °C por 140 horas, os resultados mostraram que as soluções sólidas se tornaram misturas com composições diferentes. Parece que alguns óxidos compostos por soluções sólidas possuem estruturas metaestáveis que se separam em composições mais estáveis com a calcinação. O tamanho médio de partícula da série de alta área específica obtido por microscopia eletrônica está de acordo com a determinação por DRX. No caso da série de baixa área específica, diferenças maiores são observadas. Os espectros Raman das amostras de óxidos apresentam como diferença principal entre as séries de baixa e alta área específica o fato dos picos dos primeiros se tornarem mais estreitos devido ao crescimento do cristalito. Quanto às propriedades superficiais, foi feita a adsorção de metanol seguida de espectroscopia FTIR. Os resultados indicam que os óxidos mistos

Vidal, H. e col. [17] utilizaram uma amostra de alta área específica com composição  $Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$  fornecida pela Rhodia e prepararam a partir dela mais duas amostras. Foi obtido um material de baixa área específica ao aquecer a amostra inicial sob ar sintético "úmido", a 900 °C, por 140 horas. Já uma outra amostra, SR, foi obtida através de uma redução severa da amostra de baixa área específica sob fluxo de H<sub>2</sub>, a 950 °C, por 5 horas seguida de evacuação em fluxo de He, a 950 °C, por 1 hora e reoxidação a 550 °C por 1 hora. O valor de OSC da amostra SR foi entre 3 a 5 vezes maior do que os das amostras de alta área específica. Os espectros Raman das três amostras apresentam banda a 473-478 cm<sup>-1</sup> (característica da rede fluorita perfeita). A presença de bandas fracas a 300 e 135 cm<sup>-1</sup> indicam um deslocamento tetragonal dos átomos de oxigênio dos sítios tetraédricos. Este aspecto do espectro é atribuído à presença da fase t'' que é uma fase tetragonal com a/c = 1. O aumento da intensidade da banda a 477-478 cm<sup>-1</sup>, após envelhecimento oxidativo, é consistente com a sinterização da amostra que aparentemente leva a uma situação de oxigênios poliedros ao redor de cátions. O alargamento da banda a 473 cm<sup>-1</sup> no espectro da amostra SR indica uma quebra da simetria local em torno dos cátions, sugerindo uma alta desordem estrutural na subrede de oxigênio cúbica ou uma diferente geometria para as ligações M-O. Os autores sugerem que este fenômeno pode gerar uma ligação mais móvel dos átomos de oxigênio na rede, podendo ser o responsável pela melhora nas propriedades redox da amostra SR. A análise de microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) para a amostra de baixa área específica leva a uma estrutura do tipo fluorita. Após o tratamento de redução severa (SR), uma nova fase é observada, já que pelo menos uma das dimensões da célula unitária dobra de tamanho. Isto pode ser causado pelo deslocamento de íons O da sua posição na fluorita. Este efeito de duplicação não foi observado nem na amostra de alta nem na amostra de baixa área específica. Não se sabe até que extensão este fenômeno pode ser relacionado às propriedades redox da amostra SR, porém, deve-se notar que a formação de diferentes fases de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, sob atmosfera redutora, já foram observadas.

Revisão Bibliográfica

Madier, Y. e col. [18] também utilizaram óxidos de Ce e Zr comerciais de várias composições da Rhodia. Estes óxidos foram calcinados em mufla a 900 °C por 6 horas. Foi realizado um experimento chamado de OSCC (capacidade de estocagem de oxigênio cumulativa). Foram feitas injecões de CO (10 pulsos) seguidas por pulsos de O<sub>2</sub> (5 pulsos). O OSCC é calculado a partir do consumo de CO e de O<sub>2</sub>. Este valor representa a quantidade total de oxigênio móvel ou redutível disponível no óxido. Durante os experimentos de OSCC, o consumo de CO numa amostra oxidada decresce lentamente com o aumento do número de pulsos injetados. Após 10 pulsos de CO, a amostra se mostra saturada e pode ser considerada como "completamente" reduzida. Por outro lado, o catalisador reduzido é completamente reoxidado pelo primeiro pulso de O<sub>2</sub> mostrando que a redução destes óxidos é bem mais lenta que a sua reoxidação. Além disso, na céria pura, uma maior quantidade de CO é consumida em comparação com o CO<sub>2</sub> produzido. Esta discrepância é atribuída à formação de espécies carbonato pela reação do CO com as espécies superficiais dioxigênio (superóxidos, peróxidos). De fato, estas espécies são claramente identificadas por espectroscopia FT-IR.

O experimento de TPR mostra que a redução do  $\text{CeO}_2$  pelo CO ocorre de 200 °C até altas temperaturas (consumo constante de CO). A ausência de um perfil a temperaturas elevadas, que é um indicativo de defeitos nos cristais, pode ser considerada como uma prova adicional de alta perfeição da estrutura tipo fluorita na amostra de céria pura. Pela substituição do Ce<sup>4+</sup> pelo Zr<sup>4+</sup>, a redutibilidade dos sólidos é aumentada. O mesmo já havia sido encontrado para experimentos de TPR feitos utilizando-se H<sub>2</sub>. Tanto os experimentos de OSC como os de TPR mostraram que a substituição do Ce<sup>4+</sup> pelo Zr<sup>4+</sup> melhora a estabilidade térmica do material. Após a calcinação a 900 °C, os óxidos mistos ricos em Ce mantêm uma área específica relativamente alta (40 – 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) em relação a céria pura.

Colón, G. e col. [19] utilizaram óxidos mistos de Ce e Zr comerciais fornecidos pela Rhodia. Eles foram preparados por síntese hidrotérmica a partir de precursores de nitrato, seguido por secagem por 1 h a 100 °C e calcinação entre 600 °C e 750 °C. As áreas específicas obtidas pelo método BET das amostras sem calcinação ficaram em torno de 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. O sistema Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> apresenta estrutura de solução sólida cúbica para  $x \ge 0,68$  e estrutura tetragonal para  $x \le 0,5$ , o que foi encontrado por outros autores como apresentado na tabela II. Do ponto

34

de vista do tamanho de cristal e da área específica, uma estabilidade térmica mais alta corresponderia aos óxidos mistos intermediários ( $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  e  $Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$ ) para os quais o tamanho do cristal não sofre um grande aumento, mas há uma possibilidade de transformação em novas fases. Em todos os casos, porém, os óxidos mistos apresentaram maior resistência à sinterização do que a céria pura. A maior taxa de decréscimo de área específica correspondeu à amostra  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , indicando que esta amostra possuía a menor estabilidade térmica em termos de área específica.

Vidal, H. e col. [20], que já apresentaram outros trabalhos no tema, estudaram a estabilidade das propriedades texturais do sistema  $CeO_2$ -ZrO<sub>2</sub>. A estabilidade textural das amostras apresentou-se relativamente baixa sob condições redox. Estes autores verificaram que a forma da isoterma se modificou progressivamente do tipo IV para o tipo II (figura 5) após os ciclos redox. Em todos os casos houve observação de histerese, mas a porosidade decresceu com o tratamento redox. A mudança na isoterma/histerese foi associada a uma mudança de distribuição de tamanho de poros para um maior diâmetro de poro.

A temperatura do pico principal no TPR de amostras frescas se deslocou para temperaturas mais baixas à medida que se aumentou a quantidade de céria nos óxidos. Ciclos consecutivos redox modificaram os perfis de TPR. As amostras de óxidos mistos apresentaram uma melhora em suas propriedades redox após ciclos redox. O mesmo não ocorre com a céria pura. Os efeitos dos ciclos redox dependem fortemente da quantidade de Ce. A formação de ombro/pico à baixa temperatura é favorecida pelo aumento na quantidade de Zr. Para amostras de óxidos mistos CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> frescos, um aumento na quantidade de Ce induz a um decréscimo na temperatura de redução, enquanto que um comportamento contrário é observado nas amostras sujeitas a ciclos redox. O valor de OSC total foi medido após cada experimento de TPR pela reoxidação de amostras com pulsos de O<sub>2</sub> a 427 °C. O grau de redução, expresso como porcentagem de Ce<sup>3+</sup> resultante, aumenta fortemente com a quantidade de zircônio. Assim, a composição química tem influência na redutibilidade dos sítios de Ce<sup>4+</sup>. O valor de OSC mais alto encontrado foi o da amostra Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. A reoxidação dos óxidos mistos é mais fácil para óxidos com grande quantidade de zircônio. Esta tendência é contrária à observada nos perfis de TPR, mas consistente com as amostras de ciclos redox. Os perfis de TPO indicam que a maior parte da Revisão Bibliográfica

reoxidação ocorre à temperatura ambiente. Somente 10 a 25 % do total de OSC correspondem à reoxidação a 100 °C. A habilidade de atenuar as rápidas oscilações da pressão parcial de oxigênio tanto das amostras frescas como as do ciclo redox aumentou com a elevação da temperatura, de 400 a 900 °C. A única exceção é o CeO<sub>2</sub>, que praticamente não mostrou atividade. Foram feitas medidas de susceptibilidade magnética em balanca magnética. Após a redução com H<sub>2</sub> (5%)/He por 1 hora até 700 °C, as propriedades redox dos óxidos mistos encontradas foram melhores do que as do CeO2: a redução começou a uma temperatura mais baixa e uma maior redutibilidade foi observada a T  $\leq$  700 °C. Além disso, nenhuma clara distinção pode ser feita entre a redução de íons da superfície ou parte interna, em concordância com os resultados de TPR. Após a redução a 700 °C, o maior valor de OSC obtido foi o da amostra Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub>. A reoxidação das amostras reduzidas a 700 °C foi feita em balança magnética com a introdução de pequenas doses de oxigênio puro. A reoxidação foi rápida e praticamente completa a temperatura ambiente, sendo a quantidade de Ce3+ residual inferior a 2,2 %. Os espectros Raman de amostras com quantidades de Ce superiores a 50 %, apresentaram uma banda a 472-478 cm<sup>-1</sup>. Os efeitos redox que mais se destacam dos ciclos redox foram observados nas amostras Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e  $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ . No espectro Raman da amostra  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ , a banda a 472 cm<sup>-1</sup> desapareceu e observaram-se novas bandas a 437, 463 e 559 cm<sup>-1</sup>. A banda a 463  $cm^{-1}$  pôde ser atribuída a traços de CeO<sub>2</sub>. A banda a 302 cm<sup>-1</sup> se deslocou para 273 cm<sup>-1</sup>. Isto indica que a simetria original (t' ou t'') foi perdida e novas fases foram formadas. Também é importante notar que a intensidade do espectro Raman das amostras de ciclos foi bem menor do que a das frescas. Apesar da intensidade depender de vários fatores como o tamanho do grão e morfologia, deve-se lembrar que a sinterização do CeO<sub>2</sub> afina e aumenta a intensidade de sua banda característica. É concebível que a sinterização das amostras sob condições redox leva a uma perturbação da simetria local da ligação M-O quebrando as regras de seleção de simetria.

As fortes mudanças no espectro Raman da amostra  $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$  induzidas pelos ciclos redox podem ser relacionadas ao desaparecimento da fase monoclínica, originalmente presente na amostra como impureza, para formar uma solução sólida tetragonal (fase *t*). Os difratogramas mostram que o pico (111) foi deslocado para maiores ângulos à medida que a quantidade de Zr aumentou de 20 para 50 %. Isto se deve à contração do parâmetro de cela da rede. Após 3 ciclos, a amostra  $Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$ consiste de basicamente uma única fase pura, indicando que mesmo se alguma pequena segregação ocorreu, nenhuma mudança substancial no difratograma foi observada. O mesmo não ocorreu com a amostra  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  onde se suspeita de algumas transformações de fase. De fato, o pico largo (111) não pode ser associado à presença de uma única fase. Além disso, o difratograma da amostra  $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$  após ciclos redox revelou a presença de novas fases minoritárias que podem ser atribuídas à presença de duas soluções sólidas de composições diferentes. A presença de CeO<sub>2</sub>, já detectada pela espectroscopia Raman, não pode ser excluída. Porém, deve-se notar um pequeno pico correspondente à fase *m*-ZrO<sub>2</sub> que não foi observado no espectro Raman. Fica claro que existem modificações estruturais e que o tipo de modificação depende da composição.

De forma geral, a adição de Zr na rede de céria na faixa de 20 a 50 % leva a um alto valor de OSC, que a altas temperaturas é independente da composição dos óxidos. Isto se deve ao fato da quantidade de vacâncias de oxigênio criadas a partir de tratamentos redutores a altas temperaturas ser quase constante, levando a um aumento na quantidade de Ce<sup>4+</sup> reduzido com o aumento da quantidade de Zr. Para amostras com muita quantidade de Zr, os processos redox ocorrem de pronto, mas o OSC é limitado pela pequena quantidade de Ce presente.