

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ÓXIDO DE CÉRIO PREPARADO POR DIVERSOS MÉTODOS

E. N. S. Muccillo, C. O. Silva, R. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM
Rua do Matão, Trav. R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP
e-mail: enavarro@usp.br

RESUMO

Neste trabalho foi feito um estudo comparativo entre amostras de óxido de cério produzidas por métodos diferentes: sintetizada pela precipitação dos oxalatos e pelo método sol-gel. Para fins comparativos foi também empregado o CeO₂ comercial. As propriedades avaliadas foram: análises térmicas, para a amostra na forma de hidróxido de cério e preparada pelo método sol-gel; morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura e análise estrutural por difração de raios X. Foram também obtidos e comparados resultados de densidade aparente sinterizada. Os resultados obtidos mostraram que apesar da facilidade em obter o CeO₂ com diversas morfologias, as características estruturais são independentes destas. A densificação do CeO₂ depende do método de síntese, mas é relativamente baixa para os materiais estudados.

Palavras-chave: céria, morfologia, caracterização física.

INTRODUÇÃO

O dióxido de cério ou céria, puro ou contendo aditivos, é um material que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por apresentar ampla utilização tais como em catálise, como material para polimento; em sensores de oxigênio em veículos, no controle da razão ar/combustível, diminuindo a emissão de gases poluentes; e em células a combustível como eletrólito sólido, na conversão de energia química em energia elétrica. Para muitas destas aplicações pós ultrafinos

são importante por apresentarem altos valores de área de superfície específica e elevada densificação [1].

O método mais comum de preparação da céria consiste de reações no estado sólido envolvendo a decomposição térmica de sais precursores [2], que podem estar na forma de carbonato, nitrato ou óxido hidratado. Esses precursores são submetidos a tratamentos térmicos em altas temperaturas até a obtenção do material desejado, podendo haver etapas intermediárias de moagem. Entre as principais vantagens desse método ressalta-se a simplicidade, baixo custo e a aplicabilidade desse processo tanto em escala laboratorial como industrial. Entre as desvantagens, ressalta-se a necessidade de tratamentos térmicos a elevadas temperaturas e longos tempos, necessários para a reação. Além disso, em geral, o produto obtido pode apresentar baixo grau de homogeneidade química e possível contaminação que ocorre durante a moagem do material [3]. Apesar dos pós obtidos por esta técnica serem, em geral, muito finos (diâmetros de partículas inferiores a 1 μm) a densificação de compactos por processos usuais de sinterização não conduz a cerâmicas densas. Assim, a introdução de aditivos é normalmente utilizada para esta finalidade.

Mais recentemente, com o advento das cerâmicas finas (aquelas que são constituídas por partículas com tamanhos submicrométricos ou nanométricos) novas aplicações se destacam como, por exemplo, para polimento de CD-rom. Assim, apesar de ser facilmente encontrado comercialmente, diversos pesquisadores têm se preocupado com a síntese do CeO_2 por métodos capazes de gerar materiais com partículas ultrafinas [4-6]. Nesses materiais ultrafinos, as propriedades físicas e químicas podem diferir daquelas dos materiais convencionais. Sendo, assim, é importante conhecer as propriedades específicas dos materiais provenientes dos diversos métodos de síntese. Por isso, este trabalho teve como principal objetivo caracterizar algumas propriedades físicas do óxido de cério produzido por três métodos diferentes. Foram utilizados materiais sintetizados pelos métodos da precipitação e sol-gel e, para fins comparativos, foi utilizado um material comercial.

EXPERIMENTAL

Para a realização deste estudo foram utilizados 3 materiais: óxido de cério (CeO_2) comercial (Aldrich) com pureza de 99,9%; óxido de cério (CeO_2) sintetizado quimicamente no laboratório de eletrocerâmicas pela técnica da precipitação dos oxalatos, e hidróxido de cério na forma de microesferas, sintetizado nos laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente pelo processo sol-gel.

Esses materiais foram utilizados como recebido, sem qualquer purificação ou processamento adicional. Para fins de identificação usaremos a seguinte denominação: “ CeO_2 -com”, para o material comercial, “ CeO_2 -ppt”, para o material sintetizado por precipitação, e “ CeO_2 -micro” para as microesferas de hidróxido de cério.

Para verificar o comportamento da densidade das amostras de CeO_2 com a temperatura foram elaborados compactos cilíndricos. A amostra de CeO_2 -ppt foi calcinada a 400 °C por 1 h. A amostra de CeO_2 -micro foi calcinada a 800 °C por 1 h, e a mostra de CeO_2 -com não foi calcinada.

Corpos de prova cilíndricos foram elaborados por compactação uniaxial utilizando uma matriz de aço inoxidável e aplicando pressão de 1 ton/cm². A sinterização dos compactos foi feita ao ar, em forno resistivo, em temperaturas de 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500 °C por 1 h, com aquecimento a 8°C/min e resfriamento a 10°C/min.

Com o objetivo em conhecer a forma e o tamanho das partículas de cada amostra foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Philips, modelo XL30). O material CeO_2 -com foi desaglomerado em almofariz de ágata e depositado em porta-amostras com filme de carbono dupla-face e recoberto com ouro para observação. A desaglomeração tem o propósito de desintegrar aglomerados com baixa resistência mecânica, tornando o material mais uniforme. Os demais materiais foram apenas depositados no porta-amostras sem desaglomeração. Foi feito recobrimento de ouro por “sputtering” para observação das amostras.

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram feitas simultaneamente (Netzsch, modelo STA409) utilizando a alumina como material de referência. As condições experimentais utilizadas foram: atmosfera: ar sintético (~ 20% N_2), razão de aquecimento igual a 10°C/min e temperatura máxima igual a 1000 °C.

Com o intuito de acompanhar a cristalização dos pós de hidróxido de cério (microesferas) em estudo foi feita a análise de fases por difração de raios X

utilizando um difratômetro (Bruker-AXS, modelo D8 Advance). As condições experimentais utilizadas foram: faixa angular igual a $20^\circ - 60^\circ$, passo de $0,05^\circ$ e 5 s de tempo de contagem, com radiação do Cu, K_α . As amostras CeO₂-micro na forma de pó (microesferas) foram inicialmente tratadas termicamente entre 300 e 1200 °C em intervalos de 100 °C. A amostra CeO₂-ppt foi tratada termicamente a 400 °C por 1 h, enquanto que a amostra CeO₂-com foi analisada “como recebido”.

A densidade aparente foi determinada pelo método geométrico. Para cada amostra foram feitas 10 medidas da massa, da espessura e do diâmetro. De posse desses valores foi calculada a densidade aparente. Os resultados serão apresentados em termos da densidade relativa, tomando como densidade teórica o valor: $7,25 \text{ g/cm}^3$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o comportamento térmico do hidróxido de cério (CeO₂-micro) desde a temperatura ambiente até 1000°C.

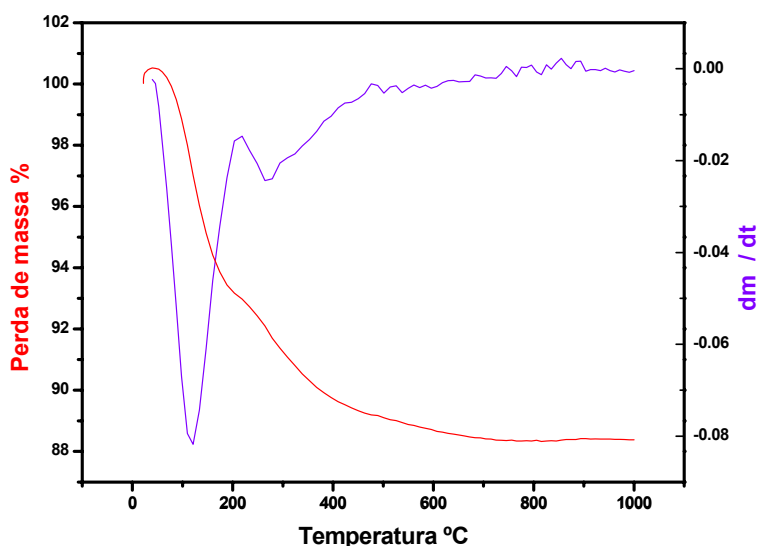


Figura 1: Curva TG e DTG (derivada da curva termogravimétrica) do material CeO₂-micro.

Analisando a curva TG (vermelho) é possível calcular a perda total de massa igual a 12%. A decomposição térmica do hidróxido de cério (IV) anidro em óxido de cério (IV) ocorre de acordo com a reação A:



A perda teórica de massa é igual a 17,3%.

Se, por outro lado, o hidróxido de cério que constitui as microesferas é o Ce(OH)_3 , então a reação de decomposição fica (equação B):



e, neste caso, a perda de massa teórica é de 9,95%.

Comparando os valores teóricos possíveis com o obtido (~ 12%) pode-se dizer que o material é constituído por hidróxido de cério (III) anidro, com 2,05% da perda de massa devida a umidade. É importante, porém, ressaltar que o processo de síntese deste material não é totalmente conhecido. Além disso, o hidróxido de cério produzido na forma de microesferas pode não ser totalmente puro, isto é, pode conter impurezas de outras terras raras.

O intervalo de perda de massa se estende desde a temperatura ambiente até ~ 650 °C e, para temperaturas superiores a esta a perda de massa é desprezível. A perda de massa acontece em duas etapas. A primeira está entre 100 e 200 °C e a segunda vai de 200 até 650 °C, quando o CeO_2 está completamente formado. Com o auxílio do gráfico DTG (derivada da curva TG) é possível identificar a perda da água com máximo em 213 °C e o segundo pico em torno de 300 °C.

A figura 2 mostra a curva DTA do hidróxido de cério e, para melhor visualização foi acrescentada a curva TG. A curva DTA apresenta três eventos térmicos. O primeiro em ~ 150 °C é endotérmico e está relacionado com a perda de água. O segundo é exotérmico em ~ 220 °C e deve estar relacionado com a eliminação de materiais orgânicos provenientes da síntese. O terceiro evento é exotérmico de pequena intensidade e ocorre a ~ 290 °C, correspondendo a cristalização do material. A oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} ocorre no intervalo 200 a 300 °C estando relacionada com os eventos exotérmicos que acontecem nesse intervalo de temperatura.

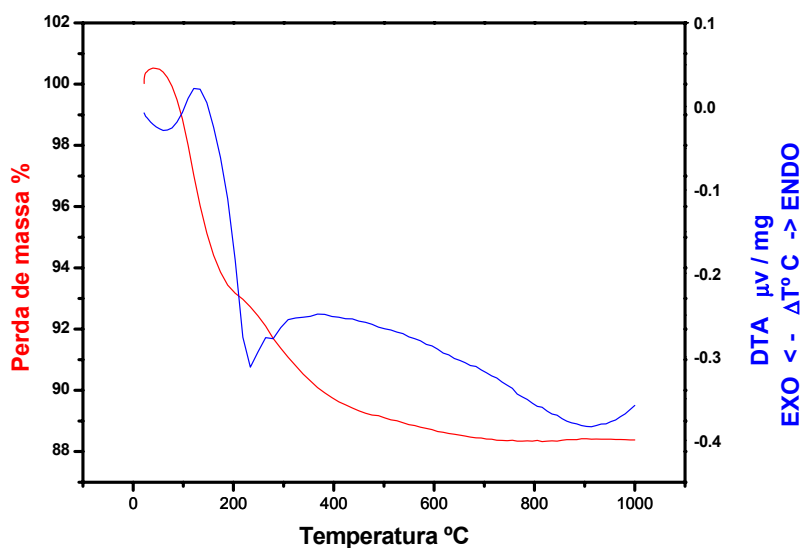


Figura 2: Curvas TG e DTA das microesferas de hidróxido de cério.

A decomposição térmica do material sintetizado por precipitação ($\text{CeO}_2\text{-ppt}$) é semelhante à das microesferas, uma vez que ambos dão origem ao hidróxido de cério. A principal diferença é que, neste caso, o material precipitado é constituído pelo $\text{Ce}(\text{OH})_4$, como demonstrado por sua coloração.

A figura 3 mostra as micrografias obtidas para os três materiais em estudo: (superior) $\text{CeO}_2\text{-com}$, (centro) $\text{CeO}_2\text{-ppt}$ e (inferior) $\text{CeO}_2\text{-micro}$.

O óxido de cério comercial apresenta partículas pequenas (com tamanho menor que $1\ \mu\text{m}$), com forma aproximadamente esférica, e as partículas estão aglomeradas. O óxido de cério sintetizado pelo método do oxalato apresenta partículas na forma de lâminas de diferentes dimensões (largura e comprimento) e pequena espessura. As microesferas de hidróxido de cério possuem um diâmetro médio de $180\ \mu\text{m}$. Em alguns casos como, por exemplo, no canto inferior direito da figura, pode ser visto que há formação de pescoço entre duas partículas. Isto mostra que a temperatura utilizada no processo sol-gel é relativamente alta dando início ao processo de sinterização.

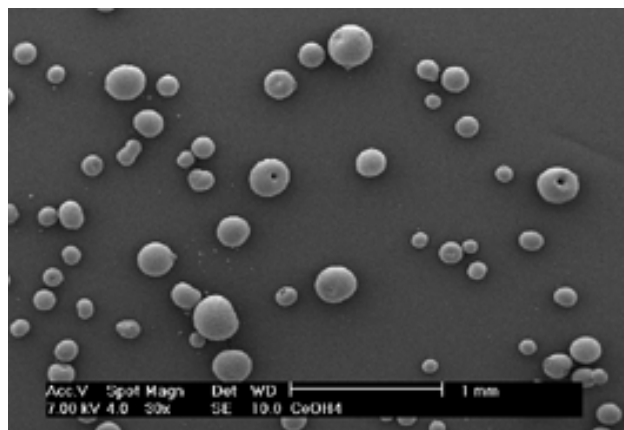
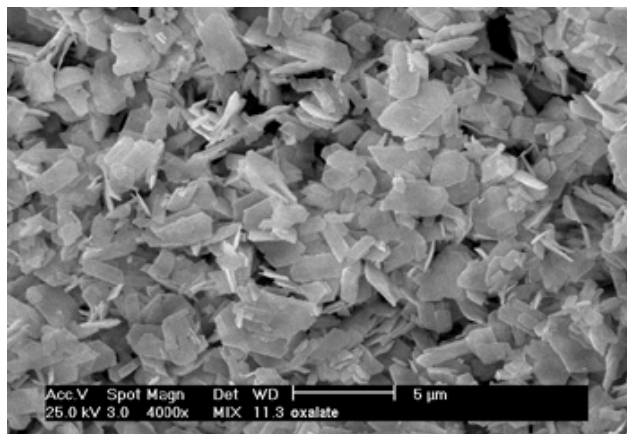
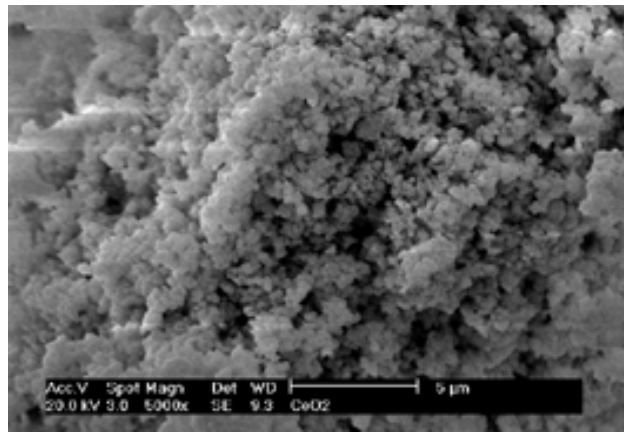


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras: CeO₂-com (superior), CeO₂-ppt (centro) e CeO₂-micro (inferior).

A figura 4 mostra os difratogramas de raios X da amostra CeO₂-micro após calcinação na faixa de temperaturas entre 300 e 1200 °C.

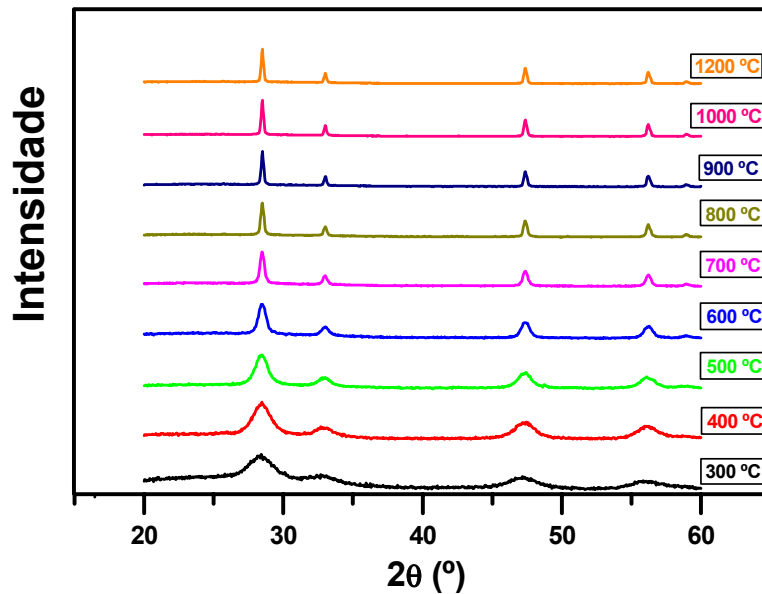


Figura 4: Difratoogramas de raios X da amostra CeO₂-micro após calcinação em diversas temperaturas.

Como pode ser visto, após a calcinação a 300 °C já são observados os picos principais da fase cúbica do CeO₂. Este resultado está de acordo com a curva DTA na qual o pico exotérmico de cristalização foi detectado a 290 °C. Todos os difratogramas obtidos após calcinações em diferentes temperaturas apresentam os mesmos picos de difração mostrando que, nesta faixa de temperaturas, não há mudança de fase no CeO₂. Aumentando a temperatura de calcinação ocorre o afinamento dos picos de difração porque há aumento da cristalinidade da amostra.

A figura 5 mostra o difratograma de raios X da amostra CeO₂-ppt após calcinação a 400 °C por 1 h. Da mesma forma que a amostra CeO₂-micro, a amostra CeO₂-ppt apresenta somente os picos da fase cúbica da céria. Outro aspecto comum é que os picos são também alargados para essa temperatura de calcinação. Isto significa que o tamanho das partículas é relativamente pequeno.

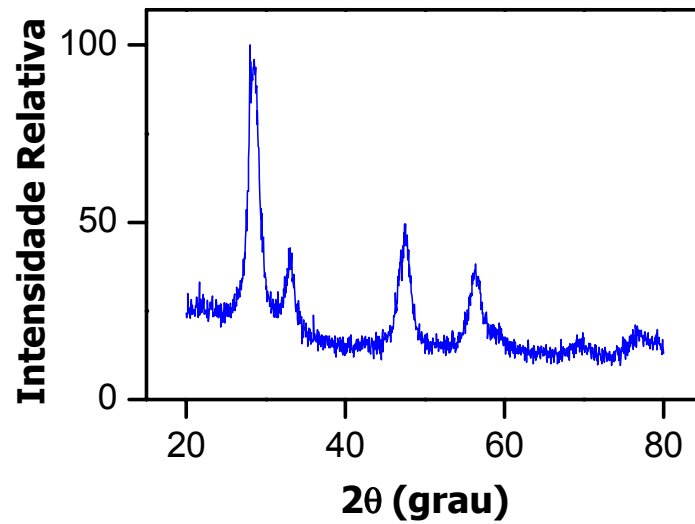


Figura 5: Difratoograma de raios X da amostra CeO₂-ppt após calcinação a 400 °C por 1 h.

A variação da densidade aparente sinterizada das amostras com a temperatura de sinterização é mostrada na figura 6.

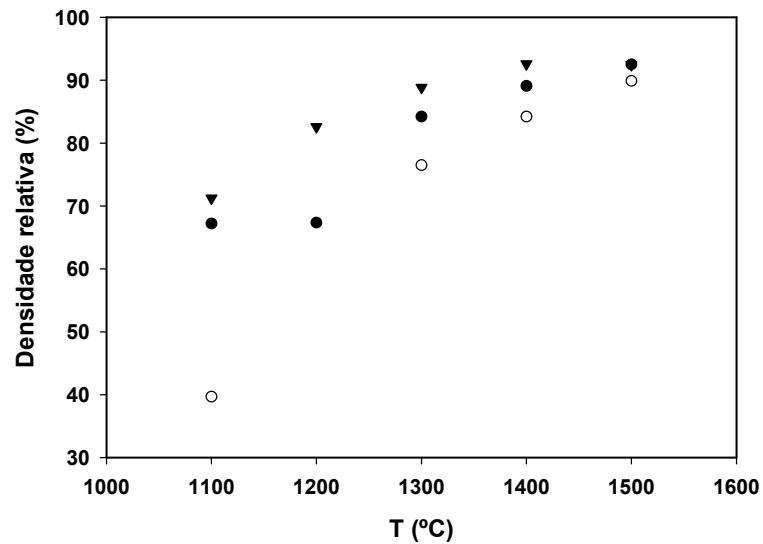


Figura 6: Densidade relativa das amostras preparadas com os pós: ● - CeO₂-micro, ○ - CeO₂-com, e ▼ – CeO₂-com após sinterização a diversas temperaturas por tempos de 1 h.

Como pode ser visto na figura 6 o material comercial é o que apresenta menor densidade relativa em toda a faixa de temperaturas de sinterização estudada. A 1500 °C a densidade relativa deste material é de apenas 90%. A amostra preparada com as microesferas atingiu 90% de densidade relativa a 1400 °C, enquanto que a amostra preparada por precipitação apresentou maior densificação, quando comparada com as demais amostras. Entretanto, convém salientar que para aplicações industriais, valores de densidade superiores a estes são recomendáveis.

CONCLUSÕES

O processo de síntese pode dar origem a materiais com diferentes características, tais como decomposição térmica e forma e tamanho das partículas constituintes.

A 300 °C o dióxido de cério (IV) já está formado, independente do método de síntese.

A forma e o tamanho das partículas apesar de diferirem não interferem na estrutura de fases do CeO₂.

A densificação de compactos de CeO₂ depende do método utilizado na sua preparação.

Independente do método de síntese e das características físicas do CeO₂ a densificação é relativamente pequena.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP, CNEN e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.84, p. 1453, 2001.
2. HUSSEIN, G. A. M.; Rare earth metal oxides: formation, characterization and catalytic activity - Thermoanalytical and applied pyrolysis review. **J. Anal. Appl. Pyrolysis** v. 37, p.111, 1996.

3. SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 1297, 1997.
4. MUCCILLO, E.N.S.; ROCHA, R.A.; TADOKORO, S.K.; REY, J.F.Q.; MUCCILLO, R.; STEIL, M. C. Montagem, calibração e testes de um sistema de medidas elétricas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. **J. Electroceram.**, v. 13, p. 609, 2004.
5. KLEINLOGEL, C.; GLAUCKLER, L. J. Sintering of nanocrystalline CeO₂ ceramics. **Adv. Mater.** v. 13, p. 1081, 2001.
6. PEREIRA, G.S.; CASTRO, R.H.R.; FLORIO, D.Z.; MUCCILLO, E.N.S.; GOUVEA, D. Densification and electrical conductivity of fast fired manganese-doped ceria ceramics. **Mater. Lett.**, v. 59, p. 1195, 2005.

PHYSICAL CHARACTERIZATION OF CERIUM OXIDE PREPARED BY SEVERAL TECHNIQUES

A comparative study among some physical properties of cerium oxide prepared by several methods such as oxalate precipitation and sol-gel was carried out. Commercial CeO₂ was also used for comparison purpose. The properties studied were: thermal analysis for the hydroxide precursor and for that prepared by sol-gel; particle morphology was verified by scanning electron microscopy and structural analysis was done by X-ray diffraction experiments. Apparent density values were obtained by the geometric method to evaluate the densification behavior of powder compacts. Synthesis of cerium oxide by different methods results in powder particles with different morphologies. However, structural characteristics of powders do not depend on their morphology. Densification of cerium oxide depends on the synthesis method showing the influence of powder morphology in the property.

Keywords: ceria, morphology, physical characterization.