



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Química Bacharelado

Estudo do óxido misto de cério-zircônio para aplicação em catálise

Pablo Teles Aragão Campos
Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias
Coorientadora: Prof^{ca}. Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Trabalho de conclusão de curso

Brasília

Pablo Teles Aragão Campos

Estudo do óxido misto de cério-zircônio para aplicação em catálise

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do título de bacharel em química.

Pablo Teles Aragão Campos

Estudo do óxido misto de cério-zircônio para aplicação em catálise

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do título de bacharel em química.

Data de aprovação:

**Orientador: Dr. José Alves Dias
Instituto de Química (IQ-UnB)**

**Dra. Maryene Alves Camargo
Instituto de Química (IQ-UnB)**

**Dra. Adriana Pereira Ibaldo
Instituto de Física (IF-UnB)**

“Se me pedirem para fazer o meu trabalho com apenas meio microscópio, eu terei que obedecer”. Karl Landsteiner

Agradecimentos

Agradeço especialmente aos meus Pais, Alex e Alessandra, por terem feito de tudo por mim durante toda a graduação. A minha namorada, Barbara, por ter me acompanhado durante todo esse trajeto. E meus Familiares que deram apoio e incentivo.

Ao Professor José Alves Dias e a Professora Sílvia Dias por ter me acolhido no laboratório de catálise e ter compartilhado todos os seus conhecimentos científicos comigo de maneira cordial e sendo uma inspiração de professores que terei pelo resto da minha vida.

Ao Professor Lucas Seco do departamento de matemática por ter me incentivado a realizar a iniciação científica na área de matemática, bem como de ter compartilhado todos seus conhecimento e possibilitado uma experiência diferenciada na universidade.

Aos órgãos de fomento a pesquisa: CAPES, CNPQ e FAPDF por ter concedido a bolsa de tutoria e de iniciação científica.

A toda equipe do Labcat: João, Daniele, Claudinei, Juliene, Giovanna, Mateus, Lais, Mayara, Ana Carolina, Jibrail, Elon.

As Professoras Maryene Alves Camargo e Adriana Pereira Ibaldo por terem aceitado participar da banca de avaliação e terem contribuído para a discussão e aprimoramento desse trabalho

A Dra. Tatiane do laboratório de microscopia de alta resolução da Universidade Federal do Goiás por ter realizado as imagens de microscopia mesmo no momento de pandemia.

Resumo

O principal desafio em catálise heterogênea é a correlação entre estrutura e atividade catalítica. Nesse trabalho é apresentado uma nova rota sintética para obtenção dos óxidos mistos de cério-zircônio correlacionando os dados experimentais obtidos com os dados teóricos da literatura. Assim, podemos demonstrar os efeitos de nanoestrutura e as propriedades estruturais do óxido misto em relação a uma reação química.

A principal inovação na metodologia sintética para materiais a base de céria contendo metal de transição foi utilizando um modelador orgânico para a formação das nanoestruturas dos óxidos mistos. A grande diferença do óxido misto e do óxido simples de cério está nas propriedades catalíticas. A princípio a inserção de um átomo metálico, em particular o zircônio, modifica as propriedades físico-químicas, como por exemplo o número de defeitos cristalinos, propriedades redutoras e, conseqüentemente, modificando a atividade catalítica.

Uma propriedade interessante desses óxidos são os planos cristalinos ativos e as características locais que apresentam uma atividade catalítica aprimorada. A forma de escolher essas facetas cristalográficas é a modificação do procedimento sintético para a formação de nanoestrutura, em particular, nanotubos e nanopartículas. A exposição dos planos facilita a reação de oxidação, pois diminui a energia de formação de vacância. Essa propriedade pode ser verificada pela redução a temperatura programada acoplada a espectrometria de massa (TPR/MS), de modo que é possível avaliar a reação entre o hidrogênio molecular com a superfície, demonstrando a atividade de cada catalisador e correlacionando com as nanoestruturas.

Por outro lado, a relação direta entre a área superficial e a atividade catalítica ainda não está totalmente explicada, pois outros fatores como a presença de defeitos e quais são os planos cristalinos expostos com a quebra da simetria de translação ainda não estão totalmente esclarecidos. Assim, é necessário realizar uma síntese em que os catalisadores apresentem uma variação nas propriedades texturais para verificação do real efeito da área superficial em comparação as vacâncias de oxigênio analisada a partir da espectroscopia Raman.

A reação típica para a aplicação dos catalisadores a base de cério será a degradação do material particulado do Diesel, por ser um importante agente de poluição da atmosfera terrestre. A capacidade catalítica é fornecida pela oxidação a temperatura programada acoplada a espectroscopia de massa (TPO/MS). Esta técnica permite sugerir o mecanismo de oxidação do material particulado, bem como os produtos da reação.

Palavras-chave: Óxidos mistos de cério, material particulado do Diesel, síntese de nanoestruturas.

Abstract

The main challenge in heterogeneous catalysis is the correlation between structure and catalytic activity. This work presents a new synthetic route to obtain cerium-zirconium mixed oxides correlating the obtained experimental results with theoretical data in the literature. Thus, we can demonstrate the nanostructure effects and the structural properties of the mixed oxide to a chemical reaction.

The main novelty in the synthetic methodology for ceria-based materials containing transition metal was using an organic template for the formation of the nanostructures. The major difference between mixed oxide and pure cerium oxide is the catalytic property. The insertion of a metallic atom (e.g., zirconium) modifies physico-chemical properties such as the number of crystalline defects, i.e., reducing properties, and consequently affecting catalytic activity.

Interesting properties of these oxides are the active crystalline facets and the local characteristics that verify an improved catalytic activity. The path to improve these facets is to modify the synthetic procedure for the formation of nanostructure, in particular nanotubes and nanoparticles. The exposure of the facets facilitates the oxidation reaction, which on the other hand, modifies the reduction capability of the surface. This property can be verified by temperature programmed reduction coupled to mass spectrometry (TPR/MS), which is capable of evaluate the reaction between molecular hydrogen with the surface correlating the activity of each catalyst with the nanostructures.

On the other hand, the relationship between the surface area and the catalytic activity is still a mystery, since a consensus exists due to the greater contact the substrate between the surface area. However, the main activity factor, in particular defects and crystalline facets, is not addressed. Thus, it is necessary to carry out a synthesis in which the catalysts present a variation in textural properties to verify the real effect of the surface area in comparison with the oxygen vacancies analyzed from Raman spectroscopy.

A typical reaction for the application of the cerium-based catalysts is the degradation of diesel particulate material, which is an important pollutant of the terrestrial atmosphere. Catalytic capacity is provided by temperature programmed oxidation coupled to mass spectrometry (TPO/MS). This technique allows to suggest the oxidation mechanism of the particulate matter by detecting the reaction products.

Keywords: mixed cerium oxide, diesel soot, synthesis of nanostructures.

Sumário

Lista de Figuras	11
Lista de Tabelas	12
Lista de símbolo	13
1 Introdução	14
2 Revisão da Literatura	18
2.1 Propriedades estruturais dos materiais a base de CeO_2	18
2.2 Considerações gerais sobre a síntese do óxido de cério	20
2.2.1 Efeito de tamanho de partícula	23
2.2.2 Síntese de nanoestruturas: Quais são os efeitos para gerar os planos (110), (100) e (111)?	26
2.2.3 Efeitos de síntese na OSC	31
2.2.4 Efeito do surfactante e modelador orgânico	32
3 Procedimentos Experimentais	36
3.1 Síntese dos Catalisadores	36
3.1.1 Método Hidrotérmico: $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ nanotubo	36
3.1.2 Método Solvotérmico: $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ nanopartícula	36
3.1.3 Método Sol-Gel: Síntese de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	37
3.2 Caracterização Estrutural	37
3.2.1 Difração de Raios X	37
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	37
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	37
3.2.4 Espectroscopia Raman	37
3.2.5 Propriedades Texturais	38
3.2.6 Temperatura Programada de Redução acoplada a Espectrometria de Massa	38
3.3 Teste Catalítico	39
3.3.1 Preparação da mistura entre o catalisador e o material particulado	39
3.3.2 Temperatura Programada de Oxidação acoplada a Espectrometria de Massa	39

4 Síntese de nanoestrutura de cério-zircônio: Efeitos na capacidade de armazenamento de oxigênio e atividade catalítica	41
4.1 Análise Estrutural e Morfológica	41
4.1.1 Considerações gerais sobre a síntese	46
4.2 Temperatura programada de redução acoplada a espectrometria de massa	48
4.2.1 Mecanismo de reação: Homolítico ou Heterolítico?	49
4.3 Teste Catalítico	53
5 Efeito do agente de cobertura na síntese do óxido misto de cério-zircônio	61
5.1 Análise estrutural e morfológica	61
5.2 Teste Catalítico	67
6 Conclusão	69
Referências Bibliográficas	72

Lista de Figuras

2.1	À esquerda: Esquema do diagrama de banda para CeO_2 . À direita: O processo de formação de vacância de oxigênio na céria. Um átomo de oxigênio se afasta de sua posição inicial da rede deixando para trás dois elétrons, que se localizam em dois átomos de cério, transformando Ce^{4+} em Ce^{3+} [5].	18
2.2	Estrutura cristalina da CeO_2 e as principais facetas (111), (110) e (100).	19
2.3	À esquerda: Correlação entre a atividade da céria dopada em várias reações. À direita: Energia de formação de vacância para vários metais de transição [1].	19
2.4	Diagrama de energia livre para nucleação. Está marcado o raio máximo de crescimento que favorece a formação do “núcleo crítico”. Onde: ΔG_s é o termo associado a superfície, ΔG_v é o termo associado ao <i>bulk</i> e r é o raio crítico [20].	20
2.5	Efeito do pH no crescimento de partícula em uma reação sol-gel [42].	21
2.6	Diagrama de Pourbaix de cério [52].	22
2.7	Modelagem das partículas de energia mais baixa energia do ordenamento atômico realizada por Migani et al. [59].	24
2.8	Deformação da simetria local pela redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} [66].	24
2.9	Energias de formação de vacância de oxigênio, calculadas em função do esgotamento de oxigênio para cada uma das nanoestruturas [59].	25
2.10	Resultados de OSC (vermelho) e OSC dinâmico (azul) das nanopartículas de cério com tamanho variável [72].	26
2.11	Efeito dos íons em solução no crescimento anisotrópico da céria [76].	27
2.12	Imagens TEM das nanoestruturas obtidas da autoclave 1 sem íons NO_3^- . (b–f) Imagens TEM das nanoestruturas obtidas da autoclave 2–6 por tratamento hidrotérmico adicional com íons NO_3^- por 7, 16, 26, 36 e 48 h, respectivamente. A razão molar de $[\text{NO}_3^-]$ para $[\text{Ce(III)}]$ é 3:1 [76].	27
2.13	Mecanismo de dissolução-recristalização de formação dos nanooctaedros de CeO_2 [79].	28
2.14	Mecanismo de formação de nanocubos na presença de ácido oleico [84].	29
2.15	Mecanismo de formação do CeO_2 através do CTAB atuando como agente de nivelamento (com modificações) [123].	33

2.16	À esquerda: O controle da morfologia de nanocristais a partir dos agentes de nivelamento e à direita: O espectro FT-IR do ácido dodecanóico adsorvido em nanocristais de céria, indicando o deslocamento da banda relativa a carbonila [127].	34
2.17	(I) Formação do complexo quelatado de Ce, (II) hidrólise de complexos, (III) oxidação e desidratação do complexo e (IV) decomposição de complexos e formação do óxido de cério [128,129].	35
4.1	Padrão de difratograma obtido para os catalisadores sintetizados: Metodologia hidrotérmica e solvotérmica (a): a. CZ-NTs, b. CZ-NTs-2x, c. CZ-NPs e d. CZ-NPs-2x.	42
4.2	Imagens de TEM dos catalisadores: a. CZ-NRs, b. CZ-NRs-2x, c. CZ-NPs, and d. CZ-NPs-2x.	43
4.3	Planos expostos por cada nanoestrutura [14].	44
4.4	Planos da céria com um dopante do tipo tetravalente, em particular: Zircônio. Ce: verde/amarelo escuro, Zr: verde e O: oxigênio.	45
4.5	(a) Estrutura em nível atômico da nanopartícula de CeO ₂ , (b) Planos ativos na superfície da nanopartícula, (c) Plano (111) e a presença de “steps” e “coners”, (d) Modelo do plano (111), (e) Plano (110) sobre a partícula, (f) Modelo do plano (110), (g) Plano (100) sobre a partícula, (h) Modelo do plano (100), (i) Modelo de atividade catalítica, para realizar oxidação, dos oxigênios de cada superfície, onde em vermelho trata-se do oxigênio de menor E _□ e azul de maior E _□ [132].	45
4.6	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores nanoestruturados: a. CZ-NRs, b. CZNRs-2x, c. CZ-NPs, e d. CZ-NPs-2x.	46
4.7	Priemira linha: CZ-NPs, segunda linha: CZ-NPs-2x, terceira linha: CZ-NRs e quarta linha: CZ-NRs-2x	47
4.8	Padrão de TPR/MS dos catalisadores: a. CZ-NRs, b. CZ-NPs, c. CZ-NRs-2x and d. CZ-NPs-2x.	48
4.9	Fisiossorção e quimiossorção de moléculas em um sólido.	49
4.10	Duas possibilidades da ligação entre a superfície da céria e o hidrogênio molecular [137].	50
4.11	Estudo das energias da quebra homolítica (em vermelho) e heterolítica (em azul) da reação de dissociação do H ₂ na superfície (111) da CeO ₂ . A transição do estado heterolítico para homolítico está ligado em preto. As distâncias estão em Angstroms (Å) [138].	50
4.12	a. Diferença de densidade de carga no estado I2' ilustrando a formação do H ^{δ+} – H ^{δ-} e b. Representação da linhas de campo elétrico formado na superfície e a quebra heterolítica do H ₂ [138].	51
4.13	TPR/MS (m/e = 18, H ₂ O) dos catalisadores: a. CZ-NRs, b. CZ-NRs-2x, c. CZ-NPs-2x, and d. CZ-NPs.	52

4.14	Esquema estrutural da céria-zircônia em uma atmosfera (oxidante/redutora) [69].	52
4.15	Modelo do material particulado [141].	54
4.16	Mecanismo de formação do material particulado [142].	55
4.17	Imagem de TEM do material particulado [40].	55
4.18	TPO/MS do Printex-U puro. Linha vermelha: m/e = 44 (CO ₂), azul: m/e = 28 (CO) e verde: m/e = 18 (H ₂ O).	56
4.19	Imagem de TEM dos catalisadores em contato íntimo com o particulado: a. CZ-NRs, b. CZ-NRs-2x, c. CZ-NPs-2x, and d. CZ-NPs.	56
4.20	Curvas de TPO/MS dos catalisadores: a. CZ-NRs, b. CZ-NPs, c. CZ-NRs-2x e d. CZ-NPs-2x. Sinais: (m/e = 32, O ₂ , linha azul); (m/e = 28, CO, linha vermelha); (m/e = 44, CO ₂ , linha verde) e (m/e = 18, H ₂ O, linha preta).	57
4.21	Conversão do material particulado para CO ₂ : a. CZ-NRs-2x, b. CZ-NRs-2x, c. CZ-NPs-2x e d. CZ-NPs.	58
4.22	Mecanismo proposto por Liu et. al.	59
5.1	a. Padrão de DRX para as amostras sintetizada. a. CZ-0, b. CZ-3, CZ-6 e CZ-24 e b. W-H plot para as respectivas amostras.	61
5.2	Espectros Raman dos catalisadores sintetizados com diferentes concentrações de CTAB. a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2 e d. CZ-3.	63
5.3	Deconvolução da banda relativa aos defeitos cristalinos. a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2 e d. CZ-3	64
5.4	(a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (a) CZ-1, (b) CZ-2 and (c) CZ-3. (d) Distribuição do tamanho de poro	65
5.5	Imagem de SEM dos catalisadores: a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2, and d. CZ-3.	66
5.6	Curvas de TPO/MS dos catalisadores sintetizado pelo método sol-gel a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2 e d. CZ-3. Sinais: (m/e = 32, O ₂ , linha azul); (m/e = 28, CO, linha vermelha); (m/e = 44, CO ₂ , linha verde) e (m/e = 18, H ₂ O, linha preta).	67
5.7	Conversão do material particulado para CO ₂ : a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2 e d. CZ-3.	68
6.1	Imagens para EDS para o catalisador CZ-0	87
6.2	Imagens para EDS para o catalisador CZ-1	87
6.3	Imagens para EDS para o catalisador CZ-2	88
6.4	Imagens para EDS para o catalisador CZ-3	88

Lista de Tabelas

4.1	Propriedades físico-química dos catalisadores sintetizados pela metodologia hidrotérmica e solvotérmica. Área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_p), tamanho de partícula (D_{XRD}) e cristalinidade ($W(\%)$).	42
4.2	Consumo de hidrogênio, $n(\text{H}_2)$, cálculo do OSC e consumo de oxigênio, $n(\text{O}_2)$	49
4.3	Dados de conversão de material particulado para CO_2 dos catalisadores nanoestruturados	58
5.1	Propriedades físico-química dos catalisadores sintetizados pela metodologia sol-gel.	62
5.2	Propriedades calculadas a partir do espectro Raman	64
5.3	Dados de conversão de material particulado para CO_2 dos catalisadores sintetizados pela metodologia sol-gel	68

Lista de Símbolos

E_{\square}	Energia de formação de vacância
χ_{\square}	Possível local de adsorção
DRX	Difração de raios x
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TPO/MS	Temperatura programada de oxidação acoplada a espectrometria de massa
$T_{x\%}$	Temperatura de oxidação a x% (x = 10, 50 e 90) da reação
TPR/MS	Temperatura programada de redução acoplada a espectrometria de massa
D_{DRX}	Tamanho de partícula calculado a partir da difração de raios x
k	constante de proporcionalidade para o cálculo de tamanho de partícula
β	Largura à meia altura do pico de DRX
ε	<i>microstrain</i>
OSC	capacidade de armazenamento de oxigênio
E_{red}	energia de redução de superfície
BET	Brunauer, Emmett, Teller
PVP	polivinilpirrolidona
OLA	Ácido Oleico
CTAB	Brometo de Cetrimônio
DTAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
DTAB	Brometo de didodecildimetilamônio

Capítulo 1

Introdução

A síntese de compostos inorgânicos sólidos pode ser analisada a partir da teoria clássica de nucleação e crescimento. Inicialmente, os precursores são dissolvidos em uma solução aquosa ou solvente orgânico, em seguida, é adicionado o agente mineralizante para obter o intermediário reativo específico que pode ser um complexo ou sólido (amorfo ou cristalino) e finalmente é realizado o envelhecimento para a obtenção das principais características físico-químicas, como por exemplo, tamanho de partícula, área superficial e formação de nanoestrutura. Após tempo suficiente é formado o produto, em geral, lavagem, secagem e posterior calcinação é necessário para obtenção de um produto puro e estável. O sólido final é caracterizado por técnicas espectroscópicas e são determinados os principais parâmetros estruturais. Como estamos interessados em sintetizar catalisadores é necessário fazer a correlação entre estrutura e atividade, tanto para previsão do *design* estrutural do catalisador quanto para a demonstração do mecanismo de reação. Porém, ao fazer uma síntese, pode ser um erro considerá-la apenas uma receita de bolo, já que, com o entendimento da mecânica quântica e de cálculos computacionais, como por exemplo, a Teoria Funcional da Densidade, podemos entender como a estrutura é modificada por parâmetros puramente experimentais: tamanho de partícula e morfologia. As palavras do grande Robert Burns Woodward racionaliza o significado de realizar uma síntese de compostos químicos

“Synthesis..., perhaps in greater measure than activities in any other area of organic chemistry, provides a measure of the condition and power of science. For synthetic undertakings are seldom if ever undertaken by chance, nor will the most painstaking, or inspired, purely observational activities suffice. Synthesis must always be carried out by plan.”

Robert Burns Woodward

Em particular, o plano que deveremos fazer é justamente correlacionar os dados teóricos com o planejamento sintético. Desse modo, já podemos definir os principais parâmetros estruturais a partir de cálculos previamente realizados, em especial, no caso do óxido de cério, temos cálculos bem definidos descrevendo os principais parâmetros teóricos com o respectivo correspondente experimental que discutiremos ao decorrer dos capítulos. Assim, devemos estudar os principais condições experimentais que afetam a sínteses desses materiais.

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados tem sido apontado como aplicações futuras em catálise heterogênea. As principais propriedades dos nanomateriais em comparação com um material não nanoestruturado semelhante são as propriedades estruturais e morfológicas: área superficial ativa, diferentes parâmetros de rede, simetria local e defeitos cristalinos. Esses fatores são os descritores fundamentais para correlação entre estrutura e atividade catalítica para uma determinada reação química [1, 2, 3, 4, 5, 6].

A aplicação de nanomateriais para degradação de poluentes da atmosfera tem se mostrado bastante eficiente, de modo que a estrutura influencia significativamente a atividade nessa reação. Os cientistas da *Ford Motor Company*, em 1976, vislumbraram pela primeira vez o papel fundamental dos componentes envolvendo lantanídeos, em particular o cério, o qual ocasiona a capacidade armazenar oxigênio na formulação de catalisadores de três vias para a oxidação dos produtos advindo da combustão (monóxido de carbono, hidrocarbonetos etc.) [7]. A propriedade principal que fez esses materiais serem utilizados para tal aplicação é o ciclo redox ser efetuado sem a modificação estrutural da rede cristalina, mantendo suas características (parâmetro de rede, tamanho médio de cristalito e área superficial).

O material particulado do Diesel é um dos principais poluentes na atmosfera e muitos esforços foram desenvolvidos para melhorar a qualidade do motor a combustão e a minimização dos gases exauridos no ar [8, 9, 10]. A combinação do filtro de partículas e o catalisador para reter e reagir com os compostos que são exauridos devem ser alcançados para aumentar a eficiência de oxidação desses compostos. Com o diâmetro relativamente alto do material particulado (10 a 100 nm), a penetração em catalisadores microporosos não é favorável e aspectos adicionais devem ser buscados para melhorar o desempenho [11, 12, 13].

Os dados computacionais utilizados para entender a estrutura eletrônica da céria são de suma importância e inspiração para esse trabalho, isso se deve ao fato da descrição obtida demonstrar os motivos da atividade catalítica dos materiais baseado em céria, isto é, os descritores computacionais. A principal propriedade é a capacidade da céria em doar oxigênio da rede para o meio e manter sua estrutura cristalina. O que explica esse fator é a energia de formação de vacância, E_{\square} , ou seja, a energia necessária para a formação do defeito cristalino devido a retirada do oxigênio da rede - esse descritor é o mais importante quando se trata da oxidação, pois está ligado ao mecanismo difusivo do oxigênio da rede para a superfície. O fator E_{\square} se associa experimentalmente com a capacidade de armazenamento de oxigênio [14, 15, 16].

Além disso, existem muitos estudos relacionando a sínteses de materiais que promovem uma nanoestrutura de céria com diferentes morfologias por exemplo, haste, tubo, fio, cubos, octaedros e partículas. Essas estruturas possuem os planos expostos: (110), (100) e (111) que são considerados os mais ativos para reações de oxidação. Uma das principais propriedades a serem analisadas em materiais à base de céria é a OSC, ou seja, a capacidade que o material possui de doar oxigênio para o ambiente externo e, assim, oxidar o substrato e realizar o ciclo redox do átomo de cério ($\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + 1 \bar{e}$), sem a perda de estrutura cristalina [17, 18, 19]. Essa propriedade é um equilíbrio entre descritores teóricos, como a E_{\square} e a energia de redução de superfície (E_{red}), que descreve a capacidade de um cátion aceitar um elétron [14]. Assim,

a OSC influencia a capacidade catalítica, principalmente em reações envolvendo oxidação. O aumento da OSC foi associado a exposição dos planos (100) e (110) mais redutíveis em céria nanoestruturada e seguiu a ordem dos nanocubos > nanotubos > > nanopoliedros [20]. Por outro lado, a adição de outro metal na estrutura diminui E_{\square} e facilita esse mecanismo difusivo e conseqüentemente aumenta a OSC. Valores altos de OSC são intimamente relacionados à oxidação mais fácil de CO ou fuligem do diesel. No entanto, a comparação entre os diferentes dados de OSC é difícil devido à variedade de procedimentos experimentais para sua obtenção [14]. Por outro lado, a correlação entre área superficial e atividade catalítica ainda é um problema. A frase do Wolfgang Pauli demonstra o quanto é difícil de entender a superfície em um sólido

“God made the bulk; the surface was invented by the devil.”

Portanto, devemos criar uma metodologia sintética que seja possível obter os parâmetros estruturais de acordo com os dados da química computacional. Como descrito anteriormente, os planos ativos são os mais importantes quando se trata de oxidação a baixa temperatura, ou seja, é necessário formar uma nanoestrutura de céria [21, 22, 23]. Em particular, iremos sintetizar óxidos mistos, contendo zircônio, nanoestruturado que, além do efeito de nanoestrutura é possível verificar a influência de um metal de transição. Por outro lado, é possível sintetizar os materiais com propriedades texturais distintas, usualmente é utilizado os agentes de cobertura na formação do óxido misto. Essas modificações no procedimento sintético tem como objetivo aprimorar os principais descritores catalíticos.

A literatura fornece duas principais metodologias sintéticas para a formação de óxidos metálicos: síntese sol-gel e a hidrotérmica, de modo que existe um consenso na metodologia nesses processos que irei descrever mais adiante. A síntese hidrotérmica é a principal metodologia que deve ser utilizada para a formação de nanoestrutura quando comparamos com a síntese sol-gel [24, 25, 26]. No presente trabalho, a síntese hidrotérmica formará dois tipos de nanoestrutura: nanotubos e nanopartículas, na qual o acréscimo do modelador orgânico modificará as propriedades estruturais e, conseqüentemente, a variação na redutibilidade de superfície e na capacidade de armazenamento de oxigênio. Por outro lado, a metodologia sol-gel utilizando agente de cobertura modificará as propriedades texturais dos óxidos mistos.

Dessa maneira será possível verificar a lógica consensual em catálise heterogênea em que a maior área superficial e a presença de mesoporos é melhor para a oxidação do material particulado comparada com outros descritores. Qual fator é mais importante: as vacâncias de oxigênio ou área superficial? Pode parecer simples a resposta já que estamos tratando de um fenômeno de superfície e quanto maior for a área superficial maior será atividade catalítica, entretanto nem toda a superfície pode ser suficientemente ativa e observaremos esse fenômeno nesse trabalho. Além disso, como as facetas cristalográficas importam, será necessário utilizar a metodologia sintética em que não seja formado nanoestruturas com facetas preferenciais exposta, para que seja possível comparar as variáveis: S_{BET} e vacâncias de oxigênio sem ter a interferência de planos preferências expostos.

Atualmente, na maioria das publicações citadas, apenas materiais a base de céria foram

desenvolvidas, mas algumas publicações foram dedicadas aos óxidos mistos de céria em formas nanoestruturadas. Portanto, neste trabalho, compararemos quatro amostras de $(\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2)$ que forma diferentes nanoestruturas: nanotubos e nanopartículas de óxidos mistos. Além disso, será investigado o efeito das propriedades texturais nos óxidos mistos sintetizados a partir do agente de cobertura.

Os materiais serão caracterizados por difração de raios X, adsorção-dessorção de nitrogênio (propriedades texturais) e microscopia para avaliar o sucesso da síntese. Para as nanoestruturas foi utilizado a microscopia eletrônica de transmissão e os materiais sintetizados pela rota sol-gel foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. Além disso, a identificação dos defeitos cristalinos foi obtida com sucesso a partir da espectroscopia Raman. Para a determinação da capacidade catalítica utilizaremos a oxidação/redução à temperatura programada acoplada a espectroscopia de massa, onde introduzimos uma metodologia fácil e rápida para obtenção de dados como consumo de hidrogênio, e conseqüentemente a OSC, bem como o consumo de oxigênio *in-situ* durante a reação de oxidação do material particulado.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Propriedades estruturais dos materiais a base de CeO_2

A estrutura cristalina do óxido de cério é cúbica de face centrada (grupo espacial: $Fm\bar{3}m$) característica da fluorita. Em que cada cátion metálico é circundado por oito átomos de oxigênio. O parâmetro de rede para o óxido puro é em torno de 0,540 - 0,545 nm, calculado a partir da lei de Bragg. Em geral, devido a procedimentos sintéticos variados os valores dependem da morfologia do cristal, tamanho de partícula e presença de um dopante [28, 29, 30, 31]. O óxido de cério é um semicondutor com bandgap experimental medido de 6 eV correspondendo à banda de valência com caráter de oxigênio 2p para a banda de condução com caráter predominante de cério 5d (Figura 2.1) [32, 33, 34]. No entanto, existe uma banda 4f entre esses estados vazios que tem um bandgap de 3 eV, mas esta é a transição da banda de valência para um fundo de banda de condução 4f (Figura 2.1) [32].

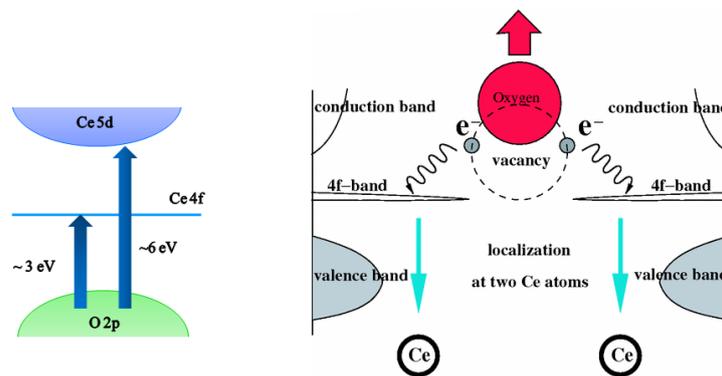


Figura 2.1: À esquerda: Esquema do diagrama de banda para CeO_2 . À direita: O processo de formação de vacância de oxigênio na céria. Um átomo de oxigênio se afasta de sua posição inicial da rede deixando para trás dois elétrons, que se localizam em dois átomos de cério, transformando Ce^{4+} em Ce^{3+} [5].

A característica fundamental dos óxidos de cério são os defeitos cristalinos intrínsecos (defeito aniônico), de modo que a ausência do oxigênio na rede influencia diretamente a atividade catalítica quanto fotocatalítica [35, 36]. O defeito cristalino é formado no material quando há redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} , de modo que existe a formação das vacâncias de oxigênio [3, 14].

Skorodumova et al. descreve o processo de formação de vacância a partir dos efeitos quânticos de localização/deslocalização do elétron 4f do átomo cério (Figura 2.1). Esta é a base para a capacidade de armazenamento de oxigênio [5]. O descritor computacional relacionado à energia necessária para a remoção do oxigênio da superfície e, assim, gerar o defeito, é a energia de formação de vacância. Este descritor está associado à superfície aceitar dois elétrons. Mais especificamente, é uma quasi-partícula, denotada por polaron que aparece quando um elétron interage com a polarização de seus íons circundantes [32]. A bela revisão recente de Rafael Schmitt et al. estuda especificamente os efeitos de defeitos cristalinos em materiais à base de cério [32]. Conforme demonstrado no elegante trabalho de Capdevila-Cortada et al. a E_{\square} depende dos planos cristalográficos: (111), (110), (100) (Figura 2.2), mas também, a presença de um dopante, ou seja, um metal de transição. A E_{\square} está associado a atividade catalítica do material frente a uma reação química, por exemplo, oxidação de CO, particulado do diesel e conversão de NO_x [37, 38, 39, 40].

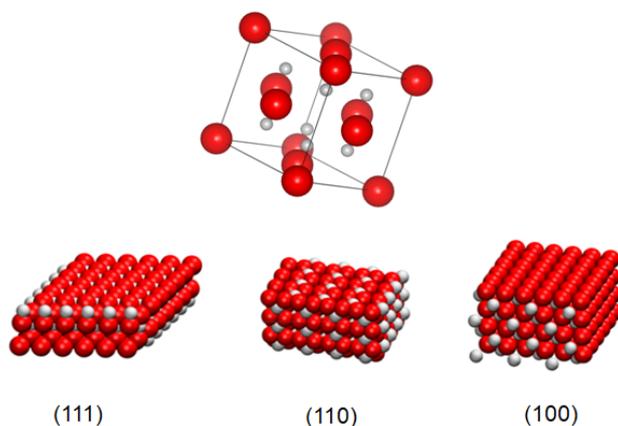


Figura 2.2: Estrutura cristalina da CeO_2 e as principais facetas (111), (110) e (100).

M. Aryanpour et al. correlaciona o efeito de vários dopantes com a E_{\square} [1]. Em especial, o Cu e Fe entre o conjunto de dopantes considerados como os elementos mais promissores para aumentar a atividade da céria em reações catalíticas (Figura 2.3) [1]. Percebemos que os dados teóricos estão de acordo com os dados experimentais de outros autores (Figura 2.3) [37, 39, 41].

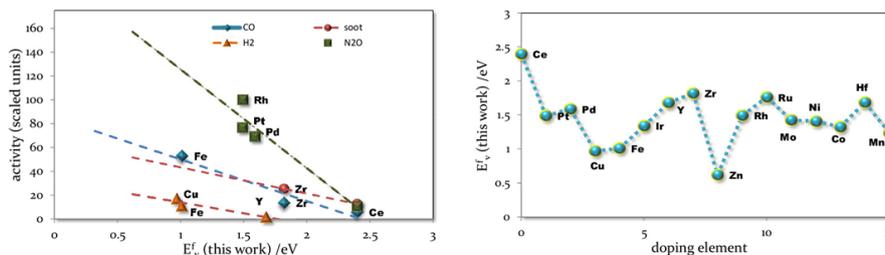


Figura 2.3: À esquerda: Correlação entre a atividade da céria dopada em várias reações. À direita: Energia de formação de vacância para vários metais de transição [1].

2.2 Considerações gerais sobre a síntese do óxido de cério

A metodologia sintética para materiais a base de cério envolve principalmente a rota hidrotérmica e sol-gel. Assim, a partir do controle de parâmetros experimentais (pH, íons em solução, presença de surfactante e temperatura) é possível realizar um processo sob-medida para obter tamanho de partícula específicos, nanoestruturas e propriedades texturais (área superficial e volume de poro) [42, 43, 44]. Inicialmente, para a síntese dos óxidos de cério é necessário a dissolução dos precursores inorgânicos, usualmente: cloretos, sulfatos e nitratos, em meio aquoso para a formação do aqua complexo de cério ($[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_x]$), com a adição do agente mineralizante, NaOH ou KOH, existe a formação do intermediário reativo hidróxido de cério $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ou $\text{Ce}(\text{OH})_4$, o estado de oxidação depende do precursor. Com o envelhecimento da solução em uma determinada temperatura ocorre a formação do óxido de cério [23, 44, 45].

A formação de um cristal envolve dois processos principais: Nucleação e crescimento [20, 46]. Assim, a partir da teoria clássica de nucleação podemos analisar o processo através da energia livre de Gibbs (Eq. 2.1) considerando que a partícula possui morfologia esférica.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (2.1)$$

Onde: r é o raio da partícula, $4\pi r^2 \gamma$ é a energia livre de Gibbs associado a superfície e $\frac{4}{3}\pi r^3$ é a energia livre de Gibbs associado ao *bulk*. O estado de nucleação é energeticamente favorável se $\Delta G < 0$. Em soluções supersaturadas o ΔG_{bulk} é sempre negativa, entretanto o $\Delta G_{\text{interface}} > 0$. Como partículas são esféricas o ΔG_{bulk} aumenta com o volume, da ordem de $4/3\pi r^3$, já $\Delta G_{\text{interface}}$ aumenta com a área, ou, seja $4\pi r^2$, ou seja, vai existir um tamanho, r , de aglomerado que a energia livre é negativa favorecendo o crescimento dos germes primários [20, 47, 48]. O gráfico típico da energia livre para um raio da partícula é mostrado na Fig. 2.4.

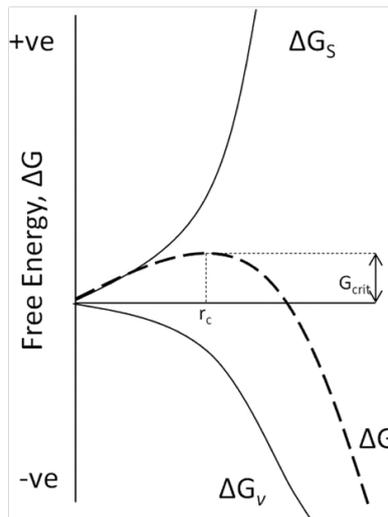


Figura 2.4: Diagrama de energia livre para nucleação. Está marcado o raio máximo de crescimento que favorece a formação do “núcleo crítico”. Onde: ΔG_s é o termo associado a superfície, ΔG_v é o termo associado ao *bulk* e r é o raio crítico [20].

Após a etapa de nucleação, se inicia o crescimento das partículas. O mecanismo de cres-

cimento é causado pela alteração resultante na solubilidade das nanopartículas [20, 47, 48]. Em geral, a teoria clássica do envelhecimento de Ostwald considera que as partículas menores se dissolvem e se agregam em partículas maiores [20, 47, 48]. Assim, o tamanho de partícula depende do estado de supersaturação do soluto que afeta a taxa geral de nucleação, e pode ser expressa como

$$J = A \exp \left(-\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3k^3T^3 \ln(S)^2} \right) \quad (2.2)$$

Onde: J é a taxa de nucleação, A fator pré-exponencial, γ é a tensão interfacial entre o soluto, ν é o número de unidades de íons, k é a constante de Boltzmann e S é a supersaturação do soluto [49, 50]. Desse modo, dependendo do estado de supersaturação um maior número de germe de nucleação são gerados. O processo de amadurecimento Ostwald típico depende do pH da solução, pois a formação do gel é afetada pela taxa de hidrólise e, conseqüentemente, o tipo de gel formado, modificando a etapa de condensação (agregação) das partículas. Em geral, para $\text{pH} < 7$, a taxa de hidrólise é maior que a taxa de condensação, gerando um gel levemente ramificado e alterando o estágio de crescimento das partículas (Figura 2.5). Para $\text{pH} > 7$, a taxa de condensação é maior, causando a formação de um gel altamente ramificado (Figura 2.5) [42, 51].

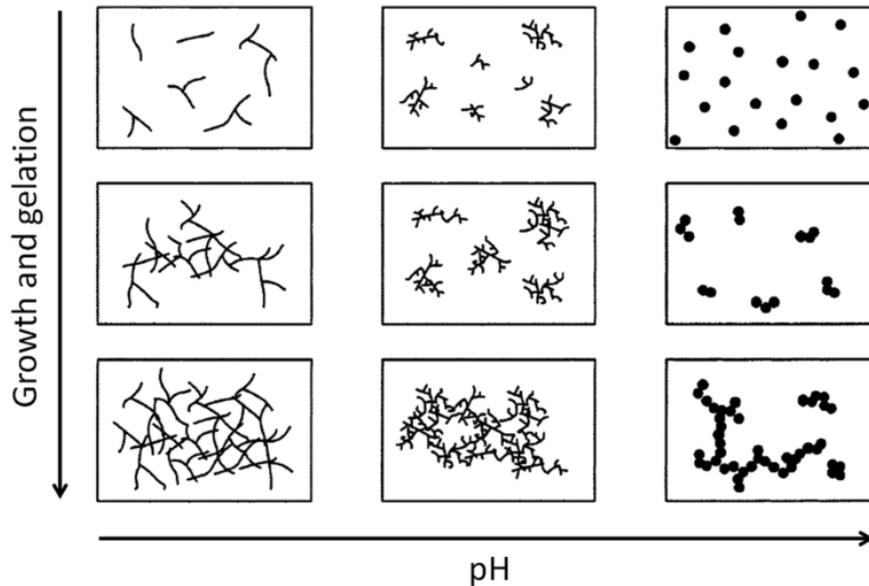
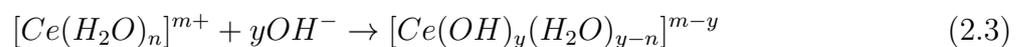


Figura 2.5: Efeito do pH no crescimento de partícula em uma reação sol-gel [42].

A equação geral para a geração do intermediário de cério após a adição do agente mineralizante é da forma



Onde: n é o número de coordenação do aqua-complexo, m é o estado de oxidação dependente dos precursores inorgânicos (3+ ou 4+), y é o número de coordenação dos complexos cério. A

estabilidade das espécie de cério é dependente do pH e de outros ânions em solução. É possível verificar a estabilidade das espécies pelo Diagrama de Pourbaix (Figura 2.6)

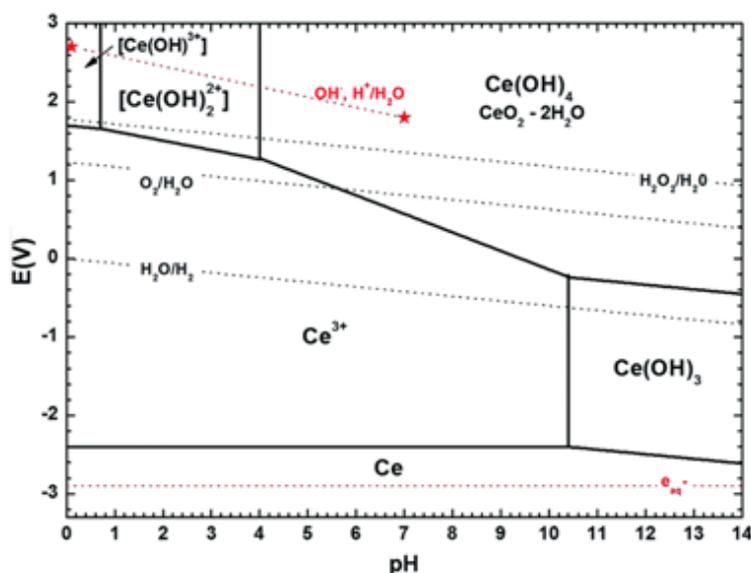


Figura 2.6: Diagrama de Pourbaix de cério [52].

Observando o diagrama de Pourbaix é possível verificar que quando $\text{pH} \sim 5,2$ a solução possui apenas espécies Ce(III) e conforme ocorre o aumento de pH (adição de OH^-) existe a formação do hidróxido de cério (III), note que o Ce(IV) só existe em meios fortemente ácidos, como no caso dos superácidos, cujo pH tende a zeros. Para a precipitação do hidróxido de cério (IV) é necessário a oxidação do Ce(III) a partir da aeração da solução $p(\text{O}_2) \sim 2 \times 10^{-4}$ Pa. Assim, na maioria dos casos é mais provável que o intermediário reativo seja o Ce(OH)_3 [52] A variação de pH com a formação do intermediário pode ser analisada com o objetivo de verificar a formação dos estados de nucleação primário. Huey-Ing Chen and Hung-Yi Chang avaliaram a mudança de pH da reação quando é adicionado uma solução de NH_4OH em uma solução de Ce^{3+} , de modo que perceberam a queda do pH indicando a formação do intermediário Ce(OH)_3 , conforme a reação (2.3) [43, 53]. A primeira consideração sobre os possíveis intermediários gerados é o hidróxido de cério (III) Ce(OH)_3 , em particular, os precursores iniciais geralmente são o nitrato de cério (III) hexahidratado, no processo de dissolução, temos a formação do aqua-complexo com estado de oxidação 3+. Nesse caso, o produto de solubilidade ($pks = 6,3 \times 10^{-24}$) [43, 46, 54]. Indicando que é formado partículas insolúveis em água. Finalmente, após o envelhecimento e reações complexas, é gerado o CeO_2 . Assim, o pH afeta a nucleação, bem como o crescimento de partícula. M. Ramachandrana et al. realiza a síntese utilizando hidróxido de sódio e polivinilpirrolidona (pvp), em particular houve uma comparação de vários pH's: 9, 10, 11 e 12 [55]. Com o aumento da concentração dos íons OH^- houve uma diminuição do tamanho de partícula. Esses resultados indicam que o estado de supersaturação é altamente afetado, de modo que existe a indução de um grande número de núcleos e a diminuição da solubilidade que ajudam a diminuir o taxa de crescimento [43, 55, 50, 56]. Na maioria dos casos o amadurecimento de Ostwald modela muito bem o crescimento de partícula. Uma importante consideração a ser analisada é a constante dielétrica do solvente, pois os sais inorgânicos são mais

solúveis com o aumento de ϵ [57]. Quantitativamente a constante dielétrica é a capacidade que um solvente possui em diminuir a atração entre íons carregados. Matematicamente podemos escrever

$$X_l = \exp\left(-\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0kT(a_+ + a_-)}\right) \quad (2.4)$$

Onde: X_l é a solubilidade do soluto no solvente específico, a_+ e a_- é o raio iônico dos portadores de carga de cargas Z_+ e Z_- , respectivamente. ϵ e a constante dielétrica e e é a carga elementar. Portanto, a formação dos germes (estado de nucleação) são comprometidos devido a maior dissolução desses intermediários em solventes com alta constante diétrica. Note que o efeito do solvente não pode ser univocamente atestado, já que a presença de íons, surfactantes e modeladores afetam diretamente o estado de nucleação e posteriormente o crescimento. Myoung-Hwan Oh et al. verifica o efeito do ϵ no tamanho de partícula, em especial utilizando como solvente uma série de alcoóis: metanol, etanol, etileno glicol e 1,4-butileno glicol [50]. A tendência geral observada foi que o aumento do ϵ houve a formação de partículas maiores [50]. Indicando ao aumento da velocidade de nucleação e, conseqüentemente, a taxa de crescimento, devido a maior dissolução dos intermediários.

Um importante resultado de análise *in situ* de espalhamento de raios x obtidos por Elifkübra Özkan et al. verifica quais são as etapas para a formação do óxido de cério em condições hidrotérmicas [58]. A partir da análise ex-situ a hidrólise do sal de cério (IV) gera a população inicial de partículas por hidrólise e condensação. Após esse primeiro momento pode ser formado pequenas partículas ou ainda formar aglomerados maiores. Em uma temperatura de 90 °C existe a formação de pequenas partículas, ou seja, a etapa de nucleação começa a baixas temperaturas [58]. Nesse sentido, o autor avalia de maneira *in-situ* e demonstra que a aglomeração se inicia a 60 °C, ou seja, as partículas são formadas pelo consumo de partículas primárias e ainda podem ocorre auto-aglomeração, ou seja, a partir de aglomerados iniciais podem ser gerados aglomerados maiores. Esses fatores são acentuados quando se aumenta a temperatura, em particular, 9,3 nm a 60 °C para 8,7 nm a 80 °C. Isso está de acordo com a teoria clássica de crescimento e nucleação.

2.2.1 Efeito de tamanho de partícula

O tamanho da partícula tem uma influência importante nas propriedades catalíticas devido à relação com E_{\square} [59, 60, 61, 62, 63]. Os resultados computacionais usados descreve adequadamente elétrons 4f localizados na céria investigando a formação de vacância para partículas com tamanho suficientemente pequenos, ou seja, entre 2 e 8 nm (Figura 2.7) [59, 60, 61]. Os dois parâmetros que devem ser analisados na formação de vacância é a posição inicial do oxigênio no óxido de cério e o tamanho dos cristais [59]. Migani et al. demonstra que as partículas com dimensões na faixa de $C_{80}O_{160}$ possui menor E_{\square} [59]. Note que esse dado está de acordo com resultados experimentais prévios de nanopartículas com diâmetro médio entre 3 e 4 nm [59, 64, 65].

Do ponto de vista experimental devemos analisar a OSC e assim correlacionar com os dados

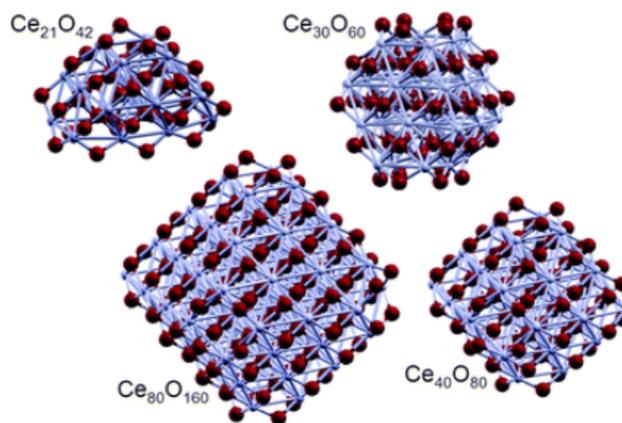


Figura 2.7: Modelagem das partículas de energia mais baixa energia do ordenamento atômico realizada por Migani et al. [59].

de E_{\square} [14]. O principal efeito a ser analisado é o número de defeitos cristalinos. Deshpande et al. usando XRD e XPS demonstra que um aumento na concentração de Ce^{3+} leva a deformação da simetria local (Fig. 2.8) devido à formação do defeito cristalino e, conseqüentemente, a um aumento do parâmetro de rede [66]. Além disso, a análise cuidadosa revelou que as partículas: 3, 6 e 30 nm têm uma concentração de Ce^{3+} : 0,44; 0,29 e 0,17, respectivamente [66]. Esses dados estão de acordo com o estudo DFT [59, 60, 61, 62, 63]. Em suma, para as nanopartículas de CeO_2 existe um tamanho mínimo que favorece a maior a fração de Ce (III). Assim, qual deve ser a metodologia sintética e os parâmetros reacionais que favorecem partículas maiores e menores? No primeiro momento podemos pensar que apenas modificando o tempo de reação, ou seja, afetaríamos o estado de crescimento, entretanto, teríamos rendimento baixo. Assim, devemos analisar mais precisamente.

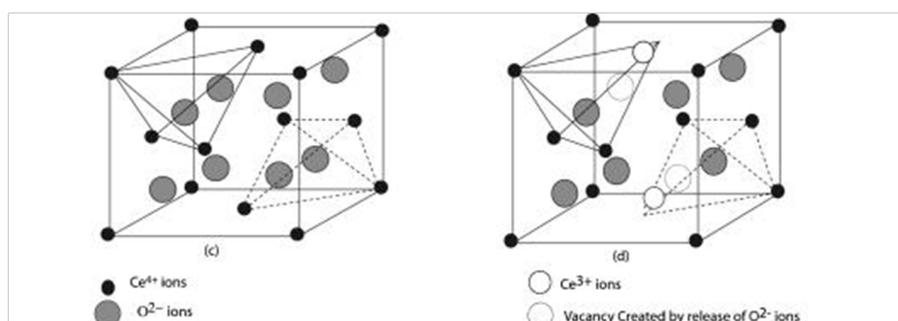


Figura 2.8: Deformação da simetria local pela redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} [66].

Um elegante trabalho de Thi X. T. Sayle et al. verifica quais são os efeitos, tanto de morfologia, tamanho e propriedades texturais (materiais mesoporosos) [67]. é interessante notar que a atividade de oxidação aumenta na ordem: Mesoporo, nanocubo, nanopartícula grande (8 nm), nanopartícula pequena (3.5 nm) [67]. Assim como no trabalho de Migani et al. é observado que existe um tamanho de partícula mínimo que favorece a menor energia de formação de vacância [59]. A principal análise experimental da OSC trata-se do consumo de uma molécula sonda, ou seja, a capacidade de ser oxidada pela superfície da céria, as principais

análises são realizadas com H_2 e CO [68, 69]. Nesse sentido, o consumo é caracterizado até que os oxigênio lábeis, assim por dizer, são esgotados em uma certa temperatura, ou seja, a medida que o oxigênio é consumido fica mais energeticamente desfavorável gerar outros defeitos (Figura 2.9). Nanopartículas de céria de 3,5 nm são mais ativas para a oxidação de CO em níveis de depleção de oxigênio de 2% (92% Ce^{4+} / 8% Ce^{3+}) [67]. Assim, além de ser necessário aumentar a capacidade de armazenamento de oxigênio e importante avaliar essa depleção nas reações de oxidação, ou seja, para partículas que possuem maior concentração de defeitos ($Ce^{3+} > Ce^{4+}$) é mais favorável energeticamente repor o oxigênio do que realizar a oxidação, por isso existe um consumo de oxigênio durante as reações convencionais [21, 67, 70, 71].

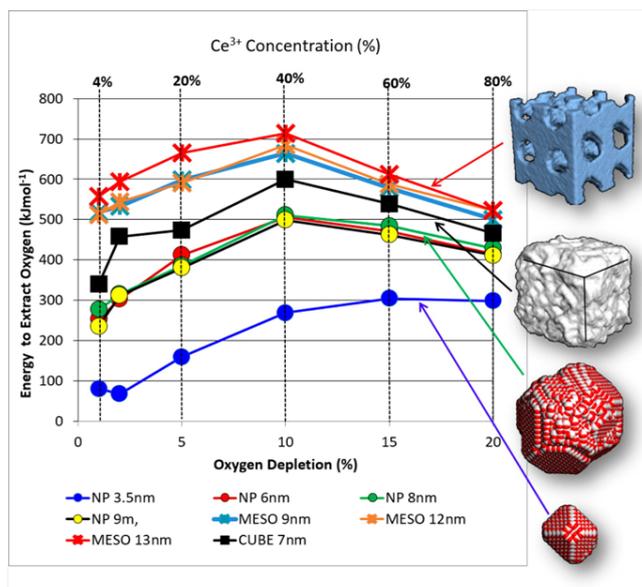


Figura 2.9: Energias de formação de vacância de oxigênio, calculadas em função do esgotamento de oxigênio para cada uma das nanoestruturas [59].

Uma forma de controlar o tamanho de partícula é modificando a temperatura, tempo e a atmosfera de oxigênio. Nesse sentido, Huey-Ing Chen e Hung-Yi Chang verifica esses efeitos no tamanho de partícula através da temperatura e atmosfera [43]. Quanto maior a concentração de O_2 borbulhado no meio reacional as partículas diminuíram de tamanho, além disso houve uma transformação de estrutura [43]. Provavelmente o oxigênio dissolvido causou a lenta oxidação de $Ce(III)$ a $Ce(IV)$ e, portanto, resultou em partículas mais finas e menos aglomeradas [43, 46]. Do ponto de vista de mecanismo não foi verificado se houve a formação do hidróxido de cério (IV), isso pode ser a chave para descrever a transformação de nanoestruturas. Elifkübra Özkan et al. verifica os principais parâmetros reacionais que afetam o tamanho de partícula utilizando o conceito de Síntese Racional, ou seja, avaliando os conceitos termodinâmicos e cinéticos que afetam o crescimento de partícula e por consequência modificando os parâmetros estruturais [72]. Não existe uma relação linear entre o tamanho de partícula médio e a OSC calculada, os materiais sintetizados em diferentes temperaturas (Figura 2.10) apresentam que o maior tamanho de partícula maior a OSC, entretanto, as partículas contendo 6 nm apresentam OSC muito próxima das partículas contendo 12 nm [72]. O maior tempo de reação e maiores temperaturas promoveram um maior valor de OSC. Vale notar que a OSC é um equilíbrio

de diversos fatores estruturais, eletrônicos e morfológicos, assim, as partículas maiores podem ter apresentado maior distribuição relativa de planos cristalinos reativos que também possuem influência significativa na OSC. Uma confirmação experimental desses fatores Chenwei Li et. al. sintetiza cubos, octaedros e tubos com tamanhos variáveis, em particular: 30 nm, 87 nm e 15 nm, respectivamente [73]. E apresentaram OSC com valores de 10, 3 e 56, para cubos, octaedros e tubos, respectivamente. Note que os tubos possuem planos preferenciais (110) e (100), mas também baixo valor de partícula, ou seja, essa morfologia possui os dois fatores que contribuem para maior valores de OSC [73, 22, 17]. Assim, devemos avaliar quais são os fatores que levam a formação de nanoestruturas.

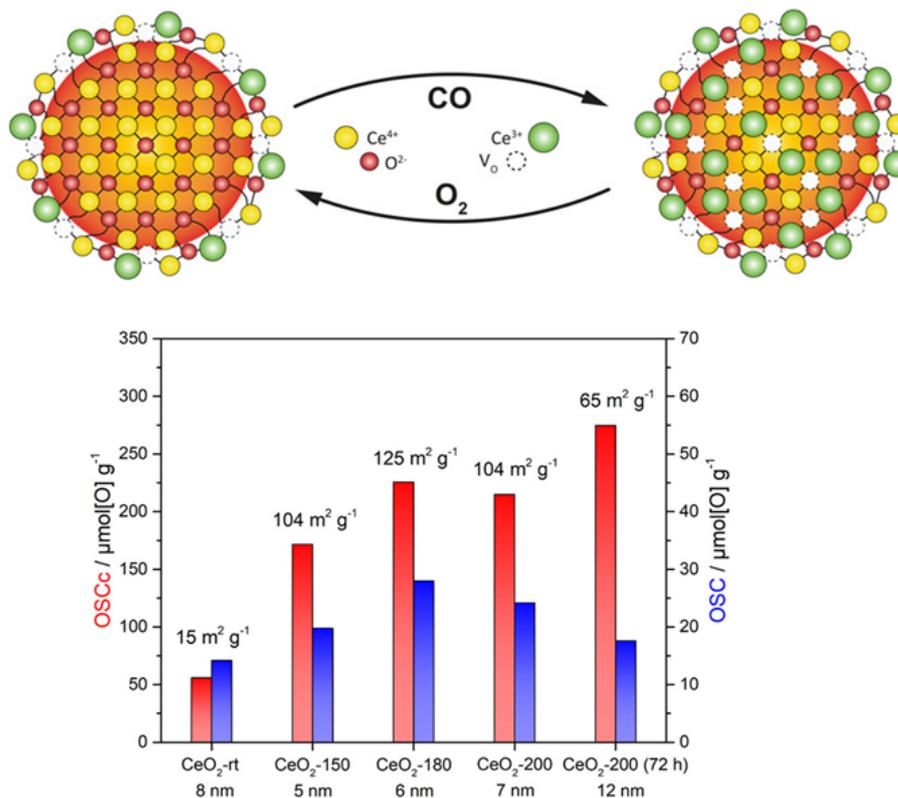


Figura 2.10: Resultados de OSC (vermelho) e OSC dinâmico (azul) das nanopartículas de cério com tamanho variável [72].

2.2.2 Síntese de nanoestruturas: Quais são os efeitos para gerar os planos (110), (100) e (111)?

Os planos cristalográficos influenciam diretamente a atividade do material sintetizado. As principais facetas reativas são (111), (110) e (100) [14, 16]. De modo que, os fatores teóricos associados a atividade de cada faceta foram demonstrados por Capdevilla-Cortada et al. [14]. Um dos principais descritores associados é a energia de formação de vacância, ou seja, a energia necessária para a abstração do oxigênio da rede cristalina [14, 74]. Assim, a partir desses descritores podemos prever ou avaliar a atividade dos materiais sintetizados. Em vários casos é necessário demonstrar mais de um parâmetro para descrever a estrutura do material, por exemplo, a oxidação do CO: Devemos avaliar a E_{\square} e os possíveis locais de adsorção (x_{\square}), nesse

caso, a atividade segue a ordem: $(110) > (100) > (111)$, ou seja, seguiu a ordem esperada para de menor E_{\square} [14, 22, 17, 75]. Note que é necessário fazer o correspondente experimental da E_{\square} , em particular trata-se da capacidade de armazenamento de oxigênio OSC. Recentemente Ping Li et al. demonstra os principais métodos de mensurar a OSC [69]. O significado físico da OSC trata-se da avaliação da capacidade que um dado material a base de céria possui em realizar o ciclo redox, ou seja, doar o oxigênio em uma determinada temperatura.

Agora, devemos verificar quais são os fatores sintéticos que são necessários para a formação de nanoestruturas, ou seja, que irão exibir os planos expostos (100), (110) e (111). Qiang Wu et al. verifica o efeito dos anions em solução [76]. No caso foi observado que quando os precursores são derivados de nitratos ou cloretos havia a formação de nanocubos e nanotubos, respectivamente. O mecanismo proposto é que os anions atuam como agente direcionador, isto é, se adsorvem na superfície do intermediário ($Ce(OH)_3$) e com o envelhecimento existe a formação das nanoestruturas (Fig. 2.11) [76].

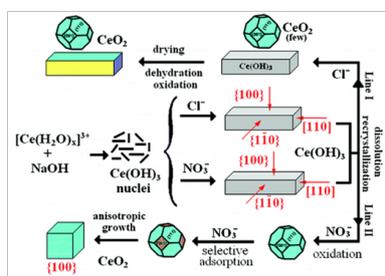


Figura 2.11: Efeito dos íons em solução no crescimento anisotrópico da céria [76].

Além disso, a confirmação do mecanismo se deu a partir da interconversão de nanoestruturas, ou seja, a adição de NO_3^- e o posterior tratamento hidrotérmico foi possível obter a morfologia nanocubo (Fig. 2.11) [76]. Esse, talvez, seja o resultado mais importante, pois significa que os anions continuam adsorvidos no material final impedido o crescimento em outras direções, portanto a natureza dos precursores deve ser analisada antes de se iniciar a síntese.

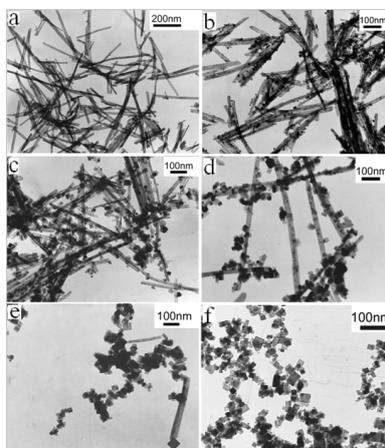


Figura 2.12: Imagens TEM das nanoestruturas obtidas da autoclave 1 sem íons NO_3^- . (b–f) Imagens TEM das nanoestruturas obtidas da autoclave 2–6 por tratamento hidrotérmico adicional com íons NO_3^- por 7, 16, 26, 36 e 48 h, respectivamente. A razão molar de $[NO_3^-]$ para $[Ce(III)]$ é 3:1 [76].

Chunyan Dong et al. demonstra que nanotubos de hidróxido de cério (III) se transformam em nanocubos de cério devido a adsorção dos nitratos gerando o crescimento anisotrópico seguindo o mecanismo de dissolução/recristalização [77, 76]. Foi avaliado o efeito da razão $[OH^-]/[Ce^{3+}]$, em particular: 0,05, 0,10 e 0,20 M e aumentando gradualmente a concentração de OH^- de 5 a 20 M [77]. Conforme existe o aumento da proporção OH^-/Ce^{3+} ocorre a diminuição do tamanho de partícula. Isso pode estar associado a formação inicial de pequenos germes de $Ce(OH)_3$ de modo que com o aumento da basicidade da solução ocorre a dissolução dos germes maiores em menores [23, 77, 78]. Assim, podemos verificar a adição de outros ânions influenciam diretamente a etapa de crescimento anisotrópico. A síntese contendo fosfato geram octaedros quando o tempo de reação é em torno de 12-24 horas [79]. Conforme o tempo de envelhecimento aumenta existe uma transformação de nanoestruturas formado nanotubos. Nesse caso, o mecanismo típico associado é do tipo nucleação-dissolução-recristalização, de modo que existe uma mudança no estágio de crescimento anisotrópico [79, 80]. Assim, o mecanismo de transição octaedro-nanotubo ocorre devido a pH de solução após 144 horas de tratamento hidrotérmico reduzir consideravelmente o pH ~ 4 de tal modo que existe a dissolução do octaedros e as pequenas protuberâncias pode gerar uma região de crescimento anisotrópico, ou seja, gerando nanotubos [79].

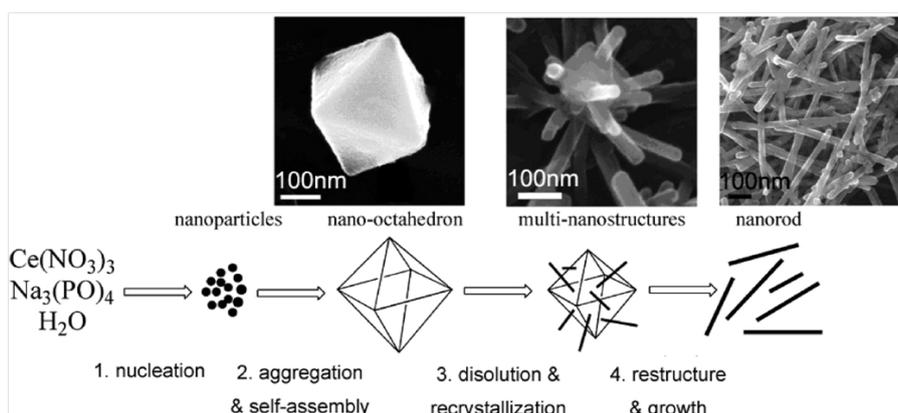


Figura 2.13: Mecanismo de dissolução-recristalização de formação dos nano-octaédros de CeO_2 [79].

Ranbo Yu et al. verifica o efeito da concentração de precursor e qual a nanoestrutura gerada, nesse caso a síntese foi assistida por fosfato (Tabela 4.1) [81]. Nesse caso, como houve uma mudança significativa na concentração de precursor existe uma modificação no estágio de nucleação das partículas, ou seja, formaram morfologias esféricas e planas em diferentes concentrações de íon de cério de 0,25 e 0,1 M, respectivamente. Assim, o crescimento se nesses germes iniciais em várias direções diferenciando sua morfologia ao longo do tempo, em particular: quando os germes primários são esféricos a morfologia final é do tipo flor. Agora, quando os germes primários são planares (placas) é gerado nanorods alinhados verticalmente [81]. Portanto, os íons fosfato pode também ser considerando um agente direcionador de nanoestrutura e atua tanto na etapa de nucleação quanto de crescimento [79, 81]. Outra importante morfologia é com formato de nanocubos, pois exibe planos preferenciais bastantes ativos. Songwang Yang

e Lian Gao utilizando tolueno, ácido oleico e terc-Butilamina. Nesse caso o OLA se adsorve seletivamente na superfície do intermediário gerando um crescimento anisotrópico, de modo que o principal plano exposto é o (200) [82, 83]. Com a variação da concentração de cério é possível verificar o tamanho de partícula, ou seja, afeta o estado de crescimento e nucleação dos intermediários reativos [82]. Um estudo mais aprofundado realizado por Feng Dang et al. verifica o efeito do ácido oleico na formação das nanoestruturas de cério [84]. Os nanocubos foram obtidos por um tempo de envelhecimento de 36 a 48 h. O mecanismo se da pela adsorção do ácido oleico nos núcleos de céria, devido a interação do grupo carbonila com os ácidos de Lewis da superfície da céria, isso pode ser observado por FT-IR [84]. Os germes na fase aquosa são transferidos para a fase orgânica onde o crescimento anisotrópico na direção [100] é impedido (Figura 2.14) [84, 85].

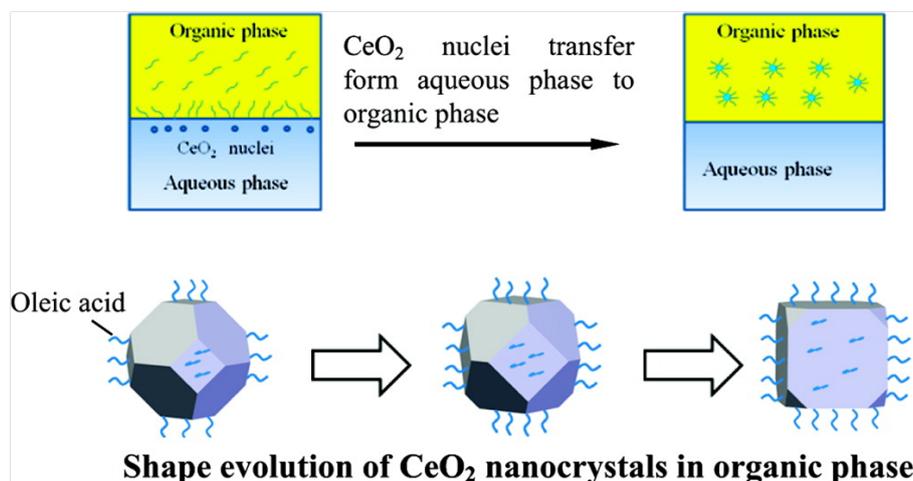


Figura 2.14: Mecanismo de formação de nanocubos na presença de ácido oleico [84].

Percebemos que a taxa de nucleação primária pode afetar diretamente a nanoestrutura final, devido a formação de núcleos e assim podendo gerar um crescimento anisotrópico, portanto, o controle experimental se faz necessário, uma técnica típica para avaliar a taxa de nucleação é adicionando um oxidante, em particular, peróxido de hidrogênio, sendo possível verificar qual seu efeito nos estágios iniciais e finais. Zhijie Yang et al. verifica que octaedros com facetas preferenciais (111) são formados em baixa concentração de H_2O_2 , isso se deve ao fato da faceta (111) ser mais estável - de mais baixa energia [86, 87]. Em altas concentrações H_2O_2 existe a dissolução das partículas iniciais, ou seja, é gerados mais núcleos primários, desse modo existe uma tendência a obter partículas de formato esférico [86]. O mecanismo segue o crescimento de Ostwald convencional. Zhijie Yang et al. demonstra os efeitos de cristalinidade e transporte de massa governam o crescimento das esferas ocas [88]. Além disso, na presença de um agente nivelador, do tipo PVP, houve uma tendência a formar esfera ocas devido ao efeito modelador do PVP [86]. O mecanismo de formação e interação PVP - intermediário ainda é nebuloso.

Ileana Florea et al. investigando nanoestruturas típicas de céria a partir da tomografia eletrônica consegue desvendar mais precisamente nanocubos, nanotubos e nanooctaedros sintetizados com assistência de micro-ondas [89]. Desse modo é possível avaliar as facetas menores e especialmente suas extensões espaciais e assim poder determinar com precisão como ocorreu

o crescimento anisotrópico [89, 90]. usando os parâmetros geométricos foi avaliado que o nanocubos sintetizados apresentam 86%, 10% e 4% para os planos (100), (110) e (111) [89]. Isso pode ser explicado utilizando o mecanismo típico proposto por Qiang Wu et al [76]. Onde os íons nitratos em solução se adsorvem seletivamente no intermediário, causando um crescimento anisotrópico na direção [100], e assim os planos expostos são (100) comprovado a partir da tomografia [89]. Por outro lado, os octaedros sintetizados apresentam 98% de planos (111) e 2% para os (110) [89].

O mecanismo típico para síntese assistida por micro-ondas pode ser entendido usando o modelo inicial do envelhecimento de Ostwald. Inicialmente, se o número de núcleos é muito grande, existe uma tendência a gerar nanopartículas menores, devido ao crescimento ser comprometido. Agora, se a nucleação é lenta e portanto ocorrerá uma diminuição no número de núcleos o crescimento de partícula ocorre normalmente, gerando partículas maiores [20, 91]. Mario Godinho et al. verifica qual é o efeito da radiação na síntese de nanotubos dopados com gadolínio [92]. Em particular, As colisões e a coalescência das partículas são as etapas fundamentais para a formação dos nanotubos [92, 93, 94, 95]. Nesse caso, os autores postulam que a etapa fundamental de crescimento é a de colisões efetivas das partículas, ou seja, a radiação micro-ondas atua fortemente nessa etapa devido ao aumento efetivo na taxa de colisões. Portanto, a probabilidade de eventos de coalescência irreversíveis aumenta, resultando no controle do tamanho e de morfologia [92]. Yu Tao et al. verifica o crescimento e a transformação de nanotubos em nanocubos em síntese sob radiação micro-ondas [96].

Os nanotubos se formam devido a fixação orientada de nanocubos, em particular na direção [100]. As imagens de TEM demonstram que os nanocubos são anexados a outras partículas cúbicas, ou seja, o crescimento anisotrópico do nanotubo se inicia nesse momento [96]. É interessante notar que existe uma evolução de nanoestrutura quando se realiza a síntese sob radiação mico-onda. Nesse sentido, V. D. Araújo et. al. verifica a transformação de esferas em tubos [97]. Nesse caso o amadurecimento de Ostwald não pode ser considerado como a única contribuição para o crescimento de partícula, assim, é necessário considerar o mecanismo do tipo de fixação orientada, ou seja, devido as colisões efetiva entre núcleos com a mesma orientação cristalográfica no estágio hidrotérmico ocorre um aumento na partícula [97, 98, 99, 100]. Com isso em mente, o mecanismo de fixação orientada pode ser confirmado partir da presença de defeitos na região de fixação interfacial das partículas primárias, ou seja, quando foi observado a nanoesferas anexadas a nanotubos no mesmo plano cristalográfico. Isso pode ser uma evidência experimental do encontro de partículas com orientação cristalográfica semelhante, confirmando o mecanismo de fixação orientada [97, 92, 101, 102]. Uma maneira de desvendar a contribuição do mecanismo via fixação orientada é utilizando um agente orientador específico e realizar a variação da concentração agente mineralizante/percursor de cério. Um estudo elegante de Ming Li et al. verifica o efeito do PVP na formação da céria [98]. A principal função do PVP foi a não aglomeração das partículas, de modo que, através das colisões efetivas, esses núcleos dispersos possam ter a orientação cristalográfica que promovam o crescimento de partícula, mas em baixas concentrações de Ce^{3+}/OH^{-} (1:1) ocorre o impedimento histórico diminuindo

a taxa de colisões efetivas gerando partículas menores (8 nm), isso ocorre em outros sistemas contendo oleato [103]. Agora, para maior concentração de Ce^{3+}/OH^- (3:3) existe um aumento no tamanho de partícula (16,5 nm) devido a maior taxa de colisões efetivas [98]. Um estudo recente realizado por Regiane cristina de oliveira et. al. verifica a influência do tempo na formação de nanoestruturas a partir da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (Tabela 1). Conforme ocorre o aumento no tempo de reação (1-32 min) existe a transformação de folhas/hastes em nanotubos, ou seja, há uma transformação de planos (111) em (110) e (100) os dados estão de acordo com a metodologia DFT [104]. Isso confirma o mecanismo já discutidos anteriormente.

2.2.3 Efeitos de síntese na OSC

A partir dos diferentes planos cristalográficos expostos por cada nanoestrutura é possível o aprimoramento da capacidade de armazenamento de oxigênio. Nesse sentido, partículas, poliedros, tubos e cubos podem ser sintetizados usando qualquer método sintético descrito com o objetivo de comparar qual que teve melhor performance do ponto de vista catalítico ou ainda descrevendo qual possui maior OSC. Note que o objetivo central de comparar a OSC dos materiais é do ponto de vista qualitativo, visto que, as técnicas utilizadas se diferenciam ao longo de toda a literatura. Uma bela revisão proposta por Ping Li et al. demonstra os principais métodos para obtenção da OSC [69]. Portanto, na maioria dos casos a comparação não será de maneira quantitativa, pois há diferença substancial nos experimento. Diante disso, faremos apenas comparações de termos estruturais gerais, ou seja, quando existe um consenso na literatura. A capacidade de armazenamento é o principal indicador de atividade catalítica para oxidação de poluentes [21, 69]. Assim, se compararmos dois materiais, o que possuir maior OSC tende a apresentar maior atividade, nas mesmas condições experimentais em que foi mensurado esse descritor. Entretanto, existe outros parâmetros a serem analisados como planos cristalinos ativos expostos, presença de dopante e área superficial, mas no primeiro momento podemos considerar o descritor experimental principal.

Em uma atmosfera redutora os materiais a base de cério tem a capacidade de realizar o ciclo redox mantendo a estrutura cristalina, nesse caso existe a transformação de Ce(IV) para o Ce(III), ou seja, tanto o oxigênio da superfície quanto o intersticial gerando os defeitos cristalinos. Conforme esse material é exposto a um ambiente oxidante os óxidos de CeO_{2-x} são prontamente reoxidados. Portanto, CeO_2 pode funcionar como um tampão de oxigênio devido a reação redox Ce^{3+}/Ce^{4+} repondo os oxigênios da rede. Esse fenômeno denotado como capacidade de armazenamento de oxigênio [69, 105]. A reação convencional pode ser expressa



Como os materiais a base de cério podem possuir uma morfologia definida, devemos considerar qual é o efeito da exposição dos planos nesse parâmetro estrutural. Do ponto de vista teórico, já discutido aqui, a energia de formação de vacância se refere a cada plano cristalográ-

fico, em especial, (111), (110) e (100). A ordem dos maiores valores de OSC segue: (110) > (100) > (111)[22, 23, 106]. Um elegante estudo proposto por Hao-Xin Mai utilizando o método hidrotérmico convencional compara qual o efeito da nanoestrutura na OSC [23]. Em particular, foi obtido que os materiais com morfologia nanotubo possuem maior OSC esse dado está de acordo com os dados teóricos que correlacionam a energia de formação de vacância com os planos cristalográficos [14, 107, 108]. Eleonora Aneggi et al. verifica o efeito da temperatura de calcinação na formação de nanoestrutura e, por consequência, a alteração na OSC, de modo que o aumento na temperatura causou uma diminuição na OSC, isso se deve a reconstrução das nanoestruturas, isto é, a transformação dos planos mais ativos em inativos [22]. Isso está de acordo com outros dados da literatura em que acima de 500 °C existe a transformação dos planos cristalográficos (100) que é energeticamente instável, transformando-se em (111) [82, 107, 109]. Um estudo dos efeitos de síntese na OSC proposto por Thadathil S. Sreeremya et al. compara os efeitos de síntese na OSC. Os nanotubos sintetizados apresentam alta atividade quando comparada aos nanocubos e nanoctaedros esses dados confirmam que a presença de planos (110) apresentam maior OSC, ou seja, menor energia de formação de vacâncias. A principal comparação é que os materiais nanoestruturados apresentam maior OSC que os catalisadores sem morfologia definida.

2.2.4 Efeito do surfactante e modelador orgânico

O tamanho e a forma dos nanocristais de céria podem ser controlados a partir do tipo de surfactante (tamanho e propriedades físico-químicas), da razão molar precursor/surfactante e tempo de reação. A aplicação de surfactantes e agentes de cobertura de superfície também foi utilizada no controle das propriedades estruturais e morfológicas [110, 111, 112, 113]. A grande vantagem de utilizar os agentes de cobertura, em geral, moléculas orgânicas para a síntese dos óxidos metálicos é a diminuição da agregação de partículas devido a adsorção seletiva na superfície tanto dos intermediários quanto das partículas recém formada, gerando uma distribuição uniforme e não um agregado que pode afetar as propriedades catalíticas. Além disso, os diversos surfactantes também podem ser utilizados para o controle a nível cristalográfico, ou seja, na orientação de nanoestruturas [114, 115, 116]. Em geral, existe a adsorção dos surfactantes na superfície gerando o encapsulamento, assim com o envelhecimento gera a bicamada de céria/surfactante e portanto gerando as nanoestruturas com tamanho distintos. Aurélien Vantomme et. al. verifica o efeito do CTAB na formação de nanobastões de céria a partir do processo hidrotérmico. Nesse caso existe a formação do encapsulamento envolvendo as partículas que com envelhecimento gerado nanobastões com tamanhos não regulares, isso pode indicar diferença nas zonas de nucleação [117]. A variação da concentração de modelador orgânico afeta diretamente o tamanho de partícula, um dos principais agentes niveladores trata-se do PVP. Fu Zhou et al. verifica o efeito da concentração no tamanho de partícula, em particular utilizando proporção precursor:modelador 1:1 e 4:1 houve a formação de partículas com tamanho 300-400 nm (1:1) to 600-800 nm (4:1), em ambos os casos houve a formação de partículas esféricas [118, 95]. Sugerindo que o mecanismo segue a rota de agregação orientada [118, 95]. Outra modificação

que pode ser realizada é o tipo de agente mineralizante. Nesse sentido, Rui Si et. al. verifica o efeito de diversos bases: Butilamina, hexadecilamina e trimetilamina [119]. As partículas que se formam por agregação seguindo o mecanismo de Ostwald e fixação orientada, o modelador orgânico se adsorve na superfície, de modo que impede a agregação, ou seja, afeta o estágio de crescimento e, conseqüentemente, gerando partículas menores.

Um agente clássico na formação de partículas com tamanho variáveis e modulação das propriedades texturais trata-se dos surfactantes catiônicos AOT, DDAB, DTAB, and Brij 35 [120]. Do ponto de vista do mecanismo de crescimento e nucleação o CTAB pode atuar de duas maneiras, primeiramente, como uma barreira que controla a transferência de íons entre o intermediário e os íons em solução [115]. Isso é observado em outros óxidos metálicos, como por exemplo, na síntese do Fe_2O_3 [115]. Mas ainda, o mecanismo pode atuar como um agente de nivelamento convencional, se adsorvendo na superfície dos intermediários e gerando um crescimento anisotrópico, ou seja, formando nanoestrutura [121, 122]. No caso dos óxidos de cério o CTAB pode gerar nanoestruturas importantes: tubos, cubos, nanoplates, formato hexagonal, bowknot-like, fibras. Em todos os casos a variação da concentração de CTAB ocasiona a modificação da nanoestrutura, isso indica que o crescimento orientado é governado pelo CTAB. O mecanismo proposto por Chengsi Pan et. al. para a formação de nanoestruturas está mostrado na Figura 2.15 [123].

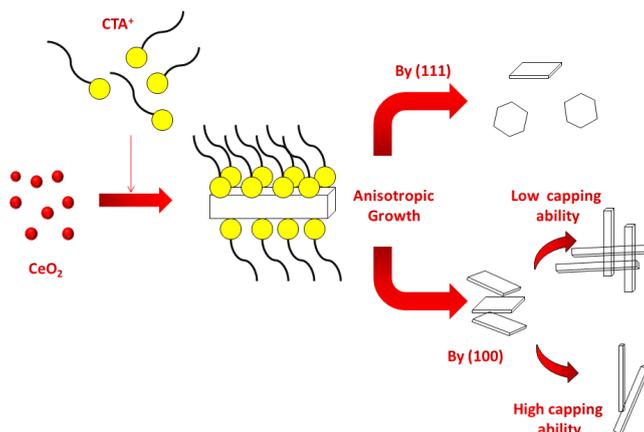


Figura 2.15: Mecanismo de formação do CeO_2 através do CTAB atuando como agente de nivelamento (com modificações) [123].

Chengsi Pan et al. verifica que quanto maior a razão $\text{Ce}^{3+}/\text{CTAB}$ ocorre a conversão de nanoplacas em nanotubos, aqui segue o mecanismo clássico de Ostwald, quando o tempo de reação aumenta existe uma dissolução dos nanobastões devido ao mecanismo de fixação orientada combinando as faces (111). Assim, o surfactante atua como um agente de nivelamento [123, 124]. Além dos efeitos de estrutura e morfologia o CTAB pode atuar na formação de mesoporos, dependendo da concentração é formado os materiais com diferentes áreas superficiais [125, 126]. Nesse sentido, Jie Xu et. al. utiliza CTAB com diferentes temperaturas de calcinação (400, 500 e 600 °C) para obtenção de óxidos de cério com distribuição de poro regular com diâmetro 5,41; 5,29 e 5,18. Em particular, não houve formação de morfologia definida. Além disso, como característica textural os materiais mesoporosos apresentam alta basicidade de

superfície devido a maior concentração dos possíveis locais básicos verificados por TPD/CO₂ [125]. Esse fator é de extrema importância para aplicações em fotocatalise e catalise oxidativa. Uma característica fundamental dos surfactantes é o tamanho da cadeia apolar e o tipo da fase polar, que pode ser nitrogênio ou enxofre, de tal modo que pode se adsorver na superfície. Ali Bumajdad et. al. demonstra os efeitos do surfactante nas propriedades texturais. Com a variação de temperatura de calcinação (400, 600 e 800 °C) do materiais houve uma diminuição da área superficial e um aumento no tamanho de partícula.[120] A mistura dos surfactantes Brij 35 e DDAB promoveu uma maior área superficial quando o catalisador foi somente seco e um baixo tamanho de partícula.[120]

Além dos surfactantes convencionais podemos utilizar modeladores orgânicos como agentes niveladores. Taekyung Yu et. al. verifica o efeito do surfactante na formação de nanoestruturas a partir do controle experimental e o tipo de surfactante.[113] oleilamina, tri-n-octilamina, ácido oleico com oleilamina é formado esferas e tubos com dimensões variáveis, respectivamente. A variação de concentração de ácido oleico foi fundamental para obter nanotubos com tamanho de 1,2 nm,[113] indicando que o surfacante atua na etapa de crescimento anisotrópico. Jing Zhang et. al. utiliza o processo hidrotérmico em condições supercríticas onde o orientado é o ácido dodecanóico, em particular a partir da concentração do agente de nivelamento havia a adosorção seletiva na superfície dos intermediários gerando nanocubos.[127] Esse fenômeno está de acordo com o mecanismo proposto por outros autores.

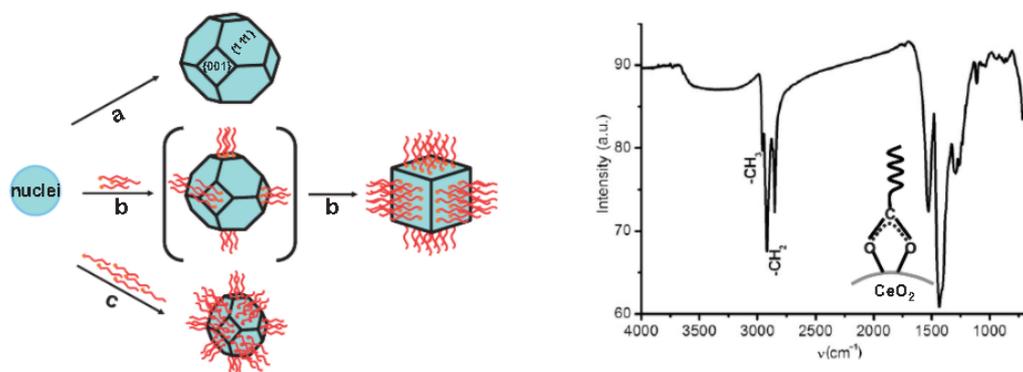


Figura 2.16: À esquerda: O controle da morfologia de nanocristais a partir dos agentes de nivelamento e à direita: O espectro FT-IR do ácido dodecanóico adsorvido em nanocristais de céria, indicando o deslocamento da banda relativa a carbonila [127].

Além do efeito de nivelamento o modelador orgânico as moléculas orgânicas podem atuar na de formação das nanopartículas seguindo o crescimento e nucleação geral [128, 129, 130, 131]. O método de Pecchini amplamente utilizado na síntese inorgânica pode ser aplicada na formação do óxido de cério, em geral é utilizado o etileno glicol e o ácido cítrico na formação dos materiais.[42, 128] Em particular, são gerados complexos de cério como intermediários (Fig. 2.17) a partir dos ligantes em solução. Nesse sentido, a ordem geral de reações para formação do óxido de cério na presença de polietileno glicol segue a formação do complexo quelato, a hidrólise do intermediário, a oxidação do cério na presença de oxigênio e com o envelhecimento é gerado o óxido de cério (Fig. 2.17).[128, 129] A síntese convencional utiliza

polietileno glicol mecanismo sugerido por Ying Xin et. al. está mostrado na Fig. 2.17. As imagens de microscopia demonstram que não há formação de morfologia definida.[129]

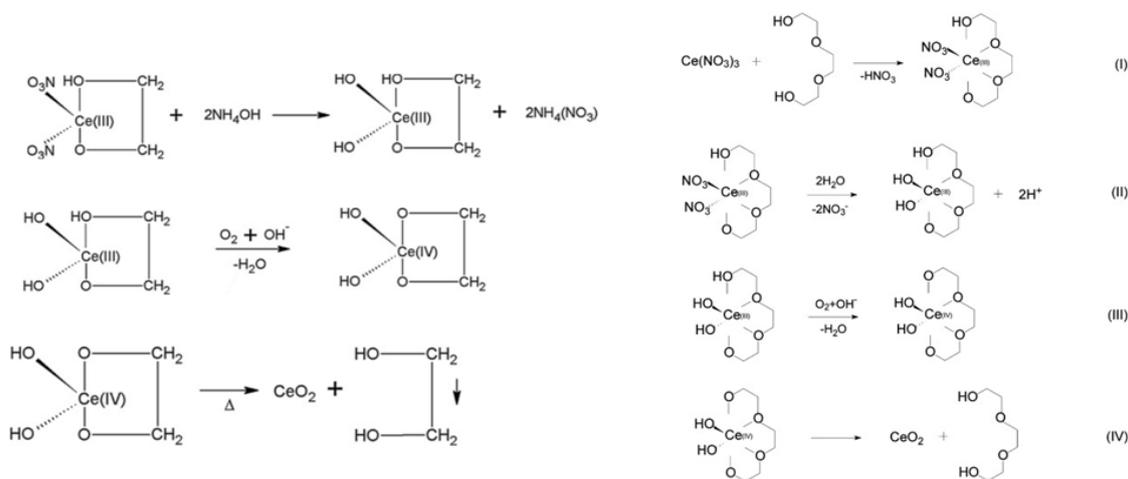


Figura 2.17: (I) Formação do complexo quelatado de Ce, (II) hidrólise de complexos, (III) oxidação e desidratação do complexo e (IV) decomposição de complexos e formação do óxido de cério [128,129].

Em resumo, a partir da variação de concentração de precursor/agente mineralizante, podemos perceber que existe uma tendência do mecanismo seguir o envelhecimento de Ostwald. Por outro lado, na presença de agentes niveladores e diferentes tempos de síntese, é possível analisar a contribuição do crescimento por fixação orientada. Portanto, temos os fatores gerais que contribuem para a formação de nanoestrutura e crescimento de partícula: (i) Sem a presença de agentes de nivelamento, o mecanismo de formação segue a fixação orientada, de modo que a concentração influencia as colisões efetivas, a síntese assistida por micro-ondas pode ser um caminho a ser seguido. O pH da solução afeta diretamente os estágios finais da síntese e (ii) na presença de agente de nivelamento, temos o recobrimento do intermediário, de tal modo que, o cristal é orientado a crescer em uma determinada direção gerando cristais com morfologia definida. Assim, as nanoestruturas de cério podem seguir o mecanismo do envelhecimento de Ostwald ou de fixação orientada existe várias evidências, já demonstradas aqui, que durante a síntese os dois mecanismos podem coexistir. Entretanto, falta um modelo cinético que demonstre em qual tempo e temperatura cada mecanismo domina. Assim, podemos sugerir que o que comanda a reação é a estabilidade das facetas, bem como o impedimento em uma direção cristalográfica. Os principais efeitos experimentais que afetam o mecanismo reacional são a concentração do mineralizante e agente de nivelamento, característica estrutural da molécula modeladora, temperatura e tempo de reação. Finalmente, após as considerações sobre o mecanismo de formação das nanoestruturas podemos fazer a correlação direta com a OSC.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

3.1 Síntese dos Catalisadores

3.1.1 Método Hidrotérmico: $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ nanotubo

Foram pesados 0,96 g de citrato de diamônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$, Vetec, 98%) e diluídos em 20 mL de água destilada (sistema de osmose reversa, modelo Quimis Q842-210, Brasil) e mantidos sob agitação até a total solubilização (10 min). Em seguida, 0,82 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99,9%) e 0,17 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) foram diluídos em 10 mL de água destilada sob agitação, até completa solubilização (10 min). Na solução de citrato, foram adicionados 1,20 g de uréia (Vetec, 99%) sob agitação até a solubilização total. Finalmente, a solução com os precursores Ce e Zr foi adicionada à solução de citrato. Esta solução final foi deixada em agitação por 30 min, antes de transferida para a autoclave de Teflon (75 mL). A solução na autoclave foi colocada em um forno a vácuo com um microprocessador (Quimis, modelo Q819V2, Brasil) para controlar a temperatura a 120°C por 24 horas sem agitação. A mesma síntese foi repetida usando a mesma proporção de reagentes, mas com o dobro da quantidade de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$. Os óxidos mistos foram triturados e posteriormente calcinados a 500°C por 4 h antes de todas as caracterizações. A amostra contendo a concentração padrão e o dobro de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ será denotada por CZ-NRs e CZ-NRs-2x, respectivamente.

3.1.2 Método Solvotérmico: $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ nanopartícula

Foram pesados 0,86 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,18 gramas de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e dissolvidos em 30 mL de etanol (Vetec, 99,5%) sob agitação vigorosa. Em seguida, foram adicionados 1,0 g de ácido oxálico até sua dissolução total e transferidos para uma autoclave (75 mL), que foi colocada no forno a vácuo à temperatura de 160°C por 24 h, sem agitação. Os óxidos misturados foram triturados e calcinados a 500°C por 4 h antes de todos os métodos de caracterização. A amostra contendo a concentração padrão e o dobro de ácido oxálico será denotada por CZ-NPs e CZ-NPs-2x, respectivamente.

3.1.3 Método Sol-Gel: Síntese de $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$

A síntese dos óxidos mistos $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ em solução aquosa de Brometo de tetra-n-butilamônio foi preparada pelo método sol-gel no qual as proporções em mmol eram de: 24:6 para $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e variáveis 0, 3, 9, 21 mmol de $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$. Tais soluções foram misturadas e adicionadas a uma gota (média $2\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) em solução aquosa de NH_3 ($6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sob agitação constante em um banho ultrassônico à temperatura ambiente em volume precursor/mineralizador = 1. Cada gel formado foi suspenso sob agitação constante usando uma placa de agitação magnética a 300 rpm e $80\text{ }^\circ\text{C}$ dentro de um exaustor para completar a secagem do solvente. O sólido formado foi lavado com água destilada até pH neutro, filtrado, seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em forno a vácuo, pulverizado e calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. As amostras contendo concentração distintas de CTAB (0, 3, 9 e 21) serão denotadas por CZ-0, CZ-1, CZ-2 e CZ-3, respectivamente.

3.2 Caracterização Estrutural

3.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios X do pó (DRX) foi obtida em um difratômetro (Bruker D8 FOCUS) entre $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ ($0,02\text{ }^\circ \text{ step}^{-1}$ e tempo de integração de 10 s step^{-1}) com radiação Cu- $K\alpha$ de $1,5418\text{ \AA}$ (40 kV e 30 mA) e um monocromador de grafite. (Realizado na central analítica do IQ-UnB)

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram adquiridas por um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM 2100) operando a 200 kV. O pó foi disperso em álcool etílico usando um banho ultrassônico, colocado em uma grade de cobre de malha 400, coberta com carbono e seca à temperatura ambiente. (Realizado no laboratório de alta resolução da UFG)

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia foram obtidas em um microscópio JEOL, JSM - 6610, equipado com EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. Realizado no laboratório de alta resolução da UFG)

3.2.4 Espectroscopia Raman

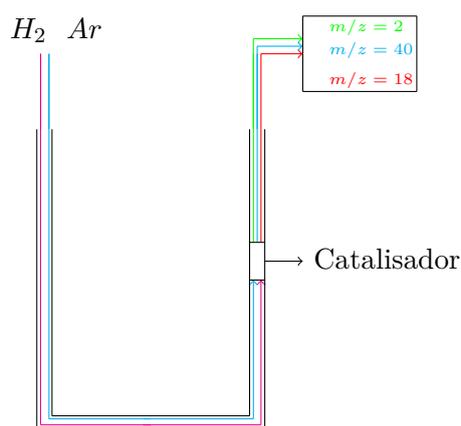
Os espectros Raman foram coletados por um HR Evolution, Horiba em temperatura ambiental. Os comprimentos de onda do laser eram de 514 nm. A potência do Laser Oxixius 532 nm foi de 100 mW e a resolução do típica de 2 cm^{-1} . Realizado no laboratório de alta resolução da UFG)

3.2.5 Propriedades Texturais

As propriedades texturais (por exemplo, área superficial específica, volume de poros, distribuição de poros) das amostras foram medidas com base nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um instrumento (ASAP 2020C da Micromeritics). A degaseificação foi realizada sob vácuo a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h antes das medidas de adsorção. A área superficial específica da BET foi calculada a partir dos ramos de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,06-0,20, e o tamanho médio dos poros e o volume dos poros foram calculados a partir dos ramos de dessorção usando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). (Realizado no laboratório de catálise UnB))

3.2.6 Temperatura Programada de Redução acoplada a Espectrometria de Massa

A caracterização da redutibilidade dos catalisadores foi medida por temperatura programada de redução acoplada a um espectrômetro de massa (TPR/MS) usando o mesmo aparelho empregado para experimentos de atividade catalítica. O experimento TPR foi programado usando três etapas. Primeiro, o catalisador foi seco a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (25 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, rampa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ por um total de 40 minutos sob fluxo de argônio (Ar) a $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Em seguida, uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi aplicada alternando o gás para 10% de H_2 em Ar sob um fluxo de $10\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. O terceiro passo foi uma calibração do consumo de H_2 , utilizando diferentes pulsos de 10% de H_2 no fluxo de Ar de $10\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Os produtos da reação foram monitorados através de seus respectivos fragmentos de massa (m/e), de acordo com o NIST Webbook. Massa-Spec: 2 (pico base de hidrogênio); 18 (pico de base da água); 40 (pico base de argônio). Segue um esquema pictórico para o reator em U e os gases de entrada e os analisados pelo espectrômetro de massa. (Realizado no laboratório de catálise da UFG)



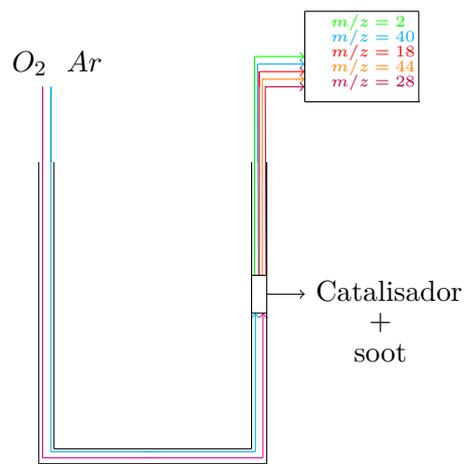
3.3 Teste Catalítico

3.3.1 Preparação da mistura entre o catalisador e o material particulado

Preparação do catalisador da mistura e fuligem diesel antes das dos experimentos de TPO/MS, cada um deles foi misturado com uma fuligem padrão produzida em um queimador de combustível (Printex-U da Evonik). Este modelo de fuligem foi analisado e mostrou uma composição de acordo com a literatura. O Printex-U foi misturado com o óxido misto na proporção de massa de 1:20, respectivamente. Foi utilizado em contato íntimo, considerando que essa etapa é importante na reação. O processo de mistura foi realizado em um almofariz de ágata com pilão por 5 min para promover o contato íntimo entre os componentes. Em seguida, o catalisador-fuligem foi colocado em um recipiente de vidro escuro para ser utilizado posteriormente no reator. Este procedimento foi medido em estudos de oxidação em triplicata e mostrou excelente reprodutibilidade.[27]

3.3.2 Temperatura Programada de Oxidação acoplada a Espectrometria de Massa

A oxidação da fuligem do diesel foi avaliada por temperatura programada de oxidação acoplada a um espectrômetro de massa (TPO/MS). Foi realizado em um sistema de reação da Altamira Instruments (AMI-90R). Este equipamento possuía um detector TCD e também era acoplado a um espectrômetro de massa Dycor Ametek (faixa de 0 a 100 m/e) com detecção contínua e simultânea em até oito canais. O catalisador de fuligem (100 mg) foi colocado em um tubo de reator de quartzo “U” que foi inserido no forno do equipamento. O experimento TPO foi programado usando três etapas. Primeiro, o catalisador foi seco a 150 °C (25 a 150 °C, rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹) por um total de 40 minutos sob fluxo de argônio (Ar) a 20 cm³ min⁻¹. Em seguida, uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ foi aplicada alternando o gás para 10% de O₂ em Ar sob um fluxo de 10 cm³ min⁻¹ até 750 °C. O terceiro passo foi uma calibração do consumo de O₂, usando diferentes pulsos de 10% de O₂ no fluxo de Ar de 20 cm³ min⁻¹. Os produtos da reação foram monitorados através de seus respectivos fragmentos de massa (m/e), de acordo com o NIST Webbook. *Mass-Spec* : 18 (pico de base da água); 28 e 29 (base e pico adicional de CO); 32 (pico base de oxigênio); 44 e 45 (pico base e adicional de CO₂). (Realizado no laboratório de catálise da UnB)



Capítulo 4

Síntese de nanoestrutura de cério-zircônio: Efeitos na capacidade de armazenamento de oxigênio e atividade catalítica

4.1 Análise Estrutural e Morfológica

Análise elementar por EDXRF de Ce e Zr por em todas as preparadas materiais demonstraram a fórmula real ($\text{Ce}_{0,78}\text{Zr}_{0,22}\text{O}_2$), que era muito próximo da representação nominal ($\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$). A fórmula nominal será denotada neste trabalhos.

A estrutura cristalina bem como o tamanho de partícula pode ser identificados a partir da Difração de Raios X. A estrutura cristalina da céria é a mesma da fluorita (CaF_2), isto é, cúbica de face centrada, com o grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. A estrutura do óxido misto é igual da céria, diferindo apenas da substituição dos átomos de cério pelo zircônio na proporção definida quando é formado uma verdadeira solução sólida. A estrutura cristalina dos materiais pode ser obtida por DRX de pó (Figura 4.1). Na análise de DRX, todos os picos de difração podem ser atribuídos a uma unidade cúbica semelhante a uma estrutura característica de fluorita. Nenhuma outra fase cristalina ou segregação foi detectada - por exemplo: Zircônia tetragonal (ZrO_2). Nos procedimentos sintéticos realizado nesse trabalho os picos característicos de difração com valores de 2θ de 28,6, 33,1, 47,5 e 56,3° foram bem identificados e indexados como os planos (111), (200), (220) e (311).

A partir do difratograma é possível obter o tamanho de partícula (Tabela 4.1) utilizando a Equação de Scherrer (Eq. 4.1). Calculamos o tamanho de partícula (D_{DRX}) a partir do FWHM (largura à meia altura) do pico principal referente ao plano (111).

$$D_{\text{DRX}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Onde: K é o fator de estrutura, usualmente é utilizado 0,9; λ é o comprimento de onda do

tubo de raios X, em particular: $1,54 \text{ nm}$; β é o FWHM e θ é o ângulo correspondente ao pico principal.

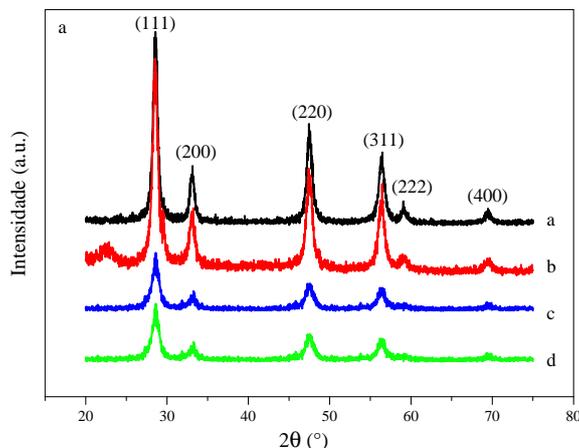


Figura 4.1: Padrão de difratograma obtido para os catalisadores sintetizados: Metodologia hidrotérmica e solvotérmica (a): a. CZ-NTs, b. CZ-NTs-2x, c. CZ-NPs e d. CZ-NPs-2x.

Tabela 4.1: Propriedades físico-química dos catalisadores sintetizados pela metodologia hidrotérmica e solvotérmica. Área superficial (S_{BET}), volume de poro (V_{p}), tamanho de partícula (D_{XRD}) e cristalinidade ($W(\%)$).

Catalisador	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{poro}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$D_{\text{XRD}} (\text{nm})$	$W(\%) (\text{a.u.})$
CZ-NTs	36	0,06	1,9	38
CZ-NTs-2x	70	0,17	1,7	47
CZ-NPs	21	0,09	1,2	52
CZ-NPs-2x	69	0,18	1,3	48

A cristalinidade dos sólidos também é uma preocupação após a síntese. Assim, um cálculo da cristalinidade foi realizado usando a razão dos picos cristalinos para a área total do difratograma (Eq. 4.2). Deve-se mencionar que esse cálculo é apenas relativo, uma vez que nenhum padrão foi atribuído a 100% de cristalinidade. Esses parâmetros são mostrados na Tabela 1. Em geral, nenhuma tendência regular foi observada entre os resultados de D_{XRD} e cristalinidade ao procedimento sintético, exceto que o aumento da concentração do agente nivelador diminuiu o tamanho das partículas e aumentou a cristalinidade em relação a cada procedimento sintético.

$$W = \frac{\text{Área dos picos cristalinos}}{\text{Área do difratograma}} \quad (4.2)$$

A partir do tamanho de partícula podemos descrever a concentração relativa de Ce^{3+} devido a distorção da simetria local e esse fator é extremamente importante, pois a partir da distorção da simetria local é gerada um defeito cristalino, ou seja, existe a ausência de um oxigênio. O estudo cuidadoso realizado por Deshpande et. al. [66] revela que os dados de DRX e XPS são

equivalentes para a concentração relativa de Ce^{3+} nos materiais a base de cério. Na presença de outro cátion menor existe uma a distorção ainda mais acentuada e por consequência um aumento no número de defeitos cristalinos [66]. Para as duas sínteses efetuadas nesse trabalho temos esse efeito, ocorreu a formação de partículas menores, sugerindo que os materiais possuem alto número de vacâncias.

Para demonstrar o fato da síntese hidrotérmica gerar nanoestruturas com planos definidos utilizamos a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os agentes niveladores utilizado no procedimento sintético promoveram duas nanoestruturas principais: Nanotubos e nanopartículas quando foi utilizado citrato de amônio e ácido oxálico, respectivamente conforme exibido na Figura 4.2

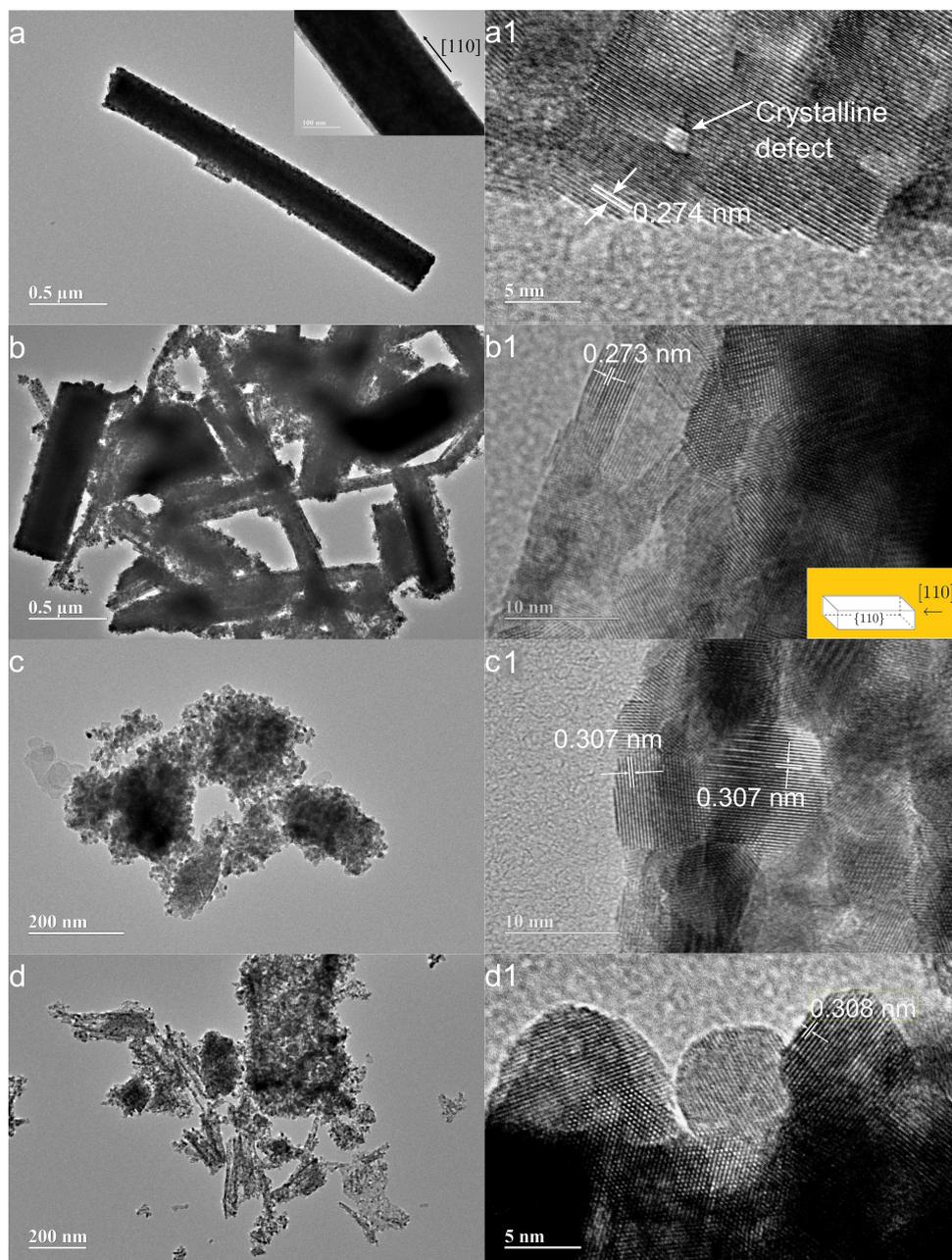


Figura 4.2: Imagens de TEM dos catalisadores: a. CZ-NRs, b. CZ-NRs-2x, c. CZ-NPs, and d. CZ-NPs-2x.

Um estudo cuidadoso revela que os espaçamentos interplanares de 0,308 e 0,271 nm que são atribuídos aos planos (111) e (110), respectivamente (Figura 4.2). Todas as nanoestruturas sintetizadas nesse trabalho demonstraram esses planos. A formação de nanotubos são extremamente relevantes devido a atividade dos planos expostos para realizar a oxidação [22, 17].

Cada nanoestrutura possui certos planos expostos em maior distribuição. Em geral, nanotubos possuem a exposição de (110) e (100), nanocubos: (100) e nanooctaedros: (111) e (100). Observe a Figura 4.3. Agora, nanopartículas possuem todos os planos em certas regiões da partícula. Tipicamente os nanotubos crescem na direção [110] cercado principalmente pelos planos: (100),(110) e (111).

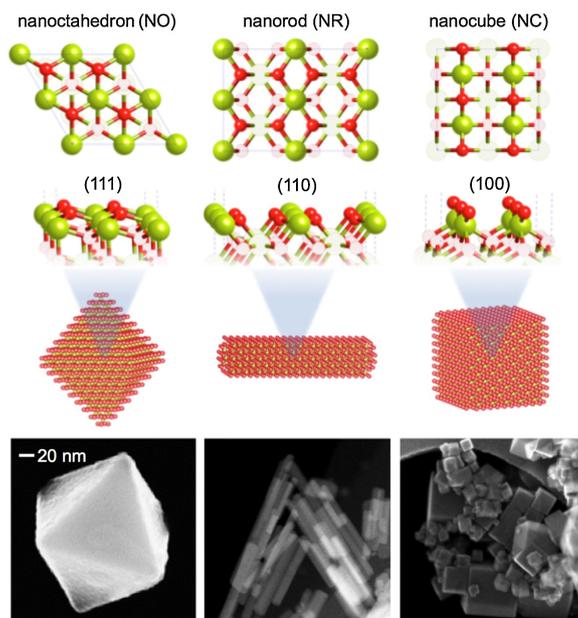


Figura 4.3: Planos expostos por cada nanoestrutura [14].

Nesse trabalho a diferença é que existe a substituição de um átomo de cério por zircônio, portanto, a maior presença de oxigênios lábeis, devido ao átomo de zircônio diminuir significativamente os valores de E_{\square} . Um modelo de planos cristalinos contendo um substituinte metálico pode ser observado na Figura 4.4.

Agora, para as nanopartículas temos alguns modelos referentes ao crescimento do óxido de cério. Em particular, o formato de partícula para os óxidos derivados de cério não possui um formato perfeitamente esférico, em geral trata-se de um sólido com formato análogo a uma partícula cercado pelos principais planos. O modelo proposto por Seal et. al. faz a construção de partícula por modelagem molecular e dados espectroscópicos (Figura 4.5).[132] Assim, é possível ver as zonas de maior densidade dos oxigênios lábeis, o seja, de menor E_{\square} .

Um fator importante para a análise das propriedades físico-químicas dos catalisadores trata-se da área superficial, volume, diâmetro e distribuição de poro dos catalisadores sintetizados. O experimento típico utiliza a adsorção de nitrogênio a baixa temperatura para a verificação dessas propriedades. Pela análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figura 4.6). Podemos avaliar a área superficial e a características dos poros. Para maiores detalhes sobre como foi endereçado as isotermas experimentais com o modelo teórico. O aspecto dessas

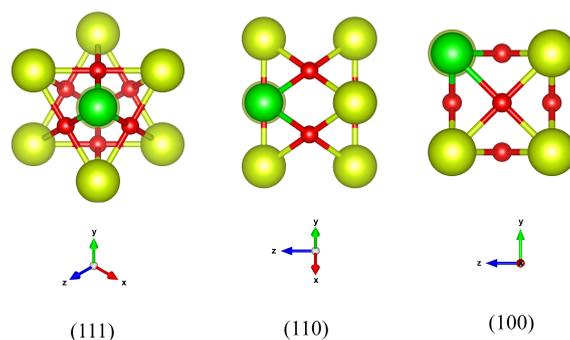


Figura 4.4: Planos da céria com um dopante do tipo tetravalente, em particular: Zircônio. Ce: verde/amarelo escuro, Zr: verde e O: oxigênio.

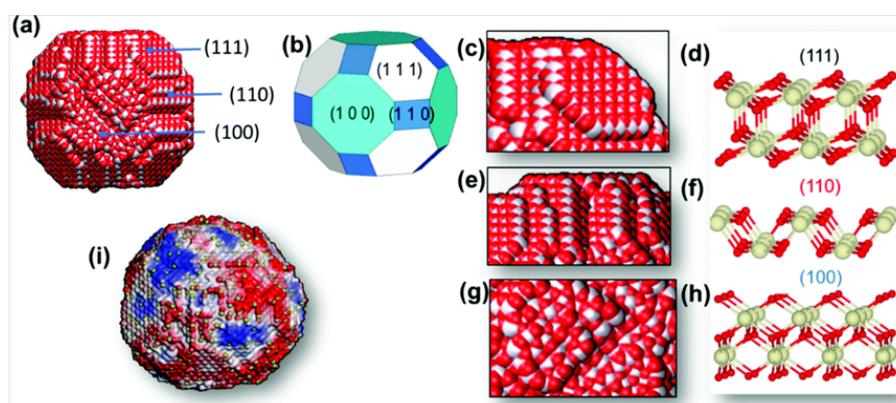


Figura 4.5: (a) Estrutura em nível atômico da nanopartícula de CeO_2 , (b) Planos ativos na superfície da nanopartícula, (c) Plano (111) e a presença de “steps” e “corners”, (d) Modelo do plano (111), (e) Plano (110) sobre a partícula, (f) Modelo do plano (110), (g) Plano (100) sobre a partícula, (h) Modelo do plano (100), (i) Modelo de atividade catalítica, para realizar oxidação, dos oxigênios de cada superfície, onde em vermelho trata-se do oxigênio de menor E_{\square} e azul de maior E_{\square} [132].

curvas se assemelha a isotermas do tipo II e principalmente IV, de acordo com a classificação da IUPAC. As principais características dessas isotermas são a presença de grandes poros. A histerese do tipo H3 pode ser atribuída provisoriamente, o que está relacionado aos poros em forma de fenda formados por agregados de placas não rígidos. Além disso, uma distribuição curva dos tamanhos de poros incrementais confirmou a presença de poros entre 2 e 50 nm (mesoporoso) e acima de 50 nm (macroporoso), sem forma regular ou distribuição de tamanho estreita. As áreas de BET e os volumes médios de poros (Tabela 1) aumentaram com a mesma tendência da concentração crescente de modelos nos procedimentos sintéticos. Esses fatos concordam com o efeito descrito dos modelos orgânicos em favorecer o respectivo crescimento de nanoestruturas, aumentando a área superficial específicas e o volume de poro.

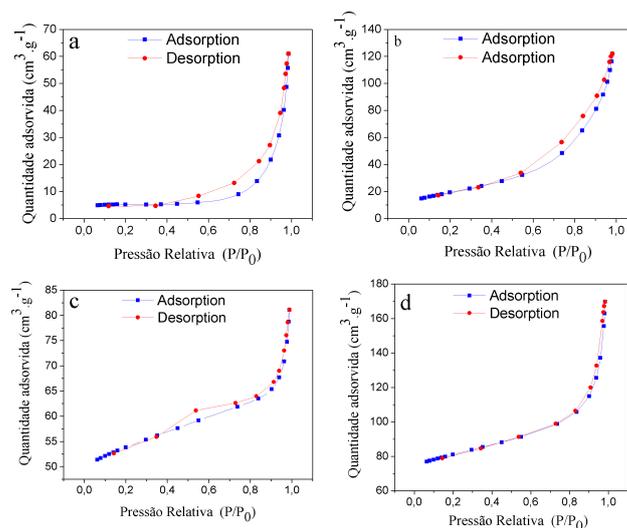


Figura 4.6: Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores nanoestruturados: a. CZ-NRs, b. CZNRS-2x, c. CZ-NPs, e d. CZ-NPs-2x.

4.1.1 Considerações gerais sobre a síntese

Na presença de ácido oxálico os poliedros (nanopartículas) forma formados com a faceta (111) exposta, com o dobro de concentração de ácido oxálico houve um aumento da aglomeração ou ainda podendo formar uma maior distribuição de partículas. A partir das imagens de microscopia é possível observar a formação e o crescimento das nanoestruturas com a variação de agente de nivelamento. Em geral, o processo de crescimento não é uma transformação simples de uma morfologia poliédrica para uma nanoestrutura com planos cristalográficos expostos bem definidos, entretanto podemos fazer uma imagem pictórica de uma evolução ou interconversão de nanoestrutura fazendo a analogia termodinâmica e cinética simples, ou seja, o produto que for mais estável será formado e mantido nessa morfologia como já discutido na revisão da literatura.[133, 134]

Além disso, nas imagens foi possível verificar a formação de estruturas não tão definidas com formato esférico isso pode ocorrer devido a maior orientação cristalográfica de partículas e o crescimento em uma direção definida. O mecanismo de específico com a variação de agente de nivelamento ainda é nebuloso. Em todos os casos as nanopartículas são verificado pontos de orientações cristalográficas. Não é possível demonstrar qual mecanismo é dominante: *Ostwald ripening* ou *oriented attachment*.

Por outro lado, os nanotubos crescem em uma direção específica, em particular (100) expondo uma das facetas cristalográficas importantes: (110), (100) e (111). Foi observado pontos de orientação cristalográfica, pequenas protuberâncias podem gerar zonas de crescimento. Nesse sentido, o amadurecimento de Ostwald pode dominar, mas ainda pode ocorrer o choque entre duas partículas com mesma orientação e gerar uma maior aglomeração. Um estudo cinético é necessário para a demonstração do mecanismo dominante. Em geral, é verificado a evolução do tamanho de partícula pelo tempo em uma determinada temperatura, o mecanismo sugerido segue o modelo de outro semicondutores, como por exemplo, SnO e ZnS.[94, 135, 136]

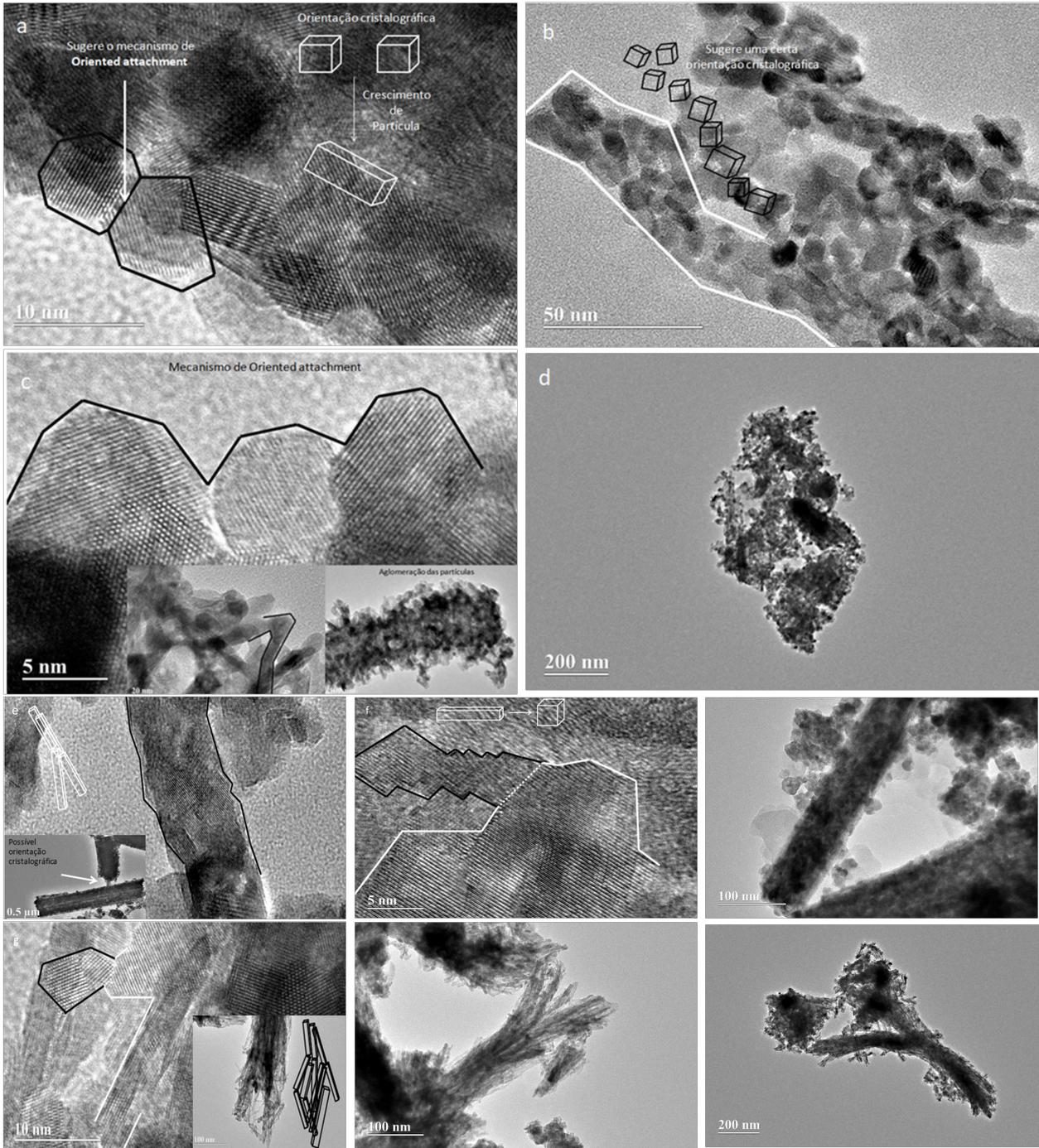


Figura 4.7: Primeira linha: CZ-NPs, segunda linha: CZ-NPs-2x, terceira linha: CZ-NRs e quarta linha: CZ-NRs-2x

4.2 Temperatura programada de redução acoplada a espectrometria de massa

A verificação da redutibilidade da superfície dos catalisadores podem ser sondados pela reação do hidrogênio ($m/e = 2$) usando TPR/MS o resultados está na Figura 4.8.

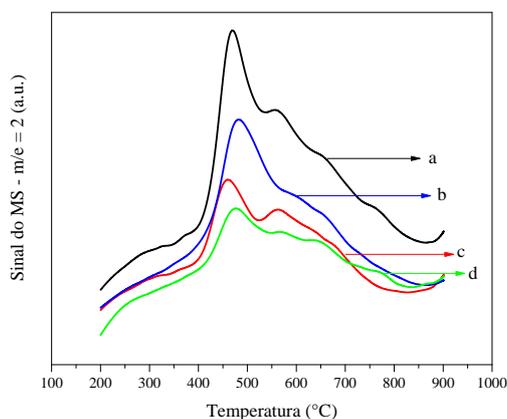


Figura 4.8: Padrão de TPR/MS dos catalisadores: a. CZ-NRs, b. CZ-NPs, c. CZ-NRs-2x and d. CZ-NPs-2x.

A redução do oxigênio da superfície do óxido de cério ocorre entre 450-500 °C. Em temperaturas mais altas (700-900 °C) há um consumo de hidrogênio característico do oxigênio intersticial da CeO_2 .^[21] A inserção de outro metal, bem como os planos exposto, ou seja, as nanoestruturas e o tamanho de partícula de cada catalisador diminui a temperatura de consumo de H_2 .^[21, 22] Nesse trabalho iremos demonstrar os principais efeitos de estrutura que causam este fenômeno.

O consumo de hidrogênio foi analisado a partir do sinal do espectro de massa. Isso requer inicialmente um fator de calibração (f) que é a razão entre a área do sinal da molécula de gás de interesse (por exemplo, H_2) e a área do gás de arraste, em particular Ar. Esses dados são obtidos realizando um pulso para obter um sinal do gás sem a presença do catalisador para emular a situação real, os padrões dos sinais para calcular o fator de calibração. Na verdade, uma série de pulsos são obtidos e tomados como uma média para cada gás. Assim, é possível quantificar o número de mols de hidrogênio (n_{H_2}) a partir da Eq. 4.3, onde $A(H_2)$ e $A(Ar)$ são as áreas observadas dos sinais de hidrogênio e argônio e V_{inj} é o volume de gás de interesse injetado no experimento.

$$n(H_2) = \frac{A(H_2)}{A(Ar)} f \frac{V_{inj}}{22.400} \quad (4.3)$$

A análise dos eventos em que ocorrem o consumo de hidrogênio podemos notar que os catalisadores com morfologia nanotubos possuem redução do oxigênio da superfície sob uma faixa de temperatura mais baixa do que as similares nanopartículas. Além disso, nos materiais que continham o dobro da concentração de agentes niveladores, houve uma diminuição no consumo de hidrogênio e na faixa de temperatura (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Consumo de hidrogênio, $n(\text{H}_2)$, cálculo do OSC e consumo de oxigênio, $n(\text{O}_2)$.

Catalisador	$n(\text{H}_2)$ (mmol g ⁻¹)	OSC ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$n(\text{O}_2)$ (mmol g ⁻¹)
CZ-NRs	0,77	513	14,7
CZ-NRs-2x	0,34	710	9,5
CZ-NPs	0,60	234	11,3
CZ-NPs-2x	0,22	381	10,9

4.2.1 Mecanismo de reação: Homolítico ou Heterolítico?

Para entender como ocorre o consumo de hidrogênio é necessário avaliar o mecanismo reacional, neste primeiro momento é fundamental fazer algumas considerações teóricas para o entendimento geral do mecanismo nas principais faces (planos cristalinos expostos por cada nanoestruturas). É claro que devemos sugerir a quebra do hidrogênio em cada superfície, mas existe duas formas: Homolítica e Heterolítica, qual será favorecida termodinamicamente ou cineticamente ?

Em baixas temperaturas a quebra da ligação do hidrogênio não é favorecida, ocorrendo apenas a adsorção física. De acordo com com potencial de Lenard-Jones, na qual a fisiossorção é uma interação fraca entre o adsorvente e adsorbato. Já a ligação de natureza forte, quimiossorção, envolve a interação dos orbitais moleculares do adsorvente e o adsorbato, para o óxido de cério temos os possíveis locais de adsorção (χ_{\square}) que por definição tratam-se dos sítios mais prováveis na qual ocorrerá essa interação (Figura 4.9). Experimentalmente podemos verificar esse conceito através da teoria ácido e base de Lewis (característica doadora-aceptora).

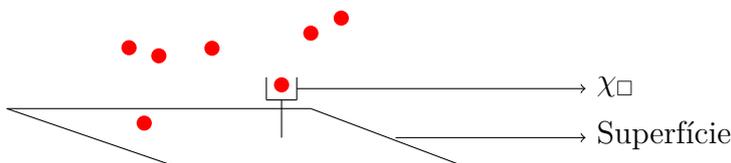


Figura 4.9: Fisiossorção e quimiossorção de moléculas em um sólido.

A etapa inicial envolve a fisiossorção de modo que o hidrogênio pode se ligar na superfície de duas formas: Verticalmente e Horizontalmente, Figura 4.10. Na face (111) pode ocorrer a ligação de forma verticalmente ou horizontalmente, já na superfície (110) é usualmente vertical; isso se deve a menor energia de adsorção de superfície em um χ_{\square} . [137]

Para investigar o mecanismo teórico devemos determinar uma certa superfície, o plano exposto por cada nanoestrutura, no primeiro momento vamos determinar somente na faceta (111), isso se deve a maior estabilidade e distribuição desse plano.

No mecanismo proposto por Max García-Melchor e Núria López a interação do H_2 na superfície (111) depende do mecanismo da reação, pois, via quebra homolítica ocorre a interação horizontal, já via heterolítica a o H_2 interage somente com um átomo de hidrogênio, ou seja, trata-se da ligação vertical. [138] Assim, existe a formação do estado inicial I1 e I1' ilustrado na Figura 4.11.

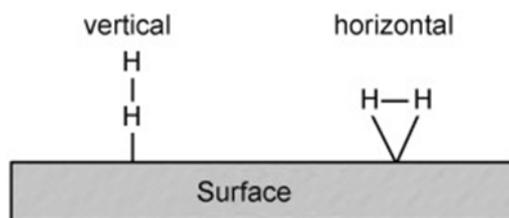


Figura 4.10: Duas possibilidades da ligação entre a superfície da céria e o hidrogênio molecular [137].

No mecanismo de quebra homolítica, inicialmente, o H_2 interage com um átomo de oxigênio da superfície, já na quebra heterolítica existe a interação do hidrogênio com os átomos de cério e oxigênio da superfície [139]. Após interação com um dos oxigênios, temos a quebra homolítica gerando 2 grupos hidroxilas na superfície. Essa dissociação é altamente exotérmica, devido a alta de energia de ligação entre o oxigênio da superfície e o hidrogênio, essa reação promove a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} formando o estado de transição TS1 [139].

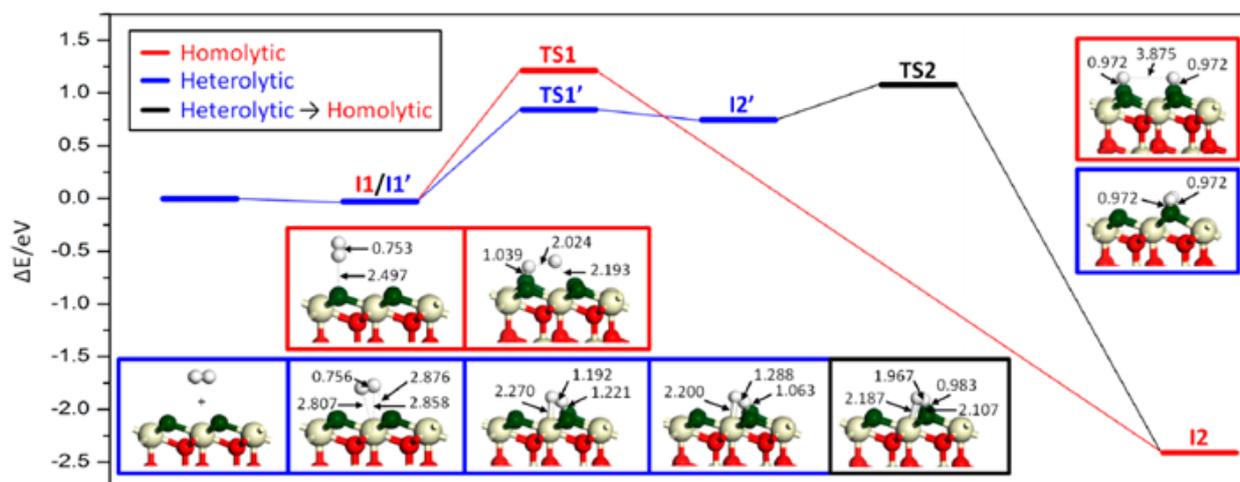


Figura 4.11: Estudo das energias da quebra homolítica (em vermelho) e heterolítica (em azul) da reação de dissociação do H_2 na superfície (111) da CeO_2 . A transição do estado heterolítico para homolítico está ligado em preto. As distâncias estão em Angstroms (Å) [138].

Por outro lado, a quebra heterolítica gera as ligações: $Ce-H$ e $O-H$, diferente da dissociação homolítica, essa etapa é endotérmica [138]. A interação entre o H_2 e a superfície se dá de maneira eletrostática (Figura 4.12), devido ao campo elétrico gerado na superfície, existe a polarização da ligação $H-H$, favorecendo a formação do hidreto e do próton [138]. Assim, existe a formação do estado de transição para TS1'.

De modo geral, temos que a partir dos estados de transição, percebemos que a dissociação homolítica é favorecida termodinamicamente e a heterolítica é cineticamente favorável. O produto heterolítico no estado I2' é metaestável, em termodinâmica a metaestabilidade se refere a um estado fora do equilíbrio termodinâmico. Existe uma pequena população nesse estado, ou seja, a não ser que o estado I2' migre para produtos mais estáveis temos que o mecanismo homolítico só ocorre a longo prazo [138]. Portanto, criamos uma intuição que se

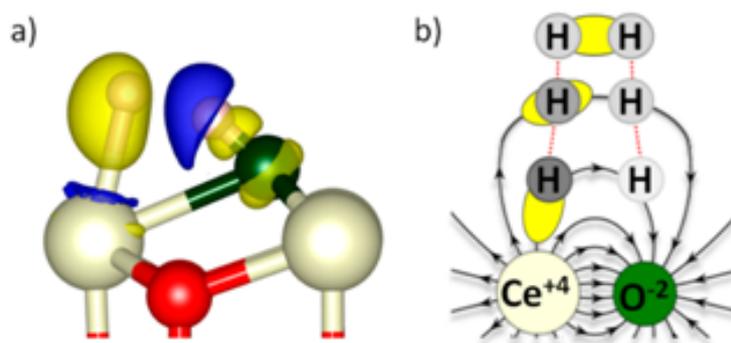


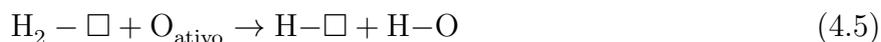
Figura 4.12: a. Diferença de densidade de carga no estado I2' ilustrando a formação do H^{δ+} – H^{δ-} e b. Representação da linhas de campo elétrico formado na superfície e a quebra heterolítica do H₂ [138].

existe uma transição do mecanismo do estado I2' para o I2 temos que a via homolítica é viável, assim se deve passar pelo estado TS2, para que ocorra essa transição é necessário a migração do hidrogênio que está ligado ao cério para o oxigênio da vizinhança reduzindo dois átomos de Ce. A energia entre o estado I2' para o TS2 é baixa (0,13 eV), mais baixa que a dissociação homolítica. Finalmente, o H₂ não é dissociado homoliticamente, mas via heterolítica via TS1' transferido para o estado TS2 gerando o produto homolítico [138].

Portanto, com base na literatura e em nossos resultados experimentais, poderíamos descrever o possível mecanismo de redução na superfície dos materiais à base de céria. A baixas temperaturas, ocorre a fisiossorção molecular do hidrogênio na superfície da CZ nos locais mais baixa energia livre de Gibbs.



Conforme a temperatura aumenta, ocorre a clivagem da molécula de hidrogênio adsorvida, formando um grupo hidroxila com um átomo de oxigênio na superfície da CZ, seguido experimentalmente pelo consumo de hidrogênio ($m/e = 2$). Figura 4.8.



Assim, o grupo hidroxila formado reage com o átomo de hidrogênio adsorvido para gerar água, que é detectada por MS ($m/e = 18$). Figura 4.13.



Assim, a partir do consumo de hidrogênio podemos avaliar a mobilidade dos oxigênios da superfície, bem como do interstícios. Esse fator é de suma importância pois esta intimamente ligado a capacidade catalítica aprimorada. É sabido que a mobilidade do oxigênio depende da morfologia do cristal e segue a ordem das nanoestruturas: nanotubos > cubos > nanooctaedros > partículas.[21, 22, 23] Isso se deve aos planos expostos por cada nanoestrutura, pois a migração associada ao oxigênio do interstício para a superfície é muito mais fácil em superfícies do tipo (100) e (110). Assim, a temperatura em que o consumo de hidrogênio ocorre é uma

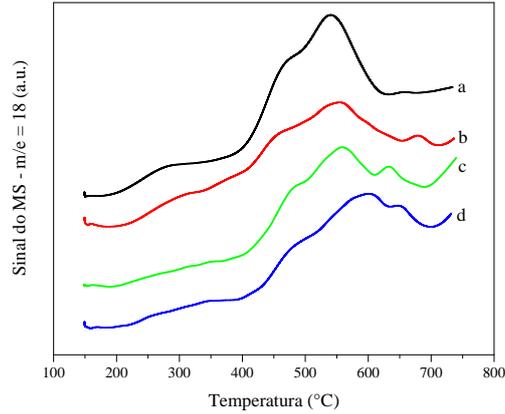
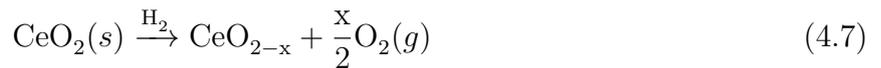


Figura 4.13: TPR/MS ($m/e = 18$, H_2O) dos catalisadores: a. CZ-NRs, b. CZ-NRs-2x, c. CZ-NPs-2x, and d. CZ-NPs.

indicação da quantidade de distribuições dos planos ativos.

Como visto anteriormente a céria pode doar o oxigênio da superfície ou do *bulk* mantendo a estrutura cristalina. A reação típica em uma atmosfera redutora pode ser escrita como



A essa propriedade de doar oxigênio mantendo a estrutura nos chamamos de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC). Além disso, a solução contendo um metal de alta valência, em particular, tetravalente, temos um aumento da OSC devido a distorção da simetria local facilitando o ciclo redox. Podemos observar a redução e oxidação da solução sólida na Figura 4.14

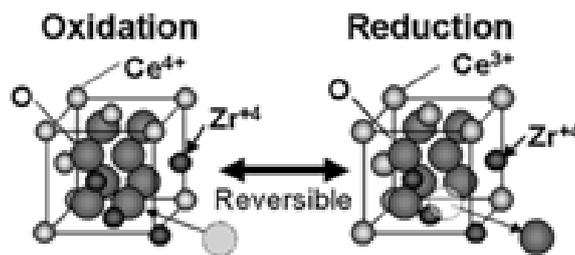
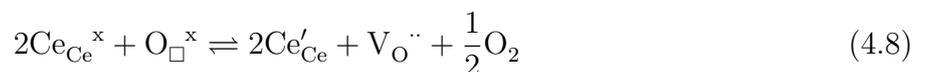


Figura 4.14: Esquema estrutural da céria-zircônia em uma atmosfera (oxidante/redutora) [69].

A céria pura possui defeitos cristalinos interstícios que também está relacionado a OSC. Em particular, existe a ausência de um ânion dentro da rede. Utilizando a notação de Kröger-Vink podemos escrever a equação de defeitos cristalinos [32].



Onde: Ce'_{Ce} é o defeito eletrônico que descreve um átomo de cério que prendeu um elétron em

sua vizinhança. Em uma atmosfera que é possível a retirada desse oxigênio, por exemplo: na presença de H₂ e CO. Podemos escrever a equação



A Equação 4.9 é fundamental para entender o motivo das nanoestruturas e a inserção de outro metal, de modo geral quando a céria atua como oxidante temos que a estrutura deve aceitar esses dois elétrons e a capacidade de restaurar esse oxigênio da atmosfera e assim realizar a catálise.

O descritor computacional relacionado a OSC é denotado por energia de formação de vacância, E_□ [14]. Esse termo é um dos principais fatores quando estamos interessados em propriedades de oxidação, o descritor está relacionado a energia de retirada do oxigênio que situado no interior da cela unitária da céria. Assim, quando ocorre o processo de redução dos íons Ce⁴⁺ é acompanhado uma distorção na simetria local devido ao raio iônico do Ce³⁺ ser maior. Ao analisar cuidadosamente os valores de energia para as superfícies percebemos que a formação de vacância é facilitada seguindo a ordem: (100) > (110) > (111). Portanto, a mobilidade do oxigênio será facilitada nas nanoestruturas: nanocubos > nanorods > nanopoliedros > nanopartícula. [21, 22, 23]

Utilizando a faixa de reação do oxigênio intersticial, entre 550 a 750 °C, podemos realizar o cálculo da OSC, com base na estequiometria da reação entre o hidrogênio consumido (calculado pela equação 4.3). Os catalisadores sintetizados neste trabalho contendo o dobro do modelador orgânico tem uma OSC mais alta quando comparado aos catalisadores convencionais, mostrando a maior distribuição relativa dos planos (110) e (100) que são mais ativos para serem reduzidos. [21, 22] Sabemos que para maximizar a formação de vagas, deveríamos criar nanoestruturas com planos ativos mais expostos, em particular (110) e (100), ou produzir uma distorção da simetria local pela inserção de átomos menores na estrutura (por exemplo, Zr⁴⁺) e assim facilitar a formação de defeitos cristalinos.[14] Os resultados obtidos com a técnica proposta são semelhantes aos de Aneghi et al. [22], Mai et al. [23] e Machida et al. [140], que relataram um aumento na OSC quando se obtêm céria nanoestruturada. Assim, as sínteses contendo o dobro do modelador orgânico promovem duas características importantes: i) o aumento da formação de vagas; ii) maior distribuição relativa de planos ativos, que pode ser medida e calculada por OSC no consumo de hidrogênio, respectivamente. Ambos os parâmetros estão diretamente relacionados à atividade catalítica.

4.3 Teste Catalítico

Um dos principais experimentos para avaliar a capacidade catalítica é a temperatura programada de oxidação acoplada a espectrometria de massa (TPO/MS), pois como ele é acoplado ao espectrômetro de massa (MS) é possível avaliar quantitativamente os gases do sistema reacional, ou seja, como é que ocorre o mecanismo de reação devido a análise da razão carga-massa dos produtos.

O material particulado do Diesel, Printex-U, consiste em um núcleo de carbono, materiais inorgânico, hidrocarbonetos adsorvidos e água [141, 142]. Um modelo pode ser descrito na Figura 4.15.

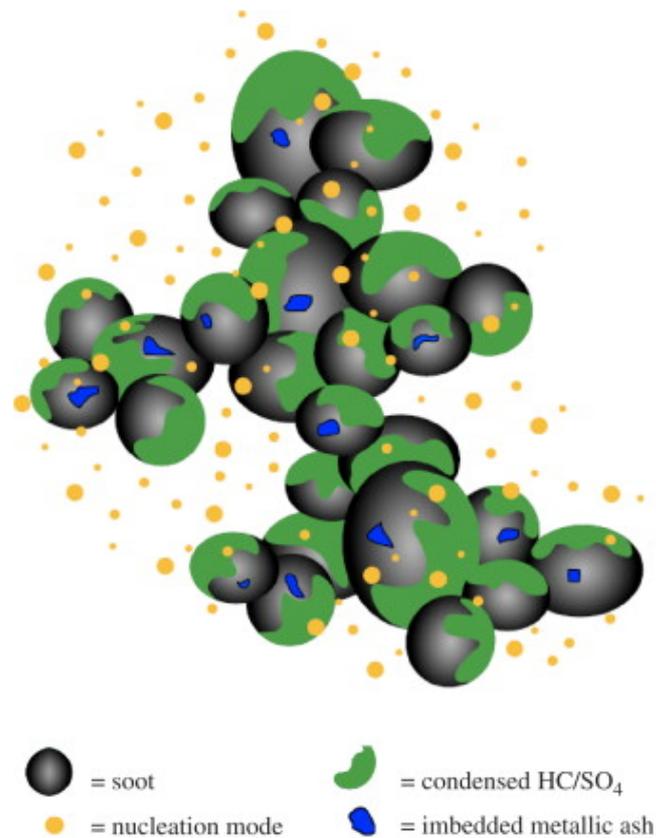


Figura 4.15: Modelo do material particulado [141].

O mecanismo típico de formação do material particulado envolve nucleação e agregação dos hidrocarbonetos e a posterior coagulação e o crescimento da superfície até chegar ao estado final (Figura 4.16). A formação dos hidrocarbonetos aromáticos após a combustão sofrem pirólise e formam estruturas menores como etino. Agora, essas moléculas se polimerizam formando o polietileno e além disso podendo formar estruturas policíclicas do tipo *platelets* (Figura 4.16) e assim ocorre a posterior cristalização formando as partículas do tipo *Turbostratic* (partículas sem orientação definida onde existe a zona de crescimento primário, em particular: os *platelets*). Finalmente, a partícula começa a crescer até a formação final do material particulado.[142]

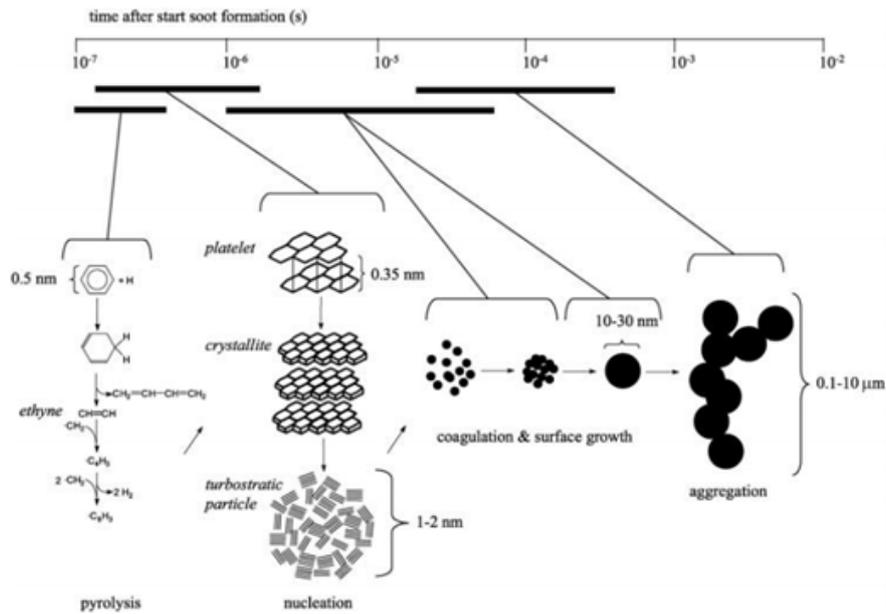


Figura 4.16: Mecanismo de formação do material particulado [142].

A imagem de microscopia demonstra o centro amorfo, bem como o carbono na forma de grafite, revelando que de fato o material particulado é amorfo.[40]

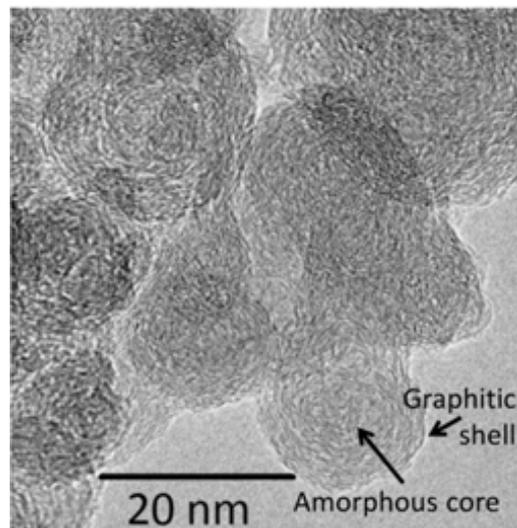


Figura 4.17: Imagem de TEM do material particulado [40].

Um estudo de Printex-U puro mostrou dois eventos. Um correlacionados à oxidação dos HPA'S e VOC's (pico de temperatura mais baixa) e a oxidação do *amorphous core* referente ao segundo pico em temperatura mais alta. Sem a presença de catalisador, somente em uma atmosfera oxidativa podemos avaliar qualitativamente que quantidades maiores de CO produzidas no processo de oxidação térmica da fuligem pura, devido a combustão incompleta.

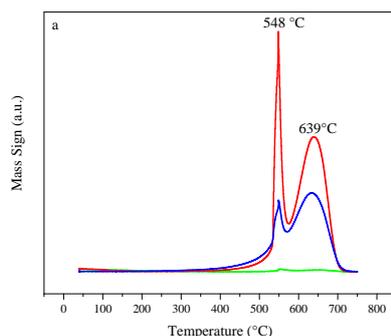


Figura 4.18: TPO/MS do Printex-U puro. Linha vermelha: $m/e = 44$ (CO_2), azul: $m/e = 28$ (CO) e verde: $m/e = 18$ (H_2O).

Para avaliar a mistura entre o Printex-U e o catalisador utilizamos a microscopia eletrônica de transmissão, Figura 4.19. Percebemos que o particulado nanométrico têm um núcleo amorfo cercado por centro de nucleação de grafite.

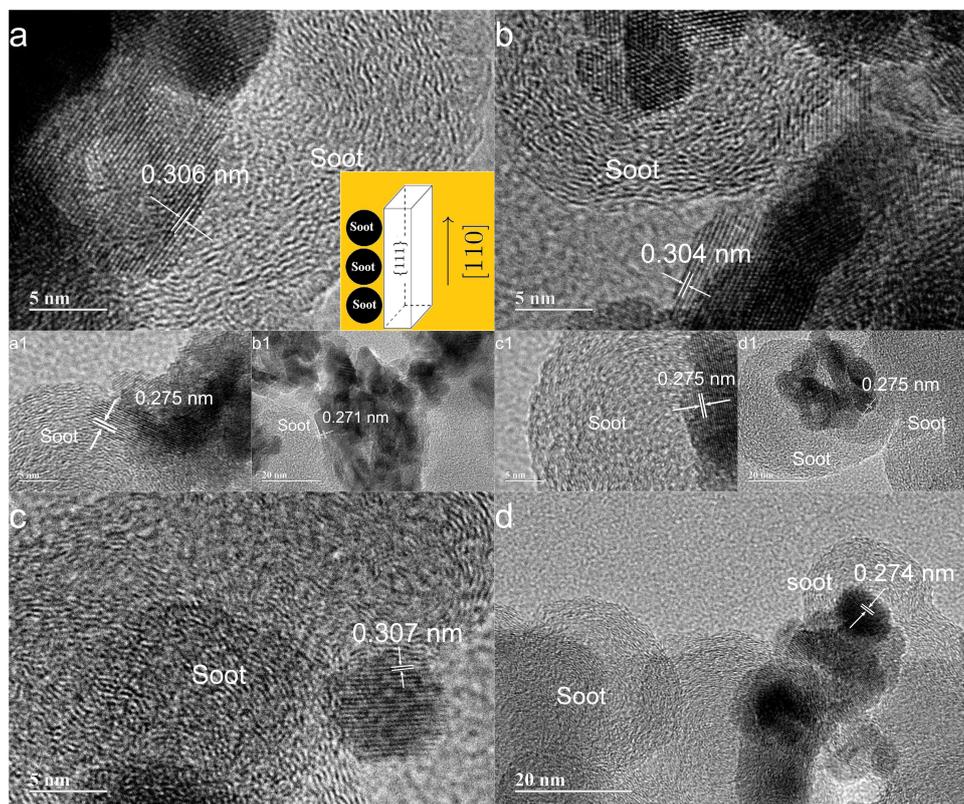


Figura 4.19: Imagem de TEM dos catalisadores em contato íntimo com o particulado: a. CZ-NRs, b. CZ-NRs-2x, c. CZ-NPs-2x, and d. CZ-NPs.

Inicialmente, vamos verificar como cada nanoestrutura se comporta frente a oxidação do Printex-U. O resultado do TPO/MS está apresentado na Figura 4.3. Pode-se observar que os catalisadores contendo o dobro de agente nivelador possuem maior atividade catalítica. Além disso, o CZ-NRs-2x teve o melhor desempenho para oxidação do material particulado, ou seja, menor temperatura de oxidação. As curvas referente a formação de CO_2 podem ser integradas e obtemos a conversão de material particulado para CO_2 , o padrão das curvas estão apresentados

na Figura 4.3. Desse modo é possível calcular o $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{90\%}$, ou seja, a temperatura em 10%, 50% e 90% da reação de oxidação do material particulado para CO_2 . Os dados estão apresentado na Tabela 4.3

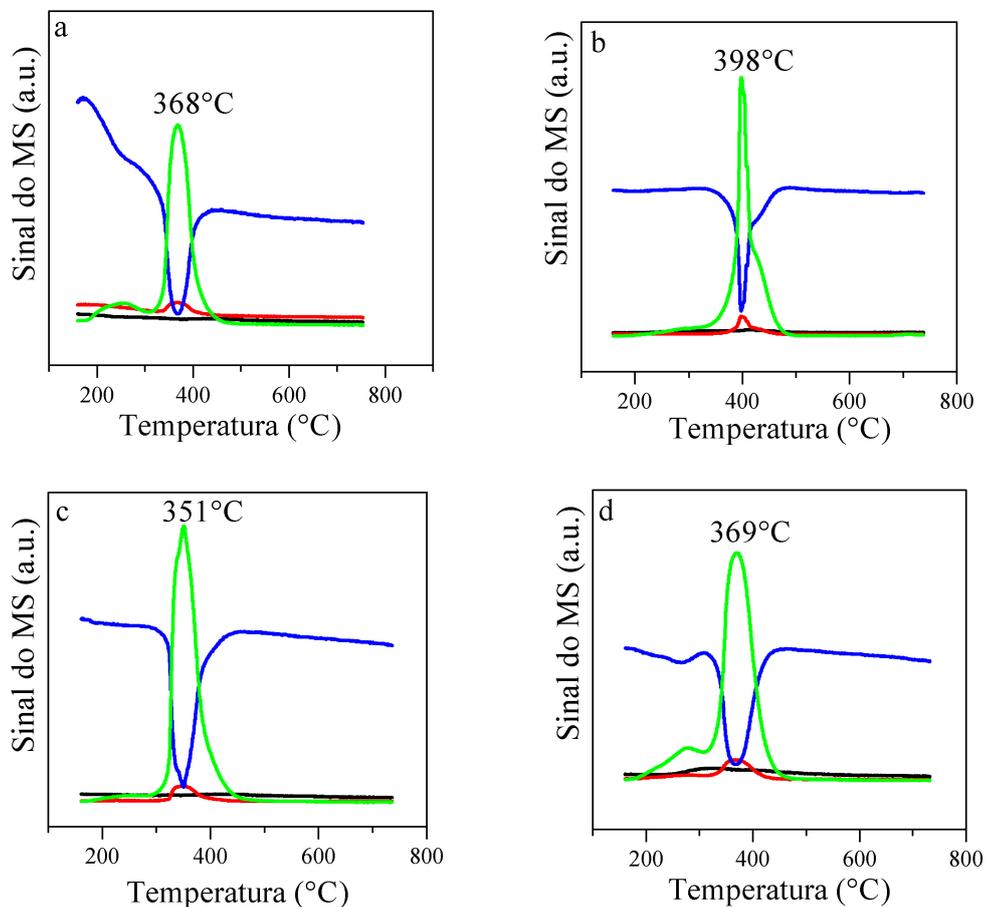


Figura 4.20: Curvas de TPO/MS dos catalisadores: a. CZ-NRs, b. CZ-NPs, c. CZ-NRs-2x e d. CZ-NPs-2x. Sinais: ($m/e = 32$, O_2 , linha azul); ($m/e = 28$, CO , linha vermelha); ($m/e = 44$, CO_2 , linha verde) e ($m/e = 18$, H_2O , linha preta).

O óxido de cério dopado com zircônio promove a formação de íons Ce^{3+} na estrutura, na qual não existe distorção apreciável, pois os cátions Zr^{4+} (84 pm) são menores que Ce^{4+} (97 pm) e a formação de Ce^{3+} (107 pm) compensa a tensão associada ao aumento do raio iônico devido à diferença dos átomos maiores. O ciclo redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ é importante na mobilidade do oxigênio, ou seja, facilita o mecanismo de oxidação do material particulado. Assim, CZ-NRs-2x tem uma área de superfície maior e uma OSC mais alta, isto é, dois fatores que aumentam a capacidade de realizar oxidação. Isso indica que a síntese contendo o dobro do agente de nivelamento possui uma distribuição maior de planos ativos, corroborando os dados de H_2 -TPR/MS.

O mecanismo de oxidação do material particulado pode ser ilustrado na Figura 4.22. As principais etapas que envolvem

1. O oxigênio atmosférico (inativo) ser adsorvido na superfície do catalisador

2. Transformação em O^{2-} (espécie ativa)
3. Além disso pode ocorrer a transformação em O^-
4. Finalmente, essas espécies oxidam o material particulado a uma certa temperatura

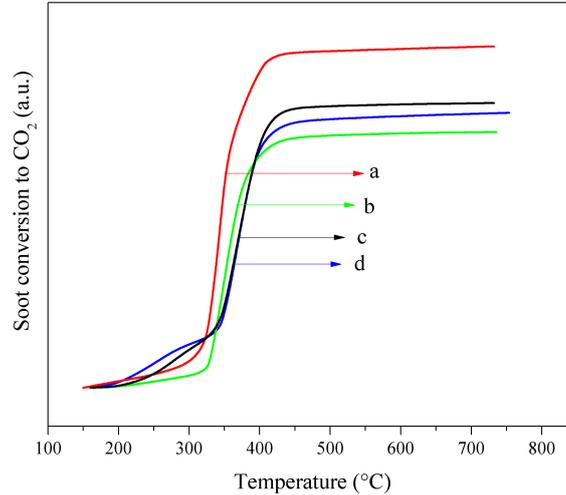
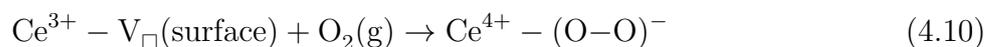


Figura 4.21: Conversão do material particulado para CO_2 : a. CZ-NRs-2x, b. CZ-NRs-2x, c. CZ-NPs-2x e d. CZ-NPs.

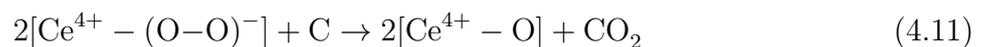
Tabela 4.3: Dados de conversão de material particulado para CO_2 dos catalisadores nanoestruturados

Catalisador	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
CZ-NRs	257	368	408
CZ-NRs	257	368	408
CZ-NRs-2x	328	354	398
CZ-NPs	351	402	441
CZ-NPs-2x	281	368	404

Existe algumas maneiras da oxidação do diesel soot ocorrer. Inicialmente o oxigênio molecular se adsorve na superfície e gera o superóxido (O^{2-}), isso ocorre devido a transferência de elétrons do Ce^{3+} para o substrato [17, 41, 143]. A literatura chama esse χ_{\square} de doador de superfície. Assim, obtemos a seguinte reação



Assim, os defeitos cristalinos promovem a ativação do oxigênio adsorvido para formar o superóxido [143]. Agora, esse oxigênio ativado pode realizar a oxidação do material particulado gerando CO_2 .



Por outro lado, a grande quantidade de vacância pode induzir a espécies mais ativas, em particular o peróxido (O^-). Isso pode ser explicado se a sorção de O_2 induziria a ativação do oxigênio da rede existente na interface fuligem/ $CeO_2(O_i)$, conforme mostrado abaixo

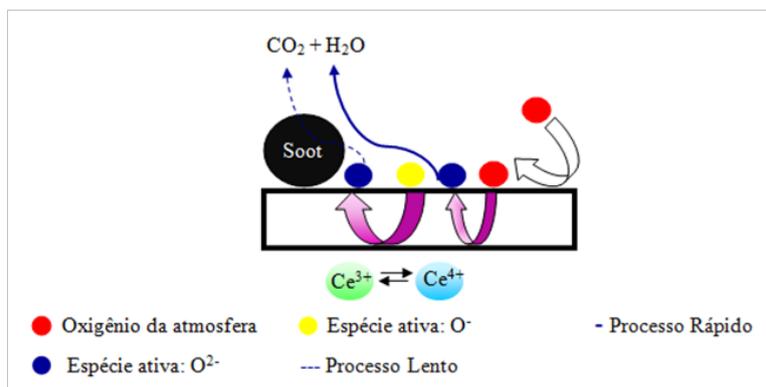
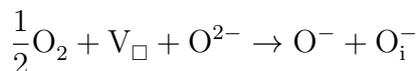


Figura 4.22: Mecanismo proposto por Liu et. al.

Essa etapa proposta por Machida et al. [140], não possui fundamentação experimental, mas por indução é fácil perceber o motivo. Note, quando temos o contato entre o material particulado e o catalisador, inicialmente, os possíveis locais de adsorção estão ocupados dificultando a formação das espécies mais ativas, em condição rica de oxigênio, temos a maior probabilidade de formação dessas espécies e aumentando a taxa de oxidação.

Liu et al. [143] mostra que o número de defeitos cristalinos não é interessante para oxidação em uma atmosfera com baixa concentração de O_2 . A existência de um número grande defeitos cristalinos, ou seja, maior concentração de Ce^{3+} reduz as espécies ativas (O^{x-}). Assim, a espécie mais ativa, O^- , é reduzida para O^{2-} devido a oxidação do Ce^{3+} , causando assim uma diminuição da capacidade catalítica.

Se analisarmos cuidadosamente não é verificado como ocorre o consumo de oxigênio durante a reação de oxidação, somente realizando o TPD de O_2 na presença do catalisador sem o material particulado. Aqui iremos obter a quantificação desse valor de suma importância. O oxigênio consumido no processo de oxidação foi obtido das curvas de TPO/MS para cada reação (Figura 4.3, linha azul). O método para quantificar o número de mols de oxigênio que cada catalisador consome é apresentado na Equação 4.12. Os termos têm o mesmo significado que para o consumo de hidrogênio (Equação 1), mas que o gás é oxigênio.

$$n(O_2) = \frac{A(O_2)}{A(Ar)} f \frac{V_{inj}}{22.400} \quad (4.12)$$

Para cada catalisador nanoestruturado existe um consumo de oxigênio diferente devido à presença de planos mais ativos (isto é, oxigênio superficial mais ativo). Os catalisadores contendo o dobro de agente de nivelamento possuem planos mais ativos para realizar a oxidação

da fuligem do diesel, que é refletida na menor quantidade de oxigênio externo necessária para realizar a oxidação (Tabela 2). No caso de oxidação do material particulado em que restrições estereoquímicas/geométricas impedem o acesso fácil ao oxigênio da fase gasosa, a regeneração do oxigênio da superfície é operada por difusão sub-superficial ou do *bulk* do oxigênio da rede. Portanto, espera-se que a natureza, dimensão, localização da interface fuligem/catalisador afetem fortemente esse mecanismo, alterando o grau geral de participação do oxigênio do *bulk* na oxidação da fuligem [69].

Essa técnica demonstra o mecanismo conhecido como oxidação de Mars-van Krevelen, onde o oxigênio do ambiente externo preenche a vaga de oxigênio da estrutura após a oxidação de CO ou fuligem [69, 143]. Como o material particulado dificultam esse preenchimento, é necessária a participação do oxigênio da subsuperfície, onde a nanoestrutura e a presença de zircônio facilitam essa mobilidade. Assim, o menor CZ-NRs-2x menor consumo de O₂ é explicado pelo difícil acesso causado pelo melhor contato íntimo (maior área superficial específica) na reação de oxidação de partículas e menor energia subsuperficial, em comparação com as outras nanoestruturas, que concordam com os dados computacionais na literatura.

Capítulo 5

Efeito do agente de cobertura na síntese do óxido misto de cério-zircônio

5.1 Análise estrutural e morfológica

Os padrões de DRX das amostras sintetizadas a partir da metodologia sol-gel com diferentes concentrações de CTAB são mostrados na Fig. 5.1 (a). A análise cuidadosa dos picos de difração pode ser atribuída ao perfil cúbico de CeO_2 do tipo fluorita (CaF_2). Todos os picos nos valores de 2θ foram bem identificados e indexados como os planos (111), (200), (220), (311), (222) e (400).

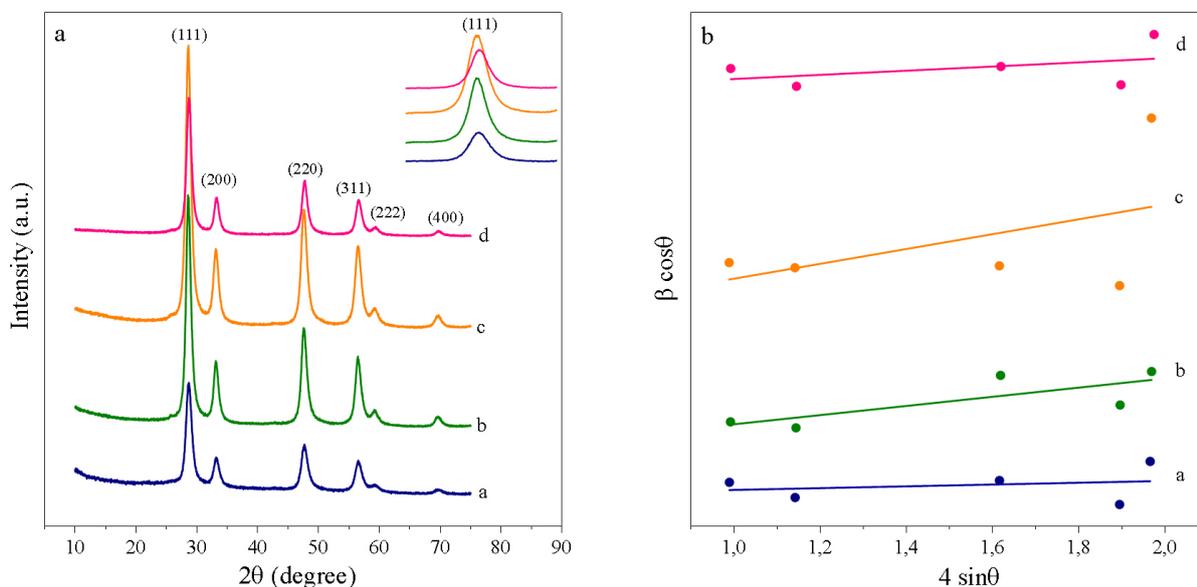


Figura 5.1: a. Padrão de DRX para as amostras sintetizada. a. CZ-0, b. CZ-3, CZ-6 e CZ-24 e b. W-H plot para as respectivas amostras.

Uma avaliação estrutural importante é o parâmetro de rede. Os resultados calculados são mostrados na Tabela 5.1. Os valores obtidos indicaram uma pequena distorção estrutural em relação a céria pura, este valor pode ser devido aos defeitos do cristal, pois a inserção do dopante

Tabela 5.1: Propriedades físico-química dos catalisadores sintetizados pela metodologia sol-gel.

Catalysts	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$D_{\text{XRD}} (\text{nm})$	ε^a	$a (\text{nm})^b$	oxygen vacancy ^c (%)
CZ-0	47	0.12	13	0.0086	0.538	3
CZ-1	62	0.10	11	0.0049	0.540	3,5
CZ-2	81	0.13	8	0.0027	0.543	3,8
CZ-3	42	0.11	8	0.0008	0.542	3,6

^a Microstrain calculado a partir do método Williamson-Hall

^b Parâmetro de rede calculado a partir da Lei de Bragg para uma cela cúbica

^c Calculado a partir do espectro Raman

causa distorção na simetria local. A partir dos padrões de DRX é possível calcular o tamanho da partícula e a micro tensão intrínseca (*microstrain*). Neste trabalho, estamos utilizando a correção de Williamson-Hall para todas as amostras, pois os métodos usuais da equação de Scherrer não consideram a deformação dos picos de difração devido à distorções mecânicas dos cristais [144]. A partir da Eq. 5.1, temos

$$\beta \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{L} \quad (5.1)$$

Assim, a partir do gráfico $\beta \cos \theta$ versus $4 \sin \theta$ mostrado na Fig. 5.1 (b) fornece o tamanho médio de partícula e *microstrain*. Os valores para todas as amostras são mostrados na Tabela 5.1. Uma relação interessante analisada foi que quanto maior a concentração do surfactante houve diminuição no tamanho de partícula, assim como a *microstrain* [144]. A tensão diminui devido ao ordenamento dos átomos na estrutura cristalina e as falhas de empilhamento e defeitos pontuais são reduzidos. Valores baixos de ε estão associados a uma menor concentração de defeitos, por exemplo, vacância de oxigênio [72, 144, 109]. Além disso, os dados de microformação de óxido misto estão de acordo com os dados de CeO_2 pura de Sreeremya et al. e Elifkübra Özkan et al. [72, 109, 145].

Uma análise estrutural importante é uma mudança no modo vibracional F_{2g} em materiais à base de cério que podem ser avaliados usando espectroscopia Raman [32, 146, 147, 148]. Em particular, a vibração simétrica dos íons de oxigênio nos interstícios tetraédricos ocorre por volta de 460 cm^{-1} , na presença de um dopante há uma mudança no número de onda (*Raman shift*) neste modo vibracional [149, 150]. A partir dos espectros Raman mostrados na Fig. 5.2 sob um laser com 514 nm em uma faixa típica de 200 a 800 cm^{-1} , podemos analisar que existe uma banda dominante em 466, 467, 466, 466 cm^{-1} para CZ-0, CZ-1, CZ-2 e CZ-3, respectivamente. A mudança para maiores valores de comprimento de onda está associada à incorporação do cátion Zr^{4+} na estrutura cristalina [151, 152]. Além disso, não foram encontrados os modos vibracionais correspondendo à estrutura tetragonal da ZrO_2 com grupo espacial: $P42/nmc$, como modos vibracionais ativos correspondentes a $A_{1g} + E_g + 2 B_{1g}$ [151]. A presença de uma banda fraca em torno de 600 cm^{-1} pode ser atribuída aos defeitos cristalinos da estrutura da céria que surge devido ao relaxamento das regras de simetria (Fig. 5.2) [151, 153, 148].

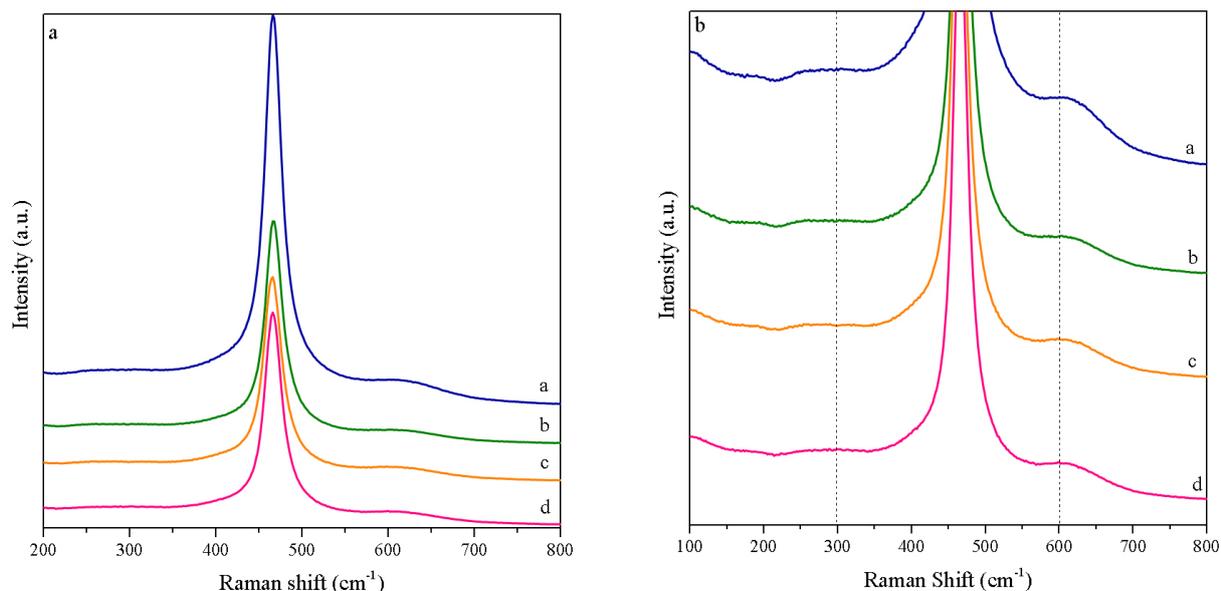


Figura 5.2: Espectros Raman dos catalisadores sintetizados com diferentes concentrações de CTAB. a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2 e d. CZ-3.

Assim, todos os catalisadores são soluções sólidas com alta cristalinidade, resultado este que está de acordo com a análise de DRX. Para verificar a desordem estrutural causada pela inserção do íon Zr^{4+} e os efeitos de síntese, podemos calcular a razão entre a área referente ao modo F_{2g} e a banda em torno de 600 cm^{-1} . [154, 155] A porcentagem de vagas é mostrada na Tabela 5.1. Como a concentração de Zr^{4+} é a mesma para todos os catalisadores, esse resultado indica que as partículas formadas a partir do surfactante geram um aumento nos defeitos cristalinos quando comparadas à síntese sol-gel convencional sem surfactante. Além disso, podemos fazer uma análise detalhada da banda referente aos defeitos a partir da deconvolução e assim verificar os efeitos dos defeitos e desordem mais especificamente. [156] Em particular, podemos atribuir a três tipos de defeitos cristalinos intrínsecos aos materiais a base de cério: 1. a vacâncias de oxigênio que lidam com um par de ânions de Frenkel, no qual átomo de oxigênio se move para uma posição intersticial octaédrica, gerando a vacância. 2. defeitos induzidos devido a redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} e 3. Devido a inserção de um dopante. [146, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164] Nesse trabalho estaremos utilizando a notação de Enrico Sartoretti et al. em que em todos os casos tratam-se de defeitos induzidos na estrutura convencional da céria. [156] Portanto, a partir da deconvolução da banda entre a região de $500\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ podemos verificar mais cuidadosamente o efeito de síntese e dopagem (Fig. 5.3). Na região em torno de 570 cm^{-1} é possível verificar que os materiais CZ-1, CZ-2 e CZ-3 apresentam a região denominada de vacâncias de oxigênio (D3). Essa banda componente é geralmente atribuído a vacâncias de oxigênio juntamente com a presença de Ce^{3+} ou outro cátion aliovalente [156]. Os defeitos de Frenkel (D1) podem ser identificados em uma banda $590\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ em todos os catalisadores. Finalmente, a região entre $620\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ pode ser endereçada como sendo os defeitos externos referentes aos sítios MO_8 extrínsecos (D2), ou seja, parte de um defeito de Frenkel. A razão entre as regiões Di (onde: $i = 1, 2, 3$) e a banda F_{2g} pode ser calculado e resultado está

apresentado na Tabela 5.2. Assim, é verificado que o material CZ-3 possui maior número de vacâncias de oxigênios.

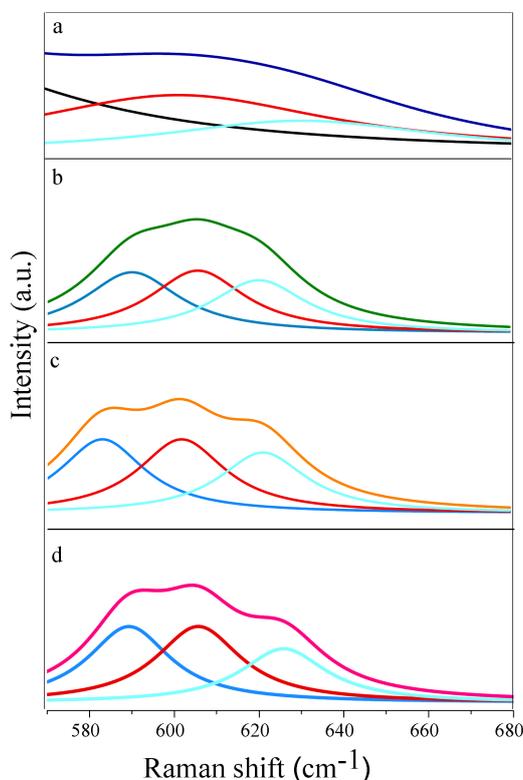


Figura 5.3: Deconvolução da banda relativa aos defeitos cristalinos. a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2 e d. CZ-3

Tabela 5.2: Propriedades calculadas a partir do espectro Raman

Catalysts	$A(D1)/A(F_{2g})$	$A(D2)/A(F_{2g})$	$A(D3)/A(F_{2g})$
CZ-0	0.000923	0.00182	-
CZ-1	0.010427	0.00159	0.000916
CZ-2	0.001888	0.00174	0.001126
CZ-3	0.001835	0.00140	0.001464

As propriedades texturais podem ser analisadas a partir da fisiossorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção-dessorção de todos os catalisadores são mostradas na Fig. 5.4. Os valores de S_{BET} e V_p apresentados na Tabela 5.1. A isoterma dos materiais é do tipo IV, apresentando histerese, sugerindo a formação de mesoporosos. O aumento acentuado em altas pressões está associado à formação de múltiplas camadas e subsequente condensação capilar. Nenhuma característica de material macroporoso foi encontrada (acima de 50 nm). Vale ressaltar que os valores de microporos (<2 nm) não são relevantes, indicando de fato que o material possui característica mesoporosa. Além disso, a distribuição do tamanho dos poros é relativamente larga considerando um material que não possui poros intrínsecos.

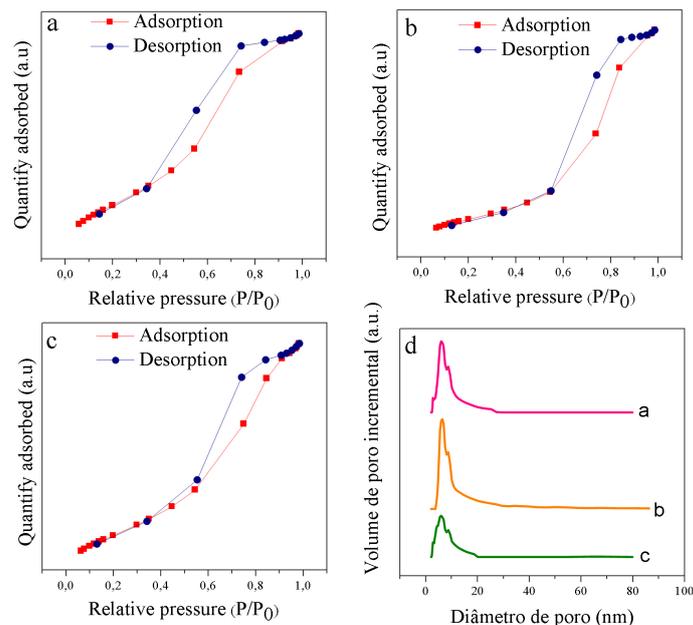


Figura 5.4: (a) Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ (a) CZ-1, (b) CZ-2 and (c) CZ-3. (d) Distribuição do tamanho de poro

Os experimentos demonstram que a evolução do tamanho de partícula e propriedades texturais dos materiais CZ podem ser controlados e influenciados pela adição de um surfactante e pela concentração, ou seja, a razão $Ce^{3+}/CTAB$. As formações clássicas de nanopartículas envolvem dois processos: nucleação e crescimento.[20] O agente de cobertura atua principalmente no processo de crescimento das partículas. Assim, a consideração clássica de *Ostwald ripening* que o crescimento de partícula é um mecanismo no qual o potencial químico da superfície de uma partícula aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. A síntese de céria em situações hidrotérmicas contendo CTAB leva à formação de nanoestruturas de CeO_2 . [123, 122] O mecanismo proposto por Chengsi Pan et al. considera que após a formação de CeO_2 existe um estado de crescimento anisotrópico com adsorção seletiva nas facetas, (111), (110) e (100) gerou a nanoestrutura de CeO_2 . [123] O trabalho de He Li et al. verifica o efeito da concentração do surfactante na síntese de CeO_2 , em particular houve uma mudança no tipo de nanoestrutura formada, para maiores configurações houve a formação de nanotubos. [117] Portanto, o CTAB atua como um orientador para gerar crescimento anisotrópico.

Neste trabalho, utilizamos a metodologia sol-gel para verificar o efeito do CTAB na síntese de óxidos mistos. Usando a proposta de Chi M. Phan et al. em que a camada de surfactante na superfície da partícula atua, supostamente, como uma barreira à transferência de íons [115]. O camada de surfactante gerada é parcialmente penetrável pelos íons que irão formar a partícula. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de catalisadores sintetizados com diferentes concentrações de CTAB revelaram que os materiais não possuem uma morfologia definida (Fig. 5.5). Nesse sentido, podemos sugerir que o óxido misto formado segue o mecanismo convencional em que ocorre a adsorção na partícula formada que separa a zona

do surfactante dos cristais primários e, conseqüentemente, controlando o crescimento da partícula [115, 116]. Isso está em linha com o tamanho de partícula calculado pelo XRD, onde a maior concentração de CTAB há uma diminuição no tamanho médio de partícula. A partir do espectro EDS percebemos que a razão Ce/Zr permaneceu constante para todas as amostras, neste sentido o mecanismo mais provável de crescimento de partículas é o amadurecimento de Ostwald conforme descrito anteriormente.[20] As imagens dos espectros de EDS se encontra no apêndice A.

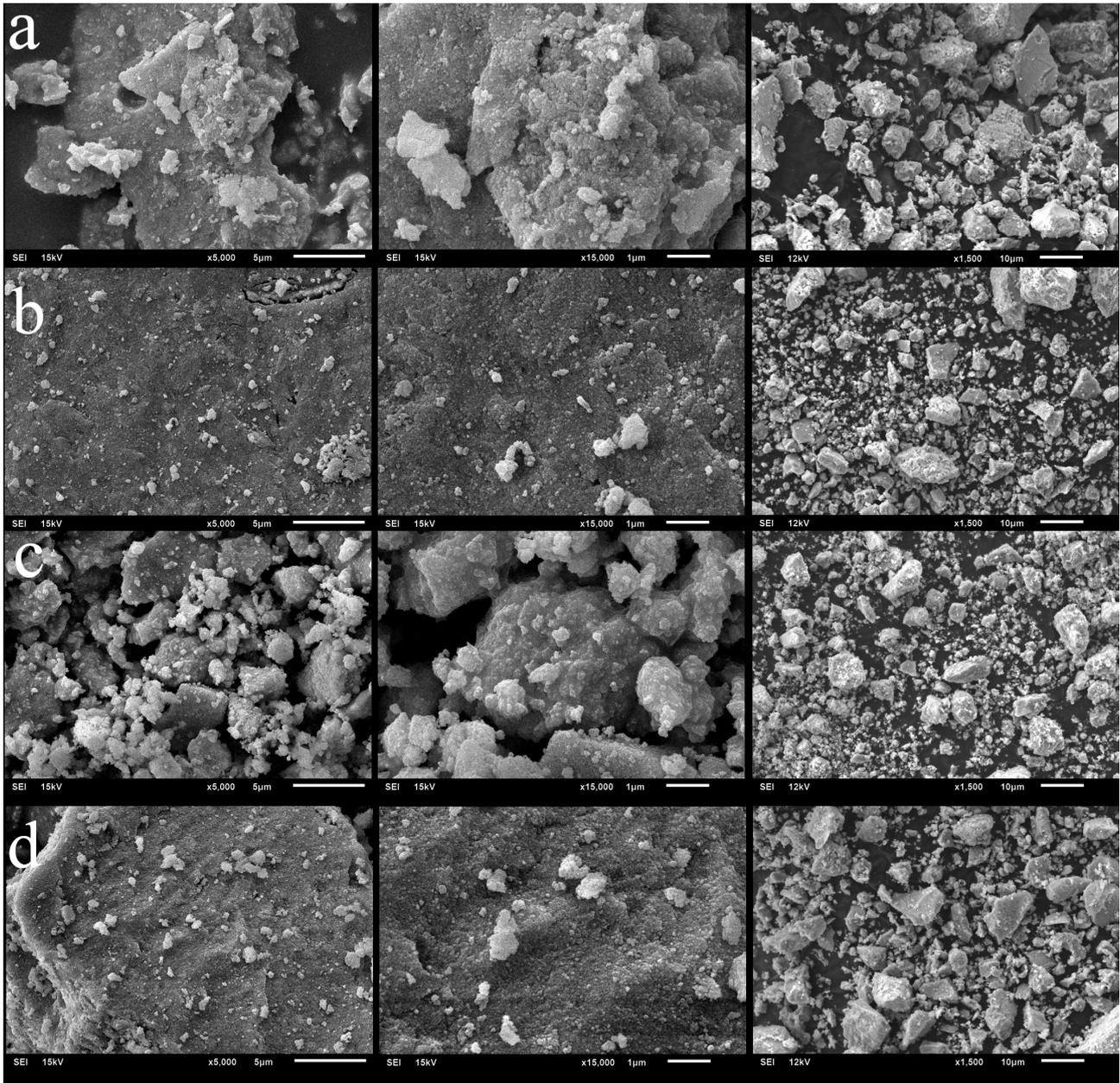


Figura 5.5: Imagem de SEM dos catalisadores: a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2, and d. CZ-3.

5.2 Teste Catalítico

A atividade dos catalisadores para a oxidação do material particulado foi avaliada a partir do TPO/MS, sob a atmosfera de 10% O₂/Ar as curvas estão apresentadas na Fig. 5.2. A partir das curvas integradas (Fig. 5.6) de CO₂ é possível verificar o T_{10%}, T_{50%} e T_{90%} (Tabela 5.3). Assim, percebemos que CZ-3 possui alta atividade catalítica para oxidação de fuligem com T_{50%} = 400 °C.

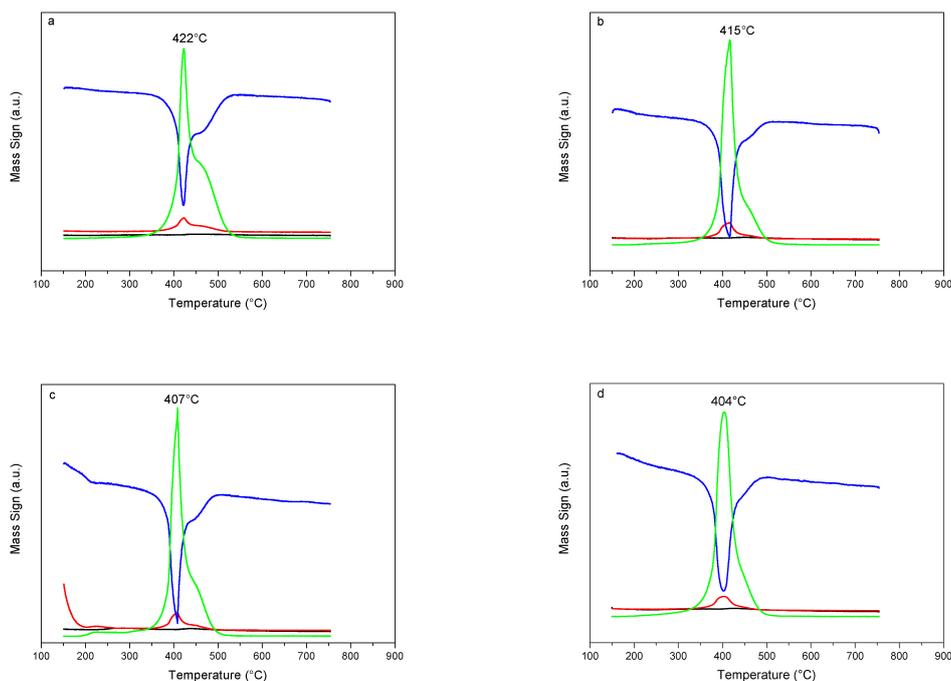


Figura 5.6: Curvas de TPO/MS dos catalisadores sintetizado pelo método sol-gel a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2 e d. CZ-3. Sinais: (m/e = 32, O₂, linha azul); (m/e = 28, CO, linha vermelha); (m/e = 44, CO₂, linha verde) e (m/e = 18, H₂O, linha preta).

O mecanismo típico de oxidação da fuligem do Diesel para materiais à base de céria consiste em três processos: (i) o oxigênio gasoso é adsorvido na superfície do catalisador; (ii) o oxigênio adsorvido na superfície se dissocia em espécies ativas (superóxido e radicais); (iii) essas espécies são transferidas para a superfície da fuligem, onde ocorre oxidação em CO₂ e H₂O [8, 40]. Assim, é fácil ver que o número de vacâncias de oxigênio e o a área superficial será importante para a oxidação do material particulado.

A partir da análise de adsorção N₂, verifica-se que os materiais possuem áreas superficiais distintas e também mesoporos, ou seja, maior região de contato entre a interface do catalisador ativo e o material particulado. Portanto, a estrutura porosa pode resultar em uma forte interação do particulado com o catalisador [165]. Além disso, verifica-se para óxidos mistos que a alta mesoporosidade do catalisador favorece o fácil acesso dos reagentes aos sítios ativos e a difusão dos produtos, facilitando assim que o sítio mais ativo fique livre para a nova reação [166]. Além disso, as facetas cristalográficas ativas influenciam diretamente na eficiência do catalisador, em

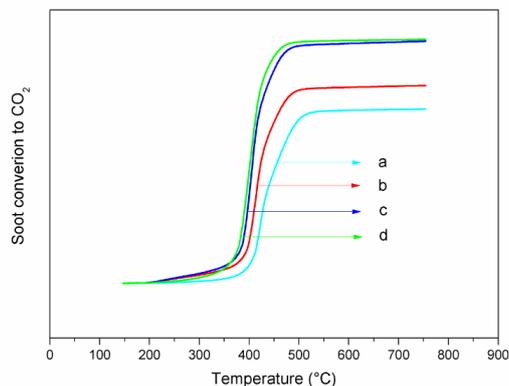


Figura 5.7: Conversão do material particulado para CO₂: a. CZ-0, b. CZ-1, c. CZ-2 e d. CZ-3.

Tabela 5.3: Dados de conversão de material particulado para CO₂ dos catalisadores sintetizados pela metodologia sol-gel

Catalisador	T _{10%}	T _{50%}	T _{90%}
CZ-0	395	425	477
CZ-1	390	412	438
CZ-2	385	405	449
CZ-3	382	400	437

particular a seguinte ordem de atividade: (110), (100) e (111) [22, 23, 21, 14]. Neste caso, a energia de formação de vacância segue a mesma ordem, os materiais obtidos a partir de uma síntese sob medida que formam nanoestruturas apresentam esses planos cristalográficos.[167, 6] Assim, este fator é importante para ser analisado. Porém, a partir das imagens de MEV foi verificado que não há formação de nanoestruturas. Nesse sentido, os catalisadores sintetizados neste trabalho com grande diferença de área superficial sem a presença de morfologia definida serão possíveis de sugerir o real efeito da área superficial. Em princípio, devido à maior dispersão da fuligem no catalisador CZ-2, deve aumentar consideravelmente a atividade catalítica. No entanto, o maior número de defeitos por área de superfície facilita a transformação em espécies mais ativas em temperaturas mais baixas. Uma evidência interessante a ser analisada é o consumo de oxigênio externo durante a reação do material particulado. Os valores obtidos foram 1,59, 1,92, 2,15 e 2,22 $mmol\ g^{-1}$ para CZ-0, CZ-1, CZ-2, CZ-3, respectivamente. Observe que o catalisador com menor área superficial possui maior consumo de oxigênio, esse fator mostra que o catalisador CZ-4 possui maior formação de espécies ativas. Esses dados de consumo de O₂ estão em linha com a análise Raman, em particular com os sites D3, associados a Ce³⁺ reduzidos ou dopantes, ou seja, demonstraram que esses sites são responsáveis pela ativação do oxigênio. Isto sugere que mais defeitos por área superficial é mais importante do que as propriedades texturais como fator intrínseco.

Capítulo 6

Conclusão

A pesquisa sobre o desenvolvimento de materiais para a oxidação do material particulado é uma questão importante no controle da poluição do ar. Vários materiais estão sendo utilizados nessa reação, entretanto os mais ativos trata-se dos materiais baseados em céria devido as suas principais características físico-químicas. Assim, é necessário o aprimoramento desse material para a redução da temperatura de oxidação do particulado do Diesel.

Nesse sentido, nanoestruturas de óxido misto de cério-zircônia foram sintetizadas, pois esse material é um dos mais ativos para a reação de oxidação. Particularmente, óxidos mistos de céria-zircônio com morfologia nanotubos foram obtidos com sucesso pela primeira vez. As sínteses utilizadas nesse trabalho foram realizadas em apenas uma etapa, em particular, utilizando agentes de nivelamento (modelador orgânico) permitiu que nanotubos e nanopartículas fossem obtidos. O efeito de sua concentração na síntese demonstrou que o dobro do agente de nivelamento afetou as propriedades texturais, redox e catalíticas.

Por outro lado, o efeito do tamanho de partícula é um importante descritor para reações envolvendo oxidação, já que existe uma relação direta entre a energia de formação de vacância e o tamanho de partícula. Portanto, nesse trabalho foi utilizado uma metodologia que possui o agente surfactante que é responsável pelo controle do tamanho de partícula. A avaliação da concentração deste agente na síntese é de suma importância, pois quanto maior a concentração menor o tamanho de partícula.

Neste trabalho, propusemos usar a técnica convencional no estudo de propriedades redutoras, em particular, redução a temperatura programada para obtenção dos parâmetros catalíticos úteis como o consumo de hidrogênio e a OSC. Assim, uma metodologia rápida de obtenção de curvas TPR por espectrometria de massa sem a necessidade de longos pré-tratamentos nas amostras é eficaz para mostrar as diferenças entre a oxidação inicial de fuligem de diesel dos catalisadores.

Para as nanoestruturas, o consumo de hidrogênio se correlacionou bem com as propriedades redutoras, ou seja, o consumo de hidrogênio e a capacidade de armazenamento de oxigênio estão intimamente correlacionadas. O menor consumo de hidrogênio nos materiais contendo o dobro da concentração dos niveladores sugeriu maior distribuição das facetas (100) e (110), de fato, contêm espécies de oxigênio superficial menos redutíveis (tubos < cubos < partículas) de

acordo com a literatura. Contudo, apresentou maior número de defeitos cristalinos intrínsecos. Os catalisadores sintetizados contendo duas vezes a concentração de modelador orgânico têm uma OSC mais alta, mostrando a maior distribuição relativa dos planos (110) e (100) que são mais ativos para serem reduzidos.

Os materiais sintetizados pela metodologia sol-gel utilizando o CTAB como um agente de cobertura para a formação de estruturas contendo mesoporos e área superficial modular foi possível verificar o mecanismo típico na qual a molécula CTAB funciona como uma barreira permeável de íons para o crescimento das partículas. De modo que, os dados de DRX e Raman confirmaram os materiais com alta cristalinidade e com estrutura da céria dopada com zircônio. Assim, demonstramos os efeitos de síntese nos defeitos cristalinos a partir da deconvolução da região específica no espectro Raman e verificado que o material contendo maior concentração de CTAB possui maior número de defeitos associados as oxigênios.

Finalmente, a atividade dos catalisadores forma avaliados com sucesso a partir do TPO/MS, onde houve somente a formação de CO_2 e H_2O detectado por espectrometria de massa. Para as nanoestruturas houve uma baixa temperatura de oxidação do material particulado, o catalisador CZ-NRs-2x possui $T_{50\%}$ de 353 °C. Outra relação importante, é que quanto maior a concentração de agente nivelador menor o $T_{50\%}$. Esse fator já era esperado devido a maior distribuição de planos relativos, bem como a OSC. De fato, isso demonstrou que existe uma relação entre a capacidade de oxidação e a nanoestrutura formada, mas repare o seguinte, esses descritores tratam-se de um equilíbrio entre diversos fatores, isto é, tamanho de partícula, nanoestrutura formada, distribuição de planos ativos, OSC, energia de formação de vacância e possíveis locais de adsorção. Desse modo, fica evidente o motivo da nanopartícula ser, por muitas vezes, mais ativas que outros catalisadores com morfologia de nanotubos da literatura, que a princípio, deveriam ser mais ativos.

Por outro lado, os materiais sintetizados pela rota sol-gel apresentaram alta capacidade catalítica e o catalisador mais ativo teve $T_{50\%} = 400$ °C, demonstrando o fato de que o material contendo mais defeitos cristalinos apresenta maior atividade catalítica, desse modo, foi desmitificado a tendência geral dos catalisadores em que a área superficial é o mais importante. Em particular, no caso dos óxidos de cério, o maior efeito endereçado são os defeitos cristalinos, mais especificamente, as vacâncias de oxigênios intrínsecos.

Portanto, a síntese dos catalisadores envolvendo agentes niveladores foi possível a obtenção dos óxidos mistos de cério-zircônio com morfologia definida e tamanho de partícula, respectivamente. Obtemos sucesso para correlacionar os dados sintéticos com os dados teóricos, já mencionado. Além disso, foi possível realizar a correlação entre os dados de consumo de hidrogênio e a distribuição de planos ativos por um método rápido e fácil. O teste catalítico identificou com sucesso os produtos da reação com Printex-U (CO_2 e H_2O). Assim, foi possível correlacionar a atividade de nanoestruturas, bem como a relação entre o $T_{50\%}$. Além disso, o melhor catalisador (CZ-NRs-2x) passou por três reutilizações, com perda de atividade relativa de 14%. Isso pode ser atribuído principalmente ao tratamento de temperatura do nanotubo CZ (750 °C de cada ciclo). Aplicando-se uma temperatura máxima de 500 °C, se espera que a

atividade relativa desse catalisador possa ser mantida com menores perdas. Portanto, os nanotubos CZ podem ser um dos melhores óxidos de nanoestruturados para a oxidação do material particulado do diesel.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Aryanpour, A. Khetan, and H. Pitsch. Activity descriptor for catalytic reactions on doped cerium oxide. *ACS Catalysis*, 3(6):1253–1262, 2013.
- [2] Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4):1025–1102, 2005. PMID: 15826010.
- [3] Weixin Huang and Yuxian Gao. Morphology-dependent surface chemistry and catalysis of ceo₂ nanocrystals. *Catal. Sci. Technol.*, 4:3772–3784, 2014.
- [4] Qun Shen, Minfang Wu, Hui Wang, Chi He, Zhengping Hao, Wei Wei, and Yuhan Sun. Facile synthesis of catalytically active ceo₂ for soot combustion. *Catal. Sci. Technol.*, 5:1941–1952, 2015.
- [5] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. *Phys. Rev. Lett.*, 89:166601, Sep 2002.
- [6] Chunwen Sun, Hong Li, and Liquan Chen. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ. Sci.*, 5:8475–8505, 2012.
- [7] Robert W. McCabe and Alessandro Trovarelli. Forty years of catalysis by ceria: A success story. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197:1, 2016. Forty years of catalysis by ceria: a success story.
- [8] Ling Zhu, Junjie Yu, and Xuezhong Wang. Oxidation treatment of diesel soot particulate on cexzr_{1-x}o₂. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1):205–210, 2007.
- [9] Marco Piumetti, Samir Bensaid, Nunzio Russo, and Debora Fino. Investigations into nanostructured ceria–zirconia catalysts for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180:271–282, 2016.
- [10] Martín S. Gross, Maria A. Ulla, and Carlos A. Querini. Catalytic oxidation of diesel soot: New characterization and kinetic evidence related to the reaction mechanism on k/ceo₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 360(1):81–88, 2009.
- [11] M Shelef and R.W McCabe. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? *Catalysis Today*, 62(1):35–50, 2000.

- [12] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno López, and A. García-García. Effect of nox adsorption/desorption over ceria-zirconia catalysts on the catalytic combustion of model soot. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1):126–137, 2009.
- [13] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, and J.A. Moulijn. Realistic contact for soot with an oxidation catalyst for laboratory studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(3):253–257, 2000.
- [14] Marçal Capdevila-Cortada, Gianvito Vilé, Detre Teschner, Javier Pérez-Ramírez, and Núria López. Reactivity descriptors for ceria in catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197:299–312, 2016. Forty years of catalysis by ceria: a success story.
- [15] Michael Nolan, Stephen C. Parker, and Graeme W. Watson. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. *Surface Science*, 595(1):223–232, 2005.
- [16] David R. Mullins. The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*, 70(1):42–85, 2015.
- [17] Eleonora Aneggi, Jordi Llorca, Marta Boaro, and Alessandro Trovarelli. Surface-structure sensitivity of co oxidation over polycrystalline ceria powders. *Journal of Catalysis*, 234(1):88–95, 2005.
- [18] Kebin Zhou, Xun Wang, Xiaoming Sun, Qing Peng, and Yadong Li. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis*, 229(1):206–212, 2005.
- [19] Jing Zhang, Hitoshi Kumagai, Kae Yamamura, Satoshi Ohara, Seiichi Takami, Akira Morikawa, Hirofumi Shinjoh, Kenji Kaneko, Tadafumi Adschiri, and Akihiko Suda. Extra-low-temperature oxygen storage capacity of ceo₂ nanocrystals with cubic facets. *Nano Letters*, 11(2):361–364, 2011. PMID: 21204550.
- [20] Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 114(15):7610–7630, 2014. PMID: 25003956.
- [21] Alessandro Trovarelli and Jordi Llorca. Ceria catalysts at nanoscale: How do crystal shapes shape catalysis? *ACS Catalysis*, 7(7):4716–4735, 2017.
- [22] Eleonora Aneggi, Dawid Wiater, Carla de Leitenburg, Jordi Llorca, and Alessandro Trovarelli. Shape-dependent activity of ceria in soot combustion. *ACS Catalysis*, 4(1):172–181, 2014.
- [23] Hao-Xin Mai, Ling-Dong Sun, Ya-Wen Zhang, Rui Si, Wei Feng, Hong-Peng Zhang, Hai-Chao Liu, and Chun-Hua Yan. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of

- ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51):24380–24385, 2005. PMID: 16375438.
- [24] Larry L. Hench and Jon K. West. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1):33–72, 1990.
- [25] Nan-Chun Wu, Er-Wei Shi, Yan-Qing Zheng, and Wen-Jun Li. Effect of ph of medium on hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium(iv) oxide powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(10):2462–2468, 2002.
- [26] Shouhua Feng and Ruren Xu. New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of Chemical Research*, 34(3):239–247, 2001. PMID: 11263882.
- [27] Claudinei F. Oliveira, Fillipe A.C. Garcia, Daniel R. Araújo, Julio L. Macedo, Sílvia C.L. Dias, and José A. Dias. Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion. *Applied Catalysis A: General*, 413-414:292–300, 2012.
- [28] Damien Prieur, Walter Bonani, Karin Popa, Olaf Walter, Kyle W. Kriegsman, Mark H. Engelhard, Xiaofeng Guo, Rachel Eloirdi, Thomas Gouder, Aaron Beck, Tonya Vitova, Andreas C. Scheinost, Kristina Kvashnina, and Philippe Martin. Size dependence of lattice parameter and electronic structure in ceo2 nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 59(8):5760–5767, 2020. PMID: 32233468.
- [29] R. K. Hailstone, A. G. DiFrancesco, J. G. Leong, T. D. Allston, and K. J. Reed. A study of lattice expansion in ceo2 nanoparticles by transmission electron microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(34):15155–15159, 2009.
- [30] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, and S. Tyagi. Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(47):11110–11116, 2000.
- [31] Lan Chen, Pete Fleming, Virginia Morris, Justin D. Holmes, and Michael A. Morris. Size-related lattice parameter changes and surface defects in ceria nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(30):12909–12919, 2010.
- [32] Rafael Schmitt, Andreas Nennung, Olga Kraynis, Roman Korobko, Anatoly I. Frenkel, Igor Lubomirsky, Sossina M. Haile, and Jennifer L. M. Rupp. A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions. *Chem. Soc. Rev.*, 49:554–592, 2020.
- [33] C. W. M. Castleton, J. Kullgren, and K. Hermansson. Tuning lda+u for electron localization and structure at oxygen vacancies in ceria. *The Journal of Chemical Physics*, 127(24):244704, 2007.

- [34] Patrick R. L. Keating, David O. Scanlon, Benjamin J. Morgan, Natasha M. Galea, and Graeme W. Watson. Analysis of intrinsic defects in ceo₂ using a koopmans-like gga+u approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(3):2443–2452, 2012.
- [35] Chao Xie, Dafeng Yan, Hao Li, Shiqian Du, Wei Chen, Yanyong Wang, Yuqin Zou, Ru Chen, and Shuangyin Wang. Defect chemistry in heterogeneous catalysis: Recognition, understanding, and utilization. *ACS Catalysis*, 10(19):11082–11098, 2020.
- [36] Y.-M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller, and J. Y. Ying. Defect and transport properties of nanocrystalline ceo_{2-x}. *Applied Physics Letters*, 69(2):185–187, 1996.
- [37] O.H. Laguna, F. Romero Sarria, M.A. Centeno, and J.A. Odriozola. Gold supported on metal-doped ceria catalysts (m=zr, zn and fe) for the preferential oxidation of co (prox). *Journal of Catalysis*, 276(2):360–370, 2010.
- [38] Asha Gupta, Anil Kumar, Umesh V. Waghmare, and M. S. Hegde. Origin of activation of lattice oxygen and synergistic interaction in bimetal-ionic ce_{0.89}fe_{0.1}pd_{0.01}o_{2-x} catalyst. *Chemistry of Materials*, 21(20):4880–4891, 2009.
- [39] S. Parres-Esclapez, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, and A. Bueno-López. On the importance of the catalyst redox properties in the n₂o decomposition over alumina and ceria supported rh, pd and pt. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3):370–378, 2010.
- [40] A. Bueno-López. Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146:1–11, 2014. 7th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2012), Lyon, France.
- [41] Lakshmi Katta, Putla Sudarsanam, Gode Thrimurthulu, and Benjaram M. Reddy. Doped nanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(1):101–108, 2010.
- [42] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.*, 3:91–112, 2016.
- [43] Huey-Ing Chen and Hung-Yi Chang. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceramics International*, 31(6):795–802, 2005.
- [44] Masanori Hirano and Etsuro Kato. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium(iv) oxide powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3):786–788, 1999.
- [45] Masanori Hirano and Michio Inagaki. Preparation of monodispersed cerium(iv) oxide particles by thermal hydrolysis: influence of the presence of urea and gd doping on their morphology and growth. *J. Mater. Chem.*, 10:473–477, 2000.
- [46] X.-D. Zhou, W. Huebner, and H. U. Anderson. Processing of nanometer-scale ceo₂ particles. *Chemistry of Materials*, 15(2):378–382, 2003.

- [47] Soon Gu Kwon and Taeghwan Hyeon. Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. *Small*, 7(19):2685–2702, 2011.
- [48] R. Strey, P. E. Wagner, and Y. Viisanen. The problem of measuring homogeneous nucleation rates and the molecular contents of nuclei: Progress in the form of nucleation pulse measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(32):7748–7758, 1994.
- [49] R. Lacmann. Crystallization, third edition. j. w. mullin, butterworth-heinemann, oxford 1997, 527 seiten, zahlr. abb. und isbn 0-7506-3759-5. *Chemie Ingenieur Technik*, 70(11):1468–1468, 1998.
- [50] Myoung-Hwan Oh, Jun-Seok Nho, Seung-Beom Cho, Jae-Seok Lee, and Rajiv K. Singh. Novel method to control the size of well-crystalline ceria particles by hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1):134–139, 2010.
- [51] Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9):3893–3946, 2004. PMID: 15352782.
- [52] P. Abellan, T. H. Moser, I. T. Lucas, J. W. Grate, J. E. Evans, and N. D. Browning. The formation of cerium(iii) hydroxide nanoparticles by a radiation mediated increase in local ph. *RSC Adv.*, 7:3831–3837, 2017.
- [53] X.D. Zhou, W. Huebner, and H. U. Anderson. Room-temperature homogeneous nucleation synthesis and thermal stability of nanometer single crystal ceo₂. *Applied Physics Letters*, 80(20):3814–3816, 2002.
- [54] V. Morris, P.G. Fleming, J.D. Holmes, and M.A. Morris. Comparison of the preparation of cerium oxide nanocrystallites by forward (base to acid) and reverse (acid to base) precipitation. *Chemical Engineering Science*, 91:102–110, 2013.
- [55] M. Ramachandran, R. Subadevi, and M. Sivakumar. Role of ph on synthesis and characterization of cerium oxide (ceo₂) nano particles by modified co-precipitation method. *Vacuum*, 161:220–224, 2019.
- [56] Shao-Wei Bian, Imali A. Mudunkotuwa, Thilini Rupasinghe, and Vicki H. Grassian. Aggregation and dissolution of 4 nm zno nanoparticles in aqueous environments: Influence of ph, ionic strength, size, and adsorption of humic acid. *Langmuir*, 27(10):6059–6068, 2011. PMID: 21500814.
- [57] Jianjun Wu, Xujie Lü, Linlin Zhang, Fuqiang Huang, and Fangfang Xu. Dielectric constant controlled solvothermal synthesis of a tio₂ photocatalyst with tunable crystallinity: A strategy for solvent selection. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(19):2789–2795, 2009.

- [58] Elifkübra Özkan, Felix Badaczewski, Pascal Cop, Sebastian Werner, Alexander Hofmann, Martin Votsmeier, Heinz Amenitsch, and Bernd M. Smarsly. Peering into the formation of cerium oxide colloidal particles in solution by in situ small-angle x-ray scattering. *Langmuir*, 36(31):9175–9190, 2020. PMID: 32659089.
- [59] Annapaola Migani, Georgi N. Vayssilov, Stefan T. Bromley, Francesc Illas, and Konstantin M. Neyman. Dramatic reduction of the oxygen vacancy formation energy in ceria particles: a possible key to their remarkable reactivity at the nanoscale. *J. Mater. Chem.*, 20:10535–10546, 2010.
- [60] Christoph Loschen, Stefan T. Bromley, Konstantin M. Neyman, and Francesc Illas. Understanding ceria nanoparticles from first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(28):10142–10145, 2007.
- [61] Christoph Loschen, Annapaola Migani, Stefan T. Bromley, Francesc Illas, and Konstantin M. Neyman. Density functional studies of model cerium oxide nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:5730–5738, 2008.
- [62] Annapaola Migani, Konstantin M. Neyman, Francesc Illas, and Stefan T. Bromley. Exploring $\text{ce}^{3+}/\text{ce}^{4+}$ cation ordering in reduced ceria nanoparticles using interionic-potential and density-functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 131(6):064701, 2009.
- [63] Annapaola Migani, Christoph Loschen, Francesc Illas, and Konstantin M. Neyman. Towards size-converged properties of model ceria nanoparticles: Monitoring by adsorbed co using dft+u approach. *Chemical Physics Letters*, 465(1):106–109, 2008.
- [64] Silvio Carrettin, Patricia Concepción, Avelino Corma, José M. López Nieto, and Victor F. Puentes. Nanocrystalline ce_2o_3 increases the activity of au for co oxidation by two orders of magnitude. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(19):2538–2540, 2004.
- [65] Javier Guzman, Silvio Carrettin, and Avelino Corma. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during co oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline ce_2o_3 . *Journal of the American Chemical Society*, 127(10):3286–3287, 2005. PMID: 15755139.
- [66] Sameer Deshpande, Swanand Patil, Satyanarayana VNT Kuchibhatla, and Sudipta Seal. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Applied Physics Letters*, 87(13):133113, 2005.
- [67] Thi X. T. Sayle, Francesco Caddeo, Xueqiang Zhang, Tamilselvan Sakthivel, Soumen Das, Sudipta Seal, Sylwia Ptasinska, and Dean C. Sayle. Structure–activity map of ceria nanoparticles, nanocubes, and mesoporous architectures. *Chemistry of Materials*, 28(20):7287–7295, 2016.

- [68] Francesca Giordano, Alessandro Trovarelli, Carla de Leitenburg, and Massimiliano Giona. A model for the temperature-programmed reduction of low and high surface area ceria. *Journal of Catalysis*, 193(2):273–282, 2000.
- [69] Ping Li, Xiaoyin Chen, Yongdan Li, and Johannes W. Schwank. A review on oxygen storage capacity of ceo₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control. *Catalysis Today*, 327:90–115, 2019. New Insight of Environmental Catalysis (18th NCC).
- [70] Yoshifumi Ishikawa, Maiki Takeda, Susumu Tsukimoto, Koji S. Nakayama, and Naoki Asao. Cerium oxide nanorods with unprecedented low-temperature oxygen storage capacity. *Advanced Materials*, 28(7):1467–1471, 2016.
- [71] Pablo Teles Aragão Campos, João Pedro Vieira Lima, Daniele Renata de Queiroz Silva, Claudinei Fabiano Oliveira, Sílvia Cláudia Loureiro Dias, and José Alves Dias. Cerium–zirconium mixed oxide nanostructures for diesel soot oxidation: synthesis and effect of structure. *RSC Adv.*, 10:27428–27438, 2020.
- [72] Elifkübra Özkan, Pascal Cop, Felix Benfer, Alexander Hofmann, Martin Votsmeier, Juan M. Guerra, Marcel Giar, Christian Heiliger, Herbert Over, and Bernd M. Smarsly. Rational synthesis concept for cerium oxide nanoparticles: On the impact of particle size on the oxygen storage capacity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(16):8736–8748, 2020.
- [73] Chenwei Li, Yu Sun, Igor Djerdj, Pascal Voepel, Carl-Christian Sack, Tobias Weller, Rüdiger Ellinghaus, Joachim Sann, Yanglong Guo, Bernd M. Smarsly, and Herbert Over. Shape-controlled ceo₂ nanoparticles: Stability and activity in the catalyzed hcl oxidation reaction. *ACS Catalysis*, 7(10):6453–6463, 2017.
- [74] M. Verónica Ganduglia-Pirovano, Juarez L. F. Da Silva, and Joachim Sauer. Density-functional calculations of the structure of near-surface oxygen vacancies and electron localization on ceo₂(111). *Phys. Rev. Lett.*, 102:026101, Jan 2009.
- [75] Zili Wu, Meijun Li, and Steven H. Overbury. On the structure dependence of co oxidation over ceo₂ nanocrystals with well-defined surface planes. *Journal of Catalysis*, 285(1):61–73, 2012.
- [76] Qiang Wu, Fan Zhang, Pei Xiao, Haisheng Tao, Xizhang Wang, Zheng Hu, and Yinong Lü. Great influence of anions for controllable synthesis of ceo₂ nanostructures: From nanorods to nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(44):17076–17080, 2008.
- [77] Chunyan Dong, Yan Zhou, Na Ta, and Wenjie Shen. Formation mechanism and size control of ceria nanocubes. *CrystEngComm*, 22:3033–3041, 2020.

- [78] Santiago Maya-Johnson, Lourdes Gracia, Elson Longo, Juan Andres, and Edson R. Leite. Synthesis of cuboctahedral ceo₂ nanoclusters and their assembly into cuboid nanoparticles by oriented attachment. *ChemNanoMat*, 3(4):228–232, 2017.
- [79] Lai Yan, Ranbo Yu, Jun Chen, and Xianran Xing. Template-free hydrothermal synthesis of ceo₂ nano-octahedrons and nanorods: Investigation of the morphology evolution. *Crystal Growth & Design*, 8(5):1474–1477, 2008.
- [80] Guangcheng Xi, Kan Xiong, Qingbiao Zhao, Rui Zhang, Houbo Zhang, and Yitai Qian. Nucleation–dissolution–recrystallization: a new growth mechanism for t-selenium nanotubes. *Crystal Growth & Design*, 6(2):577–582, 2006.
- [81] Ranbo Yu, Lai Yan, Peng Zheng, Jun Chen, and Xianran Xing. Controlled synthesis of ceo₂ flower-like and well-aligned nanorod hierarchical architectures by a phosphate-assisted hydrothermal route. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50):19896–19900, 2008.
- [82] Songwang Yang and Lian Gao. Controlled synthesis and self-assembly of ceo₂ nanocubes. *Journal of the American Chemical Society*, 128(29):9330–9331, 2006. PMID: 16848458.
- [83] J. Stubenrauch, E. Broscha, and J.M. Vohs. Reaction of carboxylic acids on ceo₂(111) and ceo₂(100). *Catalysis Today*, 28(4):431–441, 1996.
- [84] Feng Dang, Kazumi Kato, Hiroaki Imai, Satoshi Wada, Hajime Haneda, and Makoto Kuwabara. Characteristics of ceo₂ nanocubes and related polyhedra prepared by using a liquid–liquid interface. *Crystal Growth & Design*, 10(10):4537–4541, 2010.
- [85] Yael G. Aronoff, Bo Chen, Gang Lu, Carwai Seto, Jeffrey Schwartz, and Steven L. Bernasek. Stabilization of self-assembled monolayers of carboxylic acids on native oxides of metals. *Journal of the American Chemical Society*, 119(2):259–262, 1997.
- [86] Zhijie Yang, Dongqing Han, Donglin Ma, Hui Liang, Ling Liu, and Yanzhao Yang. Fabrication of monodisperse ceo₂ hollow spheres assembled by nano-octahedra. *Crystal Growth & Design*, 10(1):291–295, 2010.
- [87] Zhong Lin Wang and Xiangdong Feng. Polyhedral shapes of ceo₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(49):13563–13566, 2003.
- [88] Zhijie Yang, Jingjing Wei, Hongxiao Yang, Ling Liu, Hui Liang, and Yanzhao Yang. Mesoporous ceo₂ hollow spheres prepared by ostwald ripening and their environmental applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(21):3354–3359, 2010.
- [89] Ileana Florea, Cédric Feral-Martin, Jérôme Majimel, Dris Ihiawakrim, Charles Hirlimann, and Ovidiu Ersen. Three-dimensional tomographic analyses of ceo₂ nanoparticles. *Crystal Growth & Design*, 13(3):1110–1121, 2013.

- [90] Kenji Kaneko, Koji Inoke, Bert Freitag, Ana B. Hungria, Paul A. Midgley, Thomas W. Hansen, Jing Zhang, Satoshi Ohara, and Tadafumi Adschiri. Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Nano Letters*, 7(2):421–425, 2007. PMID: 17298010.
- [91] Mostafa Baghbanzadeh, Luigi Carbone, P. Davide Cozzoli, and C. Oliver Kappe. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(48):11312–11359, 2011.
- [92] Mario Godinho, Caue Ribeiro, Elson Longo, and Edson Roberto Leite. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. *Crystal Growth & Design*, 8(2):384–386, 2008.
- [93] E. R. Leite, T. R. Giraldo, F. M. Pontes, E. Longo, A. Beltrán, and J. Andrés. Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature. *Applied Physics Letters*, 83(8):1566–1568, 2003.
- [94] Caue Ribeiro, Eduardo J. H. Lee, Elson Longo, and Edson R. Leite. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. *ChemPhysChem*, 6(4):690–696, 2005.
- [95] R. Lee Penn. Kinetics of oriented aggregation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(34):12707–12712, 2004.
- [96] Yu Tao, Hui Wang, Yanping Xia, Guoqing Zhang, Haiping Wu, and Guoliang Tao. Preparation of shape-controlled ceo₂ nanocrystals via microwave-assisted method. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1):541–546, 2010.
- [97] V. D. Araújo, W. Avansi, H. B. de Carvalho, M. L. Moreira, E. Longo, C. Ribeiro, and M. I. B. Bernardi. Ceo₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. *CrystEngComm*, 14:1150–1154, 2012.
- [98] Ming Lin, Zi Yuan Fu, Hui Ru Tan, Joyce Pei Ying Tan, Seng Chee Ng, and Eric Teo. Hydrothermal synthesis of ceo₂ nanocrystals: Ostwald ripening or oriented attachment? *Crystal Growth & Design*, 12(6):3296–3303, 2012.
- [99] R. Lee Penn and Jillian F. Banfield. Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science*, 281(5379):969–971, 1998.
- [100] Qiao Zhang, Shu-Juan Liu, and Shu-Hong Yu. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. *J. Mater. Chem.*, 19:191–207, 2009.
- [101] Caue Ribeiro, Cristiane Vila, José Milton Elias de Matos, Jefferson Bettini, Elson Longo, and Edson R. Leite. Role of the oriented attachment mechanism in the phase transformation of oxide nanocrystals. *Chemistry – A European Journal*, 13(20):5798–5803, 2007.

- [102] Eduardo J.H. Lee, Caue Ribeiro, Elson Longo, and Edson R. Leite. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. *Chemical Physics*, 328(1):229–235, 2006.
- [103] Takaaki Taniguchi, Tomoaki Watanabe, Naonori Sakamoto, Nobuhiro Matsushita, and Masahiro Yoshimura. Aqueous route to size-controlled and doped organophilic ceria nanocrystals. *Crystal Growth & Design*, 8(10):3725–3730, 2008.
- [104] Regiane Cristina de Oliveira, Rafael Aparecido Ciola Amoresi, Naiara Letícia Marana, Maria Aparecida Zaghete, Miguel Ponce, Adenilson José Chiquito, Julio Ricardo Sambrano, Elson Longo, and Alexandre Zirpoli Simões. Influence of synthesis time on the morphology and properties of ceo₂ nanoparticles: An experimental–theoretical study. *Crystal Growth & Design*, 20(8):5031–5042, 2020.
- [105] ALESSANDRO TROVARELLI. Catalytic properties of ceria and ceo₂-containing materials. *Catalysis Reviews*, 38(4):439–520, 1996.
- [106] T. Désaunay, G. Bonura, V. Chiodo, S. Freni, J.-P. Couzinié, J. Bourgon, A. Ringuedé, F. Labat, C. Adamo, and M. Cassir. Surface-dependent oxidation of h₂ on ceo₂ surfaces. *Journal of Catalysis*, 297:193–201, 2013.
- [107] JoséC. Conesa. Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide. *Surface Science*, 339(3):337–352, 1995.
- [108] Joachim Paier, Christopher Penschke, and Joachim Sauer. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: Quantum chemical studies compared to experiment. *Chemical Reviews*, 113(6):3949–3985, 2013. PMID: 23651311.
- [109] Thadathil S. Sreeremya, Asha Krishnan, Kottayilpadi C. Remani, Kashinath R. Patil, Dermot F. Brougham, and Swapankumar Ghosh. Shape-selective oriented cerium oxide nanocrystals permit assessment of the effect of the exposed facets on catalytic activity and oxygen storage capacity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(16):8545–8555, 2015. PMID: 25831073.
- [110] Mpumelelo Nyoka, Yahya E. Choonara, Pradeep Kumar, Pierre P. D. Kondiah, and Viness Pillay. Synthesis of cerium oxide nanoparticles using various methods: Implications for biomedical applications. *Nanomaterials*, 10(2), 2020.
- [111] Fatemeh Heidari and Abdullah Irankhah. Effect of surfactants and digestion time on nano crystalline cerium oxide characteristics synthesized by differential precipitation. *Ceramics International*, 40(8, Part B):12655–12660, 2014.
- [112] Sweta Shrestha, Bo Wang, and Prabir Dutta. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 279:102162, 2020.

- [113] Taekyung Yu, Jin Joo, Yong Il Park, and Taeghwan Hyeon. Large-scale nonhydrolytic sol-gel synthesis of uniform-sized ceria nanocrystals with spherical, wire, and tadpole shapes. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(45):7411–7414, 2005.
- [114] Thanh-Dinh Nguyen. From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles. *Nanoscale*, 5:9455–9482, 2013.
- [115] Chi M. Phan and Hoang M. Nguyen. Role of capping agent in wet synthesis of nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(17):3213–3219, 2017. PMID: 28398756.
- [116] Jane Y. Rempel, Mounqi G. Bawendi, and Klavs F. Jensen. Insights into the kinetics of semiconductor nanocrystal nucleation and growth. *Journal of the American Chemical Society*, 131(12):4479–4489, 2009. PMID: 19275244.
- [117] Aurélien Vantomme, Zhong-Yong Yuan, Gaohui Du, and Bao-Lian Su. Surfactant-assisted large-scale preparation of crystalline ceo2 nanorods. *Langmuir*, 21(3):1132–1135, 2005. PMID: 15667200.
- [118] Fu Zhou, Xuemei Zhao, Hai Xu, and Cunguang Yuan. Ceo2 spherical crystallites: synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(4):1651–1657, 2007.
- [119] Rui Si, Ya-Wen Zhang, Li-Ping You, and Chun-Hua Yan. Self-organized monolayer of nanosized ceria colloids stabilized by poly(vinylpyrrolidone). *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(12):5994–6000, 2006. PMID: 16553408.
- [120] Ali Bumajdad, Mohamed I. Zaki, Julian Eastoe, and Lata Pasupulety. Microemulsion-based synthesis of ceo2 powders with high surface area and high-temperature stabilities. *Langmuir*, 20(25):11223–11233, 2004. PMID: 15568879.
- [121] Cheng Zhang, Fanming Meng, and Leini Wang. Controlled synthesis and magnetic properties of bowknot-like ceo2 microstructures by a ctab-assisted hydrothermal method. *Materials Letters*, 119:1–3, 2014.
- [122] K. Kaviyarasu, E. Manikandan, Z.Y. Nuru, and M. Maaza. Investigation on the structural properties of ceo2 nanofibers via ctab surfactant. *Materials Letters*, 160:61–63, 2015.
- [123] Chengsi Pan, Dongsong Zhang, and Liyi Shi. Ctab assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and co oxidation properties of ceo2 nanoplates, nanotubes, and nanorods. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(6):1298–1306, 2008.
- [124] C.C. Tang, Y. Bando, B.D. Liu, and D. Golberg. Cerium oxide nanotubes prepared from cerium hydroxide nanotubes. *Advanced Materials*, 17(24):3005–3009, 2005.
- [125] Jie Xu, Kai-Zhou Long, Fei Wu, Bing Xue, Yong-Xin Li, and Yong Cao. Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate over a new mesoporous ceria catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 484:1–7, 2014.

- [126] Meng-Fei Luo, Jing-Meng Ma, Ji-Qing Lu, Yu-Peng Song, and Yue-Juan Wang. High-surface area CuO-CeO_2 catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 246(1):52–59, 2007.
- [127] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, and T. Adschiri. Colloidal ceria nanocrystals: A tailor-made crystal morphology in supercritical water. *Advanced Materials*, 19(2):203–206, 2007.
- [128] Jazmín Calvache-Muñoz, Fabiola A. Prado, and Jorge E. Rodríguez-Páez. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529:146–159, 2017.
- [129] Ying Xin, Xi Yang, Pin Jiang, Zhaoliang Zhang, Zhongpeng Wang, and Yihe Zhang. Synthesis of CeO_2 -based quantum dots through a polyol-hydrolysis method for fuel-borne catalysts. *ChemCatChem*, 3(11):1772–1778, 2011.
- [130] Hui Wang, Jun-Jie Zhu, Jian-Min Zhu, Xue-Hong Liao, Shu Xu, Tao Ding, and Hong-Yuan Chen. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:3794–3799, 2002.
- [131] Naofumi Uekawa, Masayuki Ueta, Yong Jun Wu, and Kazuyuki Kakegawa. Synthesis of CeO_2 spherical fine particles by homogeneous precipitation method with polyethylene glycol. *Chemistry Letters*, 31(8):854–855, 2002.
- [132] Sudipta Seal, Aadithya Jeyaranjan, Craig J. Neal, Udit Kumar, Tamil S. Sakthivel, and Dean C. Sayle. Engineered defects in cerium oxides: tuning chemical reactivity for biomedical, environmental, & energy applications. *Nanoscale*, 12:6879–6899, 2020.
- [133] Yang Zhang, Sara Bals, and Gustaaf Van Tendeloo. Understanding CeO_2 -based nanostructures through advanced electron microscopy in 2d and 3d. *Particle & Particle Systems Characterization*, 36(1):1800287, 2019.
- [134] Marco A. L. Cordeiro, Weihao Weng, Daniel G. Stroppa, Christopher J. Kiely, and Edson R. Leite. High resolution electron microscopy study of nanocubes and polyhedral nanocrystals of cerium(IV) oxide. *Chemistry of Materials*, 25(10):2028–2034, 2013.
- [135] Feng Huang, Hengzhong Zhang, and Jillian F. Banfield. Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS . *Nano Letters*, 3(3):373–378, 2003.
- [136] Xiaogang Xue, R. Lee Penn, Edson Roberto Leite, Feng Huang, and Zhang Lin. Crystal growth by oriented attachment: kinetic models and control factors. *CrystEngComm*, 16:1419–1429, 2014.

- [137] Hsin-Tsung Chen, Yong Man Choi, Meilin Liu, and M. C. Lin. A theoretical study of surface reduction mechanisms of $\text{CeO}_2(111)$ and (110) by H_2 . *ChemPhysChem*, 8(6):849–855, 2007.
- [138] Max García-Melchor and Núria López. Homolytic products from heterolytic paths in H_2 dissociation on metal oxides: The example of CeO_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(20):10921–10926, 2014.
- [139] Mauro Coduri, Stefano Checchia, Mariangela Longhi, Davide Ceresoli, and Marco Scavini. Rare earth doped ceria: The complex connection between structure and properties. *Frontiers in Chemistry*, 6:526, 2018.
- [140] Masato Machida, Yuichiro Murata, Kouji Kishikawa, Dongjie Zhang, and Keita Ikeue. On the reasons for high activity of CeO_2 catalyst for soot oxidation. *Chemistry of Materials*, 20(13):4489–4494, 2008.
- [141] M. Matti Maricq. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 38(11):1079–1118, 2007.
- [142] Barry A. A. L. van Setten, Michiel Makkee, and Jacob A. Moulijn. Science and technology of catalytic diesel particulate filters. *Catalysis Reviews*, 43(4):489–564, 2001.
- [143] Shuang Liu, Xiaodong Wu, Jia Tang, Pengyu Cui, Xiaoqian Jiang, Chenggong Chang, Wei Liu, Yuxi Gao, Min Li, and Duan Weng. An exploration of soot oxidation over $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ nanocubes: Do more surface oxygen vacancies benefit the reaction? *Catalysis Today*, 281:454–459, 2017. The 7th China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials was held in Guangzhou, China, November 6th to 9th, 2015.
- [144] Debojyoti Nath, Fouran Singh, and Ratan Das. X-ray diffraction analysis by williamson-hall, halder-wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 239:122021, 2020.
- [145] Jennifer L.M. Rupp, Anna Infortuna, and Ludwig J. Gauckler. Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics. *Acta Materialia*, 54(7):1721–1730, 2006.
- [146] Anastasia Filtschew, Kathrin Hofmann, and Christian Hess. Ceria and its defect structure: New insights from a combined spectroscopic approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12):6694–6703, 2016.
- [147] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, and W. H. Weber. Raman and x-ray studies of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$, where $\text{RE}=\text{La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb}$. *Journal of Applied Physics*, 76(4):2435–2441, 1994.
- [148] W. H. Weber, K. C. Hass, and J. R. McBride. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Phys. Rev. B*, 48:178–185, Jul 1993.

- [149] Nursultan Kainbayev, Mantas Sriubas, Darius Virbukas, Zivile Rutkuniene, Kristina Boc-kute, Saltanat Bolegenova, and Giedrius Laukaitis. Raman study of nanocrystalline-doped ceria oxide thin films. *Coatings*, 10(5), 2020.
- [150] Cristina Artini, Marcella Pani, Maria Maddalena Carnasciali, Maria Teresa Buscaglia, Jasper Rikkert Plaisier, and Giorgio Andrea Costa. Structural features of sm- and gd-doped ceria studied by synchrotron x-ray diffraction and -raman spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 54(8):4126–4137, 2015. PMID: 25849073.
- [151] Benjaram M. Reddy, Ataullah Khan, Yusuke Yamada, Tetsuhiko Kobayashi, Stéphane Loridant, and Jean-Claude Volta. Raman and x-ray photoelectron spectroscopy study of ceo₂–zro₂ and v₂o₅/ceo₂–zro₂ catalysts. *Langmuir*, 19(7):3025–3030, 2003.
- [152] Lan Li, Fang Chen, Ji-Qing Lu, and Meng-Fei Luo. Study of defect sites in ce_{1-x}m_xo₂– (x = 0.2) solid solutions using raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(27):7972–7977, 2011. PMID: 21634801.
- [153] Xiao-Min Lin, Li-Ping Li, Guang-She Li, and Wen-Hui Su. Transport property and raman spectra of nanocrystalline solid solutions ce_{0.8}nd_{0.2}o₂– with different particle size. *Materials Chemistry and Physics*, 69(1):236–240, 2001.
- [154] Surjeet Chahal, Saurabh Singh, Ashok Kumar, and Parmod Kumar. Oxygen-deficient lanthanum doped cerium oxide nanoparticles for potential applications in spintronics and photocatalysis. *Vacuum*, 177:109395, 2020.
- [155] Surjeet Chahal, Neha Rani, Ashok Kumar, and Parmod Kumar. Uv-irradiated photocatalytic performance of yttrium doped ceria for hazardous rose bengal dye. *Applied Surface Science*, 493:87–93, 2019.
- [156] Enrico Sartoretti, Chiara Novara, Fabrizio Giorgis, Marco Piumetti, Samir Bensaid, Nunzio Russo, and Debora Fino. In situ raman analyses of the soot oxidation reaction over nanostructured ceria-based catalysts. *Scientific Reports*, 9, 03 2019.
- [157] S. Agarwal, X. Zhu, E. J. M. Hensen, L. Lefferts, and B. L. Mojet. Defect chemistry of ceria nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(8):4131–4142, 2014.
- [158] Melodj Dosa, Marco Piumetti, Samir Bensaid, Nunzio Russo, and Debora Fino. Novel mn–cu-containing ceo₂ nanopolyhedra for the oxidation of co and diesel soot (part ii): Effect of oxygen concentration on the catalytic activity. *Catalysis Letters*, 149, 01 2019.
- [159] Youjin Lee, Guanghui He, Austin J. Akey, Rui Si, Maria Flytzani-Stephanopoulos, and Irving P. Herman. Raman analysis of mode softening in nanoparticle ceo₂– and au-ceo₂– during co oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 133(33):12952–12955, 2011. PMID: 21780802.

- [160] Zili Wu, Meijun Li, Jane Howe, Harry M. Meyer, and Steven H. Overbury. Probing defect sites on ceo₂ nanocrystals with well-defined surface planes by raman spectroscopy and o₂ adsorption. *Langmuir*, 26(21):16595–16606, 2010. PMID: 20617854.
- [161] Chrysanthi Andriopoulou, Antonios Trimpalis, Klito C. Petallidou, Anna Sgoura, Angelos M. Efstathiou, and Soghomon Boghosian. Structural and redox properties of ce_{1-xzrxo₂}– and ce_{0.8zr0.15re0.05o₂}– (re: La, nd, pr, y) solids studied by high temperature in situ raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(14):7931–7943, 2017.
- [162] S.A. Acharya, V.M. Gaikwad, S.W. D’Souza, and S.R. Barman. Gd/sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria. *Solid State Ionics*, 260:21–29, 2014.
- [163] Shilpa Agarwal, Leon Lefferts, and Barbara L. Mojet. Ceria nanocatalysts: Shape dependent reactivity and formation of oh. *ChemCatChem*, 5(2):479–489, 2013.
- [164] Novica Paunović, Zorana Dohčević-Mitrović, Rareş Scurtu, Sonja Aškračić, Marija Prekajski, Branko Matović, and Zoran V. Popović. Suppression of inherent ferromagnetism in pr-doped ceo₂ nanocrystals. *Nanoscale*, 4:5469–5476, 2012.
- [165] Shuang Liu, Xiaodong Wu, Wei Liu, Wenming Chen, Rui Ran, Min Li, and Duan Weng. Soot oxidation over ceo₂ and ag/ceo₂: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction. *Journal of Catalysis*, 337:188–198, 2016.
- [166] Hongjian Zhu, Jing Xu, Yuge Yichuan, Zhongpeng Wang, Yibo Gao, Wei Liu, and Henan Yin. Catalytic oxidation of soot on mesoporous ceria-based mixed oxides with cetyltrimethyl ammonium bromide (ctab)-assisted synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 508:1–13, 2017.
- [167] Haiyan He, Ping Yang, Jia Li, Ruixia Shi, Ling Chen, Aiyu Zhang, and Yuanna Zhu. Controllable synthesis, characterization, and co oxidation activity of ceo₂ nanostructures with various morphologies. *Ceramics International*, 42(6):7810–7818, 2016.

Apêndice A

Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A partir dos espectros EDS é possível verificar a composição elemental dos catalisadores. Segue as imagens de microscopia e o EDS para cada catalisador.

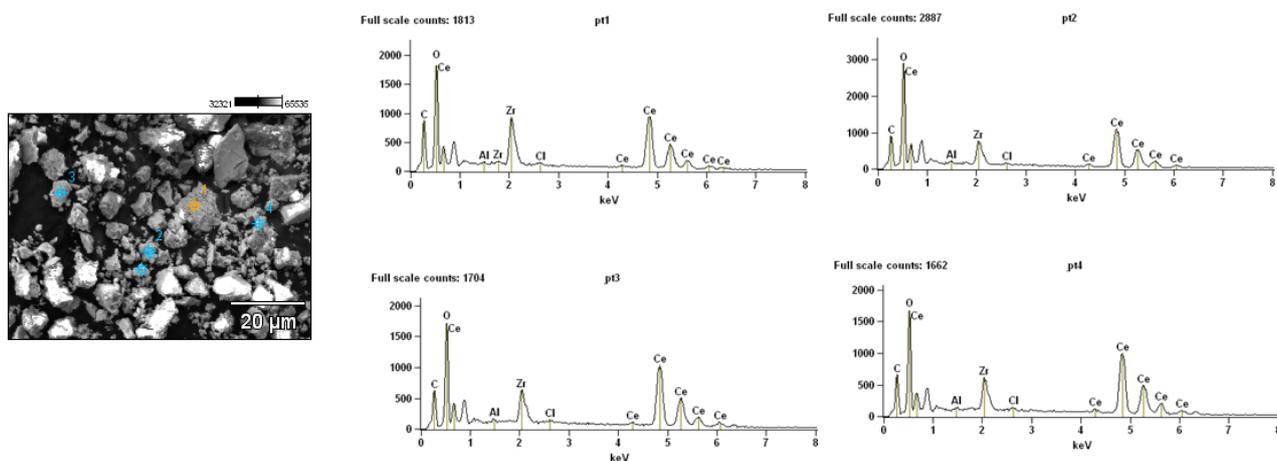


Figura 6.1: Imagens para EDS para o catalisador CZ-0

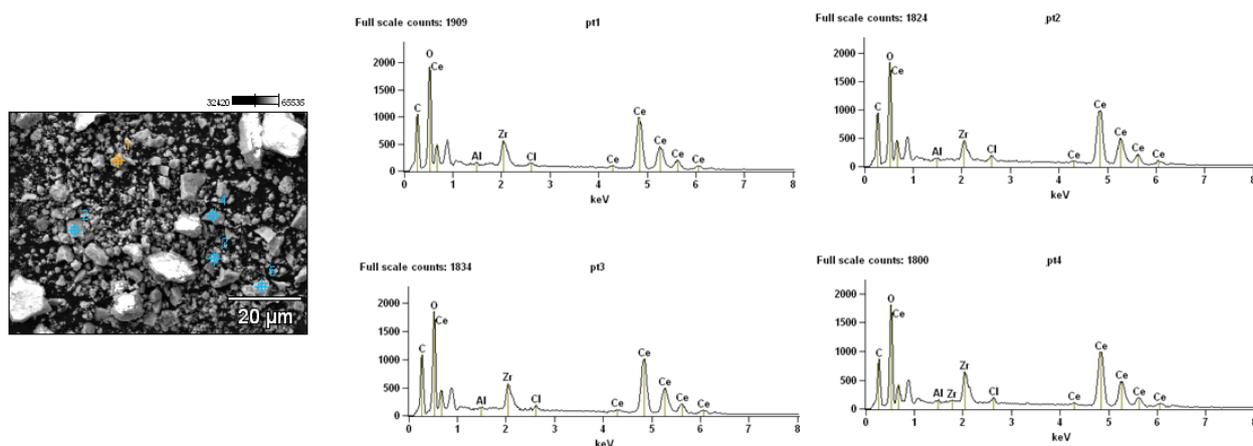


Figura 6.2: Imagens para EDS para o catalisador CZ-1

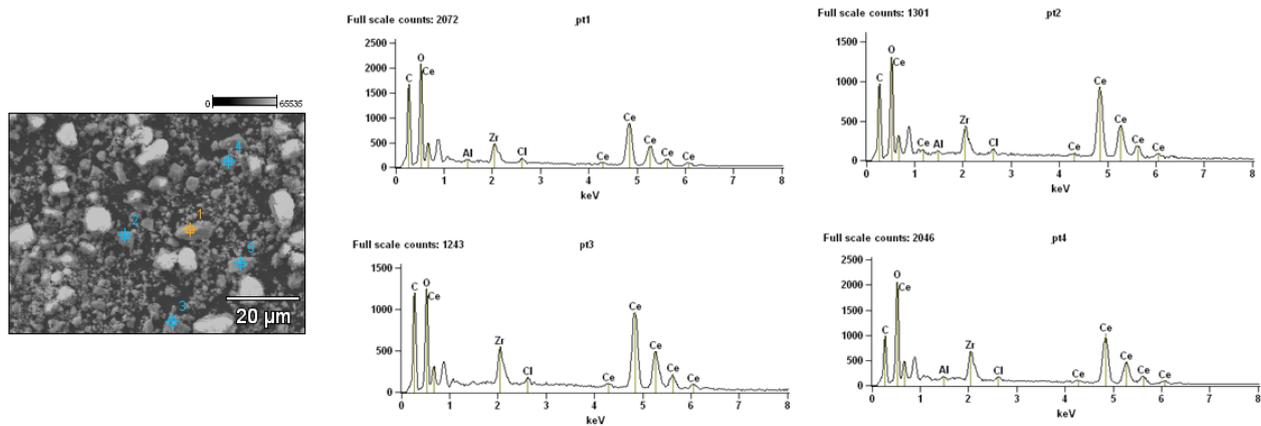


Figura 6.3: Imagens para EDS para o catalisador CZ-2

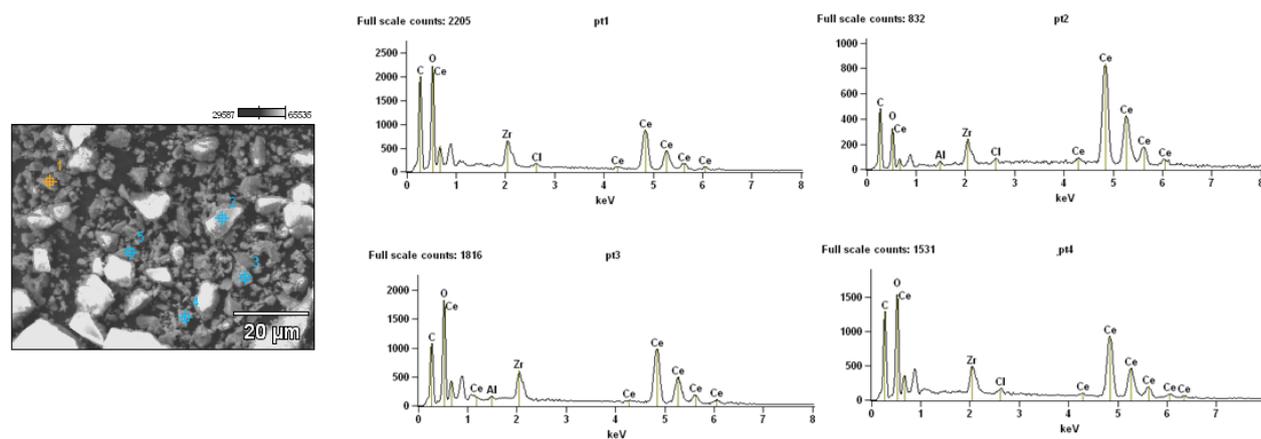


Figura 6.4: Imagens para EDS para o catalisador CZ-3