

## Análise Microestrutural do CeO<sub>2</sub> Dopado com Cobalto

M. S. Tavares (IC)<sup>1</sup>, M. G. F. Vaz (PQ)<sup>1</sup>, G. B. Ferreira (PQ)<sup>1</sup>, J. M. Siqueira. Jr (PQ)\*<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil

CeO<sub>2</sub> é um óxido que apresenta sua célula unitária no sistema cúbico de face centrada, com estrutura da fluorita, grupo espacial Fm $\bar{3}$ m (N<sup>o</sup> 225).<sup>[1]</sup> O amido de milho, atuando como agente complexante, é constituído de dois tipos de unidades básicas: amilose (~25%) a qual desempenha o papel direcionador de estrutura/forma, e amilopectina (~75%) que facilita a solubilização para que os grupos hidroxilas (por meio de interações de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares) de ambas unidades possam atuar como sítios de coordenação de íons de metais de transição, impedindo o crescimento dos cristalitos e possibilitando a formação de materiais nanométricos.<sup>[2]</sup>

O objetivo do trabalho foi realizar o estudo estrutural da fase do CeO<sub>2</sub> dopado com cobalto. O Ce<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> (com x variando de 0,00-0,10) foi sintetizado pelo método de precipitação em amônia.

Os materiais produzidos foram submetidos à análise de Difração de Raio-X (DRX) em um difratômetro Bruker AXS D8 Advanced na configuração BraggBrentano  $\theta/\theta$  com anodo de cobre (CuK $\alpha$   $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ). Os padrões de difração foram coletados em uma geometria plana, com passos de 0,02 graus e tempo de acumulação de 1 segundo por passo, utilizando um detector PSD (Modelo Bruker AXS LYNEX EYE). Os dados de DRX foram refinados seguindo o método de Rietveld e usando o software GSAS<sup>[3]</sup> a partir dos dados iniciais ICSD#72155.

A partir do refinamento Rietveld, foi calculado os tamanhos dos cristalitos em cada amostra através da equação de Scherrer, para os diferentes planos de difração.

Os gráficos Williamson-Hall foram construídos com base nos valores dos FWHM obtidos pelo refinamento, onde se observam as microdeformações e com o qual foram calculados os tamanhos médios de cristalitos corrigidos, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Tamanho médio dos cristalitos e microdeformação calculados através dos gráficos Williamson-Hall e da equação de Scherrer.

Teor nominal de Cobalto (%)	0	1	5	10
Tamanho do cristalito (nm)-WH	11	10,5	6,1	7,3
Tamanho do cristalito (nm)-D Scherrer	10	10	6	7
Microdeformação ( $\epsilon$ )	0,0026	0,0014	0,0028	0,0020

Os resultados mostram que os tamanhos médios dos cristalitos calculados tanto através do gráfico de Williamson-Hall quanto pela equação de Scherrer são coerentes. As microdeformações apontaram que houve expansão da célula unitária quanto a todos os teores nominais de cobalto. Aqui, podemos destacar que as duas últimas amostras apresentaram suas microdeformações próximas, sendo cerca de 20-30 vezes maiores que o Si ( $\epsilon=0,0001$ ), considerado isento de microdeformação.<sup>[4]</sup>

Assim, o gráfico de Williamson-Hall e a equação de Scherrer mostram-se métodos complementares para os cálculos de tamanhos médios de cristalitos e microdeformações, realizando a análise microestrutural.

[1] Phokha, S., Pinitsoontorn S., Maensiri, S., *J. App. Phys.*, **112**, 113904 (2012).

[2] Visinescu, D., Tirsoaga, A., Patrinoiu, G., Tudose, M., Paraschiv, C., Ianculescu, A., Carp, O., *Rev. Roum. Chim.*, **55(11-12)**, 1017- 1026 (2010)

[3] Toby B.H., Von Dreele R.B., *J. Appl. Cryst.*, **46**, 544-549 (2013)

[4] Rai SK, Kumar A, Shankar V, Jayakumar T, Rao KBS, Raj B. *Scr Mater*, **51**, 59-63 (2004)