

Efeitos do Controle da Morfologia e Composição de Dopagem em Nanopartículas de Céria na Performance do Acoplamento Oxidativo do Metano.

Bria Cisi Ramos ^{1*}, Fabiane de Jesus Trindade ¹, André Santarosa Ferlauto ¹

¹Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas da Universidade Federal do ABC, São Paulo, Brasil.
e-mail: bria.cisi@aluno.ufabc.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O controle da morfologia e composição de catalisadores impacta diretamente em suas propriedades e performance. Neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores compostos por $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,05}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-\delta}$ com controle de morfologia, vacâncias de oxigênio e composição para o acoplamento oxidativo do metano (OCM). Os novos materiais desenvolvidos, foram caracterizados por MEV, DRX, espectroscopia Raman e BET. Os resultados experimentais mostraram que a ureia, a dopagem e a co-dopagem promovem modificações significativas na morfologia e nas propriedades dos catalisadores, verificando que mesmo após o tratamento térmico sua morfologia foi mantida. Todos os catalisadores permaneceram estáveis, ativos e sua estrutura cristalina fluorita manteve-se após a reação de OCM. A alta concentração de espécies reativas de oxigênio nas nanoflores dopadas com La^{3+} e co-dopadas com Sr^{2+} , foram determinantes para melhorar as taxas de conversão e seletividade na reação de OCM para produtos C_2 (etano e etileno).

Palavras-chave: Céria, Nanopartículas Controladas, Dopagem da Céria, OCM, Reações de Alta Temperatura.

ABSTRACT - Morphology and composition control of catalysts directly affect their properties and performance. This work presents, the development of catalysts composed of $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,05}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-\delta}$ with morphology control, oxygen vacancies, and composition for oxidative coupling of methane (OCM). The new materials were characterized by SEM, XRD, Raman spectroscopy, and BET. The experimental results showed that urea, doping, and co-doping can promote significant changes in the morphology and properties of the catalysts, verifying that even after heat treatment, their morphology was maintained. All the catalysts remained stable, active, and their fluorite crystalline structure was maintained after the OCM reaction. The high concentration of reactive oxygen species in the nanoflowers doped with La^{3+} and co-doped with Sr^{2+} , was a determinant of improving the conversion rates and selectivity in the OCM reaction for C_2 products (ethane and ethylene).

Keywords: Ceria, Controlled Nanoparticles, Doped-Ceria, OCM, High-Temperature Reactions

Introdução

O controle da morfologia de nanopartículas de céria (NPs de CeO_2) afeta diretamente suas correspondentes facetas, estabilidade e a formação de vacâncias de oxigênio. Apesar dos diversos estudos já reportados, a correlação dos efeitos da morfologia e composição da dopagem com a performance catalítica, ainda é desafiador.

A céria é um catalisador muito promissor devido ao seu potencial redox e suas propriedades físicas e químicas únicas em reações de alta temperatura. (1) Esses materiais têm sido investigados para importantes aplicações tecnológicas, como células a combustível de óxido sólido, biotecnologia, absorventes de ultravioleta e catálise. (2)

Em geral, a síntese hidrotérmica é amplamente utilizada, apenas com o controle de parâmetros críticos como pH, pressão e temperatura é possível obter NPs de CeO_2 com diferentes morfologias. As propriedades da dopagem de CeO_2 com lantânio têm atraído atenção especialmente para a reação de acoplamento oxidativo de metano (OCM). Esta reação é uma rota direta para a conversão de metano para

hidrocarbonetos C_2 (etileno e etano), produtos químicos de maior valor agregado.

A rede cristalina da céria se expande dependendo do rádio iônico do dopante, resultando na formação defeitos microestruturais e vacâncias de oxigênio, que também podem melhorar a estabilidade térmica e a basicidade. (2,3)

Neste trabalho, apresentamos o estudo do controle da morfologia e composição de catalisadores compostos por $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,05}\text{Ce}_{0,45}\text{O}_{2-\delta}$. Suas diferentes propriedades foram testadas na reação de acoplamento de metano para produtos C_2 .

Experimental

As nanoflores de CeO_2 foram sintetizadas via síntese hidrotérmica. Em uma síntese típica, 12M de ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) foi dissolvido em 30 mL de água deionizada. Em seguida, foram adicionados rapidamente, sob agitação, 10 mL da solução 0,1M dos nitratos precursores com sua respectiva proporção de dopagem descritos na Tabela 1.

Após a dissolução de todos os reagentes, a solução final foi então transferida para uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL a 180 °C, por 24h. Posteriormente, o sistema foi então resfriado até a temperatura ambiente. O produto final foi recolhido por centrifugação, lavado com água destilada, etanol e seco em estufa. O material resultante, foi subsequentemente calcinado a 800 °C por 1 h.

Tabela 1. Composição de dopagem e nomenclatura das amostras.

Precursor	CeO ₂	La _{0,5} Ce _{0,5} O _{2-δ}	La _{0,5} Sr _{0,05} Ce _{0,45} O _{2-δ}
Ce(NO ₃) ₃	100 mol%	50 mol%	45 mol%
La(NO ₃) ₃	-	50 mol%	50 mol%
Sr(NO ₂) ₂	-	-	0,5 mol %

A caracterização dos catalisadores antes e pós-catálise foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (XRD), espectroscopia Raman e análise de área superficial (método BET). Os testes catalíticos da reação OCM foram realizados em um reator tubular de quartzo de leito empacotado com 0,1 g do catalisador. A mistura utilizada foi de CH₄:O₂:He (4:1:5) a 750 °C.

Resultados e Discussão

As nanoflores (NFs) de La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-δ} e La_{0,5}Sr_{0,05}Ce_{0,45}O_{2-δ} foram sintetizadas através do método hidrotérmico. A Figura 1 apresenta as imagens de MEV das NFs obtidas. As imagens revelam que a morfologia do método utilizado resulta em nanoflores monodispersas com tamanho médio de 200-300 nm.

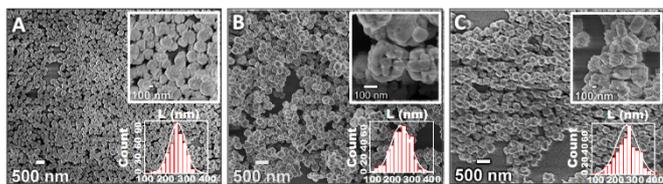


Figura 1. Imagens de MEV das nanoflores de céria com composição La_xSr_yCe_{1-x-y}O_{2-δ}: (A) x = 0,0; y = 0,0; (B) x = 0,5; y = 0,0 e (C) x = 0,5; y = 0,05

Os difratogramas mostram que não houve segregação de fases da estrutura cristalina da ceria fluorita (Fig. 2). A espectroscopia Raman é uma técnica altamente eficiente para analisar defeitos e vacâncias de oxigênio. Logo, os espectros Raman da NF de CeO₂ apresenta o modo vibracional F_{2g} em 463 cm⁻¹, típico da fluorita de céria. Já as NFs dopadas com La³⁺ e Sr²⁺, apresentam o pico F_{2g} deslocado para 453 cm⁻¹, o que comprova a expansão na rede cristalina que consequentemente gerou defeitos e vacâncias de oxigênio, dos quais são atribuídos as as bandas em 550 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹, Figura 2.(2) Esses fatores corroboram com o aumento do parâmetro de rede obtido através dos difratogramas.

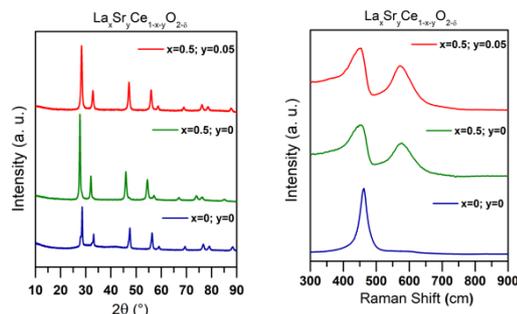


Figura 2. Difração de raios X das nanoflores de CeO₂ e CeO₂ dopadas (esquerda). Espectroscopia Raman (direita).

Na Figura 3, é possível observar que a adição de Sr²⁺ no catalisador La_{0,45}Sr_{0,05}Ce_{0,50}O_{2-δ}, promoveu um aumento significativo na seletividade de produtos C₂ (48%), comparado ao catalisador La_{0,50}Ce_{0,50}O_{2-δ} (32%). Neste caso, o co-dopante Sr²⁺, favoreceu a prevenção da oxidação completa dos radicais CH₃^{*} (metil) para os produtos indesejados CO/CO₂. Além disso, estrôncio contribuiu para melhorar a mobilidade do oxigênio e a basicidade. (3)

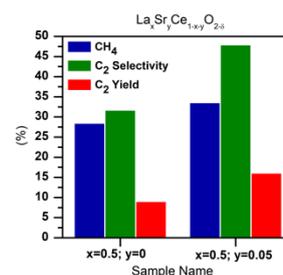


Figura 3. Conversão da seletividade de CH₄, C₂ e rendimento (C₂ Yield) das nanoflores de CeO₂ dopadas na reação de OCM.

Conclusões

Além de atuar como agente direcionador de estrutura, a ureia provou ser eficiente no controle da morfologia das NPs de céria com alta estabilidade térmica. A elevada concentração de espécies reativas de oxigênio nas NFs La_{0,45}Sr_{0,05}Ce_{0,50}O₂ foram determinantes para promover melhores taxas de conversão e seletividade na reação de OCM para produtos C₂. Mesmo após 7 h de reação de OCM, todos os catalisadores permaneceram estáveis, ativos e a estrutura cristalina fluorita se manteve.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PRH49-ANP/UFABC e CINE/Shell (ANP)/FAPESP(2017/11937-4) e a Central Experimental Multiusuários da UFABC.

Referências

1. A. Trovarelli; J. Llorca, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4716.
2. R. Schmitt; A. Nenning; O. Kraynis; R. Korobko; A. Frenkel; I. Lubomirsky; S. Hailef; J. Rupp, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 554-592.
3. Z-Q Wang; D. Wang ; X-Q Gong. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 586-594..