

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Investigação da estabilidade térmica e das propriedades elétricas  
do  $\text{TiO}_2$  em função da dopagem com  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

**Ana Carolina Paiva Carmo**

---

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, fevereiro de 2008

**ANA CAROLINA PAIVA CARMO**

***INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DAS  
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO  $TiO_2$  EM FUNÇÃO DA DOPAGEM  
COM  $Ce(SO_4)_2$ .***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante

Co-orientador: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias.

Natal, Fevereiro de 2008.

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial  
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Carmo, Ana Carolina Paiva.

Investigação da estabilidade térmica e das propriedades elétricas do  $\text{TiO}_2$  em função da dopagem com  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  / Ana Carolina Paiva Carmo. – Natal, 2008.  
80 f. : il.

Orientador: Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante.

Co-orientador: Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Titânio – Dissertação. 2. Óxido de cério – Dissertação. 3. Impedância – Dissertação. 4. TG/DTA – Dissertação. 5. DRX – Dissertação. I. Cavalcante, Maria Gorette. II. Farias, Robson Fernandes de. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 54

**ANA CAROLINA PAIVA CARMO**

***INVESTIGAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DAS PROPRIEDADES  
ELÉTRICAS DO TiO<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DA DOPAGEM COM Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.***

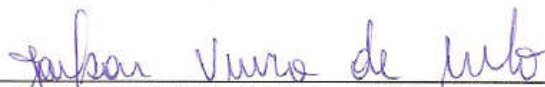
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química.

Aprovada em: 29/02/2008

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia – UEL



Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo – UFRN



Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante – UFRN (orientadora)

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho...*

*Aos meus pais, pelo apoio, compreensão, incentivo e amor incondicional em todos os momentos de minha vida.*

*Ao meu noivo, pelo carinho, paciência e apoio, que me incentivou durante todo o tempo do meu mestrado, e continua me incentivando em todos os momentos de minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar e sobre todas as coisas, agradeço a Deus.

Aos meus pais, Maria Inês Paiva Carmo e Luís Antônio Paiva Carmo, por todo apoio e carinho.

Ao meu noivo, Antonio Marcos, por todo amor, carinho e paciência durante todo o período de realização desse trabalho.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante, pela confiança, respeito, aconselhando-me e orientando-me nas horas mais necessárias.

À Profa. Dra. Fátima Vitória, pela orientação nas discussões das análises térmicas.

Aos professores: Jaílson e Djlama pelos conselhos na qualificação.

A todos os colegas da base de pesquisa eletroquímica e corrosão pelo carinho e convívio agradável.

A Sra. Josélia, funcionária da Biblioteca Setorial do Departamento de Química, pelo auxílio nas pesquisas bibliográficas.

À Márcia, Roseane e Danielle pela colaboração e carinho.

À Emanuella, Rosi, Raquel e Jeanne por todo carinho e amizade.

A CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, não apenas pela minha formação acadêmica, mas pela confiança e apoio.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

*"Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certo para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais."*

*Thomas A. Edson*

*"Muitas das coisas mais importantes do mundo foram conseguidas por pessoas que continuaram tentando quando parecia não haver mais nenhuma esperança de sucesso."*

*Dale Carnegie*

## RESUMO

Os óxidos metálicos têm sido muito estudados devido suas diversas aplicações como materiais semicondutores em células solares, catalisadores, células combustíveis e resistores. O Dióxido de Titânio possui uma alta condutividade elétrica devido às suas vacâncias de oxigênio. Amostras de  $\text{TiO}_2$  puro, obtidas pelo método sol-gel e dopadas com soluções de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , foram analisadas através de difratometria de raios-X, análise térmica e espectroscopia de impedância. Através dos difratogramas de raios-X observou-se a transição completa das fases anatásio-rutilo, para a amostra do  $\text{TiO}_2$  puro a partir de  $700^\circ\text{C}$ . Entretanto, para as amostras dopadas, essa transição só é completa a partir de  $900^\circ\text{C}$ , aparecendo picos correspondentes ao óxido de cério. Através da análise térmica se observou uma perda de massa, para o  $\text{TiO}_2$  puro e dopado com a menor concentração de cério, correspondente à desidratação e a água quimissorvida. Para as amostras dopadas em uma maior concentração, foram observados dois estágios de perda de massa, devido a decomposição do dopante em intermediários e  $\text{SO}_3$ . Essas amostras apresentaram mais duas perdas de massa devido a formação do  $\text{CeO}_2$  e  $\text{SO}_3$ . A partir da espectroscopia de impedância analisou-se as propriedades elétricas das amostras em função da temperatura de calcinação e em função da concentração do dopante. Também foi observado que o cério, por ter a capacidade de substituir o titânio na sua estrutura cristalina, modifica suas propriedades elétricas e tem o poder de estabilizá-lo termicamente em certas temperaturas.

**Palavras-Chaves:** Titânio, Óxido de cério, Impedância, TG/DTA, DRX.



## ABSTRACT

The metallic oxides have been studied due to different applications as materials semiconductor in solar cells, catalysts, fuel cells and, resistors. Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has a high electric conductivity due to oxygen vacancies. The  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  doped samples  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  pure was obtained sol-gel process, and characterized by X-ray diffractometry, thermal analysis, and impedance spectroscopy. The X-ray diffraction patterns for  $\text{TiO}_2$  pure samples shows at  $700^\circ\text{C}$  anatase phase is absent, and only the diffraction peaks of rutile phase are observed. However, the cerium doped samples only at  $900^\circ\text{C}$  rutile in the phase present with peaks of cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ). The thermal analysis of the  $\text{TiO}_2$  pure and small concentration cerium doped samples show two steps weight loss corresponding to water of hydration and chemisorbed. To larger concentration cerium doped samples were observed two steps weight loss in the transformation of the doped cerium possible intermediate species and  $\text{SO}_3$ . Finally, two steps weight loss the end products  $\text{CeO}_2$  and  $\text{SO}_3$  are formed. Analyse electric properties at different temperatures and concentration cerium doped samples have been investigated by impedance spectroscopy. It was observed that titanium, can be substituted by cerium, changing its electric properties, and increased thermal stability of  $\text{TiO}_2$  anatase structure.

**Keywords:** *Titanium, cerium oxide, impedance, TG/DTA, DRX*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1 -	Estruturas Cristlinas do TiO <sub>2</sub> : Rutilo (A), Anatásio (B) e Bruquita (C)	19
2 -	Estrutura cristalina do rutilo .....	19
3 -	Estrutura cristalina do anatásio .....	20
4 -	Estrutura Cristalina da bruquita .....	20
5 -	Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado .....	21
6 -	Estrutura cúbica, tipo fluorita, do CeO <sub>2</sub> .....	26
7 -	Difratograma de Raios-X para as amostras do TiO <sub>2</sub> puro calcinado a diferentes temperaturas .....	27
8 -	Difratogramas de Raios-X para o TiO <sub>2</sub> puro, calcinado em diferentes temperaturas .....	27
9 -	Difratograma de Raios-X para o CeO <sub>2</sub> calcinado em diferentes temperaturas .....	28
10 -	Curva de TG e DSC para o Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O , fluxo de N <sub>2</sub> e taxa de aquecimento: 5°min <sup>-1</sup> .....	29
11 -	Difratograma de Raios-X do TiO <sub>2</sub> e Ce – TiO <sub>2</sub> .....	30
12 -	Difratogramas de Raios-X da mistura de óxidos CeO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub> , com suas razões moleculares indicadas .....	31
13 -	Curvas de TG de diferentes pós de TiO <sub>2</sub> .....	32
14 -	Curvas de DTA de diferentes pós de TiO <sub>2</sub> .....	32
15 -	Diagrama de Impedância para as amostras de TiO <sub>2</sub> puro (amostra 1°) na temperatura de 400°C .....	33
16 -	Diagrama de Impedância para as amostras de TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (amostras 2°, 3° e 4°, variando a razão TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> ), na temperatura de 400°C .....	33
17 -	Representação dos íons Ti <sup>4+</sup> com a espécie dopante Ce <sup>4+</sup> na estrutura do anatásio .....	34

18 -	(a) Célula analítica típica de três eletrodos para uso em EIS: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito; (c) diagrama de impedância (diagrama de Nyquist) referente ao circuito equivalente apresentado na figura; (d) diagrama de Bode correspondente ao diagrama de Nyquist apresentado .....	36
19 -	Desenho detalhado de um equipamento de Termogravimetria .....	39
20 -	Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA .....	40
21 -	Potenciostato .....	45
22 -	Eletrodo .....	45
23 -	Difratograma de raios-X para as amostras: TiO <sub>2</sub> puro e TiO <sub>2</sub> -Ce em temperatura ambiente .....	48
24 -	Difratograma de raios-X das amostras: pura e dopadas, na temperatura de 300°C .....	49
25 -	Difratograma de Raios-X das amostras na temperatura de 500°C .....	50
26 -	Difratograma de raios-X das amostras na temperatura de 700°C .....	51
27 -	Difratograma de raios-X para as amostras dopadas em 900°C .....	52
28 -	Difratograma de raios-X para as amostras na temperatura de 1100°C .....	52
29 -	Curva de TG e DTA para a amostra de TiO <sub>2</sub> puro (C <sub>0</sub> ) em N <sub>2</sub> a 10°C/min .....	53
30 -	Curva de TG para as amostras de TiO <sub>2</sub> puro (C <sub>0</sub> ) e dopadas (C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> e C <sub>3</sub> ) em N <sub>2</sub> a 10°C/min .....	54
31 -	Curva de DTA para as amostras de TiO <sub>2</sub> puro, C <sub>0</sub> e dopadas, C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> e C <sub>3</sub> em N <sub>2</sub> a 10°C/min .....	57
32 -	Diagrama de Nyquist para as amostras não calcinadas.....	59
33 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 300°C.....	61
34 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 500°C.....	63
35 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 700° C.....	65
36 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 900° C .....	67
37 -	Diagrama de Nyquist na temperatura de calcinação de 1100° C .....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1 -	Dados referentes ao difratograma de Raios-X das amostras a Temperatura Ambiente, picos correspondentes à fase <b>anatásio</b> do TiO <sub>2</sub> .....	49
2 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura ambiente .....	60
3 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 300°C	61
4 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 500°C ..	63
5 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 700°C ...	65
6 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 900°C ...	68
7 -	Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância (Diagrama Nyquist) para as amostras na temperatura de calcinação de 1100°C	70
8 -	Condutividade em função das temperaturas .....	71
9 -	Resistências de Polarização em função das temperaturas .....	71

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CVD - deposição química a vapor

CCOS - células a combustível de óxidos sólidos

TG – Termogravimetria

DTA - Análise Térmica Diferencial

$R_{ct}$  - resistência à transferência de carga

$C_d$  ou  $C_{ct}$  - capacitância da dupla camada elétrica

$R_{\Omega}$  - resistência ôhmica ou da solução.

$\omega$  - frequência angular

$Z'$  – componente real da impedância

$Z''$  – componente imaginária da impedância

$\theta$  - ângulo de Bragg

$\lambda$  - comprimento de onda

$\sigma$  – condutividade

$\nu_{m\acute{a}x}$  – frequência no máximo do semicírculo

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – Introdução e Objetivos</b> .....	15
<b>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	18
2.1 – Óxidos Metálicos .....	18
2.1.1 – Titânio .....	18
2.1.1.1 - Processo sol-gel .....	21
2.1.1.2 – Aplicações do TiO <sub>2</sub> .....	22
2.1.2 – O Cério e seus óxidos .....	24
2.2 – Difratomia de Raios-X .....	26
2.2.1 – TiO <sub>2</sub> em várias temperaturas de calcinação .....	26
2.2.2 - CeO <sub>2</sub> calcinado em várias temperaturas .....	28
2.3 - Desidratação do Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O .....	28
2.4 – Óxidos Mistos de TiO <sub>2</sub> –CeO <sub>2</sub> .....	29
2.4.1 – Raios-X .....	30
2.4.2 - TG e DTA do TiO <sub>2</sub> e do TiO <sub>2</sub> -Ce .....	31
2.4.3 – Estudo da condutividade do TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	33
2.4.4 – A Estrutura do TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	34
2.5 - Técnicas Utilizadas .....	35
2.5.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	35
2.5.2 - Difração de raios-X .....	38
2.5.2.1 – Lei de Bragg .....	38
2.5.3 – Análise Termogravimétrica .....	39
2.5.3.1 – Termogravimetria (TG) .....	39
2.5.3.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	40

<b>Capítulo 3 – Materiais e Métodos</b> .....	42
- 3.1 - Materiais Analisados .....	42
- 3.2 – Metodologia .....	42
3.2.1 - Obtenção do TiO <sub>2</sub> Puro .....	42
3.2.2 - Obtenção do TiO <sub>2</sub> dopado com Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	43
3.3 - Caracterização das Amostras .....	44
3.3.1 - Raios-X .....	44
3.3.2 - Espectroscopia de Impedância .....	44
3.3.3 – Análise Térmica .....	46
<b>Capítulo 4 – Resultados e Discussão</b> .....	48
4.1. - Análise por Difração de Raios-X .....	48
4.2 – Análise Térmica .....	53
4.3 – Análise por Espectroscopia de Impedância .....	58
4.3.1 – Diagramas de Nyquist a diferentes Temperaturas .....	58
<b>Capítulo 5 – Conclusões</b> .....	73
<b>Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros</b> .....	76
<b>Referências</b> .....	77