

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

ISABELA CRISTINA FERNANDES VAZ

**SENSOR DE GASES À BASE DE CÉRIA MODIFICADA COM Nd
PREPARADO POR HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS
PARA DETECÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO**

ITABIRA
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

ISABELA CRISTINA FERNANDES VAZ

**SENSOR DE GASES À BASE DE CÉRIA MODIFICADA COM Nd
PREPARADO POR HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS
PARA DETECÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO**

Tese submetida ao Programa de Pós- Graduação
em Materiais para Engenharia como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Doutor em
Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

ITABIRA
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

ISABELA CRISTINA FERNANDES VAZ

**SENSOR DE GASES A BASE DE CÉRIA MODIFICADA COM Nd
PREPARADO POR HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS
PARA DETECÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO**

Tese APROVADA por banca examinadora em 17 de Dezembro de 2021, conferindo ao autor o título de Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Francisco Moura Filho (Orientador)

Prof. Dr. Eduardo Antonelli

Prf. Dr. Márcio Martins Lage Júnior

Prof. Dr. Rero Marques Rubinger

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek

ITABIRA
2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais José Faustino e Naida pela capacidade de acreditar e investir em mim, com todo amor, dedicação e apoio incondicionais me dando certeza que não estou sozinha nessa caminhada.

A meu irmão Henrique que permaneceu sempre ao meu lado.

Ao meu marido Michel por me incentivar e motivar todos os dias.

E a todos os meus amigos pelo incentivo neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão a todos que colaboraram para que este sonho pudesse ser concretizado:

- a Deus que iluminou a minha jornada durante esta caminhada;
- à minha família, especialmente aos meus pais Naida e Faustino, meu irmão Henrique e meu marido Michel pelo apoio e por me incentivarem a estudar sempre;
- ao Prof. Dr. Francisco Moura Filho que, com muita paciência e atenção dedicou seu tempo para me orientar, passando ensinamentos, motivação e confiança para desenvolver este trabalho;
- ao LIEC pelas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Ao Professor Miguel Ponce, Carlos Macchi, Mariela Desimone e Celso Aldao pela recepção na Argentina, os ensinamentos transmitidos e pelas mediadas de espectroscopia de aniquilação de pósitrons e as medidas elétricas sensoras.
- a Içamira da Costa Nogueira pela ajuda no refinamentos de Rietveld;
- a Luis Cabral pelos cálculos teóricos;
- aos professores da banca pelas futuras contribuições;
- a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia pelos ensinamentos transmitidos;
- a todos do LIMAv, professores, alunos, técnicos e funcionários, que estiveram presentes em todos os momentos, prestando um grande auxílio;
- a CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo suporte técnico e financeiro indispensáveis;
- a Eliete Gonçalves que esteve presente cuidando carinhosamente de mim;
- aos meus amigos; e
- a todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho e com essa imensa felicidade que estou sentindo nesse momento.

EPÍGRAFE

“A ciência é uma aventura de toda a raça humana para aprender a viver e talvez a amar o Universo onde se encontra. Ser uma parte dele é compreender, é conhecer-se a si próprio, é começar a sentir que existe dentro do Homem uma capacidade muito superior a que ele pensava ter e uma quantidade infinita de possibilidades humanas.”

Isidor Isaac Rabi

RESUMO

O gás monóxido de carbono (CO) é um dos principais poluentes atmosféricos emitidos diretamente das atividades humanas. Esse gás é particularmente perigoso por ser imperceptível e não possuir sintomas específicos: as vítimas adoecem ou até mesmo morrem antes que possam perceber que foram expostas a ele. Podendo ser detectado apenas usando um dispositivo sensor. O óxido de cério possui várias aplicações devido a sua alta condutividade de íons oxigênio e uma delas é como sensores de CO que usam filmes e catalisadores de óxido de cério. Neste trabalho, sintetizou-se pós cerâmicos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, obtendo nanopartículas de óxido de cério puro e dopado com diferentes porcentagens molares de neodímio (0; 4; 8 e 12 % mol). Os padrões de DRX, os espectros Raman e FT-IR indicam a formação de soluções sólidas cristalinas com estrutura cúbica do tipo fluorita, pertencentes ao grupo espacial $Fm3m$. As imagens de microscopia indicaram que o dopante diminui o tamanho das partículas estando altamente aglomeradas e com particulado primário na escala nanométrica. Os espectros de UV-Vis indicaram a existência de íons Ce^{3+} e Nd^{4+} , gerando vacâncias de oxigênio que reduzem o *bandgap*. Estudos de espectroscopia de aniquilação de pósitrons também foram conduzidos, os quais evidenciaram que conforme o conteúdo de Nd aumenta, ocorre um distúrbio estrutural causado por um aumento nas vacâncias de oxigênio circundadas por Nd (aglomerados defeituosos). Por último, foram realizadas medidas sensoras para as nanopartículas de óxido de cério, onde se observa que as amostras analisadas possuem um rápido tempo de resposta e recuperação a 400 °C e uma boa seletividade ao CO, revelando que o método de síntese foi eficiente na obtenção de amostras que apresentam um grande potencial para serem aplicadas como sensores de monóxido de carbono.

Palavras chaves: Sensor de gás. Óxido de cério. Neodímio. Hidrotermal assistido por micro-ondas.

ABSTRACT

Carbon monoxide gas (CO) is one of the main air pollutants emitted directly from human activities. This gas is particularly dangerous because it is imperceptible and has no specific symptoms: victims fall ill or even die before they realize they have been exposed to it. It can only be detected using a sensing device. Cerium oxide has several applications due to its high conductivity of oxygen ions and one of them is as CO sensors that use cerium oxide films and catalysts. In this work, ceramic powders were synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method, obtaining pure cerium oxide nanoparticles doped with different molar percentages of neodymium (0; 4; 8 and 12 mol %). XRD patterns, Raman and FT-IR spectra indicate the formation of crystalline solid solutions with a fluorite-like cubic structure, belonging to the $Fm\bar{3}m$ space group. The microscopy images indicated that the dopant decreases the size of the particles being highly agglomerated and with primary particulate in the nanometric scale. The UV-Vis spectra indicated the existence of Ce^{3+} and Nd^{4+} ions, generating oxygen vacancies that reduce the bandgap. Positron annihilation spectroscopy studies were also conducted, which showed that as the Nd content increases, there is a structural disturbance caused by an increase in the oxygen vacancies surrounded by Nd (defective clusters). Finally, sensing measurements were carried out for the cerium oxide nanoparticles, where it is observed that the analyzed samples have a fast response and recovery time at 400 °C and a good selectivity to CO, revealing that the synthesis method was efficient in the obtaining samples that have great potential to be applied as carbon monoxide sensors.

Keywords: Gas sensor. Cerium oxide. Neodymium. Hydrothermal microwave assisted.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tempo de resposta e tempo de recuperação de um sensor semicondutor na presença e ausência de um gás redutor ^[11]	26
Figura 2: Diagrama ilustrando processos ocorrendo em óxidos metálicos durante a detecção de gás e suas consequências para propriedades de óxidos metálicos policristalinos ^[11]	29
Figura 3: Esquema básico do sensor semicondutor ^[11]	30
Figura 4: Diagrama esquemático para alteração da resistência do sensor em exposição ao gás alvo (gás redutor) nos casos de sensores SOM do tipo-n e tipo-p ^[19]	32
Figura 5: Funções de receptor e transdutor do sensor de gás semicondutor de óxido metálico ^[15]	32
Figura 6: Diagrama mostrando a diferença entre uma camada (a) porosa e (b) compacta ^[21]	33
Figura 7: Funções do receptor e do transdutor, bem como suas propriedades físico-químicas e materiais do sensor de gás semicondutor de óxido metálico ^[20]	34
Figura 8: Estrutura do CeO ₂ estequiométrico com oxigênio coordenado quádruplo (representado por esferas vermelhas sólidas) e cério coordenado óctuplo (representado por esferas roxas) ^[34]	39
Figura 9: Diagrama da estrutura cristalina distorcida de nanocería devido à criação de vacâncias de oxigênio pela substituição de íons Ce ⁴⁺ por íons Ce ³⁺ ^[36]	40
Figura 10: Prós e contras da utilização do método de síntese hidrotermal/solvotermal assistida por micro-ondas ^[49]	43
Figura 11: Fluxograma da Síntese 1 para obtenção do óxido de cério obtido por hidrotermal assistido por micro-ondas.	46
Figura 12: Fluxograma da Síntese 2 para obtenção do óxido de cério obtido por hidrotermal assistido por micro-ondas.	47
Figura 13: Fluxograma das caracterizações realizadas no óxido de cério obtido por hidrotermal assistido por micro-ondas.	48
Figura 14: (a) Equipamento utilizado para medidas de PALS; (b) amostra preparada para realizara PALS.....	62
Figura 15: Dispositivo opticoeletrônico utilizado para realizar as caracterizações sensoras.	64
Figura 16: (a) substrato pronto para deposição dos filmes sensores (b) substrato com o filme depositado.	64
Figura 17: Padrões de DRX dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	67
Figura 18: Padrões de DRX dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	67

Figura 19: Refinamento de Rietveld dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	70
Figura 20: Refinamento de Rietveld dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas....	71
Figura 21: (a) Parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária dos pós de $Ce_{1-34x}Nd_xO_2$ com ($x = 0; 4,0; 8,0$ e $12,0$ %) solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	73
Figura 22: (a) Parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária dos pós de $Ce_{1-34x}Nd_xO_2$ com ($x = 0; 4,0; 8,0$ e $12,0$ %) solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	73
Figura 23: Espectros de espalhamento Raman dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	75
Figura 24: Espectros de espalhamento Raman dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	75
Figura 25: Espectros FT-IR dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	77
Figura 26: Espectros FT-IR dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	77
Figura 27: MEV dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	79
Figura 28: MEV dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	79
Figura 29: MET dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.	81
Figura 30: MET dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.	82
Figura 31: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	84
Figura 32: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	85
Figura 33: Mecanismo de transferência de carga de <i>cluster</i> para <i>cluster</i> ao dopar com Nd. O aumento do conteúdo de Nd aumenta o número de monodefeitos (mono clusters). O aumento da concentração dos clusters reduz a distância entre os clusters e favorece a condução elétrica.	87
Figura 34: Evolução do componente de vida útil mais curto (τ_1) com conteúdo de Nd. Este componente de vida está relacionado à presença vacâncias localizados nas áreas do contorno de grão. Um aumento de τ_1 reflete um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio.	89

Figura 35: Evolução do segundo componente da vida útil (τ_2) com a variação da concentração de Nd. Este componente de vida está relacionado à presença de vacâncias de oxigênio maiores (ou seja, dímeros, trímeros ou maiores).....	90
Figura 36: Evolução da intensidade associada ao segundo componente da vida útil (I_2) com a variação da concentração Nd. Este componente de vida está relacionado à maior concentração de vacâncias de oxigênio caracterizado por τ_2	90
Figura 37: Supercélula de dióxido de céria usada no cálculo de DFT. O CeO_2 sem defeito (Primitiva), bem como a supercélula com uma vacância de oxigênio (1VacO) e duas vacâncias de oxigênio em posições diferentes (2VacO_001, 2VacO_002 e 2VacO_003) foram investigados. O neodímio substituindo um átomo de cério sem (1Nd) e com (1VacO_1Nd) vacância de oxigênio também foi estudado. Os átomos de neodímio, cério e oxigênio são representados nas esferas de cor amarela, azul e vermelha e as isosuperfícies calculadas estão na cor verde ($+0,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$) e marrom ($-0,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$). As vacâncias de oxigênio são identificadas por círculos pretos.....	92
Figura 38: Comprimentos de ligação CeO_2 após cálculo DFT. As posições atômicas sem defeito do óxido de cério são mostradas, enquanto as setas pretas e os círculos representam o encurtamento e o alongamento dos átomos reduzidos. As esferas coloridas em azul, vermelho e amarelo representam os átomos Ce, O e Nd.....	93
Figura 39: Cálculos de densidade local de estados para as estruturas estudadas na Figura 37. O nível de Fermi foi definido como zero. Os estados de cério, oxigênio e neodímio são representados pelas cores vermelho, azul e amarelo, respectivamente.	95
Figura 40: Medidas de resistência elétrica relativa em função da temperatura para os filmes sensores a base de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 em atmosfera de CO em 50 mmHg.	99
Figura 41: Gráficos de Arrhenius de filmes espessos a base de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.	101
Figura 42: Gráficos de Arrhenius de filmes espessos a base de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.	102
Figura 43: Medidas elétricas de resistência em função do tempo, em distintas atmosferas, para os filmes sensores, a base de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	103
Figura 44: Medidas elétricas de resistência em função do tempo, em distintas atmosferas, para os filmes sensores, a base de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de vários tipos de sensores de gás ^[11]	27
Tabela 2: Reagentes utilizados na preparação dos pós cerâmicos de $Ce_{3/4-x}Nd_xO_2$	45
Tabela 3: Identificação das amostras	65
Tabela 4: Tamanho médio de cristalito (D_p).	68
Tabela 5: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento de Rietveld para os cristais de CeO_2 com Nd.	72
Tabela 6: Tamanho de partícula e distância interplanar.	83
Tabela 7: Energia do <i>bandgap</i>	87
Tabela 8: E_a calculado para atmosfera de vácuo a partir de um gráfico de Arrhenius dos filmes de óxido de cério obtidos das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotermal de micro-ondas.	102
Tabela 9: Tempo de resposta e recuperação dos filmes sensores para o gás CO.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCCT: Transferência de carga de *cluster* para *cluster*

CCD: *Charge coupled device*

CFC: Cúbica de face centrada

DFT: Teoria funcional de densidade

DRX: Difração de raiosX

EPR: *Electron paramagnetic resonance*

FT-IR: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

FWHM: largura à meia altura

GB: Contorno de grão

GGA: Aproximação de gradiente generalizado

GSAS: *General Structure Analysis System*

HMO: Hidrotermal assistido por micro-ondas

ICSD: *Inorganic Crystal Structure Database*

INPI: *Instituto nacional de la proproedad industrial*

IV: Infravermelho

LDOS: Estado de densidade local eletrônica

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG: Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

PALS: Espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons

PAW: método de onda plana aumentada do projetor de elétrons

PBE: Perdew -Burke-Ernzerhof

PBE+U: Perdew -Burke-Ernzerhof com correção de Hubbard

PTFE: Politetrafluoretileno

SOM: Semicondutores de óxido metálico

TGA: Análise termogravimétrica

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos

UNICEN: *Universidad Nacional del Centro de la provincia de Buenos Aires*

UNIFEI: Universidade Federal de Itajubá

UNMdP: *Faculdade de Engenharia da Universidad Naciolnal de Mar del Plata*

UV-Vis: Espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível

VASP: Pacote de simulação vienna ab initio

VC: Vacância de oxigênio

XPS: *X Rays photoelectron spectroscopy*

LISTA DE SÍMBOLOS

A: constante de proporcionalidade, chamada Fator de Arrhenius

Ag: Prata

Al₂O₃: óxido de alumínio

c: velocidade da luz

C₂: constante

C₂H₂: acetileno

C₂H₆: etano

C₃H₈: propano

Ca: cálcio

CaF₂: fluoreto de cálcio

Ce(NO₃)₃.6H₂O: nitrato de cério III hexahidratado

Ce: cério

Ce₂O₃: sesquióxido de cério

CeO₂: óxido de cério

Ce'_{Ce} : substituição de um íon Ce⁴⁺ por um íon Ce³⁺

Ce^x_{Ce} : cério na sua posição normal na rede cristalina

CH₄: metano

CO: monóxido de carbono

CO₂: dióxido de carbono

COHb ou HbFeCO: carboxihemoglobina

Cu: cobre

DC: corrente contínua

D_p: tamanho médio de cristalito

E: energia do fóton

E_a: energia de ativação

E_F: nível de Fermi

E_{gap}: energia de *bandgap* óptico

e⁻: elétron

Fe: ferro

$F(R_{\infty})$: função de Kubelka-Munk ou refletância absoluta da amostra

Ga: gálio

Gd: gadolínio

Gd₂O₃: Óxido de gadolínio

h: constante de Planck

H: hidrogênio

Hb: hemoglobina

HbFeO₂: oximioglobina

HbO: oxihemoglobina

HNO₃: ácido nítrico

I: intensidade

I_h(calc): intensidade calculada para as reflexões de Bragg de índice $h = (h\ k\ l)$.

I_h(obs): intensidade observada para as reflexões de Bragg de índice $h = (h\ k\ l)$

In₂O₃: óxido de índio II

K: coeficiente de absorção molar;

k: constante de Scherrer

KBr: brometo de potássio

KOH: hidróxido de potássio

MgO: óxido de magnésio

MoS₂: dissulfeto de molibdênio

N: número de pontos medidos

n: variável que depende do tipo de transição eletrônica

NaCl: cloreto de sódio

NaOH: hidróxido de sódio

Nd: neodímio

Nd₂O₃: óxido de neodímio

*Nd'*_{Ce}: substituição de um íon Ce⁴⁺ por um íon Nd³⁺

NH₄OH: hidróxido de amônio

NO³⁻: íons nitrato

O: oxigênio

O₂: molécula de oxigênio

O_{ads}: oxigênio adsorvido

O_O^x: oxigênio na sua posição normal na rede cristalina

P: número de parâmetros refinados.

Pd: paládio

Pt: platina

R: refinamento

r: refletância do pó

R_{ar} : resistência sem a presença do gás

R_{Bragg} : qualidade do modelo estrutural refinado

R_{CO} : resistência na presença do gás CO

RE: átomo de terra rara

R_c : resíduo, quantidade minimizada

R_{exp} : valor estatisticamente esperado para o R_{wp}

R_g : resistência com a presença do gás

R_p : índice de perfil

R_{vac} : resistência no vácuo

R_{wp} : índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil

R_∞ : refletância quando a amostra é infinitamente espessa

s: coeficiente de espalhamento.

S: sensibilidade

Si: silício

SnO_2 : dióxido de estanho

T: temperatura

t: tempo de vida

T_a : transmitância

Ti: titânio

t_{rec} : tempo de recuperação

t_{res} : tempo de resposta

V: vanádio

V_O : vacância de oxigênio

$V_{O\cdot}$: vacância de oxigênio duplamente ionizada

$w_i = 1/y_i(obs)$: peso atribuído a cada intensidade

WO_3 : trióxido de tungstênio

χ^2 : *goodness of fit*

x_F : espessura do filme

Y: ítrio

$y_i(calc)$: intensidade calculada no i-ésimo passo do difratograma

$y_i(obs)$: intensidade observada experimentalmente no i-ésimo passo do difratograma

z: taxa de vacância

ZnO: óxido de zinco

α : absorvância

β : largura a meia altura do pico principal

θ : ângulo de Bragg

λ : o comprimento de onda

ν : frequência

Φ : altura da barreira Schottky

τ : tempo característico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. Objetivos.....	24
2.1. Objetivo geral.....	24
2.2. Objetivos específicos	24
3. Revisão da literatura	25
3.1. Sensor de gás.....	25
3.2. Sensor semicondutor de óxido metálico (SOM).....	27
3.2.1. Mecanismos de detecção de gás de semicondutores de óxidos metálicos	30
3.2.2. Sensores SOM para o gás monóxido de carbono	34
3.3. Óxido de Cério.....	38
3.4. Métodos de Síntese	42
3.4.1. Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HMO).....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1. Materiais precursores	45
4.2. Procedimento experimental	45
4.3. Síntese do CeO ₂ puro e dopado com Neodímio.....	48
4.4. Procedimentos de caracterização empregados.....	50
4.4.1. Difração de raios X (DRX).....	50
4.4.2. Refinamento pelo método de Rietveld	51
4.4.3. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	54
4.4.4. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	55
4.4.5. Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível.....	56
4.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG)..	59
4.4.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	60
4.4.8. Espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons (PALS).....	60
4.4.9. Abordagem teórica e detalhes computacionais	62
4.4.10. Análise de resistência elétrica.....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1. Análise de difração de raios X (DRX)	65
5.2. Refinamento de Rietveld.....	68
5.3. Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman	73
5.4. Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	76

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG)	78
5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	80
5.7. Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	83
5.8. Espectroscopia de Aniquilação de pósitrons (PALS)	88
5.9. Teoria da Densidade Funcional (DFT)	91
5.10. Papel das vacâncias e o efeito das atmosferas na formação de clusters.....	95
5.11. Caracterização Elétrica Sensora	98
6. CONCLUSÕES	107
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
REFERÊNCIAS	109

1. INTRODUÇÃO

A percepção sensorial do entorno é muito importante para o desenvolvimento da vida. Os humanos respondem de maneira diferente a vários odores, como carne azeda e ovos podres, para evitar o perigo de ingerir alimentos não saudáveis. No entanto, o sistema olfativo humano só pode detectar alguns tipos de gases qualitativamente. Assim, a detecção de monóxido de carbono (CO) venenoso, gás de petróleo liquefeito explosivo e outros vapores perigosos necessitam da assistência da moderna tecnologia de sensores ou “narizes eletrônicos” ^[1].

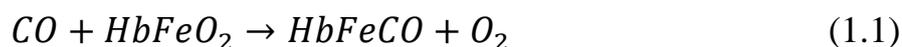
Nos Estados Unidos ocorrem cerca de 50.000 hospitalizações anuais por intoxicação envolvendo o CO^[2], sendo que aproximadamente 90 % dos incidentes ocorrem dentro da própria residência da vítima. Isso ocorre devido ao uso de motores a gasolina, como geradores elétricos, e o mau funcionamento de aparelhos de aquecimento e cozinha. O envenenamento por CO é a segunda intoxicação mais frequente listada em atestados de óbito ^[3].

No período 1999 a 2014, houve um total de 24.890 mortes por intoxicação por CO nos Estados Unidos, sendo que 6.653 (27%) dessas mortes foram acidentais ^[4]. Considerando os casos não fatais e as mortes, a maior parte das intoxicações por CO é acidental. Apesar de comum em alguns países, o suicídio com uso de CO é raro no Brasil^[2].

Nas últimas décadas, tem havido uma demanda crescente por sensores de gás. O CO atraiu a atenção para seu monitoramento devido aos riscos à saúde causados pela exposição prolongada a ele ^[5]. O gás CO é incolor, inodoro, insípido e não irritante, tornando-o indetectável para os seres humanos ^{[5][6][7] [8]}. Nas grandes cidades, a principal fonte de gás CO é a reação de combustão incompleta dos combustíveis fósseis em veículos motorizados e plantas industriais. O gás CO também é formado como um subproduto do metabolismo humano e animal, podendo permanecer no ar por um longo período de tempo: de 1 a 5 anos ^{[5][7]}. As pessoas que vivem e trabalham perto de áreas industriais e de tráfego pesado são o grupo mais afetado ^{[7][8]}.

A molécula de hemoglobina (Hb) é composta basicamente de átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e quatro átomos de íons de ferro (Fe^{+2}), e possui afinidade pelo CO 200 a 300 vezes maior que ao oxigênio (O_2) Durante o processo respiratório as moléculas de oxigênio (O_2) inaladas ligam-se aos íons de ferro das moléculas de hemoglobina e

formam um composto chamado de oxihemoglobina (HbO). Já o CO reage com a molécula de hemoglobina formando a carboxihemoglobina (COHb), Equação 1.1. Quando em altas concentrações no ar inspirado, o monóxido de carbono entrará em uma competição com o oxigênio pelas moléculas de hemoglobina. Quanto maior a quantidade de CO inalado, maior será a quantidade de moléculas de hemoglobina desativadas para o transporte de oxigênio, tendo como consequências graves danos à saúde^[2]. O valor médio ponderado pela exposição no tempo máximo atribuído pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos é de 35 ppm durante um período de 8 horas^[8]. Já no Brasil, a quantidade máxima de CO admissível para a qualidade do ar respiratório é de 10 ppm para qualquer tempo de exposição (15 min, 1 h ou 8 h)^[9].



As intoxicações por monóxido de carbono são classificadas em: sobreaguda, aguda e crônica. Quando ocorre a inalação de uma grande quantidade de CO, ocorre a intoxicação sobre aguda que produz morte imediata por síncope circulatória ou respiratória. A intoxicação aguda apresenta três períodos distintos. No primeiro período são observadas alterações no sistema nervoso, como vertigens, dor de cabeça e impotência muscular. O segundo período é caracterizado pelo estado de coma e o terceiro período ocorre quando o indivíduo sobrevive ao segundo, é o período de recuperação. Não ocorre o acúmulo do CO no organismo na fase crônica. O que existe é uma anóxia repetida que geralmente é uma intoxicação ocupacional. Essa anóxia pode gerar anemia, ocasionadas por exposição progressiva dos glóbulos vermelhos ao gás^{[5][6]}.

A exposição ao CO pode ser evitada com precauções básicas, incluindo a instalação e manutenção adequadas dos sensores de CO que podem alertar os ocupantes para o acúmulo de gás. Estudos postularam que essa intervenção podem reduzir o número de mortes, possivelmente pela metade^[10].

Um sensor consiste de um dispositivo que produz uma resposta frente a exposição a algum estímulo, através da geração de um sinal de saída, correspondendo a um alerta através da variação de uma ou mais propriedades do sensor, tais como massa, condutividade elétrica, capacitância, coloração, entre outros, permitindo o monitoramento do ambiente a nossa volta.

Os sensores de gás monóxido de carbono podem ser aplicados como segurança em casa, medições de concentrações atmosféricas, escape de carros, monitoramento de processos em plantas industriais, entre outros [8].

O óxido de cério possui a capacidade de absorver / liberar oxigênio por transição eletrônica entre Ce^{3+} e Ce^{4+} , vacâncias de oxigênio, fácil oxidação, alta mobilidade iônica, boa resistência à corrosão química, estabilidade em diferentes gases corrosivos, não toxicidade, segurança e confiabilidade sendo promissor para aplicação como sensor. O desempenho da detecção de gás por sensores de CeO_2 pode ser intensificada através da modificação de suas estruturas. Com isso, foram utilizadas o Nd como dopante e diferentes rotas de síntese a fim de observar as mudanças na estrutura e na quantidade de defeitos e conseqüentemente a resposta sensora a CO.

Neste trabalho foi utilizada a síntese Hidrotermal assistida por micro-ondas (HMO), com tempo e temperaturas reduzidos (8 min /100 °C) e obtendo um material monofásico cristalino. As nanoestruturas de óxido de cério (CeO_2) modificadas com Neodímio (Nd) foram depositadas na forma de filmes para caracterização como sensores de gás para CO(g).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar as propriedades sensoras das nanopartículas de óxido de cério puro e modificado com neodímio, obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, para detecção de CO.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Obtenção dos pós cristalinos monofásicos ($Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$) em diferentes concentrações (x= 0, 4, 8 e 12 %).
- ✓ Verificação da influência do dopante na estrutura e morfologia.
- ✓ Avaliação dos filmes de óxido de cério quanto às respostas elétricas, analisando a temperatura de trabalho, tempo de resposta e recuperação para aplicação em sensores de CO.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será relatado um estudo sobre os tipos dos sensores de gás, as características e mecanismo de detecção do sensor semicondutor de óxido metálico, algumas aplicações para o monóxido de carbono. No final, têm-se algumas características do óxido de cério e do método de síntese empregada neste trabalho.

3.1. Sensor de gás

Os sensores de gás podem ser classificados de acordo com o mecanismo de operação, sendo eles sensores eletroquímicos, sensores catalíticos, sensores infravermelhos (IV), sensor de condutividade térmica e sensores semicondutores de óxido metálico (SOM) [1].

A comparação dos vários sensores de gás é apresentada na Tabela 1, que avalia os parâmetros importantes envolvidos nos sensores com alto grau de desempenho, sendo eles: (i) sensibilidade do sensor óxido metálico resistivo que é a menor concentração de volume do gás alvo que pode ser percebido no momento da detecção, sendo calculado pela equação 3.1, que relaciona a resistência aferida sem a presença do gás (R_{ar}) e com a presença dele (R_g). Observa-se que quanto maior a diferença entre os valores de R_{ar} e R_g , maior será a sensibilidade (S) do sensor [11].

$$S = \left(\frac{R_g}{R_{ar}} \right) \quad (3.1)$$

(ii) precisão que está relacionada a regularidade na execução do sensor; (iii) seletividade, capacidade do sensor de detectar um gás específico em uma mistura deles; (iv) tempo de resposta (t_{resp}), sendo o tempo necessário para atingir 90% do valor estável após a injeção do gás alvo, Figura 1; (v) estabilidade, capacidade de reproduzir os resultados por um período de tempo; (vi) durabilidade; (vii) manutenção; (viii) custo de fabricação; e por último (ix) adequação a instrumentos portáteis.

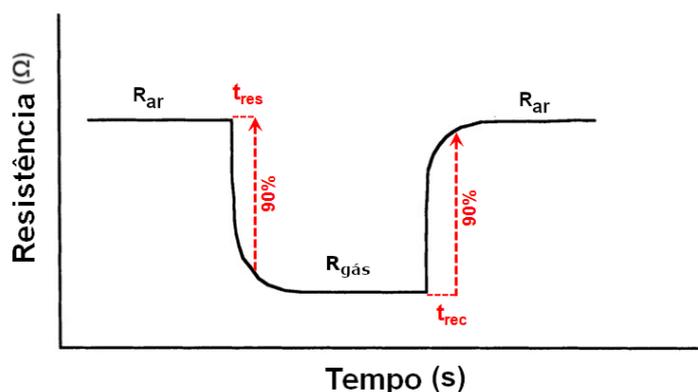


Figura 1: Tempo de resposta e tempo de recuperação de um sensor semicondutor na presença e ausência de um gás redutor^[11].

As vantagens dos sensores de gás SOM são a alta sensibilidade, boa estabilidade, longa vida útil e baixo custo. Os custos de produção são mantidos baixos devido à simplicidade dos dispositivos de sensores semicondutores de óxido de metal. Sua capacidade de ser produzido rapidamente e em larga escala, com processos facilmente controláveis, torna-os uma tecnologia desejável para ser explorada. As desvantagens são a facilidade da resposta ser interferida por outros gases e o tempo de recuperação ser relativamente mais longo. Além disso, a umidade e temperatura têm grande influência no desempenho do sensor^[1]. Devido a essas vantagens e ao problema da baixa seletividade desses sensores, neste trabalho será estudado um sensor óxido semicondutor, para tentar melhorar a seletividade e o tempo de recuperação.

Tabela 1: Comparação de vários tipos de sensores de gás ^[11].

Parâmetro	Tipo de sensores de gases				
	Semicondutor	Combustão catalítica	Eletroquímico	Condutor térmico	Absorção no Infravermelho
Sensibilidade	E	B	B	R	E
Precisão	B	B	B	B	E
Seletividade	P	R	B	R	E
Tempo de resposta	E	B	P	B	P
Estabilidade	B	B	R	B	B
Durabilidade	B	B	P	B	E
Manutenção	E	E	B	B	P
Custo	E	E	B	B	P
Adequação a instrumentos portáteis	E	B	P	B	R

E: excelente; B: bom; P: pobre; R: ruim

3.2. Sensor semicondutor de óxido metálico (SOM)

A primeira introdução de óxidos metálicos como sensores quimiorresistivos de gás foi em 1952 por Brattain e Bardeen^[12], que demonstraram que alguns materiais semicondutores modificam sua resistência dependendo da atmosfera circundante, isto é, a absorção ou dessorção de um gás na superfície de um óxido de metal muda a condutividade do material. Com isso a forma e o tamanho das nanoestruturas desempenham um papel importante nessas mudanças. Além disso, as características do material, como propriedades eletrônicas, morfológicas e químicas, desse jeito o intervalo

de banda, posição do nível de Fermi, tamanho dos cristalitos e sua conexão de rede, são fundamentalmente necessários para aumentar a sensibilidade dos sensores^[13].

O SOM opera aplicando altas temperaturas ao sensor, sobre o qual o óxido metálico dissocia o gás em íons carregados, resultando na transferência de elétrons. Logo, os elétrons doadores são atraídos pelas espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do sensor, então o gás alvo introduzido reage com essas espécies adsorvidas e os elétrons serão liberados de volta para a banda de condução do SOM e uma variação eletrônica ocorrerá^{[1][14]}.

Um sensor ideal deve possuir alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, baixo tempo de resposta e tempo de recuperação e baixo custo de fabricação^[15]. Segundo López-Mena^[5], a sensibilidade, seletividade e estabilidade em longo prazo podem ser melhoradas em um material diminuindo seu tamanho de partícula à escala nanométrica, assim como um aumento na porosidade, pois há uma maior eficiência de conversão de interações químicas para sinal elétrico. Entretanto se o tamanho de partícula é muito pequeno, a sensibilidade pode diminuir, pois há possibilidades da formação de aglomerados^[8].

O princípio de funcionamento de um sensor quimiorresistivo é bem simples, mas o mecanismo de detecção envolvido é bastante complexo. O processo acontece nas fronteiras dos grãos do óxido policristalino e em geral inclui processos de redução/oxidação do semicondutor, adsorção das espécies químicas diretamente sobre o semicondutor e/ou adsorção pela reação com os estados associados com o oxigênio previamente absorvido, efeitos catalíticos, transferência eletrônica de elétrons da banda de condução deslocado para estados de superfície localizados e vice-versa, e, em geral, reações químicas superficiais complexas entre as diferentes espécies químicas adsorvidas. As consequências desses processos para as propriedades físicas dos óxidos metálicos no processo do sensor de gás são ilustradas na Figura 2.

Dentre as qualidades dos sensores semicondutores, destaca-se o longo tempo de vida útil, pois após detectarem um determinado gás, retornam a seu estado original. Isto ocorre porque o material do sensor não é consumido no processo, e considerado uma grande vantagem frente a outros tipos de sensores tais como os catalíticos e os eletroquímicos. Este tipo de sensor apresenta alta capacidade de detecção e é sensível a baixas e altas concentrações para vários tipos de gases.

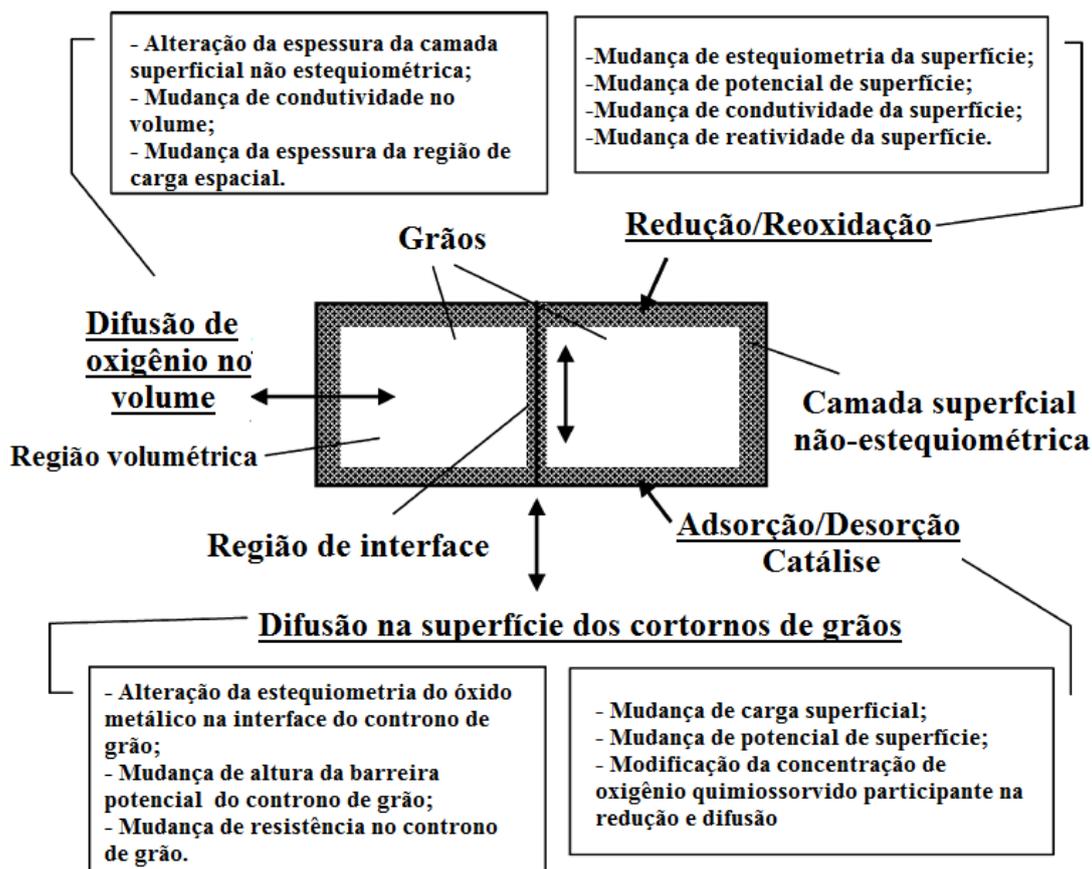


Figura 2: Diagrama ilustrando processos ocorrendo em óxidos metálicos durante a detecção de gás e suas consequências para propriedades de óxidos metálicos policristalinos^[11].

O sensor semicondutor é constituído, basicamente, de um filme com um ou mais óxidos metálicos semicondutores depositado sobre um substrato isolante e um par de eletrodos, Figura 3^[16]. O aumento de temperatura favorece o desempenho do sensor, uma vez que a produção de portadores de carga é um processo termicamente ativado. Assim, altas temperaturas favorecem a mobilidade de elétrons no semicondutor na presença de gases redutores, aumentando a sensibilidade do sensor. Este fluxo de elétrons altera a condutividade do elemento sensor sendo medida através dos eletrodos. Os eletrodos são frequentemente utilizados no formato interdigitados, Figura 3, pois melhoram a medida por ter uma área grande do eletrodo em contato com o óxido metálico^{[11][15]}.

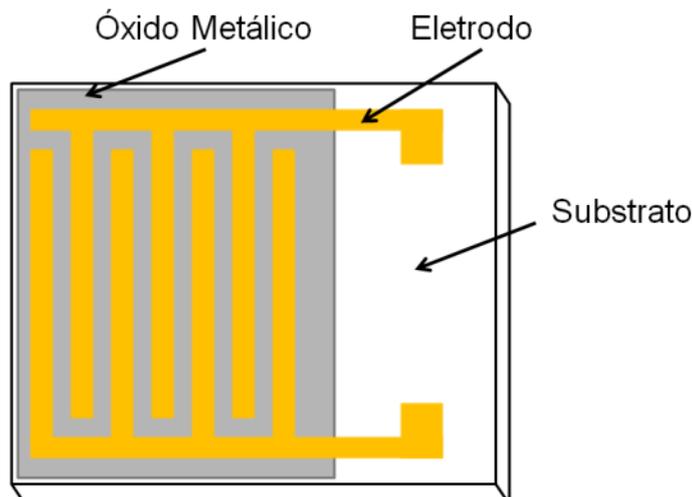


Figura 3: Esquema básico do sensor semicondutor^[11].

3.2.1. Mecanismos de detecção de gás de semicondutores de óxidos metálicos

O princípio de operação dos sensores semicondutores se baseia na variação da resistência elétrica do elemento sensor que ocorre pela interação química entre o gás adsorvido e o semicondutor. O mecanismo é descrito em termos da adsorção do oxigênio sobre a superfície do material, cujo processo é dependente da temperatura^[17]. A mudança da estequiometria dos semicondutores em função da atividade do oxigênio, particularmente em altas temperaturas é bastante conhecida, e ela afeta a condutividade elétrica do material. As moléculas de oxigênio adsorvidas sobre a superfície do material semicondutor capturam os elétrons livres da banda de condução para formar espécies iônicas, aumentando a resistência do elemento sensor. A reação de adsorção do oxigênio pode ser descrita pelas equações 3.2 – 3.4.



A reação química provoca alteração da concentração de portadores na condutividade e, portanto, alteração da resistência do sensor. Com isso, a teoria da banda aplicada aos sensores de gás tem sido objeto de intenso estudo há vários anos. O gás alvo interage com a superfície do filme de óxido de metal (geralmente através de íons de oxigênio adsorvidos na superfície), o que resulta em uma mudança na concentração do

portador de carga do material ^[8]. A mudança da resistência do sensor depende de um tipo de SOM. A Figura 4 mostra um diagrama esquemático da alteração da resistência do sensor quando exposto ao gás alvo (gás redutor) para os sensores SOM do tipo-n e do tipo-p.

Nos sensores SOM do tipo-n a resistência diminui quando a temperatura aumenta devido aos portadores majoritários serem elétrons. Entretanto, sob ambiente de oxigênio, os elétrons da banda de condução são removidos pelos íons de oxigênio adsorvido, o que provoca uma diminuição da concentração de portadores e assim um aumento da resistência do sensor na temperatura operacional. Quando o sensor SOM do tipo-n está sob o gás alvo (gás redutor), os elétrons obtidos da reação química são devolvidos à banda de condução, levando a um aumento da condutividade térmica. Esse mecanismo é adequado para detectar gases redutores devido à alta mudança de condutância como resultado dos elétrons injetados ^{[8][18][19]}.

Por outro lado, nos sensores SOM do tipo-p os portadores majoritários são buracos, em que a resistência do sensor tipo-p diminui quando a temperatura aumenta. Entretanto, sob ambiente de oxigênio ocorre a formação de buracos devido aos íons de oxigênio que são adsorvidos na superfície através dos elétrons excitados da banda de valência. Este processo resulta no aumento do número de portadores de carga, o que leva a uma diminuição da resistência do sensor (oposto ao tipo-n). Quando o sensor SOM do tipo-p está sob o gás alvo (gás redutor), os elétrons são injetados na banda de valência e recombinados com os buracos resultando na redução do número de buracos, o que leva a um aumento da resistência do sensor (oposto ao tipo-n), sendo adequado para a detecção de gases oxidantes ^{[8][18][19]}.

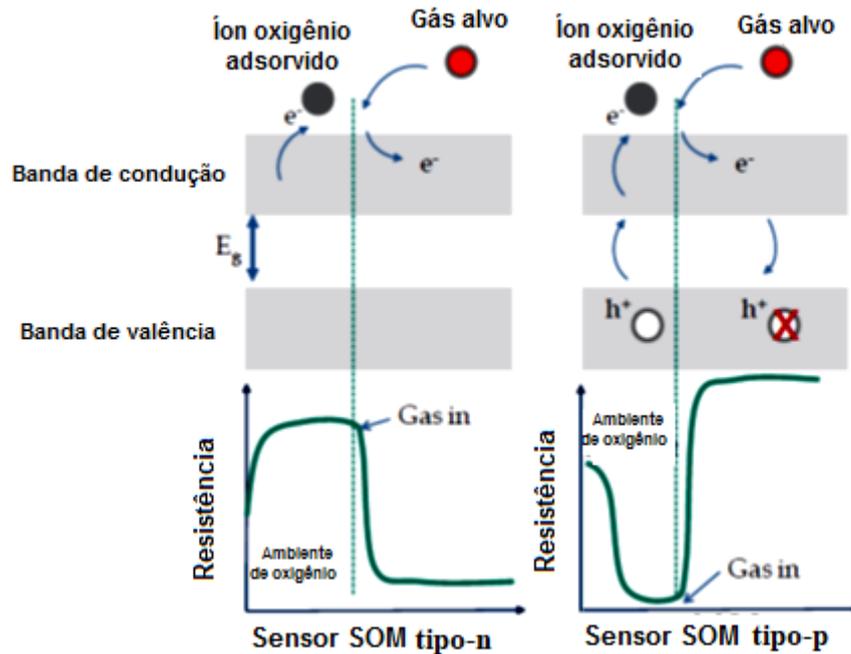


Figura 4: Diagrama esquemático para alteração da resistência do sensor em exposição ao gás alvo (gás redutor) nos casos de sensores SOM do tipo-n e tipo-p ^[19].

O mecanismo de detecção de gás dos sensores SOM envolve duas funções principais uma de receptor e outra de transdutor. A função do receptor envolve o reconhecimento de um gás alvo na interface gás - sólido, que inclui a mudança eletrônica na superfície dos óxidos metálicos. A função do transdutor envolve a transdução do fenômeno da superfície em uma mudança de resistência elétrica nos sensores. A Figura 5 mostra as funções do receptor e do transdutor ^{[15][20]}.

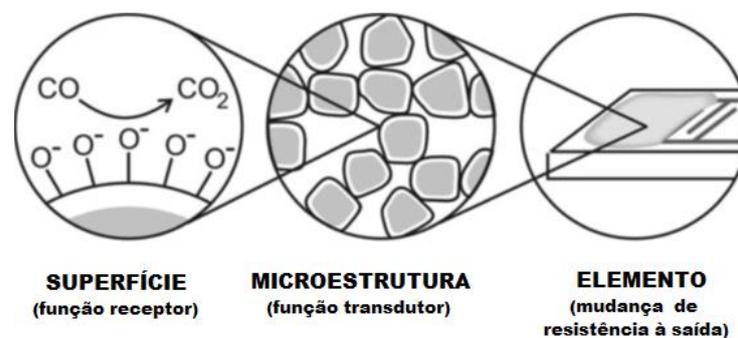


Figura 5: Funções de receptor e transdutor do sensor de gás semicondutor de óxido metálico ^[15].

A relação entre a mudança da carga superficial e a mudança da resistência depende da morfologia do filme. A Figura 6 ilustra uma distinção simples entre camadas compactas e porosas. Na camada compacta, Figura 6(b), a interação do gás só ocorre na superfície, ou seja, o fluxo de corrente é influenciado apenas pela espessura da camada de depleção. Já para camada porosa, Figura 6(a), o gás pode penetrar em toda a camada e, desse modo, cada grão individual é afetado pela composição gasosa circundante, logo a corrente será determinada pelas barreiras entre todos os grãos.

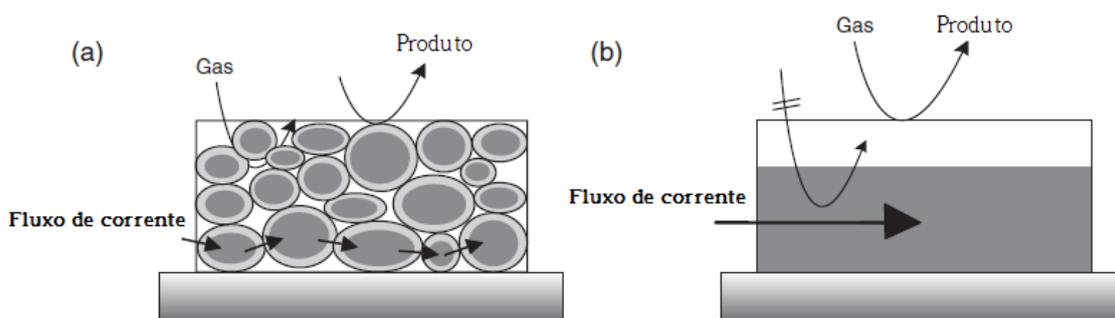


Figura 6: Diagrama mostrando a diferença entre uma camada (a) porosa e (b) compacta [21].

A Figura 7 ilustra a função do receptor e a função do transdutor, bem como as propriedades físico-químicas e de material envolvidas para sensores de gás semicondutores [15][20]. A função do receptor diz respeito à capacidade da superfície do óxido interagir com o gás alvo. As propriedades químicas do oxigênio superficial do próprio óxido são responsáveis por essa função em um dispositivo de óxido puro. Esta função pode ser modificada quando a superfície do óxido é carregada com aditivo (metal nobre, óxido ácido e básico). Mudança na função do receptor induz uma grande mudança na sensibilidade. A função do transdutor diz respeito à capacidade de converter o sinal causado pela interação química da superfície do óxido em sinal elétrico. Essa função é desempenhada por cada contorno de grão, à qual um modelo de barreira dupla de Schottky pode ser aplicado. A resistência depende da altura da barreira e depois da concentração do gás alvo. Logo a detecção de gás em sensores SOM está relacionada com íon oxigênio superficial adsorvido e o gás analito alvo, onde ocorre uma mudança no estado de equilíbrio da reação de oxigênio superficial devido à presença do gás analito alvo. Essa mudança, resultante do oxigênio quimicamente ativo, altera a condutividade dos materiais de SOM.

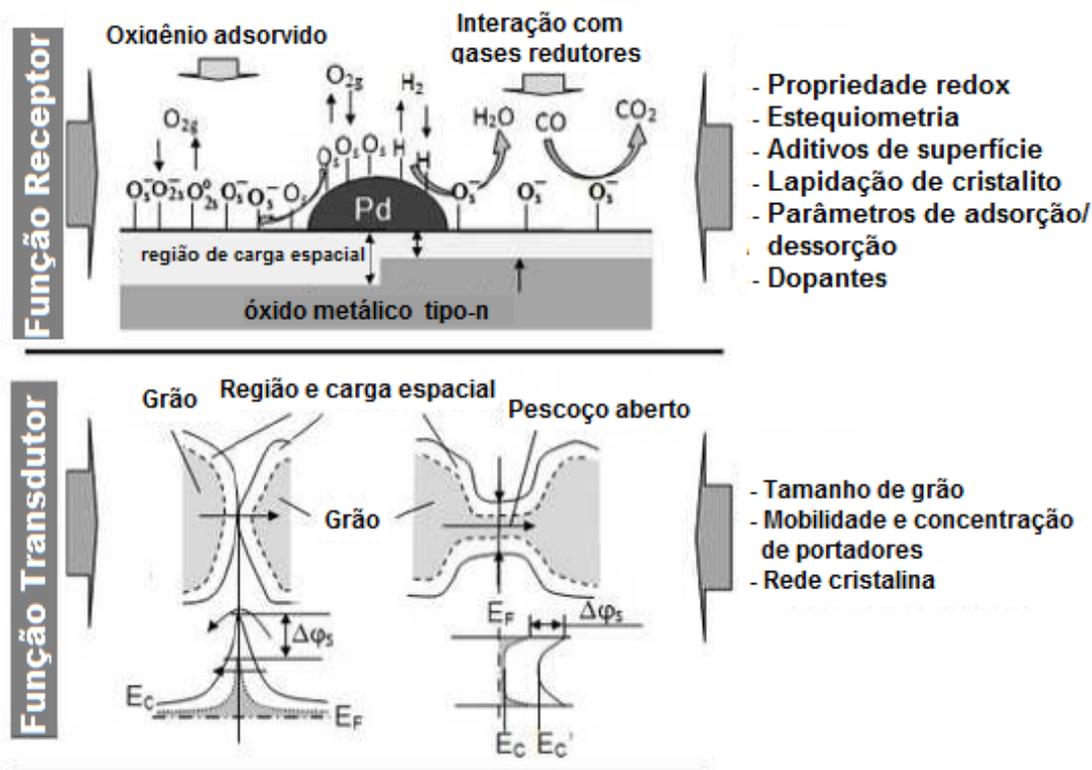


Figura 7: Funções do receptor e do transdutor, bem como suas propriedades físico-químicas e materiais do sensor de gás semiconductor de óxido metálico [20].

3.2.2. Sensores SOM para o gás monóxido de carbono

Punetha e Pandey [22] fizeram filmes de ZnO, MgZnO e CdZnO sobre um substrato de silício (Si) utilizando o sistema de evaporação por feixes de elétrons. Quando o sensor baseado em ZnO é exposto ao ar, espécies de oxigênio são absorvidas na superfície do material produzindo ânions de oxigênio quimissorvido ocupando os elétrons da banda de condução, o que resulta na formação da região de depleção na superfície do material que resulta num aumento da resistência do material de detecção. Ao ser exposto ao gás monóxido de carbono a alguma temperatura operacional, o CO adsorvido interage com os ânions de oxigênio presentes na superfície, ocorrendo uma transferência de carga aumentando a concentração de elétrons. Com isso a resistividade do sensor diminui eventualmente. A resposta do sensor de filme é dada pela relação R_{ar}/R_g . O filme de CdZnO é melhor em comparação com ZnO e MgZnO para dada temperatura de operação e concentração de gás CO, pois a resposta do sensor de CdZnO é cerca de 4,5 vezes maior do que a amostra de ZnO e MgZnO.

Já Zhang e colaboradores ^[23] sintetizaram ZnO e MoS₂ pelo método hidrotermal convencional durante 12 h a 120 °C e por 24 h a 200 °C, respectivamente. Foram feitos filmes nanocompósitos de ZnO, ZnO/MoS₂, Ag-ZnO/MoS₂ e Pt-ZnO/MoS₂ obtidos pela rota de automontagem de camada por camada. As medidas das respostas sensoras foram obtidas para uma concentração de 100 ppm de CO e o sensor de ZnO puro teve uma melhor operação a 100 °C, o de ZnO/MoS₂ a 50 °C e os Ag-ZnO/MoS₂ e Pt-ZnO/MoS₂ a temperatura ambiente e a maior resposta sensora foi obtida para o filme Ag-ZnO/MoS₂. O filme Ag-ZnO/MoS₂ foi testado para diferentes concentrações de CO, variando de 1 a 1500 ppm, mostrando que a resistência do sensor diminuiu junto com o aumento das concentrações do CO, e o tempo de resposta e recuperação foi de 45 a 60 s e 40 a 50 s, respectivamente. O filme possui uma boa seletividade ao CO, sendo aproximadamente cinco vezes maior em relação a outros gases, sendo eles, hidrogênio (H₂), metano (CH₄), acetileno (C₂H₂), etano (C₂H₆) e propano (C₃H₈).

Wang e co-autores ^[24] sintetizaram nanotubos porosos de In₂O₃ puros e dopados com Nd pelo método de eletrofição. Os sensores foram testados nas temperaturas de 200 a 280 °C e a temperatura de operação ideal foi de 240 °C. Nessa temperatura a resposta sensora dos nanotubos de In₂O₃ dopado com Nd para concentrações de 20, 50 e 100 ppm de formaldeído são 7,4, 24,5 e 44,6 s, respectivamente. Para uma concentração de 100 ppm a resposta dos nanotubos de In₂O₃ dopado com Nd é 3,6 vezes maior que a dos nanotubos de In₂O₃, que é de 12,5 s. O tempo de resposta e recuperação são 15 e 50 s, respectivamente, para o In₂O₃ dopado com Nd.

Wang *et al.* ^[25] sintetizaram óxidos de estanho carregados com 0, 1,5, 3,0 e 4,5 % em peso de Pd pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 180 °C por 60 minutos a uma taxa de aquecimento de 18 °C e em seguida o pó foi calcinado a 500 °C por 2 h. Ao verificar a resposta sensora a uma concentração de 200 ppm de CO em função da temperatura, a amostra que obteve o melhor resultado foi a dopada com 3 % em peso de Pd a temperatura de 100 °C, a amostra de SnO₂ puro obteve uma resposta próximo de 1 a 200 °C. A temperatura ótima para 1,5 e 4,5 % em peso de Pd é de 125 °C. Com isso observa-se que a adição de Pd diminui a temperatura de trabalho do sensor, que pode ser atribuído ao fato de que a incorporação de Pd leva à mudança na altura da barreira e no aprimoramento da atividade de superfície. Assim, a energia de ativação do gás de teste quimicamente absorvido foi reduzida. Consequentemente, a temperatura de operação ideal mudou para a temperatura mais baixa. O tempo de resposta e recuperação para as amostras com 1,5 % de

Pd é 140 s e 280 s, para 3,0 % é 60 s e 150 s e para 4,5 % é 20 s e 120 s. Após cinco ciclos de testes foram observados uma boa repetibilidade e estabilidade do sensor.

Em 2015, Hjiri e colaboradores ^[26] obtiveram nanopós de ZnO puro (G0ZO) e dopado com 3 % de Ga (G3ZO) pela técnica sol-gel, onde as amostras foram tratadas termicamente a 400 °C por 2 h. Os filmes sensores foram depositados em substratos de alumina com eletrodos interdigitados de Pt pela técnica de serigrafia. A adição de Ga aumenta a área de superfície de ZnO, o que melhorou a resposta e dinâmica de resposta rápida/recuperação em comparação com um sensor baseado em ZnO. A máxima temperatura de resposta para o G3ZO ocorre em 250 °C, mas os testes foram realizados a 300 °C para padronizar com o G0ZO. Observou que a resistência diminui fortemente com a exposição de CO para o sensor G3ZO. E os tempos de resposta e recuperação dos sensores G0ZO é 30 s e 70 s e para o G3ZO são 7 s e 16 s, respectivamente. Com isso o Ga foi o mais efetivo para detectar CO em baixa concentração no ar comparado ao ZnO puro, ZnO dopado com V (VZO) e ZnO dopado com Ca (CZO).

Susanti e co-autores ^[7] prepararam um sensor de gás CO a partir do WO₃ sintetizado pelo método sol-gel, onde utilizou um substrato de alumina para depositar por *spin-coating* uma fina camada de WO₃ que foram calcinados a 300, 400, 500 e 600 °C durante 1 h. O sensor calcinado a 500 °C apresentou a maior sensibilidade para o gás CO, pois obteve melhor capacidade de adsorção de gás na análise termogravimétrica (TGA). A sensibilidade melhorou à medida que ocorreu o aumento da temperatura de operação e da concentração de gás CO.

Durrani e colaboradores ^[27] obtiveram filmes finos com pós comerciais de CeO₂, onde os filmes foram depositados em substrato de alumina com eletrodo de platina por evaporação por feixe de elétrons, em seguida foram recozidos no ar a 500 °C por 2 h. Os filmes obtidos são altamente porosos e foi observado que os sensores de gás de filme fino de CeO₂ puro eram altamente sensíveis à CO, com uma temperatura ótima de operação em torno de 390 °C, obtendo tempo de resposta e recuperação de 45 s e 25 s, respectivamente, a uma concentração de 50.000 ppm. Logo as propriedades de detecção de CO dos sensores de CeO₂ dependem fortemente da porosidade.

Izu *et al.* ^[28] sintetizaram CeO₂ pelo método de precipitação modificado, calcinado a 700 e 900 °C, o pó foi misturando a um aglutinante orgânico e depositado em um substrato de alumina usando tecnologia de impressão serigráfica, filmes foram calcinados a 500 °C por 5 h e depois sinterizados a 800, 950, 1030 ou 1100 °C por 2 h. O melhor

resultado foi obtido para a amostra calcinada a 900°C e sinterizada 950°C, realizando a medida a 450 °C usando 5000 ppm de CO. O tempo de resposta foi de 2 s com um tamanho médio de grão de 58 nm. Para a amostra calcinada a 700 °C e sinterizada a 800 °C, tempo de resposta foi de 7,4 s com tamanho de grão de 34 nm. E para a amostra calcinada a 900 °C e sinterizada a 1030 °C, tempo de resposta foi de 4,6 s com tamanho de grão de 69 nm. Apesar da amostra sinterizada a 800 °C possuir um menor tamanho de grão o tempo de resposta foi maior, isso se deve ao fato que o pescoço entre grãos não cresceram suficientemente, e as partículas podem se conectar mecanicamente, tornando a resistência maior, devido às menores passagens elétricas através das conexões. Além disso, os espaços para difusão de gás são considerados muito pequenos, logo, as moléculas de CO não atingem o interior do filme espesso, pois é difícil para as moléculas de CO se difundirem, devido aos pequenos espaços de difusão gasosa, atingindo apenas a superfície do filme espesso.

López-Mena e colaboradores ^[5] estudaram microesferas de CeO₂ nanoestruturadas com alta área superficial e mesoporosidade preparadas pelo método de coprecipitação. A calcinação foi realizada a 300 °C por 5 h, produzindo microesferas com um diâmetro na faixa de 0,5 a 2,6 µm e a superfície dessas microesferas é completamente nanoestruturada com diâmetro de cerca de 30 a 90 nm. A detecção de 200 ppm de monóxido de carbono foi observada a 275 °C, com um tempo de resposta de 9 s, utilizando uma frequência de 100 kHz.

Em 2016, Quin e colaboradores ^[29] sintetizaram SnO₂ dopado com 0, 1,0 e 3,0 % em peso de Nd pela rota hidrotermal simples a 210 °C por 48 h. A amostra dopada com 3 % de Nd apresenta fase secundária devido a saturação do SnO₂. A adição de Nd deslocou os picos da difração de raios X (DRX) para ângulos menores indicando um aumento no parâmetro de rede, além de diminuir a intensidade dos picos e aumentando a largura a meia altura (FWHM) indicando diminuição no tamanho de cristalito. O tempo de resposta e recuperação tornou-se mais lenta com a dopagem de Nd a uma temperatura de trabalho de 260 °C, sendo 16 s e 38 s para 5 ppm de álcool e 18 s e 43 s a 200 ppm de álcool para o SnO₂ puro passando para 42 e 65 s a 5 ppm e a 38 e 63 s a 200 ppm para as dopadas com 1,0 e 3,0 % de Nd. Apesar desse resultado ao realizar o teste de resposta ao gás, a adição de Nd melhorou consideravelmente a resposta ao gás, devido a quantidade de oxigênio adsorvido na superfície de nanobastões de SnO₂.

Já Cao e colaboradores ^[30] prepararam nanobastões de ZnO puro e dopado com 2 % de Nd por reação química de estado sólido de baixo aquecimento com a ajuda de dodecil sulfato de sódio a temperatura ambiente. A resposta do gás de nanobastões de ZnO puro e dopado com 2 % Nd a 100 ppm de vapor de etanol são 20,3 e 37,8, respectivamente. E os tempos de resposta e recuperação para os sensores de nanobastões ZnO puro são 11 s e 21 s e para o dopado com 2 % de Nd são de 5 s e 10 s, respectivamente. Essa diminuição do tempo de resposta e recuperação se deve pela capacidade diferente de condução eletrônica. Com isso o sensor baseado em nanobastões de ZnO dopados com 2 % de Nd apresentou sensibilidade muito maior, melhor seletividade e menor tempo de recuperação de resposta a 100 ppm de vapor de etanol do que o sensor de nanobastões de ZnO puro.

O óxido de cério foi escolhido por demonstrar aumento na dissociação do CO nas superfícies cerâmicas devido à sua estabilidade química e alto coeficiente de difusão para as vacâncias de oxigênio. Já o neodímio foi escolhido como dopante para o sensor de CO a base de óxido de cério, pois inibe o crescimento dos grãos de forma eficaz, o que aumenta a área superficial específica e pode fornecer locais mais ativos para adsorção de gás na superfície. O Nd tem um número de oxidação menor que o da rede (Ce), podendo gerar mais defeitos na matriz, sendo propício para a adsorção de oxigênio, aumentando a quantidade de sítios ativos na superfície, que pode melhorar as propriedades de detecção de gás. Portanto, a dopagem com Nd tem um efeito positivo na detecção de gás em nanomaterias ^{[29][30]}.

3.3. Óxido de Cério

O cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras. Ele é caracterizado quimicamente por ter dois estados de valência, trivalente (Ce^{3+}) e tetravalente (Ce^{4+}). O íon tetravalente é um poderoso agente oxidante, mas quando associado ao oxigênio do ligante, é completamente estabilizado, e o dióxido de cério, CeO_2 , é a forma de cério mais amplamente utilizada por ser o mais estável. É também chamado de céria ou óxido de cério. Neste trabalho será adotado o óxido de cério ^[31].

Os sais de cério junto com os íons de oxigênio podem formar o sesquióxido de cério, Ce_2O_3 , quando preparados sob condições fortemente redutoras e temperatura controlada, mas é instável no ar e na água, convertendo-se prontamente em dióxido. O

sesquióxido, com cério trivalente, apresenta estrutura hexagonal com grupo de simetria espacial $P3m1$ [32].

O óxido de cério possui estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita (CaF_2), com uma célula unitária cúbica de face centrada (CFC) e grupo espacial $Fm3m$ em uma ampla faixa de temperatura, que vai desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão, 2400 °C. Nesta estrutura, os cátions de cério são coordenados com oito ânions de oxigênio. Cada ânion coordena-se a quatro cátions Ce^{4+} formando um tetraedro [31][32][33][34][35]. A Figura 8 representa esquematicamente uma estrutura CFC do tipo fluorita. Pode-se perceber que nesta estrutura estão contidos quatro átomos de cério e oito átomos de oxigênio. Neste tipo de estrutura, o parâmetro de rede do óxido de cério é de 0,5411 nm, à temperatura ambiente [35]. No entanto, composições não estequiométricas possuem parâmetros de rede maiores devido a diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} (0,097 nm) e do Ce^{3+} (0,1143 nm).

A estrutura da fluorita também é estável após a perda de quantidades consideráveis de oxigênio, e a estrutura estequiométrica pode ser facilmente restabelecida em atmosfera oxidante. Os defeitos do oxigênio e os cátions Ce^{3+} são os principais defeitos no CeO_2 , e podem ser observados na Figura 9 [34]. A introdução das vacâncias de oxigênio e os íons Ce^{3+} levam a uma distorção da simetria local que provoca a alteração no comprimento da ligação Ce-O e no parâmetro geral da rede [36].

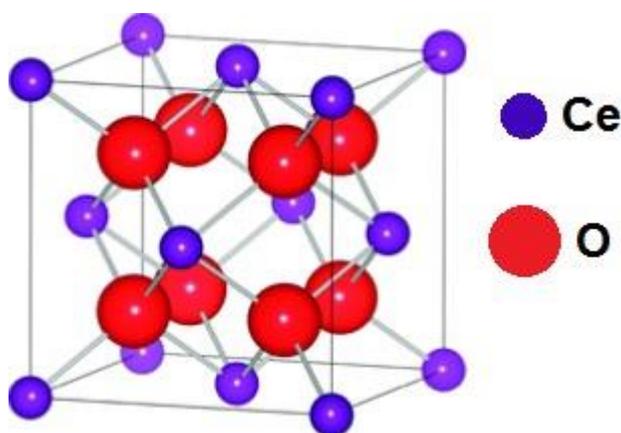


Figura 8: Estrutura do CeO_2 estequiométrico com oxigênio coordenado quádruplo (representado por esferas vermelhas sólidas) e cério coordenado óctuplo (representado por esferas roxas) [34].

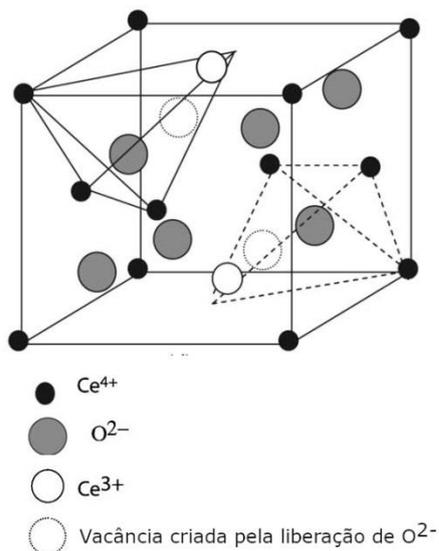


Figura 9: Diagrama da estrutura cristalina distorcida de nanoceria devido à criação de vacâncias de oxigênio pela substituição de íons Ce^{4+} por íons Ce^{3+} [36].

O CeO_2 têm sido amplamente utilizadas em muitos campos. Essa aplicação versátil pode ser atribuída aos dois estados estáveis de valência do CeO_2 , o 3+ e o 4+, e da sua capacidade de mudar de um para o outro, dependendo das condições associadas e a fácil captação e liberação do óxido. A mudança no estado de valência do cério pode ocorrer na superfície ou no volume e pode modificar fortemente as propriedades eletrônicas e catalíticas do óxido. Os defeitos de oxigênio podem ser classificados como defeitos intrínsecos e extrínsecos, estes causados por distúrbios térmicos ou reações entre o sólido e a atmosfera circundante, como processo redox e impurezas ou dopantes estranhos, respectivamente [34] [35] [37].

O CeO_2 estequiométrico é um isolante, e sua estrutura eletrônica pode ser descrita como uma banda O 2p totalmente ocupada e vazios nos estados 4f e 5d, com um intervalo de bandas experimental de entre 6 e 8 eV entre os estados O 2p e Ce 5d. Quando o CeO_2 é reduzido (dopagem de metal, por exemplo) ou exposto a condições redutoras (atmosfera deficiente em O_2 e alta temperatura), os estados 4f estão ocupados, levando a estados fortemente localizados em locais Ce. Portanto, podemos conceber que as fases de óxido de cério parcialmente reduzidas consistem em uma distribuição de centros Ce^{3+} e Ce^{4+} [38][39].

A localização dos elétrons é acompanhada por uma distorção da rede local, onde as ligações de Ce^{3+} -O são ligeiramente alongadas em relação ao comprimento de ligação do equilíbrio Ce-O. A combinação da localização eletrônica e a distorção da rede local compreende o pequeno *polaron*. A formação de pequenos *polarens* é uma característica do

CeO₂, e a condução eletrônica do óxido de cério tem sido atribuída à essa formação de pequenos *polarons*, que se difundem quando um elétron “salta” de uma posição para outra, de acordo com um mecanismo de *hopping*. O polaron é a associação entre o portador eletrônico e sua polarização. Nada mais é, do que um efeito no cristal criado no momento em que um excesso de carga polarizada distorce a rede a sua volta. No óxido de cério não estequiométrico os elétrons são localizados, e a condução elétrica em alta temperatura ocorre por um mecanismo de *hopping* no qual elétrons saltam de um íon Ce³⁺ para um vizinho Ce⁴⁺ [38][39].

A presença de impurezas na rede cristalina ou a dopagem do óxido de cério com óxidos de metais divalentes ou trivalentes pode ocasionar defeitos extrínsecos na rede. Usualmente os óxidos de terras raras podem desempenhar o papel de dopantes, substituindo o íon Ce⁴⁺, formando vacâncias de oxigênio, defeito mais dominante e estável no CeO₂, ou ocupando sítios intersticiais. A dopagem mais comumente utilizada é aquela em que íons trivalentes de terras raras são introduzidos de forma substitucional na estrutura cristalina do óxido de cério gerando vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade elétrica [34][35].

De acordo com Kamiya e colaboradores [40] a dopagem de CeO₂ com Nd é um meio mais efetivo para aumentar o coeficiente de difusão de oxigênio do que o dopado com Y e Gd. E como o coeficiente de difusão de oxigênio é proporcional à concentração do defeito de ponto relevante (isto é, vacância de oxigênio para CeO₂), o número de defeitos de ponto móveis em CeO₂ dopado com Nd é maior que o de CeO₂ dopado com Y ou Gd.

Segundo Uslo [41], as soluções sólidas de óxido de cério dopado com neodímio exibem níveis de condutividade iônica de até uma ordem de magnitude maior do que a zircônia estabilizada com ítria.

A solubilidade do óxido de neodímio (Nd₂O₃) no CeO₂ é maior que o óxido de gadolínio (Gd₂O₃). Com isso, o comportamento da condutividade elétrica do CeO₂ dopado com Nd é de interesse. Essa solubilidade do Nd₂O₃ no CeO₂ é alta, pois os tamanhos dos íons diferem em menos de cerca de 15 % sendo o raio atômico do Nd³⁺ de 0,11 nm e do Ce⁴⁺ de 0,097 nm, que diferem em torno de 12 % [41].

3.4. Métodos de Síntese

Muitas técnicas são utilizadas para obtenção do óxido de cério, como sol-gel, sovotermal, coprecipitação, Pechini, combustão, hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO) o que geralmente resulta em áreas superficiais relativamente baixas.

O método de síntese hidrotermal convencional utiliza baixas temperaturas, mas precisa de longos tempos de síntese (4 a 48 h). O método hidrotermal combinado com energia de micro-ondas reduz a temperatura e o tempo de síntese em relação ao convencional, além de proporcionar bom controle sobre a homogeneidade, tamanho, composição química, formação de fases e morfologia dos produtos resultantes ^{[43][44][45][46]}.

A taxa de aquecimento é muito rápida na síntese HMO devido ao aquecimento dielétrico direto do líquido, enquanto que o convencional é indireto (condutividade do calor de fora para dentro). Dependendo da temperatura e das condições do recipiente da reação, cerca de 60 a 100 minutos são necessários para aquecer a água de 100 até 150 °C sob condições hidrotermais convencionais, enquanto que apenas 1 a 3 minutos aplicando as micro-ondas para atingir a mesma temperatura ^[43]. Segundo Meng ^[47], o método assistido por micro-ondas é uma via rápida, economizadora de energia e promissora para a síntese de nanomateriais funcionais.

A Figura 10 mostra as vantagens e desvantagens da síntese hidrotermal/solvotermal assistida por micro-ondas quando comparado com outros métodos de síntese. Entre as desvantagens, a dificuldade de escalonamento das sínteses é devido a curta penetração da irradiação de micro-ondas em água, fazendo com que o tamanho dos reatores empregados seja menor ^{[48][49]}. Já as vantagens são um aquecimento rápido uniforme e seletivo que leva a uma menor temperatura de síntese e menor tempo de reação, tendo um menor consumo de energia. Devido a essas vantagens, o óxido de cério dopado com neodímio foi sintetizado por esse método.

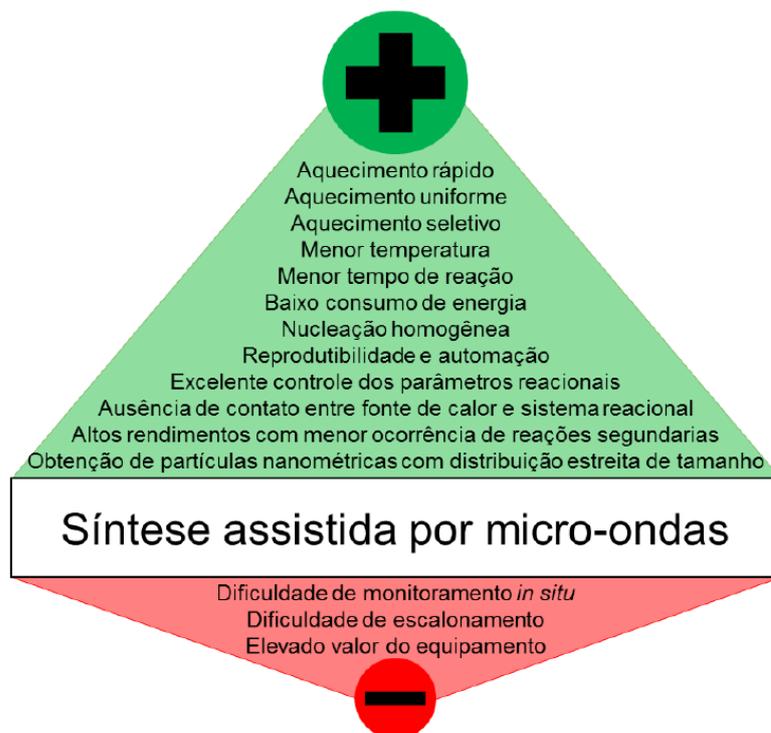


Figura 10: Prós e contras da utilização do método de síntese hidrotermal/solvotermal assistida por micro-ondas ^[49].

3.4.1. Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HMO)

O método hidrotermal é similar ao crescimento de cristais durante o processo de mineralização na natureza, no qual a reação pode ser completada usando água como solvente em um sistema fechado a certa temperatura e pressão. Sob condições hidrotérmicas, as propriedades da água, tais como pressão de vapor, densidade, tensão superficial, viscosidade e produto iônico serão grandemente alterados ^[47].

A água é o solvente mais utilizado para a síntese de nanoestruturas inorgânicas. Cerca de 70 % da superfície da terra é composto de água, tornando a água o líquido mais abundante. De fato, a água era o único solvente disponível para os químicos realizarem reações químicas por centenas de anos. A água é barata, amplamente disponível e é ambientalmente amigável. A água naturalmente abundante é uma boa alternativa sustentável por causa de sua natureza não tóxica, não corrosiva, não inflamável e pressão de vapor relativamente baixa em comparação com solventes orgânicos. A água também é um solvente polar e um bom absorvedor de micro-ondas ^[50].

A micro-onda é a onda eletromagnética entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio com a frequência entre 300 MHz e 300 GHz. Durante o processo de aquecimento por micro-ondas, a reação depende da sua interação dessa radiação com os materiais. Sob o campo eletromagnético, as partículas de materiais podem produzir polarização ^[47].

Durante o aquecimento por micro-ondas, as moléculas de água polarizada tentam se orientar com o campo elétrico alternado em rápida mudança; assim, o calor é gerado pela rotação, atrito e colisão das moléculas de água. A energia das micro-ondas pode aumentar significativamente a taxa de reação química, a seletividade e o rendimento do produto ^[50].

No processamento térmico convencional, a energia é transferida para o material por convecção, condução e radiação de calor das superfícies do material. Em contraste, a energia advinda do campo eletromagnético na frequência de micro-ondas é fornecida diretamente aos materiais através da interação molecular com o campo eletromagnético. ^[51].

Como as micro-ondas podem penetrar nos materiais e transferir energia, o calor pode ser gerado em todo o volume do material, reduzindo o tempo de processamento. A transferência de energia depende muito pouco da difusão de calor das superfícies, e é possível obter um aquecimento rápido e uniforme de materiais espessos. No aquecimento tradicional, o tempo de ciclo é muitas vezes dominado por taxas de aquecimento lentas que são escolhidas para minimizar gradientes térmicos íngremes que resultam em tensões induzidas pelo processo ^[51].

Deus e co-autores ^[52], sintetizaram nanopartículas de óxido de cério pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, realizando um tratamento térmico a 100 °C por apenas 8 minutos, empregando três diferentes agentes mineralizadores, NaOH, KOH e NH₄OH. Os pós obtidos eram cristalinos e monofásicos, com distribuição de tamanho de cristalitos homogênea e bem dispersos, para os agentes mineralizadores NaOH e KOH.

O presente trabalho utilizou o método HMO para a produção de sistemas a base de óxido de cério utilizando o KOH como agente mineralizador para analisar a influência da modificação das nanoestruturas do óxido de cério modificado com neodímio para aplicação em sensores de gases para CO.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais precursores utilizados na síntese dos pós cerâmicos de óxido de cério puro e dopado com neodímio, a metodologia de síntese desses pós e as técnicas que foram utilizadas para caracterizá-los.

4.1. Materiais precursores

Na Tabela 2 estão indicados os reagentes químicos utilizados na síntese dos pós cerâmicos de óxido de cério puro e dopado com neodímio com seus respectivos níveis de pureza.

Tabela 2: Reagentes utilizados na preparação dos pós cerâmicos de $Ce_{3/4-x}Nd_xO_2$

Reagentes	Grau de pureza (%)	Fórmula	Marca
Nitrato de Cério III Hexahidratado	99,0	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Neon
Hidróxido de Potássio	85,0	KOH	Synth
Ácido Nítrico	65,0	HNO ₃	Synth
Óxido de Neodímio	99,9	Nd ₂ O ₃	SpecSol

Fonte: Dados da autora.

4.2. Procedimento experimental

Nas Figuras 11 e 12 há fluxogramas que ilustram os procedimentos utilizados para obtenção de pós cerâmicos utilizados na obtenção de sensores, foram utilizadas duas rotas de síntese designadas síntese 1 e síntese 2. A Figura 13 ilustra as caracterizações realizadas para verificar as propriedades do material. Cada etapa dos fluxogramas é detalhada no item 4.3 e 4.4.

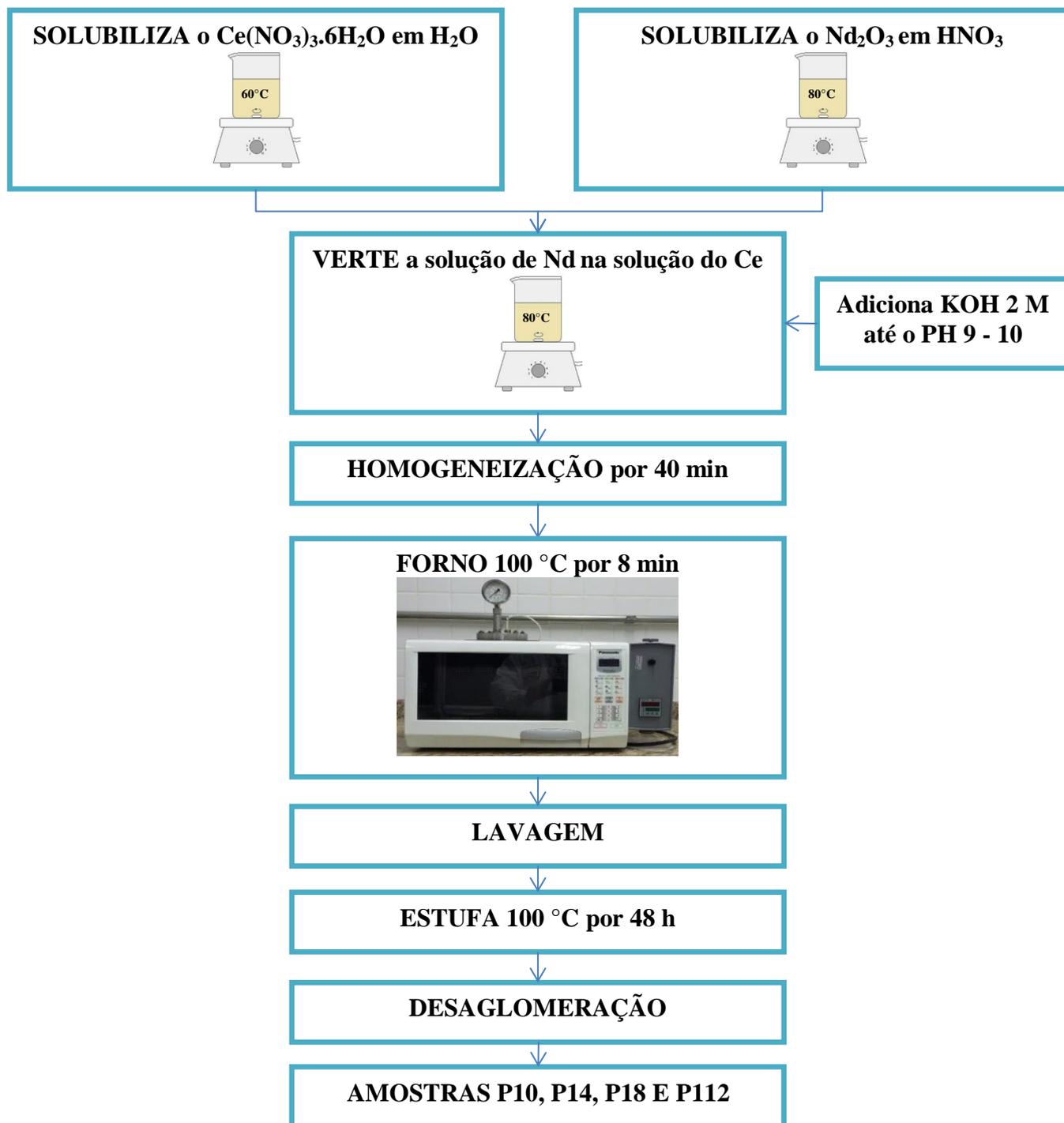


Figura 11: Fluxograma da Síntese 1 para obtenção do óxido de cério obtido por hidrotermal assistido por micro-ondas.

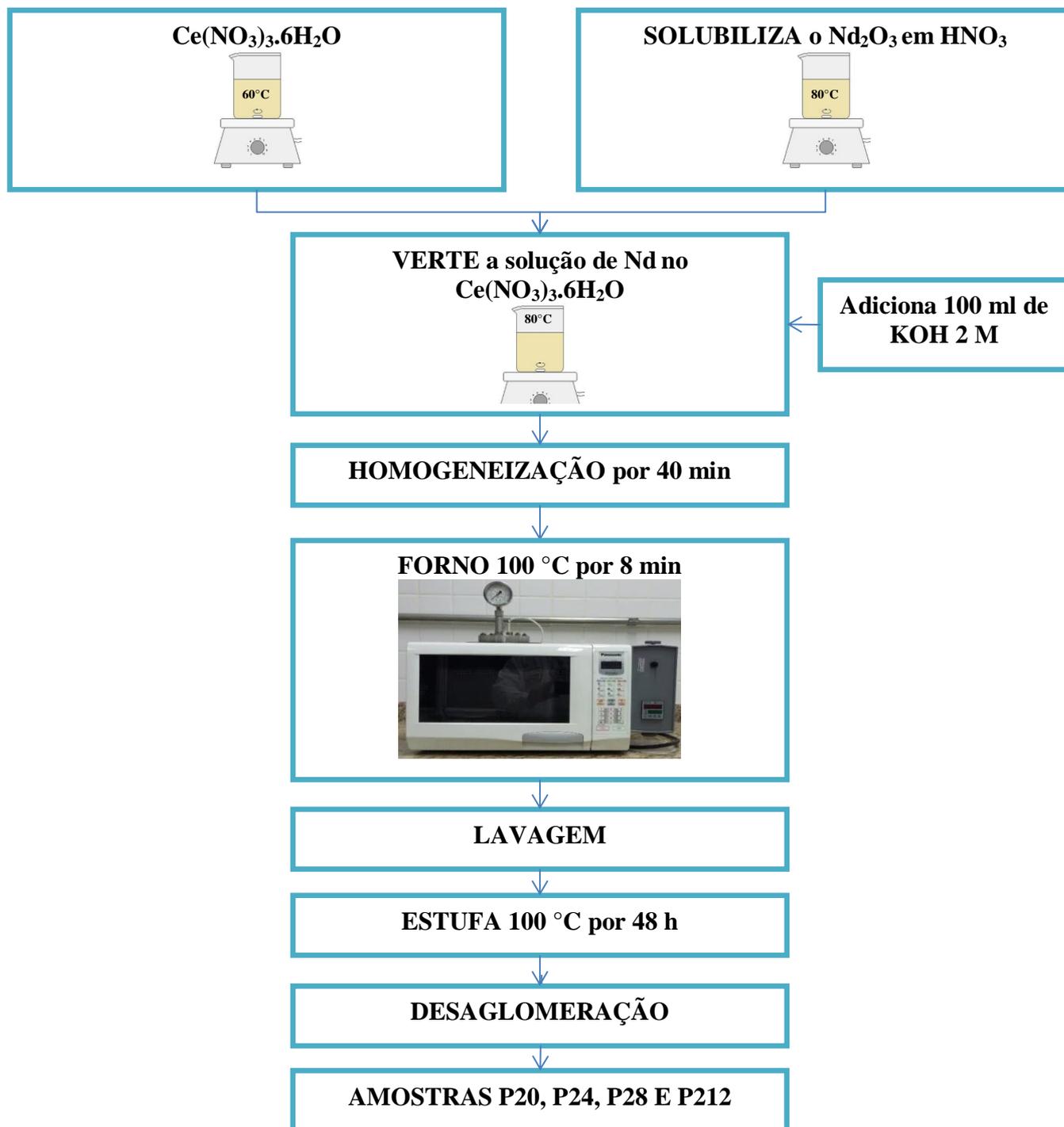


Figura 12: Fluxograma da Síntese 2 para obtenção do óxido de cério obtido por hidrotermal assistido por micro-ondas.

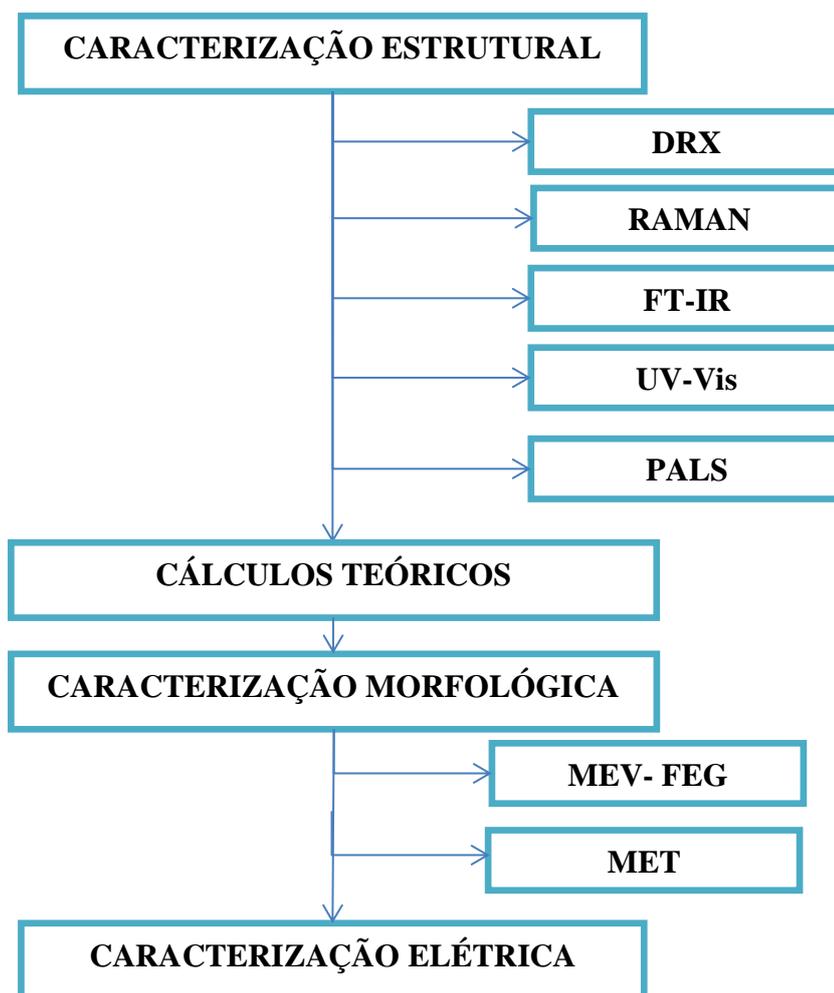


Figura 13: Fluxograma das caracterizações realizadas no óxido de cério obtido por hidrotérmal assistido por micro-ondas.

4.3. Síntese do CeO_2 puro e dopado com Neodímio

O CeO_2 foi sintetizado usando o método hidrotérmal assistido por micro-ondas utilizando neodímio como dopante na estrutura. As nanopartículas de CeO_2 foram modificadas de acordo com as fórmulas estequiométricas a seguir: $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{Nd}_x\text{O}_2$ para valores de $x = 0,0\%$; $4,0\%$; $8,0\%$; $12,0\%$ em mol. As concentrações do Nd foram escolhidas nestes sistemas para investigar o efeito de sua adição na propriedade sensoras do material.

Foram realizados dois procedimentos experimentais para preparação do CeO_2 puro, dopado com Nd, Figura 11 e 12. No primeiro, chamado de síntese 1 (Figura 11), a massa de cada reagente foi determinada em balança analítica, conforme os cálculos

estequiométricos do material $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ ($0,0 \leq x \leq 0,12$) para a preparação de 3,00 g do material. O nitrato de cério III foi dissociado em meio aquoso seguido de aquecimento à temperatura de 60 °C, sob agitação constante. Separadamente, o óxido de neodímio foi dissolvido em solução aquosa de ácido nítrico sob aquecimento e agitação constante. Após a completa dissolução, solução de Nd foi adicionada à solução de cério. A mistura resultante foi aquecida à temperatura de 80 °C sob agitação constante e seu pH foi ajustado por intermédio da lenta adição da solução aquosa 2 molar de KOH até atingir um valor entre 9 e 10. A solução ficou sob agitação durante 40 minutos para completa homogeneização. As soluções resultantes foram transferidas para um reator de PTFE, material transparente à radiação no comprimento das micro-ondas, que foi lacrado e inserido em um forno de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (2,45 GHz, 800 W). O sistema foi tratado termicamente a 100 °C durante 8 minutos com uma taxa de aquecimento fixada em 10 °C/min. Esses parâmetros foram otimizados por DEUS e seus colaboradores^[52]. Com este tempo o CeO_2 apresentou uma melhor cristalização com uma maior homogeneidade e dispersão das partículas extremamente finas, o que aumenta a sensibilidade do material com o aumento da área superficial que irá entrar em contato com o gás de interesse. Após a síntese HMO, o reator foi naturalmente resfriado à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi transferida para tubos de centrifugação, e submetidas a três ciclos de lavagens com água destilada, com o auxílio de uma centrífuga a 2000 rpm durante 15 min cada. Por último, os precipitados foram coletados e secos a 100 °C por 48 horas em estufa. Os pós foram designados como P10, P14, P18 e P12, para a síntese 1 dopado com 0, 4, 8 e 12 % de Nd, respectivamente.

A segunda síntese, chamada de síntese 2 (Figura 12), foi preparada da seguinte maneira: a massa de cada reagente foi determinada em balança analítica. O óxido de neodímio foi dissolvido em solução aquosa de ácido nítrico sob aquecimento e agitação constante e em seguida foi adicionado ao nitrato de cério III. A mistura resultante foi aquecida à temperatura de 80 °C sob agitação constante adicionando solução aquosa 2 molar de KOH até o volume aproximado e 100 ml de solução, em que o pH ficou 14. A solução ficou sob agitação durante 40 minutos para completa homogeneização. As soluções resultantes foram transferidas para um reator de PTFE, que foi lacrado e inserido em um forno de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (2,45 GHz, 800 W). O sistema foi tratado termicamente a 100 °C durante 8 minutos com uma taxa de aquecimento fixada em 10 °C/min, o reator foi naturalmente resfriado à temperatura

ambiente. A suspensão resultante foi transferida para tubos de centrifugação, e submetidas a três ciclos de lavagens com água destilada, com o auxílio de uma centrífuga a 2000 rpm durante 15 min cada. Por último, os precipitados foram coletados e secos a 100 °C por 48 horas em estufa. Os pós foram designados como P20, P24, P28 e P212, para a síntese 2 dopado com 0, 4, 8 e 12 % de Nd, respectivamente.

4.4. Procedimentos de caracterização empregados

4.4.1. Difração de raios X (DRX)

Um dos principais usos da difratometria de raios X está na determinação da estrutura cristalina. O tamanho e geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas desses picos.

A DRX foi empregada para analisar o comportamento e a evolução das fases cristalinas do CeO₂. As medidas foram obtidas com um difratômetro RIGAKU SmartLab. O equipamento foi operado com voltagem de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA. A fonte de radiação utilizada para as medidas foi a linha de emissão do cobre (Cu -K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada de 1 °/min para um intervalo em 2θ de 20 ° à 110 °. Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas do banco de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). O equipamento citado encontra-se no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira.

4.4.1.1. Tamanho Médio de Cristalito

O tamanho médio de cristalito (D_p) foi primeiramente observado e tratado por Scherrer em 1918^[54]. A equação de Scherrer é descrita pela equação 4.1:

$$D_p = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

Onde:

D_p é o diâmetro médio dos cristalitos;

k é a constante de Scherrer, normalmente usado 0,94, sendo indicado para partículas de morfologia esférica e estrutura cúbica;

λ é o comprimento de onda do raio X;

θ é o ângulo de Bragg (em graus); e

β é a largura a meia altura do pico principal (em radianos)^{[54][55]}.

Segundo Burton e colaboradores ^[55], ao interpretar a fórmula de Scherrer é importante não confundir o tamanho do cristalito com o tamanho do agregado policristalino.

Para estimar o tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas utilizou-se a equação 4.1, através de medições da FWHM do pico mais intenso (111).

4.4.2. Refinamento pelo método de Rietveld

Segundo Rietveld em 1969 ^[56], o refinamento de Rietveld era uma ferramenta aplicada apenas para padrões de difração de nêutrons. Em 1977, Young e colaboradores ^[57] fizeram uma adaptação para utilizar o refinamento para padrões de difração de raios X. A análise do refinamento de Rietveld, também chamado de refinamento estrutural, leva em conta toda a estrutura cristalina do composto estudado. Consiste em ajustar uma curva teórica aos picos experimentais, minimizando a diferença entre o padrão experimental e o calculado pelo método dos mínimos quadrados. O padrão calculado é obtido de um modelo cristalino (posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial) que seja parecido com a estrutura real ^[58]. Neste trabalho, o método de Rietveld foi aplicado para o refinamento estrutural determinando os parâmetros de rede e o volume da célula unitária.

O melhor ajuste do difratograma calculado ao experimental é obtido pelo método dos mínimos quadrados que minimiza os erros durante o refinamento ^[59]. Os parâmetros envolvidos neste método são divididos em duas categorias: estruturais dos picos difratados (posições atômicas, números de ocupação, fatores de temperatura e fator de escala); de perfil dos picos difratados (parâmetro de rede, fatores de assimetria, orientação preferencial, zero da escala 2θ e os parâmetros de largura de linha) ^{[58][57]}.

Para verificar a qualidade do ajuste são usados os fatores R e χ^2 , baseados na minimização das diferenças ou das intensidades integradas entre o padrão experimental e o calculado.

A quantidade minimizada é o resíduo R_e é dada pela equação 4.2 ^[59]:

$$R_e = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2 \quad (4.2)$$

Onde:

$w_i = 1/y_i(obs)$ é o peso atribuído a cada intensidade;

$y_i(obs)$ é a intensidade observada experimentalmente no i -ésimo passo do difratograma; e $y_i(calc)$ é a intensidade calculada no i -ésimo passo do difratograma.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir.

Depois da publicação do método de Rietveld foram desenvolvidos vários programas para aplicação do método. O programa utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Larson e Von Dreele e denomina-se GSAS (*General Structure Analysis System*) ^[60] com interface gráfica EXPGUI desenvolvida por Toby ^[61], onde os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD.

Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria, parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica e fatores de temperatura). O background foi corrigido usando o polinomial de Chebyshev do primeiro tipo. A função do perfil do pico foi modelada usando uma função de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) ^[62] com a função de assimetria descrita por Finger e colaboradores ^[63], que explica a assimetria devido a divergência axial. Para explicar a anisotropia na largura à meia altura das reflexões foi usado o modelo de Stephens ^[64].

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos, comparação dos resultados com aqueles obtidos na literatura e visualização gráfica dos padrões calculado e observado (gráfico de Rietveld) ^[65]. A qualidade do refinamento também é verificada através dos índices de qualidade, descritos a seguir.

O índice R_p é o índice de perfil, equação 4.3, e o R_{wp} é o índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil. O numerador dessa equação é a função minimização, equação 4.4. Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido.

$$R_p = 100 \frac{\sum_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i (y_i(obs))^2} \quad (4.3)$$

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

O índice R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} e é dado pela equação 4.5.

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

Onde:

N é o número de pontos medidos; e

P é o número de parâmetros refinados.

Outro parâmetro a se levar em conta é a qualidade do ajuste, χ^2 , equação 4.6.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (4.6)$$

χ^2 é chamado de “*goodness of fit*” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para os dados de difração medidos [65].

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} , equação 4.7.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_h |I_h(obs) - I_h(calc)|}{\sum_h I_h(obs)} \quad (4.7)$$

Onde:

$I_h(obs)$ é a intensidade observada para as reflexões de Bragg de índice $h = (h \ k \ l)$

$I_h(calc)$ é a intensidade calculada para as reflexões de Bragg de índice $h = (h \ k \ l)$.

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice de interesse para se avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

4.4.3. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar à DRX, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um dado material, ou seja, mais sensível às mudanças nos parâmetros de rede.

Segundo Sala ^[66], o espectro Raman ocorre em função do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. A molécula pode passar de um estado vibracional para outro, onde se verifica uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo desta maneira identificar as estruturas cristalinas por meio de seus modos vibracionais.

No efeito Raman, a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente, diferentemente do infravermelho, em que se considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a vibração.

O grupo espacial $Fm\bar{3}m$ a qual pertence à estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO_2 possui simetria O_h . Segundo a teoria de grupos, cristais de CeO_2 , apresentam 3 modos vibracionais $1F_{2g}$ e $2F_{1u}$. O modo ativo no Raman é o de simetria F_{2g} sendo triplamente degenerado. E os fônons de simetria $2F_{1u}$ são ativos somente no infravermelho ^[67]. Logo, o espectro Raman de primeira ordem do CeO_2 consiste de uma única linha Raman em torno de 465 cm^{-1} . No espectro Raman de segunda ordem da fase fluorita registra-se quatro ou cinco linhas Raman, que aparecem na faixa de 250 cm^{-1} e ombro entre 402 cm^{-1} e 595 cm^{-1} ^{[68][69]}.

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas a temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Synapse (HORIBA Jobin Yvon, França) acoplado com um microscópio óptico modelo BX41 (Olympus, Japão) e equipado com um laser de Nd-YAG ($\lambda = 514,5\text{ nm}$) operado em 100 mW. Para a região compreendida de 200 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} . O equipamento encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

Para a realização da análise, inicialmente desaglomerou-se os pós com o auxílio de um almofariz de ágata. Posteriormente transferiu-se parte desse pó para uma lâmina de vidro, prensando-o com o auxílio de uma lamínula também de vidro. Este procedimento foi realizado para todas as amostras. O equipamento citado encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.4.4. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

De acordo com Nakamoto ^[70], a espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada para a análise e caracterização das unidades estruturais dos compostos e se baseia nas frequências vibracionais de cada grupo presente no composto.

As bandas formadas no espectro ocorrem devido à absorção da radiação infravermelha, sendo que cada grupo absorve uma frequência selecionada dessa radiação. A radiação absorvida corresponde às frequências vibracionais, abrangidas pelo estiramento e deformação do ângulo de ligação pela maioria dos íons poliatômicos. A maioria dos sólidos possui um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica do composto ^[66].

No processo de absorção, estas frequências de radiação infravermelha que combinam com a frequência vibracional natural do grupo em questão são absorvidas e essa energia serve para aumentar a amplitude do movimento vibracional da ligação.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras os quais indicariam a presença de possíveis segundas fases que por sua vez poderiam degradar a propriedade elétrica.

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo Frontier da Perkin Elmer em modo de transmitância. Os espectros foram medidos com 64 varreduras na região entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} usando uma resolução de 1 cm^{-1} . Todas estas medidas foram feitas em temperatura ambiente. O equipamento encontra-se na Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira – UNIFEI.

Amostras na forma de pastilhas foram preparadas, colocando-se cerca de 1 mg do pó cerâmico e cerca de 100 mg de brometo de potássio (KBr) (substância opticamente transparente para comprimentos de onda situados na região do infravermelho) em um almofariz para desaglomerar e homogeneizar o tamanho das partículas desta pequena

quantidade de amostra com o auxílio de um pistilo. A mistura resultante foi inserida em um pastilhador, onde foi aplicada pressão, resultando em uma pastilha fina e transparente.

4.4.5. Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível

A espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizada para compreender a estrutura de bandas eletrônicas do sólido. As medidas de Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível das amostras foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrofotômetro modelo UV-2600 SHIMADZU, programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se comprimentos de onda situados na faixa de 190 nm a 1400 nm para obter os espectros. O equipamento citado encontra-se no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados na Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira.

4.4.5.1. Cálculo da energia de bandgap (E_{gap})

A teoria de Quantização de Energia fundamentada por Planck afirma que a energia (E) de um único fóton em J ou eV é determinada pela equação 4.8 e 4.9 [71].

$$E = h\nu \quad (4.8)$$

$$E = h \left(\frac{c}{\lambda} \right) \quad (4.9)$$

Sendo:

h: constante de Planck ($h = 6,6262 \times 10^{-34}$ J.s);

ν : frequência (s^{-1});

c: velocidade da luz ($c = 2,997 \times 10^8$ m/s);

λ : o comprimento de onda (m).

Às vezes, é necessário conhecer a absorbância α da substância em estudo quando aborda fenômenos que abordam a interação de fótons com a matéria. Para o caso de filmes finos, a lei de Beer-Lambert permite estimar o valor desta variável pela equação 4.10 [72].

$$\alpha = \left[-\ln \left(\frac{T_a}{100} \right) \right] / X_F \quad (4.10)$$

Onde:

α : é a absorvância (m^{-1} para este caso);

T_a : transmitância;

x_F : espessura do filme.

Como esta lei não se aplica para as situações em que os materiais estão sob a forma de pó, devido à indefinição do caminho ótico, então a equação (4.10) foi modificada gerando a equação 4.11 ^[72].

$$\alpha = -\ln\left(\frac{r}{100}\right) \quad (4.11)$$

Onde se leva em consideração a refletância do pó r (%).

Tendo conhecimento de todas estas variáveis físicas, a E_{gap} de um óxido semiconductor pode ser calculada qualitativamente pelo método proposto por Wood e Tauc ^[73]. Conforme estes pesquisadores, a E_{gap} está relacionada com a absorvância e a energia dos fótons pela equação 4.12.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (4.12)$$

Em que:

A: constante;

n: variável que depende do tipo de transição eletrônica ($n = 1/2, 2, 3/2$ ou 3 para permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta, respectivamente).

Em uma estrutura de banda parabólica, o *bandgap* óptico e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores podem ser calculados pela equação de Wood e Tauc ^[73], equação (4.12). Os cristais cúbicos de $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ apresentem resultados experimentais de E_{gap} muito próximos das transições permitidas diretas. Baseado nestas informações, os valores de E_{gap} dos cristais cerâmicos de $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ foram calculados usando $n = 1/2$ na equação (4.12).

A energia do *bandgap* óptico (E_{gap}) foi calculada pelo método proposto por Kubelka e Munk ^[74]. Esta metodologia baseia-se na transformação das medidas de refletância difusa para estimar os valores de E_{gap} com boa precisão dentro dos limites das hipóteses, quando modelado em três dimensões. Particularmente, é útil em casos limitados

de uma camada de amostra infinitamente espessa. A equação de Kubelka-Munk (4.13) para qualquer comprimento de onda é descrita como:

$$F(R_{\alpha}) = \frac{(1-R_{\alpha})^2 K}{2R_{\alpha} S} \quad (4.13)$$

Onde:

$F(R_{\alpha})$ é a função de Kubelka-Munk ou refletância absoluta da amostra;

$R_{\alpha} = \frac{R_{amostra}}{R_{MgO}}$ sendo R_{α} a refletância quando a amostra é infinitamente espessa (o sulfato

de bário foi utilizado como amostra padrão nas medidas de refletância);

K é o coeficiente de absorção molar;

s é o coeficiente de espalhamento.

Usando a função de Kubelka-Munk descrita na equação (4.13) e com o termo $k=2\alpha$ e $s=C_2$ como constante, obtém-se a equação modificada como indicado na equação (4.14).

$$[F(R_{\alpha})hv]^2 = C_2(hv - E_{gap}) \quad (4.14)$$

Portanto, encontrando o valor de $F(R_{\alpha})$ a partir da equação (4.13) e traçando um gráfico de $[F(R_{\alpha})hv]^2$ em função de hv , foi possível determinar o valor de E_{gap} dos cristais de $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$, traçando-se uma reta a partir da extrapolação da região linear e determinando-se o valor quando esta toca no eixo x ^{[65][69]}.

Uma característica da curva de absorção do UV-Vis é a existência de um decaimento exponencial, que é chamado de cauda de F. Urbach ^[75]. O perfil deste decaimento reflete na densidade de estados de energia existentes na região proibida. Quanto menor for a inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, maior será o grau de desordem que poderá possuir o material. Assim, esta desordem pode produzir níveis intermediários de energia na região proibida do material, associada com vacâncias de oxigênio, impurezas, tensões e deformações nas ligações entre os átomos. As diferentes distribuições de níveis energéticos na região proibida estão organizadas em níveis rasos ou profundos, possibilitando inúmeras transições eletrônicas ^[65].

4.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

Segundo Maliska ^[76], na microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia, composição, cristalografia, etc.). No MEV, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação à observação da superfície de materiais, onde revela a morfologia dos materiais sólidos, podendo avaliar o tamanho e forma das estruturas ou grãos formados, que podem influenciar significativamente nas propriedades sensoras do óxido de cério. Para poder estimar com precisão a morfologia dos pós de CeO₂, foi utilizado um microscópio de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) com uma voltagem de aceleração de 5 kV. O equipamento citado encontra-se no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

As amostras foram preparadas dispersando aproximadamente 1 mg de pó de Ce_{1-3/4x}Nd_xO₂ em 20 mL de água deionizada. As soluções foram submetidas ao banho de ultrassom por 20 minutos para que ocorra a dispersão das partículas nesse líquido. Em seguida, uma alíquota desta suspensão foi depositada sobre um substrato de silício e este aderido à porta amostra de alumínio por fita condutiva de carbono. Após a evaporação do solvente, contatos elétricos foram feitos, interligando as bordas do substrato com a superfície da porta amostra, utilizando-se tinta de prata. Todas estas etapas foram realizadas sob condições de temperatura ambiente.

4.4.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O uso da microscopia eletrônica de transmissão se faz necessária para um bom entendimento dos sistemas manométrico, pois possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: (a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra; (b) facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios X. A resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais obtidos via rota HMO.

Para estimar o tamanho de partículas, foram obtidas micrografias por microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 (FEI) operando a 200 kV e munido de câmera CCD (charge-coupled device) que é um dispositivo de carga acoplada utilizado para a captação de imagens no Laboratório de Microscopia da UFMG. As amostras foram preparadas através da dispersão do respectivo pó em água com auxílio de banho de ultrassom. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre filme de carbono suportado em grade de cobre para a observação no microscópio.

4.4.8. Espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons (PALS)

A PALS é uma ferramenta não destrutiva que apresenta excelentes resultados na detecção de defeitos e a determinação do tipo de defeito. Quando um pósitron entra em um sólido perde sua energia cinética rapidamente, em tempos de até picosegundos, atingindo o equilíbrio térmico com a rede cristalina. Em seguida o pósitron é aniquilado junto com um elétron ou pode ser capturado por um defeito do tipo vacância. É possível relacionar o tempo de vida do pósitron com o volume associado com a armadilha positrônica, por isso defeitos com maior volume apresentam um tempo de vida maior. Os defeitos tipo vacâncias com carga neutra ou negativas são armadilhas positrônicas mais eficientes devido à falta do íon positivo.

Os espectros de PALS foram obtidos usando um espectrômetro de tipo *fast-fast* com uma resolução temporal de 210 ps em uma geometria colinear, Figura 14(a), disponível no Instituto de Física de Materiales de Tandil, UNICEN – Argentina. Como fonte de pósitrons foi utilizada uma fonte selada de 10 μC de $^{22}\text{NaCl}$ depositada em duas laminas finas de Kapton (7,5 μm de espessura) intercalada entre duas amostras da mesma

composição. Os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente e, tipicamente, foram coletadas $1,5-2 \times 10^6$ contagens por espectro.

Os espectros de tempo de vida (t) foram analisados com uma somatória de decaimentos exponenciais como função da resolução do espectrômetro, assim:

$$n(t) = \sum_i I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (4.15)$$

Onde o pósitron é aniquilado no estado i com um tempo característico τ_i e uma intensidade I_i . Para cada tipo de estado ou armadilha positrônica a intensidade está relacionada com a concentração desta no material.

Para preparar as amostras utilizadas para a medição por PALS, discos com diâmetro de 6,5 mm e espessura de 1,3 mm foram modificados por compressão de pressão em cerca de 200 mg de pó, Figura 14(b).

Os valores de vida útil relatados neste estudo resultaram de uma média de pelo menos dez medições em cada amostra, mantendo as mesmas condições experimentais. Depois de subtrair o fundo e a contribuição da fonte, os espectros de PALS foram analisados usando o código LT10 [77]. A partir da decomposição dos espectros, vários componentes do tempo de vida do pósitron foram obtidos. Cada componente, que correspondia à probabilidade de formação de um determinado estado de pósitron i , era caracterizado por um tempo de vida de pósitron τ_i e sua intensidade associada I_i . Tal estado pode ser deslocado na rede cristalina denominada bulk state, que é caracterizada por um tempo de vida τ_b ; ou um estado localizado em uma armadilha de pósitrons, isto é, um local de defeito semelhante a vazio τ_d , onde τ_d é maior do que τ_b . A diferença entre os dois tempos de vida aumenta fortemente quando o volume aberto associado a uma armadilha de pósitrons aumenta [78]. É bem conhecido que, em espectros de PALS, o parâmetro mais estatisticamente robusto é o tempo de vida médio do pósitron τ_m definido como a soma dos tempos de vida individuais ponderados pela intensidade normalizada de cada componente de vida, equação 4.16.

$$\tau_m = \sum_i I_i \tau_i \quad (4.16)$$



Figura 14: (a) Equipamento utilizado para medidas de PALS; (b) amostra preparada para realizara PALS.

4.4.9. Abordagem teórica e detalhes computacionais

Para auxiliar na compreensão das propriedades eletrônicas do dióxido de cério dopado com neodímio investigações dos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria da densidade funcional (DFT) ^{[79][80][81]} foram realizados com a aproximação de gradiente generalizado (GGA) de spin polarizado empregando a troca semi-local Perdew - Burke-Ernzerhof (PBE) ^[82] e correlação funcional de energia, que fornece uma descrição adequada da estrutura de banda eletrônica para sistemas de dióxido de cério ^[83]. A equação de Kohn-Sham foi resolvida usando o método de onda plana aumentada do projetor de elétrons (PAW) ^{[84][85]}, onde os estados de valência para átomos de cério, oxigênio e neodímio usados nos cálculos foram $4f^15d^16s^2$, $2s^22p^4$ e $4f^46s^2$, respectivamente, conforme implementado no pacote de simulação Vienna ab initio (VASP) ^{[86][87][88]}, versão 5.4.4. O volume total de equilíbrio foi alcançado realizando a minimização do tensor de tensão com um corte de extensão de onda plana de 829 eV, enquanto para as otimizações de forças atômicas foi aplicado um corte de 466 eV, que é 12,5 % maior do que o valor recomendado pelo pacote VASP. A convergência lenta (rápida) para o tensor de tensão (forças atômicas) é devido ao número de ondas planas usadas no cálculo. Para a integração da zona de Brillouin, foi empregada uma malha $2 \times 2 \times 2$ k para as otimizações do tensor de tensão e da força atômica, e o dobro desse valor para as propriedades eletrônicas. Para evitar ocupação parcial na descrição dos estados eletrônicos, uma mancha gaussiana de 0,01 eV foi empregada em todos os cálculos. O critério de convergência autoconsistente adotado foi de 10^{-6} eV e os átomos foram autorizados a relaxar até que todas as forças fossem menores que 0,01 eV/Å em cada átomo. Uma descrição melhorada para a estrutura

de banda eletrônica foi obtida usando a metodologia de correção de Hubbard no local (PBE + U), conforme proposto por Dudarev et. al.^[89], onde as correções de Hubbard (U) foram 4,50 eV, 5,0 eV e 5,50 eV nos estados f-Nd, f-Ce e p-O, respectivamente, de acordo com as referências ^{[90][91][92]}.

4.4.10. Análise de resistência elétrica

As medidas de resistência elétrica foram realizadas em função do tempo (à 400 °C) e temperatura com taxa de aquecimento de 2 °C/min, em diferentes atmosferas, vácuo (10^{-4} mmHg), ar (760 mmHg) e CO (50 mmHg). As medições elétricas foram feitas em um dispositivo optoeletrônico (patente INPI Argentina 201501039539/INPI Brazil 10 2016 028383 3) ^{[93][94]}, Figura 15, consistindo de uma câmara fechada na quais três ciclos de aquecimento no vácuo até 380 °C foram feitos antes da medição dos valores de resistência, assegurando a volatilização de qualquer umidade. As medições foram feitas quando as amostras chegaram a um estado estacionário e não foram observadas alterações na resistência ao longo do tempo, com uma magnitude aplicada de corrente de excitação de 1 mA, obtida usando a técnica de dois fios com uma medição do tipo corrente contínua (DC). Um multímetro Agilent 3440A foi usado para as medições de resistência elétrica. Os equipamentos encontram-se localizado na Faculdade de Engenharia da Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Mar del Plata, Argentina.

Para o processo de deposição dos filmes, fez-se uso de uma técnica de deposição manual, semelhante ao processo de *screen-printing*, em substratos isolantes de alumina (Al_2O_3) com eletrodos interdigitados de Platina (Pt), Figura 16(a). Os substratos tem uma densidade experimental de 96%, produzidos a partir da deposição de uma camada de adesão de 25 nm de Titânio (Ti), seguido da deposição do filme de Pt de 200 nm. Os eletrodos interdigitados de Pt foram delineados por um laser de micro-usinagem caseiro. As dimensões do substrato são 20×10 mm (comprimento x largura) e os eletrodos de Pt têm uma resistência de 10 Ω .

Para a deposição dos filmes sensores, parte-se das etapas de limpeza dos substratos em cuba ultrassônica durante 20 min, em temperatura ambiente, com auxílio de detergente, álcool etílico e água destilada. Após limpeza, estes foram secados em estufa laboratorial para posterior deposição dos filmes sensores. Com os substratos limpos e secos, parte-se para o processo de deposição, o qual tem início com a dissolução das nanopartículas de

cério obtido na síntese HMO em um aglutinante orgânico (Glicerina P.A), na proporção de 30 mg para uma gota (0,5 mL) de solução, seguida da homogeneização do sistema. Posteriormente, realiza-se a deposição desta resina sobre o substrato, com auxílio de micro espátula, a fim de garantir que esta caia sobre os sulcos das trilhas interdigitadas, Figura 16(b). Após tal procedimento, realiza-se etapa de secagem em estufa, sob temperatura de 90 °C, durante 72 h. Por último, os filmes são tratados em atmosfera de ar sintético a 380 °C, por 2 h, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, a fim de garantir a completa volatilização da solução ligante (glicerina) utilizada na formulação dos filmes, como proposto por Aldao ^[95]. para então serem levados a caracterização das medidas elétricas frente a atmosfera de CO(g). Foi selecionada a temperatura de 380 °C por ser a temperatura de maior resposta elétrica, equivalente temperatura de trabalho, nesta atmosfera específica. Sendo assim, tais procedimentos são utilizados para todas as amostras, a fim de manter um padrão em relação ao tratamento das amostras dopadas.



Figura 15: Dispositivo opticoeletrônico utilizado para realizar as caracterizações sensoras.

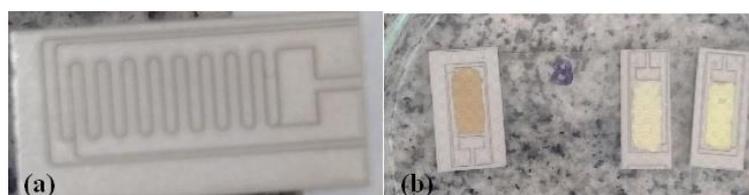


Figura 16: (a) substrato pronto para deposição dos filmes sensores (b) substrato com o filme depositado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medidas de caracterização dos pós do óxido de cério puro e dopado com neodímio sintetizado pelo método HMO. Para a caracterização estrutural utilizou-se as técnicas de DRX com refinamento de Rietveld, espectroscopia de espalhamento Raman e FT-IR. Para a determinação da morfologia empregou-se MEV-FEG. Para a caracterização da propriedade ótica foi realizada UV-Vis. Para entender os defeitos no material foi realizado os cálculos teóricos junto com a PALS. Para finalizar, efetuaram-se análises elétricas de resistência para analisar as propriedades sensoras do material. A identificação das amostras está detalhada na Tabela 3 abaixo.

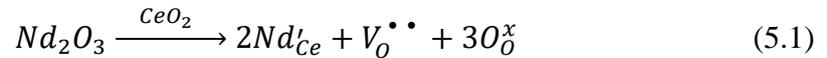
Tabela 3: Identificação das amostras

Sigla	Amostra
P10	Síntese 1: óxido de cério puro
P14	Síntese 1: óxido de cério dopado com 4% Nd
P18	Síntese 1: óxido de cério dopado com 8% Nd
P112	Síntese 1: óxido de cério dopado com 12% Nd
P20	Síntese 2: óxido de cério puro
P24	Síntese 2: óxido de cério dopado com 4% Nd
P28	Síntese 2: óxido de cério dopado com 8% Nd
P212	Síntese 2: óxido de cério dopado com 12% Nd

5.1. Análise de difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos pós $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ para valores de $x=0,00\%$; $4,00\%$; $8,00\%$ e $12,00\%$ em mol estão apresentados nas Figuras 17 e 18. Foram identificados segundo os planos de padrão de difração como sendo de estrutura cúbica do tipo fluorita, grupo espacial $Fm\bar{3}m$, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD N° 72155 para o óxido de cério IV ^[96].

A Figura 17 indica que os pós preparados através da solubilização do nitrato de cério em água e com agente mineralizador KOH (P10, P14, P18, P112) estão livres de fases secundárias em todas as concentrações, com a presença de picos de difrações intensos, formando uma solução sólida, segundo a equação de Kröger-Vink ^[97], equação 5.1.



A Figura 18 ilustra que os pós preparados adicionando o nitrato de cério diretamente no agente mineralizador KOH (P20, P24, P28, P212) estão livres de fases secundárias até a concentração de 8 % em mol de neodímio, formando uma solução sólida monofásica cristalina conforme a equação 5.1. Com 12 % (P212) em mol de neodímio apareceu uma fase secundária do Cério que provavelmente não conseguiu solubilizar no KOH. Os picos estão bem intensos e alargados, o que pode indicar que o tamanho de partícula esteja menor.

A dissolução do Nd_2O_3 na rede do óxido de cério provoca um deslocamento dos picos, devido ao maior raio iônico dos íons Nd^{3+} em relação aos íons Ce^{4+} , indicando a existência de uma solução sólida ^[64]. Esse fato foi observado nas Figuras 17 e 18.

Este resultado mostra que o método de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas promove a formação do óxido de cério cristalino monofásico em baixa temperatura, 100 °C, e com tempo reduzido de 8 minutos. Isto pode estar relacionado com o método de síntese, dos sais metálicos solúveis e o agente mineralizador (KOH) serem dissolvidos em um meio aquoso, que favorece a interação eletrostática entre os íons em suspensão promovendo a formação de um sólido cristalino ^[98].

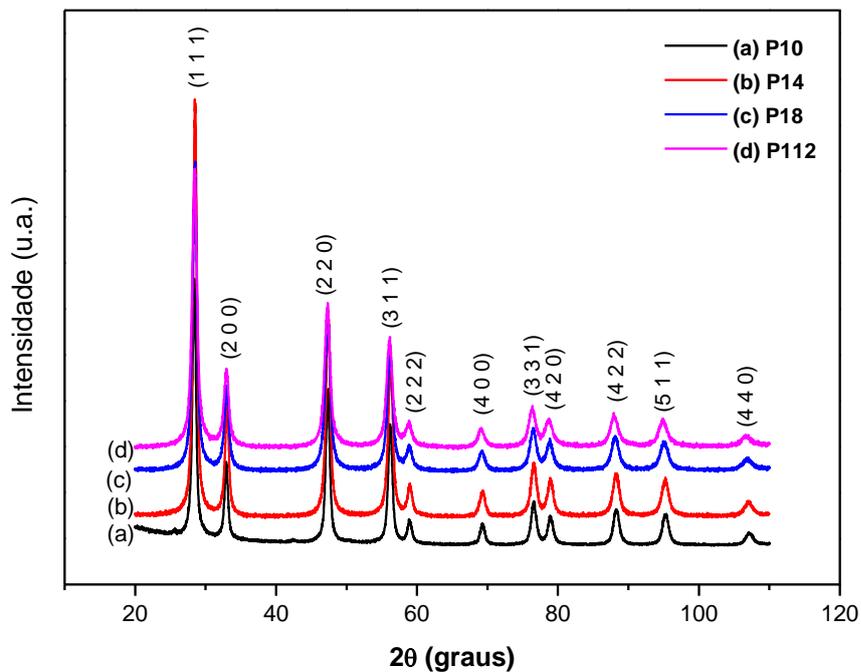


Figura 17: Padrões de DRX dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

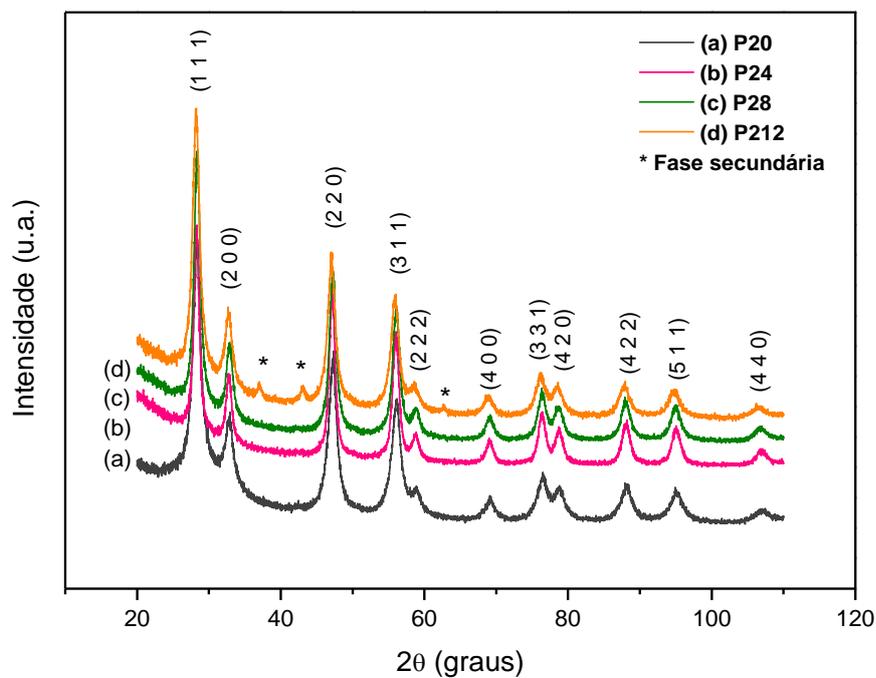


Figura 18: Padrões de DRX dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos pela equação de Scherrer, equação 4.1, para o tamanho médio de cristalito dos pós de óxido de cério puro e dopado. Foram obtidos pós com tamanhos médios de cristalitos nanométricos dentro dos valores encontrados na literatura para a síntese hidrotérmica do óxido de cério puro, variando de 3 a 20 nm [99][100][101][102][103][104]. Observa-se que o tamanho médio de cristalito diminui com o aumento do dopante, pois ocorre a diminuição da intensidade do pico e o aumento da largura a meia altura, indicando a inibição do crescimento do cristal^[105]. Esse fato se deve a utilização de ácido nítrico (HNO₃) durante as etapas experimentais de preparação das soluções precursoras para a dissociação do óxido de neodímio (Nd₂O₃), que é então adicionado à solução precursora de nitrato ceroso. Uma vez em solução, os íons nitrato (NO³⁻) do ácido nítrico se dissociam, aumentando as chances de formação de subprodutos, tais como o nitrato de potássio (KNO₃), responsáveis por circundar as partículas de óxido de cério nucleadas, retardando seu crescimento sob a ação da radiação de micro-ondas^[52].

Tabela 4: Tamanho médio de cristalito (D_p).

Amostra	2θ (graus) (1 1 1)	Tamanho médio de cristalito (nm)
P10	28,39	11,85
P14	28,49	11,68
P18	28,46	9,87
P112	28,44	9,11
P20	28,32	5,06
P24	28,24	7,27
P28	28,35	6,33
P212	28,21	5,28

5.2. Refinamento de Rietveld

Os parâmetros de rede e volume da célula unitária dos cristais de CeO₂ puro e dopado com e neodímio, obtidos pelo HMO foram determinados por refinamento estrutural usando o método de Rietveld.

As Figuras 19 e 20 ilustram o resultado gráfico do refinamento. Esses gráficos consistem da sobreposição do padrão observado (mostrado por pontos) e o padrão calculado (mostrado por uma linha contínua), segmentos de linha verticais que mostram as posições dos picos de Bragg para cada fase, e mais abaixo está a diferença entre o difratograma observado e o calculado.

A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente aos padrões ICSD No. 72155 para CeO_2 . Em geral, a diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os calculados é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$), havendo uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades e as posições dos picos de Bragg.

Além da visualização gráfica, a Tabela 5 ilustra os valores dos índices estatísticos de qualidade do refinamento (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2). Geralmente, a ordem de grandeza do índice ponderado de perfil, R_{wp} , situa-se entre 10 e 20 % para refinamentos com raios X ^[59]. Já para o R_{Bragg} em análises de Rietveld via difração de raios X chegam aos 9 %. O χ^2 precisa estar com valor próximo de 1,0. Com isso, constata-se que eles estão de acordo com os valores aceitáveis para uma boa qualidade do refinamento estrutural.

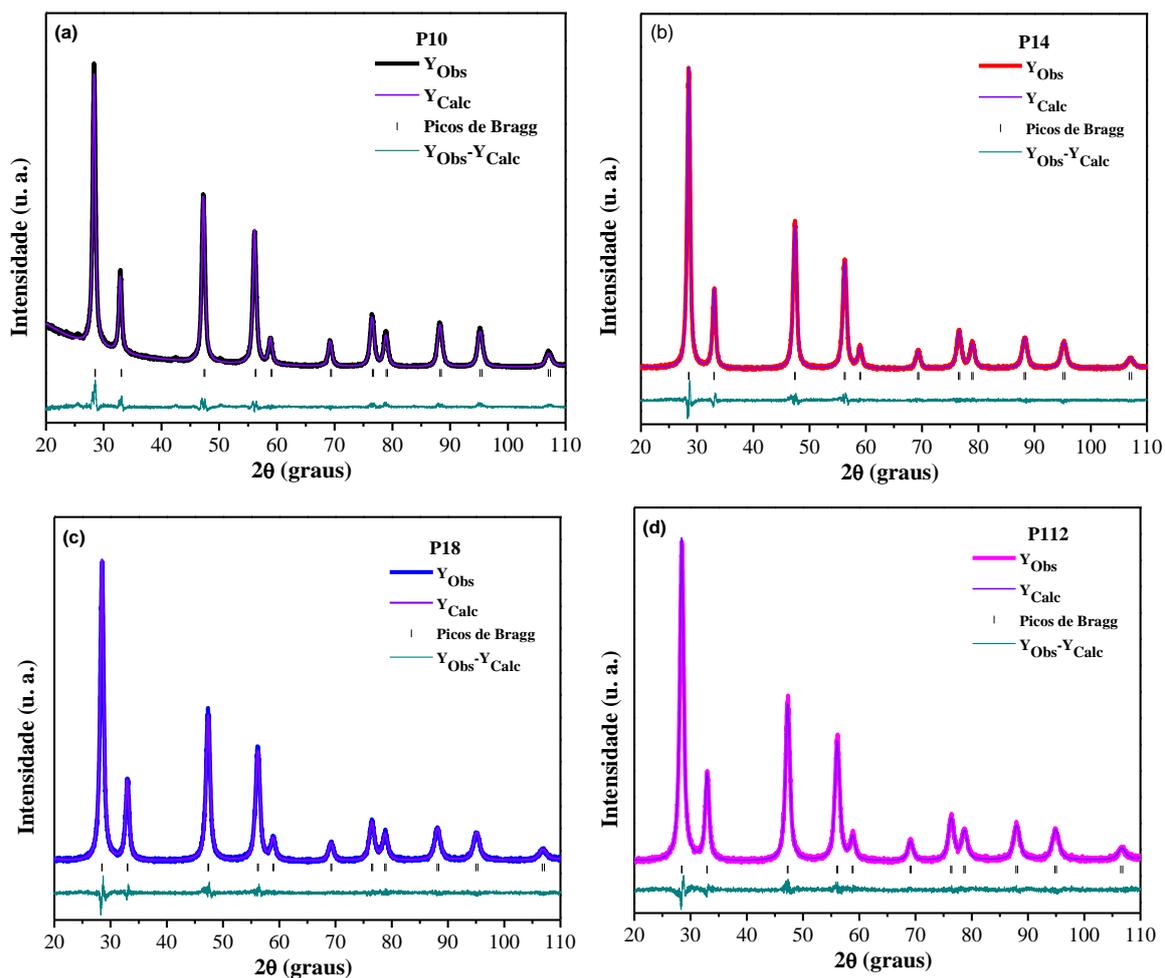


Figura 19: Refinamento de Rietveld dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

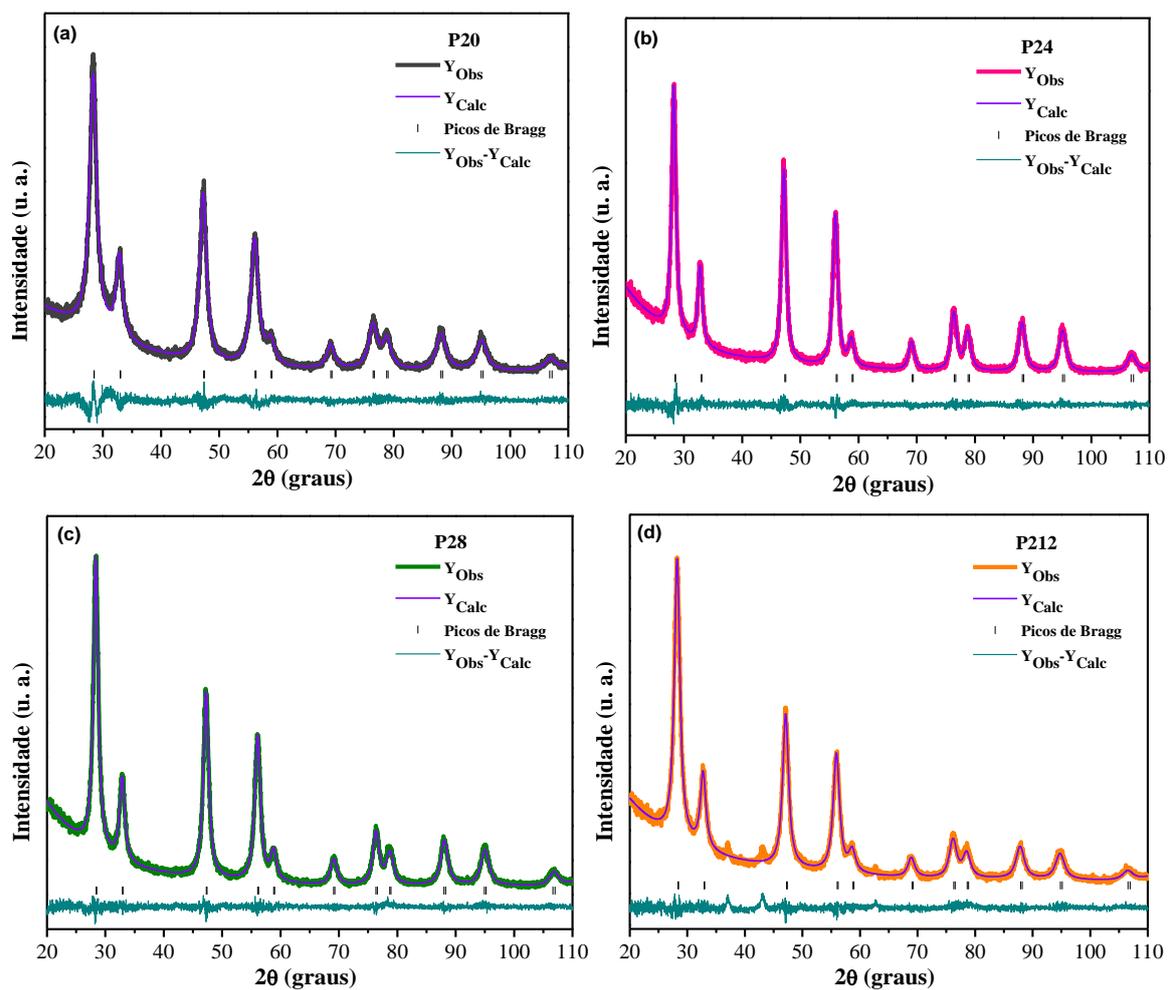


Figura 20: Refinamento de Rietveld dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

Tabela 5: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento de Rietveld para os cristais de CeO₂ com Nd.

Amostra	Parâmetros $a = b = c$ (Å)	Volume da célula (Å ³)	R_{Bragg} (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)	χ^2
P10	5,4175	159,001	4,70	5,29	4,23	1,49
P14	5,4220	159,404	1,31	5,10	4,07	1,50
P18	5,4285	159,972	1,76	4,89	3,88	1,29
P112	5,4351	160,553	1,64	4,86	3,84	1,31
P20	5,4224	159,436	1,92	6,27	4,93	1,14
P24	5,4207	159,288	2,37	6,44	4,84	1,09
P28	5,4260	159,756	1,77	6,09	4,45	1,06
P212	5,4353	160,572	2,36	6,17	4,41	1,14

As Figuras 21 e 22 ilustram os gráficos dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária dos pós de cério obtidos pelo refinamento de Rietveld com a composição, a partir dos dados da Tabela 5. Pode-se observar que houve um aumento do parâmetro de rede e, conseqüentemente, do volume da célula unitária quando a concentração de Nd na estrutura do óxido de cério aumenta. Isso acontece devido a presença do átomo de Nd que aumenta o raio iônico da rede, o que resulta em um ligeiro aumento na distância entre os átomos (parâmetro de rede). Esse fato também foi observado por Nurhasanah^[106] e seus colaboradores quando sintetizaram nanopartículas de óxido de cério dopado com neodímio pelo método Pechini, onde aqueceram a mistura das soluções de nitrato de cério e nitrato de neodímio a 600 °C durante 30 h.

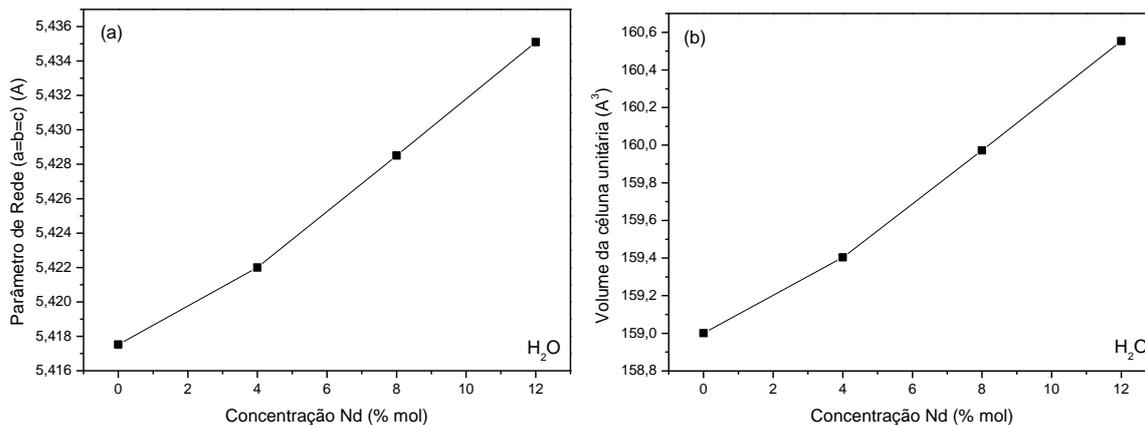


Figura 21: (a) Parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária dos pós de $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ com ($x = 0; 4,0; 8,0$ e $12,0$ %) solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

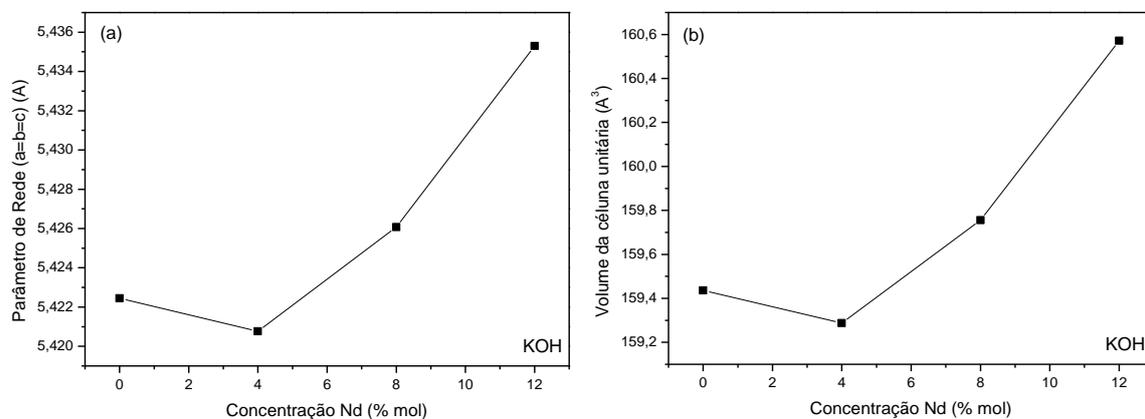


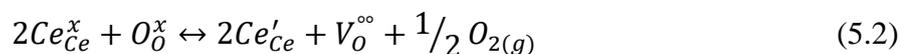
Figura 22: (a) Parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária dos pós de $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ com ($x = 0; 4,0; 8,0$ e $12,0$ %) solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

5.3. Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman

A fim de obter informações estruturais a curto alcance, ou seja, de ordem local, e com o intuito de compreender os efeitos resultantes da inserção do dopante foram realizadas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman a temperatura ambiente. As Figuras 23 e 24 ilustram os espectros Raman para os pós de $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ ($x=0,00$ %; $4,00$ %; $8,00$ %; $12,00$ % em mol), dentro da faixa de 200 a 800 cm^{-1} . A banda ativa triplamente degenerada, F_{2g} , a 460 e 456 cm^{-1} , medida para amostras policristalinas, está

ligeiramente deslocada em comparação com o monocristal de óxido de cério F_{2g} 465 cm^{-1} [68]. Este resultado foi consistente com os obtidos por DRX, onde ocorreu a conversão completa dos óxidos de interesse. Esta banda está associada ao estiramento da ligação Ce-O, onde Ce e O são 8 e 4 vezes coordenados, respectivamente, ou seja ao movimento dos átomos de oxigênio. Isso torna a vibração muito sensível a alterações microestruturais, como desordem de oxigênio na sub-rede e não estequiométrica e os cátions Nd^{3+} possuem raios iônicos maiores do que os cátions Ce^{4+} , sendo de $1,15 \text{ \AA}$ e de $1,02 \text{ \AA}$, respectivamente, pode causar uma assimetria no ordenamento cristalino das nanopartículas a curto alcance, gerando uma desordem local e diminuindo o número de onda dos modos vibracionais [96].

As vacâncias de oxigênio surgem através da substituição de átomos de cério (IV) por átomos de cério (III) ou átomos de impureza (dopante) no volume [107]. Esse surgimento das vacâncias é dado pela equação 5.2:



Onde:

Ce_{Ce}^x é o cério na sua posição normal na rede cristalina;

O_{O}^x é o oxigênio na sua posição normal na rede cristalina;

Ce'_{Ce} é a substituição de um íon Ce^{4+} por um íon Ce^{3+} ; e

$\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.

As mudanças devido a vacâncias de oxigênio também podem ser acompanhadas pelo aparecimento de bandas de segunda ordem em aproximadamente 250 cm^{-1} e entre 500 e 595 cm^{-1} [96][107][108]. Bandas de intensidade menores geralmente representam poucas vacâncias de oxigênio formadas nessas amostras. Com a adição do dopante Nd^{3+} essas bandas foram diminuindo a intensidade e isso poderia ser causado pela expansão da rede do óxido de cério que ocorreu durante os processos de formação de solução sólida, que pode inibir a criação de vacâncias de oxigênio [109]. Os dados da espectroscopia Raman são totalmente consistentes com os obtidos por DRX.

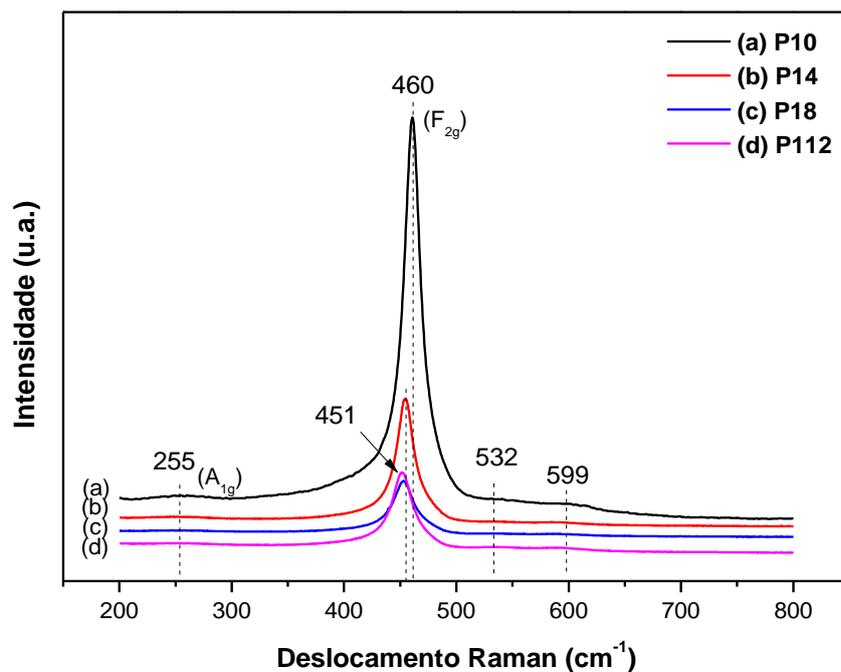


Figura 23: Espectros de espalhamento Raman dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

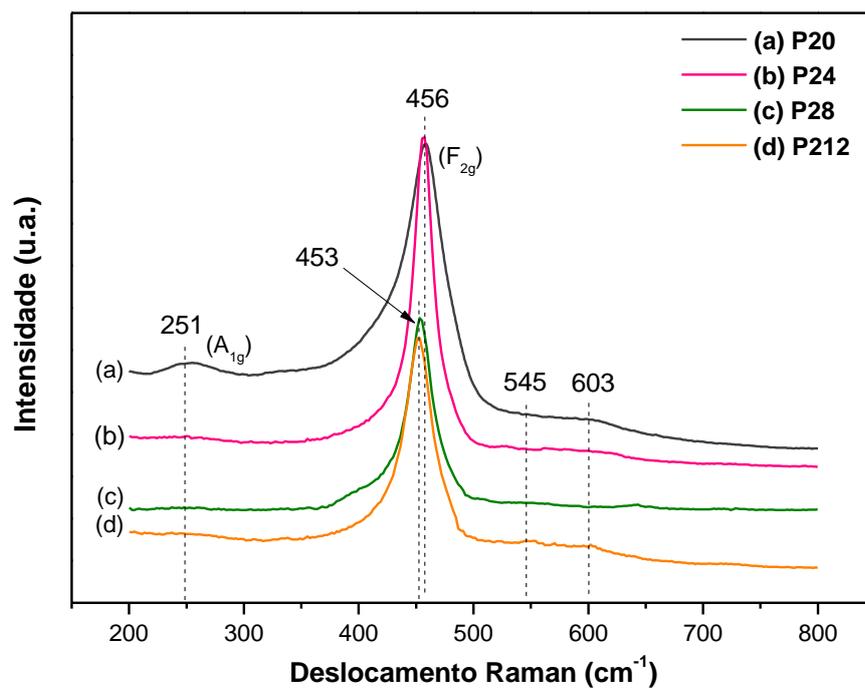


Figura 24: Espectros de espalhamento Raman dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

5.4. Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As Figuras 25 e 26 ilustram os espectros vibracionais na região do infravermelho dos pós de $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ ($x=0,00\%$; $4,00\%$; $8,00\%$; $12,00\%$ em mol), na região de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Observa-se comportamento semelhante em todas as amostras.

De acordo com a teoria de grupos, o CeO_2 possui 2 modos ativos na região do infravermelho que são triplamente degenerado com duas bandas de absorção relacionadas ao cluster $[CeO_8]$. As duas bandas localizadas a 1500 cm^{-1} e a 1300 cm^{-1} são vibrações de estiramento assimétrico das ligações Metal – O ^{[110][111]}. Já, os modos de flexão simétricos correspondentes a estas ligações foram verificados em torno de 500 cm^{-1} ^{[111][112][113]}. As outras bandas atribuídas à ligação metal-oxigênio não foram detectadas devido ao limite espectral do equipamento, pois estão situadas em números de onda inferiores a 400 cm^{-1} ^[112].

Foram encontradas outras bandas de absorção nos espectros destes pós. A banda em torno de 3400 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento das ligações O – H devido a umidade adsorvida na superfície da pastilha da amostra em KBr e é acompanhada de uma banda em 1600 cm^{-1} devido a deformação angular de H – O – H ^{[110][112][114][115]}. Já a banda em torno de 2300 cm^{-1} é proveniente do dióxido de carbono (CO_2) adsorvido nos cátions metálicos, devido à vibração de estiramento C = O do CO_2 presente no ar, assim como as observadas na região em cerca de 1000 cm^{-1} ^{[114][115][116]}. As bandas pouco intensas em torno de 1600 , 1500 e 1000 cm^{-1} , são semelhantes aos espectros de FT-IR de pós-comerciais de nanopartículas de CeO_2 ^{[110][111]}.

Deste modo, confirma-se que os nanocristais de óxido de cério foram de fato formados durante a síntese HMO. Ressalta-se ainda a ausência de grupos nitratos, oriundos do material precursor utilizado na síntese (nitrato de cério hexahidratado, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), corroborando com a conversão completa das espécies, presentes na solução, no óxido de interesse, conforme também observado nos resultados de DRX.

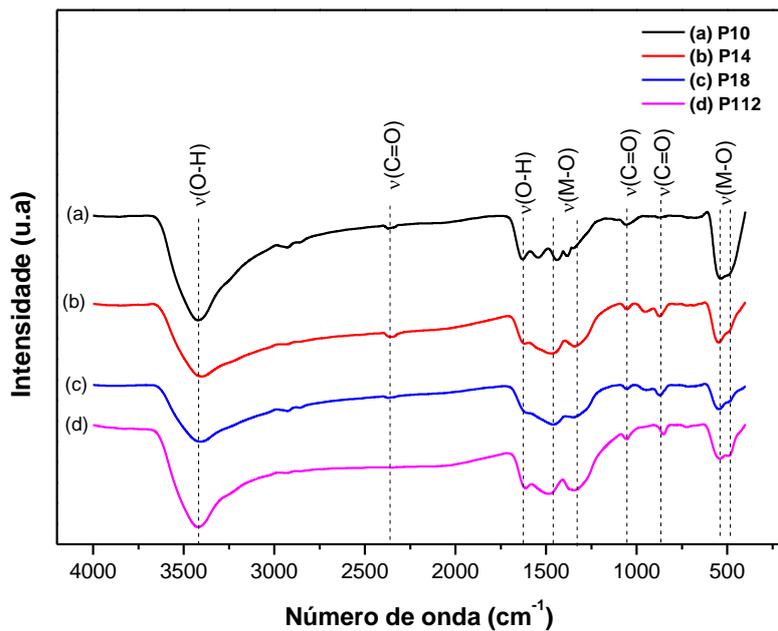


Figura 25: Espectros FT-IR dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

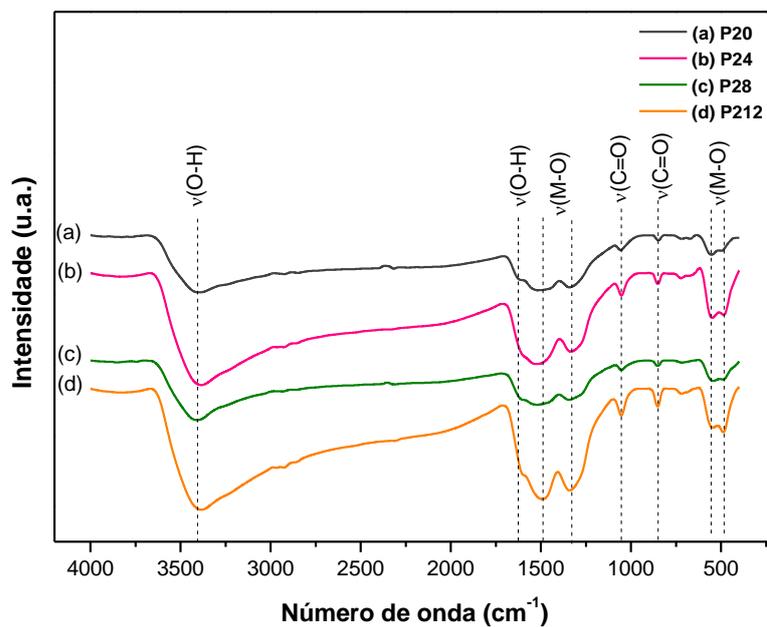


Figura 26: Espectros FT-IR dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG)

A influência do dopante no tamanho de partícula pode ser observada nas micrografias das Figuras 27 e 28 que ilustram a influência do dopante na rede do CeO₂. Observa-se que ocorreu a formação de aglomerados com o tamanho de partícula nanométrico, abaixo de 100 nm, com morfologia interdifusão no ponto de contato interpartículas depois do tratamento térmico, ou seja, ocorreu a formação de pescoço ^[53].

O Nd inibiu o crescimento das partículas reduzindo e aumentando a área superficial específica. Esse fato foi observado por Nurhasanah ^[106], Singhanian ^[117], Uslu ^[41] e seus colaboradores. A distribuição em tamanho parece ser homogênea e com aparência de formato arredondado.

O tamanho de partícula se torna menor e o parâmetro de rede aumenta quando o óxido de cério é dopado com o Nd, em comparação com o óxido de cério não dopado. Segundo Shehata e colaboradores ^[41], essas mudanças estruturais podem resultar do aumento da tensão na rede que é produzida por altas concentrações das vacâncias de oxigênio associadas aos íons Ce³⁺ no óxido de cério dopado.

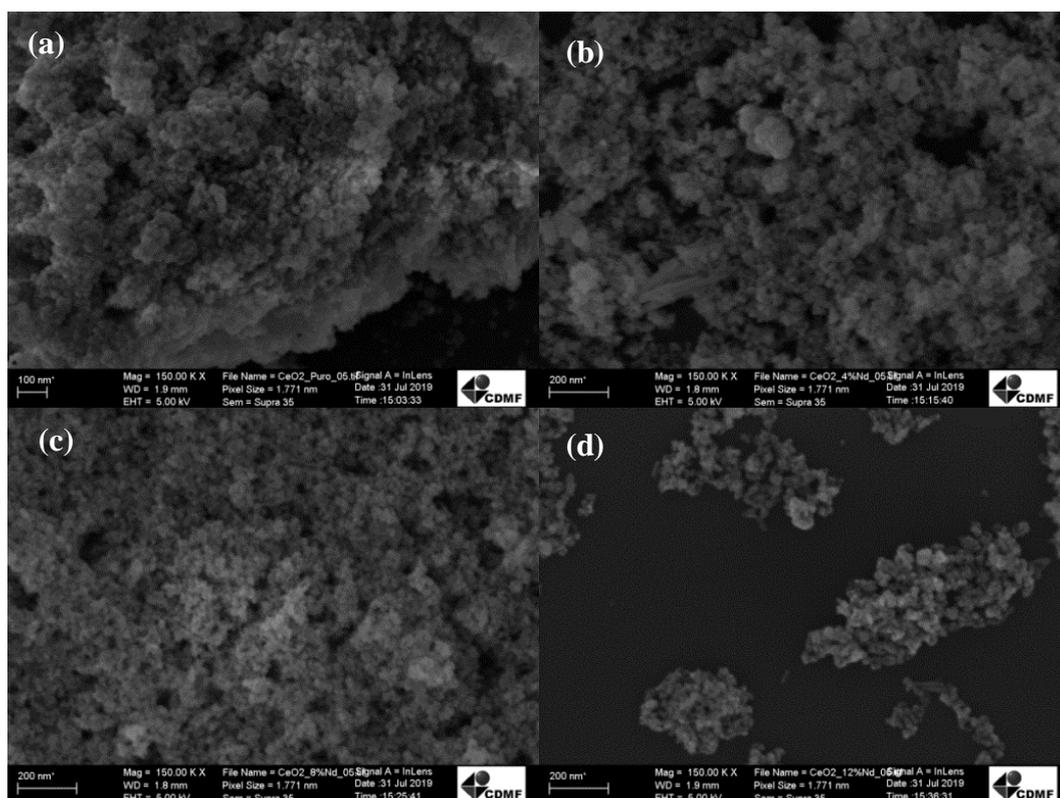


Figura 27: MEV dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

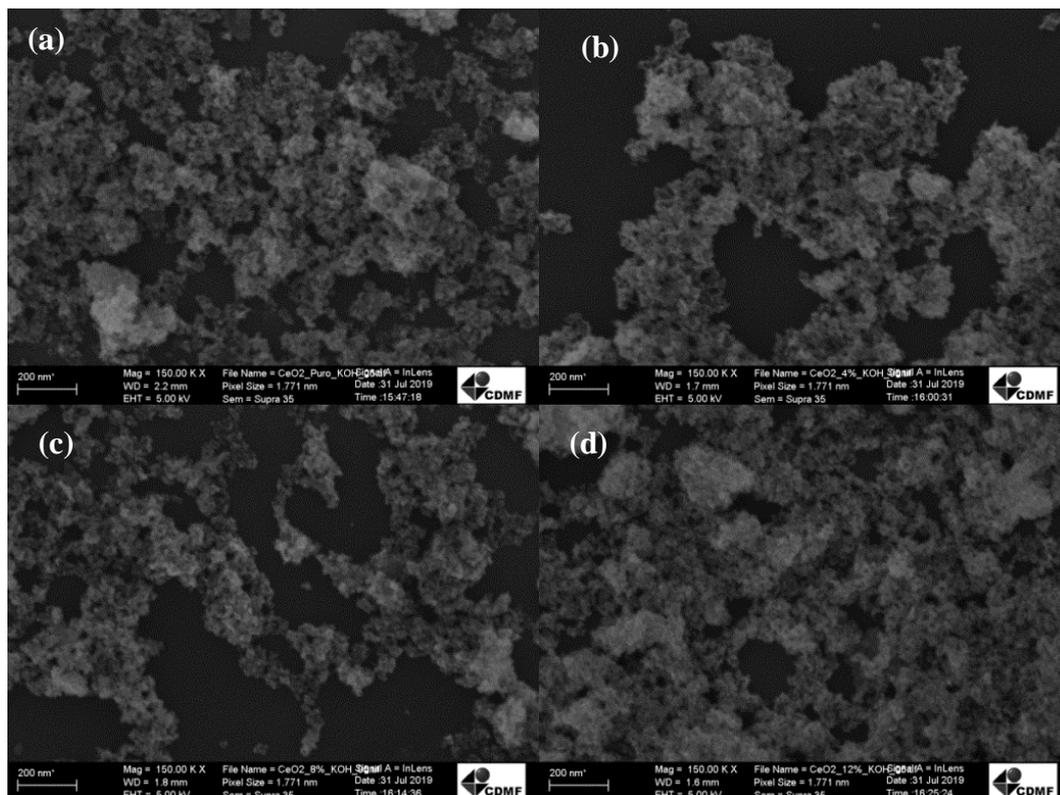


Figura 28: MEV dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e o tamanho das partículas das amostras foram examinados por medidas de microscopia eletrônica de transmissão. As Figuras 29 e 30 ilustram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons das nanopartículas de CeO_2 dopadas com Nd. Pode-se observar que mesmo após o processo de dispersão durante a preparação das amostras para análise, foram observadas partículas aglomeradas com formato poliédrico, o que foi relacionado à presença de interações de Van der Waals utilizadas no método de síntese ^{[52][141]}. Esses aglomerados são formados devido ao baixo tamanho das partículas obtidas, que apresentam alta densidade de defeitos superficiais, além de energia superficial ^[141].

O tamanho médio das partículas está apresentado na Tabela 6. Observa-se uma variação entre 2,7 e 8,5 nm para as amostras da síntese 1 e de 4,7 a 8,8 nm para a síntese 2. Esse tamanho de partícula está em uma faixa mais estreita do que a encontrada por Tan et al. ^[118]. As amostras obtidas pela síntese 1 obtiveram um tamanho de partícula menor em comparado a síntese 2, logo a substituição de Ce^{4+} por Nd^{3+} reduziu a faixa de tamanho de partícula para tamanhos menores, bem como a formação de grandes aglomerados, aumentando a área superficial nos pós. As estruturas observadas com tamanho médio de partículas variando entre 2 a 9 nm condizem com os tamanhos de cristalitos observados na Tabela 4, calculados pela equação 4.1.

As distâncias interplanares para a maioria amostras correspondem ao plano (111), e apenas a amostra P28 corresponde ao plano (200) sendo os planos da rede de uma estrutura de fluorita cúbica ^[110].

Em função da rápida organização adquirida durante o tratamento hidrotermal micro-ondas, e possível obter materiais nanoestruturados em tempos e temperaturas de síntese extremamente reduzidos, a partir de um perfil de aquecimento volumétrico, que gera baixo gradiente de temperatura, cristalização relativamente homogênea e pouco crescimento das partículas, como observado. Nota-se ainda a presença das franjas cristalinas orientadas em distintas direções, com espaçamento extremamente reduzidos, reforçando o caráter altamente policristalino das amostras estudadas, como observado também em Hassan et al ^[119].

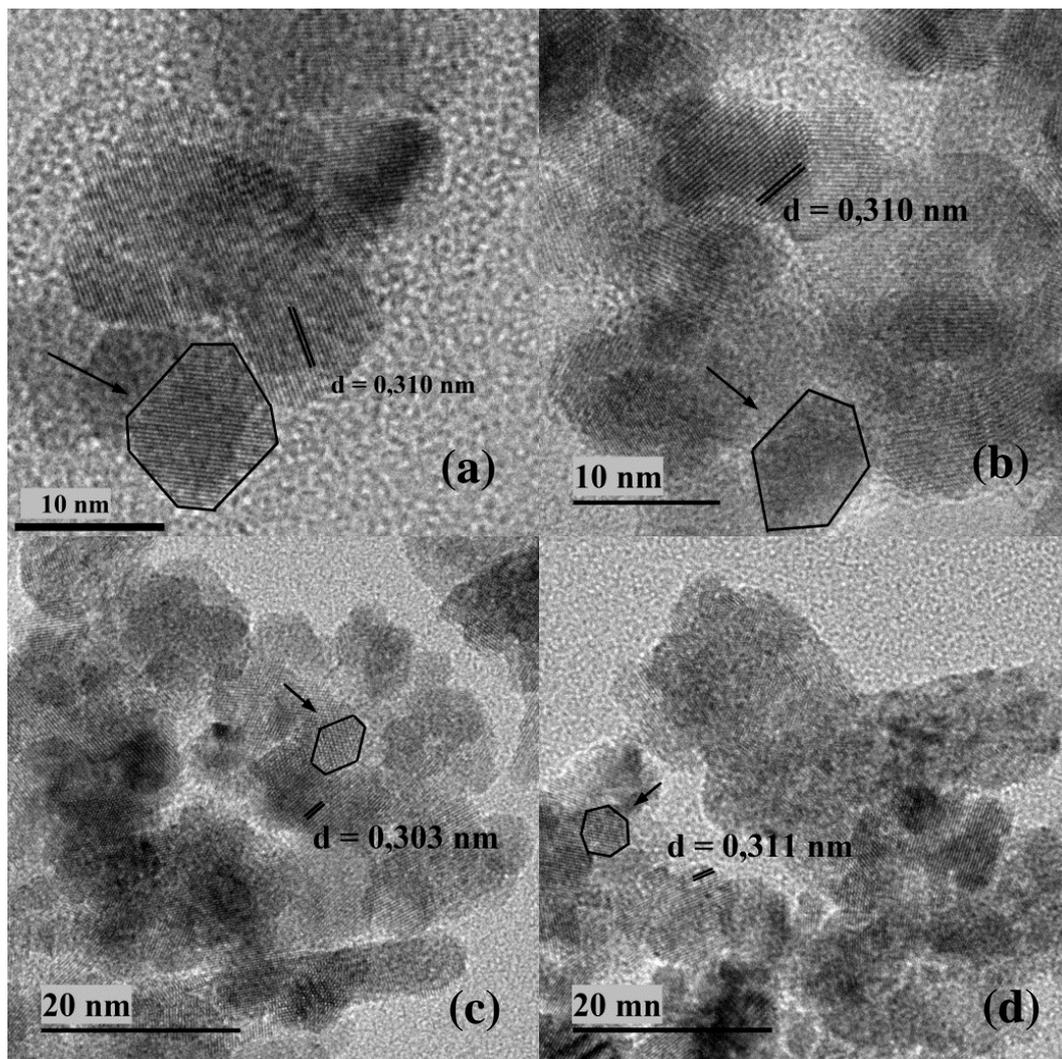


Figura 29: MET dos pós de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

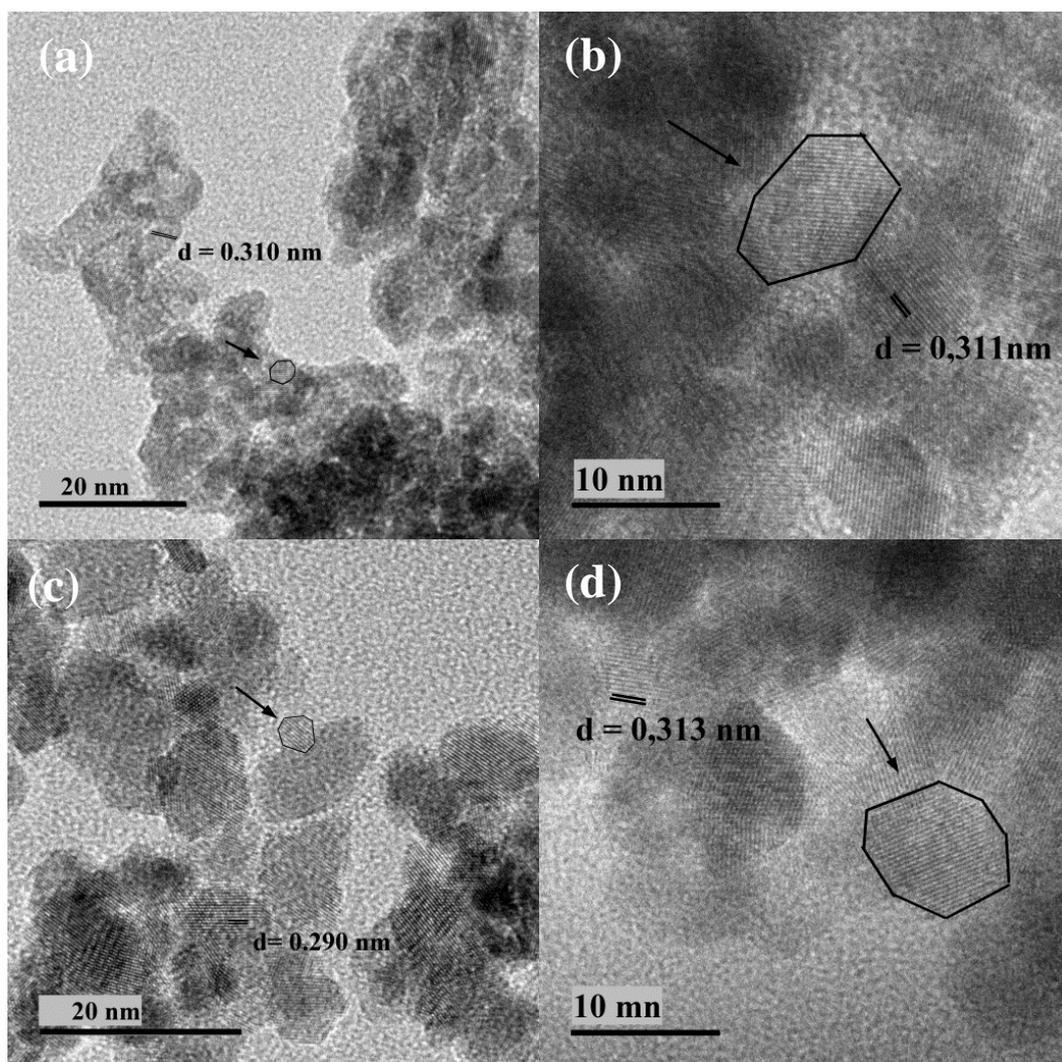


Figura 30: MET dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotérmal de micro-ondas.

Tabela 6: Tamanho de partícula e distância interplanar.

Amostra	d (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)	Faixa de tamanho de partícula (nm)
P10	0,310	$8,5 \pm 1,5$	6,20 – 11,08
P14	0,312	$6,8 \pm 1,9$	3,46 - 10,25
P18	0,303	$2,69 \pm 0,42$	2,11 – 3,16
P112	0,311	$3,9 \pm 1,1$	2,25 – 5,10
P20	0,310	$7,8 \pm 2,4$	3,50 – 11,00
P24	0,311	$8,8 \pm 1,6$	6,23 – 11,39
P28	0,290	$4,7 \pm 1,4$	2,00 – 6,50
P212	0,313	$7,9 \pm 1,9$	5,17 – 10,67

5.7. Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As Figuras 31 e 32 ilustram os espectros de UV-Vis das cerâmicas policristalinas $Ce_{1-3/4x}Nd_xO_2$ ($x=0,00$ %; 4,00 %; 8,00 %; 12,00 % em mol) e a Tabela 7 ilustra os valores da energia do *bandgap* em função da concentração.

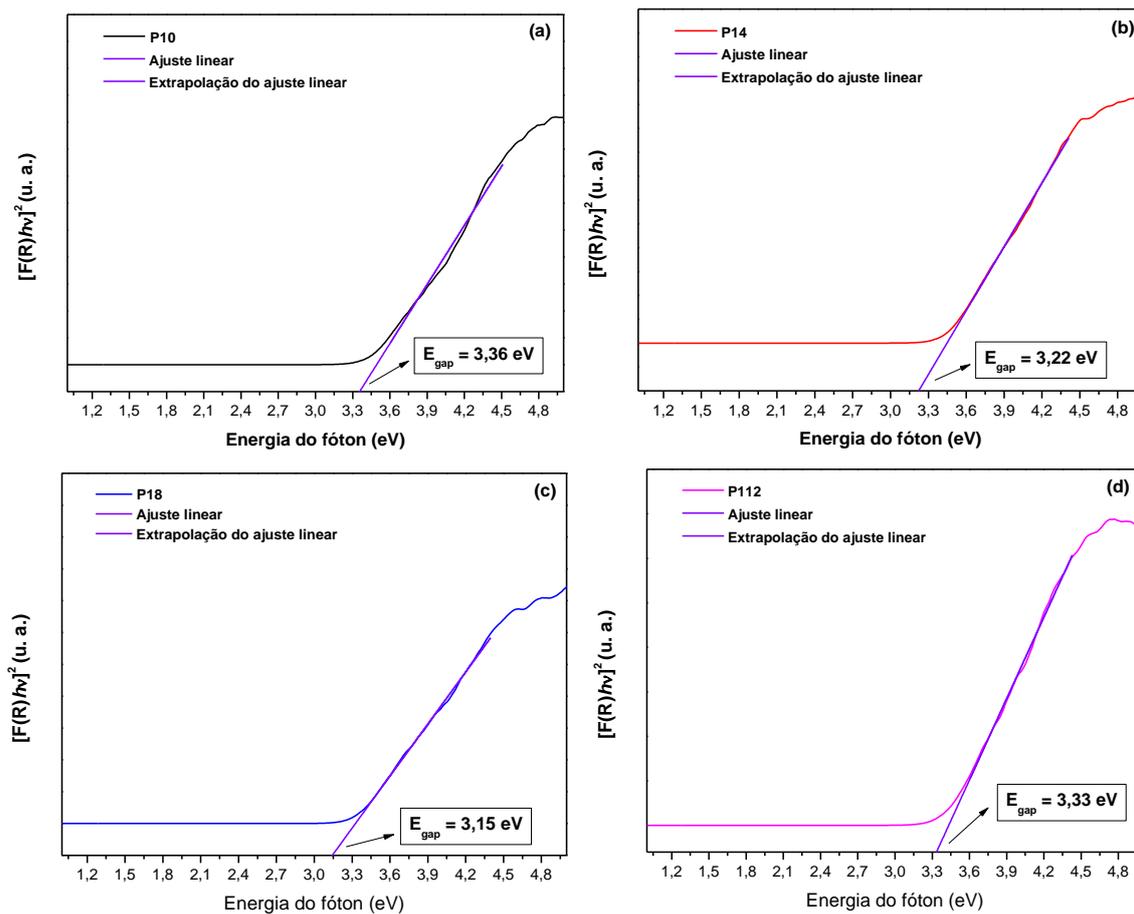


Figura 31: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotérmal de micro-ondas.

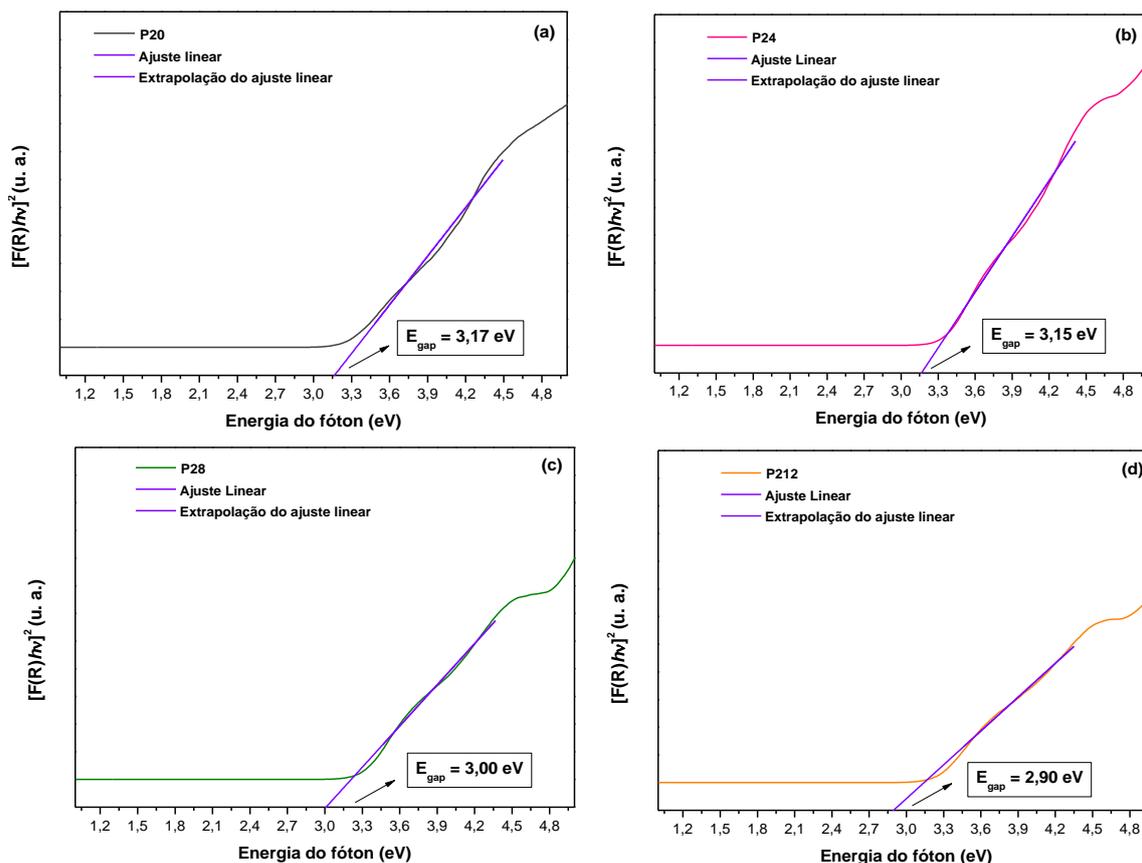


Figura 32: Espectros de absorvância de UV-Vis dos pós de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotérmal de micro-ondas.

O óxido de cério possui uma E_{gap} de 6 eV^{[120][121]}, que é correspondente a transição direta entre a banda de valência e a banda de condução. Já os valores experimentais estão associado a transições eletrônicas entre os estados 2p do oxigênio 2p e 4f do cério. No entanto, os valores de *bandgap* experimental foram menores do que 6 eV, como mostrado nas Figuras 31 e 32. E_{gap} de 3,36 eV para o óxido de cério puro está próximo do que foi relatado na literatura^[122]. Esse valor de gap de energia foi devido à existência de transições intermediárias entre os estados 2p de oxigênio e os estados 4f vazio do cério. A redução de íons de cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} leva à formação de vacâncias de oxigênio, criando níveis de energia intermediários dentro da região do *bandgap* perto da banda de condução^[123]. Durante a redução, um elétron é localizado no estado de cério 4f, previamente vazio, facilitando a transição entre os estados de cério 4f e 5d (redução do neodímio de Nd^{3+} para Nd^{2+} no caso de amostras dopadas).

Portanto, a cristalização de materiais à base de CeO_2 com diferentes concentrações de Nd alterou o tamanho médio das partículas. Além disso, a natureza química do Nd (polaridade, propriedades dielétricas, solubilidade) interage de maneira diferente com os íons em solução, influenciando a cristalização e o processo de crescimento dos cristais. O CeO_2 apresentaram a menor energia de *bandgap*. Este valor indica uma maior densidade de vacância de oxigênio (Figura 34), implicando que estruturas com defeitos altos tendem a apresentar menores valores de *bandgap*.

Por outro lado, as amostras de CeO_2 dopadas com Nd apresentam uma maior vacância de oxigênio, o que será confirmado pelas medidas de resposta elétrica. O intervalo de banda mostrando o movimento do nível de Fermi (E_F) após dopagem com Nd é mostrado nas Figuras 31 e 32, resumido na Tabela 7. Este diagrama de banda mostra um aumento no número de estados disponíveis para elétrons $4f^1$. Este movimento E_F (ou seja, aumento nas etapas de 0,1 eV) aumenta a condutância do filme dopado com Nd.

O *bandgap* representa a região de energia proibida entre o nível energético mais alto da banda de valência e o nível energético mais baixo da banda de condução. Nos óxidos de cério sintetizados neste estudo, os elétrons foram localizados nos estados $4f$ situados no *gap* acima da energia de Fermi ao invés da banda de condução. A seguir, nos referimos ao *gap* de energia efetiva como a energia necessária para a excitação de um elétron do nível energético mais alto da banda de valência aos estados $4f$.

Por outro lado, sabe-se que é crucial para os filmes de CeO_2 considerar os diferentes mecanismos de transferência de carga (salto/tunelamento) para a condução elétrica em estados $4f^1$. Este mecanismo transferência de carga de *cluster* para *cluster* (CCCT) é representado pelo diagrama de bandas na Figura 33. Uma diminuição da energia entre o E_F e os estados $4f$ (E_{4f}) diminui a resistência da amostra ^{[124][125]}. O diagrama de banda representa a interação dos estados $4f$ entre os clusters.

Observe que Λ representa a distância entre os grupos de *cluster*. Esses grupos de aglomerados contêm uma densidade eletrônica responsável pela condução elétrica. Então, ele pode ser definido como a “lacuna quântica” para CCCT por tunelamento ou condução de salto. Esse mecanismo depende da concentração de vacâncias. A diminuição da lacuna quântica aumenta a transferência de carga de tunelamento entre clusters de agrupamento vizinhos. Consequentemente, Λ (isto é, a distância entre os dois locais) é maior do que 10 Å; portanto, os elétrons saltam em vez de túneis de um cluster para outro ^[126].

Tabela 7: Energia do *bandgap*.

Amostra	<i>Bandgap</i> (eV)
P10	3,36
P14	3,22
P18	3,15
P112	3,33
P20	3,17
P24	3,15
P28	3,00
P212	2,90

Fonte: Dados da autora.

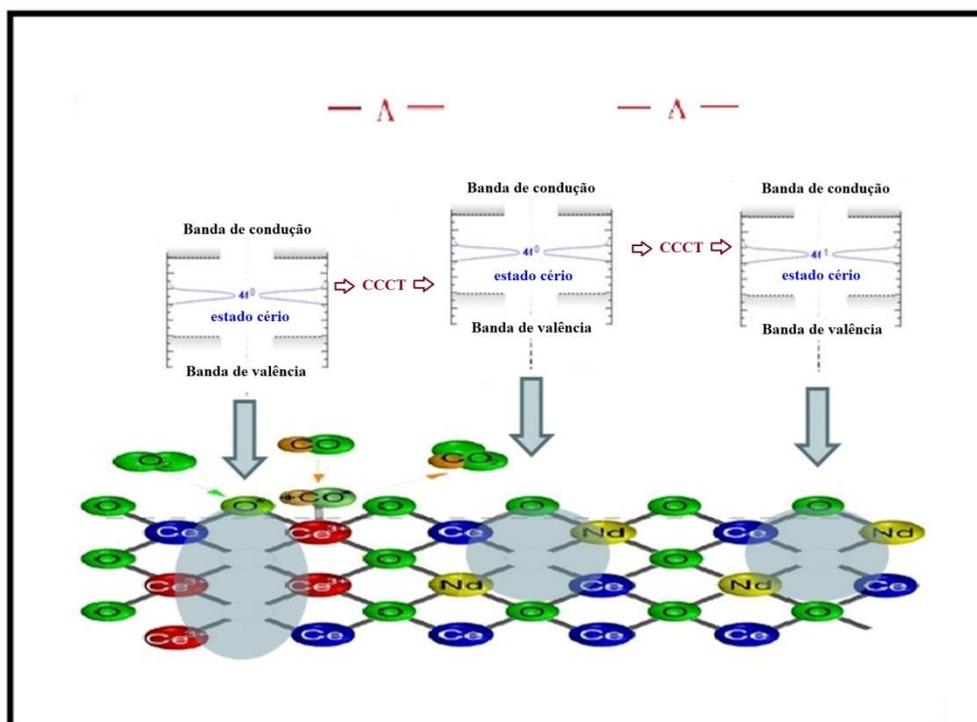


Figura 33: Mecanismo de transferência de carga de *cluster* para *cluster* ao dopar com Nd. O aumento do conteúdo de Nd aumenta o número de monod defeitos (mono clusters). O aumento da concentração dos clusters reduz a distância entre os clusters e favorece a condução elétrica.

5.8. Espectroscopia de Aniquilação de pósitrons (PALS)

Em todas as amostras compactadas estudadas, os espectros de PALS foram ajustados de forma satisfatória considerando três componentes de vida, Figuras 34, 35 e 36. Para todas as amostras, verificou-se que a intensidade associada à meia vida do pósitron de longa duração ($\tau_3 = 1500-2000$ ps) atribuída à aniquilação orto-positrônio por meio do processo de *pick-off* é pequena ($I_3 < 1$ %). Portanto, pode-se concluir que há uma contribuição não significativa de o-Ps para os espectros de PALS, indicando que o processo de compressão do pó usado para fabricar as amostras é bom o suficiente para produzir amostras bem compactadas. Devido à sua pequena contribuição para os espectros de PALS, este componente de tempo de vida foi desconsiderado durante a análise do resultado de pósitrons.

O primeiro componente do tempo de vida (τ_1), Figura 34, tem valores que variam de 199 a 230 ps, enquanto o segundo componente do tempo de vida é quase constante. Na verdade, independentemente da concentração de Nd na amostra, $\tau_2 \sim 355$ ps e $I_2 \sim 57$ %.

É importante notar que nos materiais nanoestruturados, como é o sistema estudado neste trabalho, os nanocristais apresentam um tamanho de partícula menor do que o comprimento de difusão de pósitron típico em sólidos, $L_+ \sim 50-100$ nm. Nesse caso, pode-se supor que a maioria dos pósitrons termalizados dentro dos grãos pode atingir os limites dos grãos (GB) por difusão. Conseqüentemente, os pósitrons sondam principalmente os defeitos localizados nos GBs^[127].

Recentemente, diversos pesquisadores utilizaram o PALS para caracterizar as mudanças na estrutura do defeito em diferentes sistemas nanoestruturados à base de CeO_2 originadas por mudanças no processo de síntese ou no tipo e concentração de dopagem. Em todos os casos, os pesquisadores relataram a presença de um componente vitalício com valores entre 300 e 450 ps e um mais curto com valores entre 230 e 277 ps. Esses pesquisadores atribuíram o componente de vida mais longo à aniquilação de pósitrons nos *clusters* com vacância de oxigênio (VCs) maiores, enquanto o mais curto ao pósitron aniquilado em pequenas associações neutras de vacância de oxigênio Ce^{3+} . No caso de sistemas de CeO_2 dopado, os íons dopantes também podem fazer parte dos associados do tipo vacância mencionados acima. É importante notar que as vacâncias isoladas de oxigênio não são centros de captura eficazes para pósitrons porque são carregados positivamente. Assim, eles repelem pósitrons. No entanto, foi proposto que a associação

entre uma vacância de oxigênio positiva com um íon RE^{3+} adjacente (onde RE representa um átomo de terra rara) em um sítio Ce^{4+} que carrega uma carga negativa efetiva tornará tal associação neutra e também um pósitron efetivo armadilha.

Pode-se ver que o segundo componente de vida útil (τ_2) para todas as amostras é muito maior do que sua vida útil mais curta correspondente. Isso indica que τ_2 surge de pósitrons presos por defeitos de tamanho maior, como as VCs mencionados acima (isto é, dímeros, trímeros ou maiores), localizados principalmente na superfície ou subsuperfície das amostras. Além disso, a quase constância dos valores de τ_2 indica que o mesmo tipo de *clusters* de vacância está presente em todas as amostras. Da mesma forma, a constância dos valores de I_2 indica que a concentração de VCs é independente da concentração de Nd da amostra na faixa de composição estudada.

Nesse cenário, pode-se concluir que, como tendência geral, o aumento do teor de Nd favorece a formação de maior concentração de pequenos associados neutros de Nd^{3+} - VO. Este comportamento sugere que as vacâncias de oxigênio são formadas próximas aos íons Nd. Este resultado está de acordo com o relatado por Sachdeva ^[128], obtido em um sistema CeO_2 dopado com Nd semelhante. Por outro lado, a concentração de VCs é quase independente do conteúdo de Nd, indicando que os *clusters* revelados em nossas amostras são VCs estão relacionados principalmente aos íons Ce^{3+} .

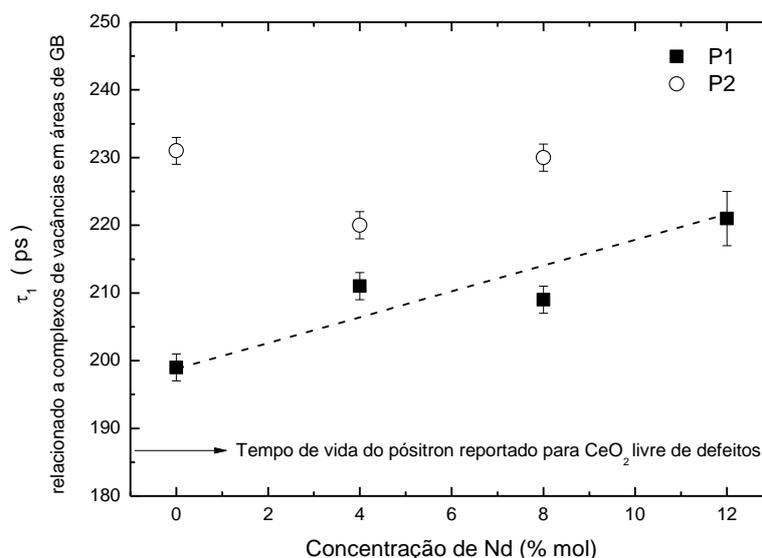


Figura 34: Evolução do componente de vida útil mais curto (τ_1) com conteúdo de Nd. Este componente de vida está relacionado à presença vacâncias localizados nas áreas do contorno de grão. Um aumento de τ_1 reflete um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio.

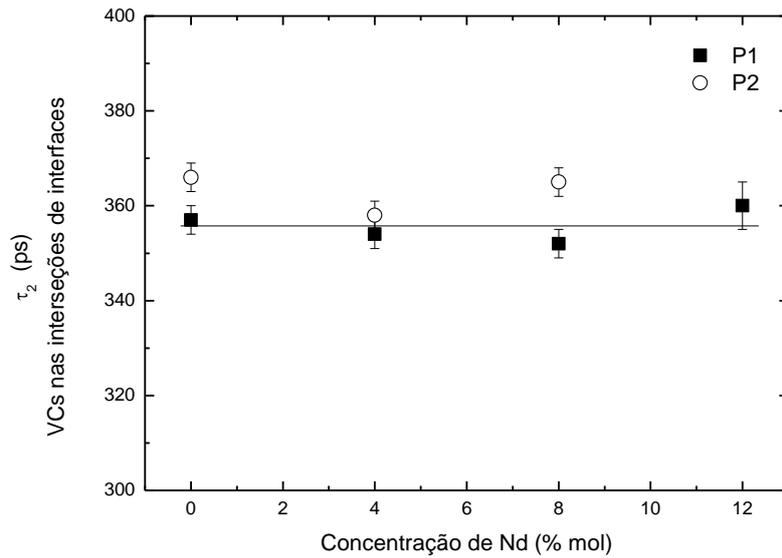


Figura 35: Evolução do segundo componente da vida útil (τ_2) com a variação da concentração de Nd. Este componente de vida está relacionado à presença de vacâncias de oxigênio maiores (ou seja, dímeros, trímeros ou maiores).

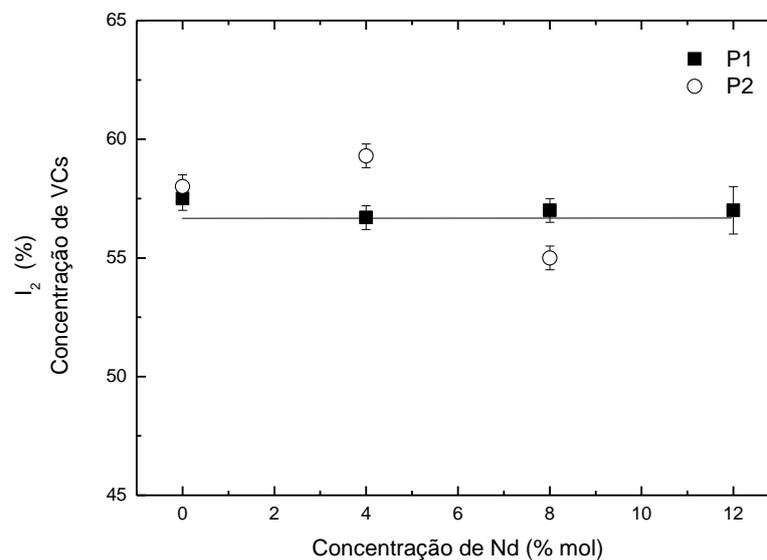


Figura 36: Evolução da intensidade associada ao segundo componente da vida útil (I_2) com a variação da concentração Nd. Este componente de vida está relacionado à maior concentração de vacâncias de oxigênio caracterizado por τ_2

5.9. Teoria da Densidade Funcional (DFT)

O parâmetro de rede de célula unitária de dióxido de cério sem defeito obtido pelos cálculos de DFT foi de 5,47 Å, enquanto a medição experimental foi de 5,42 Å (Tabela 5), representando um desvio de apenas 0,05 Å. A célula unitária CeO₂ foi multiplicada por dois nas três direções cartesianas para evitar a interação entre imagens vizinhas. A Figura 37 exibe as geometrias primitivas e defeituosas, com uma (1VacO) e duas vacâncias de oxigênio (2VacO_001, 2VacO_002, 2VacO_003), e também, com uma impureza de neodímio substitucional sem (1Nd) e com uma vacância de oxigênio (1VacO_1Nd). Os átomos de cério, oxigênio e neodímio são representados em esferas de cor azul, vermelho e amarelo, respectivamente. A célula unitária Primitiva de CeO₂ com *spin* não polarizado e a supercélula têm 12 (4-Ce, 8-O) e 96 (32-Ce, O-64) átomos, enquanto a supercélula com uma e duas vacâncias de oxigênio têm 95 (32-Ce, O-63) e 94 (32-Ce, O-62) átomos, respectivamente, enquanto o CeO₂ dopado com um Nd sem vacância de O tem 96 (31-Ce, O-64, 1-Nd) átomos e com vacância de O tem 95 (31-Ce, O-63, 1-Nd) átomos.

Uma impureza Nd representa 3,22 % do total de átomos de cério. A presença dos defeitos estudados no CeO₂ induz a formação de momentos magnéticos nas estruturas periódicas do *bulk* calculadas, portanto, densidade de carga de *spin* calculada, ou seja, $\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$, utilizando uma isosuperfície de +0,01 (-0,01) e/Å³, representado pela cor verde (marrom) em torno dos átomos de Ce e Nd reduzidos, são indicados na Figura 37.

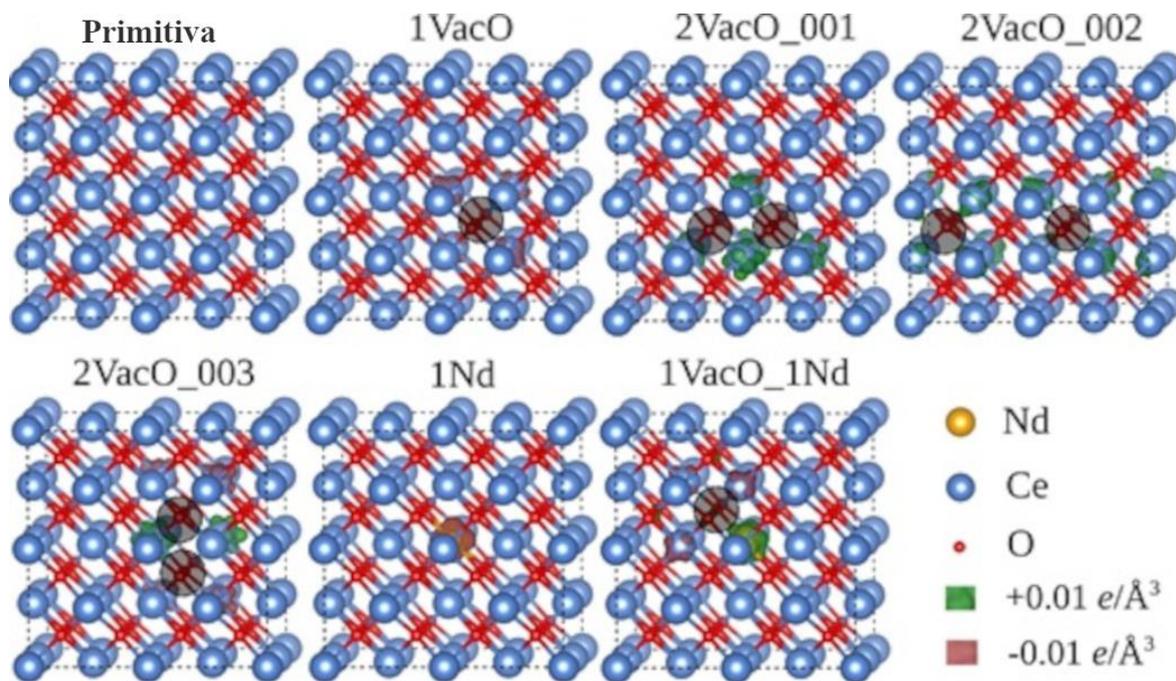


Figura 37: Supercélula de dióxido de céria usada no cálculo de DFT. O CeO_2 sem defeito (Primitiva), bem como a supercélula com uma vacância de oxigênio (1VacO) e duas vacâncias de oxigênio em posições diferentes (2VacO_001, 2VacO_002 e 2VacO_003) foram investigados. O neodímio substituindo um átomo de cério sem (1Nd) e com (1VacO_1Nd) vacância de oxigênio também foi estudado. Os átomos de neodímio, cério e oxigênio são representados nas esferas de cor amarela, azul e vermelha e as isosuperfícies calculadas estão na cor verde ($+0,01 \text{ e}/\text{Å}^3$) e marrom ($-0,01 \text{ e}/\text{Å}^3$). As vacâncias de oxigênio são identificadas por círculos pretos.

Além da redução dos átomos Ce e Nd, os defeitos alteram a densidade de carga, os comprimentos de ligação e o ambiente químico da estrutura. Na Figura 38 a estrutura primitiva e as defeituosas são os apresentados, onde a seta preta indica o encurtamento (alargamento) das ligações químicas dos átomos reduzidos nas estruturas 1VacO, 2VacO_001, 2VacO_002, 2VacO_003, 1VacO_1Nd (1Nd) e, em consequência, o deslocamento da densidade de carga eletrônica e as vacâncias de oxigênio são representadas por círculos pretos.

O encurtamento dos comprimentos de ligação dos átomos ao redor das vacâncias de oxigênio resulta em mais densidade de carga eletropositiva nos átomos reduzidos, enquanto o aumento dos comprimentos de ligação da impureza de neodímio substitucional sem a vacância de oxigênio dá uma densidade de carga mais eletronegativa no átomo de

Nd reduzido. Além disso, o alargamento das ligações atômicas do átomo de neodímio é devido ao seu maior raio atômico e densidade de carga em comparação com o átomo de cério. No entanto, o Nd reduzido na estrutura 1VacO_1Nd mostra uma densidade de carga eletropositiva. Dessa forma, a vacância de oxigênio diminui a densidade eletrônica em torno do átomo de neodímio. Assim, quando uma vacância de oxigênio está próxima à impureza de neodímio na síntese experimental, o sistema é mais resistivo à condução eletrônica e, de acordo com as observações experimentais, Figuras 43 e 44, o tempo de resposta para o sensor CeO₂-CO torna-se menor. Portanto, a melhora da condução elétrica é potencializada principalmente pela redução do Nd⁺² do que do Ce⁺³, onde as vacâncias de oxigênio desempenham um papel fundamental.

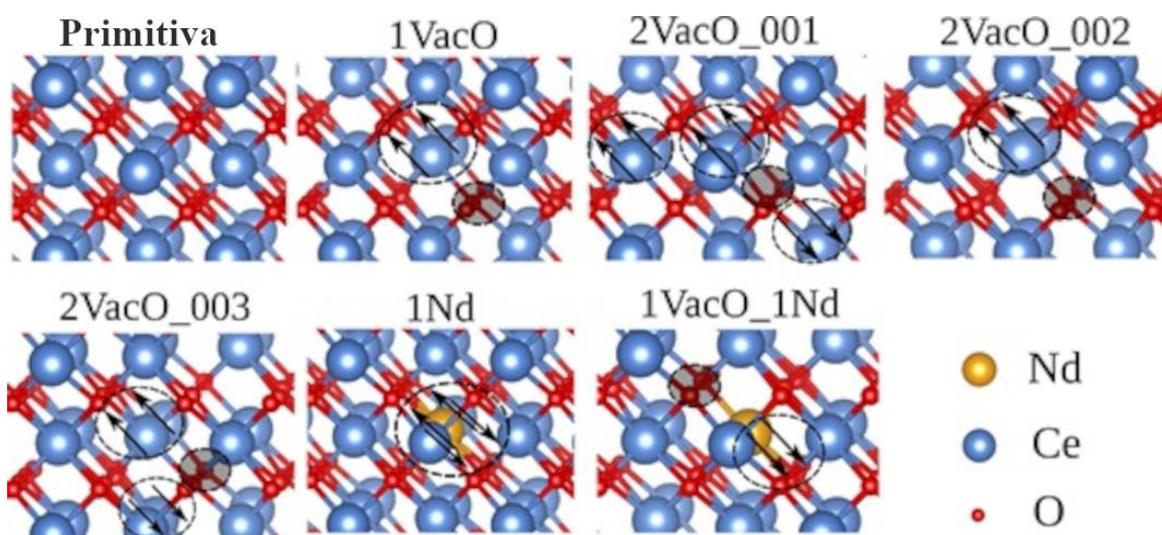


Figura 38: Comprimentos de ligação CeO₂ após cálculo DFT. As posições atômicas sem defeito do óxido de cério são mostradas, enquanto as setas pretas e os círculos representam o encurtamento e o alargamento dos átomos reduzidos. As esferas coloridas em azul, vermelho e amarelo representam os átomos Ce, O e Nd.

Com o objetivo de compreender o papel crucial dos defeitos no sistema de óxido de cério, os cálculos estado da densidade local eletrônica (LDOS) foram realizados para o CeO₂ primitiva e os sistemas defeituosos, conforme denotado na Figura 38.

Para a geometria primitiva, a maior contribuição na banda de valência (condução) é dada pelos estados de oxigênio (cério) e, como bem se sabe, os estados f-Ce e os estados p-O têm maior intensidade nesses átomos. O pico de f-Ce desocupado na banda de condução, na faixa 2,5 eV a 3,00 eV, tem uma distância de 2,83 eV da banda de valência, enquanto

2,78 eV do próximo nível desocupado da banda de condução. É importante notar que a ausência de defeitos e perturbações externas não proporciona mudanças nos estados de oxidação dos átomos de cério e neodímio.

Na investigação LDOS 1VacO, o estado desocupado de f-Ce está mais próximo da energia de Fermi em comparação com o LDOS da geometria primitiva. Além disso, a presença de defeitos nos estados f-Ce na banda de condução e estados de *spin-down* sem sua contraparte na banda de valência, perto da energia de Fermi, foi observada para a geometria 1VacO. O estado eletrônico sem sua contraparte indica átomos de cério reduzidos, de Ce^{+4} a Ce^{+3} , conforme ilustrado na Figura 38. Aumentando o número de vacâncias de oxigênio para dois na supercélula de CeO_2 , a intensidade dos estados f-Ce reduzidos torna-se mais alto.

As estruturas 2VacO_001 e 2VacO_002 mostram o estado de *spin up* localizado em torno da energia de Fermi, enquanto a estrutura 2VacO_003 apresenta os estados de *spinup* e *spin down* localizados próximos à energia de Fermi. Como esperado, o momento magnético total para a estrutura com uma vacância de oxigênio é de $2,00 \mu_B$, enquanto para as geometrias com duas vacâncias de oxigênio é de $4,00 \mu_B$, onde as densidades de carga estão concentradas nos átomos de cério, representando a presença do Ce^{+3} no supercélula.

É interessante notar que, o número e a posição da (s) vacância (s) de oxigênio é um fator determinante para átomos de cério reduzidos no *bulk* da supercélula. A geometria 2VacO_002 fornece uma quantidade maior de átomos de cério reduzidos, portanto, com um momento magnético localizado menor em comparação com as estruturas 2VacO_001 e 2VacO_003.

Nas geometrias 1Nd e 1VacO_1Nd, um neodímio substitui um átomo de cério, como também mostrado na Figura 39, onde os picos ocupados *spin-down* e *spin-up*, respectivamente, mostram a redução Nd, porém, o momento magnético mais alto no átomo de neodímio é dado na geometria 1VacO_1Nd. Assim, podemos inferir que a combinação dos dois defeitos no 1VacO_1Nd aumenta o momento magnético, potencializando a redução do Nd e melhorando a condução eletrônica pelos estados f-Nd e f-Ce nas amostras dopadas, conforme discutido nos resultados experimentais.

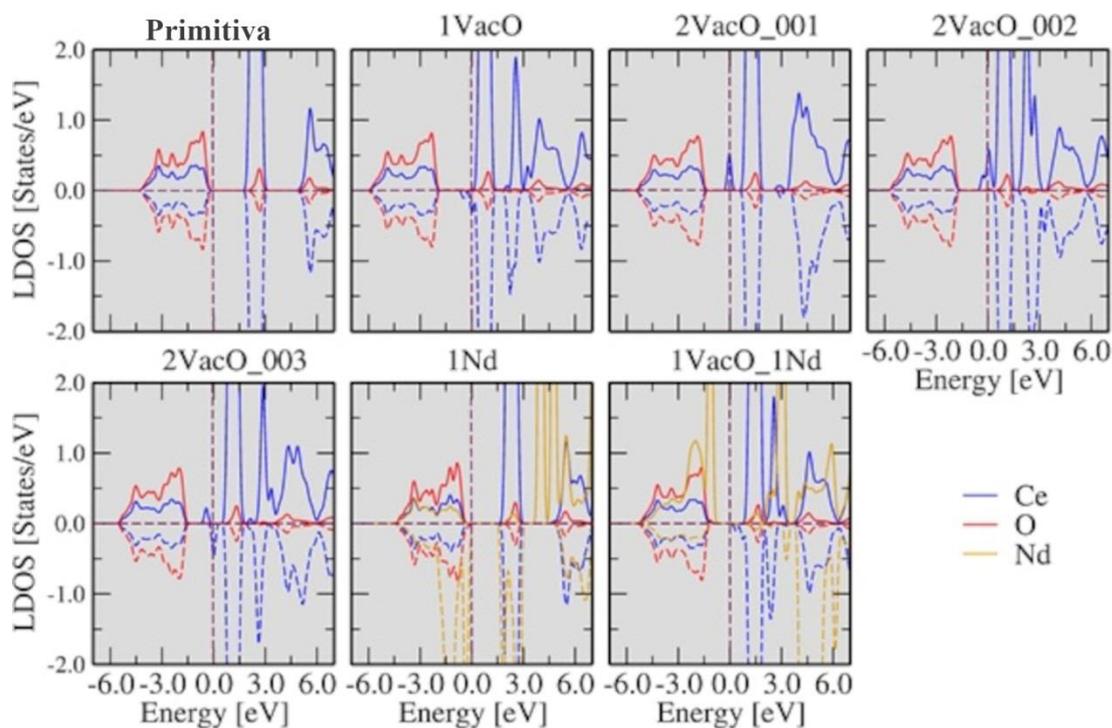


Figura 39: Cálculos de densidade local de estados para as estruturas estudadas na Figura 37. O nível de Fermi foi definido como zero. Os estados de cério, oxigênio e neodímio são representados pelas cores vermelho, azul e amarelo, respectivamente.

5.10. Papel das vacâncias e o efeito das atmosferas na formação de clusters

A geração intrínseca de vacâncias de oxigênio usando o simbolismo de *cluster* foi relatada em um estudo anterior^[129]. A partir deste estudo, podemos assumir que a presença de espécies Ce^{+4} é representada usando $[\text{CeO}_8]^x$, $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{O}^x]$ e $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{O}]$ para *clusters* neutros e paramagnéticos, e com $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{O}^-]$ para *clusters* não paramagnéticos. A presença de espécies Ce^{+3} foi representada pelo *cluster* $[\text{CeO}_8]_o'$, enquanto a formação de um *cluster* com duas vacâncias paramagnéticas, que é provavelmente o responsável pelo efeito paramagnético, foi representada como $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{O}]$. Além disso, devemos considerar os diferentes choques elásticos e inelásticos, que podem promover um grau de desordem estrutural capaz de levar a diferentes defeitos estruturais ou clusters contendo vacâncias de oxigênio. Esses clusters complexos, ao interagirem, apresentam movimentos rotacionais e vibracionais de acordo com as regras de simetria previstas pela mecânica quântica. No entanto, a distribuição eletrônica do novo cluster complexo foi altamente influenciada

pelos elementos formadores / modificadores, devido à presença de estados excitados. A organização entre os dois clusters complexos foi conduzida modificando as ligações, ângulos de ligação e ângulos diédricos, repetindo as interações de *spin*. Em nível atômico, os *clusters* $[\text{CeO}_7.\text{V}_\text{O}^z]$, onde $z = 0, +1, +2$, causaram polarização nos *clusters* vizinhos por efeito de indução-interação. Assim, desde o início, houve uma perturbação indutora de crescimento com uma orientação de ordem / desordem e diminuição da simetria do *cluster*. Essa interação baseada na orientação estava relacionada às perturbações de médio alcance e aos movimentos de rotação dos momentos dipolos permanentes dos diferentes *clusters*. Essa perturbação simétrica / assimétrica se estendeu por toda a rede cristalina por meio da interação de dispersão, criando assim regiões com densidades de elétrons.

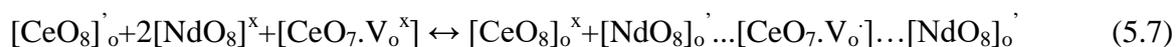
Para as amostras dopadas com Nd, também tivemos que considerar a presença de vacâncias, que por sua vez formaram um *cluster* complexo de defeitos que podem ser verificados por meio das Equações. 5.3 e 5.4 que segue abaixo:



Também foi considerada uma formação de vacância de oxigênio duplamente ionizado. Esta formação de vacância de oxigênio duplamente ionizado pode ser expressa como:



Como mostrado nos cálculos DFT, por causa da energia diferente dos estados 4f, tem que considerar a transferência de carga de um estado 4f de cério para os estados 4f de neodímio. Isso pode ser expresso da seguinte forma:

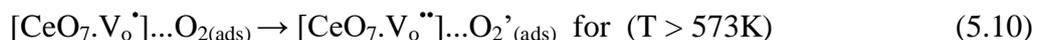


Na atmosfera do ar, a interação das moléculas de oxigênio com as vacâncias da superfície nos *clusters* de superfície pode ser expressa pelas seguintes equações:

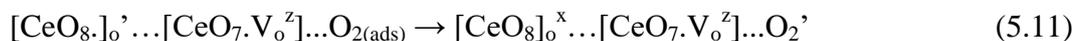


onde z corresponde à taxa de vacância $z = \text{neutro (x), +1 ou +2}$.

Deve-se considerar que diferentes espécies de oxigênio podem ser formadas dependendo da temperatura de operação^{[130][131]}. Para *clusters* CeO_2 , podemos reescrever a equação 5.8 da seguinte forma:



As Equações 5.9 e 5.10 levam a espécies de oxigênio ionizado adsorvidas na superfície do CeO_2 . Pode-se usar etapas nas quais um elétron é transferido de Ce^{+3} para o oxigênio adsorvido na superfície. Essa possível transferência seria responsável por diminuir o número de elétrons nos estados 4f e reduzir a condução elétrica da transferência de carga de *cluster a cluster* (CCCT)^[132].



Deve-se considerar também a presença de pares de oxigênio: O^-/O^- , $\text{O}^{2-}/\text{O}^{2-}$, e O^-/O^{2-} , que podem ser feitos de singlete (um possível arranjo de spin, mais reativo) e espécies de oxigênio tripleto (três arranjos de spin possíveis, forma menos reativa), de acordo com a tensão aplicada na realização das medições, desempenhando papéis distintos neste fenômeno. Desta forma, os elétrons podem ser transferidos da rede para os átomos de oxigênio via polarons da superfície, e vice-versa, conforme explicado por^[133].

Após a exposição ao CO, pode-se presumir que parte das espécies de Ce^{4+} disponíveis nas amostras dopadas com Nd reage na superfície, uma vez que um aumento de Ce(III) é observado junto com um aumento das espécies de oxigênio defeituosas (V_o^\bullet). Quando os filmes foram expostos ao CO(g) a 653 K, a interação do CO com a superfície do filme para amostras puras e dopadas puderam ser estabelecidas por meio da reação com espécies de oxigênio adsorvidas, representadas pelas Equações 5.12 - 5.14, que são normalmente usados para explicar a reação de semicondutores com CO(g) ^{[134][135][136]}. Em temperaturas superiores a 450 K, o monóxido de carbono reage com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do CeO_2 de acordo com as seguintes expressões:



Particularmente, para reduzir drasticamente a adsorção de oxigênio na superfície, as amostras foram previamente tratadas em atmosfera de vácuo. Então, poderíamos considerar a reação direta entre o CO e os clusters de oxigênio. Isso pode ser expresso da seguinte forma:



Observe nas equações anteriores que, quando o CO reage com a superfície, dois elétrons estão disponíveis para os estados 4f, aumentando assim o número de Ce^{+3} . Em termos da quantidade de espécies de Ce(III) ao longo da superfície, a exposição ao $\text{CO}_{(\text{g})}$ causa um aumento da presença de elétrons 4f localizados. Em particular, a exposição de $\text{CO}_{(\text{g})}$ a 653 K, causou um aumento do transporte elétrico facilmente atribuído ao fenômeno de *holpping* / tunelamento através do qual os elétrons saltam em vez de tunelar de um átomo / molécula para o vizinho^{[137][138][139]} usando o mecanismo CCCT.

5.11. Caracterização Elétrica Sensora

Para se determinar a temperatura de trabalho dos materiais sensores desenvolvidos, realizou uma varredura da resposta elétrica em relação à variação de temperatura, para as atmosferas de vácuo (R_{vac}) e monóxido de carbono (R_{CO}), gerando os gráficos de resistência relativa em função da temperatura, através da seguinte relação $R_{\text{vac}}/R_{\text{CO}}$, Figura 40.

A amostra do filme de óxido de cério puro, Figura 40 (a), apresenta uma temperatura de trabalho em torno de 350 °C, sendo a temperatura em que o sensor apresenta melhor resposta frente ao gás CO. Ao adicionar o neodímio como dopante essa temperatura aumenta um pouco, para 400 °C, Figura 40 (b), (c) e (d). Com isso determinou-se a temperatura de trabalho do sensor de óxido de cério puro e dopado com neodímio como sendo 380 °C. Para as amostras solubilizadas em KOH utilizou-se a mesma temperatura de trabalho para manter o padrão de comparação. É importante

lembrar que quanto menor for a temperatura de trabalho de um sensor menor será o custo de operação por precisar de menos energia [140].

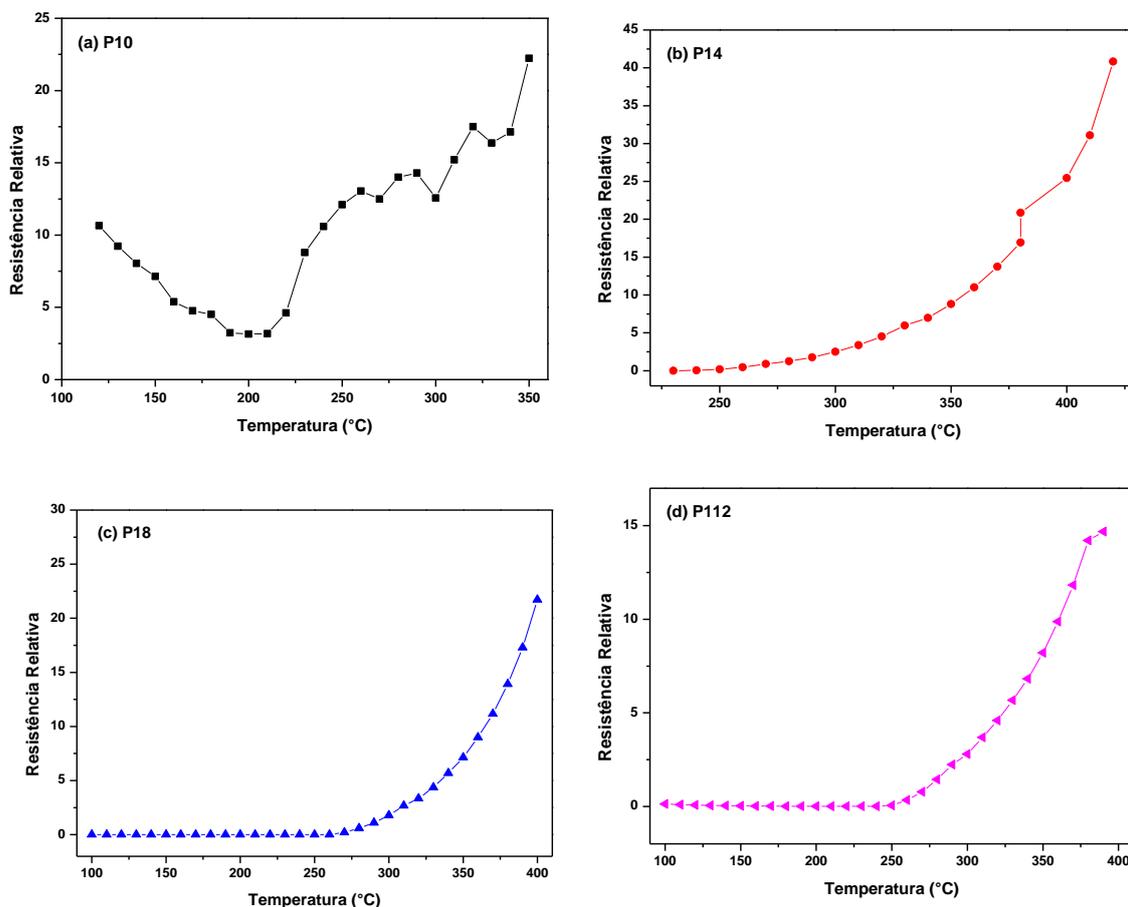


Figura 40: Medidas de resistência elétrica relativa em função da temperatura para os filmes sensores a base de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 em atmosfera de CO em 50 mmHg.

A fim de obter as energias de ativação (E_a) para analisar a dinâmica de condutividade dos elétrons de cada filme submetido às atmosferas de vácuo, foram realizadas medições de condutância vs. $1/\text{Temperatura}$, Figura 41 e 42. Uma energia de ativação efetiva para o processo de condução elétrica (para filmes tratados termicamente em atmosfera de vácuo de 10^4 mmHg) pode ser estimada a partir da inclinação da curva das Figuras 41 e 42. Em particular, um "gráfico de Arrhenius" para os filmes de CeO_2 dopado com Nd são mostrados. Esses dados foram obtidos após um ciclo subsequente de aquecimento e resfriamento de 400 °C a 25 °C. Então, quando a condutividade em função da temperatura parecia constante, foi obtida a inclinação da curva durante o último aquecimento. É importante notar que muitos autores assumiram a altura da barreira

Schottky (Φ) como sendo a energia de ativação (E_a). Neste ponto, esta barreira não pode ser considerada igual a E_a para o mecanismo de condução de óxido de cério. Neste caso particular, as seguintes condições devem ser consideradas:

- a. Devido ao tamanho dos *clusters*, as amostras apresentaram barreiras potenciais sobrepostas. Assim, se considerarmos a possível presença da barreira Schottky, então a altura (Φ) não corresponde a eVs (flexão de banda). Isso significa que $\Phi \neq eVs \neq E_a$.
- b. Além disso, foi identificada a presença de estados 4f no *bandgap* óptico para amostras de terras raras puras e dopadas. Esses estados 4f estavam próximos de 3,4 eV da banda de valência. Em seguida, a condução eletrônica foi realizada utilizando 4f estados de Nd. Portanto, para as atmosferas de vácuo e CO, assumimos a condução CCCT (transferência de carga cluster a cluster) ^[141] em vez de condução elétrica através das barreiras de potencial no contorno do grão.
- c. Todo o mecanismo de condutância do semiconductor foi favorecido termicamente (função termiônica e de condução em túnel da temperatura no CCCT), mas a difusão de gás e as adsorções e reações de gás, no caso do CO, estavam presentes. Então, para a exposição ao ar e ao CO, o efeito térmico sobre o transporte elétrico não pôde ser estimado devido à interação do gás com a superfície. Essa interação depende profundamente da temperatura. Nestes fenômenos, as interfaces entre os grãos estão em equilíbrio dinâmico e podem influenciar o comportamento elétrico. O número de elétrons nos estados 4f disponíveis para mudanças de condução conforme ocorre a reação / adsorção de superfície.
- d. Em alguns casos, encontramos um comportamento semiconductor do tipo p para amostras de CeO₂, também relatado na literatura ^[142].

Então, com o objetivo de medir um E_a efetivo para o CCCT proposto para os sistemas de CeO₂ dopados com Nd ^[141], foi utilizada apenas a resistência em função dos ciclos de temperatura apenas em atmosfera de vácuo, de forma que nenhuma adsorção / dessorção e difusão de oxigênio ocorressem dentro ou fora dos grãos durante o aquecimento e resfriamento ^[143]. As energias de ativação estão representadas na Tabela 8.

Observou-se na síntese 1 uma diminuição de E_a para CCCT ao aumentar a porcentagem de Nd de 4 para 12 %. Essa diminuição está de acordo com os estudos de R

vs. T e nos estudos de PALS (Figura 34), onde foi observado um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio com o aumento da concentração de Nd, gerando níveis intermediários entre a banda de valência e condução que fazem com que o *bandgap* também diminua. Como tendência geral, as energias de ativação efetivas demonstraram que um aumento do teor de Nd nas amostras de óxido de cério favoreceu a condutância elétrica, como consequência da maior concentração de pequenos *clusters* neutros defeituosos de $\text{Nd}^{2+}\text{-V}_\text{O}$.

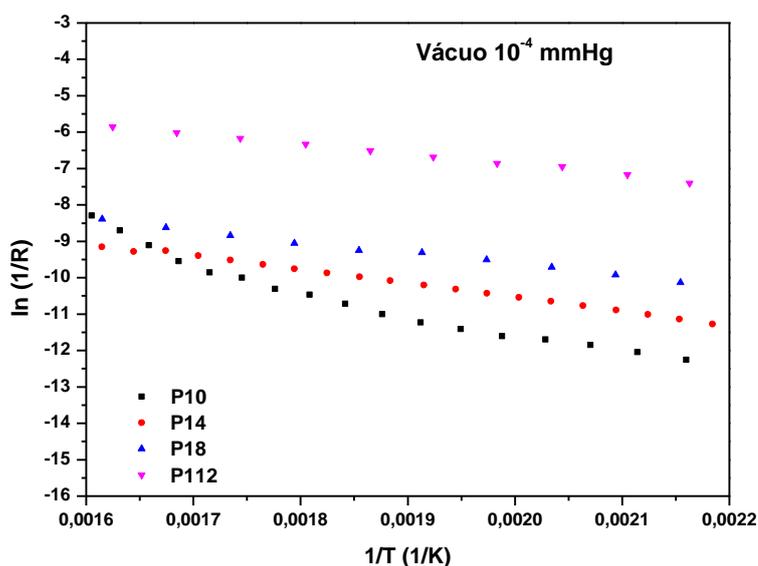


Figura 41: Gráficos de Arrhenius de filmes espessos a base de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

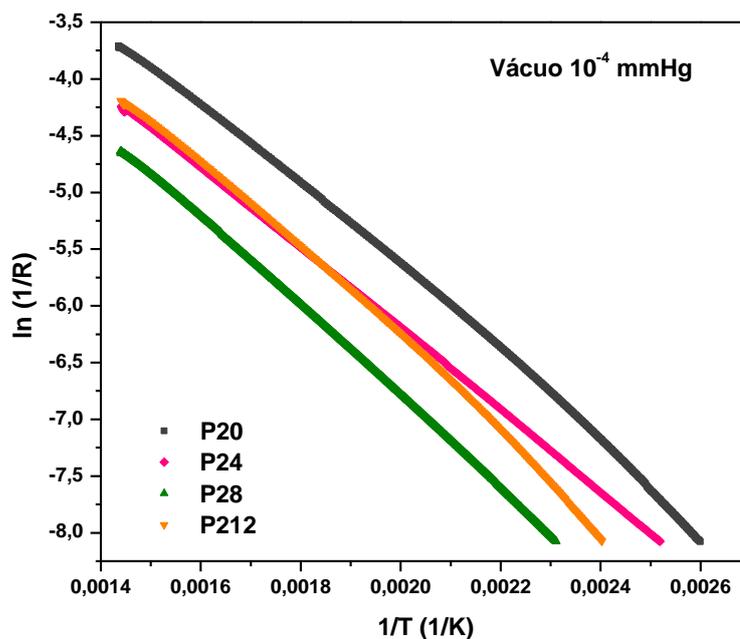


Figura 42: Gráficos de Arrhenius de filmes espessos a base de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

Tabela 8: E_a calculado para atmosfera de vácuo a partir de um gráfico de Arrhenius dos filmes de óxido de cério obtidos das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotermal de micro-ondas.

Amostra	E_a ($\pm 0,10\text{eV}$)
P10	0,58
P14	0,32
P18	0,27
P112	0,24
P20	0,30
P24	0,30
P28	0,34
P212	0,32

Com a temperatura de trabalho determinada, realizou um estudo da resposta elétrica em função do tempo exposto em diferentes atmosferas, vácuo, oxigênio e monóxido de carbono, Figuras 43 e 44. Essas curvas nos permitem determinar o tempo de resposta (t_{res}) e o tempo de recuperação (t_{rec}) frente ao gás.

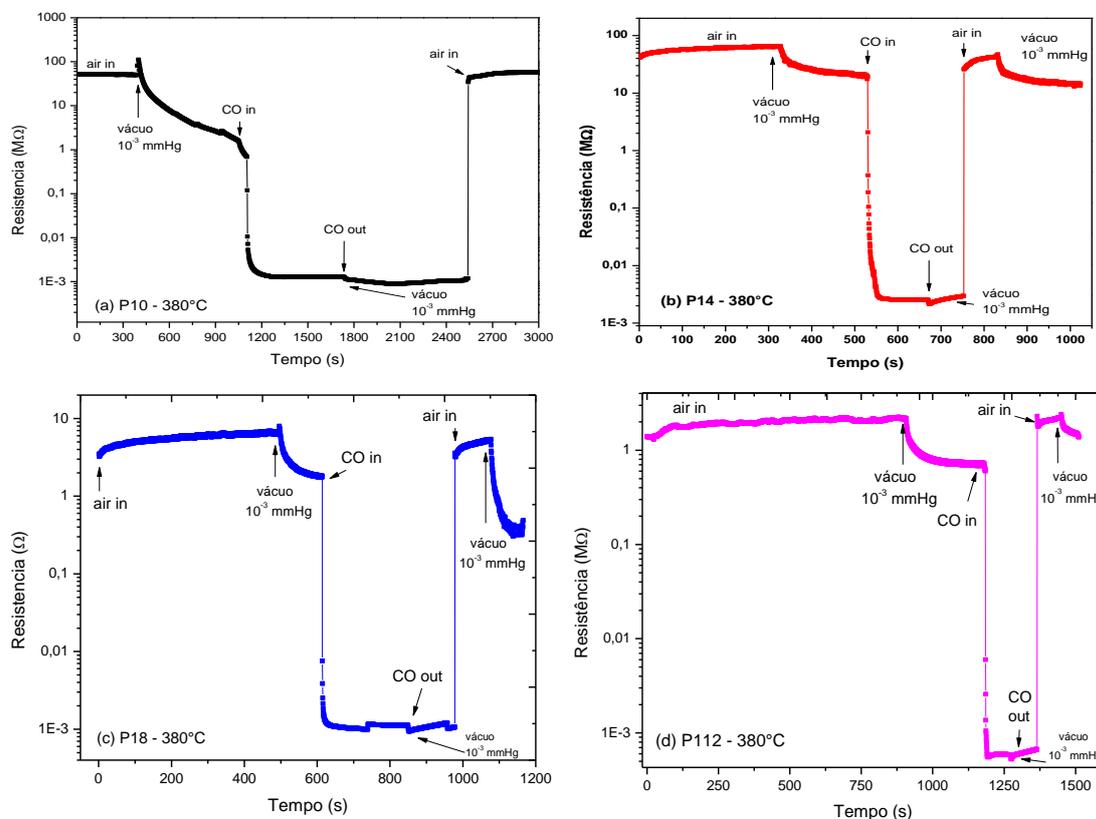


Figura 43: Medidas elétricas de resistência em função do tempo, em distintas atmosferas, para os filmes sensores, a base de óxido de cério (a) P10; (b) P14; (c) P18 e (d) P112 solubilizado em água e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

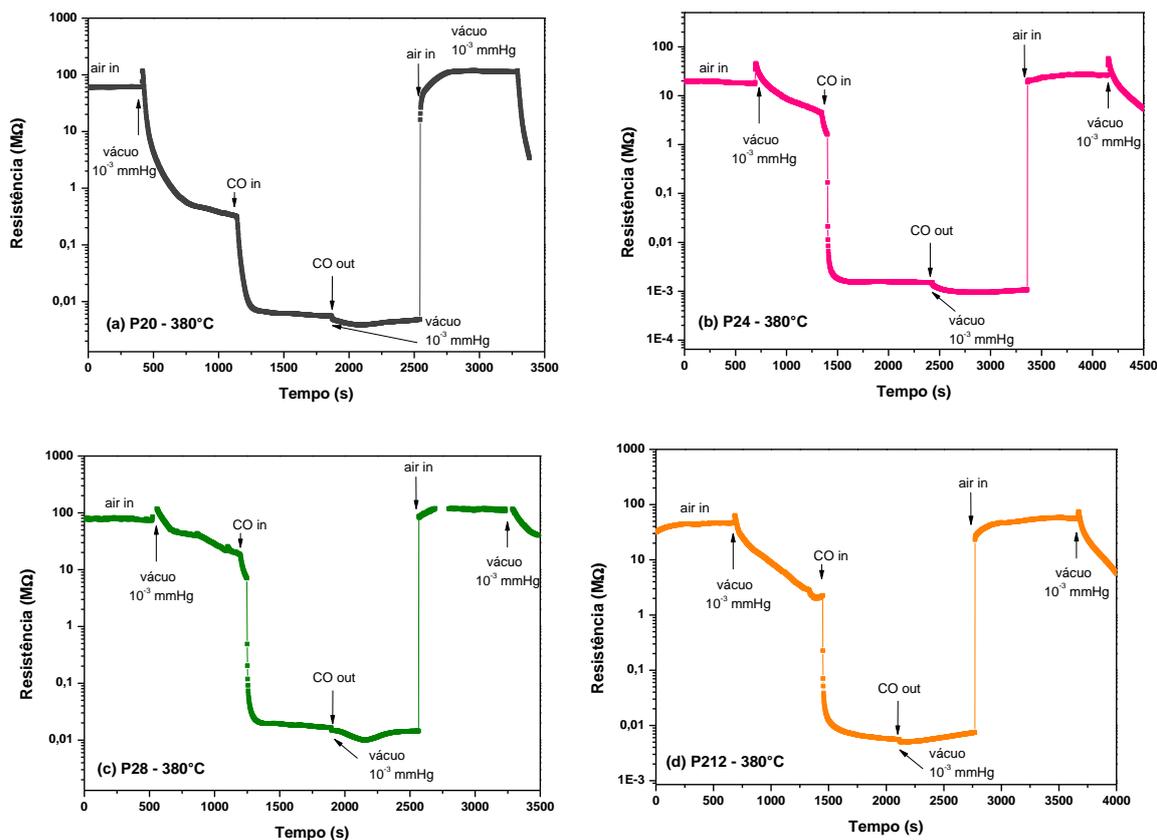
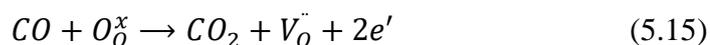


Figura 44: Medidas elétricas de resistência em função do tempo, em distintas atmosferas, para os filmes sensores, a base de óxido de cério (a) P20; (b) P24; (c) P28 e (d) P212 solubilizado em KOH e sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas.

Quando os filmes foram expostos a gases redutores, como o CO, a resistência elétrica reduz drasticamente devido à reação do gás com o oxigênio previamente adsorvido, reduzindo a energia de ativação e tornando-se estável em poucos segundos. Quando a atmosfera é alterada de volta, a resistência aumenta drasticamente para o valor inicial^[144].

De acordo com Izu e colaboradores^[145], uma molécula de CO reage com um íon óxido na rede de óxido de cério da seguinte maneira, equação 5.15:



Onde:

O_O^x : íon óxido;

$V_O^{\cdot\cdot}$: vacância de oxigênio; e

e' : elétron.

Assim, a resistência entre os eletrodos diminui quando o CO entra em contato com o óxido de cério. As vacâncias de oxigênio assim criadas no óxido de cério e os elétrons liberados por esse meio ($V_O^{\bullet\bullet}$ e e' , respectivamente) se difundem rapidamente através da rede de óxido de cério. Portanto, a resistência da superfície e de toda a partícula diminui.

Os tempos de resposta e recuperação dos sensores podem ser observados na Tabela 9. As amostras dopadas com Nd apresentaram tempos de resposta e recuperação inferiores ao óxido de cério puro, provando ser mais sensível ao monóxido de carbono. A exposição ao CO causou uma queda rápida e acentuada da resistência, em contraste com a atmosfera de oxigênio, que apresentou efeito contrário.

Durrani et al ^[27] estudou a resposta de filmes finos de CeO₂ comercial mediante a exposição de 500 e 50000 ppm de CO a uma temperatura de trabalho de 390 °C, o tempo de resposta e de recuperação obtidos foram de 45 e 25 segundos. Em 2012, Durrani et al ^[146] investigaram filmes finos de óxido de cério misto com de óxido de estanho, utilizando uma concentração de 500 ppm CO a um temperatura de 430 °C e obtiveram tempos de resposta e recuperação de 26 e 30 segundos, respectivamente. Já Mena et al ^[5] utilizou microesferas de CeO₂ fabricadas pela técnica de coprecipitação como dispositivo sensor de CO. O tempo de resposta para a detecção de 200 ppm de CO a 275 °C foi de 9 s. Majumder e Roy ^[147] utilizaram nanoesferas de CeO₂, onde obtiveram tempos de resposta de 9, 10 e 13 s sob pressão de 10, 20 e 30 ppm de CO, respectivamente, e os tempos de recuperação de 11, 12 e 14, sob as mesmas concentrações.

Diante do apresentado, nota-se que os valores obtidos neste trabalho são significativamente menores que aqueles reportados na literatura para o sistema do cério, evidenciando a qualidade e a eficácia do material obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e pela deposição dos filmes sensores.

Tabela 9: Tempo de resposta e recuperação dos filmes sensores para o gás CO.

Amostra	t_{res} (± 0.5 s)	t_{rec} (± 0.5 s)
P10	70,0	2,0
P14	11,0	1,0
P18	6,0	1,0
P112	6,0	1,0
P20	92,0	90,0
P24	70,0	2,0
P28	26,0	2,0
P212	18,0	6,0

6. CONCLUSÕES

A análise por difração de raios X mostrou que foi possível sintetizar nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com neodímio com a estrutura fluorita pelo método HMO após 8 minutos de síntese a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Obtendo a formação de uma solução sólida cristalina monofásica pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com estrutura cúbica do tipo fluorita para todas as amostras obtidas pela síntese 1 e até a concentração de 8 % mol de Nd para as amostras obtidas pela síntese 2. A dopagem do óxido de cério com o Nd resultou num aumento dos parâmetros de rede e conseqüentemente no volume da célula unitária. Observou-se que a energia do *bandgap* reduziu com a adição de Nd, o que indica a formação de vacâncias de oxigênio que favorecem a condução iônica do óxido de cério.

Os estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão mostraram que o aumento do teor de neodímio não altera substancialmente a morfologia dos sólidos, mas a dimensão das partículas, diminuindo-as, obtendo tamanho manométrico abaixo de 10 nm.

O aumento da concentração de Nd melhorou a condutividade do filme, uma vez que a técnica PALS mostrou um aumento nas vacâncias de oxigênio. Tal comportamento foi atribuído ao aumento da densidade elétrica, que favoreceu o mecanismo CCCT devido à criação de defeitos estruturais.

Uma importante característica dos sensores de gás é o tempo de resposta e recuperação da amostra quando entra em contato com a atmosfera de monóxido de carbono. Neste trabalho, o menor t_{res} e t_{rec} obtido foi de 6 s e 1 s, respectivamente, para a amostra dopada com 8 % de Nd obtida pela síntese 1, apresentando um resultado superior aos relatados na literatura, sendo este sensor um promissor dispositivo seletivo de CO. Este resultado é satisfatório em se tratando do CO, pois a exposição a esse gás pode causar a morte em poucos minutos.

Portanto, conclui-se que o método HMO se mostrou um método eficiente para a obtenção de nanopartículas de óxido de cério dopado com neodímio e que filmes sensores de monóxido de carbono de elevada qualidade foram produzidos, obtendo resultados significativos quanto à sua aplicação como material sensor frente ao monóxido.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar XPS (*X Rays Photoelectron Spectroscopy*) para a investigação da superfície, sendo principalmente usada na investigação de mudanças química e estrutural dos elementos presentes na superfície do material, fornecendo dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação dos elementos, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos à superfície da amostra;
2. Realizar EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) quantificar o número de spins e verificar as espécies paramagnéticas, estados de oxidação e determinar defeitos;
3. Medidas sensoras em função da quantidade de CO;
4. Estudar o efeito da espessura nos filmes espessos.

REFERÊNCIAS

- [1] WENTING LI, B. ENG. **The selectivity of UV-light activated metal oxide semiconductor gas sensors manifested by two competing redox processes.** 2015, 54f. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas) - McMaster University - Hamilton, Ontario, 2015.
- [2] BORDONI, L. S.; BORDONI, P. H. C. Asfixia por monóxido de carbono: achados necroscópicos em um caso de suicídio e considerações médico legais. **Revista Brasileira de criminalística**, v. 6, n.3, p. 42-48, 2017.
- [3] SIRCAR, K.; CLOWER, J.; SHIN, M. K.; BAILEY, C.; KING, M.; e YIP, F. Carbon monoxide poisoning deaths in the United States, 1999 to 2012. *The American Journal of Emergency Medicine*, v. 33, n. 9, p. 1140–1145, 2015.
- [4] HAMPSON, N. B. U.S. Mortality due to carbon monoxide poisoning, 1999-2014: accidental and intentional deaths. **Annals of the American Thoracic Society**, v. 13, p.1768-1774, 2016.
- [5] LÓPEZ-MENA, E. R.; MICHEL, C. R.; MARTÍNEZ-PRECIADO, A. H.; e ELÍAS-ZUÑIGA, A. Simple route to obtain nanostructured CeO₂ microspheres and CO gas sensing performance. **Nanoscale Research Letters** , v. 12, p. 169, 2017.
- [6] INÁCIO, D. A. DA S.; e BRANDÃO, B. A. Forensic toxicology: carbon monoxide poisoning in carbonized. **Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics**, v. 5, n. 3, p. 314-327, 2016.
- [7] SUSANTI, D.; DIPUTRA, A. A. G. P.; TANANTA, L.; PURWANINGSIH, H.; KUSUMA, G. E.; WANG, C.; SHIH, S.; HUANG, Y. WO₃ nanomaterials synthesized via a sol-gel method and calcination for use as a CO gas sensor. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 8, n. 2, p. 179-187, 2014.
- [8] FINE, G. F.; CAVANAGH, L. M.; AFONJA, A.; e BINIONS, R. Review: metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. **Sensors**, v. 10, p. 5469-5502, 2010.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR12543: Equipamentos de proteção respiratória – Classificação.** 2017, 38 p.
- [10] YOON, S.S.; MACDONALD, S.C.; e PARRISH, R.G. Deaths from unintentional carbon monoxide poisoning and potential for prevention with carbon monoxide detectors. **Journal of the American Medical Association**, v. 279, p. 685–687, 1998.
- [11] KOROTCENKOV, G. Review metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice? **Materials Science and Engineering B**, v. 139, p. 1-23, 2007.
- [12] BRATTAIN, W. H.; BARDEEN, J. Surface properties of germanium. **The Bell System Technical Journal**, v. 32, p. 1–41, 1953.
- [13] SARUHAN, B.; LONTIO FOMEKONG, R; NAHIRNIAK, S. Review: influences of semiconductor metal oxide properties on gas sensing characteristics. **Frontiers in Sensors**, v.2, p.657931, 2021.

- [14] VIEIRA, M. S. **Desenvolvimento de sensores de gases tóxicos com filme de ZnO usando o método de implantação iônica por imersão em plasma e deposição.** Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), 2015, 116f. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.
- [15] DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: a review. **Materials Science e Engineering B**, v. 229, p. 206–217, 2018.
- [16] SANCHEZ, S. A. I. **Preparação e caracterização de filmes de ZnO para utilização como sensores de gás.** Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Campos dos Goytacazes. Rio de Janeiro, 2014.
- [17] IFTEKHAR UDDIN, A.S.M.; PHAN, D. T.; CHUNG, G. S. Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid. **Sensors and Actuators B**, v. 207, p. 362–369, 2015
- [18] YUNUSA, Z.; HAMIDON, M. N.; KAISER, A.; e AWANG, Z. Gas sensors: a review. **Sensors & Transducers**, v. 168, n. 4, p. 61-7, 2014.
- [19] CHOOPUN, S.; HONGSITH, N.; e WONGRAT, E. Metal-oxide nanowires for gas sensors. In: PENG, X. (Ed.). **Nanowires - Recent Advances**. IntechOpen, 2012. p. 4–24.
- [20] KOROTCENKOV, G.; e CHO, B. K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 182-210, 2017.
- [21] BARSAN, N.; HUEBNER, M.; e WEIMAR, U. **Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: impact on transduction.** University of Tübingen, Germany, 2013, p. 35-63.
- [22] PUNETHA, D.; e PANDEY, S. K. CO Gas sensor based on e-beam evaporated ZnO, MgZnO and CdZnO thin films: a comparative study. **IEEE Sensors Journal**, v. 19, n. 7, p. 2450-2457, 2019.
- [23] ZHANG, D.; SUN, Y.; JIANG, C.; YAO, Y.; WANG, D.; e ZHANG, Y. Room-temperature highly sensitive CO gas sensor based on Ag-loaded zinc oxide/molybdenum disulfide ternary nanocomposite and its sensing properties. **Sensors and Actuators B**, v. 253, p. 1120–1128, 2017.
- [24] WANG, X.; ZHANG, J.; HE, Y.; WANG, L.; LIU, L.; WANG, H.; GUO, X.; e LIAN, H. Porous Nd-doped In₂O₃ nanotubes with excellent formaldehyde sensing properties. **Chemical Physics Letters**, v. 658, p. 319–323, 2016.
- [25] WANG, Q.; WANG, C.; SUN, H.; SUN, P.; WANG, Y.; LIN, J.; e LU, G. Microwave assisted synthesis of hierarchical Pd/SnO₂ nanostructures for CO gas sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 222, p. 257–263, 2016.
- [26] HJIRI, M.; DHAHRI, R.; EL MIR, L.; LEONARDI, S. G.; e NERI, G. Excellent CO gas sensor based on Ga-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, p. 6020–6024, 2015.

- [27] DURRANI, S. M. A.; AL-KUHAILI, M. F.; e BAKHTIARI, I. A. Carbon monoxide gas sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films. **Sensor Actuators B: Chemical**, v. 134, p. 934–939, 2008.
- [28] IZU, N.; NISHIZAKI, S.; ITOH, T.; NISHIBORI, M.; SHIN, W.; MATSUBARA, I. Gas response, response time and selectivity of a resistive CO sensor based on two connected CeO₂ thick films with various particle sizes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, p. 364-370, 2009.
- [29] QIN, G.; GAO, F.; JIANG, Q.; LI, Y.; LIU, Y.; LUO, L.; ZHAO, K.; e ZHAO, H. Well-aligned Nd-doped SnO₂ nanorod layered arrays: preparation, characterization and enhanced alcohol-gas sensing performance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.18, p. 5537-5549, 2016.
- [30] CAO, Y.; PAN, W.; ZONG, Y.; e JIA, D. Preparation and gas-sensing properties of pure and Nd-doped ZnO nanorods by low-heating solid-state chemical reaction. **Sensors and Actuators B**, v. 138, p. 480–484, 2009.
- [31] KILBOURN, B. T. Cerium and cerium compounds. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 5, p.670-692, 2003.
- [32] FERREIRA, D. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [33] SIRIWARDANE, I. W. **Adsorption of citric acid on cerium oxide nanoparticles (nanoceria): effects of pH, surface charge and aggregation**. 2012, 67f. Dissertação (Mestrado em Ciência Química) - The University of Iowa.
- [34] LEE, M. A **Raman Study of CeO₂ Nanomaterials with Different Morphologies**. 2017, 50f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Biológica) - Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg, 2017.
- [35] CONESA, J. C. Computer Modeling of Surfaces and Defects on Cerium Dioxide. **Surface Science**, v. 339, n. 3, p. 337-352, 1995.
- [36] DESHPANDE, S.; PATIL, S.; KUCHIBHATLA, S. VNT; e SEAL, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 133113, 2005.
- [37] SAYLE, T. X. T.; PARKER, S. C.; e CATLOW, C. R. A. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. **Surface Science**, v. 316, n. 3, p. 329-336, 1994.
- [38] PLATA, J. J; MÁRQUEZ, A. M.; e SANZ, J. F. Electron Mobility via Polaron Hopping in Bulk Ceria: A First- Principles Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 14502–14509, 2013.
- [39] SUN, L.; HUANG, X.; WANG, L.; e JANOTTI, A. Disentangling the role of small polarons and oxygen vacancies in CeO₂. **Physical Review B**, v. 95, p. 245101, 2017.
- [40] KAMIYA, M.; SHIMADA, E.; IKUMA, Y.; KOMATSU, M.; HANEDA, H.; SAMESHIMA, S.; e HIRATA, Y. Oxygen self-diffusion in cerium oxide doped with Nd. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 179-184, 2001.

- [41] USLU, I.; AYTIMUR, A.; ÖZTÜRK, M. K.; KOÇYIGIT, S. Synthesis and characterization of neodymium doped ceria nanocrystalline ceramic structures. **Ceramics International**, v. 38, p. 4943–4951, 2012.
- [42] SHEHATA, N.; MEEHAN, K.; HUDAIT, M.; e JAIN, N. Control of oxygen vacancies and Ce^{+3} concentrations in doped ceria nanoparticles via the selection of lanthanide element. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 1173, 2012.
- [43] QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; NEIVA, L. S.; OLIVEIRA, J. B. L.; e GAMA, L. Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do aluminato de zinco. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.3, p. 159–164, 2012.
- [44] ORTEGA, P. P.; ROCHA, L. S. R.; CORTÉS, J. A.; RAMIREZ, M. A.; BUONO, C.; PONCE, M. A. e SIMÕES, A. Z. Towards carbono monoxide sensors based on europium doped cerium dioxide. **Applied Surface Science**, v. 464, p. 692-699, 2019.
- [45] KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwavehydrothermal process. **Pure and Applied. Chemistry**, v. 74, n. 9, p. 1537–1543, 2002.
- [46] ERHARDT, C. S.; BERGMANN, C. P.; e RODRIGUEZ, A. DE A. L. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas do óxido de zinco dopado com bismuto e sua caracterização. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 22, n. 2, p. 207-212, 2018.
- [47] MENG, L.-Y.; WANG, B.; MA, M.-G.; e LIN, K.-L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 63-83, 2016.
- [48] BILECKA, I.; e NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n.8, p. 1269-1528, 2010.
- [49] FALQUETO, J. B. **Desenvolvimento de uma nova rota de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas para a obtenção de nanopartículas de espinélios de manganês e lítio dopados com alumínio para aplicação em baterias de íons lítio**. 2017, 101f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal De São Carlos, São Carlos, 2017.
- [50] ZHU, Y.-J.; e CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical. Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.
- [51] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v. 30, p. 1055–1071, 1999.
- [52] DEUS, R. C.; CILENSE, M.; FOSCHINI, C. R.; RAMIREZ, M. A.; LONGO, E.; e SIMÕES, A. Z. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO_2 nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p. 245-251, 2013.
- [53] DEUS, R. C.; FOSCHINI, C. R.; SPITOVA, B.; MOURA, F.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, p. 1-9, 2014.

- [54] D'AGOSTINO, A. T. Determination of thin metal film thickness by X-ray diffractometry using the Scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission/reflection visible spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 262, n.2, p. 269-275, 1992.
- [55] BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; e CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 75–90, 2009.
- [56] RIETVELD, H. M. A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p.65, 1969.
- [57] YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, p. 262-269, 1977.
- [58] KINAST, E. J. **Refinamento estrutural com o método de Rietveld: implementação e ensaios com o prora Fullprof**. 2000, 95f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Física. Porto Alegre, 2000.
- [59] OLIVEIRA, T. F. de. **Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X**. 2005, 161f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Departamento de Engenharia Industrial. Rio de Janeiro, 2005.
- [60] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994. Disponível em: <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>. Acesso em 27 de agosto de 2018.
- [61] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.
- [62] THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.
- [63] FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900, 1994.
- [64] STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.
- [65] NOGUEIRA, I. C. **Fotoluminescência dos compostos (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄ sintetizados com diferentes solventes**. 2013, 118f. Tese (Doutorado Ciências e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.
- [66] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Editora Unesp, 1996. 223 p.
- [67] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P. e PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p.253-290, 1981.

- [68] SCHILLING, C.; HOFMANN, A.; HESS, C.; E GANDUGLIA-PIROVANO, M. V. Raman spectra of polycrystalline CeO₂: a density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 38, p. 20834–20849, 2017.
- [69] CABRAL, A. C. T. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de cério dopado com praseodímio**. 2015. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia) – Universidade federal de Itajubá, 2015.
- [70] NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986, p.484.
- [71] RODITI, I. **Dicionário Houaiss de física**. Rio de Janeiro: Objetiva, 2005. 188 p.
- [72] PARSEKIAN, V. M.. **Estudo teóricos e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO₃ e SrZrO₃ com ordem e desordem estrutural**. 2008. 102 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [73] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors, **Physical Review B: Condensed Matter**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- [74] KUBELKA, P.; E MUNK, F. Ein Beitrag zur optik der farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.
- [75] URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical Review**, v. 92, p. 1324-1328, 1952.
- [76] MALISKA, A. M. **Apostila: microscopia eletrônica de varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina.
- [77] GIEBEL, D.; JKANSY, J. A New Version of LT program for positron lifetime spectra analysis. **Materials Science Forum**, v. 666, p. 138–141, 2010.
- [78] HAUTOJÄRVI, P.; CORBE, C. Positron spectroscopy of defects in metals and semiconductors. **In Positron Spectroscopy of Solids**, v. 125, p. 491–532, 1995.
- [79] LU, Z.; YANG, Z. Interfacial properties of NM/CeO₂(111) (NM = noble metal atoms or clusters of Pd, Pt and Rh): a first principles study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.22, p. 475003, 2010.
- [80] SHI, S.; TANG, Y.; OUYANG, C.; CUI, L.; XIN, X.; LI, P.; ZHOU, W.; ZHANG, H.; LEI, M.; CHEN, L. O-vacancy and surface on CeO₂: A first-principles study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.71, p.788–796, 2010.
- [81] ZHOU, C.-Y.; WANG, D.; GONG, X.-Q. A DFT+U revisit of reconstructed CeO₂(100) surfaces: structures, thermostabilities and reactivities. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, p.19987–19994, 2019.
- [82] PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- [83] SKORODUMOVA, N.V.; BAUDIN, M.; HERMANSSON, K. Surface properties of CeO₂ from first principles. **Physical Review B**, v.69, p.75401, 2004.
- [84] GONZE, X.; FINOCCHI, F. pseudopotentials plane waves-projector augmented waves: a primer. **Physica Scripta**, v.T109, p.40, 2004.
- [85] HOLZWARATH, N.A.W.; MATTHEWS, G.E.; DUNNING, R.B.; TACKETT, A.R.; ZENG, Y. Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential,

and linearized augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculations of solids. **Physical Review B**, v. 55, 2005.

- [86] HAFNER, J.; KRESSE, G. The vienna ab-initio simulation program VASP: An efficient and versatile tool for studying the structural, dynamic, and electronic properties of materials. **Properties of Complex Inorganic Solids**, 1997.
- [87] HAFNER, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. **Journal of Computational Chemistry**, v.29, p.2044–2078, 2008.
- [88] SUN, G.; KÜRTI, J.; RAJCY, P.; KERTESZ, M.; HAFNER, J.; KRESSE, G. Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v.624, p.37–45, 2003.
- [89] DUDAREV, S.L.; BOTTON, G.A.; SAVRASOV, S.Y.; HUMPHREYS, C.J.; SUTTON, A.P.F. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Physical Review B**, v.57, p.1505–1509, 1998.
- [90] HONG, S.J.; VIRKAR, A.V. Lattice parameters and densities of rare-earth oxide doped ceria electrolytes. **Journal of the American Ceramic Society**, v.78, p.433–439, 1995.
- [91] KEATING, P. R. L.; SCANLON, D. O.; MORGAN, B. J.; GALEA, N. M.; WATSON, G.W. Analysis of intrinsic defects in CeO₂ using a koopmans-like GGA+U approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.116, p.2443–2452, 2012.
- [92] CHEN, H.-T. First-Principles study of CO adsorption and oxidation on Ru-doped CeO₂(111) surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.116, p. 6239–6246, 2012.
- [93] TIBALDI, N.; PONCE, M. A.; KALAFATOVICH, P.; ASENCIO, H.; DESIMONE, M. P.; SIMÕES, A. Z.; ROCHA, L. S. R.; LONGO, E. **A Device for the Optoelectronic Characterization of Materials**, 2015, Argentina, 2015 0103953.
- [94] TIBALDI, N.; PONCE, M. A.; KALAFATOVICH, P.; ASENCIO, H.; DESIMONE, M. P.; SIMÕES, A. Z.; ROCHA, L. S. R.; LONGO, E. **A Device for the Optoelectronic Characterization of Materials**, 2016, Brazil, 10 2016 028383 3.
- [95] ALDAO, C. M.; SCHIPANI, F.; PONCE, M. A.; JOANNI, E.; WILLIAMS, F. J. Conductivity in SnO₂ polycrystalline thick film gas sensors: tunneling electron transport and oxygen diffusion. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 193, p. 428–433, 2014.
- [96] WOLCYRZ, M. e KEPINSKI, L. Rietveld refinement of the structural of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: notes on the existence of a stabilized tetragonal phases of La₂O₃ in La-Pd-O system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 99, p. 409-413, 1992.

- [97] **Apostila: Notação de Kroger-Vink para Defeitos Pontuais em Sólidos Iônicos.** Editora LQES. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf Acesso em: 10 de outubro de 2017.
- [98] WANG, Z. L.; ZHANG, Z.; LIU, Y. **Handbook of nanophase and nanostructured materials.** New York, Kluwer Academic/Klenum, 2003, p. 67-68.
- [99] BATISTA, A. M. de L.; MIRANDA, M. A. R.; MARTINS, F. I. C. C.; SANTOS, C.M. ee SASAKI, J. M. Synthesis of cerium oxide (CeO₂) by co-precipitation for application as a reference material for X-ray powder diffraction peak widths. **Powder Diffraction**, v. 33, p. 21-25, 2018.
- [100] JAYAKUMAR, G.; ALBERT IRUDAYARAJ, A.; DHAYAL RAJ, A. e ANUSUYA, M. Investigation on the preparation and properties of nanostructured cerium oxide. **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, v. 7, n. 4, p. 728–731, 2016.
- [101] SABARI ARUL, N.; MANGALARAJ, D.; e JEONG IN HAN. Facile hydrothermal synthesis of CeO₂ nanopebbles. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 5, p. 1135–1139, 2015.
- [102] KURAJICA, S.; MINGA, I.; GULIS, M.; MANDIĆ, V.; e SIMČIĆ, I. High surface area ceria nanoparticles via hydrothermal synthesis experiment design. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016.
- [103] JAYAKUMAR,G.; ALBERT IRUDAYARAJ, A. E DHAYAL RAJ, A. Particle size effect on the properties of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles synthesized by hydrothermal method. **Mechanics, Materials Science and Engineering**, 2017.
- [104] PRABAHARANA, D. M. D. M.; SADAIYANDIB, K.; MAHENDRANC, M.; E SAGADEVAND, S. Structural, optical, morphological and dielectric properties of cerium oxide nanoparticles. **Materials Research**, v. 19, n. 2, p. 478-482, 2016.
- [105] YANG,X.; YU, X.; LI, G. The effects of Nd doping on the morphology and optical properties of CeO₂ nanorods. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p.9704–9709, 2016.
- [106] NURHASANAH, I.; ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL. structure and morphology of neodymium-doped cerium oxide solid solution prepared by a combined simple polymer heating and D.C.-magnetron sputtering method. **American Institute of Physics Conference Proceedings**, 2008.
- [107] FILTSCHEW, A.; HOFMANN, K.; E HESS, C. Ceria and its defect structure: new insights from a combined spectroscopic approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 6694–6703, 2016.
- [108] WHEELER, D.W.; E KHAN, I. A Raman spectroscopy study of cerium oxide in a cerium–5wt.% lanthanum alloy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 70, p. 200– 206, 2014.
- [109] HE, D.; HAO, H.; CHEN, D.; LUI, J.; YU, J.; LU, J.; LIU, F.; WAN, G.; HE, S.; E LUO, Y. Synthesis and application of rare-earth elements (Gd, Sm, and Nd)doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalyticdecomposition. **Catalysis Today**, v. 281, p. 559–565, 2017.

- [110] WANG, G.; MU, Q.; CHEN, T.; e WANG, Y. Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, p. 202–207, 2010.
- [111] PALARD, M.; BALENCIE, J.; MAGUER, A.; HOCHEPIED, J.-F. Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.120, p. 79–88, 2010.
- [112] FARAHMANDJOU, M.; E ZARINKAMAR, M. Synthesis of nano-sized ceria (CeO₂) particles via a cerium hydroxy carbonate precursor and the effect of reaction temperature on particle morphology. **Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials**, v. 48, n.1, p. 5-10, 2015.
- [113] PONNAIAH, S. K.; PERIAKARUPPAN, P.; VELLAICHAMY, B.; e NAGULAN, B. Efficacious separation of electron–hole pairs in CeO₂-Al₂O₃ nanoparticles embedded GO heterojunction for robust visible-light driven dye degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 512, p. 219–230, 2018.
- [114] BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgênicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007, 189 p.
- [115] MOKKELBOST, T.; KAUS, I.; GRANDE, T.; E EINARSRUD, MARI-ANN. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 5489-5494, 2004.
- [116] PHOKA, S.; LAOKUL, P.; SWATSITANG, E.; PROMARAK, V.; SERAPHIN, S.; e MAENSIRI, S. Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 423–428, 2009.
- [117] SINGHANIA, A. High surface area M (M = La, Pr, Nd, and Pm)-doped ceria nanoparticles: Synthesis, characterization and activity comparison for CO oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n.46, p.13594–13601, 2017.
- [118] TAN, G.-L.; TANG, D.; DASTAN, D.; JAFARI, A.; SILVA, J. P. B.; YIN, X.-T. Effect of heat treatment on electrical and surface properties of tungsten oxide thin films grown by HFCVD technique. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 122, p. 105506, 2021.
- [119] HASSAN, M. S.; KHAN, R.; AMNA, T.; YANG, J.; LEE, I.-H.; SUN, M.-Y.; EL-NEWEHY, M. H.; AL-DEYAB, S.S.; KHIL, M.-S. The influence of synthesis method on size and toxicity of CeO₂ quantum dots: Potential in the environmental remediation. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 576–582, 2016.
- [120] WUILLOUD, E.; DELLEY, B.; SCHNEIDER, W.-D.; E BAER, Y. spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in CeO₂. **Physical Review Letters**, v. 53, n. 2, 1984.
- [121] MARABELLI, F.; WACHTER, P. Covalent insulator CeO₂: Optical reflectivity measurements. **Physical Review B**, v. 36, p. 1238–1243, 1987.
- [122] GOHARSHADI, E. K.; SAMIEE, S.; NANCARROW, P. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 473–480, 2011.

- [123] GORAUS, J.; ŚLEBARSKI, A. Onsite hybridization between Ce 4f and 5d states as the indicator of the transition from Kondo insulator to metallic state in CeRhSb. *Physics Letters A*, v. 375, p. 3469–3473, 2011.
- [124] ROCHA, L. S. R.; CILENSE, M.; PONCE, M. A.; ALDAO, C. M.; OLIVEIRA, L. L.; LONGO, E.; SIMOES, A. Z. Novel gas sensor with dual response under CO(g) exposure: Optical and electrical stimuli. ***Physica B: Condensed Matter***, v. 536, p. 280–288, 2018.
- [125] DEUS, R.C.; AMORESI, R. A. C.; DESIMONE, P. M.; SCHIPANI, F.; ROCHA, L. S. R.; PONCE, M. A.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E. Electrical behaviour of cerium dioxide films exposed to different gases atmospheres. ***Ceramics International***, v. 42, n. 13, p. 15023-14029, 2016.
- [126] KAO, K.C. Electrical Conduction and Photoconduction. ***Dielectric Phenomena in Solids***, p. 381–514, 2004.
- [127] MACCHI, C.; PONCE, M. A.; DESIMONE, P. M.; ALDAO, C. M.; SOMOZA, A. Vacancy-like defects in nanocrystalline SnO₂: influence of the annealing treatment under different atmospheres. ***Philosophical Magazine***, v. 98, p. 673–692, 2017
- [128] SACHDEVA, A; CHAVAN, S V.; GOSWAMI, A; TYAGI, A.K.; PUJARI, P.K. Positron annihilation spectroscopic studies on Nd-doped ceria. ***Journal of Solid State Chemistry***, v. 178, p. 2062–2026, 2005.
- [129] ROCHA, L.S.R.; SCHIPANI, F.; ALDAO, C.M.; CABRAL, L.; SIMÕES, A.Z.; MACCHI, C.; MARQUES, G.E.; PONCE, M.A.; LONGO, E. Experimental and ab Initio studies of deep-bulk traps in doped rare-earth oxide thick films. ***The Journal of Physical Chemistry C***, v. 124, p. 997–1007, 2020.
- [130] BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. ***Progress in Surface Science***, v. 79, p. 47–154, 2005.
- [131] BATZILL, M. Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂. ***Sensors***, v. 6, p. 1345–1366, 2006.
- [132] DEGUCHI, H.; YOSHIDA, H.; INAGAKI, T.; HORIUCHI, M. EXAFS study of doped ceria using multiple data set fit. ***Solid State Ionics***, v. 176, p. 1817–1825, 2005.
- [133] ADACHI, Y.; WEN, H. F.; ZHANG, Q.; MIYAZAKI, M.; SUGAWARA, Y.; SANG, H.; BRNDIAR, J.; KANTOROVICH, L.; ŠTICH, I.; LI, Y. J. Tip-induced control of charge and molecular bonding of oxygen atoms on the rutile TiO₂ (110) ***Surface with Atomic Force Microscopy. ACS Nano***, v. 13, p. 6917–6924, 2019.
- [134] ORTEGA, P.P.; ROCHA, L.S.R.; CORTÉS, J.A.; RAMIREZ, M.A.; BUONO, C.; PONCE, M.A.; SIMÕES, A.Z. Towards carbon monoxide sensors based on europium doped cerium dioxide. ***Applied Surface Science***, v. 464, p. 692–699, 2019.
- [135] DING, L.; XIONG, F.; JIN, Y.; WANG, Z.; SUN, G.; HUANG, W. Surface reaction network of CO oxidation on CeO₂/Au(110) inverse model catalysts. ***Physical Chemistry Chemical Physics***, v. 18, p. 32551–32559, 2016.

- [136] RODLAMUL, P.; TAMURA, S.; IMANAKA, N. Effect of p- or n-Type semiconductor on CO sensing performance of catalytic combustion-type CO gas sensor with CeO₂-ZrO₂-ZnO based catalyst. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 92, p. 585–591, 2019.
- [137] CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E.; LI, M. S. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals. **CrystEngComm**, v. 14, p. 853–868, 2012.
- [138] KAO, K.C. Charge carrier injection from electrical contacts. **In Dielectric Phenomena in Solids**, p. 327-380, 2004.
- [139] LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; PARIS, E. C.; SCZANCOSKI, J. C.; PIZANI, P. S.; LI, M. S.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hierarchical assembly of CaMoO₄ nano-octahedrons and their photoluminescence properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 5207–5219, 2011.
- [140] ROCHA, L. S. R. **Sensores de gás nanoestruturados para CO_(G): coisa “ceria”**. 2018, 100f. Tese (Doutorado em Ciências, Especialidade Cerâmicos) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2018.
- [141] OLIVEIRA, R. C.; CABRAL, L.; CABRAL, A. C; ALMEIDA, P. B.; EUGENIO, N.; TIBALDI, N., SAMBRANO, J. R.; SIMÕES, A.Z; MACCHI, C.E.; MOURA, F.; MARQUES, G.E.; PONCE, M.A.; LONGO, E. Charge transfer in Pr-Doped cerium oxide : Experimental and theoretical investigations. **Materials Chemistry and Physics**, v. 249, p. 122967, 2020.
- [142] WANG, B.; ZHU, B.; YUN, S.; ZHANG, W.; XIA, C.; AFZAL, M.; CAI, Y.; LIU, Y.; WANG, Y.; WANG, H. Fast ionic conduction in semiconductor CeO_{2-δ} electrolyte fuel cells. **NPG Asia Materials**, v. 11, p. 51, 2019.
- [143] IZU, N.; MATSUBARA , I.; ITOH, T.; e SHIN, W. Performance of a carbon monoxide sensor based on zirconia-doped ceria. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 4, p. 205–208, 2016.
- [144] IZU, N.; MATSUBARA , I.; ITOH, T.; AKAMATSU, T.; e SHIN, W. CO responses of sensors based on cerium oxide thick films prepared from clustered spherical nanoparticles. **Sensors**, v. 13, p. 3252-3261, 2013.
- [145] IZU, N. **Ceria – Fundamentals and Applications in Different Fields of Gas Sensors**. 14th International Meeting on Chemical Sensors – IMCS, Nuremberg, Germany, p. 275-278, 2012.
- [146] DURRANI, S. M. A.; AL-KUHAILI, M. F.; BAKHTIARI, I. A; HAIDER, M. B. Investigation of the Carbon Monoxide Gas Sensing Characteristics of Tin Oxide Mixed Cerium Oxide Thin Films. **Sensors**, v. 12, p. 2598-2609, 2012.
- [147] MAJUMDER, D.; ROY, S. Development of Low-ppm CO Sensors Using Pristine CeO₂ Nanospheres with High Surface Area. **ACS Omega**, v. 18, p.100483, 2018