

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DANIEL COELHO DO AMARAL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO PURO E
DOPADO COM MANGANÊS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE
GASES

ITABIRA
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DANIEL COELHO DO AMARAL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO PURO E
DOPADO COM MANGANÊS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE
GASES

Dissertação submetida, como requisito parcial, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, da Universidade Federal de Itajubá para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

Coorientador: Prof. Dr. Miguel Adolfo Ponce

ITABIRA

2023

Daniel Coelho do Amaral

Síntese e caracterização de óxido de cério puro e dopado com manganês para aplicação em sensores de gases

Dissertação submetida, como requisito parcial, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, da Universidade Federal de Itajubá para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais

Aprovado em: 21 de julho de 2023.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Moura Filho (Orientador)
INSTITUTO DE ENGENHARIAS INTEGRADAS – UNIFEI

Prof. Dr. Miguel Adolfo Ponce (Coorientador)
UNIVERSIDADE DE MAR DE PLATA – UNMDP

Prof. Dr. Rero Marques Rubinger
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA – UNIFEI

Prof. Dr. Celso Manuel Aldao
UNIVERSIDADE DE MAR DE PLATA – UNMDP

ITABIRA

2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha adorável filha Rebecca, cuja presença em minha vida é uma constante fonte de inspiração e motivação. Que esta conquista seja um testemunho do meu amor incondicional por você e do meu compromisso em construir um futuro melhor. Que você possa se orgulhar de me ver perseverando em busca do conhecimento, com a esperança de que você siga seus próprios sonhos e alcance todas as suas metas.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram de forma significativa para esta conquista:

Ao Professor Dr. Francisco Moura Filho, meu orientador dedicado e inspirador, sou imensamente grato por sua orientação acadêmica exemplar, seu rigor científico e seu compromisso em expandir meus horizontes acadêmicos. Sua sabedoria e experiência foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço por acreditar em meu potencial e me incentivar a buscar excelência em cada etapa deste trabalho. Ao Prof. Dr. Miguel Ponce, meu sincero reconhecimento pela valiosa contribuição, orientação e suporte ao longo desta jornada. Sua expertise e visão crítica ajudaram a moldar e aprimorar minhas ideias, resultando em um trabalho de maior qualidade. Agradeço por compartilhar seus conhecimentos e por sua dedicação ao meu crescimento acadêmico.

Aos colegas do LIMAv, que compartilharam seus insights e colaboraram de maneira harmoniosa, meu profundo reconhecimento. Foi uma honra fazer parte de uma equipe tão talentosa e motivada.

A minha amada família, em especial à minha mãe Magda Regina Coelho, por seu amor incondicional, apoio constante e por sempre acreditar em mim. Aos meus irmãos Thiago e Diego, pelo incentivo e pelos momentos de descontração que me ajudaram a equilibrar a jornada acadêmica.

À minha querida namorada Cláudia, por ser meu porto seguro, minha fonte de inspiração e por seu amor inabalável. Sua presença significou muito durante essa caminhada.

À minha sogra Carminha, por sua gentileza, apoio e palavras encorajadoras. Sua generosidade foi fundamental para minha motivação e bem-estar.

E a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para esta conquista, sejam amigos, professores, colegas de trabalho ou outros entes queridos. Seus encorajamentos, palavras de sabedoria e gestos de apoio fizeram toda a diferença.

A todos vocês, meu mais profundo agradecimento. Esta conquista é também de vocês.

“Sou um grão de areia no olho do furacão
em meio a milhões de grãos
cada um na sua busca, cada bússola num coração
cada um lê de uma forma o mesmo ponto de interrogação”

Gabriel O Pensador

RESUMO

Amaral, Daniel Coelho do. *Síntese e caracterização de óxido de cério puro e dopado com manganês para aplicação em sensores de gases*. 2023. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Itajubá, Itabira, 2023.

Neste estudo, foram realizadas sínteses de nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) com diferentes concentrações de manganês, utilizando a técnica de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. A fim de obter diferentes composições, as nanopartículas foram modificadas seguindo as fórmulas estequiométricas: $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$, onde x variou nos valores de 0,0; 4,0; 8,0; 12,0 em mol. O sistema foi então submetido a um tratamento térmico a 100 °C por 8 minutos em um forno micro-ondas convencional, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. Os pós resultantes foram submetidos a diversas técnicas de caracterização para avaliar suas propriedades. Essas técnicas incluíram difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), espectroscopia de fotoelétrons na região de raio X (XPS), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), Espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons (PALS), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), além de caracterização elétrica. Tanto o sistema CeO_2 puro quanto o dopado com manganês demonstraram alta estabilidade, apresentando padrões de difração semelhantes. A partir das análises realizadas, foi possível estabelecer os tempos de resposta dos sensores quando expostos ao CO, onde observou-se uma melhora significativa para o sistema dopado com diferentes concentrações de Mn, em comparação com o sistema puro. A modificação com maior teor de Mn (12%) não apresentou mudanças significativas em termos de resposta do sensor em relação a com menor teor de Mn (4%), indicando que a menor dopagens 4% de Mn tona-se promissora para aplicação de sensores para a detecção de monóxido de carbono.

Palavras-chave: Óxido de cério. Aglomerados defeituosos. nanopartículas. Sensores de gás. Monóxido de carbono.

ABSTRACT

In this study, syntheses of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles with different concentrations of manganese were carried out using the microwave-assisted hydrothermal synthesis technique. In order to obtain different compositions, the nanoparticles were modified following the stoichiometric formulas: $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$, where x varied in the values of 0.0, 4.0, 8.0, 12.0 in mol. The system was then subjected to a thermal treatment at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 minutes in a conventional microwave oven, with a constant heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. The resulting powders were subjected to various characterization techniques to evaluate their properties. These techniques included X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), and electrical characterization. Both pure CeO_2 system and manganese-doped system demonstrated high stability, showing similar diffraction patterns. From the analyses performed, it was possible to establish the response times of the sensors when exposed to CO , where a significant improvement was observed for the system doped with different concentrations of Mn compared to the pure system. The modification with higher Mn content (12%) did not show significant changes in terms of sensor response compared to the lower Mn content (4%), indicating that the lower doping of 4% Mn becomes promising for the application of sensors for carbon monoxide detection.

Keywords: Cerium oxide. Defective clusters. Nanoparticles. Gas sensors. Carbon monoxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da estrutura do CeO_2 ^[107]	23
Figura 2: Ilustração do filme de céria depositado sobre substratos de alumina com eletrodos de platina interdigitados ^[168]	28
Figura 3: Diagrama esquemático para alteração da resistência do sensor mediante exposição ao gás redutor nos casos de sensores MO_x tipo n e tipo p ^[78]	30
Figura 4: mecanismo de detecção de gás considerando o modelo de barreira dupla Schottky ^[110]	31
Figura 5: Fluxograma do processo de síntese de nanopartículas de CeO_2	33
Figura 6: tempos de resposta e recuperação a partir de um gráfico que representa a variação da resistência do sensor ao longo do tempo ^[107]	44
Figura 7 : Análise termogravimétrica (TG) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$	45
Figura 8 : Análise Térmica Diferencial das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$	45
Figura 9: padrões de difração de raios X dos pós de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (a) antes da calcinação (b) depois da calcinação.	47
Figura 10 : Espectros de espalhamento Raman das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$	49
Figura 11 : Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ depois da calcinação 500°C.	51
Figura 12: Refletância difusa dos pós de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$	52
Figura 13 : Band gap dos pós de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$	52
Figura 14 : EPR para as amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (a) antes e (b) depois do tratamento com CO.	53
Figura 15 : análise das contribuições relativas do procedimento de simulação em comparação com a amostra de CeO_2 12% Mn	54
Figura 16 : Espectro EPR da amostra de CeO_2 não dopada	55
Figura 17 : Formação de aglomerados na CeO_2 puro	56
Figura 18 : Formação de clusters após a primeira introdução de Mn	57
Figura 19 : formação de aglomerados para Mn > 4% em massa.	58
Figura 20 : Espectros de XPS para amostras puras e dopadas com Mn, normalizados com o pico máximo de Ce 3d, com uma inserção mostrando o levantamento de CeO_2 puro e a sobreposição esperada entre Ce LMM Auger e os elétrons de Mn 2p.	60
Figura 21 : Levantamento XPS com a porcentagem de Ce^{3+}	60
Figura 22 : Tendência observada na proporção de Ce^{3+}	61
Figura 23 : Espectros de Mn 2p das amostras de CeO_2 dopadas com Mn	62
Figura 24 : Espectros XPS para as amostras tratadas (A) Ce 3d e (B) Mn 2p.	64

Figura 25 : Medições elétricas das amostras puras e dopadas com Mn em função da temperatura sob vácuo (b) evolução das energias de ativação em função do teor de Mn. ..	69
Figura 26 : Medições de resistência elétrica de $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$ puro e dopado com Mn em função do tempo em diferentes atmosferas.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de vários tipos de sensores de gás ^[66]	27
Tabela 2 : Reagentes utilizados na preparação de CeO ₂ puro e dopado com manganês	32
Tabela 3 : Tamanhos médios de cristalitos estimados pela equação de Scherrer para as amostras de CeO ₂ puro e dopados com e sem calcinação	48
Tabela 4 : Porcentagem de concentrações atômicas de superfície dos espectros ajustados da Figura 21	63
Tabela 5 : Tempos de vida característicos de pósitrons e intensidades associadas obtidos a partir da decomposição de espectros de PALS para o CeO ₂ puro e dopado com Mn.....	65
Tabela 6 : Parâmetros do gráfico de Arrhenius para todas as amostras medidas em atmosferas de ar, vácuo e CO.....	68
Tabela 7 : Tempos de resposta experimentais para a detecção de monóxido de carbono sob duas pressões atmosféricas distintas.	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Semicondutores nanoestruturados	16
2.2 Síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados	18
2.2.1 Método Hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM)	19
2.3 Óxido de Cério	22
2.4 Sensor semicondutor de óxido metálico para o gás monóxido de carbono	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Síntese de nanopartículas	32
3.2 Procedimentos de caracterização empregados	33
3.2.1 Difração de Raio X	34
3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	35
3.2.3 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível	36
3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	38
3.2.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR)	39
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG- SEM)	40
3.2.7 Espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons (PALS)	40
3.2.8 Caracterização Elétrica	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Análise termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	45
4.2 Análise por Difractometria de Raios X (DRX)	46
4.2.1 Tamanho médio de cristalito	47
4.3 Análise por espectroscopia de espalhamento Raman	48
4.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-SEM)	50
4.5 Análise por Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV- Vis)	51
4.6 Análise por Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR)	53
4.7 Análise por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) ..	59

4.8	Análise por Espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons (PALS)	65
4.9	Análise por medições de resistência elétrica e sensoras.	68
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
5.1	Conclusões	71
5.2	Trabalhos futuros	72
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

A nanociência e a tecnologia estão avançando rapidamente e fazendo contribuições revolucionárias em diversas áreas do conhecimento, incluindo eletrônica, ciência dos materiais, química, biologia, estruturas, mecânica e optoeletrônica sendo o progresso mais impressionante na área de tecnologia de semicondutores. Os materiais cerâmicos nanoestruturados são amplamente estudados e utilizados em diversas aplicações como dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos, dentre outros^{[1][2][3]}. A produção desses materiais é realizada por várias técnicas, como sol-gel, moagem de alta energia, deposição química de vapor (CVD) e sinterização de alta pressão. Essas técnicas permitem a produção de materiais cerâmicos com tamanhos de grão menores e maior homogeneidade microestrutural em comparação com os materiais cerâmicos convencionais. No entanto, a distribuição de tamanho de grão e a aglomeração de partículas são desafios para a produção em larga escala. Apesar disso, os materiais cerâmicos nanoestruturados têm grande potencial em diversas aplicações devido às suas propriedades únicas e à possibilidade de controle preciso de sua microestrutura. Portanto, esses materiais continuam sendo objeto de intensas pesquisas e desenvolvimento em diversos campos^{[4][5]}.

Sensores para detecção de gases nocivos no ar são amplamente utilizados em diversos setores, como a indústria química, mineração, agricultura, construção civil e segurança pública. Esses dispositivos usam tecnologias diferentes para identificar e quantificar gases perigosos em um ambiente. Entre as tecnologias utilizadas estão princípios físicos, químicos e ópticos. Os tipos mais comuns de sensores incluem sensores eletroquímicos, que usam reações químicas para detectar gases como monóxido de carbono e ozônio, sensores infravermelhos, que medem a absorção de luz em certas frequências, sensores catalíticos, que usam catalisadores para provocar reações químicas com o gás a ser detectado, sensores semicondutores que medem a condutividade elétrica dos gases e outros^{[6][7][8]}.

Alguns sensores utilizam materiais como carbono, grafeno e óxido de cobalto para a detecção de gases específicos, como dióxido de carbono e acetona. Esses sensores são importantes para garantir a segurança e a saúde das pessoas e do meio ambiente. Os sensores sólidos baseados em óxidos metálicos semicondutores, como ZnO, SnO₂

e SnO₂ dopados com Ni, têm sido amplamente estudados devido à sua alta sensibilidade e baixo custo. No entanto, a seleção do material sensor ideal depende da sua aplicação específica^{[9][10][11]}.

Apesar das vantagens, os sensores de óxidos metálicos semicondutores ainda apresentam algumas limitações, como a necessidade de calibração constante para manter a precisão da medição e a possibilidade de interferência de outros gases presentes no ambiente. O óxido de cério (CeO₂) é um material com propriedades sensoras relevantes que tem sido objeto de estudos em diversas pesquisas para aprimorar suas aplicabilidades em diferentes áreas. O uso de sensores baseados em CeO₂ pode proporcionar melhorias em sistemas de detecção de gases, monitoramento ambiental, controle de poluição, entre outras aplicações^{[12][13]}. O óxido de cério apresenta características únicas e tem sido amplamente estudado para aplicações em sensores devido à sua alta sensibilidade a gases poluentes e sua capacidade de operar em altas temperaturas, podendo ter aplicações em sistemas de monitoramento ambiental e em sistemas de controle de emissões de veículos automotivos. No entanto, é importante otimizar as condições de síntese para garantir que as propriedades sensoras do material sejam preservadas^{[14][15][16]}.

Embora o óxido de cério apresente alta sensibilidade a gases como monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio e hidrocarbonetos, ele pode apresentar uma resposta lenta a mudanças na concentração de gases em baixas temperaturas, o que pode limitar sua aplicação em alguns sistemas de detecção de gases. Para superar esse desafio, estudos têm investigado a influência do tratamento térmico na condutividade do óxido de cério em atmosfera de CO(g), bem como o desenvolvimento de filmes à base de óxido de cério sensíveis ao monóxido de carbono e nanoestruturas de CeO₂:Co de alta performance para a eliminação de intoxicação por CO. Além disso, outros estudos têm sido realizados sobre os mecanismos de transporte elétrico em semicondutores de terras raras dopados com neodímio e a transferência de carga em óxido de cério dopado com praseodímio, fornecendo informações importantes para o desenvolvimento de materiais com propriedades sensoras aprimoradas^{[17][18][19][20]}.

Em suma, a detecção de gases poluentes é essencial para monitorar a qualidade do ar e reduzir os impactos negativos na saúde humana e no meio ambiente, e os sensores baseados em óxido de cério têm se mostrado uma alternativa promissora para essa finalidade.

Objetivos

- Sintetizar nanopartículas de CeO₂ puro e dopado com manganês, pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Objetivos específicos

- Preparar pós de óxido de cério puro (CeO₂) e modificado com manganês (Mn) por meio da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, em diferentes proporções molares Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO₂ (x=0,00; 0,04; 0,08; 0,12);
- Caracterizar pós de óxido de cério puro (CeO₂) e modificado com manganês (Mn) por meio da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, em diferentes proporções molares Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO₂ (x=0,00; 0,04; 0,08; 0,12);
- Examinar como a inclusão do dopante influencia as características estruturais, morfológicas das partículas
- Avaliar as propriedades sensoras, considerando os efeitos da adição de diferentes concentrações do dopante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Semicondutores nanoestruturados

Semicondutores nanoestruturados são materiais com estruturas em escala nanométrica, ou seja, com dimensões que variam de 1 a 100 nanômetros (nm)^[21] que possuem características intermediárias entre condutores elétricos e isolantes elétricos onde são capazes de conduzir eletricidade em certas condições, como quando são submetidos a uma tensão elétrica ou quando expostos a luz. A descoberta dos semicondutores revolucionou a tecnologia moderna, pois permitiu a criação de dispositivos eletrônicos como transistores, diodos e circuitos integrados^{[21][21][22]}. Esses dispositivos são a base para a criação de computadores, smartphones, televisores,

entre outros dispositivos eletrônicos. Os semicondutores nanoestruturados apresentam propriedades únicas em relação aos semicondutores convencionais, como tamanho reduzido, alta área superficial e maior eficiência energética. Isso os torna promissores para diversas aplicações, como em painéis solares, dispositivos optoeletrônicos, sensores e nanotecnologia, representando uma área de pesquisa em rápida evolução, com grande potencial para revolucionar a tecnologia em diversos setores^{[21][23]}.

Os semicondutores nanoestruturados podem ser classificados em diferentes tipos de nanoestruturas, incluindo nanofios, nanopartículas, filmes finos e outros. As propriedades dos semicondutores nanoestruturados são altamente dependentes do tamanho, forma e composição da nanoestrutura em questão. Isso torna o estudo e a fabricação desses materiais um desafio, mas também uma área de pesquisa em rápida evolução^{[21][23]}.

A fabricação de semicondutores nanoestruturados envolve diversos métodos e técnicas que visam controlar a estrutura, tamanho e composição das nanoestruturas. Entre os principais métodos de fabricação, podemos citar a epitaxia de feixe molecular (MBE), deposição química de vapor (CVD), litografia e auto-organização.

A epitaxia de feixe molecular é uma técnica de deposição que envolve a evaporação de materiais em um ultra-alto vácuo, permitindo a formação de camadas atômicas precisas sobre um substrato. Esse método é amplamente utilizado para a fabricação de nanofios e filmes finos de alta qualidade, com controle preciso sobre a composição e espessura. No entanto, é um processo caro e que requer equipamentos especializados^{[24][25][26]}.

A deposição química de vapor é outra técnica amplamente utilizada na fabricação de semicondutores nanoestruturados, especialmente para a produção de nanopartículas e filmes finos. Esse método envolve a reação química de precursores gasosos para depositar o material sobre um substrato. É um método mais barato e de alta produção em comparação com a MBE, mas pode resultar em baixa qualidade e controle impreciso sobre a composição e tamanho das nanoestruturas^[27].

A litografia é um método de processamento de semicondutores nanoestruturados que envolve a utilização de máscaras para definir padrões precisos sobre um substrato. Esse método é amplamente utilizado para a fabricação de nanopartículas e nanofios, permitindo o controle preciso sobre o tamanho e forma das nanoestruturas. No entanto, é um processo que pode ser caro e que requer equipamentos sofisticados^[28].

A auto-organização é um método de síntese de semicondutores nanoestruturados que envolve a formação espontânea de nanoestruturas a partir da interação entre moléculas ou átomos. Esse método é considerado uma abordagem de baixo custo e alta produção, mas apresenta limitações em relação ao controle preciso das características das nanoestruturas^[29].

Cada método de síntese de semicondutores nanoestruturados apresenta vantagens e desvantagens, e sua escolha depende das necessidades específicas da aplicação em questão. A MBE é mais adequada para a produção de nanoestruturas precisas e de alta qualidade, enquanto a CVD e a auto-organização são mais adequadas para a síntese de nanoestruturas em larga escala e a baixo custo. Com o avanço das tecnologias de síntese de semicondutores nanoestruturados, torna-se cada vez mais possível controlar com precisão essas propriedades, permitindo a produção de novos materiais e dispositivos com aplicações em diversas áreas^{[21][23]}.

2.2 Síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados

Existem diversos métodos de síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados os quais podem ser selecionados com base nas propriedades desejadas e nas aplicações pretendidas para o material. Um dos métodos principais é a síntese por via sol-gel, que consiste na formação de um sol a partir de precursores metálicos. Esse método oferece grande flexibilidade em termos de composição, pureza e homogeneidade do material, além de permitir a síntese de materiais em diferentes formas^[21]. A síntese hidrotérmica envolve a reação de precursores em solução em condições de alta pressão e temperatura, geralmente acima de 100°C. Esse método permite a obtenção de materiais com alta pureza e homogeneidade, além de oferecer controle preciso sobre a morfologia e tamanho das partículas. A síntese por precipitação química envolve a adição de reagentes em solução para induzir a formação de um precipitado que é posteriormente calcinado para formar o material cerâmico. Esse método é rápido, simples e de baixo custo, mas pode levar à formação de impurezas e à heterogeneidade do material. A síntese por decomposição térmica envolve a decomposição de precursores orgânicos em condições controladas de temperatura e pressão, para obter o material cerâmico. Esse método permite o

controle preciso da pureza, homogeneidade e morfologia das partículas, mas pode ser mais complicado e oneroso do que outros métodos^{[23][24][25]}.

Outros métodos de síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados incluem a sinterização a laser, a deposição por feixe de elétrons, a microemulsão e a síntese por plasma. Para a obtenção de nanoestruturas de óxido de cério, processos de síntese hidrotermal, solvotermal, sol-gel, micro-ondas ^{[23][24][25]}.

2.2.1 Método Hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM)

A síntese pelo método hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM) é uma técnica relativamente recente amplamente utilizada na síntese de materiais avançados em diversos campos do conhecimento. Essa técnica é principalmente empregada na síntese de nanopartículas, nanotubos, nanofios, óxidos metálicos, entre outros materiais. O método HAM consiste em usar energia de micro-ondas para aquecer a solução de reação sob alta pressão e temperatura^{[30][31]}.

O uso de micro-ondas permite o aquecimento direto e rápido do material devido à interação da radiação eletromagnética com as moléculas do solvente e do reagente. Além disso, a alta pressão da síntese hidrotermal garante maior solubilidade dos reagentes e a formação de materiais com tamanho e morfologia. O HAM possui várias vantagens em relação a outras técnicas de síntese, como síntese hidrotermal convencional e síntese em forno convencional. Comparada à síntese hidrotermal convencional, o HAM possui um tempo de síntese mais curto, maior controle da morfologia das partículas, menor tamanho médio das partículas, maior pureza e maior cristalinidade do material. Além disso, o HAM requer menos reagentes, solventes menos tóxicos e gera menos resíduos tóxicos. Isso torna essa técnica mais ambientalmente amigável e mais econômica em termos de reagentes e solventes utilizados^{[30][31]}.

O HAM é uma técnica em constante evolução e tem sido aplicada em várias áreas, como síntese de catalisadores, materiais magnéticos, materiais luminescentes, materiais com propriedades ópticas, entre outros. Essa técnica tem grande potencial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades avançadas. As etapas de síntese da técnica HAM podem variar dependendo do material que está sendo

produzido e das condições de síntese, mas geralmente podem ser divididas em três principais etapas: preparação de precursores, reação hidrotérmica e pós-tratamento. A primeira etapa do processo é a preparação dos precursores, que consiste em selecionar e misturar os reagentes necessários para a síntese. Os precursores podem ser compostos orgânicos, inorgânicos ou uma combinação dos dois. É importante que os precursores sejam escolhidos cuidadosamente para que possam formar compostos com as propriedades desejadas após a reação hidrotérmica. Os precursores também devem ser misturados de maneira uniforme para garantir que a reação ocorra de maneira homogênea^{[32][33]}.

A segunda etapa é a reação hidrotérmica, que é a etapa mais importante do processo de síntese HAM. Nessa etapa, os precursores misturados são colocados em um recipiente de reação selado e submetidos a condições de alta pressão e temperatura, geralmente entre 100°C e 300°C e pressões de até 10 MPa. A energia de micro-ondas é então aplicada ao recipiente, o que permite que a reação ocorra de maneira mais eficiente e rápida do que em uma reação convencional^{[32][33]}.

Durante a reação hidrotérmica, ocorrem várias reações químicas que levam à formação do material final. A energia de micro-ondas ajuda a acelerar essas reações, reduzindo o tempo de reação e aumentando a eficiência da reação. A energia de micro-ondas também permite que as reações ocorram em um ambiente homogêneo e controlado, resultando em uma maior pureza e uniformidade do produto. A última etapa do processo de síntese HAM é o pós-tratamento, que consiste em processos como lavagem, secagem e calcinação. O pós-tratamento é importante para remover quaisquer resíduos ou impurezas que possam estar presentes no produto. Também pode ser usado para modificar as propriedades do material final, como aumentar sua área superficial específica ou melhorar sua estabilidade térmica^{[31][32]}.

Apesar de HAM ser uma técnica promissora e eficaz para a síntese de materiais inorgânicos avançados, oferecendo várias vantagens em relação aos métodos convencionais de síntese, ela também apresenta algumas desvantagens, que devem ser consideradas antes de sua utilização. Uma dessas desvantagens é a complexidade do processo de síntese, que requer conhecimentos específicos e equipamentos sofisticados para ser realizada com sucesso. Além disso, a técnica HAM pode resultar em uma distribuição de tamanho de partículas menos homogênea em comparação com outros métodos de síntese. Outra desvantagem da técnica HAM é a produção de materiais altamente cristalinos, que podem ser difíceis de sinterizar

e moldar posteriormente. Além disso, a técnica HAM pode gerar pressões e temperaturas extremas, que podem ser prejudiciais à integridade estrutural dos materiais^{[34][35]}.

Vale ressaltar que a técnica HAM ainda é uma área de pesquisa em desenvolvimento, com muitas questões em aberto e desafios a serem superados. No entanto, apesar das desvantagens mencionadas, a técnica HAM continua sendo uma opção promissora para a síntese de materiais inorgânicos avançados, e seu potencial deve ser explorado em futuras pesquisas^{[34][35]}.

Entre os principais fatores responsáveis pelas evoluções da técnica, destaca-se o desenvolvimento de dispositivos de micro-ondas mais eficientes, capazes de fornecer uma distribuição de calor mais homogênea na amostra, resultando em uma maior precisão na síntese. Outra evolução importante na técnica HAM foi o uso de diferentes tipos de solventes e reagentes, além da variação nas condições de síntese, permitindo a síntese de materiais com diferentes propriedades e aplicações. Além disso, a combinação da técnica HAM com outras técnicas de síntese, como a solvotermal e a síntese em fase sol-gel, também tem sido amplamente explorada, permitindo a obtenção de materiais com propriedades ainda mais específicas^{[35][36]}.

Na área de nanomateriais, a HAM tem sido utilizada para a síntese de nanopartículas de metais, como ouro, prata e cobre. Essas nanopartículas têm atraído a atenção devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, tais como o aumento da área superficial e a possibilidade de modificação da superfície com moléculas orgânicas ou inorgânicas, o que possibilita a sua utilização em diversas aplicações, como a medicina, a biotecnologia e a indústria de alimentos. Outra aplicação importante da HAM é a síntese de catalisadores. A utilização de catalisadores é essencial em diversos processos químicos e industriais, pois eles aceleram a reação química, aumentando a eficiência do processo. A HAM tem sido utilizada para a síntese de catalisadores de diferentes tipos, tais como catalisadores de hidrogenação, de oxidação e de redução seletiva de NO_x ^{[33][34][35][36]}.

Além disso, a HAM tem sido utilizada na síntese de materiais zeolíticos, que são materiais porosos com propriedades únicas de adsorção e catalítica. A HAM tem se mostrado uma técnica eficiente para a síntese de zeólitas com alta pureza e tamanho de cristal controlado, o que possibilita a sua utilização em diversas aplicações, como a catálise, a separação de gases e líquidos, e a adsorção de substâncias químicas^{[33][34][35][36]}.

2.3 Óxido de Cério

O dióxido de cério (CeO_2), também chamado de céria ou óxido de cério, é o óxido mais estável entre os compostos formados com o elemento cério. Sua descoberta ocorreu em 1803 de forma simultânea, sendo feita por Jakob Berzelius e Wilhelm Hisinger na Suécia, e por Martin Heinrich Klaproth na Alemanha [37]. O cério é um metal de transição interna pertencente ao grupo dos lantanídeos, localizado no bloco f da tabela periódica. É o elemento mais abundante da série dos lantanídeos, também conhecidos como terras raras, apresentando uma abundância de aproximadamente 60 partes por milhão (ppm). Com essa ocorrência frequente, o cério ocupa a 26ª posição na ordem de frequência dos elementos. Seu número atômico é $Z = 58$ e sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$. As interações predominantes em sua estrutura são de natureza iônica, e seu potencial de ionização para a remoção dos três primeiros elétrons é de $3,49 \text{ kJ mol}^{-1}$ [38][39][40][41].

Devido à sua eletropositividade, o cério possui dois estados de oxidação: Ce^{+3} e Ce^{+4} . O estado Ce^{+3} , também conhecido como trivalente, apresenta propriedades semelhantes às de outros elementos lantanídeos que possuem o mesmo estado de oxidação. No entanto, o cério trivalente difere nesses aspectos pela sua facilidade de oxidação para o estado Ce^{+4} e pela sua instabilidade em presença de ar e água. Por outro lado, o estado Ce^{+4} , denominado tetravalente, é considerado eletronicamente estável devido à sua configuração eletrônica, que se assemelha à configuração de um gás nobre, mais especificamente $[\text{Xe}]4f^0$ [42].

O óxido de cério (CeO_2) possui uma estrutura cristalina do tipo fluorita (CaF_2), caracterizada por uma célula unitária cúbica de face centrada (CFC) e um grupo espacial $Fm3m$ (Figura 1). Essa estrutura é mantida em uma ampla faixa de temperatura, desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão, que é de 2400°C . Na estrutura, os cátions de cério estão coordenados por oito ânions de oxigênio, formando um tetraedro em que cada ânion está ligado a quatro cátions Ce^{4+} [43]. O parâmetro de rede do óxido de cério é de $0,5411 \text{ nm}$ à temperatura ambiente. No entanto, em composições subestequiométricas, os parâmetros de rede

são maiores devido às diferenças nos raios iônicos do Ce^{4+} (0,097 nm) e do Ce^{3+} (0,1143 nm)^{[47][48]}.

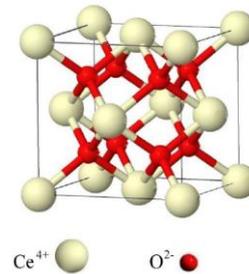


Figura 1: Representação esquemática da estrutura do CeO_2 ^[107]

A coloração do óxido de cério pode variar dependendo de diversos fatores, como pureza, tamanho e formato das partículas. Em sua forma altamente pura, o óxido de cério apresenta uma coloração branca, sendo utilizado como um padrão de difração de raios X. No entanto, o acréscimo de impurezas resulta em uma coloração amarelo pálido, sendo sensível à presença de outros lantanídeos ou a mudanças na estequiometria. Por outro lado, os óxidos subestequiométricos exibem uma coloração escura, que está relacionada com a transição entre os estados Ce^{4+} e Ce^{3+} . Quando hidratado, na forma de $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o óxido de cério apresenta uma aparência gelatinosa de cor amarela. Normalmente, essa forma hidratada é obtida pelo tratamento de soluções de Ce^{4+} com hidróxidos.^{[44][45][46]}

Alguns pesquisadores propõem que a transição do CeO_2 para Ce_2O_3 está associada à formação de vacâncias de oxigênio^[56]. Assim como os materiais semicondutores, o CeO_2 pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos. Os defeitos intrínsecos podem surgir devido à agitação térmica ou exposição a atmosferas redutoras, enquanto os defeitos extrínsecos são formados por impurezas ou pela adição de dopantes aliovalentes à estrutura cristalina. No entanto, em uma atmosfera oxidante com excesso de oxigênio, os materiais do tipo CeO_{2-x} tornam-se instáveis e são reoxidados para CeO_2 , com incorporação de oxigênio na rede cristalina^[49]. Devido à facilidade de alternar entre os estados de oxidação ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), ou seja, a baixa energia redox entre os cátions, a céria é capaz de armazenar e liberar oxigênio na rede cristalina, apresentando alta mobilidade de O_2 . Essa característica é fundamental para as propriedades catalíticas do material.^{[49][50]}

Defeitos intrínsecos, como os do tipo Schottky ou Frenkel, que surgem devido à agitação térmica, ocorrem em concentrações muito baixas no óxido de cério, o que não causa alterações significativas em sua estequiometria. No entanto, quando o material é exposto a atmosferas redutoras, muitos defeitos intrínsecos podem ser gerados para manter a neutralidade elétrica da rede. A redução do cério pode ser descrita pela seguinte equação:



Em que, de acordo com a notação de Kroger e Vink^[51], O_o e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições, $V_{\bar{o}}$ refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e Ce'_{Ce} representa o cátion Ce^{3+} na posição do Ce^{4+} . A presença de impurezas na estrutura cristalina do óxido de cério, bem como a dopagem com óxidos de metais divalentes ou trivalentes, pode resultar na formação de defeitos extrínsecos. Esses defeitos são introduzidos na rede cristalina por meio de uma solução sólida substitucional, que envolve a substituição de átomos do solvente por átomos do soluto, ou por meio de uma solução sólida intersticial, que consiste no preenchimento dos espaços vazios existentes entre os átomos do solvente com átomos do soluto.^{[51][43]}

A estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita do óxido de cério tem uma alta tolerância à dissolução de íons de menor valência, permitindo a incorporação de altas concentrações de dopantes sem a formação de fases secundárias. Em alguns casos, essas concentrações podem atingir até 40%^{[46][52]}. Após o processo de dopagem, ocorre a formação de uma solução sólida na qual as vacâncias de oxigênio interagem com os cátions substituintes. Essas interações tendem a prender as vacâncias de oxigênio próximas aos cátions dopantes, limitando sua mobilidade e, conseqüentemente, reduzindo algumas propriedades, como a condutividade. Geralmente, os efeitos dessas associações, conhecidas como pares de impureza-vacância, são mais significativos quando a concentração de dopantes é alta^[53].

O óxido de cério estequiométrico, CeO_2 , é um isolante, apresentando uma estrutura eletrônica caracterizada por uma banda O 2p completamente preenchida e estados vazios nos níveis 4f e 5d. Experimentalmente, observa-se um intervalo de energia de

aproximadamente 6 a 8 eV entre os estados O 2p e Ce 5d. No entanto, quando o CeO₂ é reduzido por meio de dopagem com metais ou exposto a condições redutoras (como uma atmosfera com baixa concentração de O₂ e alta temperatura), os estados 4f ficam ocupados, resultando em estados fortemente localizados nos locais de íons de cério. Portanto, é possível conceber que as fases parcialmente reduzidas do óxido de cério consistem em uma distribuição de centros com íons de cério nas formas Ce³⁺ e Ce⁴⁺.^{[54][55]}

A localização dos elétrons está acompanhada de uma distorção na estrutura cristalina local, na qual as ligações entre Ce³⁺ e O são ligeiramente alongadas em comparação com o comprimento de ligação de equilíbrio Ce - O. Em resumo, para que ocorra uma condução significativa nos materiais à base de óxido de cério, é necessária a presença de uma concentração adequada de vacâncias de oxigênio^[58]. Em geral, quanto maior for a concentração de vacâncias de oxigênio, maior será a condutividade do material.^{[59][60]}

2.4 Sensor semiconductor de óxido metálico para o gás monóxido de carbono

Um sensor é um material que tem a capacidade de receber um sinal ou estímulo e reagir a ele. Esse estímulo pode ser de natureza variada, como luz, temperatura, pressão, vibração, velocidade, concentração de íons, entre outros, e é convertido em um sinal elétrico. Dessa forma, quando um sensor é exposto a um estímulo, ele gera um sinal elétrico compatível com um circuito eletrônico^[61]. Os sensores de gás podem ser classificados de acordo com o mecanismo de operação, e os tipos mais comuns são os infravermelhos, eletroquímicos, fotoiônicos, catalíticos e semicondutores^{[62][63]}. Os sensores de infravermelho utilizam o princípio de que cada gás tem a capacidade de absorver uma faixa específica do espectro eletromagnético. A concentração do gás é determinada pela comparação entre a radiação emitida pela fonte e a radiação captada pelo detector durante a passagem do gás. A seletividade na detecção é possível devido às diferentes características de comprimento de onda de cada gás^[64]. Por outro lado, nos sensores eletroquímicos, a geração do sinal elétrico ocorre quando o gás atravessa uma membrana semi-impermeável. Ao entrar em contato com a superfície do eletrodo, o gás passa por processos de oxidação e redução. Nesse

processo de detecção de gás, uma corrente elétrica é gerada entre o anodo e o catodo, proporcional à taxa de concentração do gás^[64].

Nos sensores de fotoionização, a detecção da presença de gases é realizada por meio de uma fonte de luz ultravioleta (UV) que ioniza as moléculas presentes no gás. Quando uma molécula absorve uma quantidade significativa de energia da lâmpada ultravioleta, ela se torna excitada e ionizada. Isso resulta na carga elétrica do gás. Os íons gerados são coletados por uma placa carregada, gerando uma corrente elétrica proporcional à concentração do gás^[64]. Por outro lado, nos sensores catalíticos, a detecção de gases inflamáveis é baseada no aumento da temperatura causado pela combustão na superfície catalítica do sensor. Quando o gás queima na superfície do sensor, o calor da combustão provoca um aumento na temperatura, resultando em uma mudança na resistência do sensor proporcional à concentração de gás presente no ambiente. É crucial considerar fatores adicionais, como a calibração adequada, a interferência de outros compostos químicos e a manutenção dos sensores, para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos.^[64]

Por fim, nos sensores de óxidos semicondutores, a eficácia e a sensibilidade estão intrinsicamente ligadas às reações químicas que ocorrem na superfície do sensor quando exposta ao gás^{[64][65]}. A detecção do gás ocorre devido à adsorção da espécie gasosa na superfície semicondutora, resultando em uma alteração nas propriedades elétricas dessa superfície. Em outras palavras, os elétrons doadores são atraídos pelas espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do sensor, e quando o gás alvo é introduzido, reage com essas espécies adsorvidas, liberando elétrons de volta para a banda de condução do material do sensor. A variação elétrica resultante determina a concentração do gás^{[61][63]}.

Para garantir um alto desempenho dos sensores de óxidos semicondutores, vários parâmetros são considerados. A sensibilidade do sensor, a precisão, a seletividade, o tempo de resposta, a estabilidade, a durabilidade, o custo de fabricação e a adequação a instrumentos portáteis são aspectos importantes a serem avaliados^[66]. A seletividade está relacionada à capacidade do sensor de detectar um gás específico em uma mistura de gases. O tempo de resposta é o período necessário para que o sensor atinja 90% do valor estável após a injeção do gás alvo. A Tabela 1 apresenta uma comparação qualitativa dos diferentes tipos de sensores de gás, levando em consideração esses parâmetros. É importante ressaltar que o desempenho de um sensor pode variar de acordo com as condições específicas de aplicação. Portanto, a

seleção adequada do sensor e a calibração adequada são essenciais para garantir resultados confiáveis.^[66]

Tabela 1: Comparação de vários tipos de sensores de gás^[66]

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

Embora existam diversas opções disponíveis para a detecção de gases por meio de dispositivos ópticos, elétricos e bioquímicos, os sensores de gases semicondutores têm recebido maior atenção devido ao seu histórico consolidado de aplicações^{[67][68][65]}, em particular, os sensores de gases de óxidos metálicos são especialmente destacados por seu baixo custo, flexibilidade na produção, alta sensibilidade, boa estabilidade e longa vida útil, além da facilidade de uso em uma ampla gama de atmosferas detectáveis^{[69][70][71][72][73]}.

Apesar das inúmeras vantagens dos óxidos semicondutores, algumas limitações são observadas em comparação com outros tipos de detectores, como baixa seletividade, alto consumo de energia em condições de alta temperatura, tempo de recuperação relativamente longo e forte influência no desempenho do sensor em relação à concentração de oxigênio, umidade e temperatura^[74]. Nesse sentido, o principal desafio consiste em operar esses sensores em temperaturas mais baixas e com

menor consumo de energia, ao mesmo tempo em que exibem alta sensibilidade e seletividade em contato com o gás alvo, com tempos de resposta e recuperação mais curtos.

Um sensor de óxido metálico é composto por diferentes elementos que desempenham funções específicas. Esses sensores geralmente são constituídos por três componentes principais: um substrato, um sistema de aquecimento e eletrodos para a transmissão de sinal. A estrutura típica de um sensor de um semicondutor de óxido metálico é ilustrada na Figura 2, mostrando a disposição desses elementos. O sensor é formado pela deposição de um ou mais óxidos metálicos semicondutores sobre um substrato. Esses óxidos desempenham um papel crucial na detecção dos gases alvo. Os eletrodos interdigitados presentes na microplaca são responsáveis pela captação e transmissão do sinal elétrico gerado durante a interação entre o óxido metálico e o gás.

Além disso, o sistema de aquecimento é essencial para garantir o funcionamento adequado do sensor. O aquecimento controlado do sensor contribui para a estabilidade e sensibilidade do dispositivo, permitindo uma resposta mais precisa e rápida às alterações na presença dos gases.

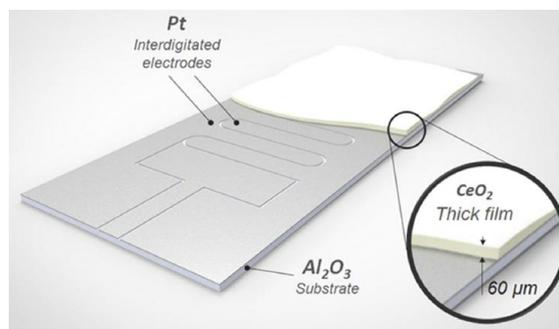


Figura 2: Ilustração do filme de céria depositado sobre substratos de alumina com eletrodos de platina interdigitados^[168].

O princípio de operação desse dispositivo baseia-se na aplicação de altas temperaturas ao sensor, o que leva ao processo de dissociação do gás em íons carregados pelo óxido metálico. Essa dissociação resulta na transferência de elétrons e, conseqüentemente, na alteração da resistência elétrica do material. O aumento da temperatura é benéfico para o desempenho do sensor, pois a produção de portadores de carga é um processo termicamente ativado. Os sensores de óxido metálico

oferecem uma resposta reversível à presença do gás, em que a mudança na condutividade elétrica do elemento sensor é proporcional à concentração do gás no ambiente. Essa característica permite obter informações valiosas sobre a composição do ambiente em análise. Além disso, esses sensores são conhecidos por sua longa expectativa de vida.^[75] Dentre a ampla variedade de óxidos metálicos disponíveis, os óxidos do tipo-n e do tipo-p apresentam propriedades notáveis para a detecção de gases. Em particular, quando utilizamos um óxido do tipo-n, como SnO₂, ZnO, In₂O₃, TiO₂ e CeO₂, observamos que a resistência diminui à medida que a temperatura aumenta, resultando em uma melhora na condutividade elétrica^[77]. Esses materiais demonstram uma resposta especial quando expostos à presença de gases, pois os elétrons são impulsionados para a banda de condução, o que acarreta uma diminuição na resistência do sensor e, conseqüentemente, em um aumento na condutividade. Esse comportamento é fundamental para a detecção precisa e sensível dos gases de interesse.^[78]

Nos sensores do tipo-p, como CuO, CrTiO₃ entre outros, os portadores majoritários são lacunas^[77]. Assim como nos sensores do tipo-n, a resistência do sensor tipo-p diminui com o aumento da temperatura. No entanto, em ambientes com presença de oxigênio, ocorre a geração de lacunas devido à adsorção de íons de oxigênio na superfície, através dos elétrons excitados provenientes da banda de valência. Esse processo resulta no aumento do número de portadores de carga, levando a uma diminuição da resistência do sensor. Por outro lado, quando o sensor tipo-p é exposto a um gás redutor, ocorre a injeção de elétrons na banda de valência, os quais recombinam-se com as lacunas, resultando na redução do número de lacunas e, conseqüentemente, em um aumento da resistência do sensor. Portanto, esse tipo de detector é adequado para a detecção de gases oxidantes^{[78][79]}. A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático que ilustra a variação da resistência do sensor quando exposto ao gás redutor para sensores semicondutores do tipo-n e do tipo-p.

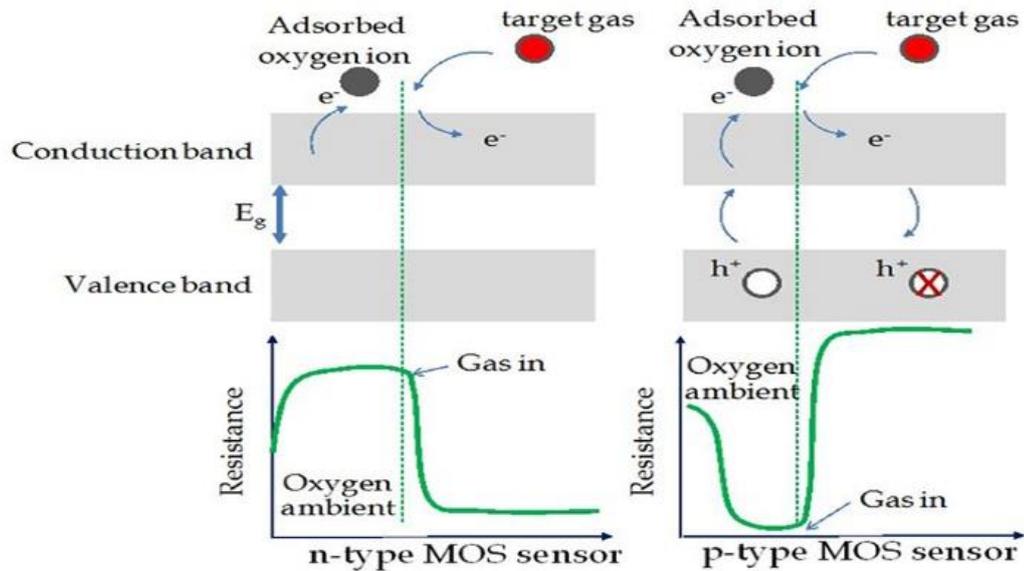


Figura 3: Diagrama esquemático para alteração da resistência do sensor mediante exposição ao gás redutor nos casos de sensores MO_x tipo n e tipo p^[78]

O comportamento de detecção em sensores do tipo-n pode ser compreendido através do modelo de barreira dupla Schottky^[80] e do mecanismo de hopping^{[81][82]}. Para a teoria da barreira, o oxigênio adsorvido na superfície do óxido metálico intercepta quaisquer elétrons livres na superfície ou nos contornos de grão do óxido, produzindo grande resistência nestas áreas^[83]. De acordo com a teoria da barreira, quando o óxido metálico possui oxigênio adsorvido em sua superfície, ocorre uma elevada resistência nessas áreas, bloqueando a passagem de elétrons livres presentes na superfície ou nos contornos de grão do óxido^[83]. A ausência de portadores e as barreiras de potencial resultantes limitam a mobilidade dos portadores de carga. No entanto, quando exposto a uma atmosfera contendo gases redutores, como hidrogênio, etanol ou monóxido de carbono, a superfície do óxido adsorve essas moléculas, causando oxidação. Isso reduz a barreira de potencial, facilitando o fluxo de elétrons e, conseqüentemente, diminuindo a resistência elétrica do sensor^[83](Figura 4).

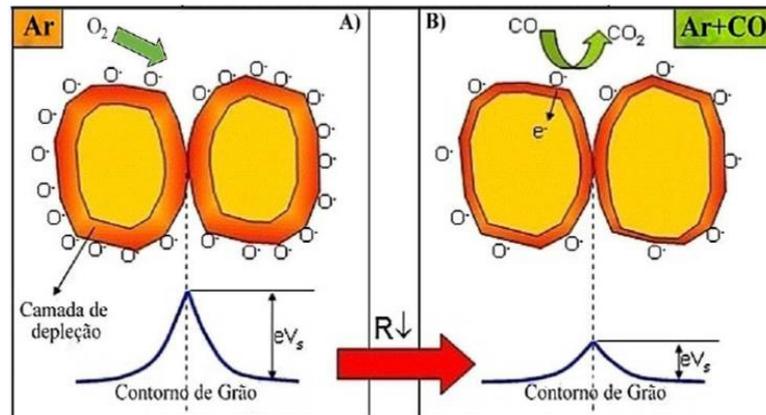


Figura 4: mecanismo de detecção de gás considerando o modelo de barreira dupla Schottky^[110]

No caso do óxido de cério, que é um semicondutor do tipo-n, a condução elétrica é termicamente ativada e pode ser explicada pela formação de pequenos polarons, que são fenômenos quânticos que se movem através do mecanismo de hopping, no qual um elétron "salta" de uma posição para outra. Esses pequenos polarons estão fracamente ligados às vacâncias de oxigênio, e essa interação desempenha um papel significativo na energia de ativação para o salto da condutividade eletrônica.^[55] Devido às suas propriedades singulares, como estabilidade estrutural e alta mobilidade de oxigênio, o óxido de cério (CeO₂) destaca-se como um semicondutor capaz de atuar como um sensor altamente eficaz para a detecção de monóxido de carbono^[65] Entre os vários gases tóxicos existentes, o monóxido de carbono representa uma séria ameaça à saúde pública e ao meio ambiente. Graças à sua capacidade sensorial, o CeO₂ demonstra ser um material promissor para detectar e monitorar esse gás nocivo com precisão e confiabilidade.^[84]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os procedimentos empregados na síntese e caracterização das nanopartículas de CeO₂. Utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas, as nanopartículas foram sintetizadas com manganês como dopante na estrutura. A fim de obter diferentes composições, as nanopartículas de CeO₂ foram modificadas seguindo as seguintes fórmulas estequiométricas: Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO₂, onde x foi variado nos valores de 0,0; 4,0; 8,0; 12,0 em mol. As concentrações de manganês

foram selecionadas para investigar o efeito dessa adição nas propriedades sensoras do material. A Tabela 2. lista os precursores utilizados durante o processo de síntese.

Tabela 2 : Reagentes utilizados na preparação de CeO₂ puro e dopado com manganês

Reagentes	Grau de pureza	Fornecedor	Fórmula
Nitrato de Cério Hexa hidratado	0,99	Neon	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Nitrato de Manganês Tetra hidratado	Grau analítico	CRQ	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
Hidróxido de Potássio	0,85	Synth	KOH

3.1 Síntese de nanopartículas

A Figura 5 ilustra um diagrama do processo de síntese de nanopartículas de CeO₂ com a utilização de manganês como dopante na estrutura. Nesse método, tanto o nitrato de cério III quanto o nitrato de manganês II foram separadamente dissolvidos em um meio aquoso sob constante agitação. Após a completa dissolução de ambos, a solução de manganês foi adicionada à solução de cério. Em seguida, a mistura resultante foi aquecida a uma temperatura de 60 °C enquanto continuava sendo agitada constantemente, e seu pH foi ajustado adicionando-se, lentamente, uma solução aquosa de KOH com uma concentração de 2 M até atingir o valor de pH igual a 10. A solução foi mantida sob agitação por um período de 40 minutos para garantir uma completa homogeneização. Em seguida, as soluções resultantes foram transferidas para um reator feito de politetrafluoretileno (PTFE), um material transparente às micro-ondas. O reator foi lacrado e colocado em um forno de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (2,45 GHz, 800 W). O sistema foi submetido a um tratamento térmico a 100 °C por 8 minutos, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. Após a síntese de HMO, o reator foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente. A suspensão resultante foi transferida para tubos de centrifugação e submetida a três ciclos de lavagem com água destilada, utilizando uma centrífuga a 2000 rpm durante 45 minutos cada. Por fim, os precipitados foram coletados e secos em uma estufa a 100 °C por 48 horas.

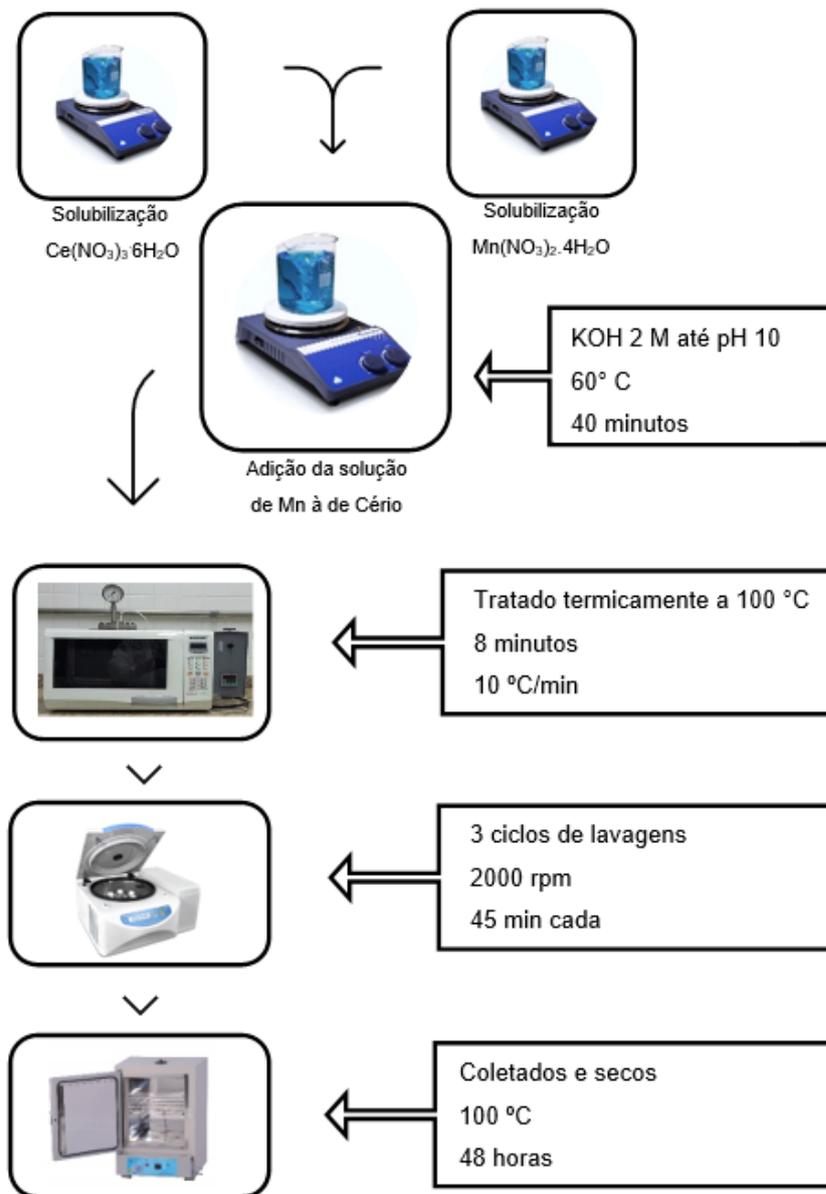


Figura 5: Fluxograma do processo de síntese de nanopartículas de CeO_2 utilizando manganês como dopante a partir da síntese HAM

3.2 Procedimentos de caracterização empregados

Os pós de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ foram submetidos a diversas técnicas de caracterização para avaliar suas propriedades. As técnicas utilizadas incluíram difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), espectroscopia de fotoelétrons na região de raio X (XPS), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia temporal de aniquilação

de pósitrons (PALS), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), além de caracterização elétrica. Cada técnica será detalhada nos subitens a seguir.

3.2.1 Difração de Raio X

Neste estudo, a técnica de difração de raios X foi utilizada para investigar a evolução das fases e identificar as estruturas cristalinas dos sistemas $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$. Os experimentos foram conduzidos utilizando um difratômetro modelo RINT 2000 (Rigaku Corporation, Tokyo). O equipamento foi operado com uma voltagem de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA. A fonte de radiação utilizada foi a linha de emissão do cobre ($Cu-K\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), e a taxa de varredura foi definida como $0,2^\circ/s$, no intervalo de 10 a 110° em 2θ . Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com os padrões disponíveis nas fichas cristalográficas do banco de dados da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética com comprimentos de onda que variam entre 10^{-12} e 10^{-8} metros (ou $0,01$ a 100 \AA), enquanto a energia dos fótons associados a eles situa-se entre 10^2 e 10^6 elétron-volts (eV). Descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), os raios X logo encontraram aplicação na espectroscopia, com a revelação do fenômeno de difração desses raios por sólidos cristalinos em 1912^{[85][86]}. A técnica de difração de raios X (DRX) é especialmente valiosa na avaliação das fases cristalinas presentes em materiais sólidos. Essa técnica se baseia na propriedade fundamental de que a distância interplanar nos cristais tem uma magnitude comparável ao comprimento de onda dos raios X utilizados na análise. Quando os raios X incidem sobre um material, ocorre a difração, governada pela conhecida lei de Bragg^[86]. Essa interação entre os raios X e o material proporciona informações essenciais sobre a estrutura cristalina e permite a identificação das fases presentes.

3.2.1.1 Tamanho Médio de Cristalito

A equação de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas, como descrito pela Equação 2. Essa análise foi realizada por meio das medições da largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso (111)^[87]. É

importante ressaltar, que ao interpretar a fórmula de Scherrer, é crucial não confundir o tamanho do cristalito com o tamanho do agregado policristalino^[88].

$$D_p = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

Onde:

D_p diâmetro médio dos cristalitos;

k constante de Scherrer;

λ comprimento de onda do raio X;

θ ângulo de Bragg (em graus);

β largura a meia altura do pico principal (em radianos)^{[87][88]}.

3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica não destrutiva de espectroscopia vibracional que permite a caracterização química de compostos através de suas vibrações em comprimentos de onda específicos relacionados aos tipos de ligações presentes. Além disso, fornece informações sobre a cristalinidade, presença de defeitos e tamanho de partícula dos sólidos ^{[89][90]}.

Essa técnica é baseada no efeito Raman, que descreve o fenômeno de espalhamento inelástico da luz, resultando em uma mudança no comprimento de onda de uma parte da luz espalhada após interagir com a amostra em análise. Ao incidir uma luz monocromática sobre o material, o efeito Raman provoca modificações nas frequências da luz espalhada em relação à luz incidente, permitindo assim a identificação das estruturas moleculares através de seus modos vibracionais. A espectroscopia de espalhamento Raman complementa a técnica de difração de raios X (DRX), pois é mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um determinado material, ou seja, é mais sensível às alterações nos parâmetros de rede.^{[90][91]}

O grupo espacial Fm3m, ao qual pertence a estrutura cúbica do CeO₂ do tipo fluorita, possui simetria Oh. De acordo com a teoria de grupos, os cristais de CeO₂ apresentam 3 modos vibracionais: 1F_{2g} e 2F_{1u}. O modo F_{2g} é o modo ativo no espectro Raman,

sendo triplamente degenerado. Já os fônons com simetria $2F_{1u}$ são ativos apenas no infravermelho [92]. Portanto, o espectro Raman de primeira ordem do CeO_2 consiste em uma única linha Raman em torno de 465 cm^{-1} . No espectro Raman de segunda ordem da fase fluorita, observam-se quatro ou cinco linhas Raman, que aparecem na faixa de 250 cm^{-1} , com um ombro entre 402 cm^{-1} e 595 cm^{-1} [93][94].

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro modelo Synapse da HORIBA Jobin Yvon, França, acoplado a um microscópio óptico modelo BX41 da Olympus, Japão. O equipamento foi equipado com um laser de Nd-YAG operando em $514,5\text{ nm}$ com potência de 100 mW . A faixa de medição abrangeu de 200 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , sendo realizadas 32 varreduras com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . Para a preparação das amostras, inicialmente os pós foram desaglomerados utilizando um almofariz de ágata. Em seguida, uma porção desse pó foi transferida para uma lâmina de vidro e prensada com o auxílio de uma lamínula de vidro. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras.

3.2.3 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível

A espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi empregada para investigar a estrutura das bandas eletrônicas do sólido. As medidas de UV-Vis das amostras foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um espectrofotômetro modelo UV-2600 SHIMADZU, configurado no modo de refletância difusa. Foram utilizados comprimentos de onda na faixa de 190 nm a 1400 nm para obtenção dos espectros.

A espectroscopia na região do UV-Vis é uma técnica que envolve a análise das transições eletrônicas entre níveis de energia em uma substância. Essa técnica é baseada na medição da transmitância ou absorbância da radiação e permite obter informações sobre as propriedades eletrônicas dos materiais. Durante a absorção de energia, os elétrons são excitados e transferidos para orbitais de maior energia[95]. Para determinar a energia do bandgap (E_{gap}) das amostras, foram considerados os resultados experimentais dos espectros de refletância difusa obtidos na espectroscopia de UV-Vis. Esses dados foram analisados utilizando as teorias de Kubelka-Munk e modelos matemáticos de Wood-Tauc[96]. A relação entre a

absorvência, que pode ser obtida pela refletância difusa, e E_{gap} de óxidos semicondutores é dada pela seguinte equação^{[65][98]}:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (3)$$

onde,

α coeficiente de absorção,

$h\nu$ energia do fóton,

A constante,

E_{gap} band gap

O band gap, que representa a diferença de energia necessária para excitar um elétron do nível mais alto da banda de valência para o nível mais baixo da banda de condução, desempenha um papel crucial na determinação da condutividade de um material. O valor denotado por "n", varia de acordo com as características das transições eletrônicas envolvidas. Existem quatro tipos principais de transições: direta permitida ($n = 1/2$), direta proibida ($n = 3/2$), indireta permitida ($n = 2$) e indireta proibida ($n = 3$). No contexto de uma transição direta permitida, a equação que descreve essa situação pode ser expressa como:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_{gap}) \quad (4)$$

O gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, também conhecido como gráfico de Tauc, é uma ferramenta amplamente utilizada para determinar o valor do band gap de um material. Nesse gráfico, traçamos $(\alpha h\nu)^2$ no eixo vertical e $h\nu$ no eixo horizontal.

Para obter a energia do gap, realizamos a extrapolação das porções lineares das curvas até o ponto em que a absorção se torna zero, ou seja, onde o valor de $(\alpha h\nu)^2$ é igual a zero. A interseção dessa extrapolação com o eixo horizontal nos fornece a energia do gap, que é a energia necessária para a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

É importante ressaltar que o gráfico de Tauc é especialmente útil em materiais semicondutores e isolantes, onde a absorção óptica é dominada por transições

eletrônicas diretas permitidas ou proibidas. Em materiais com transições indiretas, outros métodos devem ser aplicados para determinar o valor do gap.^{[65][98]}

3.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX. Quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra, a energia dos fótons incidentes é absorvida por elétrons localizados em camadas internas dos átomos. Se a energia do fóton ($h\nu$) for suficientemente alta, o elétron absorvido pode escapar do átomo, sendo emitido da superfície do material. O elétron emitido, com energia cinética E_k , é chamado de fotoelétron^[100]. A técnica de XPS utiliza a fotoionização e a análise da dispersão de energia do fotoelétron emitido para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície de um material. Cada átomo na superfície possui um elétron em uma camada interna com uma energia de ligação característica, que não necessariamente corresponde exatamente à energia de ionização desse elétron^[100].

Esse procedimento é empregado para obter informações como o estado químico (número de oxidação) e a estrutura eletrônica do átomo em estudo. Através da análise dos espectros de fotoelétrons obtidos no XPS, é possível obter informações valiosas sobre a composição química dos elementos presentes na superfície do material. A posição dos picos no espectro está relacionada às energias de ligação dos elétrons, enquanto a intensidade dos picos fornece informações sobre a concentração relativa dos elementos na superfície.^[101] Foi utilizado um espectrômetro ESCA PHI 548 para realizar a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A radiação não monocromática de Mg-K α , com potência de 250W e corrente de 20 mA, foi empregada. A obtenção dos espectros de resolução ocorreu com uma energia de passagem de 50 eV e uma pressão de base melhor que 5×10^{-10} Torr. Para compensação de carga, foi utilizado um canhão de elétrons, e a escala de energia foi calibrada utilizando o pico lateral de alta energia de ligação da região ceria 3d, que foi definido em 916,7 V. O ajuste do sinal foi realizada por meio de uma subtração de fundo do tipo Shirley e uma soma assimétrica de funções Gaussianas e Lorentzianas. As energias de ligação obtidas foram determinadas com uma resolução absoluta de 0,5 eV. Devido ao Ce ser o elemento dominante, todos os espectros foram

normalizados pela intensidade máxima do pico centrado em 916,7 eV, após a subtração do fundo, para facilitar as comparações entre eles.

3.2.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR)

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma técnica de ampla utilização que possui uma vasta gama de aplicações como a detecção e identificação de íons de metais de transição, falhas na estrutura cristalina e distinção entre diferentes estados de valência desses íons. Por meio dessa técnica, é possível investigar tanto a estrutura estática de sistemas sólidos e líquidos quanto os processos dinâmicos que ocorrem neles. Desse modo, é possível determinar com precisão a localização do sítio na rede cristalina e analisar as simetrias das espécies paramagnéticas, especialmente em relação a monocristais, através do espectro de EPR. Essas informações fornecem dados sobre o núcleo atômico próximo ao spin em observação e, em alguns casos, revelam efeitos de longo alcance por meio da análise dos tempos de relaxação. Além disso, dependendo do tipo de material analisado, a EPR permite obter informações sobre constantes de difusão, bem como caracterizar ligações químicas em moléculas e cristais^[109].

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foram conduzidos à temperatura ambiente, antes e após a exposição a CO(g) com uma concentração de 800 ppm e pressão de 760 mmHg por 24 horas. Para isso, utilizou-se um espectrômetro modelo ELEXSYS E500T da Bruker, Alemanha, equipado com um ressonador retangular ER 4102ST operando no modo TE102 na frequência de 9,8 GHz (banda X). Os parâmetros de aquisição de dados utilizados nas medições foram os seguintes: frequência de modulação de 100,00 kHz, amplitude de modulação de 0,10 mT, potência de micro-ondas de 3,22 mW, campo central de 344,5 mT, largura de varredura de 125 mT e constante de tempo de 20,48 ms.

Durante cada varredura, foram coletados um total de 1024 pontos de dados, e os espectros resultantes foram obtidos pela média de 20 varreduras. Para análises quantitativas, a intensidade total do sinal foi determinada calculando a área abaixo da curva correspondente à primeira integral do espectro EPR. Posteriormente, as intensidades medidas foram padronizadas de acordo com as massas das amostras. A simulação dos espectros EPR foi realizada utilizando o software WinSim 2002, desenvolvido pelo National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS) dos

Estados Unidos. Esse software permite simular e analisar os espectros de ressonância paramagnética eletrônica, fornecendo informações valiosas sobre a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas dos materiais estudados.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-SEM)

A microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) é uma técnica amplamente utilizada para a análise microestrutural de materiais sólidos. Essa técnica fornece informações qualitativas sobre a textura, topografia e morfologia das amostras, além de informações quantitativas, como o tamanho aproximado de estruturas. O FEG-SEM baseia-se na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra. Esse feixe de elétrons gera novos elétrons na superfície, de maneira similar a um tubo de raios catódicos, resultando em uma imagem que pode ser processada de diversas maneiras.^[102]

Por meio da técnica FEG-SEM, foi possível obter imagens detalhadas da microestrutura das amostras de $\text{Ce}_{(1-3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$, revelando informações sobre a sua textura, topografia e morfologia. Essas informações são essenciais para o estudo e compreensão das propriedades e comportamento desses materiais, permitindo a caracterização e análise de suas estruturas em escala microscópica. As imagens foram adquiridas utilizando um microscópio eletrônico de emissão de campo modelo supra 35-VP da Carl Zeiss, Alemanha. O feixe de elétrons incidente foi ajustado para uma tensão de 5 kV.

3.2.7 Espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons (PALS)

A detecção de defeitos em escala microscópica e atômica por meio da aniquilação de pósitrons é um método altamente sensível. Esse método tem um potencial especial na identificação de defeitos do tipo vacância, tornando-se uma ferramenta importante na análise de defeitos em semicondutores^[111]. Quando um pósitron penetra em um material sólido, ele perde sua energia cinética rapidamente, em questão de picosegundos, e atinge o equilíbrio térmico com a estrutura cristalina. Em seguida, o pósitron é aniquilado juntamente com um elétron ou pode ser capturado por um defeito do tipo vacância. O tempo de vida do pósitron pode ser relacionado ao volume associado à armadilha positrônica, permitindo que defeitos de maior volume tenham

um tempo de vida mais longo. Os defeitos do tipo vacância, que possuem carga neutra ou negativa, são armadilhas positrônicas mais eficientes devido à ausência do íon positivo correspondente.^[104]

Os espectros de PALS foram adquiridos utilizando um espectrômetro de tipo fast-fast com uma resolução temporal de 210 ps, em uma configuração colinear. Como fonte de pósitrons, foi utilizada uma fonte selada de 10 μC de $^{22}\text{NaCl}$, a qual foi depositada entre duas lâminas finas de Kapton com espessura de 7,5 μm , intercaladas entre duas amostras de mesma composição. Os espectros foram adquiridos em temperatura ambiente e, em geral, foram coletadas entre 1,5 e 2×10^6 contagens por espectro. Os espectros de tempo de vida (t) foram analisados utilizando uma combinação de decaimentos exponenciais, levando em consideração a resolução do espectrômetro.

$$n(t) = \sum_i I_i \exp\left(-\frac{t}{t_i}\right) \quad (5)$$

A aniquilação do pósitron ocorre em diferentes estados i com tempos característicos t_i e intensidades I_i . A intensidade de cada estado ou armadilha positrônica está relacionada à sua concentração no material. Após a subtração do fundo e da contribuição da fonte, os espectros de PALS foram analisados utilizando o código LT10^[103]. Através da decomposição dos espectros, foram obtidos vários componentes do tempo de vida do pósitron. Cada componente corresponde à probabilidade de formação de um determinado estado de pósitron i e é caracterizado por um tempo de vida t_i e sua intensidade associada I_i . Esses estados podem ser deslocados na rede cristalina, chamados de estado volumétrico (bulk state), que é caracterizado por um tempo de vida t_b , ou podem estar localizados em armadilhas de pósitrons, ou seja, defeitos de vazios t_d , onde t_d é maior que t_b . A diferença entre esses dois tempos de vida aumenta significativamente quando o volume associado a uma armadilha de pósitrons aumenta^[104]. É amplamente conhecido que, nos espectros de PALS, o parâmetro estatisticamente mais robusto é o tempo de vida médio do pósitron t_m , que é definido como a soma dos tempos de vida individuais ponderados pela intensidade normalizada de cada componente de vida.

$$t_m = \sum_i I_i t_i \quad (6)$$

3.2.8 Caracterização Elétrica

Materiais utilizados em dispositivos eletrônicos frequentemente são produzidos na forma de filmes com espessuras que variam desde alguns angstroms até algumas dezenas de microns. No caso dos filmes empregados na fabricação de sensores de gás, é crucial que apresentem características estritamente controladas. Esses filmes devem possuir uma espessura uniforme, garantindo consistência nas propriedades do sensor. Além disso, a estrutura atômica deve ser cuidadosamente controlada, visando obter uma disposição ordenada dos átomos. A composição química também deve ser rigorosamente monitorada, evitando qualquer tipo de contaminação por partículas indesejadas. Para atender às exigências específicas dos sensores de gás, os filmes devem possuir uma estrutura cristalina bem definida. Ao mesmo tempo, é necessário que apresentem porosidade controlada, permitindo a interação adequada com os gases alvo.^{[112][113]}

O processo de deposição dos filmes sensores foi iniciado depositando pós previamente preparados pelo método HAM em substratos isolantes de óxido de alumínio (Al₂O₃). Os substratos têm dimensões de 20 mm de comprimento por 10 mm de largura, e os eletrodos possuem uma resistência de 10 Ω. Os eletrodos têm uma espessura de 100 nm e estão separados por uma distância de 50 mm^[114]. Antes da deposição dos filmes, os substratos foram preparados por meio de uma sequência de etapas de lavagem. Essa lavagem foi realizada em um banho de ultrassom, utilizando detergente, álcool etílico e água destilada, por um período de 20 minutos cada. Em seguida, os substratos foram secos em uma chapa aquecedora, garantindo a remoção de impurezas da superfície^{[65][67][114]}. A próxima etapa envolveu a preparação da pasta para deposição. Essa pasta foi preparada adicionando-se gotas de um aglutinante. A relação pó/aglutinante utilizada foi de 1,6 g/mL. As deposições foram realizadas manualmente, utilizando uma espátula, por meio do processo de serigrafia (screen-printing). Por fim, os filmes foram obtidos após secagem em uma estufa a 100°C por 48 horas, permitindo a completa evaporação do solvente e a formação dos filmes sensores.

Para estudar o comportamento sensor dos filmes produzidos com os pós de $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$, foram realizadas medidas elétricas de resistência ao longo do tempo. Também foram obtidos os tempos de resposta (t_{resp}) e de recuperação (t_{rec}) dos filmes sensores. O tempo de resposta é definido como o intervalo de tempo necessário para que a resistência do material reduza em 90% em relação ao seu valor inicial, ou seja, sem a presença do gás alvo, quando em contato com o gás alvo. Por outro lado, o tempo de recuperação é o tempo necessário para que o material sensor recupere 90% de sua resistência inicial após a remoção do gás alvo^{[105][106]}.

Além disso, a sensibilidade do sensor semicondutor é uma característica importante a ser avaliada. Essa sensibilidade é definida pela seguinte equação, que relaciona a resistência medida na ausência do gás (R_{ar}) com a resistência medida na presença do gás (R_g):

$$S\% = \frac{R_{ar} - R_g}{R_{ar}} \cdot 100\% \quad (7)$$

A sensibilidade fornece informações sobre a capacidade do sensor em detectar e responder às variações na presença do gás alvo. Conforme a Equação 7, pode-se afirmar que a sensibilidade do sensor é diretamente proporcional à diferença entre os valores de R_{ar} (resistência medida na ausência do gás) e R_g (resistência medida na presença do gás). Quanto maior for essa diferença, maior será a sensibilidade do sensor, indicando sua capacidade de detectar variações na presença do gás alvo.

A Figura 6 ilustra o processo de obtenção dos tempos de resposta e recuperação a partir de um gráfico que representa a variação da resistência do sensor ao longo do tempo. Essa curva genérica permite visualizar o comportamento da resistência em resposta à introdução e remoção do gás alvo. Esses tempos de resposta e recuperação são parâmetros importantes para avaliar a performance dinâmica do sensor, pois indicam a velocidade com que o sensor responde às mudanças na presença do gás alvo e sua capacidade de retornar ao estado inicial quando o gás é removido.

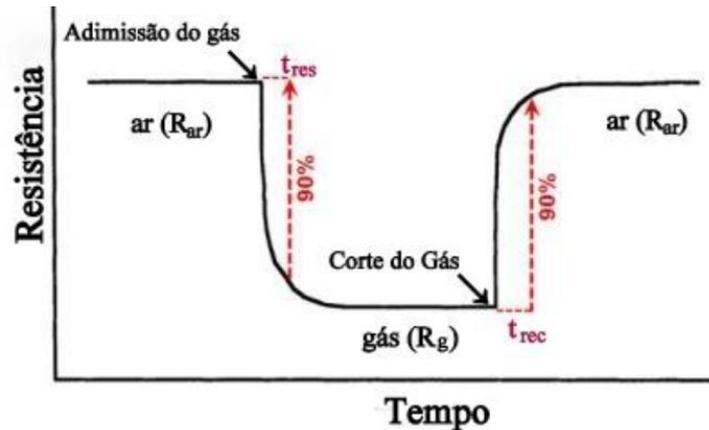


Figura 6: tempos de resposta e recuperação a partir de um gráfico que representa a variação da resistência do sensor ao longo do tempo^[107]

As medidas elétricas em função do tempo foram realizadas utilizando um optoeletrômetro modelo 6514 da Keithley Instruments, Ohio, e um Agilent 3440, acoplados a um dispositivo para caracterização sensora. A câmara de caracterização optoeletrônica utilizada é uma câmara fechada na qual foram realizados três ciclos de aquecimento a vácuo até atingir 420 °C antes das medições de resistência, garantindo assim a ausência de umidade. As medições foram realizadas quando as amostras atingiram o estado estacionário, e nenhuma variação na resistência foi observada ao longo do tempo. A corrente de excitação aplicada foi de 1 mA, utilizando a técnica de sonda de duas pontas e a medição foi do tipo DC.

No processo de deposição dos filmes, utilizou-se uma técnica manual semelhante ao screen-printing.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados das técnicas de caracterização morfológicas e estruturais realizadas nos pós de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$, onde x foi variado nos valores de 0,0; 4,0; 8,0; 12,0 em mol. Os resultados serão indicados como CeO_2 puro, CeO_2 4% Mn, CeO_2 8% Mn e CeO_2 12% Mn respectivamente, em todos os resultados. Além disso, serão demonstradas as análises elétricas e a resposta sensorial dos filmes frente ao gás monóxido de carbono (CO).

4.1 Análise termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os resultados da análise de TG para os pós puros e dopados com Mn são mostrados na Figura 7, juntamente com a Análise Térmica Diferencial, na Figura 8. A Figura 7 ilustra a alta estabilidade dos sistemas à base de céria demonstrando uma perda de massa inferior a 2% para o CeO₂ puro, mesmo para temperaturas de 1000°C. As amostras dopadas apresentam uma perda de massa à medida que a dopagem com Mn aumenta, embora não ultrapasse a perda de peso de 6% para a condição de dopagem mais alta.

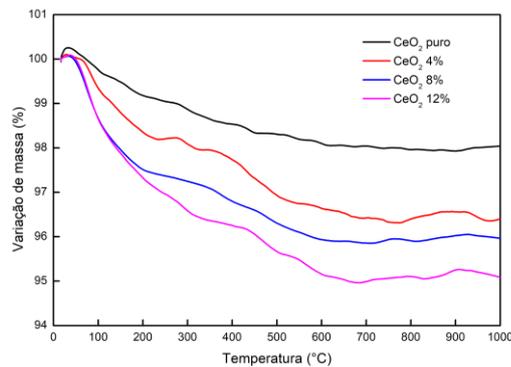


Figura 7 : Análise termogravimétrica (TG) das amostras de Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO₂

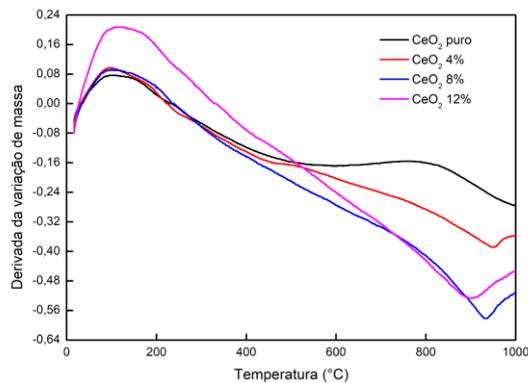


Figura 8 : Análise Térmica Diferencial das amostras de Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO₂

De acordo com a literatura, em tal avaliação, é observada uma diminuição na massa devido à decomposição da amostra, evaporação de compostos voláteis e redução do estado de oxidação. No entanto, em ambientes reativos, como na presença de oxigênio (O₂), pode-se notar um aumento na massa dos metais de transição.^[116]

Portanto, considerando a DTA, pode-se observar três eventos distintos, com o primeiro ocorrendo em torno de 100°C, correspondendo à oxidação de hidrocarbonetos adsorvidos fisicamente com baixo ponto de ebulição^[117], provavelmente seguido pela volatilização desses compostos em torno de 200°C, ocorrendo um platô em torno de 500°C, para a amostra pura, ocorrendo outro evento acima de 800°C. É interessante observar que a amostra pura mostra um processo de oxidação ocorrendo em torno de 600°C, o que provavelmente indica a promoção de algum Ce^{3+} para a configuração Ce^{4+} , seguida de uma redução acima de 800°C, enquanto as amostras dopadas apresentam uma perda de massa contínua até 900°C, seguida de um processo de oxidação ligeiramente acima desta temperatura, o que indica claramente uma distinção entre as amostras devido à introdução de Mn e à mudança do seu estado de oxidação. Na literatura, amostras dopadas com Mn preparadas pelo método de síntese mistura de óxidos também apresentaram três picos exotérmicos, correspondentes a eventos de perda de massa a 650°C, 1000°C e 1200°C, sendo o primeiro correspondente à redução de MnO_2 a Mn_2O_3 e à redução de Mn_2O_3 a MnO ^[118], sugerindo também a presença de espécies de Mn com configurações Mn^{4+} , Mn^{3+} e Mn^{2+} . Vale ressaltar que devido ao platô observado em torno de 500°C, para a amostra pura, optou-se por este valor de temperatura para que ocorresse a calcinação para verificar mudanças em seus comportamentos estruturais e morfológicos entre as amostras após a introdução do Mn. Dessa forma, as amostras foram avaliadas quanto aos seus comportamentos estrutural e morfológico antes e após a calcinação a 500°C.

4.2 Análise por Difractometria de Raios X (DRX)

Os resultados de XRD (Figura 9) ilustram padrões de difração semelhantes, com os picos principais bem indexados à estrutura cúbica semelhante a fluorita, característica do CeO_2 , com um grupo espacial $Fm3m$. Os resultados mostram uma difração proeminente em relação aos planos da rede (111) para as amostras com e sem calcinação a 500°C.

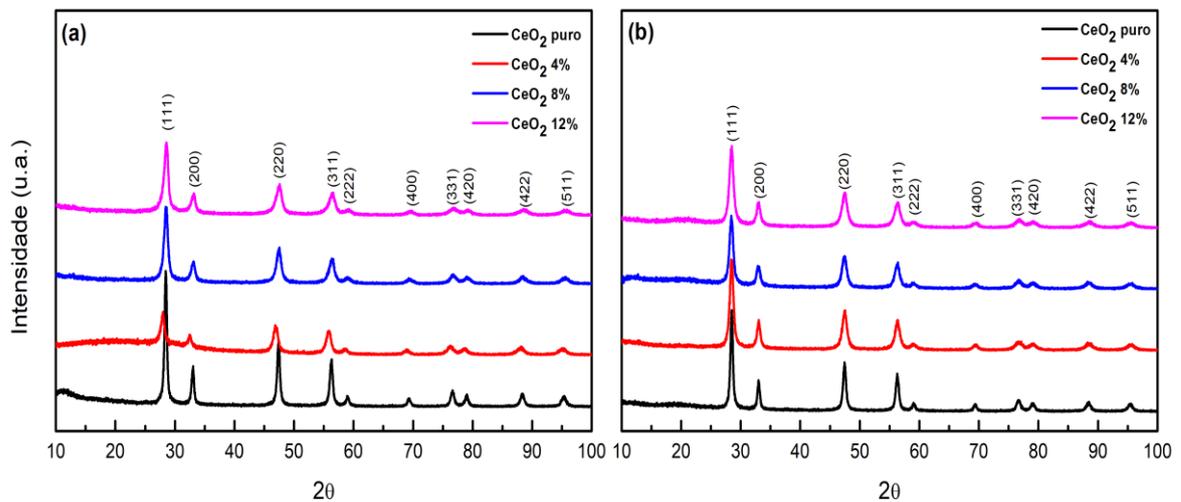


Figura 9: padrões de difração de raios X dos pós de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (a) antes da calcinação (b) depois da calcinação.

Considerando a modificação com Mn, os picos apresentam um leve deslocamento para a posição 2θ inferior, demonstrando que a dopagem com Mn aumenta o grau de desordem a longa distância da estrutura do CeO_2 ^[115]. A estrutura do CeO_2 é teoricamente formada por aglomerados cúbicos $[\text{CeO}_8]$ levemente distorcidos, com cada vértice contendo um átomo de O. Tais mudanças podem ser explicadas pelos aglomerados octaédricos $[\text{MnO}_6]$ distorcidos que podem ser criados dentro da estrutura do CeO_2 , que alteram a periodicidade do sistema cristalino. Além disso, não foram observadas evidências de óxido de manganês ou qualquer outra fase secundária corroborando a capacidade da rota MAH em preparar materiais inorgânicos com alta pureza e cristalinidade.

4.2.1 Tamanho médio de cristalito

O tamanho médio do cristalito das amostras foi investigado usando a equação de Scherrer^[119] e os valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 : Tamanhos médios de cristalitos estimados pela equação de Scherrer para as amostras de CeO₂ puro e dopados com e sem calcinação

	Amostra	2θ	β	D (nm)
Não calcinado	CeO ₂ puro	28.46	0.52	16.46
	CeO ₂ 4% Mn	29.96	0.73	11.76
	CeO ₂ 8% Mn	28.44	0.83	10.31
	CeO ₂ 12% Mn	28.56	0.90	9.51
Calcinado	CeO ₂ puro	28.50	0.54	15.85
	CeO ₂ 4% Mn	28.44	0.77	11.11
	CeO ₂ 8% Mn	28.44	0.78	10.97
	CeO ₂ 12% Mn	28.50	0.87	9.84

A posição 2θ corresponde ao plano (111), com maior intensidade, e a largura a meia altura (FWHM, ou β) foi obtida por um ajuste Gaussiano dos picos. Conforme observado, a modificação com Mn gerou uma redução geral dos tamanhos médios dos cristalitos de 16,46 para 9,51nm, para as amostras não calcinadas, e de 15,85 para 9,84nm, no caso das amostras calcinadas. Considerando que o raio iônico do íon Ce óctuplo coordenado com um estado de oxidação (IV) é de 0,97Å e que o Mn²⁺ tem um raio iônico de 0,80Å^[120], a tendência consistente de diminuição do tamanho do cristal seria esperada, uma vez que estamos substituindo íons maiores por menores. Vale ressaltar que alguns relatos na literatura também mostram uma diminuição do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação^[121]. Como comportamento geral, com o aumento do teor de Mn, os íons Mn começam a perder a capacidade de entrar na rede, pois os sítios substitucionais vão sendo preenchidos. Desta forma, acima de um certo limite, pode ocorrer a formação de aglomerados levando a um aumento do tamanho médio do cristalito, conforme mostrado na literatura^[122].

4.3 Análise por espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi usada para avaliar a simetria de ordem de curto alcance das amostras e corroborar a formação dos aglomerados defeituosos e defeitos estruturais indicados pelo DRX das amostras. Os resultados para amostras puras e dopadas com Mn são mostrados na Figura 10. Um pico claro em torno de 450 cm⁻¹ é observado em todas as amostras, representando o modo F_{2g} primário, que está

associado ao modo simétrico de alongamento/contração dos átomos de O ao redor dos cátions $\text{Ce}^{[123]}$. Amostras puras de CeO_2 apresentam maior intensidade em relação a este modo, e a ausência de qualquer outro modo corrobora um sistema altamente simétrico tanto na ordem de curta distância quanto na de longa distância. Este modo é muito sensível a qualquer perturbação da sub-rede de oxigênio^[124], verificada pela clara redução de sua intensidade quando o sistema passou a ser dopado^[125]. Essa redução pode estar ligada à formação de aglomerados de manganês $[\text{MnO}_6]$, que substituem os aglomerados de céria $[\text{CeO}_8]$ como observado na análise por DRX.

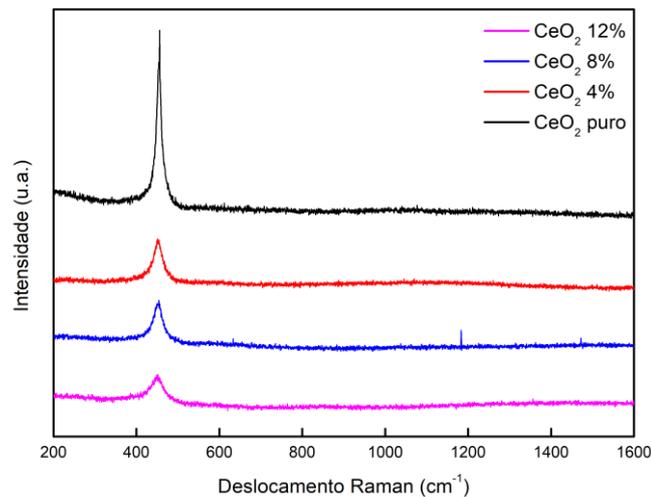


Figura 10 : Espectros de espalhamento Raman das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$

Esses aglomerados têm uma densidade eletrônica mais baixa, causando defeitos estruturais na rede cristalina, como vacâncias de oxigênio. Além disso, espera-se um aumento no número de elétrons no estado excitado, devido ao $\text{Ce } 4f^1$, resultando em variações nas propriedades elétricas do semicondutor devido ao salto de elétrons^[126], além de seu papel na interação com oxigênio adsorvido e moléculas de água localizadas na superfície do cristal^{[127][128]}. Além disso, podemos estimar o tamanho de partícula das amostras de CeO_2 a partir do alargamento da linha de Raman usando a equação simples relatada por Phokha et al.^[129]. O FWHM do modo F_{2g} Raman foi calculado para todas as amostras, mostrando um aumento com o aumento de Mn na rede cristalina do CeO_2 (19,16, 25,53, 25,69 e 35,53 cm^{-1} para as amostras CeO_2 , CeO_2 4%Mn, CeO_2 8%Mn e CeO_2 12%Mn respectivamente). O aumento no parâmetro FWHM pode ser interpretado como um aumento significativo do espalhamento fôn-

fônons^[130], o que pode ser indicativo da criação de distorções locais, como vacâncias de oxigênio e seus complexos. A estimativa do tamanho de partícula foi de 13,61, 8,02, 7,94 e 4,88 nm para o menor ao maior teor de Mn. De fato, o aumento da FWHM do modo F_{2g} proporcional ao aumento do Mn^{2+} é devido ao aumento das vacâncias de oxigênio no CeO_2 ^[131].

4.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (FEG-SEM)

As imagens FEG-SEM (Figura 11) das amostras de CeO_2 puro e dopado com Mn não mostraram nenhuma morfologia bem definida, mesmo após calcinação a 500°C. As partículas apresentaram tamanhos médios de 30-40nm, com alto grau de aglomeração provavelmente devido à eletrostática e às forças de Van der Waals^[132]. Zhou, Y. et al. foram capazes de obter nanopartículas (NPs) de CeO_2 com morfologia cúbica pelo método hidrotérmico usando $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ como agente surfactante, mas com temperatura de síntese de 200°C além de 20h de tempo de síntese, após calcinação das amostras a 500 °C, por 4h^[133]. Nesse sentido, encontramos a vantagem da rota hidrotérmica assistida por micro-ondas para a preparação de NPs à base de céria devido à redução de custos para o procedimento de síntese.

A dopagem com Mn tende a aumentar a mobilidade do contorno de grão devido à grande distorção da rede circundante que facilita a migração de defeitos da matriz, além de ter um raio iônico muito menor em comparação ao do Ce^{4+} , sem falar no relaxamento da deformação induzida pela substituição do Ce^{4+} por íons de menor raio^{[134][135]}. Nesse sentido, pode-se perceber o comportamento nanométrico das partículas com redução geral de seus tamanhos com o aumento do teor de Mn, que inibe o crescimento dos grãos devido à redução dos choques efetivos, por ação de clusters $[MnO_4]$ com menor densidade eletrônica. Por outro lado, a substituição de clusters $[CeO_6]$ por clusters $[MnO_4]$ aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio, o que induz relaxamento na rede cristalina.

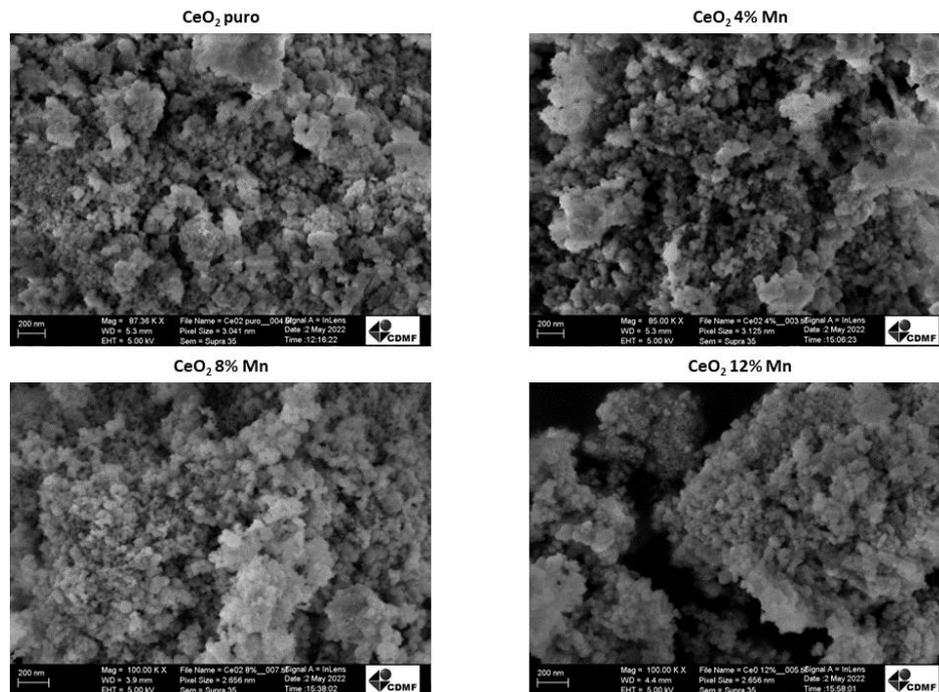


Figura 11 : Micrografias de MEV-FEG dos pós de $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$ depois da calcinação $500^\circ C$.

4.5 Análise por Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras foram obtidos a partir dos espectros de reflectância difusa (Figura 12) na região do ultravioleta-visível utilizando o método de Kubelka-Munk e são ilustrados na Figura 13, a partir dos quais foram encontrados os valores do band gap.

A reflectância do CeO_2 é influenciada por diversos fatores, como a estrutura cristalina, a orientação do material, o comprimento de onda da luz incidente e a rugosidade da superfície^[19]. Neste estudo, observou-se que as amostras de CeO_2 puro apresentaram alta reflectância na região do espectro visível e baixa reflectância na região do UV. Por outro lado, as amostras dopadas com manganês apresentaram uma reflectância significativamente menor na região visível quando comparadas à amostra pura. Isso pode ser atribuído à presença de impurezas, dopantes ou defeitos estruturais introduzidos pelos elementos adicionais. Esses fatores podem criar níveis de energia adicionais na estrutura eletrônica do material, resultando em alterações na reflectância em diferentes comprimentos de onda^[19].

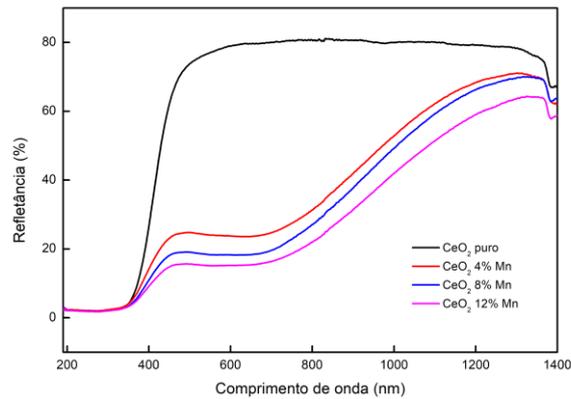


Figura 12: Refletância difusa dos pós de $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$

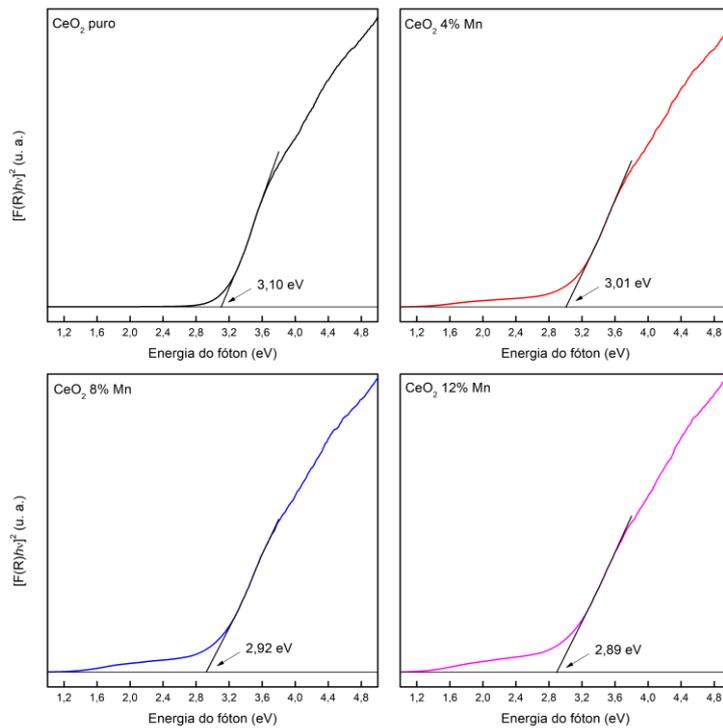


Figura 13 : Band gap dos pós de $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$

Os valores experimentais do bandgap estão relacionados às transições eletrônicas entre os estados 2p do oxigênio e 4f do cério. Neste estudo, observou-se uma redução do bandgap das nanopartículas com a introdução de manganês na estrutura do CeO_2 , e os valores encontrados foram consistentes com os relatados na literatura^{[136][137]}. Essa redução do bandgap ocorre devido à redução dos íons de cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} , o que resulta na formação de vacâncias de oxigênio e na criação de níveis de energia intermediários dentro da região do bandgap, próximos à banda de condução

o que vai de encontro com as observações realizadas a partir das análises de DRX e Raman neste trabalho. Durante esse processo de redução, um elétron é localizado no estado 4f do cério, que anteriormente estava vazio, facilitando a transição entre os estados 4f e 5d do cério^{[138][139]}.

4.6 Análise por Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (EPR)

Foram realizadas espectroscopia EPR para as amostras de $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$ antes e depois do tratamento com CO (Figura 14). Este tratamento foi realizado para analisar o potencial das amostras em oxidar CO, através da saturação do material com CO em uma atmosfera de 760mmHg de 800 ppm de CO, por 24 horas, a uma temperatura de 400 C. Este tratamento nesta temperatura garante a reação de oxidação e não afeta a estrutura cristalina do CeO_2 ^[140].

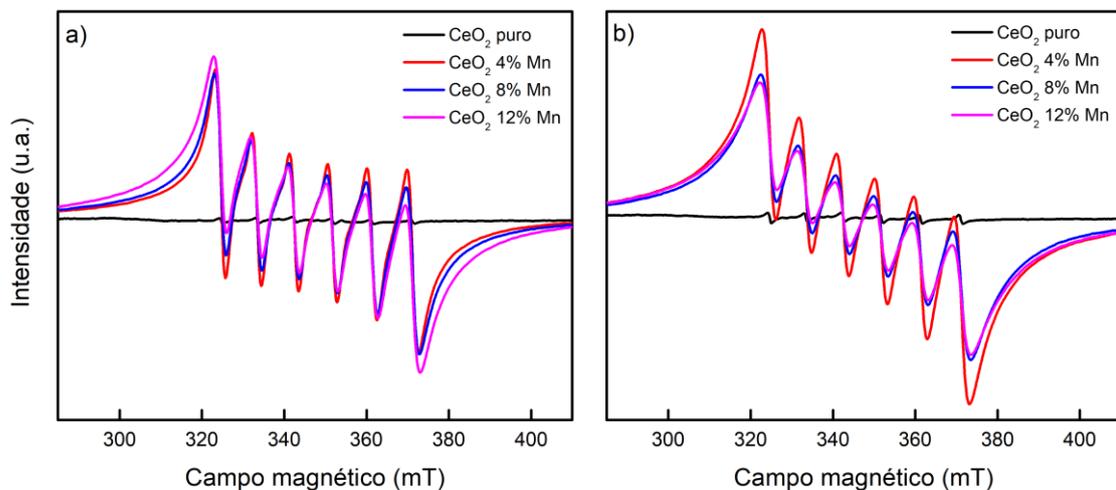


Figura 14 : EPR para as amostras de $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$ (a) antes e (b) depois do tratamento com CO.

As amostras dopadas com Mn, antes do tratamento com CO (Figura 14a), apresentam sinais intensos que podem ser descritos como o ajuste de dois sextetos sobrepostos e uma ampla curva Lorentziana. Ambos os sextetos, exibindo valores g de 1,999 e 1,998, e constantes médias de acoplamento hiperfino A de 103,8 e 100,0 G, respectivamente, podem ser atribuídos à característica $| - 1/2, ml \rangle \leftrightarrow | + 1/2, ml \rangle$ transições de centros Mn^{2+} ^[141]. A intensidade integrada do espectro total aumenta à

medida que a quantidade de Mn aumenta, embora a mudança não seja linear com o incremento de Mn. Os íons Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} podem entrar na rede cristalina do CeO_2 [142]. No entanto, os íons Mn^{3+} exibem uma grande divisão de campo zero e, portanto, são EPR silenciosos nas frequências convencionais da banda X [143][144]. Um sexteto de sinais EPR semelhante ao do Mn^{2+} , mas com uma constante hiperfina A (76 G) mais baixa, foi atribuído ao Mn^{4+} [145]. Tal sinal está ausente ou oculto pelo intenso sinal dos íons Mn^{2+} .

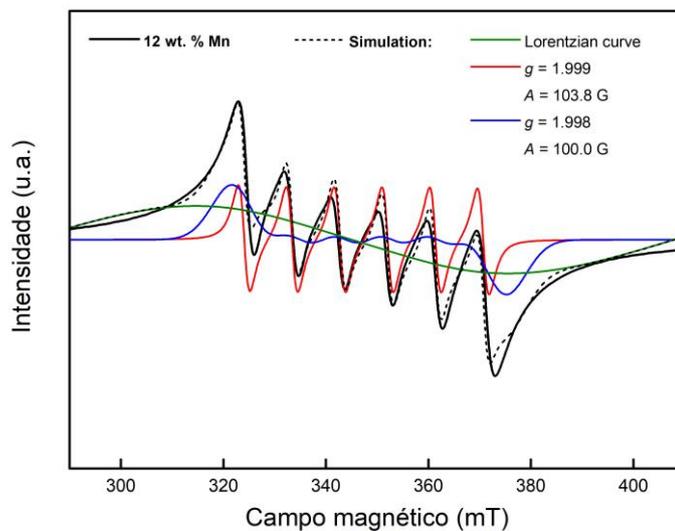


Figura 15 : análise das contribuições relativas do procedimento de simulação em comparação com a amostra de CeO_2 12% Mn.

A análise das contribuições relativas derivadas do procedimento de simulação (Figura 15) indica que a linha única ampla representa aproximadamente 84% do espectro total de EPR para as amostras não tratadas com CO. Uma ampla linha singular com um valor de g de 1,94, semelhante à curva Lorentziana mostrada na Figura 15, foi relatada como sendo típica de Mn^{4+} em amostras de MnO_2 , devido às interações dipolo-dipolo e de troca entre esses íons [146]. Além disso, um sinal semelhante foi descrito como resultado de flutuações de campo de ligantes e interações spin-spin em amostras altamente concentradas de Mn^{2+} [147]. Com base nisso, não se pode descartar Mn^{4+} como uma das espécies que contribuem para o amplo componente singlete do espectro EPR. Isso está de acordo com os cálculos DFT+U relatados por García Pintos et al. [142]. A formação de mais vacâncias de oxigênio resulta na redução de Mn^{4+} em Mn^{3+} , e de Mn^{3+} em Mn^{2+} . Portanto, em estruturas altamente defeituosas

como as relatadas neste trabalho, os estados de oxidação do Mn são principalmente +3 e +2, enquanto o Mn^{4+} também pode estar presente. Após o tratamento com CO (Figura 14b), observa-se um aumento na intensidade dos sinais de EPR para todas as amostras. O aumento do sinal de Mn^{2+} corresponde à redução de espécies oxidadas de manganês, com estado de oxidação maior que +2. Portanto, pode-se concluir que o Mn está presente não apenas no estado de oxidação +2, mas também em equilíbrio com outros estados de oxidação superiores. Assim, as espécies de manganês devem ser previamente oxidadas durante a substituição na rede (Mn^{+3} e Mn^{+4}).

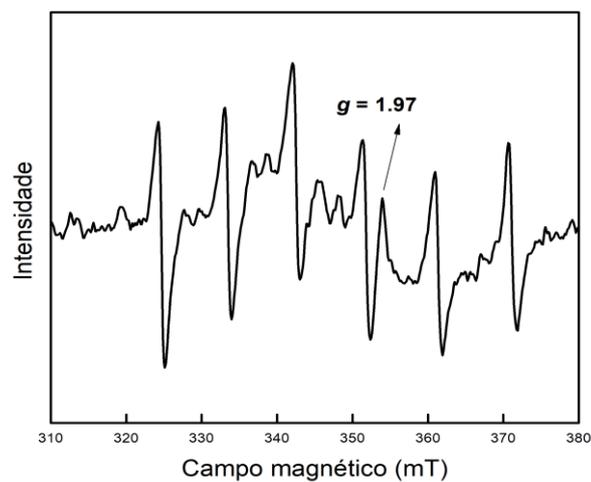


Figura 16 : Espectro EPR da amostra de CeO_2 não dopada.

Informações valiosas sobre o estado de oxidação do Ce em amostras de CeO_2 também podem ser acessadas por espectroscopia EPR. Uma linha com um valor g de 1,97, tipicamente observada em amostras de CeO_2 , é atribuída a elétrons presos perto da superfície de pares redox Ce^{4+}/Ce^{3+} [148]. Este sinal está presente na amostra não dopada (Figura 16), no entanto, à medida que o teor de Mn nas amostras aumenta, esta linha fraca com $g \sim 1,97$ torna-se insignificante em comparação com os sinais intensos de Mn^{2+} . Portanto, uma análise da evolução do sinal de elétrons aprisionados perto da superfície dos pares redox Ce^{4+}/Ce^{3+} com o aumento da concentração de Mn não é viável.

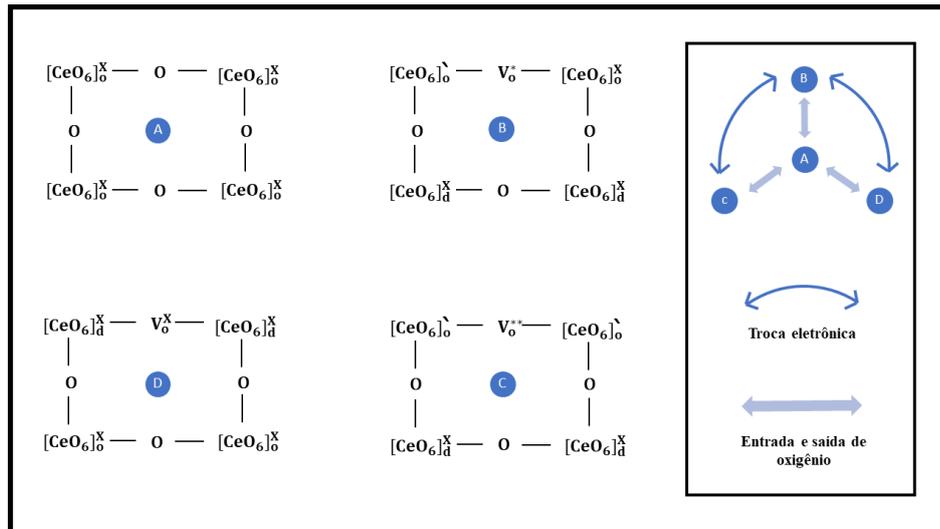


Figura 17 : Formação de aglomerados na CeO_2 puro

A formação de aglomerados de CeO_2 é representada na Figura 17. O esquema propõe as possibilidades de interação entre os clusters que geram sistemas neutros, bem como dipolos e quadrupolos^{[179][180][181]}. Como já mencionado, tal configuração oxidada é consequência da presença de uma alta concentração de defeitos O nas soluções sólidas de $\text{MnO}_y\text{-CeO}_x$ ^[142]. Por outro lado, os cátions Ce^{+3} e Mn^{+2} também são responsáveis por reduzir as vacâncias de V_o para V_{ox} ou V_o para V_{ox} , conforme ilustrado na Figura 18.

Em primeiro lugar, o equilíbrio entre os agrupamentos octaédricos ressonantes ordenados (o) e desordenados (d) é representado pela entidade A (Figura 17), em que os agrupamentos $[\text{CeO}_6]^x$ representam as espécies Ce^{4+} . Outro ponto que deve ser levado em consideração é a geração intrínseca de vacâncias de oxigênio e clusters defeituosos mais complexos (B), processo que dá origem a um cluster $[\text{CeO}_6]^o$, representando Ce^{3+} , e a uma vacância de oxigênio isoladamente ionizado $[V_o]$. Esses clusters $[\text{CeO}_6]^o$ podem atuar como doadores de elétrons, enquanto os clusters $[\text{CeO}_6]^x$ podem atuar como aceptores de elétrons. Vacâncias de oxigênio ionizadas isoladamente, por outro lado, podem atuar como doadores e aceptores de elétrons. Portanto, a troca eletrônica entre uma vacância de oxigênio ionizado isoladamente $[V_o]$ e um cluster $[\text{CeO}_6]^x$ resulta na formação de uma vacância de oxigênio duplamente ionizada $[V_o]$ e um cluster $[\text{CeO}_6]^d$ adicional (C), assim diminuindo a razão $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$. Em contraste, a troca eletrônica entre um cluster $[\text{CeO}_6]^o$ e uma vacância

de oxigênio ionizado isoladamente $[V_{\dot{O}}]$ gera uma vacância de oxigênio neutro $[V_{O^x}]$ e um cluster $[CeO_6]^x$ (D), aumentando assim a razão Ce^{+4}/Ce^{+3} . Vale ressaltar que as espécies Ce^{3+} localizam-se preferencialmente próximas às vacâncias de oxigênio^{[164][182][183]}. O mecanismo apresentado acima para a formação de vacâncias de oxigênio neutro (D), simples (B) e duplamente ionizado (C) também foi relatado na literatura por muitos autores^{[184][185][186]}.

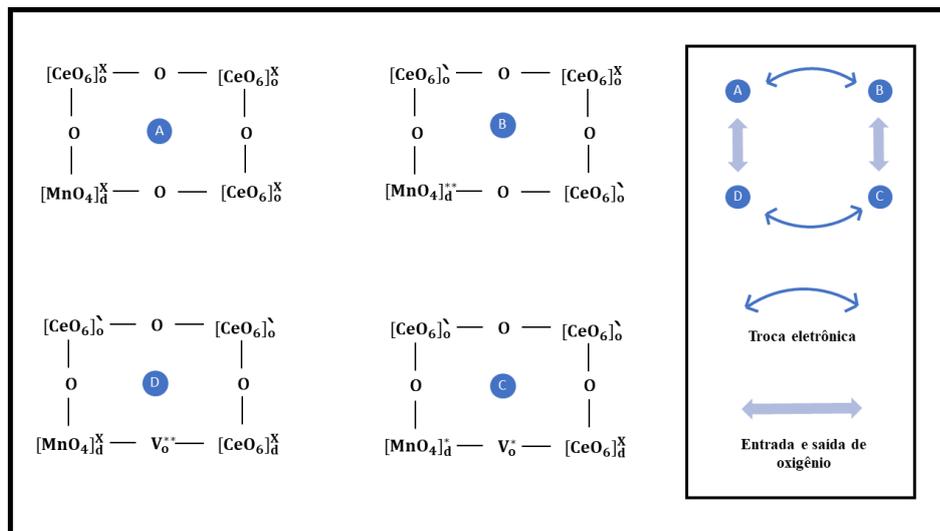


Figura 18 : Formação de clusters após a primeira introdução de Mn

A Figura 18 ilustra a formação de clusters após a primeira introdução da espécie Mn $[MnO_4]^x$ na rede CeO_2 . A estrutura representada em (A) pode sofrer tanto com trocas eletrônicas (B) quanto com a formação de defeitos estruturais (D). A troca entre dois elétrons de um cluster $[MnO_4]^x$ e dois clusters $[CeO_6]^x$ diferentes resulta na formação de um cluster $[MnO_4]^{**}$ contendo espécies Mn^{4+} e dois clusters $[CeO_6]^x$ adicionais contendo espécies Ce^{3+} (B), enquanto a saída de um átomo de oxigênio da rede gera uma vacância de oxigênio duplamente ionizada $[V_{\dot{O}}]$ (D). A estrutura (C), que contém um aglomerado de $[MnO_4]^x$ com espécies de Mn^{3+} , pode ser formada quando a estrutura (B) forma uma vacância de oxigênio isoladamente ionizada ou após a estrutura (D) sofrer uma troca eletrônica entre uma vacância de oxigênio duplamente ionizada e um cluster $[MnO_4]^x$, produzindo assim uma vacância de oxigênio ionizado isoladamente $[V_{\dot{O}}]$. Vale ressaltar que o cluster $[MnO_4]^x$, que tem cinco elétrons desemparelhados, exibe o comportamento paramagnético mais forte. Considerando

que parte das espécies de Ce^{4+} poderia reduzir para a configuração de Ce^{3+} , esse processo provavelmente decorre de cargas provenientes de Mn^{2+} , que por sua vez podem gerar Mn^{3+} e Mn^{4+} [187][188][189], reduzindo a quantidade de espécies de Mn^{2+} . Quando a porcentagem de dopagem de Mn aumenta, as trocas eletrônicas entre os clusters mudam. A Figura 19 mostra a formação de aglomerados quando a porcentagem de Mn na rede aumenta acima de 4% em massa.

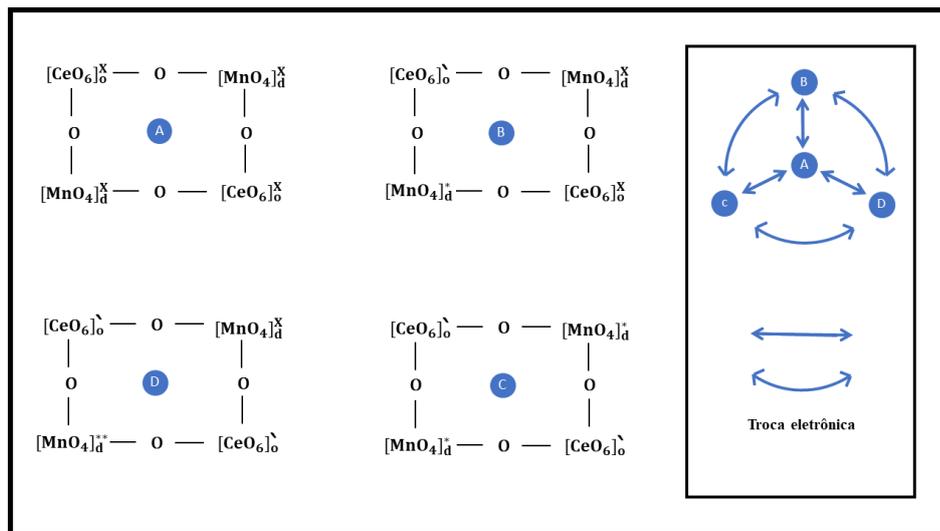


Figura 19 : formação de aglomerados para $\text{Mn} > 4\%$ em massa.

A estrutura, formada por clusters $[\text{MnO}_4]^x$ e $[\text{CeO}_6]^x$ contendo as espécies Mn^{2+} e Ce^{4+} , respectivamente, pode sofrer diferentes trocas eletrônicas. A troca entre um elétron de um cluster $[\text{MnO}_4]^x$ e um cluster $[\text{CeO}_6]^x$ leva à formação de um cluster $[\text{MnO}_4]^*$ contendo espécies Mn^{3+} e um cluster $[\text{CeO}_6]'$ contendo Ce^{3+} (B). A troca entre um elétron de cada um dos dois clusters $[\text{MnO}_4]^x$ e dois clusters $[\text{CeO}_6]^x$ diferentes gera dois clusters $[\text{MnO}_4]^*$ contendo espécies de Mn^{3+} e dois clusters $[\text{CeO}_6]'$ contendo Ce^{3+} (C). Finalmente, a troca entre dois elétrons de um cluster $[\text{MnO}_4]^x$ e dois clusters $[\text{CeO}_6]^x$ diferentes produz clusters $[\text{MnO}_4]^{**}$ contendo espécies Mn^{4+} e dois clusters $[\text{CeO}_6]'$ contendo espécies Ce^{3+} (D). Além disso, as estruturas (B), (C) e (D) podem ser alternadas de acordo com as trocas eletrônicas representadas na Figura 19. CeO_2 tem um pequeno momento magnético, portanto, um comportamento paramagnético fraco. Após a formação de uma solução sólida com manganês, há um forte aumento desta característica paramagnética, o que é consistente com a formação de aglomerados de $[\text{MnO}_4]^x$ contendo espécies de Mn^{2+} . Porém, à medida que a

quantidade de Mn aumenta, favorece-se a formação de clusters carregados positivamente $[\text{MnO}_4]^*$ e $[\text{MnO}_4]^{**}$, que são menos paramagnéticos que os neutros $[\text{MnO}_4]^x$. Assim, o aumento no teor de Mn pode causar uma orientação caótica dos dipolos magnéticos, deteriorando o comportamento paramagnético geral, conforme relatado por Al-Agel et al. e Hong et al.^{[172][190]}. Isso está de acordo com nossos resultados experimentais, uma vez que o sinal EPR integrado não aumenta linearmente com a quantidade de Mn como observado. Ao duplicar a quantidade Mn de 4 para 8% em massa, apenas um aumento de 20% no sinal EPR integrado é observado, enquanto um aumento adicional no teor de Mn para 12% em massa resulta em um aumento de 35%.

4.7 Análise por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi usada para caracterizar o estado da superfície e a composição das amostras. A Figura 20 exibe os espectros XPS normalizados com a intensidade máxima de pico Ce 3d, destacando todas as transições observadas. A inserção na figura Figura 20 apresenta o espectro XPS da amostra pura de CeO_2 obtida com radiação Mg-K α e a sobreposição esperada entre as transições Ce LMM Auger e Mn 2p.

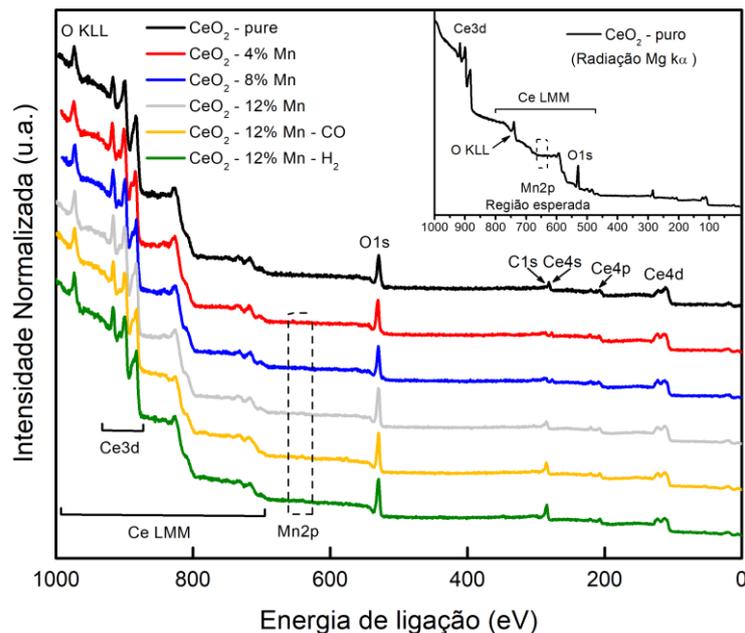


Figura 20 : Espectros de XPS para amostras puras e dopadas com Mn, normalizados com o pico máximo de Ce 3d, com uma inserção mostrando o levantamento de CeO₂ puro e a sobreposição esperada entre Ce LMM Auger e os elétrons de Mn 2p.

Normalmente, a radiação Mg-K α é usada em amostras à base de CeO₂, uma vez que a fonte de Al leva a uma sobreposição entre os elétrons Ce Auger e as transições Ce 3d. No entanto, neste trabalho a fonte Al foi utilizada principalmente devido à sobreposição entre os elétrons Auger do Ce e as transições Mn 2p, observadas com a fonte Mg, afetando severamente os espectros de Mn devido à baixa relação sinal-ruído. Como esperado, é possível visualizar os elementos Ce, e O, Mn e C, confirmando a alta pureza das amostras. A interpretação dos espectros Ce 3d pode ser feita assumindo um modelo de cinco dupletos acoplados spin-órbita (Ce 3d_{5/2} e Ce 3d_{3/2}): dois para estados de oxidação Ce³⁺ e três para Ce⁴⁺ estados de oxidação^[149](marcados na Figura 21 como V0-U0 e V1-U1 e V-U, V2-U2 e V3-U3, respectivamente).

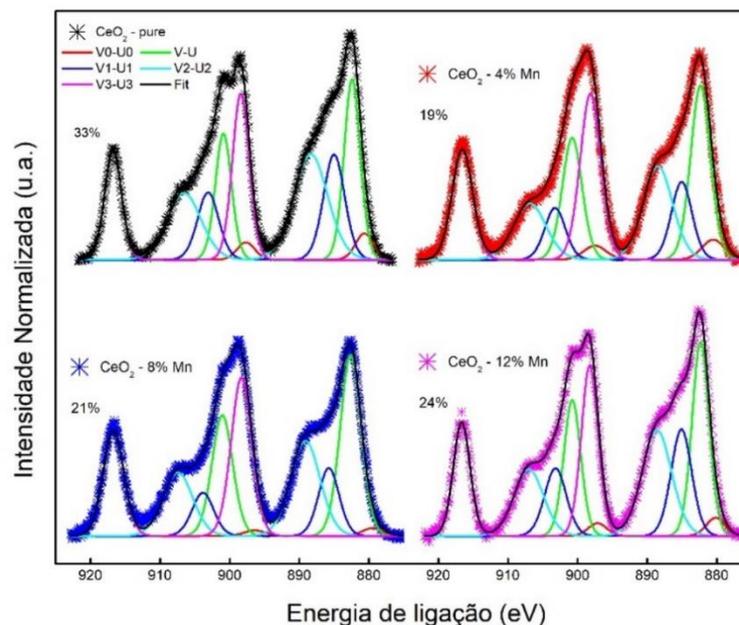


Figura 21 : Levantamento XPS com a porcentagem de Ce³⁺.

Estas características têm origem na hibridização do Ce 4f com os orbitais de ligação do O 2p e na ocupação parcial dos orbitais no estado de valência 4f, dando origem a

um conhecido processo de “shake-up”, com alguns relatos descrevendo 6 a 10 picos característicos^{[150][151]}. Desta forma, nossos resultados confirmam a presença dos estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} em todas as amostras estudadas. A quantidade de Ce^{4+} e Ce^{3+} , correspondentes aos clusters $[\text{CeO}_8]$ e $[\text{CeO}_8.V_0^I]$, respectivamente, pode ser correlacionada com o pico U3 derivado da transição entre os estados inicial e final $4f^0$. Como o Ce^{3+} não possui essa configuração, o U3 se torna a impressão digital da espécie Ce^{4+} . Assumindo a ocorrência de uma mistura uniforme de ambos os estados de oxidação, a intensidade do pico U3 relativa à soma de todas as contribuições para a região Ce 3d pode ser usada para quantificar a quantidade de Ce^{4+} (Ce^{3+}) presente na superfície da amostra. Embora a técnica XPS possa superestimar a relação $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ devido a um possível processo de fotorredução^[152], uma primeira diminuição na proporção de Ce^{3+} de 33% para 19% pode ser observada quando comparamos as amostras puras e as amostras dopadas com 4% de Mn, respectivamente, seguido por um ligeiro aumento de 21% e 24% para as amostras dopadas com 8% e 12% de Mn resultante do efeito de promoção de metal na redução do CeO_2 ^{[153][154][155]}. A tendência observada na proporção de Ce^{3+} também foi corroborada pela análise XPS da região O 1s mostrada na Figura 22^{[156][157]}.

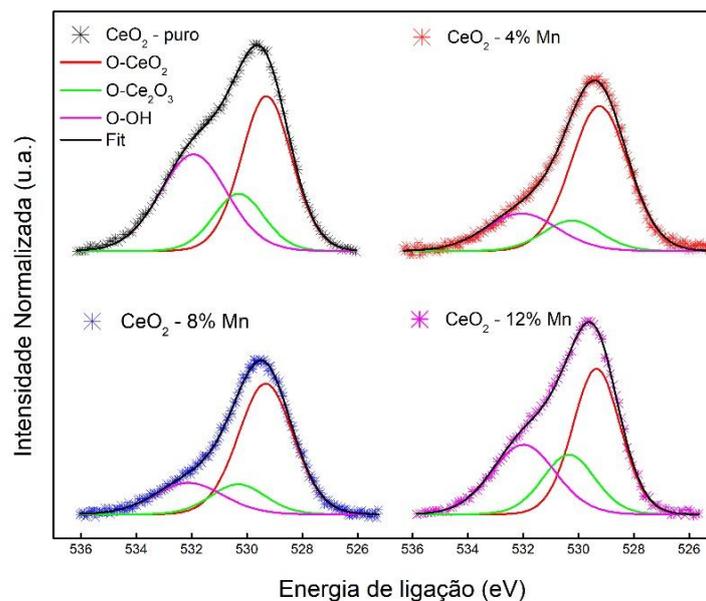


Figura 22 : Tendência observada na proporção de Ce^{3+} .

A Figura 23 exibe os espectros de Mn 2p das amostras de CeO₂ dopadas com Mn. Como já mencionado, a baixa concentração superficial de metal dessas amostras leva a uma relação sinal-ruído ruim. No entanto, os dados obtidos evidenciam a típica estrutura acoplada spin-órbita esperada para Mn 2p_{3/2} e Mn 2p_{1/2}.

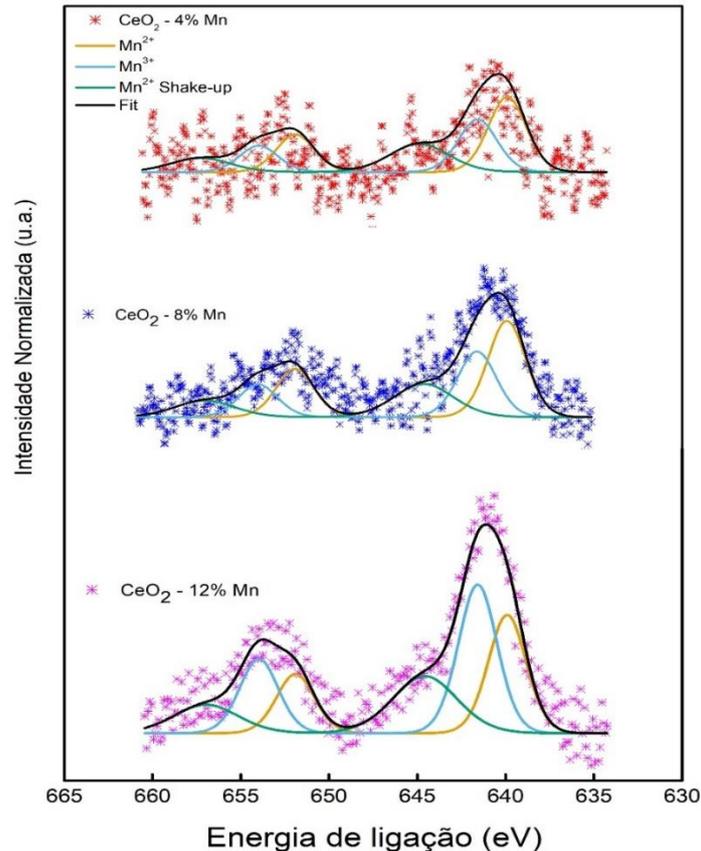


Figura 23 : Espectros de Mn 2p das amostras de CeO₂ dopadas com Mn.

Aprofundando esta análise, sabe-se que o Mn pode ter vários estados de oxidação de 0 a 8+, com alguns deles (ou seja, espécies Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺) contendo elétrons d não pareados que originam múltiplas estruturas XPS de divisão que (parcialmente ou totalmente) se sobrepõem, tornando difícil atribuir as espécies corretas quando esses três estados de oxidação estão presentes juntos^[158]. Neste contexto e com base em nossos resultados de EPR, propomos um modelo duplo simplificado de três spin-órbitas para a ajuste da região Mn 2p, que foi testado com amostra CeO₂ 12% de Mn e então propagado para os dados obtidos para as amostras com menor conteúdo de Mn. Este modelo indica os dados XPS são consistentes com a presença de Mn²⁺, com o pico principal e sua estrutura característica de “shake-up” localizada em 640,0 e

644,6 eV, respectivamente, e Mn^{3+} , com o pico principal aparecendo em 641,6 eV . No entanto, a existência de Mn^{4+} não pode ser descartada devido à total sobreposição de sinal que ocorre entre eles e as espécies de Mn^{3+} , corroborando os dados do EPR.

Tabela 4 : Porcentagem de concentrações atômicas de superfície dos espectros ajustados da Figura 21

Amostra	%Ce³⁺	%Ce⁴⁺	%Mn²⁺	%Mn³⁺
CeO₂ puro	33	67	-	-
CeO₂ 4% Mn	19	81	58	42
CeO₂ 8% Mn	21	79	59	41
CeO₂ 12% Mn	24	76	44	56

As concentrações atômicas obtidas a partir dos espectros ajustados das amostras estão resumidas na Tabela 4. Conforme observado, o sistema puro possui 33% de suas espécies de cério na configuração Ce^{3+} , o que levaria a uma fração complementar de 67% de Ce^{4+} . Quando o sistema é modificado com 4% de Mn, ocorre uma queda abrupta na quantidade de espécies Ce^{3+} para 19%, sugerindo que as espécies Ce^{3+} estão doando um elétron para os íons Mn^{2+} que entram na rede, tornando-se assim espécies não paramagnéticas Ce^{4+} , o que à primeira vista indicaria uma redução na intensidade do sinal EPR. Por outro lado, 58% das espécies de manganês ainda permanecem na configuração Mn^{2+} com cinco elétrons desemparelhados, justificando a característica paramagnética dessas amostras. Ao aumentar o teor de Mn de 4% para 8%, há um aumento na quantidade de Ce^{3+} de 19% para 21%, enquanto a quantidade de Mn^{2+} se mantém praticamente constante, aumentando apenas 1%. Modificando o teor de Mn para 12%, pode-se observar outro aumento na quantidade de Ce^{3+} de 21% para 24%, juntamente com uma diminuição repentina na quantidade de Mn^{2+} de 59% para 44% e um aumento na configuração de Mn^{3+} de 41% a 56%, que é EPR-silencioso. Nesse caso, podemos considerar que os íons Mn^{2+} estão doando um elétron, tornando-se Mn^{3+} , mas não para a espécie Ce^{3+} , pois eles também aumentam de concentração. Assim, essas cargas provavelmente são transferidas para aglomerados de defeitos de oxigênio neutros vizinhos, que então

se tornam ionizados isoladamente, aumentando o comportamento paramagnético da amostra.

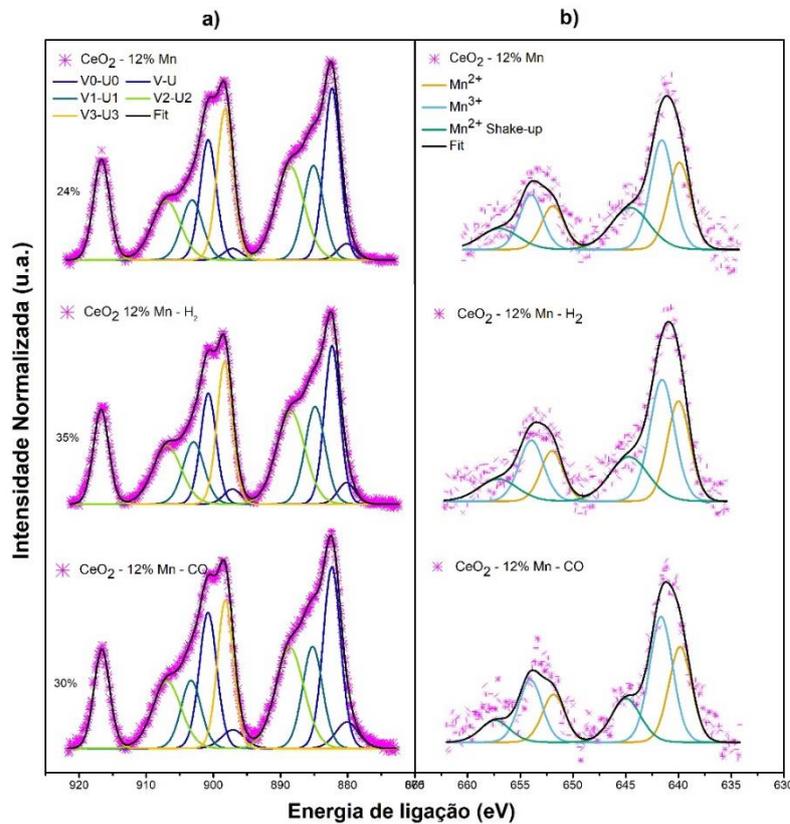


Figura 24 : Espectros XPS para as amostras tratadas (A) Ce 3d e (B) Mn 2p.

Para obter mais informações sobre a dinâmica das espécies de superfície, a amostra CeO₂ 12% Mn foi analisada após um tratamento de redução in situ em fluxo de H₂ (70 ml/min) por 1 h a 400 °C e após um tratamento de atmosfera de CO. Sabe-se que a aplicação de tratamentos com H₂(g) e CO(g) o CeO₂ pode criar V_0^i [159][160]. Dessa forma, nosso objetivo foi entender o mecanismo experimental responsável pelas trocas eletrônicas entre espécies de Ce³⁺ e Mn²⁺ que geram os dipolos e quadropolos, que podem doar e receber elétrons. A Figura 24 apresenta os espectros de Ce 3d e Mn 2p obtidos para as amostras tratadas. A amostra não tratada (CeO₂ 12% Mn) também foi incluída como referência. Conforme observado, após a redução, as espécies de Ce³⁺ aumentam de 24% para 35% devido ao efeito de promoção de Mn associado à mobilidade do V_0^i [161][162]. Da mesma forma, a concentração de Ce³⁺ também aumenta em até 30% após o tratamento com atmosfera de CO, conforme

relatado anteriormente por Rocha et al. para CeO₂ dopado com La^[150]. Conseqüentemente, o Mn²⁺ e o Mn³⁺ são mantidos praticamente constantes sob tratamento em ambas as atmosferas a 43% e 57%, respectivamente, em comparação com 44 e 56% para CeO₂ 12% Mn.

4.8 Análise por Espectroscopia temporal de aniquilação de pósitrons (PALS)

Em geral, a partir da decomposição dos espectros usando PALS, podem ser obtidas distintas componentes de tempo de vida e intensidades associadas, cada uma delas caracterizada por τ_i e I_i . O estado I pode ser deslocalizado na rede, ou seja, um estado em massa, bem como estados localizados em diferentes locais defeituosos onde os pósitrons podem ficar presos e aniquilados. Para os estados localizados, os valores de tempo de vida refletem o tamanho do volume aberto associado ao defeito. Portanto, um aumento na vida útil significa um aumento no volume defeituoso. Além disso, suas intensidades associadas fornecem informações sobre a concentração de defeitos. Desta forma, um aumento em I_i corresponde a um aumento na concentração de defeitos^{[163][164]}.

Tabela 5 : Tempos de vida característicos de pósitrons e intensidades associadas obtidos a partir da decomposição de espectros de PALS para o CeO₂ puro e dopado com Mn.

Amostra	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)
CeO₂ puro	204 ± 2	48 ± 1	390 ± 6	52 ± 1
CeO₂ 4% Mn	217 ± 1	42 ± 1	388 ± 6	58 ± 1
CeO₂ 8% Mn	198 ± 1	35 ± 1	374 ± 9	65 ± 1
CeO₂ 12% Mn	195 ± 2	36 ± 2	365 ± 5	64 ± 1

Os resultados obtidos com a decomposição dos espectros de PALS estão resumidos na Tabela 5, com o comportamento em relação aos tempos de vida em função do teor de Mn. Como interpretação geral dos dados, o primeiro componente do tempo de vida está relacionado a pósitrons sendo aniquilados em pequenos complexos neutros formados por uma vacância positiva de oxigênio ($V_{\dot{O}}$, $V_{\ddot{O}}$) e um íon negativo localizado no grão e/ou no superfície do nanogrão, que pode ser representada como ($Ce_{Ce'} -$

$V_o - Ce_{Ce'}$)^{[164][165][166]}, enquanto o segundo componente do tempo de vida é geralmente atribuído à localização e aniquilação do pósitron em defeitos maiores chamados de aglomerados de vacância de oxigênio (OVC), na superfície dos nanogrãos^[17]. Vale ressaltar que apenas defeitos com carga neutra ou negativa atuam como armadilhas de pósitrons.

No caso da amostra pura, que teve um segundo tempo de vida de 390 ps com um erro experimental de 6 ps, podemos dizer que esse componente característico do tempo de vida se manteve praticamente constante, com apenas uma ligeira diminuição, devido à adição de manganês, apresentando valores de 388 (4%), 374 (8%) e 365 ps (12%). Portanto, podemos dizer que o tamanho dos aglomerados de vacância de oxigênio (OVC) na superfície das partículas não está mudando devido à modificação com Mn, apesar de uma concentração crescente, o que sugere que a quantidade desse tipo de defeito aumenta.

Considerando o primeiro componente do tempo de vida, percebemos um aumento de τ_1 de 204 para 217 ps, sugerindo um aumento no volume das pequenas espécies neutras defeituosas, seguido então por uma redução para 198 e 195 ps, para os sistemas com 8 e 12 % em massa, representando também uma redução no volume dessas pequenas associações neutras entre vacâncias de oxigênio e íons negativos com mais manganês adicionado ao sistema. Vale ressaltar que esses complexos podem ser representados pelas associações $V_o - Ce^{3+}$ ou ainda pela formação de novos complexos $V_o - Mn$, com o íon Mn carregado negativamente.

Além disso, os valores experimentais obtidos em nosso estudo são maiores do que os relatados na literatura para CeO_2 puro, $\tau_b = 185 - 187$ ps^{[165][167]}, mas também menores do que os valores de tempo de vida relatados para a aniquilação de $V_o -$ complexos de íons negativos, variando de 236 a 277 ps^{[162][166][167]}. Portanto, nosso τ_1 pode ser atribuído a pósitrons aniquilando em um estado misto contendo espécies de CeO_2 livres de defeitos, bem como $V_o -$ complexos de íons negativos e que a diminuição geral em função do nível de dopagem de Mn pode ser atribuída a uma diminuição no tamanho desses pequenos aglomerados defeituosos.

Em relação à primeira intensidade associada (I_j), podemos observar uma redução sistemática, provavelmente representando uma diminuição na concentração dos pequenos $V_o -$ complexos de íons negativos ou talvez na conversão $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$,

que é intrinsecamente correlacionado com o mecanismo de mudança de cor em nanopartículas de CeO₂ dopadas com La^[168], enquanto a segunda intensidade associada aumentou de 52% para 64%, sugerindo um aumento geral na concentração de OVCs.

Segundo o trabalho publicado por Chang, S. et al.^[169], os nanocubos de CeO₂ exibiram dois componentes de tempo de vida de 187 (τ_1) e 350,2 ps (τ_2), enquanto os nanobastões de CeO₂ exibiram dois componentes com valores de 262 (τ_1) e 397 ps (τ_2), atribuindo a componente τ_2 para a aniquilação de pósitrons em grandes aglomerados de vacância de oxigênio em CeO₂, e o componente τ_1 para a aniquilação de pósitrons em pequenas vacâncias de oxigênio em CeO₂, como vacâncias Ce³⁺ - O associados à monovacâncias^{[162][167][170]}. Vale ressaltar que o tempo de vida dos pósitrons é determinado pela densidade eletrônica média no local de aniquilação e aumenta com a diminuição da densidade eletrônica média^[171].

Desta forma, a primeira adição de Mn²⁺ causa um aumento no tamanho das pequenas estruturas defeituosas devido à substituição de Ce⁴⁺ por Mn²⁺, proveniente do precursor Mn(NO₃)₃.4H₂O, responsável para a possível geração de vacâncias de oxigênio neutro, simples e duplamente ionizado, bem como a redução de Ce⁴⁺ → Ce³⁺. Por outro lado, além de 4% em peso, a modificação parece causar a promoção de algum Mn²⁺ para Mn³⁺. O raio iônico efetivo do Mn³⁺ é menor em comparação ao Mn²⁺, reduzindo ligeiramente o tamanho dos OVCs, representado pelo decrescente τ_2 ^{[120][172]}. Junto com esse processo, há mais espécies de Ce³⁺ responsáveis pela formação de mais estruturas defeituosas associadas às vacâncias de oxigênio vizinhas, o que explicaria o aumento na quantidade de OVCs, visto pelo aumento de I₂. Além disso, com mais Mn adicionado ao sistema e a promoção de Mn³⁺, a substituição de Ce⁴⁺ por essas espécies promovidas é responsável pela criação de vacâncias de oxigênio duplamente ionizado ($V_{\ddot{O}}$) juntamente com a liberação de elétrons (e'), elevando a quantidade de portadores de carga para o processo de condução elétrica.

O aglomerado neutro ($Mn_{Ce'} - V_{\ddot{O}} - Ce_{Ce'}$), detectável pela técnica PALS^[173], possui a espécie Ce³⁺ com um elétron desemparelhado do orbital 4f¹, que poderia ser doado, auxiliando também no processo de condução elétrica. Portanto, a aniquilação de $V_{\ddot{O}}$ ou uma mudança no estado de carga dos $V_{\ddot{O}}$ - complexos de íons de negativo

para positivo torna essas espécies PALS silenciosas. Essa mudança ocorreria tanto em pequenos defeitos quanto nos OVCs. Nesse caso, é possível que alguns dos complexos $V_o - Ce^{3+}$ estejam sendo transformados em $V_o - Ce^{4+}$, seja como complexos isolados ou como parte dos OVCs.

4.9 Análise por medições de resistência elétrica e sensoras.

Para uma investigação do comportamento elétrico das amostras de CeO_2 puro e dopado com Mn, medições de Resistência (Ω) x Temperatura (K) foram realizadas sob vácuo com os resultados representados na Figura 25. Vale ressaltar que com base na condução elétrica controlada pelo salto de elétrons pelos orbitais Ce $4f^1$ e Mn $3d^x$ ($x = 3, 4$ e 5), fundamentada na teoria do pequeno polaron^{[54][57][126][174]}, a condutividade pode ser representada de acordo com a Equação 14^[175]:

$$G = \left(\frac{A}{T}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (14)$$

Onde G é a condutividade, T a temperatura, A o fator pré-exponencial que está intrinsecamente relacionado aos portadores de carga, E_a a energia de ativação e k_b a constante de Boltzmann. Ao plotar $\ln(G.T)$ em função de $(1/T)$, podemos obter os parâmetros A e E_a de Arrhenius, vistos na Tabela 6.

Tabela 6 : Parâmetros do gráfico de Arrhenius para todas as amostras medidas em atmosferas de ar, vácuo e CO.

Atmosfera	Vácuo	
Amostra	A	$E_a(eV)$
CeO ₂ puro	12.05	0.60
CeO ₂ 4% Mn	185975	0.80
CeO ₂ 8% Mn	247325	0.78
CeO ₂ 12% Mn	443340	0.88

De acordo com as medidas elétricas no vácuo, pode-se observar que a energia de ativação aumentou, de 0,60 eV para 0,80 eV, o que pode estar relacionado à quebra da simetria de ordem de curto alcance também observada na análise Raman, induzida pela substituição das espécies Ce^{4+} por Mn^{2+} , dificultando a processo de condução.

Então, com mais Mn adicionado ao sistema, de 4% a 8%, a simetria local se recupera até certo nível devido à presença de espécies vizinhas de Mn, facilitando um pouco o transporte local de elétrons e, conseqüentemente, reduzindo a energia de ativação, de 0,80 eV para 0,78 eV. Mas então, com um regime de modificação maior, a rede não é capaz de acomodar todos os íons substituídos, aumentando a perturbação da rede e, conseqüentemente, a E_a . Além disso, devemos considerar que para uma grande quantidade de dopante, parte do Mn^{2+} é convertido em Mn^{3+} [172], liberando 1 e^- . A conversão de Mn^{2+} para Mn^{3+} e a liberação de elétrons aumenta a quantidade de portadores de carga para o processo de condução, o que justificaria o aumento do fator pré-exponencial (A).

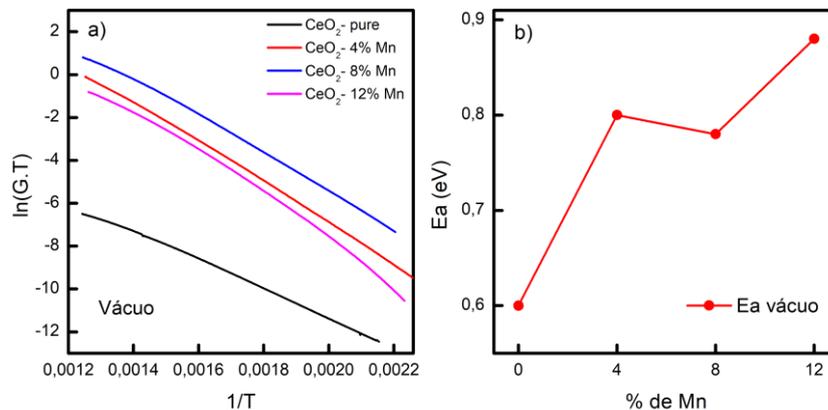


Figura 25 : Medições elétricas das amostras puras e dopadas com Mn em função da temperatura sob vácuo (b) evolução das energias de ativação em função do teor de Mn.

Considerando que o aumento do fator pré-exponencial corresponde a um comportamento experimental observado tanto para atmosferas de vácuo, podemos dizer que para uma quantidade elevada de Mn, além de 4%, a conversão de Mn^{2+} para Mn^{3+} e a liberação de elétrons é preferencial.

As espécies Mn^{3+} são menores que as Mn^{2+} , que por sua vez são menores que os íons Ce^{4+} , induzindo uma diminuição no tamanho das espécies defeituosas, como visto na seção PALS, acompanhada de um aumento na quantidade total desses defeitos devido a associação de Ce^{3+} e vacâncias de oxigênio para balanço de carga. Após determinar a temperatura de trabalho de 420°C para esses sistemas, foram realizadas medições de Resistência (Ω) x tempo (s) para estabelecer os tempos

de resposta quando expostos ao CO. Os resultados podem ser vistos na Figura 26 com os parâmetros para duas pressões distintas resumidas na Tabela 7.

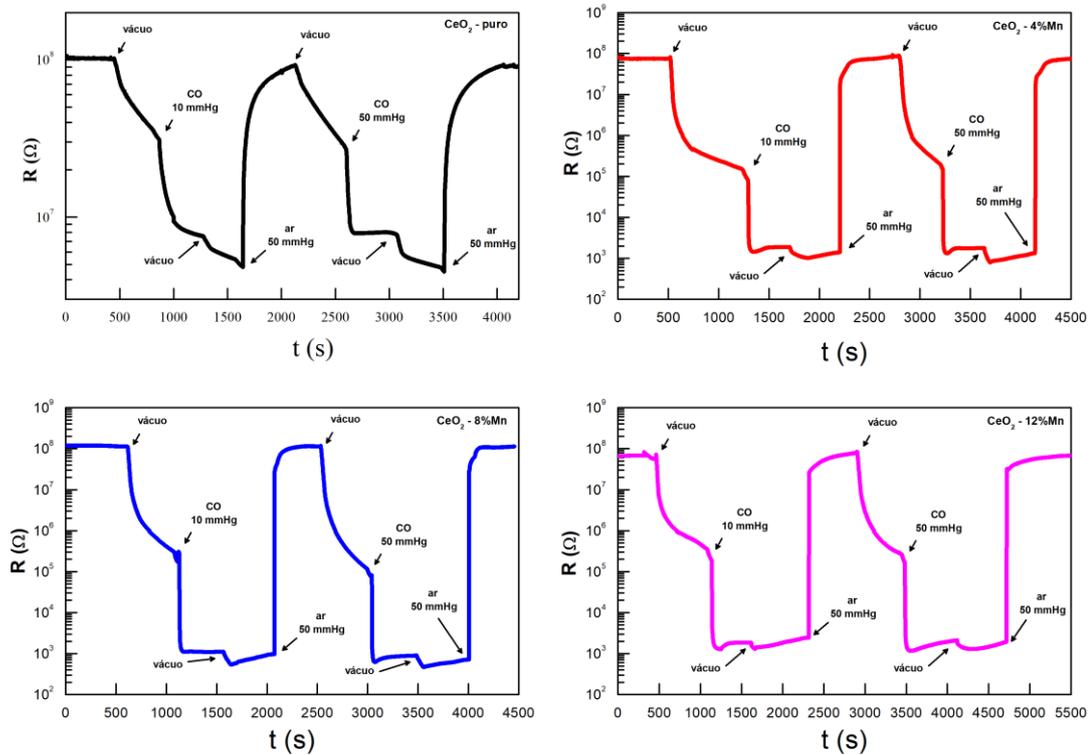


Figura 26 : Medições de resistência elétrica de $Ce_{1-(3/4x)}Mn_xO_2$ puro e dopado com Mn em função do tempo em diferentes atmosferas.

Tabela 7 : Tempos de resposta experimentais para a detecção de monóxido de carbono sob duas pressões atmosféricas distintas.

Pressão	10 mmHg	50 mmHg
	t_{resp} CO (seg)	
CeO ₂ puro	134	37
CeO ₂ 4% Mn	5	4
CeO ₂ 8% Mn	3	3
CeO ₂ 12% Mn	3	2

De acordo com os resultados experimentais, pudemos perceber uma grande melhora nos tempos de resposta para o sistema dopado com 4% Mn, em comparação ao sistema puro, enquanto a modificação com mais Mn pareceu não ser tão eficiente em termos de resposta do sensor. Essa melhora pode ser atribuída à substituição das

espécies Ce^{4+} por íons Mn^{2+} com a consequente criação de vacâncias de oxigênio, conforme proposto nas Equações 8-10, acompanhada da redução de certas entidades Ce^{4+} para a configuração Ce^{3+} . De fato, os parâmetros observados para os sistemas dopados foram melhores que os tempos de resposta obtidos por Guo, L. et al.^[178] com CeO_2 puro e dopado com Pt para detecção de CO, apresentando valores de 12 e 9s, respectivamente.

Nesse sentido, propusemos um mecanismo no qual as vacâncias de oxigênio são as entidades que distribuem os elétrons, uma vez que a neutra (V_{O^x}) possui dois elétrons desemparelhados enquanto a vacância de oxigênio duplamente ionizada (V_{δ}) não possui nenhum. Por outro lado, a vacância de oxigênio monoionizada ($V_{\dot{O}}$) possui um elétron excitado que é responsável pela transferência de carga, aceitando e doando elétrons. Portanto, temos aglomerados quânticos ativos com vacâncias de oxigênio monoionizado e inativos com vacâncias neutras e duplamente ionizadas. O equilíbrio dessas entidades eleva ou reduz as atividades das distintas superfícies.

Os dopantes e os defeitos estruturais são aqueles que excitam os elétrons no bandgap, com consequente estiramento/contração da rede cristalina em ordens de curto, médio e longo alcance.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Os pós puros e dopados com Mn apresentaram uma perda de peso inferior a 6%, indicando alta estabilidade dos sistemas à base de CeO_2 , como também padrões de difração semelhantes, com os picos principais indexados à estrutura cúbica da fluorita, característica do CeO_2 , com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Além disso, observou-se uma difração proeminente nos planos da rede (111), sem evidências de óxido de manganês ou outras fases secundárias, corroborando a capacidade da rota MAH em preparar materiais inorgânicos com alta pureza e cristalinidade. Foi possível constatar que a modificação com Mn resultou em uma redução geral dos tamanhos médios dos cristalitos.

Foi confirmada a formação de aglomerados defeituosos e defeitos estruturais a partir da avaliação da simetria de ordem de curto alcance das amostras. As partículas não

apresentam morfologia bem definida, mesmo após calcinação, exibindo tamanhos médios de 30-40 nm e alto grau de aglomeração, provavelmente devido a forças eletrostáticas e de Van der Waals. Foi determinado os valores de bandgap das nanopartículas na região do ultravioleta-visível onde observou-se uma redução do bandgap das nanopartículas com a introdução de manganês na estrutura do CeO₂. Foi observado a presença de clusters defeituosos baseados em Mn durante a interação com CO como também um aumento no número de espécies paramagnéticas com o aumento do teor de Mn, sugerindo a presença de espécies Mn²⁺ resultantes da redução de Mn³⁺ após a interação com CO. A associação de espécies Ce³⁺ e Mn²⁺ com V_o parece ser o defeito de compensação de carga mais provável, uma vez que seu número diminuiu à medida a concentração de Mn aumentou. Foi possível confirmar a oxidação de alguns Mn²⁺ para Mn³⁺ e possivelmente para Mn⁴⁺, além de um aumento no número de espécies de Ce³⁺. A primeira adição de Mn²⁺ resulta em um aumento no tamanho das pequenas estruturas defeituosas, devido à substituição de Ce⁴⁺ por Mn²⁺, o que é responsável pela possível geração de vacâncias neutras, simples e duplamente ionizado de oxigênio, assim como a redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺. Com uma modificação de 4%, observou-se uma redução ligeira no tamanho das vacâncias de oxigênio duplamente ionizado (V_o), juntamente com a liberação de elétrons (e'). Esse processo contribui para o aumento da quantidade de portadores de carga e, conseqüentemente, para a condução elétrica. Estabeleceu-se os tempos de resposta dos sensores quando expostos ao CO. Observou-se uma melhora significativa nos tempos de resposta para o sistema dopado com Mn, em comparação com o sistema puro. A modificação com maior teor de Mn pareceu não ser tão diferente em termos de resposta do sensor em relação a com menor teor de Mn, indicando que pequenas dopagens como a de 4% de Mn é muito promissora na aplicação de sensores para a detecção de monóxido de carbono.

5.2 Trabalhos futuros

- Investigar o efeito da distribuição do tamanho de partícula nas propriedades de detecção dos filmes sensoriais.
- Avaliar a seletividade dos filmes em relação a uma ampla gama de gases, incluindo gases tóxicos e poluentes atmosféricos comuns.

- Realizar estudos de envelhecimento dos filmes para avaliar sua estabilidade e durabilidade ao longo do tempo.
- Investigar estratégias de aprimoramento do desempenho dos filmes por meio de modificações na sua composição ou processamento.
- Explorar a possibilidade de utilização de filmes espessos em dispositivos optoeletrônicos, investigando seu potencial como materiais funcionais em outras áreas.
- Estudar o efeito da presença de agentes interferentes na resposta dos filmes sensoriais, simulando condições realistas de detecção.
- Investigar a influência da umidade e de outros fatores ambientais na resposta dos filmes, considerando a aplicabilidade em diferentes ambientes de operação.
- Realizar estudos comparativos entre diferentes técnicas de fabricação de filmes, visando otimizar o processo de produção e obter filmes com melhores propriedades sensoriais.

REFERÊNCIAS

- [1] CAIN, Markys; MORRELL, Roger. Nanostructured ceramics: a review of their potential. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 321-330, 2001.
- [2] RAMASESHAN, Ramakrishnan et al. Nanostructured ceramics by electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 11, p. 7, 2007.
- [3] BINNER, Jon; VAIDHYANATHAN, Bala. Processing of bulk nanostructured ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1329-1339, 2008.
- [4] RAHAMAN, Mohamed N. **Ceramic processing**. CRC press, 2017.
- [5] KHALIL, Khalil Abdelrazek. Advanced sintering of nano-ceramic materials. **Ceramic materials-progress in modern ceramics**, p. 65-82, 2012.
- [6] KHAN, Md Ashfaque Hossain; RAO, Mulpuri V.; LI, Qiliang. Recent advances in electrochemical sensors for detecting toxic gases: NO₂, SO₂ and H₂S. **Sensors**, v. 19, n. 4, p. 905, 2019.
- [7] WETCHAKUN, K. et al. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 580-591, 2011.
- [8] DHALL, Shivani et al. A review on environmental gas sensors: Materials and technologies. **Sensors International**, v. 2, p. 100116, 2021.
- [9] MOHAMMAD YUSOF, Nabilah; IBRAHIM, Suriani; ROZALI, Shaifulazuar. Advances on graphene-based gas sensors for acetone detection based on its physical and chemical attributes. **Journal of Materials Research**, p. 1-19, 2022.
- [10] AFZAL, Adeel et al. NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: progress and perspectives. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171, p. 25-42, 2012.
- [11] YANG, Zhi et al. Construction, application and verification of a novel formaldehyde gas sensor system based on Ni-doped SnO₂ nanoparticles. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 9, p. 11023-11030, 2021.
- [12] AL-KUHAILI, M. F.; DURRANI, S. M. A.; BAKHTIARI, I. A. Carbon monoxide gas-sensing properties of CeO₂-ZnO thin films. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 3033-3039, 2008.

- [13] MOKRUSHIN, Artem S. et al. Gas-sensing properties of nanostructured CeO₂-xZrO₂ thin films obtained by the sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 773, p. 1023-1032, 2019.
- [14] CHEN, Lin et al. Effect of MnO₂ crystal types on CeO₂@ MnO₂ oxides catalysts for low-temperature NH₃-SCR. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108239, 2022.
- [15] HU, C. H. et al. Synthesis of Mn-doped CeO₂ nanorods and their application as humidity sensors. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, p. 1033-1037, 2011.
- [16] KUMAR, CH SS Pavan; PANDEESWARI, R.; JEYAPRAKASH, B. G. Structural, morphological and optical properties of spray deposited Mn-doped CeO₂ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 602, p. 180-186, 2014.
- [17] CARVALHO, J. C. L. et al. High-performance CeO₂: Co nanostructures for the elimination of accidental poisoning caused by CO intoxication. **Open Ceramics**, v. 12, p. 100298, 2022.
- [18] VAZ, J. et al. CeO₂-based films sensitive to CO gas. **Surface and Coatings Technology**, v. 430, p. 127-133, 2022.
- [19] CABRAL, A. C. et al. Photoluminescence properties of praseodymium doped cerium oxide nanocrystals. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4445-4453, 2014.
- [20] DA SILVA PROCÓPIO, Alley Michael et al. Effect of thermal treatment on the 4f-hopping conductivity of CeO₂ exposed to CO (g) atmosphere. **Materials Science and Engineering: B**, v. 292, p. 116403, 2023.
- [21] RODUNER, Emil. **Nanoscope materials: Size-dependent phenomena and growth principles**. Royal Society of Chemistry, 2015.
- [22] VOLLATH, Dieter. Nanomaterials an introduction to synthesis, properties and application. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 7, n. 6, p. 865-870, 2008.
- [23] WOLF, Edward L. Quantum nanoelectronics: An introduction to electronic nanotechnology and quantum computing. **John Wiley & Sons**, 2015.
- [24] STEINER, Todd D. Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications. **Artech House**, 2004.
- [25] SILVA, Fernanda Oliveira et al. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química nova**, v. 33, p. 1933-1939, 2010.

- [26] MIKHAILOV, N. N. et al. Growth of Hg_{1-x}Cd_xTe nanostructures by molecular beam epitaxy with ellipsometric control. **International journal of nanotechnology**, v. 3, n. 1, p. 120-130, 2006.
- [27] LIU, J. J.; YU, M. H.; ZHOU, W. L. Fabrication of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductor nanostructures by chemical vapor deposition. **Journal of applied physics**, v. 99, n. 8, p. 08M119, 2006.
- [28] XIA, Deying et al. Nanostructures and functional materials fabricated by interferometric lithography. **Advanced materials**, v. 23, n. 2, p. 147-179, 2011.
- [29] PARVIZ, B. Amir; RYAN, Declan; WHITESIDES, George M. Using self-assembly for the fabrication of nano-scale electronic and photonic devices. **IEEE transactions on advanced packaging**, v. 26, n. 3, p. 233-241, 2003.
- [30] HU, Yuanyuan et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, n. 1-3, p. 306-314, 2009.
- [31] OCAKOGLU, K. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 362-368, 2015.
- [32] PIRES, F. I. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders. **Materials Letters**, v. 62, n. 2, p. 239-242, 2008.
- [33] RAI, Prabhakar et al. Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application. **Materials Letters**, v. 68, p. 90-93, 2012.
- [34] MENG, Ling-Yan et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1, p. 63-83, 2016.
- [35] LI, Ying et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of copper oxide-based gas-sensitive nanostructures. **Rare Metals**, v. 40, p. 1477-1493, 2021.
- [36] YANG, Chao et al. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of varied-shaped CuO nanoparticles and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 185, p. 159-165, 2013.
- [37] EYRING, L.; GSCHNEIDNER, Karl A.; LANDER, G. H. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Elsevier, 2002.

- [38] DOS SANTOS, Celia Aparecida Lino; PANOSSIAN, Zehbour. Revisão bibliográfica sobre metais de terras raras. **Revista IPT: Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 4, 2017.
- [39] COELHO, T. S. Síntese, caracterização e avaliação do uso de nanopartículas de cério como protetores solares e antioxidantes em cosméticos. 2016. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos.
- [40] RAJESHKUMAR, S.; NAIK, B. Cerium oxide nanoparticles: Green synthesis and biomedical applications. **International Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 173-182, 2018.
- [41] KURIAN, M. R. Review of the Role of Cerium on Internal Combustion Engine Performance and Emissions. **Journal of Engineering Research and Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-17, 2020.
- [42] SANTOS, L. A. Estudo das Propriedades Termoelétricas e Estruturais de Ligas de Silício com Terras Raras. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- [43] FERREIRA, R. Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- [44] ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras”, **Série Tecnologia mineral**, nº 66, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [45] KILBOURN, B. T. Cerium a guide to its role in chemical technology”, **Molycorp, White Plains**, New York, 1992.
- [46] MOGENSEN, Mogens; SAMMES, Nigel M.; TOMPSETT, Geoff A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid state ionics**, v. 129, n. 1-4, p. 63-94, 2000.
- [47] ICDD – International Committee for Diffraction Data. [S.l.].
- [48] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751-767, 1976.
- [49] LI, P.; CHEN, X.; LI, Y.; SCHWANK, J. W. A review on oxygen storage capacity of CeO₂-based materials: Influence factors, measurement techniques, and applications in reactions related to catalytic automotive emissions control. **Catalysis Today**, v. 327, p. 90-115, 2019.
- [50] EDERER, J.; JANOS, P.; STASTNÝ, M.; HENYCH, J.; EDERER, K.; SLUSNA, M. S.; TOLASZ, J. Nanocrystalline cerium oxide for catalytic degradation of

paraoxon methyl: Influence of CeO₂ surface properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106229, 2021.

- [51] KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. In: **Solid state physics**. Academic Press, 1956. p. 307-435.
- [52] ETSSELL, T. H.; FLENGAS, Spyridon N. Electrical properties of solid oxide electrolytes. **Chemical Reviews**, v. 70, n. 3, p. 339-376, 1970.
- [53] YAHIRO, Hidenori et al. Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure. **Journal of applied electrochemistry**, v. 18, p. 527-531, 1988.
- [54] PLATA, José J.; MÁRQUEZ, Antonio M.; SANZ, Javier Fdez. Electron mobility via polaron hopping in bulk ceria: a first-principles study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 28, p. 14502-14509, 2013.
- [55] SUN, Lu et al. Disentangling the role of small polarons and oxygen vacancies in CeO₂. **Physical Review B**, v. 95, n. 24, p. 245101, 2017.
- [56] FERREIRA, Daniele Cristina. Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica. 2013.
- [57] NAIK, I. K.; TIEN, Tseng-Ying. Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 39, n. 3, p. 311-315, 1978.
- [58] KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [59] JÚNIOR, José Márcio Siqueira et al. Raman and Rietveld structural characterization of sintered alkaline earth doped ceria. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2-3, p. 957-964, 2012.
- [60] JÚNIOR, José Márcio Siqueira. Síntese e Estudos Estruturais de Materiais Inorgânicos para Aplicação em Dispositivos Eletroquímicos. Rio de Janeiro, 2013. 189 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- [61] FRADEN, Jacob; FRADEN, Jacob. Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications. New York: springer, 2010.
- [62] LI, W. The selectivity of UV-light activated metal oxide semiconductor gas sensors manifested by two competing redox processes. 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), McMaster University-Hamilton, Ontario, 2015.

- [63] 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. 2015. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.
- [64] MACIEL, A. P.; FARO, F.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NOx. **Cerâmica**, v. 49, p. 163-167, 2003.
- [65] ORTEGA, P.P.; ROCHA, L.S.R.; CORTÉS, J.A.; BUONO, C.; PONCE, M.A.; SIMÕES, A.Z.: Towards carbon monoxide sensors base to europium doped cerium dioxide. **Applied Surface Science**, v. 464, p.692-699, 2019.
- [66] KOROTCENKOV, Ghenadii. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?. **Materials Science and Engineering: B**, v. 139, n. 1, p. 1-23, 2007.
- [67] ROCHA, L.S.R.; FOSCHINI, C.R.; SILVA, C.C.; LONGO, E.; SIMÕES, A.Z. Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. **Ceramics International**, v. 42, p. 4539-4545, 2016.
- [68] DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, p.206-2017, 2018.
- [69] GURLO, A.; IVANOVSKAYA, M.; BÂRSAN, N.; SCHWEIZER-BERBERICH, M.; WEIMAR, U.; GOPEL, W.; DIÉGUEZ, A. Grain size control in nanocrystalline In₂O₃ semiconductor gas sensors, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 44, n. 1/3, p. 327-333, 1997.
- [70] KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice. **Materials Science and Engineering: B**, 139. 1–23, 2007.
- [71] KIM, S. J.; HWANG, I. S.; NA, C. W.; KIM, I. D.; KANG, Y. C., LEE, J. H. Ultrasensitive and selective C₂H₅OH sensors using Rh-loaded In₂O₃ hollow spheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 46, p. 18560-18567, 2011.
- [72] ZHANG, L.; ZHAO, J.; LU, H.; LI, L.; ZHENG, J.; LI, H.; ZHU, Z. Facile synthesis and ultrahigh ethanol response of hierarchically porous ZnO nanosheets. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 209-215, 2012.
- [73] LIN, T.; SHAH, S.B.; LI, L.W.; RONDÓN, E.O.O.; POST, J. Development of MOS sensor-based NH₃ monitor for use in poultry houses. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 127, p.708-715, 2016.
- [74] LI, W. The selectivity of UV-light activated metal oxide semiconductor gas sensors manifested by two competing redox processes. 2015. 64 f. Dissertação

- (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), McMaster University-Hamilton, Ontario, 2015.
- [75] CHOU, J. Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications. New York: McGraw-Hill Book Company, 2000, 258 p.
- [76] JAANISO, Raivo; TAN, Ooi Kiang (Ed.). **Semiconductor gas sensors**. Elsevier, 2013.
- [77] MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 42, p.749-775, 2016.
- [78] CHOOPUN, S.; HONGSITH, N.; WONGRAT, E. Metal-oxide nanowires for gas sensors. **Nanowires – Recent Advances**. IntechOpen, 2012. P. 4–24.
- [79] YUNUSA, Z.; HAMIDON, M. N.; KAISER, A.; e AWANG, Z. Gas Sensors: A Review. **Sensors & Transducers**, v. 168, n. 4, p. 61-7, 2014.
- [80] LIU, H., ZHANG, L., LI, K.H.H.; TAN, O.K. Icrohotplates for Metal Oxide Semiconductor Gas Sensor Applications—Towards the CMOS-MEMS Monolithic Approach. **Micromachines**, v. 557, n. 9/11, 2018.
- [81] CHESNOKOVA, A.; GRYAZNOVA, D.; KOTOMINAB, E. First principles calculations on CeO₂ doped with Tb³⁺ ions. **Optical Materials**, v. 90, p.76-83, 2019.
- [82] NAIK, K.; TIEN, T. Y. Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 39, n. 3, p.311-315, 1978.
- [83] WANG, C. X.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2088-2106, 2010.
- [84] TEMERK, Y.; IBRAHIM, H. A new sensor based on In-doped CeO₂ nanoparticles modified glassy carbon paste electrode for sensitive determination of uric acid in biological fluids. **Sensors and Actuators B**, v. 224, p. 868-877, 2016.
- [85] CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: wiley, 2020
- [86] LEE, Myeongkyu. **X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications**. CRC Press, 2017.
- [87] D'AGOSTINO, Alfred 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.

- [88] 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.
- [89] CAVALCANTE, Laécio S. et al. A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of β -ZnMoO₄ microcrystals. **Polyhedron**, v. 54, p. 13-25, 2013.
- [90] NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. John Wiley & Sons, 2009.
- [91] DE FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Quimica nova**, v. 20, p. 319-323, 1997.
- [92] ROUSSEAU, Denis L.; BAUMAN, RPSPS Porto; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981.
- [93] SCHILLING, Christian et al. Raman spectra of polycrystalline CeO₂: a density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 38, p. 20834-20849, 2017.
- [94] CABRAL, Ana Cristina Tolentino. Síntese e caracterização de nanoestruturas de Óxido de Cério Dopado com Praseodímio. 2015.
- [95] PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.
- [96] SANGIORGI, Nicola et al. Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. **Optical Materials**, v. 64, p. 18-25, 2017.
- [97] KUBELKA, Paul; MUNK, Franz. An article on optics of paint layers. **Z. Tech. Phys**, v. 12, n. 593-601, p. 259-274, 1931.
- [98] WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
- [99] LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 023515, 2008.

- [100] RIBEIRO, Emerson Schwingel et al. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-23, 2003.
- [101] RODRIGUES, Adriana. Deposição, caracterização e aplicação de filmes nanoestruturados de ZnO: biossensores de glicose e ureia. 2014.
- [102] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.
- [103] GIEBEL, Dawid; KANSY, Jerzy. A new version of LT program for positron lifetime spectra analysis. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2011. p. 138-141.
- [104] HAUTOJÄRVI, P.; CORBE, C. Positron spectroscopy of defects in metals and semiconductors. In *Positron Spectroscopy of Solids*, v. 125, p. 491–532, 1995.
- [105] DURRANI, S. M. A.; AL-KUHAILI, M. F.; BAKHTIARI, I. A. Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 2, p. 934-939, 2008.
- [106] ZHANG, Lexi et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical nanoparticle-decorated ZnO microdisks and the structure-enhanced acetylene sensing properties at high temperatures. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 158, n. 1, p. 144-150, 2011.
- [107] CARVALHO, Jaqueline do Carmo Lima et al. Produção de CeO₂ modificado com cobalto obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. 2021.
- [108] CASALS, Blai et al. Giant optical polarization rotation induced by spin-orbit coupling in polarons. **Physical Review Letters**, v. 117, n. 2, p. 026401, 2016.
- [109] FERREIRA, Nilson dos Santos et al. Evidência de ferromagnetismo diluído assistido por vacâncias de oxigênio em nanopartículas de CeO₂ dopado com cromo trivalente. 2014.
- [110] MAHAJAN, Sunil; JAGTAP, Shweta. Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review. **Applied materials today**, v. 18, p. 100483, 2020.
- [111] BRÜMMER, Otto; DLUBEK, G. Positron studies of defects in metals and semiconductors. In: **Progress in Materials Analysis: Vol. 2**. Springer Vienna, 1985. p. 187-204.

- [112] ŠKOFIC, Irena Kozjek et al. CeO₂ thin films obtained by sol–gel deposition and annealed in air or argon. **Thin Solid Films**, v. 422, n. 1-2, p. 170-175, 2002.
- [113] REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. Ed. São Paulo: Livaria da Física, 2004. 558 p.
- [114] DA SILVA, Luís F. et al. UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO₂ heterojunctions at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 573-579, 2017.
- [115] PRABAHARAN, D. Durai Manoharadoss et al. Investigating the effect of Mn-doped CeO₂ nanoparticles by co-precipitation method. **Applied Physics A**, v. 124, p. 1-7, 2018.
- [116] SAADATKHAH, Nooshin et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 34-43, 2020.
- [117] HUANG, He et al. Effects of Mn-doped ceria oxygen-storage material on oxidation activity of diesel soot. **RSC advances**, v. 7, n. 12, p. 7406-7412, 2017.
- [118] TIANSHU, Zhang et al. Sintering and densification behavior of Mn-doped CeO₂. **Materials Science and Engineering: B**, v. 83, n. 1-3, p. 235-241, 2001.
- [119] Holzwarth, U., Gibson, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nature Nanotech** 6, 534 (2011).
- [120] SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- [121] HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. et al. Reverse precipitation synthesis and characterization of CeO₂ nanopowder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 491, n. 1-2, p. 499-502, 2010.
- [122] ANTONY, Dhivya; YADAV, Rakhi. Facile fabrication of green nano pure CeO₂ and Mn-decorated CeO₂ with Cassia angustifolia seed extract in water refinement by optimal photodegradation kinetics of malachite green. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 18589-18603, 2021.
- [123] ZIMOU, J. et al. Structural, morphological, optical, and electrochemical properties of Co-doped CeO₂ thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 135, p. 106049, 2021

- [124] MURUGAN, R. et al. Defect induced magnetic transition in Co doped CeO₂ sputtered thin films. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 11724-11731, 2016.
- [125] SCHILLING, Christian et al. Raman spectra of polycrystalline CeO₂: a density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 38, p. 20834-20849, 2017.
- [126] TULLER, H. L.; NOWICK, A. S. Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 38, n. 8, p. 859-867, 1977.
- [127] YAMAZOE, Noboru et al. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂. **Surface Science**, v. 86, p. 335-344, 1979.
- [128] BATZILL, Matthias; DIEBOLD, Ulrike. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in surface science**, v. 79, n. 2-4, p. 47-154, 2005.
- [129] PHOKHA, Sumalin et al. Synthesis, characterization, and magnetic properties of monodisperse CeO₂ nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method. **Nanoscale research letters**, v. 7, p. 1-13, 2012.
- [130] ZHANG, Xin et al. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 9, p. 2757-2785, 2015.
- [131] YANG, Shenghong; ZHANG, Yueli. Spectroscopic ellipsometry study of Mn doped CeO₂ thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 760, p. 139516, 2022.
- [132] ENDRES, Stefan Christian; CIACCHI, Lucio Colombi; MÄDLER, Lutz. A review of contact force models between nanoparticles in agglomerates, aggregates, and films. **Journal of Aerosol Science**, v. 153, p. 105719, 2021.
- [133] ZHOU, Yuhan et al. Mn and Fe oxides co-effect on nanopolyhedron CeO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO. **Journal of the Energy Institute**, v. 99, p. 97-104, 2021.
- [134] CHEN, Pei-Lin; CHEN, I.-Wei. Grain growth in CeO₂: dopant effects, defect mechanism, and solute drag. 1996.
- [135] RAHULAN, K. Mani et al. Third order nonlinear optical properties of Mn doped CeO₂ nanostructures. **Optics & Laser Technology**, v. 101, p. 358-362, 2018.

- [136] ÖZER, Nilgün. Optical properties and electrochromic characterization of sol–gel deposited ceria films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, n. 3-4, p. 391-400, 2001.
- [137] GOHARSHADI, Elaheh K.; SAMIEE, Sara; NANCARROW, Paul. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. **Journal of colloid and interface science**, v. 356, n. 2, p. 473-480, 2011.
- [138] GORAUS, Jerzy; ŚLEBARSKI, Andrzej. 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, n. 39, p. 3469-3473, 2011.
- [139] SARANYA, Jayapalan et al. Cobalt-doped cerium oxide nanoparticles: enhanced photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. **Materials science in semiconductor processing**, v. 26, p. 218-224, 2014.
- [140] LEE, Kyung-Min et al. Influence of oxidizing and reducing pretreatment on the catalytic performance of CeO₂ for CO oxidation. **Molecular Catalysis**, v. 528, p. 112465, 2022.
- [141] PROHASKA, J.; TRÖMEL, M.; RAGER, H. EPR study of Fe³⁺ and Mn²⁺ in CeO₂ and ThO₂. **Applied Magnetic Resonance**, v. 5, p. 387-398, 1993.
- [142] GARCIA PINTOS, Delfina; JUAN, Alfredo; IRIGOYEN, Beatriz. Mn-doped CeO₂: DFT+ U study of a catalyst for oxidation reactions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 35, p. 18063-18073, 2013.
- [143] MANSOOR, Haneen et al. Reversible control of the Mn oxidation state in SrTiO₃ bulk powders. **Frontiers in chemistry**, v. 7, p. 353, 2019.
- [144] AZAMAT, D. V. et al. High-frequency electron paramagnetic resonance investigation of Mn³⁺ centers in SrTiO₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 7, p. 822-826, 2012.
- [145] DASHDORJ, J.; ZVANUT, M. E.; STANLEY, L. J. Iron-related defect levels in SrTiO₃ measured by photoelectron paramagnetic resonance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 8, p. 083513, 2010.
- [146] KAKAZEY, M. et al. Electron paramagnetic resonance in MnO₂ powders and comparative estimation of electric characteristics of power sources based on them in the MnO₂–Zn system. **Journal of Power Sources**, v. 114, n. 1, p. 170-175, 2003.
- [147] KUMAR, GN Hemantha et al. Spectroscopic investigations of Mn²⁺ ions doped polyvinylalcohol films. **Polymer**, v. 45, n. 16, p. 5407-5415, 2004.

- [148] RAKHMATULLIN, R. M. et al. EPR study of ceria nanoparticles containing different concentration of Ce^{3+} ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 219, p. 251-257, 2018.
- [149] ZHANG, Jieqiong et al. X-ray photoelectron spectroscopy study of high-k $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ stacked dielectrics. **AIP Advances**, v. 4, n. 11, p. 117117, 2014.
- [150] ROCHA, Leandro Silva Rosa et al. Experimental and theoretical interpretation of the order/disorder clusters in CeO_2 : La. **Applied Surface Science**, v. 510, p. 145216, 2020.
- [151] BÊCHE, Eric et al. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTiyO_z). **Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films**, v. 40, n. 3-4, p. 264-267, 2008.
- [152] CARDENAS, Luis; MOLINET-CHINAGLIA, Clément; LORIDANT, Stéphane. Unraveling Ce^{3+} detection at the surface of ceria nanopowders by UPS analysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, n. 37, p. 22815-22822, 2022.
- [153] CONG, Qiliang et al. Promotional effect of nitrogen-doping on a ceria unary oxide catalyst with rich oxygen vacancies for selective catalytic reduction of NO with NH_3 . **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122302, 2020.
- [154] CLARK, Adam H. et al. On the effect of metal loading on the reducibility and redox chemistry of ceria supported Pd catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 24, n. 4, p. 2387-2395, 2022.
- [155] ACERBI, Nadia et al. Promotion of ceria catalysts by precious metals: Changes in nature of the interaction under reducing and oxidizing conditions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 25, p. 13569-13583, 2012.
- [156] DELLA MEA, Guilherme B. et al. Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO_{2-x} , $0 < x < 0.5$) nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 1102-1112, 2017.
- [157] SONI, Swati et al. Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped CeO_2 samples probed using X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p. 10141-10153, 2018.
- [158] BIESINGER, Mark C. et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2717-2730, 2011.

- [159] LI, Zhaorui et al. Interaction of hydrogen with ceria: hydroxylation, reduction, and hydride formation on the surface and in the bulk. **Chemistry–A European Journal**, v. 27, n. 16, p. 5268-5276, 2021.
- [160] JAN, Asif et al. Promotion of Pt/CeO₂ catalyst by hydrogen treatment for low-temperature CO oxidation. **RSC advances**, v. 9, n. 46, p. 27002-27012, 2019.
- [161] YANG, Min et al. Roles of oxygen vacancies of CeO₂ and Mn-doped CeO₂ with the same morphology in benzene catalytic oxidation. **Molecules**, v. 26, n. 21, p. 6363, 2021.
- [162] LIU, Xiangwen et al. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 9, p. 3140-3141, 2009.
- [163] ROCHA, L. S. R. et al. Synthesis and defect characterization of hybrid ceria nanostructures as a possible novel therapeutic material towards COVID-19 mitigation. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 3341, 2022.
- [164] VAZ, Isabela CF et al. Electrical transport mechanisms of Neodymium-doped rare-earth semiconductors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 15, p. 11632-11649, 2022.
- [165] THORAT, Atul V. et al. A positron annihilation spectroscopic investigation of europium-doped cerium oxide nanoparticles. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 608-615, 2014.
- [166] SUDARSHAN, K. et al. Defect evolution in Eu³⁺, Nb⁵⁺ doped and co-doped CeO₂: X-ray diffraction, positron annihilation lifetime and photoluminescence studies. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 8, p. 2167-2177, 2019.
- [167] SACHDEVA, A. et al. Positron annihilation spectroscopic studies on Nd-doped ceria. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 6, p. 2062-2066, 2005.
- [168] ROCHA, L. S. R. et al. Novel gas sensor with dual response under CO(g) exposure: Optical and electrical stimuli. **Physica B: Condensed Matter**, v. 536, p. 280-288, 2018.
- [169] CHANG, Sujie et al. Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag–CeO₂ interaction in Ag/CeO₂ catalysts and their influence on the catalytic activity. **Journal of Catalysis**, v. 293, p. 195-204, 2012.
- [170] OHTA, S.; KOSAKA, T.; SATO, K. Study of Gadolinium-doped cerium oxide by XRD, TG-DTA, impedance analysis, and positron lifetime spectroscopy. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2010. p. 012043.

- [171] PUSKA, Martti J.; NIEMINEN, Risto M. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. **Reviews of modern Physics**, v. 66, n. 3, p. 841, 1994
- [172] HONG, Won-Jong et al. Effect of Mn content on physical properties of $\text{CeO}_x\text{-MnO}_y$ support and $\text{BaO-CeO}_x\text{-MnO}_y$ catalysts for direct NO decomposition. **Journal of catalysis**, v. 277, n. 2, p. 208-216, 2011.
- [173] INABA, Hideaki; TAGAWA, Hiroaki. Ceria-based solid electrolytes. **Solid state ionics**, v. 83, n. 1-2, p. 1-16, 1996.
- [174] HOLSTEIN, Th. Studies of polaron motion: Part II. The "small" polaron. **Annals of physics**, v. 8, n. 3, p. 343-389, 1959.
- [175] AMORESI, Rafael Aparecido Ciola et al. Pure and Ni_2O_3 -decorated CeO_2 nanoparticles applied as CO gas sensor: Experimental and theoretical insights. **Ceramics International**, v. 48, n. 10, p. 14014-14025, 2022.
- [176] ROCHA, Leandro SR et al. Novel approaches of nanoceria with magnetic, photoluminescent, and gas-sensing properties. **ACS omega**, v. 5, n. 25, p. 14879-14889, 2020.
- [177] ROCHA, Leandro SR et al. Experimental and ab initio studies of deep-bulk traps in doped rare-earth oxide thick films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 1, p. 997-1007, 2019.
- [178] GUO, Lulu et al. Boosting CO sensing performance based on MOFs-derived Pt decorated CeO_2 nanorods with abundant oxygen vacancies. **Applied Surface Science**, v. 605, p. 154712, 2022.
- [179] BURBANO, Mario et al. A dipole polarizable potential for reduced and doped CeO_2 obtained from first principles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 25, p. 255402, 2011.
- [180] GORDON, R. A. et al. Orientation-dependent x-ray Raman scattering from cubic crystals: Natural linear dichroism in MnO and CeO_2 . In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2009. p. 012047.
- [181] FUDA, Kiyoshi et al. ^{17}O NMR study of Y_2O_3 -doped CeO_2 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 45, n. 11-12, p. 1253-1257, 1984.
- [182] ESCH, Friedrich et al. Electron localization determines defect formation on ceria substrates. **Science**, v. 309, n. 5735, p. 752-755, 2005.
- [183] WANG, Lian et al. Oxygen vacancy clusters essential for the catalytic activity of CeO_2 nanocubes for o-xylene oxidation. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2017.

- [184] THAJUDHEEN, Thanveer et al. Oxygen vacancy-related cathodoluminescence quenching and polarons in CeO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 37, p. 19929-19936, 2020.
- [185] SU, Ziang et al. Roles of oxygen vacancies in the bulk and surface of CeO₂ for toluene catalytic combustion. **Environmental science & technology**, v. 54, n. 19, p. 12684-12692, 2020.
- [186] DAS, Tridip et al. Anisotropic chemical strain in cubic ceria due to oxygen-vacancy-induced elastic dipoles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 22, p. 15293-15299, 2018.
- [187] QI, Gongshin; YANG, Ralph T. Characterization and FTIR studies of MnO_x-CeO₂ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15738-15747, 2004.
- [188] VELU, S. et al. Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg–Al layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, n. 1-3, p. 61-75, 1999.
- [189] SAAB, Elias et al. Carbon black oxidation in the presence of Al₂O₃, CeO₂, and Mn oxide catalysts: An EPR study. **Catalysis today**, v. 119, n. 1-4, p. 286-290, 2007.
- [190] AL-AGEL, Faisal A. et al. A novel recipe to improve the magnetic properties of Mn doped CeO₂ as a room temperature ferromagnetic diluted metal oxide. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 360, p. 73-79, 2014.