

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 17/02/2019.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

REGINA CELIA DE DEUS

**PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DE SOLUÇÃO SÓLIDA DE
CeO₂ SUBSTITUÍDA COM LANTÂNIO**

GUARATINGUETÁ

2017

REGINA CELIA DE DEUS

**PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DE SOLUÇÃO SÓLIDA DE
CeO₂ SUBSTITUÍDA COM LANTÂNIO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual
Paulista, para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Co-orientador: Prof. Dr. Maurício Algatti

GUARATINGUETÁ

2017

D486p	Deus, Regina Célia de Propriedades multifuncionais de solução de CeO₂ substituída com Lantânio / Regina Celia de Deus – Guaratinguetá, 2017 102 f. : il. Bibliografia: f. 97-102 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões Coorientador: Prof. Dr. Mauricio Algatti 1. Nanoestruturas. 2. Microondas. 3. Óxidos de Cério. 4. Ciência dos Materiais. I. Título CDU 620.1(043)
-------	--

REGINA CELIA DE DEUS

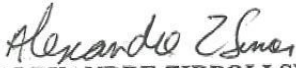
**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

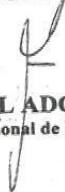
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
UNESP/FEG


Prof. Dr. SAULO HENRIQUE PEREIRA
UNESP/FEG


Prof. Dr. FILIBERTO GONZÁLEZ GARCIA
UNIFEI


Prof. Dr. MIGUEL ADOLFO PONCE
Universidade Nacional de Mar Del Plata

Fevereiro / 2017

DADOS CURRICULARES

REGINA CELIA DE DEUS

NASCIMENTO	SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	Luiz Maria de Deus Maria Aparecida Albano de Deus
1996/2002	Curso de Graduação Licenciatura em Física na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2011/2013	Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2013/2017	Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho ao Amabilíssimo e adorável Jesus, verdadeiro Deus e verdadeiro homem, Filho Unigênito do Pai Eterno e da sempre Virgem Maria. Aos meus pais, Luiz Maria de Deus e Maria Aparecida Albano de Deus, pela educação que me deram, pois esta foi a base perfeita para a construção do meu saber. À minha irmã Angelica Cristina Albano de Deus, grande amiga e companheira. Sem vocês eu não seria nada!

AGRADECIMENTOS

À Deus, que está acima de todas as coisas deste mundo, que ouve e concede os nossos desejos e sonhos. A Nossa Senhora Aparecida pelos 300 anos e Nossa senhora de Fátima pelos 100 anos das aparições, mãe amável que me ama, ensina, guia, sustenta e protege como filha e escrava Vossa.

Ao Professor Alexandre Zirpoli Simões pela orientação, amizade, dedicação, pelas conversas, stress, mas também pelo carinho e delicadeza nos incentivos.

Ao Professor Mauricio Antônio Algatti pela aceitação da co-orientação deste trabalho.

Aos Professores que participaram da qualificação e defesa, colaborando com as correções e críticas.

A Elides Borsaris pela amizade.

Ao Laboratório Interdisciplinar em Cerâmica (LIEC) por ceder as facilidades de utilização das técnicas de caracterização das nanopartículas e filmes.

Ao Laboratório da UNIFEI pelo apoio em medidas elétricas

Aos Bibliotecários da FEG pelo carinho, amizade e dedicação no atendimento.

As Secretárias da Seção de Pós-Graduação pela dedicação no atendimento.

A FEG/UNESP pela qualidade e dedicação no ensino e pesquisa.

Ao Corpo Docente e Técnico da FEG.

Aos colaboradores da limpeza, segurança.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Aos Arcanjos Miguel, Rafael e Gabriel, Sta. Teresa de Lisieux, Sta. Faustina Kowalska, Sto. João Bosco, Sto. Pio de Pietrelcina, a Porta do Céu e Estrela da Manhã pela ajuda no discernimento dos sentidos.

O meu muito obrigada!

Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade:

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
através do PROGRAMA DEMANDA SOCIAL (DS)

.

“Águia não sou, meu Senhor. Dela trago, tão
somente, o olhar e também, no coração, a
aspiração do seu voar. Quero em meu posto ficar
a fitar o sol do Amor, passarinho é o que eu sou
nas mãos do meu Senhor”.

Sta. Teresa de Lisieux

DEUS, R. C. **Propriedades multifuncionais de solução sólida de CeO₂ substituída com lantânio.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

Filmes espessos de CeO₂ puro e dopado com La foram obtidos pelo processo de Tape Casting e suas propriedades dielétricas, não ôhmicas e resistivas avaliadas. Dentre as composições estudadas, o sistema com 8 mol% em La mostrou-se mais eficaz em reduzir a corrente de fuga com histerese mais simétrica. Para este estudo, as nanopartículas utilizadas para a produção da barbotina foram sintetizadas pelo método HAM, a 100°C por 8 minutos, utilizando o mineralizador KOH. A barbotina foi feita em solvente aquoso, necessitando de ótimo controle das condições do ambiente para que a fita produzida tenha condição de ser estudada. Por outro lado, não há toxicidade e inflamabilidade no filme confeccionado por esse solvente, sendo agradável para o ambiente. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes obtidos pelo processo de Tape Casting foram estudadas pelos métodos de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, medidas de área específica de superfície, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível e por medidas tensão-corrente, variando-se o campo elétrico e a frequência. A partir dos resultados obtidos pelos experimentos de laboratório, tendo como base a literatura, foi possível revelar e compreender algumas características do CeO₂ puro e dopado com La.

PALAVRAS-CHAVE: CeO₂, Hidrotermal Micro-ondas, Nanoestruturas.

DEUS, R. C. **Multifunctional properties of solid solution of CeO₂ substituted with lanthanum**, 2017. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

ABSTRACT

Undoped and lanthanum doped CeO₂ were obtained by the Tape Casting process and the dielectric, non-ohmic and resistive memories were evaluated. From all investigated systems, the one which reduces the leakage current with symmetric hystereses was the 8 mol% in La. For this study, the nanoparticles used for the production of the slip were synthesized by the HAM at 100°C for 8 minutes, using KOH mineralizer. The suspension was made in an aqueous solvent, requiring optimal control of environmental conditions that produced the tape has condition to be studied. Moreover, no toxicity and flammability in the film made by this solvent being pleasant to the environment. The structural, optical and electrical of the films obtained by the tape casting process were studied by the methods of characterization of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, area measurements specific surface, electronic spectroscopy in the ultraviolet-visible region and measures voltage-current by varying the electric field and frequency. From the results obtained by laboratory experiments, based on the literature, it was possible to reveal and understand some CeO₂ features pure and doped with La.

KEYWORDS: CeO₂, Hydrothermal Microwave, nanostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica ($Fm3m$) de CeO_2 . Átomos Ce em branco e O em vermelho.....	20
Figura 2-Fluxograma das aplicações dos compostos de cério.....	21
Figura 3-Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria gadolínica	24
Figura 4-(a) sistema hidrotérmico micro-ondas; (b) meio reacional aquecido por micro-ondas; (c) acoplamento da água com as micro-ondas.....	25
Figura 5- Equipamento de processamento contínuo de colagem de folhas cerâmicas.....	26
Figura 6-Curva $E \times J$ típica de um varistor.....	28
Figura 7-Modelo da formação da barreira de potencial no contorno de grão	30
Figura 8- Dentro da teoria de bandas para os elétrons em cristais, uma transição metal-isolante pode ocorrer através de uma mudança na estrutura das bandas que remove a superposição entre as bandas preenchidas e vazias	34
Figura 9-A distinção entre estados estendidos e localizados dos elétrons. Uma função de onda tipo Bloch é ilustrada em a e uma função de onda do estado localizado é ilustrada em b	35
Figura 10- Figura esquemática da largura de banda. Quando os átomos são afastados a largura de banda diminui e a interação elétron-elétron ganha força.....	36
Figura 11- Figura da transição de Anderson. Quando a largura W da desordem excede a largura de banda D , a localização é induzida por desordem	37
Figura 12- Figura da transição de Anderson. Quando a desordem W está presente no sistema a localização se inicia pelas bordas que se movem em direção ao centro da banda à medida que a desordem aumenta	38
Figura 13- Modelos de curva proposta por Mott.....	39
Figura 14- Fluxograma do processo de síntese, processamento e caracterização das nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com La utilizando KOH como mineralizador	42
Figura 15- Fotos do HAM e seus principais componentes (A) reator, (B) copo de teflon.....	43
Figura 16- Forno de micro-ondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos.....	44
Figura 17- Fluxograma do processo de obtenção de filmes espessos por Tape Casting.....	45
Figura 18- Pastilhas dos filmes espessos obtidas por Tape Casting seguidas de prensagem (a) à verde, (b) calcinadas $500^\circ C - 3h$ e (c) sinterizadas $1250^\circ C - 1h$	46

Figura 19(a-c)- Equipamento Tape Casting para obtenção de filmes espessos e cerâmicas texturizadas.....	47
Figura 20- Dilatômetro modelo NETZSCH 402E.....	50
Figura 21- Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000.....	51
Figura 22- Equipamento TOPCOM modelo SM-300	53
Figura 23- Equipamento analisador de impedância modelo 4192 A LF HP utilizando frequências de 5Hz a 13 MHz	54
Figura 24- Equipamento de tensão pulsada estabilizadora Keithley 237	55
Figura 25- Equipamento Radiant Technology RT 6000 A utilizado para determinação da vida útil em fadiga dos filmes	56
Figura 26- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de Ce _{1-3/4} xLa _x O ₂ (x = 0; 0,04; 0,08 e 0,12)	59
Figura 27- Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para as nanopartículas de Ce _{1-3/4} xLa _x O ₂ (a) x = 0; (b) x = 0,04; (c) x = 0,08 e (d) x = 0,12	62
Figura 28- Curvas de dilatometria para pastilhas de Ce _{1-3/4} xLa _x O ₂ sinterizadas em forno tipo mufla a 1250°C por 1 hora: (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear	63
Figura 29- Difratograma de raios-x das amostras de Ce _{1-3/4} xLa _x O ₂ , (a)x=0, (b)x=0,04, (d)x=0,08 e (e)x=0,12.....	66
Figura 30- Espectros obtidos no infravermelho para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La ₃ ⁺ ; (c) 8,0 mol% em em La ₃ e (d) 12,0 mol % em La ₃	67
Figura 31- Espectro na região do ultravioleta para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La ₃ ⁺ ; (c) 8,0 mol% em em La ₃ e (d) 12,0 mol % em La ₃	69
Figura 32- Fitas a verde para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La ₃ ⁺ ; (c) 8,0 mol% em em La ₃ e (d) 12,0 mol % em La ₃	71
Figura 33- MEV para filmes espessos de CeO ₂ calcinados a 500°C por 3 horas: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La ₃ ⁺ ; (c) 8,0 mol% em La ₃ e (d) 12,0 mol % em La ₃	72
Figura 34- MEV para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora, (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La ₃ ⁺ ; (c) 8,0 mol% em La ₃ e (d) 12,0 mol % em La ₃	73
Figura 35- Medida da variação de campo elétrico por densidade de corrente para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	74

Figura 36- Medida da variação de campo elétrico por corrente para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	74
Figura 37- Capacitância em função da frequência para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	76
Figura 38- Permissividade dielétrica em função da frequência para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	76
Figura 39- Perda dielétrica em função da frequência para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	77
Figura 40- Efeito da concentração de La ₂ O ₃ sobre as propriedades elétricas dos filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	80
Figura 41- Curvas características $\ln E$ em função de $\ln J$ para o filme espesso de CeO ₂ dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora	82
Figura 42- Curva característica de $\ln J/T^2 \times E^{1/2}$ para o filme espesso de CeO ₂ dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora	83
Figura 43- Curva característica de $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para o filme espesso de CeO ₂ dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora	83
Figura 44- Extrapolação das curvas paralelas para o filme espesso de CeO ₂ dopado com 8mol% em La sinterizados a 1250°C por 1 hora para $E = 0$	84
Figura 45- Diagrama de Nyquist para o sistema Am ₃ a em distintas temperaturas (°C).....	85
Figura 46- Circuito equivalente para um sistema eletrônico	86
Figura 47- Curva de Arrhenius para o sistema Am ₃	87
Figura 48- Diagrama dielétrico de Bode para a capacitância complexa dos filmes espessos de CeO ₂ dopados com lantânio (8 mol%).....	88
Figura 49- Diagrama dielétrico de Bode para a parte real da capacitância complexa dos filmes espessos de CeO ₂ dopados com lantânio (8 mol%)	89
Figura 50- Diagrama dielétrico de Bode para a parte imaginária da capacitância complexa dos filmes espessos de CeO ₂ dopados com lantânio (8 mol%)	89
Figura 51- Diferença de potencia por corrente na Am ₁ , Am ₂ , Am ₃ e Am ₄	90
Figura 52- Resistência à fadiga para filmes de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora mostrando: (a) Am ₁ , (b) Am ₂ , (c) Am ₃ e (d) Am ₄	91
Figura 53- Características de retenção para os modos HRS e LRS medidas para uma voltagem de 500 mV para filmes de CeO ₂ sinterizados a 1250 °C por 1 hora mostrando: (a) Am ₁ , (b) Am ₂ , (c) Am ₃ e (d) Am ₄	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais transições metal-isolante	32
Tabela 2- Composição das amostras	46
Tabela 3- Valores de área específica de superfície para cerâmicas obtidas via método químico antes e após moagem	58
Tabela 4- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de Ce1-3/4xLa _x O ₂ (x = 0; 0,04; 0,08 e 0,12)	59
Tabela 5- Parâmetros de rede para algumas fases não estequiométricas do óxido de cério.....	60
Tabela 6- Tamanho médio de cristalito (DRX) de CeO ₂ puro e dopado com KOH e t=8min	60
Tabela 7- Dados de perda de massa e de densidade obtidos para as amostras de Ce1-3/4xLa _x O ₂ sinterizadas em forno tipo mufla a 1250°C por 1 hora.....	65
Tabela 8- Atribuições das bandas de absorção para pós de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La ³⁺ ; (c) 8,0 mol% em em La ₃ e (d) 12,0 mol % em La ₃ .	67
Tabela 9- Valores de “band gap” para cada amostra.....	69
Tabela 10- Valores das espessuras para as fitas a verde.....	71
Tabela 11- Valor da densidade da corrente para a variação de campo elétrico.....	75
Tabela 12- Valor da corrente para a variação de campo elétrico	75
Tabela 13- Variação na perda dielétrica com o aumento da frequência.....	79
Tabela 14- Efeito da concentração do dopante La ₂ O ₃ nos parâmetros α , Er, If e Vb no sistema CeO ₂ (%molar).....	80
Tabela 15- Valores da altura ϕ_B e da largura da barreira de potencial	84
Tabela 16- Valores de temperatura, resistência do contorno do grão e da capacitância do contorno do grão	86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 APLICAÇÕES DE NANOESTRUTURAS	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 ÓXIDO DE CÉRIO	20
2.2 APLICAÇÕES DO CÉRIO	21
2.3 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS CeO ₂	22
2.4 DOPAGEM COM LANTÂNIO	22
2.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA-MICRO-ONDAS	24
2.6 TAPE-CASTING.....	25
2.7 FORMULAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA BARBOTINA	26
2.8 VARISTORES.....	27
2.8.1. Base Física da Ação dos Varistores	29
2.8.2 Regra dos Dopantes.....	30
2.9 MEMÓRIA RESISTIVA DE ACESSO ALEATÓRIA	31
2.9.1 MIT – Transição Metal Isolante.....	31
2.10 EFEITO MOTT	38
2.11 ReRAM.....	40
3 OBJETIVOS.....	41
3.1 OBJETIVO GERAL	41
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.....	42
4.1.1 Processo de síntese HAM para nanopartículas de Ce _{1-3/4x} La _x O ₂	42
4.1.2 Preparação, síntese e obtenção das nanopartículas de Ce _{1-(3/4)x} La _x O ₂	42
4.2 TAPE-CASTING.....	44
4.2.1 Processo de Tape-Casting para obtenção de filmes espessos de CeO ₂ puro e dopado	44
4.2.2 Preparação das barbotinas de CeO ₂ puras e dopadas, e obtenção dos filmes espessos	45
4.3 COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS	49
5 MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E DOS FILMES ESPESOS	50
5.1 DILATOMETRIA	50

5.2 DENSIDADE DE ARQUIMEDES	50
5.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	51
5.4 REFINAMENTO RIETVELD	51
5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL	52
5.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	52
5.7 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE (BET).....	52
5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53
5.9 MEDIDAS ELÉTRICAS.....	53
5.9.1 Espectroscopia de impedância complexa.....	53
5.9.2 Medidas dielétricas.....	54
5.9.3 Determinação da vida útil em fadiga.....	56
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
6.1 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE	58
6.2. MEDIDAS DE DENSIDADES	64
6.3 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL	68
6.4 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES ESPessos OBTIDOS TAPE CASTING.	71
6.5 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS OBTIDAS VIA TAPE-CASTING.....	74
6.6 MEDIDAS NÃO-ÔHMICAS	80
6.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	85
CONCLUSÃO.....	96
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 APLICAÇÕES DE NANOESTRUTURAS

Nos últimos anos, partículas nanocristalinas de óxido de cério (CeO_2) foram amplamente estudadas devido a sua utilização como absorventes UV e filtros, sensores de gás, catalisadores heterogêneos, entre outros. O CeO_2 tem um alto potencial para remoção de poluentes resultantes de combustão, remoção de matérias orgânicas de águas residuais e atualmente é um dos componentes das células a combustível de óxido sólido (PENG PANICH *et. al.*, 2002). O CeO_2 puro e dopado pode ser um candidato promissor como componente de sensores de gás. Portanto, o cério é escolhido como um material sensor ativo para a detecção de oxigênio devido a sua exclusiva habilidade de ganhar ou perder esse elemento em resposta à concentração desse gás na atmosfera, o que causa uma grande vantagem para aplicações em catálises e também em células combustíveis a base de óxidos (COMINI, *et. al.*, 2000; COMINI, *et. al.*, 2002; RANGEL, *et. al.*, 2012).

No campo dos sensores de gás oxigênio, por exemplo, a Céria se destaca principalmente por possuir baixa energia de ativação, o que facilita a condutividade iônica em altas temperaturas ($600^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$) (ANDERSSON; SIMAK; SKORODUMOVA, 2006), e por possuir também uma ótima mobilidade de oxigênio, o que gera uma resposta rápida com relação à concentração desse gás no ambiente (GUPTA, 2009).

Testes em laboratórios demonstram que a utilização dos nanomateriais pode tornar os dispositivos mais rápidos, sensíveis e ainda com um consumo menor de energia, tornando-os essenciais em uma época em que o desempenho e, principalmente, o consumo de energia dos dispositivos é cada vez mais crítico (WANG, 2004; JIANG, *et. al.*, 2005; ARNOLD, *et. al.*, 2003).

Para o processo de preparação dos pós de Céria, diversas técnicas de síntese vêm sendo utilizadas, como precipitação, precursor polimérico, método de fluxo, e micro-ondas-hidrotermal. Dentre esses, um método interessante e que se destaca é o hidrotermal assistido por micro-ondas, pois não apenas tem um tempo de tratamento reduzido e necessita de baixas temperaturas, mas também possibilita controlar as propriedades morfológicas e estruturais (SANTOS; LIMA; RICCARDI, 2008).

Pós de céria dopados com lantânio ($\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) foram obtidos pela técnica de coprecipitação e posteriormente depositados na forma de filmes pela técnica de *tape-casting*,

fazendo uso de ácido poliacrílico (PAA – 5.000 g/mol) como dispersante eletrostático, polietilenoglicol (PEG – 400 g/mol) como plastificante, álcool polivinílico (PVA – 13.000 g/mol) como ligante, demonstrando um pH ideal da barbotina entre 9 – 10, e uma energia de ativação de cristalização em torno de 360 kJ/mol (FU, Y.P. *et al.*, 2009). Já filmes dopados com gadolínio ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) obtidos pelos mesmos métodos apresentaram energia de ativação de cristalização em torno de 105 kJ/mol (FU; LIU; HU, 2009). Ânodos para células combustíveis do estado sólido, a base de cerâmicas compostas de Cu-CeO₂-YSZ (zircônia estabilizada com ítria), foram obtidos pelo método de *tape-casting* (SARIBOGA, V., 2016) enquanto (ZHAO, R. *et al.*, 2016) fez uso da rota hidrotermal para obtenção de nanotubos de céria dopados com itérbio (Yb) e európio (Eu) utilizados como camada auxiliar na fotoconversão de células solares, as quais apresentaram eficiência de 8,67%.

Nesse contexto, nosso grupo pôde realizar estudos a fim de aperfeiçoar a síntese do sistema constituído de CeO₂, para posterior formulação da barbotina a ser depositada por *tape-casting*, por meio da investigação da influência dos agentes mineralizadores (NaOH, KOH ou NH₄OH), bem como o tempo de síntese (1, 2, 4 ou 8 min), na cinética de crescimento das nanopartículas de céria, as quais apresentaram estrutura cristalina cúbica, do tipo fluorita (grupo espacial *Fm3m*), de acordo com os resultados de raios X, além de boa dispersão e distribuição homogênea, observadas nas imagens de MEV, quando sintetizadas a 100 °C com auxílio do hidróxido de Potássio (KOH), por 8 minutos. Dessa forma, partiu-se dos pós obtidos por meio dessas condições (KOH, 100 °C, 8 min) para a formulação das barbotinas de céria pura e dopadas com La (DEUS, R.C. *et al.*, 2013; DEUS, R.C. *et al.*, 2014).

A colagem de folhas (*tape-casting*) tem sido utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas, relativamente finas (de 10 - 1000 µm) (SHANEFIELD, D.J., 1995; MISTLER, R.E. 1998; MISTLER, R.E. 2000) com áreas superficiais grandes e elevado rendimento para aplicações relacionadas à indústria eletrônica. Este processo permite obtenção de amplas faixas de espessuras com camadas auto-suportáveis finas, além de não apresentar restrições fundamentais a respeito do uso de sistemas solvente/ligante, podendo ser utilizado como um processo contínuo para manufatura de grandes quantidades de filmes suaves ou como rota descontínua, de laboratório, para aplicações de alto custo-benefício, sem necessidade de orientação estrutural. Em se tratando da colagem de folhas cerâmicas a partir de óxidos nanocristalinas por *tape-casting*, essa promete várias vantagens comparadas às cerâmicas tradicionais, apesar de sua obtenção ser mais difícil devido a menor densidade à verde, sendo difíceis de sinterizar em corpos cerâmicos densos (HERLE, V.H., 1998).

Um dos desafios principais da técnica consiste em formular uma suspensão de composição adequada, uma vez que várias formas de falhas podem surgir durante a secagem, sendo necessário o entendimento dos mecanismos de estabilização e das características reológicas da barbotina. Geralmente, a suspensão tem uma carga sólida > 40% vol. para evitar encolhimento da rede cristalina durante a secagem (LINDQUIST, K., 1996; YU, H.J., 1999; XIE, Z.P., 2002)

Uma vez que a aplicação de óxidos semicondutores como memórias resistivas (ReRAM), baseadas no *switch resistivo*, não necessita da propriedade de orientação, ou texturização, além da existência de poucos trabalhos relacionados à utilização de céria com este objetivo (DOU, C. *et al.*, 2012) a técnica de *tape-casting* será utilizada de forma pioneira para a obtenção de filmes cerâmicos de óxido de cério (CeO₂) puro e dopados com lantânio (La), com enfoque em propriedades multifuncionais voltados para aplicação em memórias resistivas não-voláteis, propriedades não ôhmicas, capacitores de multicamadas, permitindo sua obtenção em grande escala, por intermédio de um método de baixo custo, atendendo às demandas industriais.

CONCLUSÃO

Pelos resultados da difratometria de raios-x, os parâmetros de rede encontrados para as amostras obtidas pelo método HAM foram bastante semelhantes aos encontrados na literatura, mostrando as mesmas formações de fases.

Pelos resultados de caracterização elétrica do material, foi observado que para as amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio respectivamente, os valores encontrados de densidade da corrente elétrica, capacitância, perda dielétrica e permissividade foram bastante similares, conforme variação do campo elétrico e da frequência.

A adição de La_2O_3 ao sistema CeO_2 puro modifica as barreiras de potencial nos contornos de grão, deixando-as mais largas e variando suas alturas.

É notável também a mudança na microestrutura do óxido de cério pela dopagem com o óxido de lantânio, formando vacâncias de oxigênio que inferem diretamente nas características ópticas e elétricas do material.

Os ensaios de histerese, tanto em polarização direta quanto reversa indicam que os contornos de grão, aquecimento do material e defeitos na microestrutura influenciam no comportamento resistivo do material.

O efeito de comutação resistiva encontrado nas amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio é mais homogêneo indicando menor corrente de fuga nesses sistemas, favorecendo aplicação no campo de memórias resistivas, por não necessitar da armazenagem de cargas elétricas.

Excelente resistência a fadiga e retenção foram observadas para as amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio o que sugere uma alteração na mobilidade dos domínios, ou seja, alguns domínios que estavam imobilizados (“pinned”), após um determinado número de ciclos de polarização e despolarização, passam a se movimentar levando ao (“unpinning”) desses domínios que passam a contribuir para a resistência armazenada.

Quando uma voltagem de varredura partindo do positivo para o zero é aplicado, o estado LRS é mantido e um aumento de resistência ocorre do processo LHS para o HRS (processo reset).

REFERÊNCIAS

- ANDERSSON, D.A.; SIMAK, S.I.; SKORODUMOVA, N.V.; ABRIKOSOV, I.A.; JOHANSSON, B.R., Optimization of ionic conductivity in doped ceria, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 3518–3521.
- ANDERSON, P. W., Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, *Physical Review*, v.109, p.1492–1505, 1958
- ANJANA, P.S. et al. Microwave dielectric properties of $(1 - x)\text{CeO}_2 - x\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 208–213]
- ARNOLD, M.S.; AVOURIS, P.; PAN, Z.W.; WANG, Z.L., Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts, *J. Phys Chem B*, 107 [3], 659, (2003).
- BUENO, P.R.; Santos, M.R.C.; Leite, E.R.; Longo, E.; Bisquert, J. Nature of shottky-type barrier of highly dense SnO_2 system display nonohmic behavior. **J. Appl. Phys.**, v.88, n.11, 2000.
- BUENO, P.R. et al. Varistores a base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, v.46, p.299, 2000.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., *Journal of American Chemical Society*, 1938, 60, 309.
- CASALI, G. P. et. al. "Pigmentos Vermelhos a Base de Céria-Praseomídio", In: *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág. 878-886, Paraíba, Jun. 2000.
- CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; De VICENTE, F.S.; FRABBRO, M.T.; SIU Li, M.; VARELA, J.A.; LONGO, E., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 49 (2009) 35.
- CLARKE, D.R. Varistor ceramics. **Journal of The American Ceramic Society**, v.82, n.3, p.485-502, 1999.
- CERIUM: A guide to its role in chemical technology, Library of Congress Catalog Card Number. 92-93444 (1995)
- COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G.; GUIDI, V., Ti-W-O sputtered thin film as n- or p-type gas sensors, *Sens. Actuators B*, 70 [1-3], 108 (2000).
- COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G.; PAN, Z.W.; WANG, Z.L., Stable and high sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (10), 1869, (2002).
- DEUS, R. C., Study of photoluminescence and optical properties of CeO_2 nanoparticle modified with La by hydrothermal method assisted by microwave. 2013. 82 f. Dissertation (Master in Science) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

DEUS, R.C., CILENSE, M., FOSCHINI, C.R., RAMIREZ, M.A., LONGO, E., SIMÕES, A.Z., Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂nanospheres by the microwave-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds* 550 (2013) 245–251

DEUS, R.C., CILENSE, M., FOSCHINI, C.R., SPITOVA, B., MOURA, F., LONGO, E., SIMÕES, A.Z., Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles, *Ceramics International* 40 (2014) 1–9

DIAS, T.; SOUZA, D. P. F., Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita, *Revista Matéria*, v. 13, n. 3, pp. 448 – 461, 2008

DOU, C., K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, A. Nishiyama, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, “Resistive switching behavior of a CeO₂ based ReRAM cell incorporated with Si buffer layer”, *Microelectronics Reliability*, 52 (2012) 688–691.

EISBERG, R.; RESNICK, R., Física Quântica: Átomos, Sólidos, Núcleos e Partículas, Rio de Janeiro: Campus, 1979.

FASOL, G.; “Applied physics - nanowires: small is beautiful”., v. 280, p. 545-546, 1998.
FU, Y.P., CHEN, S.H., TSAI, F.Y., HU, S.H. Aqueous tape casting and crystallization kinetics of Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9} powder, *Ceramics International* 35 (2009) 609–615

FU, Y.P., LIU, Y.C., HU, S.H., Aqueous tape casting and crystallization behavior of gadolinium-doped ceria, *Ceramics International* 35 (2009) 3153–3159

GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *Nanostructured Mater.*, v. 6, p. 3-14, 1995

GLEITER, H., Nanostructured materials: Basic Concepts and microstructure p 2000, *Acta mater.* 48, 1

GONÇALVES, I. G., PETTER, C. O., Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim, *REM: R. Esc. Minas*, Ouro Preto, 60(3): 491-496, jul. set. 2007

GUPTA, S.A.; KUCHIBHATLAB, S.V.N.T. ; ENGELHARDB, M.H. ; SHUTTHANANDANB, V.; NACHIMUTHUB, P.; JIANGB, W.; SARAF L.V., THEVUTHASANB, S. S. ; PRASADA,C, Influence of samaria doping on the resistance of ceria thin films and its implications to the planar oxygen sensing devices, *Sensors and Actuators B* 139 (2009) 380–386

HO, C.; YU, J.C.; KWONG, T.; MAK, A.C.; LAI, S. ,*Chem. Mater.* 17 (2005) 4514.

HOGG, R., Flocculation Phenomena in Fine Particle Dispersions. In: G. L. Messing, (Ed.) *Ceramic Powder Science. Advances in Ceramics.* v. 21. Westerville (OH), Am. C eram. Soc. 1987. p. 467-81.]

HOTZA, D; GREIL, P.; Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Materials Science and Engineering A202* (1995) 206-217

HOTZA, D.; Colagem de Folhas Ceramicas, *CERÂMICA* 43 (283-284) 1997

INABA, H.; SAGAWA, R.; HAYASHI, H.; KAWAMURA, K., “Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria”. *Solid State Ionics.*, v. 122, p. 95-103, 1999.

JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; ZHOU, Z.H.; SUN, S.G.; WANG, Q.; YAN, S.Y.; LI, H.Q.; TIAN, J.; GUO, J.S.; ZHOU, B.; XIN, Q., Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, 109 [18], 8774 (2005).

KEAR, B. H.; COLAIZZI, W. E.; LIAO, S.-C. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics. *Scripta Mater.*, v. 44, p. 2065-2068, 2001.

KIM, M. C.; SONG, K. H.; PARK, S. J. Isothermal capacitance transient spectroscopy study on trap levels polycrystalline SnO₂ cerammics. **J. Mater. Res.**, n. 18, p. 1368, 1993.

KOMARNENI, S., LI, Q. H., RUSTUM, R., Microwave-Hydrothermal Processing for Synthesis of Layered and Network Phosphates, *J. MATER. CHEM.*, 1994, 4(12), 1903-1906

KOMARNENI, S., Nanophase materials by hydrothermal, microwave hydrothermal and microwave-solvothermal methods, *CURRENT SCIENCE*, VOL. 85, NO. 12, 25 DECEMBER 2003

KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. *Transaction Society Rheology*, v. 3, p. 137, 1959. LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. “General structure analysis system (GSAS)”. *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, 86, 1994. *Cryst.*, 34: 210, 2001.

LIEBER, C.M., “One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications”, *Solid State Commun.*, v. 107, p. 607-616, 1998.

LINDQUIST, K. and LIDEN, E., Preparation of alumina membranes by tape casting and dip coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996, **17**, 356–366

MAZALI, I.D. Efeito do método de preparação e da concentração de antimônio na sinterização e propriedades elétricas de cerâmicas densas à base de dióxido de estanho. 1997. 128f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

MIKESKA, K., W. R. Cannon, Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate. In: MANGELS, J. A.; MESSING, G. L. (Ed.) *Forming of Ceramics*. *Advances in Ceramics*. v. 9. Columbus (OH), Am. Ceram. Soc., 1984. p. 164-83.

MISTLER, R. E., Tape casting: past present potential. *Am. Ceram. Soc.Bull.* 1998, **77**, 82–86.

MISTLER, R. E., TWINAME, E. R., *Tape Casting, Theory and Practice*. American Ceramic Society, 2000.]

MOREIRA, M.L.; PARIS, E.C.; NASCIMENTO, G.S.; LONGO, V.M.; SAMBRANO, J.R.; MASTELARO, V.R.; BERNARDI, M.I.B. ; ANDRES, J.; VARELA, J.A.; LONGO, E., *Acta Materialia* 57 (17) (2009) 5174e5185

MOTT, N.F. , **Proc. Phys. Soc.** (London) A62, 416 (1949).

MOTT, N.F. ,**Rev.Mod.Phy.** 40,677(1968).

MULLINS, D.R., OVERBURY, S.H., HUNTLEY, D.R., Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces, *Surface Science* 409 (1998) 307–319

NAPPER, D. H., *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. New York, Academic Press, 1983

NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. *Materials Science Forum*, v. 530, p. 461- 466, 2006.

PENGPANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T.; BUNYAKIAT, K., “Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis”. *Applied Catalysis A: General* **234**: 221–233, 2002.

PFAU, A., SCHIERBAUM, K.D., GOPEL, W., The electronic structure of CeO₂ thin films: the influence of Rh surface dopants, *Chem. Mater.* 2003, *15*, 378-382.

PHILIPP, H. R. e LEVINSON, M. Low-temperature electrical studies on metal-oxide varistors – A clue to conduction mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v.48, n.4, p.1621-1627, 1977.

PIKE, G.E. Semiconducting polycrystalline ceramics. **Mat. Science and Technology**, v.11, p.731-754, 1994.

PUYANE, R. Applications and product development in varistor technology. **J. of Mat. Proc. Tec.**, v.55, p.268-277, 1995.

RANGEL, R.; CHÁVEZ, L.; GARCÍA, M.; MARTÍNEZ, E., Developing novel gas sensors for NO₂ detection based on Ce(1-x)MXO₂, {M0Ru, In} solid solutions, *J Electroceram* (2012) 28:34–44.

RIETVELD, H.M., *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1939) 65–71

SANTOS, M.L., LIMA, R.C., RICCARDI, C.S., TRANQUILIN, R.L., BUENO, P.R., VARELA, J.A., LONGO, E., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method, *Universidade Estadual Paulista, Institute of Chemistry, XMaterials Letters* 62 (2008) 4509–4511

SANTOS, F. P.; GAMBIN, E.; ROCHA, R. M. Influência do Tamanho de Partícula no Processo de Colagem de Fitas de Alumina. 58 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, maio de 2014, Bento Gonçalves-RS.

SARIBOGA, V., OKSÜZÖMER, F. M.A., Cu-CeO₂ anodes for solid oxide fuel cells: Determination of infiltration characteristics, *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016) 323-331

SAWA, A., **Materials Today.**, 11 (2008) 28.

SCHUBERT, D. A., DARGUSCH, R. A., RAITANO, J. B., CHAN, S. B., Cerium and yttrium oxide nanoparticles are neuroprotective, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 342 (2006) 86–91

SCZANCOSKI, J.C.; BOMIO, M. D. R.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; LI, M.S.; ANDRÉS, J. Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal. *Journal of Chemistry Physics C*, 113, p. 5812-5822, 2009)

SHANEFIELD, D. J., *Organic Additives and Ceramic Processing: With Applications in Powder Metallurgy, Ink, and Paint*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995

SOUZA, A. E. Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados / 154 f. : il. Tese (Doutorado)—Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

TADOKORO, S. K. , MUCCILLO, E. N. S., Microestrutura e condutividade elétrica em Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-δ} (R=Pr, Tb), **Cerâmica** 53 (2007) 89-98

TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G., “Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide”, *Nature.*, v. 360, p. 444-446, 1992.

TULLER , H. L. I., NOWICK, A. S., Defect Structures and electrical properties, *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY February 1979* USGS – United States Geological Survey. Mineral Commodity, Summaries: rare earths, 2011.

VAN HERLE, J., Oxalate coprecipitation of doped ceria powder for tape casting. *Ceram. Int.* 1998, **24**, 229–241.

VIJAYAN, S., MELNYK, A.J., SINGH , R.D. e NUTTALL, K. Rare earths: Their mining, processing, and growing industrial usage. *Mining Engineering*, vol.41, No1, p.13-18, 1989.

WANG, H.; ZHU, J. J.; ZHU, J. M.; LIAO, X. H.; XU, S.; DING, T.; CHEN, H. Y., Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002, 4, (15), 3794-3799.

WANG, Z.L., Functional oxide nanobelts: Materials, properties and potential applications in nanosystems and biotechnology, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 55, 159 (2004).

WASER, R. DITTMANN, R. WUTTIG, M., **Solid State Electronics.**, 54 (2010) 830.

XIE, Z.-P., Ma, C., Huang, Y. and Xiang, J., Gel tape casting ceramic sheets. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2002, **81**, 33–37.

YANG, H.; YU, L.; SHEN, L.; WANG, L., "Preparation and luminescent properties of Eu^{3+} -doped zinc sulfide nanocrystals". *Materials Letters*, v. 58, n. 7-8, p. 1172-1175, 2004.

YU, H. J., Gu, Y. H., Wan, J. L. and Liang, K. M., The preparation of laminated ceramic composites by sedimentation and sieving. *J. Mater.Sci.* 1999, **34**, 2855–2857].

YUPING, Z.; DONGLIANG, J.; GREIL, P., "Tape casting of aqueous Al_2O_3 slurries"; *Eur. Ceram. Soc.*, p. 1691 – 1698, 2000.

ZALLEN, R., *The Physics of Amorphous Solids*, A Wiley-Interscience publication, New York, 1983.

ZHAO, R., HUAN, L., GU, P., GUO, R., CHEN, M., DIAO, G. Yb,Er-doped CeO_2 nanotubes as an assistant layer for photoconversion-enhanced dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources* 331 (2016) 527-534

ZHOU, X. D., HUEBNER, W., ANDERSON, H. U., Processing of Nanometer-Scale CeO_2 Particles, *Chem. Mater.* 2003, **15**, 378-382