# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta Dissertação será disponibilizado somente a partir de 12/04/2025

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**
**Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá**

**PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA**

# Estudo dos mecanismos de condução e defeitos de interface em semicondutores não-estequiométricos com diferentes morfologias

Guaratinguetá
2023

**Pedro Paulo da Silva Ortega**

# Estudo dos mecanismos de condução e defeitos de interface em semicondutores não-estequiométricos com diferentes morfologias

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica em Materiais não-metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Coorientador: Prof. Dr. Miguel Adolfo Ponce
Coorientador: Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil

Guaratinguetá
2023

O77e

Ortega, Pedro Paulo da Silva
Estudo dos mecanismos de condução e defeitos de interface em semicondutores não-estequiométricos com diferentes morfologias / Pedro Paulo da Silva Ortega - Guaratinguetá, 2023.
142 f : il.
Bibliografia: f. 118-133

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Coorientadores: Prof. Dr. Miguel Adolfo Ponce
Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil

1. Detectores. 2. Nanoestruturas. 3. Microscopia eletrônica de varredura. 4. Materiais nanoestruturados. I. Título.
CDU 681.586

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

## IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O impacto potencial desta pesquisa na sociedade é significativo, pois o controle morfológico de nanoestruturas de céria pode melhorar a sua seletividade e sensibilidade como material sensor de gás. Isso pode levar uma detecção mais eficiente de gases tóxicos como o monóxido de carbono, aumentando a segurança de ambientes domésticos e industriais.

## POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The potential impact of this research on society is significant, as the morphological control of ceria nanostructures can enhance their selectivity and sensitivity as a gas sensor material. This could lead to more efficient detection of toxic gases such as carbon monoxide, increasing the safety of domestic and industrial environments.

unesp

*UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA*
*CAMPUS DE GUARATINGUETÁ*

*PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA*

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

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA**
**CURSO: DOUTORADO**

**APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves**
Coordenador

*BANCA EXAMINADORA:*

**Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES**
**Orientador - UNESP**
participou por videoconferência

**Prof. Dr. SERGIO FRANCISCO DOS SANTOS**
**UNESP**
participou por videoconferência

**Profª. Drª. HELOISA ANDREA ACCIAR**
**UNESP**
participou por videoconferência

**Prof. Dr. EDERSON CARLOS DE AGUIAR**
**UEMS - Dourados**
participou por videoconferência

**Prof. Dr. RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORESI**
**UFABC**
participou por videoconferência

*ABRIL de 2023*

## DADOS CURRICULARES

## PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA

| | |
|---|---|
| **NASCIMENTO** | 24/12/1991 – Cruzeiro / SP |
| **FILIAÇÃO** | Edenilson Benedito Ortega<br>Djanira Maria da Silva Ortega |
| **2011/2016** | Curso de Graduação<br>Engenharia de Materiais<br>Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá<br>Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" |
| **2016/2018** | Curso de Pós-Graduação<br>Mestre em Engenharia Mecânica<br>Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá<br>Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" |
| **2018/2023** | Curso de Pós-Graduação<br>Doutor em Engenharia Mecânica<br>Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá<br>Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" |

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, a Deus e a meus queridos pais e irmãos, por todo apoio e suporte incondicional que me deram durante toda a minha carreira acadêmica e nos desafios que ainda estão por vir.

À minha querida namorada, Aliã Gouvêa Mota, por todo o amor, apoio e companheirismo durante todo o percurso até aqui.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), por todo o apoio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho com sucesso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões, pela atenção, dedicação, orientação e amizade por todos esses anos, desde a iniciação científica até a tese aqui apresentada.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Miguel Adolfo Ponce, por todas as discussões e contribuições realizadas durante este trabalho, especialmente pelo estágio na Argentina.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil, por toda ajuda como responsável pela minha bolsa de doutorado.

Ao grupo de pesquisa italiano da Università degli Studi di Ferrara (UNIFE), pelo suporte, atenção e conhecimento oferecidos a mim durante minha bolsa de estágio de pesquisa no exterior (BEPE-FAPESP).

Ao grupo de pesquisa argentino da Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), em especial ao Prof. Dr. Celso Aldao, Prof. Dr. Carlos Macchi e a Profa. Dra. Mariela Desimone, por todas as discussões e auxílio com a caracterização das amostras.

Aos pesquisadores, técnicos e funcionários do Instituto de Química de Araraquara (IQ-UNESP) pela atenção e auxílio com a caracterização das amostras.

Aos pesquisadores, técnicos e funcionários da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em especial ao Prof. Dr. Elson Longo, pela atenção, solicitude e auxílio com a caracterização das amostras.

A todos os professores, técnicos e funcionários da Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, sempre solícitos e dispostos a ajudar.

A todos os colegas da pós-graduação, em especial ao Dr. Rafael Amoresi, que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - número do processo 2018/26550-0.

“A ciência não é apenas compatível com a espiritualidade; é uma fonte profunda de espiritualidade”;

Carl Sagan

## RESUMO

O monóxido de carbono é um gás altamente tóxico responsável por milhares de mortes anualmente ao redor do mundo. Por ser um gás inodoro, incolor e insípido, os seres humanos não são capazes de notar sua presença no ambiente, sendo necessário que um alarme os alerte. Assim sendo, este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades sensoriais de matrizes de dióxido de cério dopadas com európio sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas com diferentes morfologias, a partir das quais foram fabricados filmes espessos visando a sua aplicação em sensores de monóxido de carbono, além de avaliar suas propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes. Os filmes foram depositados sobre substratos de alumina com eletrodos de ouro pela técnica de *screen-printing*. De todas as amostras preparadas, as com morfologias de nanopartículas pura e dopada com európio, e as com nanobastões, nanocubos e nanopoliedros (todas dopadas com európio) foram as que apresentaram os melhores resultados. As análises por XRD indicaram que a fase tipo fluorita do $CeO_2$ foi obtida com sucesso, com picos bem definidos e sem segundas fases. As análises por espectroscopia de espalhamento Raman apresentaram um único modo referente ao *cluster* [$CeO_8$] e espalhamentos de segunda ordem referentes a vacâncias de oxigênio. A caracterização fotocatalítica das amostras mostrou que a melhor performance foi a dos nanopoliedros, que descoloriram cerca de 56% de RhB em 60 minutos de irradiação UV. Os pós contendo as nanoestruturas foram utilizados para fabricar filmes espessos para aplicações em dispositivos sensores de gás. As temperaturas de ensaio mais altas (380°C e 450°C) apresentaram os melhores resultados frente o sensoriamento do monóxido de carbono e foram escolhidas para realizar as outras caracterizações. Os testes realizados com umidade mostraram que algumas amostras foram particularmente sensíveis à presença de moléculas de água, como os nanobastões. As nanopartículas esféricas dopadas mostraram ser pouco influenciadas pela umidade. A resposta dos sensores aumentou com o aumento da concentração de CO utilizada, sendo observado que algumas foram capazes de detectar moléculas de CO apenas em temperaturas mais altas. Portanto, o desenvolvimento de diferentes morfologias de nanoestruturas de céria dopada com európio apresentou ótimas possiblidades para modificação dessas amostras, possibilitando aplicações na área de sensores de gás, fotocatálise, dispositivos LED, etc.



**PALAVRAS-CHAVE:** semicondutores; nanoestruturas; morfologias; sensor de gás; meio ambiente.

## ABSTRACT

Carbon monoxide is a highly toxic gas responsible for thousands of deaths around the world annually. Since it is colorless, odorless, and tasteless, human beings are not able to notice its presence and need an alarm to alert them. This work aims to study the sensor properties of europium doped cerium dioxide matrices synthesized by the microwave assisted hydrothermal method with different morphologies, from which sensor thick films will be fabricated, aiming their applications in carbon monoxide detection devices, as well as their photocatalytic and photoluminescent properties. The sensor films were deposited on alumina substrates with interdigitated gold using the screen-printing technique. Of all samples prepared, the ones with nanoparticles morphology (pure and doped), nanorods, nanocubes e nanopolyhedrons (all doped with europium) presented the best results. The XRD analyzes showed that the fluorite phase of $CeO_2$ was successfully obtained, with well-defined peaks and no second phases. The analysis by Raman spectrometry showed a single mode referring to the [$CeO_8$] cluster and second order scattering referring to oxygen vacancies. The photocatalytic characterization of the samples showed that the best performance was that of the nanopolyhedrons, which decolorized about 56% of RhB in 60 minutes of UV irradiation. The samples containing the nanostructures were used to make thick films for applications in gas sensing devices. The highest test temperatures (380°C and 450°C) showed the best results against carbon monoxide sensing and were chosen to perform the other characterizations. Tests carried out with humidity showed that some samples were particularly sensitive to the presence of water molecules, such as nanorods. Doped spherical nanoparticles were shown to be little influenced by the relative humidity. The response of the sensors increased with the increase in the concentration of CO used, and it was observed that some were able to detect CO molecules only at higher temperatures. Therefore, the development of different morphologies of Eu-doped ceria nanostructures presented great possibilities for handling these samples, allowing applications in gas sensors, photocatalysis, LED devices, etc.



**KEYWORDS**: semiconductors; nanostructures; morphologies; gas sensor; environment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeitos da intoxicação com monóxido de carbono ..... 19
Figura 2 – Variação da resposta elétrica do semicondutor em função da atmosfera..... 21
Figura 3 – Ilustração das possíveis terminações e *clusters* das superfícies formadas no $CeO_2$ ..... 22
Figura 4 – Nanoestruturas com diferentes morfologias..... 30
Figura 5 – Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução para nanoestruturas de platina com a identificação das facetas expostas (a) e Mapas de Wulff representando diferentes morfologias de compostos de molibdato de prata com identificação das facetas expostas e suas respectivas energias..... 32
Figura 6 – Estrutura do dióxido de cério e sítios octaédricos e tetraédricos ocupados pelos átomos de cério e oxigênio, respectivamente ..... 33
Figura 7 – Perfil de aquecimento dos métodos hidrotermais convencional (a) e assistido por micro-ondas (b) ..... 38
Figura 8 – Modelo estrutural e de bandas do mecanismo de condução do $SnO_2$ ao ser exposto a atmosferas de oxigênio (a) e monóxido de carbono (b) ..... 41
Figura 9 – Etapas da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM)..... 44
Figura 10 – Copo de teflon (a), autoclave (reator hidrotérmico) com manômetro (b) e forno micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos (c) ..... 46
Figura 11 – Centrífuga (a) e estufa (b) utilizadas para a lavagem e secagem das amostras, respectivamente, e amostra de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,0 e 0,08) (c)..... 47
Figura 12 – Espectrômetro Bruker modelo RAMII para análises Raman..... 49
Figura 13 – Espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70 para análises por FTIR ..... 50
Figura 14 – Espectrômetro Perkin Elmer modelo Lambda 1050 para análises por UV Vis 51
Figura 15 – Microscópio Eletrônico de Varredura modelo FEG VP Zeiss Supra 35 ..... 52
Figura 16 – Equipamento utilizado para caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ..... 54
Figura 17 – Equipamento utilizado para espectroscopia de aniquilação de pósitrons ..... 55
Figura 18 – Caixa de fotocatálise contendo seis lâmpadas UV e espectrofotômetro..... 57
Figura 19 – Substratos de alumina com eletrodos de ouro interdigitados (a), pastas após a deposição (b) e filmes depositados após tratamento térmico a 500°C (c)..... 58
Figura 20 – Equipamento semi-automático utilizado para a deposição dos filmes espessos pela técnica de *screen-printing*..... 59

Figura 21 – Configuração do sistema de sensoriamento de gases ..... 61
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ puro (x=0,00) (a) e dopado com európio (x=0,08) (b) sintetizadas a 100°C por 8 minutos com pH 10 ..... 65
Figura 23 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das nanopartículas de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00) ..... 66
Figura 24 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das nanopartículas de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,08) ..... 67
Figura 25 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanobastões de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,08) ..... 68
Figura 26 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanobastões/nanocubos de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,08) ..... 69
Figura 27 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocubos de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,08) ..... 70
Figura 28 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanopoliedros de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,08) ..... 71
Figura 29 – Mecanismos de crescimento de algumas nanoestruturas pela síntese HAM ..... 73
Figura 30 – Difratometria de raios X, refinamento Rietveld e deslocamento do pico (111) das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 74
Figura 31 – Espectro de espalhamento Raman das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 76
Figura 32 – Espectro de infravermelho das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 79
Figura 33 – Processo de formação de vacâncias de oxigênio no dióxido de cério com a localização dos elétrons no orbital 4f ..... 80
Figura 34 – Gráficos de Tauc com as energias de bandgap das amostras de $Ce1-(3/4)xEu_xO_2$ (x=0.00 e x=0.08) com diferentes morfologias ..... 82
Figura 35 – Espectro de emissões fotoluminescente das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 85
Figura 36 – Diagrama de cromaticidade (CIE 1931) das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 87
Figura 37 – Espectro exploratório de XPS das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 88

Figura 38 – Espectro de XPS de alta resolução das espécies Ce 3d das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias: (a) nanopartículas (x=0,00), (b) nanopartículas (x=0,08), (c) nanobastões (x=0,08), (d) nanocubos (x=0,08) e (e) nanopoliedros (x=0,08)..... 89
Figura 39 – Espectro de XPS de alta resolução das espécies O 1s das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ com morfologias dos tipos nanopartículas (x=0,00) (a), nanopartículas (x=0,08) (b), nanobastões (x=0,08) (c), nanocubos (x=0,08) (d) e nanopoliedros (x=0,08) (e) ..... 90
Figura 40 – Espectro de XPS de alta resolução das espécies Eu 4d das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ com morfologias dos tipos nanopartículas (x=0,08) (a), nanobastões (x=0,08) (b), nanocubos (x=0,08) (c) e nanopoliedros (x=0,08) (d)..... 91
Figura 41 – Atividade fotocatalítica das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias..... 95
Figura 42 – Taxa de degradação (k) das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0.00 e x=0.08) com diferentes morfologias..... 97
Figura 43 – Influência do uso de sequestradores na atividade fotocatalítica das nanoestruturas de cério pura e dopadas com európio com diferentes morfologias..... 101
Figura 44 - Dimensões e características superficiais dos filmes depositados pela técnica de *screen-printing* ..... 102
Figura 45 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanopartículas de céria pura..... 103
Figura 46 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanopartículas de céria dopadas com európio..... 104
Figura 47 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanopoliedros de céria dopadas com európio..... 104
Figura 48 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanocubos de céria dopadas com európio..... 105
Figura 49 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanobastões de céria dopadas com európio..... 105
Figura 50 – Filmes espessos de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ expostos a 25 ppm de CO a 250 (a), 300 (b), 380 (c) e 450°C (d). ..... 107
Figura 51 – Filmes espessos de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ expostos a 25 ppm de CO a 450°C e 16% (a), 27% (b) e 39% (c) de umidade relativa..... 108

Figura 52 – Filmes espessos de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ expostos a 25 ppm de CO e 16% de umidade relativa (RH%) a 450°C..... 110
Figura 53 – Filmes espessos de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ expostos a diferentes concentrações a 380°C (a) e a 450°C (b) ..... 112
Figura 54 – Filmes espessos de nanopartículas de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ expostos ao monóxido de carbono sob diferentes atmosferas: (a) vácuo e (b) ar (oxigênio) a 380°C ..... 114

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação de nanoestruturas, tipos e aplicações..... 26
Quadro 2 – Reagentes utilizados para a síntese das nanoestruturas ..... 43
Quadro 3 – Parâmetros de síntese testados para a fabricação das nanoestruturas..... 45
Quadro 4 – Parâmetros de síntese utilizados para a obtenção das nanoestruturas de céria pura e dopada com európio pelo método HAM ..... 64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tendências mundiais para o mercado de nanomateriais (2010 a 2015) ..... 28
Tabela 2 – Lista de solventes e seus fatores de perda (tan δ) na frequência de 2,45 GHz ... 39
Tabela 3 – Parâmetros geométricos e de Rietveld das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 75
Tabela 4 – Número de onda, FWHM e razão $I_D/I_{F2g}$ das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 77
Tabela 5 – Energias de bandgap e coeficiente de determinação ($R^2$) das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 82
Tabela 6 – Parâmetros de tempo de vida e concentração de vacâncias obtidos a partir da decomposição dos espectros PALS ..... 92
Tabela 7 – Área de superfície específica para amostras de céria pura e dopadas com európio obtidas pelo método BET ..... 94
Tabela 8 – Porcentagem de descoloração e taxa de descoloração (k) das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias ..... 98
Tabela 9 – Resposta dos filmes a 25 ppm de CO em ar sintético seco e úmido a 450°C .. 109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|---|
| AO | Oxalato de Amônia |
| BC | Banda de condução |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BV | Banda de valência |
| CIE | *Commission Internationale de l'Eclairage* |
| CTAB | Brometo de hexadeciltrimetilamônio |
| CVOs | *Clusters* de vacância de oxigênio |
| DRIFT | *Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy* |
| $E_{gap}$ | *Bandgap* |
| FEG-SEM | *Field emission scanning electron microscopy* – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo |
| FTIR | *Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy* – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier |
| FWHM | *Full width at half minimum* – Largura de pico a meia altura |
| HRTEM | *High resolution transmission electron microscopy* – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução |
| HAM | Hidrotermal assistido por micro-ondas |
| ICSD | *Inorganic Crystal Structure Database* |
| IFIMAT | Instituto De Física De Materiales |
| IFSC | Instituto de Física de São Carlos |
| IQ | Instituto de Química |
| ISO | Isopropanol |
| LED | *Light emitting diode* |
| LIEC | Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica |
| PALS | *Positron annihilation lifetime spectroscopy* – Espectroscopia de aniquilação de pósitrons |
| p-BQ | p-Benzoquinona |
| PL | *Photoluminescence* – Fotoluminescência |
| RE | *Rare-earth* – Terra-rara |
| RGB | *Red Green Blue* |
| RH% | *Relative humidity percentage* – Porcentagem de umidade relativa |
| RhB | Rodamina B |

| | |
|---|---|
| ROS | *Reactive Oxygen Species* – Espécies reativas de oxigênio |
| TEM | *Transmission electron microscopy* – Microscopia eletrônica de transmissão |
| $T_{op}$ | Temperatura de operação |
| UFSCar | Universidade Federal de São Carlos |
| UNCPBA | Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires |
| UNESP | Universidade Estadual Paulista |
| UNIFE | Università degli Studi di Ferrara |
| UNMdP | Universidad Nacional de Mar del Plata |
| UV | Ultravioleta |
| UVA | Ultravioleta A |
| UVB | Ultravioleta B |
| UV-Vis | Ultravioleta-Visível |
| VOCs | *Volatile organic compounds* – Compostos orgânicos voláteis |
| XPS | *X-ray photoelectron spectroscopy* – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X |
| XRD | *X-ray diffractrometry* – Difratrometria de raios X |

**SUMÁRIO**


| | | |
|---|---|---|
| **1** | **INTRODUÇÃO** | 19 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 24 |
| **1.1.1** | **Objetivos específicos** | 24 |
| **2** | **REVISÃO DA LITERATURA** | 26 |
| 2.1 | NANOESTRUTURAS | 26 |
| 2.2 | NANOESTRUTURAS COM MORFOLOGIA CONTROLADA | 29 |
| 2.3 | DIÓXIDO DE CÉRIO | 32 |
| 2.4 | DOPAGEM DO DIÓXIDO DE CÉRIO | 35 |
| 2.5 | SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (HAM) | 37 |
| 2.6 | SENSORES DE GÁS | 40 |
| **3** | **MATERIAIS E MÉTODOS** | 43 |
| 3.1 | SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS DE CÉRIA PURA E DOPADAS COM EURÓPIO | 43 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS | 47 |
| **3.2.1** | **Difratometria de raios X (XRD)** | 47 |
| **3.2.2** | **Espectroscopia de espalhamento Raman** | 48 |
| **3.2.3** | **Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)** | 49 |
| **3.2.4** | **Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível (UV-Vis)** | 50 |
| **3.2.5** | **Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)** | 51 |
| **3.2.6** | **Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)** | 52 |
| **3.2.7** | **Espectroscopia de fotoluminescência** | 53 |
| **3.2.8** | **Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)** | 54 |
| **3.2.9** | **Espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PALS)** | 54 |
| **3.2.10** | **Caracterização da área de superfície específica (BET)** | 56 |
| **3.2.11** | **Caracterização fotocatalítica** | 56 |
| 3.3 | PREPARAÇÃO DOS FILMES SENSORES | 57 |
| 3.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SENSORES | 59 |
| **3.4.1** | **Análise por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)** | 59 |
| **3.4.2** | **Caracterização elétrica dos filmes espessos frente a diferentes atmosferas** | 60 |
| **4** | **RESULTADOS E DISCUSSÕES** | 63 |

4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FEG-SEM) ..... 64
4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRASMISSÃO (HRTEM) ..... 66
4.3 MECANISMO DE CRESCIMENTO DAS NANOESTRUTURAS ..... 71
4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X..... 73
4.5 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN ..... 76
4.6 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER ..... 78
4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL ..... 79
4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) ..... 84
4.9 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X .. 87
4.10 ESPECTROSCOPIA DE ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS (PALS) ..... 91
4.11 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET) ..... 93
4.12 CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA ..... 95
**4.12.1 Análise dos mecanismos de fotocatálise** ..... 98
4.13 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ESPESSOS..... 101
**4.13.1 Análise dos filmes por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)** .....101
**4.13.2 Caracterização elétrica dos filmes espessos frente a diferentes atmosferas** ..... 106
**5 CONCLUSÃO** .....115
**6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS** ..... 117
**REFERÊNCIAS** .....118
**APÊNDICE A – Parâmetros de síntese utilizados na obtenção das amostras com morfologias descartadas** ..... 134

# 1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos, desenvolvimento econômico e transformações sociais que seguiram a revolução industrial têm como ponto de partida o uso de combustíveis fósseis como fonte de energia. Desde então, o consumo desses combustíveis aumentou continuamente em resposta à também crescente demanda por energia (SMIL, 2017). Em contrapartida, a queima de combustíveis para geração de energia libera como subproduto substâncias poluentes prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos, entre elas o dióxido de carbono ($CO_2$) e o monóxido de carbono (CO) (COPE, 2020). Isso faz com que a identificação e controle desses poluentes seja de fundamental importância.

Gerado a partir da combustão incompleta de hidrocarbonetos, como carvão, gás natural e petróleo, o CO é um gás inodoro, insípido, incolor, não irritante e extremamente tóxico (KINOSHITA *et al.*, 2020; STEARNS; SIRCAR, 2019). Essas características o tornam imperceptível aos seres humanos, o que lhe rendeu a alcunha de "assassino silencioso" (CAN *et al.*, 2019), pois as vítimas podem se intoxicar e falecer antes que percebam que foram expostas a ele. Isso ocorre porque a hemoglobina (proteína responsável pelo transporte de oxigênio no organismo) tem uma afinidade elevadíssima com o CO: cerca de 250 vezes maior do que com o oxigênio (KIM *et al.*, 2023). Portanto, por se ligar preferencialmente à hemoglobina, ao ser inalado o CO diminui o fluxo de oxigênio nos órgãos, o que pode levar à morte (COPE, 2020). Além disso, exposições frequentes ou prolongadas a esse gás, mesmo que em pequenas quantidades, trazem sérios riscos ao sistema nervoso e cardiovascular (KOYUNCU *et al.*, 2019; ROCA-BARCELÓ *et al.*, 2020). A Figura 1 ilustra alguns dos sintomas possível e eventualmente até a morte.

Figura 1 − Efeitos da intoxicação com monóxido de carbono




Fonte: Produção do autor

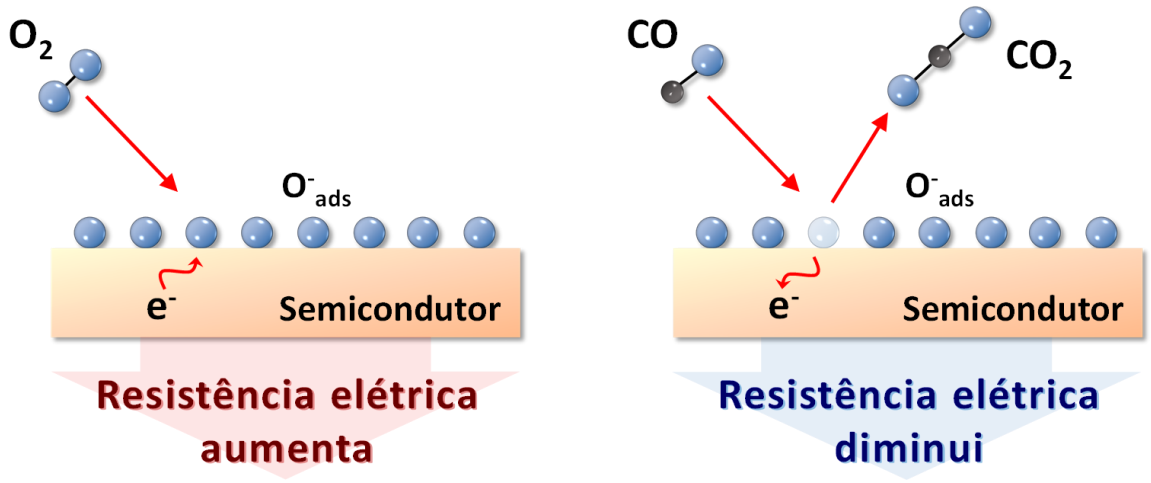
O CO é a principal causa de mortes por envenenamento em muitos países (BRAUBACH *et al.*, 2013; ROCA-BARCELÓ *et al.*, 2020). Segundo os dados mais recentes disponíveis, intoxicações por CO foram responsáveis por mais de 35 mil óbitos no mundo todo em 2017 (ROCA-BARCELÓ *et al.*, 2020). Somente nos EUA são registradas anualmente cerca de 430 mortes devido a intoxicações por CO acidentais e não relacionadas a incêndios, além de mais de 14 mil hospitalizações (SHIN *et al.*, 2023). Já em países da União Europeia, de acordo com dados repassados pelos 28 estados membros, foram registradas mais de 140 mil mortes associadas a intoxicações com CO entre 1980 e 2008 (BRAUBACH *et al.*, 2013). Estudos indicam que o aumento no número de ocorrências é sazonal, com mais casos registrados entre os meses de novembro e fevereiro (quando é inverno no hemisfério norte) (GHOSH *et al.*, 2016). Essa tendência provavelmente está relacionada ao uso de fontes alternativas de aquecimento (como geradores e aquecedores a gás ou gasolina) em ambientes internos durantes os dias frios (ROCA-BARCELÓ *et al.*, 2020).

A combinação de fontes emissoras de CO com ambientes fechados mostra-se um fator preponderante para o aumento dos casos de intoxicação, pois ao contrário de intoxicações motivadas por incêndios – quando há fumaça evidente – nos casos acidentais as vítimas não percebem a presença do gás a menos que um alarme as alerte. Em 2019, o triste relato da morte de seis turistas brasileiros no Chile mostrou como o envenenamento por CO é sorrateiro e letal (TORRES, 2019); pela transcrição dos áudios enviados a familiares por meio de um aplicativo de mensagens, percebe-se que os sintomas relatados pela vítima (confusão, fraqueza, vômito e pele vermelha) foram confundidos com a contaminação por alguma outra doença, sem qualquer suspeita de intoxicação por CO. Logo, fica claro que a instalação de dispositivos sensores possibilita reduzir os casos de intoxicação na medida em que protege potenciais vítimas desse inimigo invisível.

Apesar dos benefícios propiciados pelo uso de sensores, os dados mais recentes apontam que nos EUA somente 30% das casas possuem esses dispositivos instalados, enquanto em Porto Rico, um país menos desenvolvido, apenas 2% das residências estão equipadas com eles (CHEN *et al.*, 2020). Somado à quantidade insuficiente de sensores, um levantamento realizado por Ryan *et al*. (RYAN; ARNOLD, 2011) mostrou que 57% dos dispositivos domésticos falharam em detectar a presença de monóxido de carbono quando testados. Isso demonstra a necessidade do desenvolvimento de dispositivos sensores seletivos, com baixo limite de detecção, sensíveis e estáveis.

Neste sentido, o uso de óxidos semicondutores para o desenvolvimento de sensores de gás têm sido alvo de constante pesquisa científica. Para esses sensores, o parâmetro responsável pelo sensoriamento é a variação da sua resistência elétrica ao ser exposto a gases redutores ou oxidantes (DEUS *et al.*, 2016; ORTEGA *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2018). A Figura 2 ilustra esse mecanismo: a exposição ao ar permite que oxigênio (um gás oxidante) seja adsorvido na superfície do semicondutor e forme oxigênio aniônico ($O^-_{ads}$) a partir da transferência de portadores de carga (elétrons para semicondutores tipo-n) para o oxigênio; esses portadores de carga ficam aprisionados ao $O^-_{ads}$, formando uma região de depleção na superfície e, assim, aumentando a resistência elétrica do sensor. Ao entrar em contato com o CO (um gás redutor), o $O^-_{ads}$ interage com essa molécula para formar $CO_2$, permitindo que o elétron aprisionado retorne para o *bulk*, diminuindo a resistência elétrica. Logo, o aumento ou diminuição da resistência elétrica permite identificar o tipo de atmosfera na qual o material sensor está exposto.

Figura 2 − Variação da resposta elétrica do semicondutor em função da atmosfera




Fonte: Produção do autor.

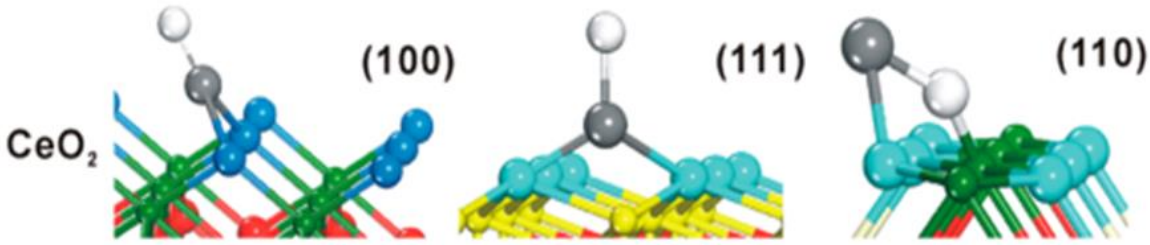
O dióxido de cério ($CeO_2$), ou céria, tem se mostrado um material promissor como componente de sensores de gás. O $CeO_2$ é um semicondutor tipo-n não estequiométrico ($CeO_{2-x}$) capaz de agir como sensor de CO devido a uma combinação de propriedades: mobilidade de vacâncias de oxigênio, capacidade de armazenar oxigênio, condutividade iônica e resposta elétrica mediante interação com atmosferas redutoras e oxidantes (DEUS *et al.*, 2016). Essas propriedades resultam da facilidade com que o íon de cério alterna entre os estados de oxidação $Ce^{3+}$ e $Ce^{4+}$, devido à proximidade entre seus potenciais redox (MAJUMDER; ROY, 2018). Deste modo, durante a redução do íon de cério uma vacância

de oxigênio é criada e elétrons localizados previamente nos orbitais 2p do oxigênio são transferidos para os orbitais 4f dos íons de cério mais próximos, aumentando a sua condutividade e favorecendo a resposta frente aos gases alvos (ORTEGA *et al.*, 2019).

Uma forma de gerar extrinsecamente vacâncias de oxigênio e melhorar as propriedades de compostos baseados em matrizes de $CeO_2$ é por meio da dopagem. A dopagem com elementos terras-raras (grupo dos lantanídeos mais os elementos escândio e ítrio), em função das suas propriedades magnéticas e ópticas, é capaz de melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica do $CeO_2$ (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011). Por exemplo, nos estudos de Rocha *et al.* (2018) a dopagem do $CeO_2$ com lantânio reduziu o tempo de resposta ao monóxido de carbono em comparação ao $CeO_2$ puro, além de apresentar um mecanismo duplo de detecção (elétrico e ótico). Em um estudo anterior (ORTEGA *et al.*, 2019), mostrou-se que a dopagem do $CeO_2$ com európio reduziu significativamente o tempo de resposta ao CO em comparação ao $CeO_2$ puro, pois a introdução do íon $Eu^{3+}$ promove um maior número de vacâncias de oxigênio e diminui o *gap* de energia entre os estados 4f e 5d do $CeO_2$, aumentando a condutividade elétrica.

Conforme mostrado na Figura 2, a resposta do sensor frente ao gás alvo está estritamente associada à interação entre a superfície de semicondutor com as moléculas dos gases envolvidos, neste caso $O_2$ e CO. Portanto, a superfície do material sensor que é exposta ao gás é de suma importância para o sensoriamento. Como pode ser observado na Figura 3, a superfície na qual o gás é adsorvido possui composição e estrutura diferentes daquelas encontradas no *bulk* do semicondutor, sendo assim essencial entender a relação entre a superfície e os mecanismos de resposta do sensor.

Figura 3 − Ilustração das possíveis terminações e *clusters* das superfícies formadas no $CeO_2$




Fonte: adaptado de Chen *et al*. (2016).

Observa-se na Figura 3 que a composição da superfície depende de suas terminações, que podem ser compostas por diferentes planos cristalinos, ou seja, facetas {100}, {111}, {110} ou uma combinação delas (CHEN *et al.*, 2016). A obtenção de

determinada faceta é fortemente influenciada pela morfologia das partículas (cubos, fitas, placas, bastões, tubos etc.), sendo que cada formato terá prioritariamente uma terminação específica de planos cristalinos com preferência por diferentes tipos de *clusters*, sejam eles octaédricos ($MO_6$), tetraédricos ($MO_4$), poliédricos ($MO_{12}$), ou intercalados entre si. Dessa forma, as moléculas do gás interagem de maneira distinta com cada faceta exposta e as diferentes configurações de facetas e *clusters* na superfície dão origem a tensões e defeitos cristalinos distintos que influenciam as propriedades do sensor.

Em estudos anteriores, nosso grupo investigou extensivamente a síntese de nanopartículas de céria usando o método solvotermal assistido por micro-ondas (SAM). Deus *et al*. (2013) estudaram a influência dos mineralizadores ($NH_4OH$, KOH e NaOH) no crescimento dos cristais de céria. Os autores mostraram que KOH e NaOH foram os mineralizadores mais eficientes, resultando em uma distribuição homogênea de nanopartículas e com pouca aglomeração. Deus *et al.* (2014) também estudaram o efeito do tempo de síntese no crescimento das nanopartículas. A síntese realizada a 100°C por 8 minutos apresentou melhor cristalização e menor aglomeração quando comparada a amostras sintetizadas em tempos menores (1, 2 e 4 minutos). Em outro estudo, Deus *et al*. (2016) reportaram que a condutividade elétrica de filmes não dopados de céria tratados termicamente em vácuo é dominada por correntes de tunelamento, sugerindo que defeitos intrínsecos dão origem à resposta sensorial em diferentes atmosferas. Outros estudos foram conduzidos para investigar como a dopagem da céria com elementos terras-raras influencia as suas propriedades ópticas, microestruturais e sensoriais. As propriedades fotoluminescentes das nanopartículas de céria dopada com lantânio foram relacionadas à criação de vacâncias de oxigênio após a dopagem, que deslocaram as emissões para regiões de menor energia, resultando em uma intensa emissão fotoluminescente (DEUS *et al.*, 2015). As propriedades sensoriais da céria dopada com lantânio e com európio em diferentes atmosferas também foram estudadas (ORTEGA *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2018). Os autores reportaram que a dopagem melhorou as respostas sensoriais ao oxigênio e monóxido de carbono, e, além de uma resposta elétrica, uma resposta óptica também foi observada. As propriedades fotoluminescentes e magnéticas da céria dopada com praseodímio foram estudadas por Cabral *et al*. (2014) e Oliveira *et al*. (2021). Os autores reportaram que as emissões fotoluminescentes estão associadas ao decaimento dos elétrons dos estados Pr 5d para os O 2p, assim como a vacâncias de oxigênio com estados energéticos localizadas próximo à banda de condução e a recombinação elétron-buraco.

Oliveira *et al*. (2021) também relacionou a presença de cátions $Ce^{3+}$ com a introdução de cátions $Pr^{3+}$ na rede da céria, causando um evento paramagnético nas amostras.

Este trabalho visa avançar no campo da síntese de nanoestruturas baseadas em óxidos metálicos com diferentes morfologias e ampliar o conhecimento de como o controle morfológico influencia suas propriedades. Para atingir esses objetivos, foi utilizado o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) para sintetizar nanoestruturas de céria dopada com európio com morfologias específicas. O método HAM foi escolhido por propiciar variadas combinações de parâmetros de síntese (como pH, temperatura, tempo, pressão, tipo e concentração de mineralizador, concentração dos precursores, tipo de solvente, entre outros), de modo que oferece condições variadas que permitem alterar as condições termodinâmicas de síntese, levando à obtenção de nanoestruturas com morfologias controladas. A escolha do dióxido de cério dopado com európio para o estudo morfológico foi baseada em resultados prévios com potencial aplicação deste material (ORTEGA *et al.*, 2019), onde as nanopartículas de céria dopadas com európio mostraram ser uma matriz promissora para a detecção do monóxido de carbono.

## 1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal sintetizar nanoestruturas de dióxido de cério dopadas com európio ($Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$, x = 0,08) com diferentes morfologias e fabricar filmes sensores a partir das nanoestruturas obtidas, avaliando o efeito da morfologia, dos *clusters*, defeitos de superfície e mecanismos de condução em relação ao comportamento sensor, visando maior sensibilidade, menor consumo de energia e rápido tempo de resposta e recuperação.

### 1.1.1 Objetivos específicos

a. Sintetizar pós de $CeO_2$ dopados com európio pelo método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HAM) em diversas morfologias que permitam a exposição de diferentes planos cristalinos;
b. Caracterizar os pós obtidos quanto a suas propriedades estruturais e morfológicas por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no ultravioleta-visível, espectroscopia de fotoluminescência, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de

transmissão, área de superfície específica e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;

c. Fabricar filmes sensores espessos por meio da técnica de *screen-printing* sobre substratos de alumina com eletrodos de ouro, partindo-se das amostras obtidas no item a, além de caracterizações superficiais e morfológicas, como microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão;
d. Avaliar a resposta elétrica dos filmes em função da temperatura, do tempo e de diferentes atmosferas (monóxido de carbono, ar e vácuo) e concentrações de gás;

# 5 CONCLUSÃO

A partir do método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), diferentes condições de síntese foram utilizadas para sintetizar nanoestruturas de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ (x=0,0 e x=0,08) com morfologias dos tipos irregulares, cubos, bastões e poliedros. Os parâmetros de síntese controlados foram a temperatura, tempo, mineralizador, concentração de mineralizador, solvente e surfactante. Todas as amostras apresentaram a formação de aglomerados, característica das sínteses HAM.

De todas as sínteses testadas, aquelas com morfologias de nanopartículas pura e dopada com európio (sem morfologia específica), e nanobastões, nanocubos e nanopoliedros dopados com európio foram as que apresentaram os melhores resultados. As análises por difratometria de raios X mostraram que as amostras apresentaram a fase tipo fluorita da céria, com picos bem definidos e sem segundas fases, evidenciando a formação de uma solução sólida com a dopagem com átomos de európio. As análises por espectrometria Raman apresentaram um único modo referente ao *cluster* [$CeO_8$] e espalhamentos de segunda ordem referentes a vacâncias de oxigênio, conforme o esperado. As análises de espectrometria no ultravioleta-visível foram utilizadas para calcular o *bandgap* das amostras a partir do método de Tauc. Observou-se que os mecanismos de dopagem e as diferentes morfologias resultaram em pequenas variações nos valores de energia de *bandgap*. A análise por espectroscopia de fotoluminescência revelou um número maior de emissões no espectro das amostras dopadas devido a transições eletrônicas dos átomos de európio. Observou-se também que dopando a estrutura da céria com európio é possível mudar a cor de emissão e controlar suas propriedades ópticas, o que é interessante para aplicações em LEDs como componente de luz vermelha. A caracterização por XPS comprovou a introdução dos cátions de $Eu^{3+}$ na rede cristalina da céria. Com base nos resultados de PALS, é possível concluir que a amostra com nanopoliedros é a mais defeituosa. A amostra com nanocubos, por outro lado, é a menos defeituosa. A caracterização fotocatalítica das amostras mostrou que a melhor performance foi a dos nanopoliedros, que descoloriram cerca de 56% de RhB em 60 minutos de irradiação UV.

As amostras contendo as morfologias foram utilizadas para fabricar filmes espessos para aplicações em dispositivos sensores de gás. As micrografias dos filmes comprovam que as morfologias das nanoestruturas foram mantidas após a deposição e tratamento térmico dos filmes. Para o sensoriamento, foram realizados três testes, variando-se a temperatura, concentração do gás e porcentagem de umidade relativa. As temperaturas de

ensaio mais altas (380°C e 450°C) apresentaram os melhores resultados frente o sensoriamento do monóxido de carbono e foram escolhidas para realizar as outras caracterizações. Os testes realizados com umidade mostraram que algumas amostras foram particularmente sensíveis à presença de moléculas de água, como as nanopartículas puras e nanobastões. Já as nanopartículas dopadas mostraram ser pouco influenciadas pela umidade. A resposta dos sensores aumentou com o aumento da concentração de monóxido de carbono utilizada, sendo observado que algumas amostras apenas foram capazes de detectar moléculas de CO em temperaturas mais altas. Observou-se que o comportamento dos filmes de céria frente ao CO é influenciado pela atmosfera durante o ensaio, pode ocorrer diferentes reações na superfície das nanoestruturas. Portanto, o desenvolvimento de diferentes morfologias de nanoestruturas de céria dopada com európio apresentou ótimas possiblidades para manipulação dessas amostras, possibilitando aplicações na área de sensores de gás, fotocatálise, dispositivos LED, entre outros.

# 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o crescimento de filmes espessos diretamente na superfície do substrato;

- Fabricar heteroestruturas que permitam aumentar a seletividade dos filmes a gases específicos a partir da combinação das propriedades de diferentes materiais;

- Investigar o uso de semicondutores tipo-p para a fabricação de dispositivos sensores;

- Avaliar alternativas para melhorar a sensitividade do dióxido de cério, como outros dopantes, morfologias, heteroestruturas ou modificações da superfície;

- Realizar estudos de seletividade e sensitividade cruzada dos filmes sensores.

## REFERÊNCIAS


ACHARYA, S. A. *et al*. Gd/Sm dopant-modified oxidation state and defect generation in nano-ceria. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 260, p. 21-29, 2014.

ACHARYA, A.; PAL, P. K. Agriculture nanotechnology: Translating research outcome to field applications by influencing environmental sustainability. **NanoImpact**, Amsterdam, v. 19, p. 100232, 2020.

AHMED, O. Future building gas sensing applications. *In*: FLEISCHER, M.; LEHMANN, M. (org.). **Solid State Gas Sensors - Industrial Application**. Berlin: Springer, 2012. p. 3-12.

AL FARRAJ, D. A. *et al*. Facile synthesis and characterization of $CeO_2$-$Al_2O_3$ nano-heterostructure for enhanced visible-light photocatalysis and bactericidal applications. **Colloids and Interface Science Communications**, Amsterdam, v. 41, p. 100375, 2021.

ALDAO, C. M. *et al*. Conductivity in $SnO_2$ polycrystalline thick film gas sensors: Tunneling electron transport and oxygen diffusion. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 193, p. 428-433, 2014.

ALHUMAIMESS, M. *et al*. Ionic liquid green synthesis of $CeO_2$ nanorods and nano-cubes: Investigation of the shape dependent on catalytic performance. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 279, p. 649-656, 2019.

ALI, J. A. *et al*. A state-of-the-art review of the application of nanotechnology in the oil and gas industry with a focus on drilling engineering. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Amsterdam, v. 191, p. 107118, 2020.

ALKHOORI, A. A. *et al*. Cu, Sm co-doping effect on the CO oxidation activity of $CeO_2$. A combined experimental and density functional study. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 521, p. 146305, 2020.

ALLA, S. K. *et al*. Structural, optical and magnetic properties of Cr-substituted $CeO_2$ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 182, p. 280-286, 2016.

ALLIEDMARKETRESEARCH. 2023. Disponível em: https://www.alliedmarketresearch.com/nanotechnology-market. Acesso em: 7 mar. 2023.

AMORESI, R. A. C. *et al*. $CeO_2$ Nanoparticle Morphologies and Their Corresponding Crystalline Planes for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. **ACS Applied Nano Materials**, Washington, v. 2, n. 10, p. 6513-6526, 2019.

ANH, T. T. N. *et al*. Nano-Rods Structured Cerium Oxide Platform for Cholesterol Biosensor. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, New York, v. 30, n. 10, p. 3886-3893, 2020.

APOSTOLOV, A. T.; APOSTOLOVA, I. N.; WESSELINOWA, J. M. Co, Fe and Ni ion doped $CeO_2$ nanoparticles for application in magnetic hyperthermia. **Physica E:** Low-Dimensional Systems and Nanostructures, Amsterdam, v. 124, p. 114364, 2020.

ARAÚJO, V. D. *et al*. $CeO_2$ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: Evolution from nanospheres to nanorods. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 14, n. 3, p. 1150-1154, 2012.

ARTINI, C. *et al*. A novel method for the evaluation of the Rare Earth (RE) coordination number in RE-doped ceria through Raman spectroscopy. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 311, p. 90-97, 2017.

BAJPAI, S. *et al*. Recent Advances in Nanoparticle-Based Cancer Treatment: A Review. **ACS Applied Nano Materials**, Washington, v. 4, n. 7, p. 6441-6470, 2021.

BALAMURUGAN, A. *e t al*. Hydrothermal synthesis of samarium (Sm) doped cerium oxide ($CeO_2$) nanoparticles: Characterization and antibacterial activity. **Materials Today:** Proceedings, Amsterdam, v. 26, p. 3588-3594, 2020.

BALTRUS, J. P.; KELLER, M. J. Rare earth oxides $Eu_2O_3$ and $Nd_2O_3$ analyzed by XPS. **Surface Science Spectra**, Melville, v. 26, n. 1, p. 014001, 2019.

BAYDA, S. *et al*. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. **Molecules**, Basel, v. 25, n. 1, p. 112, 2019.

BEZKROVNYI, O. S.; LISIECKI, R.; KEPINSKI, L. Relationship between morphology and structure of shape-controlled $CeO_2$ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Crystal Research and Technology**, Weinheim, v. 51, n. 10, p. 554-560, 2016.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 194, p. 1-45, 2015.

BORTAMULY, R. *et al*. $CeO_2$-PANI-HCl and $CeO_2$-PANI-PTSA composites: synthesis, characterization, and utilization as supercapacitor electrode materials. **Ionics**, Heidelberg, v. 26, n. 11, p. 5747-5756, 2020.

BRAUBACH, M. *et al*. Mortality associated with exposure to carbon monoxide in WHO European Member States. **Indoor Air**, London, v. 23, n. 2, p. 115-125, 2013.

BRUCE, J.; BOSNICK, K.; KAMALI HEIDARI, E. Pd-decorated ZnO nanoflowers as a promising gas sensor for the detection of meat spoilage. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 355, p. 131316, 2022.

CABRAL, A. C. *et al*. Photoluminescence properties of praseodymium doped cerium oxide nanocrystals. **Ceramics International**, Oxford, v. 40, n. 3, p. 4445-4453, 2014.

CALVACHE-MUÑOZ, J.; PRADO, F. A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, Amsterdam, v. 529, p. 146-159, 2017.

CAN, G. *et al*. Mapping of carbon monoxide related death risk in Turkey: A ten-year

analysis based on news agency records. **BMC Public Health**, London, v. 19, n. 1, p. 9, 2019.

CARREGOSA, J. D. C. *et al*. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ceria ($CeO_2$): Microstructure, sinterability and electrical properties. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 14, p. 23271-23275, 2020.

CHANG, S. *et al*. Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag–$CeO_2$ interaction in Ag/$CeO_2$ catalysts and their influence on the catalytic activity. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 293, p. 195-204, 2012.

CHANNEI, D. *et al*. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by $CeO_2$ and Fe–doped $CeO_2$ Films under Visible Light Irradiation. **Scientific Reports**, London, v. 4, n. 1, p. 1-7, 2014.

CHEN, S. *et al*. Probing surface structures of $CeO_2$, $TiO_2$, and $Cu_2O$ nanocrystals with CO and $CO_2$ chemisorption. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 120, n. 38, p. 21472-21485, 2016.

CHEN, J. *et al*. Smoke Alarms and Carbon Monoxide Alarms in Households With Children, Puerto Rico, 2010. **The Journal of Primary Prevention**, New York, v. 41, p. 279-295, 2020.

CHEN, B. *et al*. Bimetallic (Au–Cu core)@(ceria shell) nanotubes for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol: improved reactivity by Cu. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 5, n. 26, p. 13382-13391, 2017.

CHENG, J. *et al*. RE (La, Nd and Yb) doped $CeO_2$ abrasive particles for chemical mechanical polishing of dielectric materials: Experimental and computational analysis. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 506, p. 144668, 2020.

CHOUDHARY, S. *et al*. Template-free and surfactant-free synthesis of $CeO_2$ nanodiscs with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 503, p. 144102, 2020.

COPE, R. B. Carbon monoxide: can't see, can't smell, body looks red but they are dead. *In*: GUPTA, R. C. (org.). **Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents**. 3rd ed. Boston: Elsevier, 2020. p. 353-371.

DEUS, R. C. *et al*. Electrical behavior of cerium dioxide films exposed to different gases atmospheres. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 13, p. 15023-15029, 2016.

DEUS, R. C. *et al*. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline $CeO_2$ nanospheres by the microwave-hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds** Amsterdam, v. 550, p. 245-251, 2013.

DEUS, R. C. *et al*. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 70, p. 416-423, 2015.

DEUS, R. C. *et al*. Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles. **Ceramics International**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 1-9, 2014.

DONG, H. *et al*. The nanotechnology race between China and the United States. **Nano Today**, London, v. 11, n. 1, p. 7-12, 2016.

DONG, F. *et al*. Morphology effects on surface chemical properties and lattice defects of $Cu/CeO_2$ catalysts applied for low-temperature CO oxidation. **Scientific Reports**, London, v. 9, n. 1, p. 1-14, 2019.

DOS SANTOS, A. P. B. *et al*. Formation of $CeO_2$ nanotubes through different conditions of hydrothermal synthesis. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 21, p. 100746, 2020.

DULTA, K. *et al*. Nanotechnology and applications. *In*: ELNGAR, A. A. *et al*. (ed.). **Applications of Computational Intelligence in Multi-Disciplinary Research**. [*s.l.*]: Academic Press, 2022. p. 129-141.

DUNNICK, K. M. *et al*. The Effect of Cerium Oxide Nanoparticle Valence State on Reactive Oxygen Species and Toxicity. **Biological Trace Element Research**, Heidelberg, v. 166, n. 1, p. 96-107, 2015.

EL ROUBY, W. M. A.; FARGHALI, A. A.; HAMDEDEIN, A. Microwave synthesis of pure and doped cerium (IV) oxide ($CeO_2$) nanoparticles for methylene blue degradation. **Water Science and Technology**, London, v. 74, n. 10, p. 2325-2336, 2016.

ELOIRDI, R. *et al*. X-ray photoelectron spectroscopy study of the reduction and oxidation of uranium and cerium single oxide compared to (U-Ce) mixed oxide films. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 457, p. 566-571, 2018.

EMERGENRESEARCH. 2023. Disponível em: https://www.emergenresearch.com/industry-report/nanotechnology-market. Acesso em: 7 mar. 2023.

FABBRO, M. T. *et al*. Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of $\beta$-$Ag_2MoO_4$ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and first-principles calculations. **Science and Technology of Advanced Materials**, Abingdon, v. 16, n. 6, p. 10, 2015.

FAUZI, A. A. *et al*. A critical review on relationship of $CeO_2$-based photocatalyst towards mechanistic degradation of organic pollutant. **Chemosphere**, Oxford, v. 286, p. 131651, 2022.

FRÖBEL, M. *et al*. Three-terminal RGB full-color OLED pixels for ultrahigh density displays. **Scientific Reports**, London, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2018.

FU, Y. P.; LIN, C. H.; HSU, C. S. Preparation of ultrafine $CeO_2$ powders by microwave-induced combustion and precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 391, n. 1-2, p. 110-114, 2005.

GEORGE, S. E. *et al*. Nonlinear optical and photocatalytic dye degradation of Co doped $CeO_2$ nanostructures synthesized through a modified combustion technique. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 9, p. 13932-13940, 2020.

GHADERI, A. *et al*. Advanced microstructure, morphology and CO gas sensor properties of Cu/Ni bilayers at nanoscale. **Scientific Reports**, London, v. 12, n. 1, p. 1-9, 2022.

GHOSH, R. E. *et al*. Analysis of hospital admissions due to accidental non-fire-related carbon monoxide poisoning in England, between 2001 and 2010. **Journal of Public Health**, Oxford, v. 38, n. 1, p. 76-83, 2016.

GIEBEL, D.; KANSY, J. LT10 Program for Solving Basic Problems Connected with Defect Detection. **Physics Procedia**, Amsterdam, v. 35, p. 122-127, 2012.

GODINHO, M. *et al*. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 8, n. 2, p. 384-386, 2008.

GOUVEIA, A. F. *et al*. Modulating the properties of multifunctional semiconductors by means of morphology: Theory meets experiments. **Computational Materials Science**, Amsterdam, v. 188, p. 110217, 2021.

HABIB, I. Y. *et al*. Effect of Cr doping in $CeO_2$ nanostructures on photocatalysis and $H_2O_2$ assisted methylene blue dye degradation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 375, p. 506-513, 2020.

HAMANAKA, M. *et al*. Synthesis and gas sensing properties of $SnO_2$ nanoparticles with different morphologies. **Journal of Porous Materials**, New York, v. 23, n. 5, p. 1189-1196, 2016.

HAMIDIAN, K. *et al*. Photocatalytic performance on degradation of Acid Orange 7 dye using biosynthesized un-doped and Co doped $CeO_2$ nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 138, p. 111206, 2021.

HASSAN, M. S. *et al*. The influence of synthesis method on size and toxicity of $CeO_2$ quantum dots: Potential in the environmental remediation. **Ceramics International**, Oxford, v. 42, n. 1, p. 576-582, 2016.

HAYASHI, T.; TOKURA, Y.; FUJIWARA, A. Field-dependent hopping conduction. **Physica B:** Condensed Matter, Amsterdam, v. 541, p. 19-23, 2018.

HE, D. *et al*. Synthesis and application of rare-earth elements (Gd, Sm, and Nd) doped ceria-based solid solutions for methyl mercaptan catalytic decomposition. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 281, p. 559-565, 2017.

HERNÁNDEZ-ARTEAGA, J. G. R.; MORENO-GARCÍA, H.; RODRÍGUEZ, A. G. Low concentration ($x < 0.01$) Gd doping of $CeO_2$ thin films for n-type layers deposited by spin coating. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 724, p. 138602, 2021.

HERNÁNDEZ, W. Y. *et al*. Synthesis and Characterization of $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ Mixed

Oxides and Their Catalytic Activities for CO Oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 14, p. 5629-5635, 2009.

HERNÁNDEZ, W. Y. *et al*. Structural and catalytic properties of lanthanide (La, Eu, Gd) doped ceria. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 184, n. 11, p. 3014-3020, 2011.

HU, J. *et al*. Influences of $CeO_2$ morphology on enhanced performance of electro-Fenton for wastewater treatment. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 40, n. 12, p. 1870-1877, 2022.

HÜBNER, M. *et al*. Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 153, n. 2, p. 347-353, 2011.

HUSSAIN, K. *et al*. Reagents assisted Mg-doped $CeO_2$ for high-performance energy-storage applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 873, p. 114401, 2020.

HWANG, C. C. *et al*. Combustion synthesis of nanocrystalline ceria ($CeO_2$) powders by a dry route. **Materials Science and Engineering B:** Solid-State Materials for Advanced Technology, Amsterdam, v. 132, n. 3, p. 229-238, 2006.

JAYAKUMAR, G.; IRUDAYARAJ, A.A.; RAJ, A.D. Investigation on the synthesis and photocatalytic activity of activated carbon-cerium oxide (AC-$CeO_2$) nanocomposite. **Applied Physics A**, Heidelberg, v. 125, p. 742, 2019.

JESUVATHY SORNALATHA, D.; MURUGAKOOTHAN, P. Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 124, p. 219-222, 2014.

JONES, D. E. G. *et al*. Hazard Characterization of Aluminum Nanopowder Compositions. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 28, n. 3, p. 120-131, 2003.

KANAPARTHI, S.; SINGH, S. G. Highly sensitive and ultra-fast responsive ammonia gas sensor based on 2D ZnO nanoflakes. **Materials Science for Energy Technologies**, Dongcheng, v. 3, p. 91-96, 2020.

KAR, A. *et al*. Morphological effects on the photocatalytic properties of $SnO_2$ nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 810, p. 151718, 2019.

KHAN, W. S.; ASMATULU, R. Nanotechnology Emerging Trends, Markets, and Concerns. *In*: ASMATALU, R. (ed.). **Nanotechnology Safety**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 1-16.

KIM, S. *et al*. Dexamethasone therapy prevents delayed neuropsychiatric sequelae after carbon monoxide poisoning: a prospective registry-based study. **Clinical Toxicology**, Philadelphia, v. 61, n. 2, p. 98-103, 2023.

KIM, D. *et al*. Size-controlled synthesis of monodisperse gold nanooctahedrons and their surface-enhanced Raman scattering properties. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v.

468, n. 4-6, p. 245-248, 2009.

KINOSHITA, H. *et al*. Carbon monoxide poisoning. **Toxicology Reports**, Amsterdam, v. 7, p. 169-173, 2020.

KOYUNCU, S. *et al*. The detection of occult CO poisoning through noninvasive measurement of carboxyhemoglobin: A cross-sectional study. **American Journal of Emergency Medicine**, Philadephia, v. 38, n. 6, p. 1110-1114, 2019.

KUMAR, B.; CHAND SONI, T.; SINHA, S. K. Fabrication of $TiO_2$ nanotubes on Ti6Al4V thin plate for non-enzymatic cholesterol biosensor. **Materials Today:** Proceedings, Amsterdam, v. 66, p. 562-565, 2022.

LEADBEATER, N. E. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry. *In*: LEADBEATER, N. E. **Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 2010. p. 1-21.

LEWIŃSKA, G. *et al*. The role of small molecules and quantum dots doping on the morphology of layers for potential applications in ternary solar cells. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 134, p. 113056, 2022.

LI, C. *et al*. Oxygen exchange reactions over cerium oxide: An FT-IR study. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 123, n. 2, p. 436-442, 1990.

LI, C. *et al*. Facet-dependent photoelectrochemical performance of $TiO_2$ nanostructures: An experimental and computational study. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 137, n. 4, p. 1520-1529, 2015.

LI, H. *et al*. Structural, morphological and optical properties of shuttle-like $CeO_2$ synthesized by a facile hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 722, p. 489-498, 2017.

LI, M. *et al*. Effect of Dopants on the Adsorption of Carbon Dioxide on Ceria Surfaces. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 8, n. 21, p. 3651-3660, 2015.

LI, L. *et al*. Photoluminescence properties of $CeO_2$:$Eu^{3+}$ nanoparticles synthesized by a sol-gel method. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 2, p. 610-617, 2009.

LI, L. *et al*. Electrical properties of nanocube $CeO_2$ in advanced solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 43, n. 28, p. 12909-12916, 2018.

LIMA, D. S. D. *et al*. Enhanced photocatalytic activity of cobalt-doped titanate nanotube heterostructures decorated with $Cu_2O$-CuO nanoparticles for organic pollutant degradation under UV and visible irradiation. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 563, p. 150313, 2021.

LIN, M. *et al*. Hydrothermal synthesis of $CeO_2$ nanocrystals: Ostwald ripening or oriented attachment?. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 12, n. 6, p. 3296-3303, 2012.

LIN, T. *et al*. The Morphologies of the Semiconductor Oxides and Their Gas-Sensing

Properties. **Sensors**, Basel, v. 17, n. 12, p. 2779, 2017.

LIU, X.; CHEN, S.; WANG, X. Synthesis and photoluminescence of $CeO_2$:$Eu^{3+}$ phosphor powders. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 127, n. 2, p. 650-654, 2007.

LIU, X. *et al*. Zr-doped $CeO_2$ nanorods as versatile catalyst in the epoxidation of styrene with tert-butyl hydroperoxide as the oxidant. **Applied Catalysis A:** General, Amsterdam, v. 503, p. 117-123, 2015.

LIU, D. *et al*. Rapid Synthesis of Monodisperse Au Nanospheres through a Laser Irradiation -Induced Shape Conversion, Self-Assembly and Their Electromagnetic Coupling SERS Enhancement. **Scientific Reports**, London, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2015.

LIU, X. *et al*. Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 131, n. 9, p. 3140-3141, 2009.

LIU, H. *et al*. Hydrothermal synthesis of Pd-doped $CeO_2$ nanomaterials and electrochemical detection for phenol. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 586, p. 126626, 2022.

LOJKOWSKI, W. *et al*. Solvothermal synthesis of nanocrystalline zinc oxide doped with $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$ and $Cr^{3+}$ ions. **Journal of Nanoparticle Research**, Dordrecht, v. 11, n. 8, p. 1991-2002, 2009.

LÓPEZ-MENA, E. R. *et al*. Simple Route to Obtain Nanostructured $CeO_2$ Microspheres and CO Gas Sensing Performance. **Nanoscale Research Letters**, Heidelberg, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2017.

LU, F. *et al*. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, $H_2$ and $CH_4$. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 66, n. 1-3, p. 225-227, 2000.

LUO, M. F.; YAN, Z. L.; JIN, L. Y. Structure and redox properties of $Ce_xPr_{1-x}O_{2-\delta}$ mixed oxides and their catalytic activities for CO, $CH_3OH$ and $CH_4$ combustion. **Journal of Molecular Catalysis A:** Chemical, Amsterdam, v. 260, n. 1-2, p. 157-162, 2006.

MA, Y. *et al*. Interface engineering in $CeO_2$ (1 1 1) facets decorated with CdSe quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, Philadelphia, v. 579, p. 707-713, 2020.

MAHMOUD, W. E. *et al*. Structure and properties of the Mn doped $CeO_2$ thin film grown on LaAlO3 (0 0 1) via a modified sol-gel spin-coating technique. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 640, p. 122-127, 2015.

MAI, H. X. *et al*. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 51, p. 24380-24385, 2005.

MAJUMDER, D.; ROY, S. Development of Low-ppm CO Sensors Using Pristine $CeO_2$

Nanospheres with High Surface Area. **ACS Omega**, Washington, v. 3, n. 4, p. 4433-4440, 2018.

MAKISHIMA, A.; SAKAMOTO, H.; QIU, J. The preparation and surface roughness of $CeO_2$–$TiO_2$ films by a sol–gel spin-coating process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 349, n. 1-3, p. 355-359, 2004.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 9, n. 123, p. 6814-6817, 2018.

MALLESHAPPA, J. *et al*. Structural, photoluminescence and thermoluminescence properties of $CeO_2$ nanoparticles. **Optik**, Jena, v. 127, n. 2, p. 855-861, 2016.

MANIKANIKA; KUMAR, J.; JASWAL, S. Role of nanotechnology in the world of cosmetology: A review. **Materials Today:** Proceedings, Amsterdam, v. 45, p. 3302-3306, 2021.

MASLAKOV, K. I. *et al*. XPS study of ion irradiated and unirradiated $CeO_2$ bulk and thin film samples. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 448, p. 154-162, 2018.

MATOVIĆ, B. *et al*. Influence of Mg doping on structural, optical and photocatalytic performances of ceria nanopowders. **Processing and Application of Ceramics**, Novi Sad, v. 11, n. 4, p. 304-310, 2017.

MCBRIDE, J. R. *et al*. Raman and x-ray studies of $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 76, n. 4, p. 2435-2441, 1994.

MERCADELLI, E. *et al*. Synthesis of $CeO_2$ nano-aggregates of complex morphology. **Ceramics International**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 629-634, 2013.

MERINA ALBERT, H. *et al*. Performance of $ZnSO_4$ doped $CeO_2$ nanoparticles and their antibacterial mechanism. **Materials Today:** Proceedings, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 1030-1034, 2021.

MIAO, H. *et al*. Origin of enhanced photocatalytic activity of F-doped $CeO_2$ nanocubes. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 370, p. 427-432, 2016.

MINEO, G. *et al*. $H_2$ detection mechanism in chemoresistive sensor based on low-cost synthesized $WO_3$ nanorods. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 348, p. 130704, 2021.

MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 237, p. 749-775, 2016.

MISHRA, S. *et al*. Rapid microwave – Hydrothermal synthesis of $CeO_2$ nanoparticles for simultaneous adsorption/photodegradation of organic dyes under visible light. **Optik**, Jena, v. 169, p. 125-136, 2018.

MITTAL, M.; GUPTA, A.; PANDEY, O. P. Role of oxygen vacancies in Ag/Au doped $CeO_2$ nanoparticles for fast photocatalysis. **Solar Energy**, Oxford, v. 165, p. 206-216, 2018.

MOKOENA, T. P.; SWART, H. C.; MOTAUNG, D. E. A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 805, p. 267-294, 2019.

MOKRUSHIN, A. S. *et al*. Gas-sensitive nanostructured ZnO films praseodymium and europium doped: Electrical conductivity, selectivity, influence of UV irradiation and humidity. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 589, p. 152974, 2022.

MOUSAVI-KAMAZANI, M.; AZIZI, F. Facile sonochemical synthesis of Cu doped $CeO_2$ nanostructures as a novel dual-functional photocatalytic adsorbent. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 58, p. 104695, 2019.

NEGI, K. *et al*. Nanostructured $CeO_2$ for selective-sensing and smart photocatalytic applications. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 13, p. 15281-15289, 2018.

NIRUBAN BHARATHI, R.; SANKAR, S. Structural, optical and magnetic properties of Pr doped $CeO_2$ nanoparticles synthesized by citrate-nitrate auto combustion method. **Journal of Materials Science:** Materials in Electronics, New York, v. 29, p. 6679-6691, 2018.

NOH, K. J. *et al*. Improved CO Oxidation via Surface Stabilization of Ceria Nanoparticles Induced by Rare-Earth Metal Dopants. **ACS Applied Nano Materials**, Washington, v. 2, n. 10, p. 6473-6481, 2019.

OLIVEIRA, R. C. *et al*. Influence of Synthesis Time on the Morphology and Properties of $CeO_2$ Nanoparticles: An Experimental-Theoretical Study. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 20, n. 8, p. 5031-5042, 2020.

OLIVEIRA, R. C. *et al*. Charge transfer in Pr-Doped cerium oxide: Experimental and theoretical investigations. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 249, p. 122967, 2020.

OLIVEIRA, L. L. *et al*. Structural, electronic paramagnetic resonance and magnetic properties of praseodymium-doped rare earth $CeO_2$ semiconductors. **Ceramics International**, v. 47, n. 15, p. 20768-20780, 2021.

OOSTHUIZEN, D. N.; MOTAUNG, D. E.; SWART, H. C. Gas sensors based on $CeO_2$ nanoparticles prepared by chemical precipitation method and their temperature-dependent selectivity towards $H_2S$ and $NO_2$ gases. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 505, p. 144356, 2020.

ORTEGA, P. P. *et al*. Synthesis, structure and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ garnets prepared by the soft chemical method. **Processing and Application of Ceramics**, Novi Sad, v. 8, n. 4, p. 211-218, 2014.

ORTEGA, P. P. *et al*. Tuning structural, optical, and gas sensing properties of ceria-based materials by rare-earth doping. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 888, p. 161517, 2021.

ORTEGA, P. P. *et al*. Towards carbon monoxide sensors based on europium doped cerium dioxide. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 464, 2019.

ORTEGA, P. P. *et al*. Multifunctional environmental applications of ZnO nanostructures synthesized by the microwave-assisted hydrothermal technique. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 542, p. 148723, 2021.

PATEL, V. R. *et al*. Structural and electrical properties of $CeO_2$ monolayers using first-principles calculations. **Solid State Communications**, Oxford, v. 307, p. 113801, 2020.

PENG, R. *et al*. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over $Pt/CeO_2$ catalysts. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 220, p. 462-470, 2018.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Effect of NaOH on morphologies and photocatalytic activities of $CeO_2$ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 193, p. 161-164, 2017.

QUAN, Y. H. *et al*. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of $CeO_2$ for toluene combustion. **Ranliao Huaxue Xuebao**, Beijing, v. 49, n. 2, p. 211-219, 2021.

RAFIQUE, M. *et al*. Nanostructure materials and their classification by dimensionality. *In*: TAHIR, M. B.; RAFIQUE, M.S.; RAFIQUE, M. (ed.). **Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications.** Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 27-44.

RAJ, A. K. V. *et al*. Influence of local structure on photoluminescence properties of $Eu^{3+}$ doped $CeO_2$ red phosphors through induced oxygen vacancies by contrasting rare earth substitutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 19, n. 30, p. 20110-20120, 2017.

RAJ, N. B. *et al*. Eco-friendly synthesis of $CeO_2$ NPs using Aloe barbadensis Mill extract: Its biological and photocatalytic activities for industrial dye treatment applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, Amsterdam, v. 7, p. 100038, 2021.

RAJESH, K. *et al*. Incorporation of silver ion on structural and optical characteristics of $CeO_2$ nanoparticles: White LED applications. **Optik**, Jena, v. 216, p. 164800, 2020.

RICHARD, B.; LEMYRE, J.-L.; RITCEY, A. M. Nanoparticle Size Control in Microemulsion Synthesis. **Langmuir**, Washington, v. 33, n. 19, p. 4748-4757, 2017.

ROCA-BARCELÓ, A. *et al*. Temporal trends and demographic risk factors for hospital admissions due to carbon monoxide poisoning in England. **Preventive medicine**, Amsterdam, v. 136, p. 106104, 2020.

ROCHA, L. S. R. *et al*. Experimental and theoretical interpretation of the order/disorder clusters in $CeO_2$:La. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 510, p. 145216, 2020.

ROCHA, L. S. R. *et al*. Novel Approaches of Nanoceria with Magnetic, Photoluminescent,

and Gas-Sensing Properties. **ACS Omega**, Washington, v. 5, n. 25, p. 14879-14889, 2020.

ROCHA, L. S. R. *et al*. Novel gas sensor with dual response under CO(g) exposure: Optical and electrical stimuli. **Physica B:** Condensed Matter, Amsterdam, v. 536, p. 280-288, 2018.

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**, London, v. 12, n. 1, p. 1-17, 2022.

RYAN, T. J.; ARNOLD, K. J. Residential carbon monoxide detector failure rates in the United States. **American Journal of Public Health**, Washington, v. 101, n. 10, p. e15, 2011.

SABARI ARUL, N. *et al*. Synthesis of $CeO_2$ nanorods with improved photocatalytic activity: Comparison between precipitation and hydrothermal process. **Journal of Materials Science:** Materials in Electronics, New York, v. 24, n. 5, p. 1644-1650, 2013.

SAJANLAL, P. R. *et al*. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. **Nano Reviews**, Oxfordshire, v. 2, n. 1, p. 5883, 2011.

SANTIAGO, A. A. G. *et al*. Fast and continuous obtaining of $Eu^{3+}$ doped $CeO_2$ microspheres by ultrasonic spray pyrolysis: characterization and photocatalytic activity. **Journal of Materials Science:** Materials in Electronics, New York, v. 30, n. 12, p. 11508-11519, 2019.

SATO, K. Grain-boundary structures associated with ionic transport in Gd-doped ceria nanostructured electrolyte. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 119, n. 10, p. 5734-5738, 2015.

SAYLE, T. X. T.; PARKER, S. C.; SAYLE, D. C. Oxidising CO to $CO_2$ using ceria nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 7, n. 15, p. 2936-2941, 2005.

SHARMA, P. K.; PANDEY, O. P. Enhanced photocatalytic activity with metal ion doping and co-doping in $CeO_2$ nanoparticles. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 126, p. 106846, 2022.

SHEN, Z. *et al*. Tuning the concentration of surface/bulk oxygen vacancies in $CeO_2$ nanorods to promote highly efficient photodegradation of organic dyes. **Chinese Chemical Letters**, London, v. 32, n. 8, p. 2524-2528, 2021.

SHI, X. *et al*. Oxygen vacancy enhanced biomimetic superoxide dismutase activity of $CeO_2$-Gd nanozymes. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 39, n. 9, p. 1108-1116, 2020.

SHIN, M. *et al*. Morbidity and Mortality of Unintentional Carbon Monoxide Poisoning: United States 2005 to 2018. **Annals of Emergency Medicine**, Philadelphia, v. 81, n. 3, p. 309-317, 2023.

SHINDE, S. R.; SHINDE, V. P. Liquefied petroleum gas sensing performance of

solochemically synthesized ZnO nanorods: Role of precursors and fractal analysis. **Sensors and Actuators A:** Physical, Amsterdam, v. 345, p. 113800, 2022.

SINGH, M.; GOYAL, M.; DEVLAL, K. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. **Journal of Taibah University for Science**, Madinah, v. 12, n. 4, p. 470-475, 2018.

SINGH, R. *et al*. Nanosheet and nanosphere morphology dominated photocatalytic & antibacterial properties of ZnO nanostructures. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 89, p. 1-14, 2019.

SIVAPRAKASH, V.; NARAYANAN, R. Synthesis of $TiO_2$ nanotubes via electrochemical anodization with different water content. **Materials Today:** Proceedings, Amsterdam, v. 37, n. 2, p. 142-146, 2021.

SKORODUMOVA, N. V. *et al*. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. **Physical Review Letters**, Washington, v. 89, n. 16, p. 166601, 2002.

SMIJS, T. G.; PAVEL, S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. **Nanotechnology, Science and Applications**, Macclesfield, v. 4, n. 1, p. 95-112, 2011.

SMIL, V. **Energy Transitions:** Global and National Perspectives. 2nd ed. [*s.l.*]: Praeger, 2017. 296 p.

SONI, B.; MAKKAR, S.; BISWAS, S. Effects of surface structure and defect behavior on the magnetic, electrical, and photocatalytic properties of Gd-doped $CeO_2$ nanoparticles synthesized by a simple chemical process. **Materials Characterization**, Philadelphia, v. 174, p. 110990, 2021.

SPAGNOLI, E. *et al*. Design of a metal-oxide solid solution for selective detection of ethanol with marginal influence by humidity. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 370, p. 132426, 2022.

SPAGNOLI, E. *et al*. Development and characterization of $WO_3$ nanoflakes for selective ethanol sensing. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 347, p. 130593, 2021.

SPEZZATI, G. *et al*. CO oxidation by Pd supported on $CeO_2$(100) and $CeO_2$(111) facets. **Applied Catalysis B:** Environmental, Amsterdam, v. 243, p. 36-46, 2019.

SRIVASTAVA, R. Eco-friendly and morphologically-controlled synthesis of porous $CeO_2$ microstructure and its application in water purification. **Journal of Colloid and Interface Science**, Philadelphia, v. 348, n. 2, p. 600-607, 2010.

STEARNS, D.; SIRCAR, K. National unintentional carbon monoxide poisoning estimates using hospitalization and emergency department data. **American Journal of Emergency Medicine**, Philadelphia, v. 37, n. 3, p. 421-426, 2019.

SUDARSHAN, K. *et al*. Defect evolution in $Eu^{3+}$, $Nb^{5+}$ doped and co-doped $CeO_2$: X-ray diffraction, positron annihilation lifetime and photoluminescence studies. **Inorganic**

**Chemistry Frontiers**, Cambridge, v. 6, n. 8, p. 2167-2177, 2019.

SYED KHADAR, Y. A. *et al*. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt doped cerium oxide ($CeO_2$ :Co) nanoparticles by using hydrothermal method. **Journal of Materials Research and Technology**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 267-274, 2019.

TAN, Z. *et al*. Differentiating Surface Ce Species among $CeO_2$ Facets by Solid-State NMR for Catalytic Correlation. **ACS Catalysis**, Washington, v. 10, n. 7, p. 4003-4011, 2020.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi B**, Weinheim, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

THORAT, A. V. *et al*. A positron annihilation spectroscopic investigation of europium-doped cerium oxide nanoparticles. **Nanoscale**, Cambridge, v. 6, n. 1, p. 608-615, 2013.

TORRES, A. Intoxicação por monóxido de carbono causou morte de família brasileira no Chile. **Estadão**, [*s.l.*], 1 jun. 2019. Disponível em: https://brasil.estadao.com.br/noticias/geral,intoxicacao-por-monoxido-de-carbono-causou-morte-de-familia-brasileira-no-chile,70002852222. Acesso em: 10 out. 2022.

UMAR, A. *et al*. An efficient chemical sensor based on $CeO_2$ nanoparticles for the detection of acetylacetone chemical. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 864, p. 114089, 2020.

VAN MINH HAI, H. *et al*. Superior detection and classification of ethanol and acetone using 3D ultra-porous $\gamma$-$Fe_2O_3$ nanocubes-based sensor. **Sensors and Actuators B:** Chemical, Amsterdam, v. 362, p. 131737, 2022.

VAN WESTEN, T.; GROOT, R. D. Effect of Temperature Cycling on Ostwald Ripening. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 18, n. 9, p. 4952-4962, 2018.

VAZ, I. C. F. *et al*. Electrical transport mechanisms of Neodymium-doped rare-earth semiconductors. **Journal of Materials Science:** Materials in Electronics, New York, v. 33, n. 15, p. 11632-11649, 2022.

VIMAL, G. *et al*. Structural studies and luminescence properties of $CeO_2$:$Eu^{3+}$ nanophosphors synthesized by oxalate precursor method. **Applied Nanoscience**, Heidelberg, v. 5, n. 7, p. 837-846, 2015.

VINOD KUMAR, T. *et al*. Investigation on the physicochemical properties of $Ce_{0.8}Eu_{0.1}M_{0.1}O_{2-\delta}$ (M = Zr, Hf, La, and Sm) solid solutions towards soot combustion. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 42, n. 7, p. 5276-5283, 2018.

WANG, Y. *et al*. Evaluation of the Effects of Nanomaterials on Rice (Oryza sativa L.) Responses: Underlining the Benefits of Nanotechnology for Agricultural Applications. **ACS Agricultural Science & Technology**, Washington, v. 1, n. 2, p. 44-54, 2021.

WANG, G. *et al*. Synthesis, characterization and photoluminescence of $CeO_2$ nanoparticles by a facile method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam,

v. 493, n. 1-2, p. 202-207, 2010.

WANG, Z. *et al*. Comparative study of $CeO_2$ and doped $CeO_2$ with tailored oxygen vacancies for CO oxidation. **ChemPhysChem**, Weimheim, v. 12, n. 15, p. 2763-2770, 2011.

WANG, C. *et al*. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. **Sensors**, Basel, v. 10, n. 3, p. 2088-2106, 2010.

WANG, H. *et al*. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 4, n. 15, p. 3794-3799, 2002.

WEERATHUNGA, H. *et al*. Nanostructure Shape-Effects in ZnO heterogeneous photocatalysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, Philadelphia, v. 606, p. 588-599, 2022.

XIE, S. *et al*. Ceria and ceria-based nanostructured materials for photoenergy applications. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 34, p. 313-337, 2017.

YADAV, A. A. *et al*. Hierarchically designed $NiCo_2O_4$ nanowire/$NiCo_2O_4$ nanosheet electrodes for high-performance energy storage applications. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 34, p. 102340, 2022.

YANG, L. *et al*. Synthesis of rare earth doped $Si_3N_4$ nanowires with excellent luminescence properties by plasma-assisted direct nitridation method. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 915, p. 165458, 2022.

YUAN, Q. *et al*. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. **Journal of Colloid and Interface Science**, Philadelphia, v. 335, n. 2, p. 151-167, 2009.

ZHANG, N.; CHU, D. Fabrication of flower-like hierarchical ZnO nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 14, p. 251-255, 2019.

ZHANG, B. *et al*. Synthesis of $CeO_2$ nanoparticles with different morphologies and their properties as peroxidase mimic. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 102, n. 4, p. 2218-2227, 2019.

ZHANG, H. *et al*. Detection of 2-ethyl hexanol and dioctyl phthalate with potentiometric sensor based on ordered ZnO nanorods sensing electrode. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 330, p. 133330, 2023.

ZHANG, X. *et al*. $CeO_2$ nanoparticles modified by CuO nanoparticles for low-temperature CO oxidation with high catalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 147, p. 109651, 2020.

ZHANG, B. *et al*. Facet-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanocrystals for Triiodide Reduction in Dye-Sensitized Solar Cells. **Scientific Reports**, London, v. 3, n. 1, p. 1-7, 2013.

ZHANG, C. *et al*. Facile electrochemical synthesis of $CeO_2$ hierarchical nanorods and nanowires with excellent photocatalytic activities. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 38, n. 6, p. 2581-2586, 2014.

ZHANG, Q. *et al*. Controlling oxygen vacancies and enhanced visible light photocatalysis of $CeO_2$/ZnO nanocomposites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, Amsterdam, v. 392, p. 112156, 2020.

ZHANG, Z. J.; ZHENG, Q. C.; SUN, L. Synthesis of 2-D nanostructured $BiVO_4$:Ag hybrid as an efficient electrode material for supercapacitors. **Ceramics International**, Oxford, v. 43, n. 18, p. 16217-16224, 2017.

ZHAO, H. *et al*. 3D Nanostructures for the Next Generation of High-Performance Nanodevices for Electrochemical Energy Conversion and Storage. **Advanced Energy Materials**, Weimheim, v. 10, n. 28, p. 2001460, 2020.

ZHENG, N. C. *et al*. Shape-dependent adsorption of $CeO_2$ nanostructures for superior organic dye removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, Philadelphia, v. 525, p. 225-233, 2018.

ZHOU, K. *et al*. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 229, n. 1, p. 206-212, 2005.