

PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA

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

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
------	--

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.

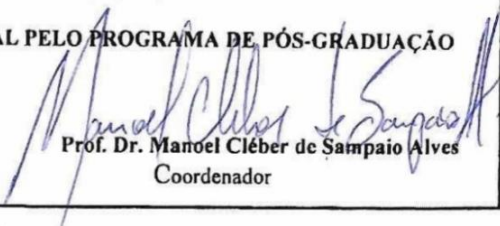


PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA

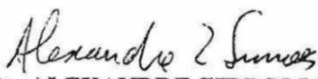
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

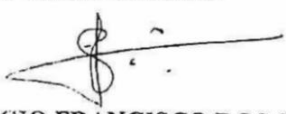
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

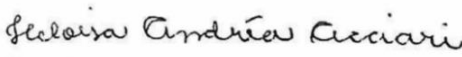
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

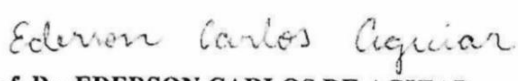

Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

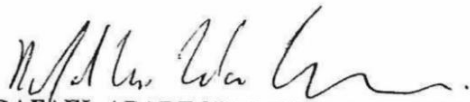
BANCA EXAMINADORA:


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


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


Prof. Dr. HELOISA ANDREA ACCIAR
UNESP
participou por videoconferência


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


Prof. Dr. RAFAEL APARECIDO CIOLA AMORES
UFABC
participou por videoconferência

ABRIL de 2023

DADOS CURRICULARES

PEDRO PAULO DA SILVA ORTEGA

NASCIMENTO	24/12/1991 – Cruzeiro / SP
FILIAÇÃO	Edenilson Benedito Ortega Djanira Maria da Silva Ortega
2011/2016	Curso de Graduação Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2016/2018	Curso de Pós-Graduação Mestre em Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2018/2023	Curso de Pós-Graduação Doutor em Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá 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* $[\text{CeO}_8]$ 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 possibilidades para modificação dessas amostras, possibilitando aplicações na área de sensores de gás, fotocatalise, 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 $[\text{CeO}_8]$ 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 semiconductor em função da atmosfera.....	21
Figura 3 – Ilustração das possíveis terminações e <i>clusters</i> 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 _x O 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 fotocatalise 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 <i>screen-printing</i>	59

Figura 21 – Configuração do sistema de sensoriamento de gases.....	61
Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ 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 $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$).....	66
Figura 24 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$).....	67
Figura 25 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanobastões de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$).....	68
Figura 26 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanobastões/nanocubos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$).....	69
Figura 27 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocubos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$).....	70
Figura 28 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanopoliedros de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$).....	71
Figura 29 – Mecanismos de crescimento de algumas nanoestruturas pela síntese HAM	73
Figura 30 – Difractometria de raios X, refinamento Rietveld e deslocamento do pico (111) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias.....	74
Figura 31 – Espectro de espalhamento Raman das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias.....	76
Figura 32 – Espectro de infravermelho das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ 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 $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias	82
Figura 35 – Espectro de emissões fotoluminescente das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias.....	85
Figura 36 – Diagrama de cromaticidade (CIE 1931) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias.....	87
Figura 37 – Espectro exploratório de XPS das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ 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 céria pura e dopadas com európio com diferentes morfologias	101
Figura 44 - Dimensões e características superficiais dos filmes depositados pela técnica de <i>screen-printing</i>	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 $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ expostos a 25 ppm de CO e 16% de umidade relativa (RH%) a 450°C.....	110
Figura 53 – Filmes espessos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ expostos a diferentes concentrações a 380°C (a) e a 450°C (b)	112
Figura 54 – Filmes espessos de nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ 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 ($\tan \delta$) na frequência de 2,45 GHz ...	39
Tabela 3 – Parâmetros geométricos e de Rietveld das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias.....	75
Tabela 4 – Número de onda, FWHM e razão I_D/I_{F2g} das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias.....	77
Tabela 5 – Energias de bandgap e coeficiente de determinação (R^2) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ 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 $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ 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	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
CVOs	<i>Clusters</i> de vacância de oxigênio
DRIFT	<i>Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i>
E _{gap}	<i>Bandgap</i>
FEG-SEM	<i>Field emission scanning electron microscopy</i> – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
FTIR	<i>Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	<i>Full width at half minimum</i> – Largura de pico a meia altura
HRTEM	<i>High resolution transmission electron microscopy</i> – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
HAM	Hidrotermal assistido por micro-ondas
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IFIMAT	Instituto De Física De Materiales
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
IQ	Instituto de Química
ISO	Isopropanol
LED	<i>Light emitting diode</i>
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
PALS	<i>Positron annihilation lifetime spectroscopy</i> – Espectroscopia de aniquilação de pósitrons
p-BQ	p-Benzoquinona
PL	<i>Photoluminescence</i> – Fotoluminescência
RE	<i>Rare-earth</i> – Terra-rara
RGB	<i>Red Green Blue</i>
RH%	<i>Relative humidity percentage</i> – Porcentagem de umidade relativa
RhB	Rodamina B

ROS	<i>Reactive Oxygen Species</i> – Espécies reativas de oxigênio
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> – 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	<i>Volatile organic compounds</i> – Compostos orgânicos voláteis
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
XRD	<i>X-ray diffractometry</i> – Difractometria 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 HIDROTHERMAL 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 fotocatalise	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 (CO₂) 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

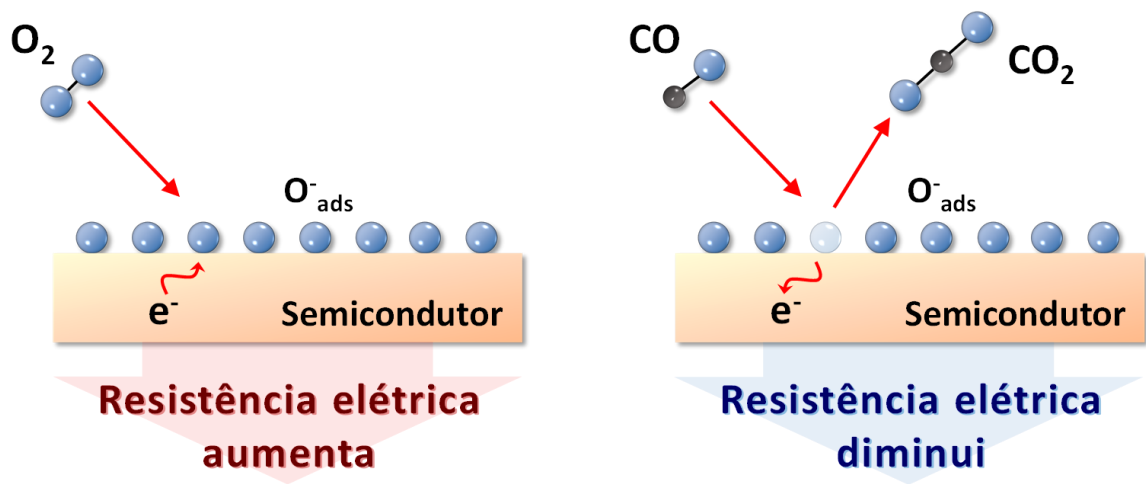
O CO é a principal causa de mortes por envenenamento em muitos países (BRAUBACH *et al.*, 2013; ROCA-BARCELÓ *et al.*, 2020). Segundo os dados mais recentes disponíveis, intoxicações por CO foram responsáveis por mais de 35 mil óbitos no mundo todo em 2017 (ROCA-BARCELÓ *et al.*, 2020). Somente nos EUA 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 durante 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.

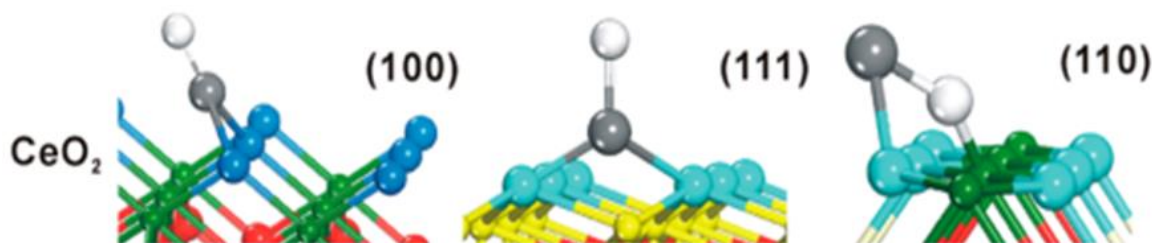
O dióxido de cério (CeO_2), ou céria, tem se mostrado um material promissor como componente de sensores de gás. O CeO_2 é um semicondutor tipo-n não estequiométrico (CeO_{2-x}) capaz de agir como sensor de CO devido a uma combinação de propriedades: mobilidade de vacâncias de oxigênio, capacidade de 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 semiconductor 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 semiconductor, 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 $\text{Pr } 5d$ para os $\text{O } 2p$, 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 ($\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$, $x = 0,08$) 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;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 NANOESTRUTURAS

O campo da nanotecnologia tem se desenvolvido continuamente desde as primeiras publicações sobre o tema no final da década de 80 (BAYDA *et al.*, 2019). Desde então, cientistas têm tentado explorar o enorme potencial dos nanomateriais por meio de modificações na sua composição, estrutura, morfologia e tamanho de partícula. Para ser considerado nano, uma partícula deve ter pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (entre 1 e 100 nm) e são classificadas de acordo com a sua dimensionalidade: zero-dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D). Nessa classificação, os números representam quantas dimensões estão fora da escala nanométrica, ou seja, são maiores que 100 nm. Assim, nanoestruturas 0D possuem todas as suas dimensões medindo até 100 nm; as nanoestruturas 1D possuem uma dimensão maior e duas menores que 100 nm, e assim por diante (RAFIQUE *et al.*, 2020). Porém, há divergências na literatura se a classificação 3D se enquadra como um nanomaterial, uma vez que todas as suas dimensões são maiores que 100 nm (RAFIQUE *et al.*, 2020). Uma melhor definição da classe 3D de nanoestruturas é fornecida por (ZHAO *et al.*, 2020), que a descrevem como um conjunto formado de nanoestruturas 1D ou 2D, estruturas 3D contendo nanoporos ou materiais hierárquicos (materiais 3D construídos a partir de blocos de materiais menores, como as esferas ocas). O Quadro 1 mostra alguns exemplos de cada tipo de nanoestrutura e suas aplicações.

Quadro 1 – Classificação de nanoestruturas, tipos e aplicações

Classe	Nanoestrutura	Aplicação	Referência
0D	Pontos Quânticos	Células fotovoltaicas	(LEWIŃSKA <i>et al.</i> , 2022)
1D	Nanotubos	Biossensores	(KUMAR <i>et al.</i> , 2022)
	Nanobastões	Sensores de gás	(SHINDE; SHINDE, 2022)
2D	Nanofolhas	Supercapacitores	(ZHANG <i>et al.</i> , 2017)
	Nanoflocos	Sensores de gás	(KANAPARTHI; SINGH, 2020)
3D	Nanoflores	Fotocatalisadores	(ZHANG; CHU, 2019)
	Hierárquica	Energia	(YADAV <i>et al.</i> , 2022)

Fonte: produção do autor

Nanoestruturas apresentam propriedades (ópticas, elétricas, magnéticas, químicas e físicas) diferentes daquelas encontradas na sua versão em volume (ou *bulk*), apresentando diversas vantagens para aplicações em que fenômenos de superfície sejam dominantes. Por exemplo, o alumínio é um metal estável na sua forma de *bulk*, mas torna-se extremamente reativo na forma de nanopartículas, sendo adicionado a explosivos e composições pirotécnicas para melhorar a performance (JONES *et al.*, 2003). As propriedades ópticas dos óxidos de zinco (ZnO) e titânio (TiO₂) também variam conforme o tamanho de partícula. Partículas micrométricas de TiO₂ absorvem radiação ultravioleta na faixa de 280 a 315 nm (ultravioleta B, UVB), enquanto o ZnO é mais efetivo na faixa de 315 a 400 nm (ultravioleta A, UVA), fazendo desses materiais ingredientes essenciais de cremes protetores solares. Ao reduzir o tamanho de partícula para a escala nanométrica, a faixa de absorção de radiação ultravioleta do ZnO e TiO₂ muda e sua coloração passa de branco para transparente. Nestes casos, os níveis eletrônicos de energia tendem a se tornar discretos quanto menor for o tamanho da partícula e não mais podem ser interpretados como bandas contínuas (SMIJS; PAVEL, 2011). Os estudos de (LU *et al.*, 2000) mostram que o tamanho de partícula é essencial para aplicações em sensores de gás. Os autores utilizaram partículas de SnO₂ com diferentes tamanhos e observaram que para tamanhos maiores que 50 nm não houve variações na sensibilidade frente ao CO; entretanto, para partículas menores que 10 nm, a sensibilidade aumenta exponencialmente.

As nanoestruturas possuem uma elevada área de superfície específica quando comparadas às estruturas micrométricas ou em forma de *bulk*, ou seja, uma nanopartícula possui uma proporção maior de átomos na superfície em relação ao seu interior. Esses átomos expostos possuem ligações incompletas e são mais reativos, dando origem à elevada reatividade dos materiais nanoestruturados, tornando-os ótimos catalisadores. Quanto maior a área de superfície, mais interessante torna-se sua aplicação em sensores de gás, pois oferecem mais sítios disponíveis para a adsorção das moléculas dos gases, aumentando a sua sensibilidade. Logo, devido a um grande leque de possibilidades de síntese, materiais, tamanhos, morfologias, propriedades e aplicações, além de todo o potencial científico, tecnológico e comercial, o interesse no desenvolvimento de tecnologias baseadas em materiais nanoestruturados tem crescido continuamente. Como mostra a Tabela 1, houve um aumento significativo nas tendências de mercado para diversos tipos de nanomateriais em um período de cinco anos (entre 2010 e 2015). As análises de mercado mais recentes apontam para uma perspectiva de crescimento de US\$ 2,4 bilhões em 2021 para US\$ 33,63 bilhões em 2030 (ALLIEDMARKETRESEARCH, 2023). Segundo a

empresa de análises *Emergen Research* (EMERGENRESEARCH, 2023), o segmento de nanosensores deverá representar a maior parcela de receita em nanotecnologia durante o período de 2022 a 2030, evidenciando a importância do tema desenvolvido neste trabalho. De acordo com a mesma empresa, a corrida pelo domínio da nanotecnologia tem sido disputada principalmente pelos Estados Unidos e pela China. Embora os EUA venham liderando as receitas (44,5% em 2021), espera-se que a China tenha o maior crescimento entre todos os países entre 2022 e 2030.

Tabela 1 – Tendências mundiais para o mercado de nanomateriais (2010 a 2015)

Nanomateriais	2005 (US\$M)	2010 (US\$M)
Nanopartículas cerâmicas	179	1.500
Nanopartículas metálicas	89	770
Materiais nanoporosos	54	690
Nanotubos de carbono	43	260
Metais nanoestruturados	28	198
Dendrímeros	12	42
Pontos quânticos	4,3	38
Fulerenos	2,5	60
Nanofios	<1,0	16

Fonte: adaptado de KHAN; ASMATULU (2013).

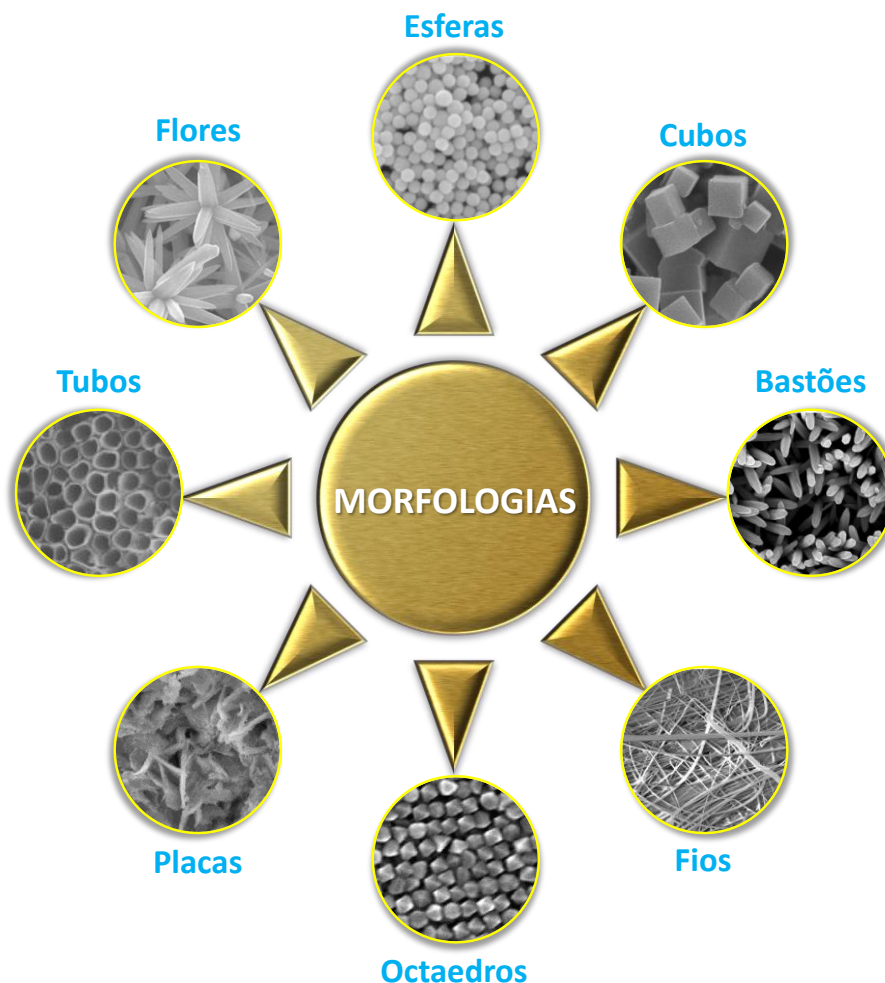
Quanto à pesquisa científica, apesar de os pesquisadores chineses ainda estarem atrás dos americanos em relação ao número de publicações e citações em revistas de alto impacto, a distância entre os dois países tem diminuído nos últimos anos devido aos financiamentos promovidos pelo governo chinês (DONG *et al.*, 2016). O Brasil, por sua vez, apresenta uma tendência de crescimento no desenvolvimento de pesquisas em nanotecnologia. Entre 2003 e 2013, o Brasil apareceu na 19ª posição na lista de países com mais publicações na área, com um número de artigos publicados quase 95% menor em relação aos americanos (DONG *et al.*, 2016). Já em 2022, o país subiu para a 15ª posição. Embora tenha apresentado uma evolução no período analisado, a baixa colocação mostra que ainda há a necessidade de maiores investimentos em pesquisas no campo da nanociência no Brasil.

2.2 NANOESTRUTURAS COM MORFOLOGIA CONTROLADA

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados permitiu avanços tecnológicos nos mais diversos campos de aplicação, desde engenharia e biotecnologia a alimentos e agricultura (ACHARYA; PAL, 2020; ALI *et al.*, 2020; BAJPAI *et al.*, 2021; MANIKANIKAI *et al.*, 2021; ORTEGA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2021). Atualmente, as pesquisas de ponta em nanotecnologia visam melhorar as propriedades das nanoestruturas e otimizar a sua síntese, aplicação e eficiência. Neste sentido, o controle do tamanho, dopantes e morfologias são alternativas promissoras para modificar as propriedades e aperfeiçoar a aplicabilidade desses materiais (AMORESI *et al.*, 2019; HAMIDIAN *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2021; RICHARD *et al.*, 2017). Assim, publicações discutindo a síntese, caracterização e aplicações de nanoestruturas têm se tornado cada vez mais relevantes (DULTA *et al.*, 2022).

A maioria das aplicações de materiais nanoestruturados está fundamentada em reações que acontecem nas suas superfícies, portanto, entender a química de superfície é indispensável. Sabe-se que as características superficiais estão estritamente correlacionadas com a morfologia: cada formato tem um conjunto diferente de facetas expostas, com diferentes terminações, *clusters*, defeitos e energias de superfície (AMORESI *et al.*, 2019; OLIVEIRA, R. C. *et al.*, 2020). Na literatura encontram-se diversos tipos de morfologias para diversos tipos de materiais, como nanofios, nanobastões, nanofolhas, nanocubos e nanoesferas (BRUCE *et al.*, 2022; KIM *et al.*, 2009; LIU, D. *et al.*, 2015; SIVAPRAKASH; NARAYANAN, 2021; VAN MINH HAI *et al.*, 2022; YANG *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2023), conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Nanoestruturas com diferentes morfologias



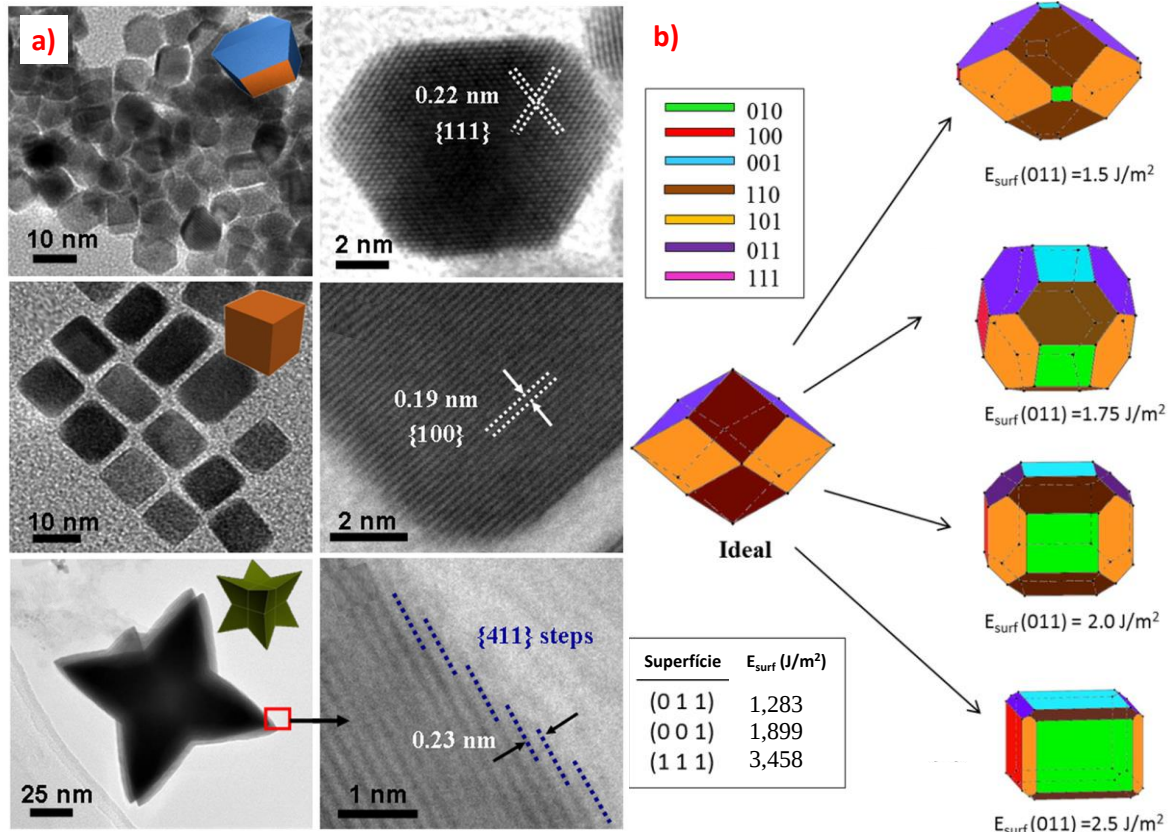
Fonte: adaptado de KAR *et al.* (2019), LI *et al.* (2015), SINGH *et al.* (2019), e TAN *et al.* (2020).

Em especial, muito esforço tem sido dedicado à síntese de nanoestruturas com morfologias controladas e ao estudo da sua influência nas propriedades de vários semicondutores, como o ZnO, SnO₂, TiO₂ e CeO₂ (KAR *et al.*, 2019; LI, C. *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2020). Por exemplo, Hamanaka *et al.* (2016) utilizaram nanopartículas, nanobastões e nanofolhas de SnO₂ para investigar as suas propriedades para a detecção de compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds*, ou VOCs). Os autores estabeleceram uma relação direta entre a performance no sensoriamento desses gases e as facetas expostas de cada morfologia, sendo que as amostras que apresentaram facetas (111) apresentaram melhores resultados que aquelas com facetas (110). Resultados similares foram obtidos para o ZnO, onde a atividade fotocatalítica frente ao álcool benzílico provou ser dependente da morfologia (WEERATHUNGA *et al.*, 2022). Segundo os autores, as facetas mais reativas foram (1011) > (0001) > (1010). Por meio de estudos

teóricos, eles comprovaram que as facetas (1011) possuem um maior número de átomos de oxigênio não-coordenados expostos, com elevada energia de adsorção e transferência de carga, levando à maior atividade observada experimentalmente para as nanoestruturas de ZnO com facetas (1011). Em outro estudo, Zheng *et al.* (2018) mostraram que a adsorção de moléculas do corante congo vermelho em nanoestruturas de CeO₂ foi extremamente dependente da morfologia das partículas. Morfologias do tipo *spindle* removeram 96% do corante de uma solução aquosa, enquanto morfologias do tipo octaedros foram capazes de remover somente 46%. Os autores atribuíram esses resultados à diferença nos valores de área de superfície específica de cada morfologia.

A principal forma de identificar as facetas expostas em amostras de materiais nanoestruturados é por meio de caracterização estrutural, como a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (TEM). Como mostra a Figura 5a, essa técnica permite observar o alinhamento dos átomos, defeitos superficiais e espaçamento atômico entre os planos cristalinos. Dessa forma, por meio de softwares como o ImageJ®, é possível analisar as micrografias e identificar quais são as facetas expostas com base no espaçamento entre os planos cristalinos. Além disso, estudos teóricos permitem obter os chamados “mapas de Wulff”, que são mapas de superfície baseados em cálculos computacionais que preveem as características superficiais de um composto, como por exemplo quais são as facetas expostas e suas respectivas energias (Figura 5b). Portanto, percebe-se que a morfologia domina a química de superfície das nanoestruturas e modifica como elas interagem com outras substâncias. Assim, a síntese de nanoestruturas com morfologias específicas e otimizadas permite aumentar a reatividade dos materiais nanoestruturados, resultando em reações mais rápidas, menor consumo de energia, melhor performance e aplicações mais específicas (GOUVEIA *et al.*, 2021).

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

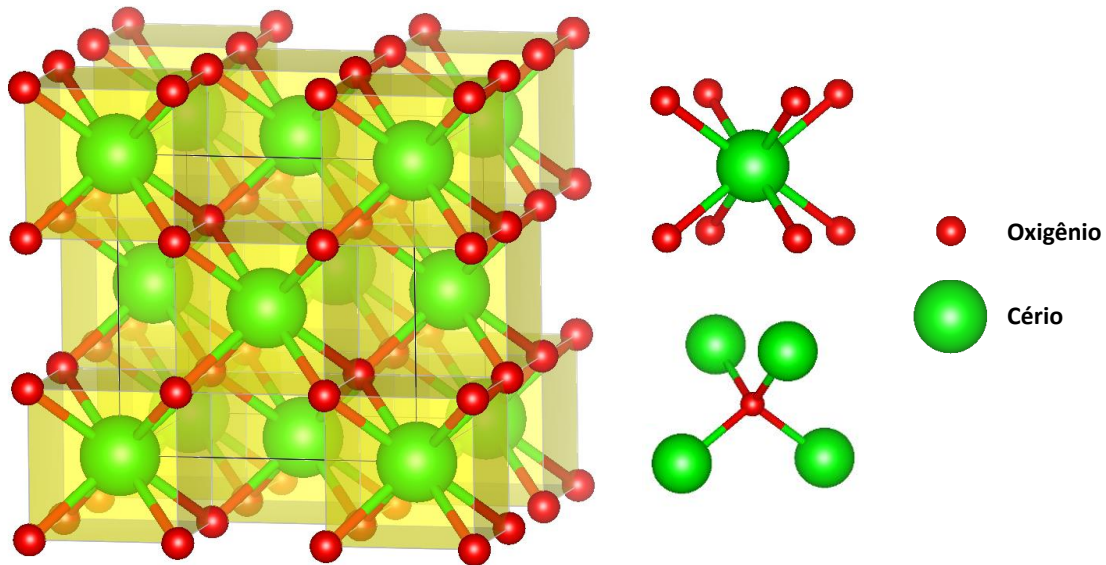


Fonte: Adaptado de FABBRO *et al.* (2015) e ZHANG *et al.* (2013).

2.3. DIÓXIDO DE CÉRIO

Entre os diversos óxidos metálicos discutidos nas seções anteriores, o dióxido de cério (CeO_2 ou céria) é um dos que mais atraem a atenção de pesquisadores ao redor do mundo com aplicações nas áreas de sensores de gás, células de combustível, fotocatalise, dispositivos LED e biotecnologia (DEUS *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2018; MERINA *et al.*, 2021; RAJESH *et al.*, 2020; SANTIAGO *et al.*, 2019). A estrutura cristalina da céria pertence à família de estruturas cúbicas do tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), com parâmetro de rede de 5.411 Å, conforme ilustra a Figura 6 (ORTEGA *et al.*, 2019). Nessa estrutura, os cátions de cério são coordenados octaedricamente por ânions de oxigênio, enquanto os ânions de oxigênio são coordenados tetraedricamente por cátions de cério.

Figura 6 – Estrutura do dióxido de cério e sítios octaédricos e tetraédricos ocupados pelos átomos de cério e oxigênio, respectivamente

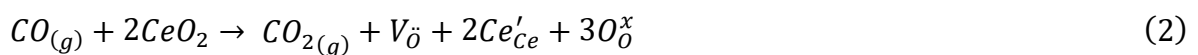


Fonte: produção do autor.

A céria é um semiconductor não-estequiométrico tipo-n com uma larga energia de *bandgap* (aproximadamente 3,2 eV) (AMORES *et al.*, 2019). Por não-estequiométrico, entende-se que a sua estequiometria real não corresponde a CeO_2 , mas sim a CeO_{2-x} , pois esse composto apresenta vacâncias intrínsecas de oxigênio resultantes da facilidade com que os cátions de cério podem se reduzir reversivelmente de Ce^{4+} para Ce^{3+} (ORTEGA *et al.*, 2021). Assim, durante a redução do CeO_2 , uma vacância de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$) é criada e dois elétrons oriundos dos orbitais 2p do oxigênio vacante são localizados nos orbitais 4f dos dois íons de cério mais próximos, causando a redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} ($2\text{Ce}'_{\text{Ce}}$) (CALVACHE-MUÑOZ *et al.*, 2017), conforme a equação (1):



Portanto, a partir da transformação entre os íons Ce^{4+} e Ce^{3+} , a céria pode captar ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) ou liberar ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) oxigênio, dando origem à sua capacidade de detectar o monóxido de carbono, conforme mostra a equação (2) (SAYLE *et al.*, 2005):



As vacâncias de oxigênio são formadas primeiramente na superfície, migrando para o interior da rede cristalina ao mesmo tempo em que átomos de oxigênio fazem o caminho inverso. Essa reação aumenta a concentração de portadores de carga no *bulk* e diminui a resistência elétrica.

Seguindo a tendência de fabricação de nanoestruturas com morfologias específicas, vários autores reportaram a obtenção da céria nas formas de nanobastões, nanocubos, nanohexágonos, nanodiscos, nanofios, entre outras (CHEN *et al.*, 2017; CHOUDHARY *et al.*, 2020; FAUZI *et al.*, 2022; HU *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022; MOUSAVI-KAMAZANI; AZIZI, 2019; SABARI ARUL *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014). Por exemplo, nos estudos de Amoresi *et al.* (2019), os autores produziram diferentes nanoestruturas de céria e investigaram suas propriedades fotocatalíticas frente a poluentes orgânicos, como o antibiótico ciprofloxacina e o corante rodamina B. Os quatro principais planos encontrados (dependendo da morfologia obtida, como bastões, feijões e cubos) foram (111), (110), (100) e (311), sendo que cada superfície foi responsável pela geração de diferentes tipos de espécies reativas no processo fotoquímico. A densidade eletrônica variou de acordo com a configuração superficial de cada morfologia: os planos (110) apresentaram a maior densidade eletrônica, enquanto os planos (311), a menor. A partir dessas constatações, os autores associaram a performance frente à degradação da ciprofloxacina e da rodamina B às facetas expostas por cada morfologia. Resultados similares foram observados por Hu *et al.* (2022). Os autores mostraram que morfologias do tipo bastão com planos (110) e (100) melhoraram a performance da céria no processo eletro-Fenton para o tratamento de água de esgoto em comparação com morfologias dos tipos cubos e octaedros, com planos (100) e (111), respectivamente. Os autores justificaram que a melhor performance dos nanobastões foi devida à uma maior concentração de vacâncias de oxigênio e de íons Ce^{3+} nas facetas expostas por essa morfologia. Já em estudos realizados por Mai *et al.* (2005), observou-se que morfologias do tipo bastão, com superfícies dominadas por facetas (100)/(110), são mais reativas à oxidação de moléculas de CO e apresentam maior capacidade de estocar oxigênio na sua superfície que aquelas dominadas por facetas (111), com morfologia do tipo poliedro.

Este tipo de discussão, que leva em consideração a relação entre morfologia, superfície, terminação cristalina, *cluster*, tipos de vacâncias e localização de vacâncias, ainda não são considerados em profundidade em relação ao entendimento das propriedades de um sensor de gás. Assim, diferentes morfologias obtidas a partir de um controle rigoroso

do método de síntese permitirá uma análise aprofundada da influência da morfologia no mecanismo de detecção no monóxido de carbono e outros gases de interesse.

2.4 DOPAGEM DO DIÓXIDO DE CÉRIO

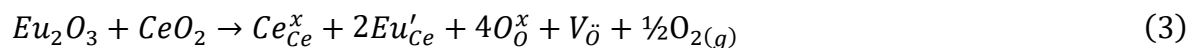
A dopagem e investigação das propriedades da céria dopada com diferentes elementos tem sido frequentemente reportada na literatura. A maioria dos dopantes são elementos com estados de oxidação 3^+ ou 2^+ , como metais de transição e, principalmente, elementos terras-raras. Neste sentido, a dopagem da céria com cátions de menor valência (como Sm^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Mg^{2+} e Cu^{2+}) em relação ao Ce^{4+} tem sido muito estudada, pois amplificam a formação das vacâncias de oxigênio e a condutividade iônica, melhorando suas propriedades catalíticas, magnéticas, antibactericidas, sensoriais, entre outras (ALKHOORI *et al.*, 2020; APOSTOLOV *et al.*, 2020; BALAMURUGAN *et al.*, 2020; GEORGE *et al.*, 2020; HABIB *et al.*, 2020; HUSSAIN *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021; ORTEGA *et al.*, 2021).

Balamurugan *et al.* (2020) estudaram o efeito da dopagem com samário nas propriedades antibactericidas da céria. Eles observaram que as amostras dopadas tiveram uma performance melhor contra a bactéria *B. Cereus* e concluíram que esse resultado está associado a uma maior concentração de vacâncias nas amostras dopadas. Cheng *et al.* (2020) sintetizaram nanopartículas de céria dopadas com diferentes elementos terras-raras visando sua aplicação no polimento mecânico-químico da sílica. Os autores observaram que todos os dopantes (neodímio, lantânio e itérbio) aumentaram a concentração de Ce^{3+} nas amostras em comparação com a céria pura; entretanto, embora o itérbio tenha resultado na maior concentração de Ce^{3+} , as amostras dopadas com neodímio mostraram a melhor propriedade abrasiva. Luo *et al.* (2006) investigaram a oxidação catalítica de moléculas de CO, CH_4 e CH_3OH por amostras de céria dopadas com praseodímio. Comparado à amostra pura, as dopadas melhoraram a oxidação do CO, porém somente até 10% de dopante na rede cristalina. A partir de 20%, os autores observaram a formação de segundas fases que prejudicaram a performance das amostras.

Resultados similares também foram obtidos por Hernández *et al.* (2009). Os autores compararam a resposta de amostras dopadas com európio, gadolínio e lantânio frente à catalização de moléculas de CO. O melhor desempenho foi observado para as amostras dopadas com 10% de európio devido à geração de uma maior concentração de vacâncias de oxigênio; porém a dopagem acima de 17% resultou em segundas fases. Wang *et al.* (2011)

utilizaram amostras de céria dopadas com samário e gadolínio e analisaram a atividade catalítica para o CO. Os autores reportaram que embora o gadolínio tenha gerado mais vacâncias de oxigênio, as amostras dopadas com samário apresentaram os melhores resultados. Os autores concluíram que o gadolínio é mais estável que o samário devido ao preenchimento parcial do orbital 4f, o que diminuí a oxidação do CO. Portanto, os estudos citados acima mostram que, apesar de essencial, a concentração de vacâncias de oxigênio ou de íons Ce^{3+} não define as propriedades finais das amostras de céria dopadas com terras-raras. Logo, entender as modificações estruturais promovidas pelos dopantes é crucial para o desenvolvimento de materiais baseados em matrizes de céria.

Comparado a outros terras-raras, como o lantânio e gadolínio, a escolha do európio como dopante deve-se ao seu alto poder de oxidação de CO, gerando maior sensibilidade a esse gás (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011). A dopagem do CeO_2 com európio pode ser descrita como:



onde Eu'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon Eu^{3+} com carga efetiva negativa, O_O^x representa o íon de oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e $V_{\ddot{O}}$ representa a vacância de oxigênio duplamente ionizada (dependendo do caso, outros tipos de vacância de oxigênio podem ser encontrados, como vacâncias neutras ou monoionizadas (ROCHA *et al.*, 2020). Logo, a dopagem com európio aumenta a condutividade iônica e a capacidade da céria de captar ou liberar oxigênio, propriedades particularmente interessantes para aplicações como sensor de gás. A presença de íons Ce^{4+} pode ser representada como $[CeO_8]_x$, $[CeO_7.V_O^x]$ e $[CeO_7.V_O^{\bullet}]$ para os *clusters* neutros e paramagnéticos (monoionizados), e como $[CeO_7.V_O^{\bullet\bullet}]$ para *clusters* não paramagnéticos (duplamente ionizados); a formação de um *cluster* com duas vacâncias paramagnéticas após a dopagem com európio pode ser escrita como $[CeO_7.V_O^{\bullet}].[EuO_7.V_O^{\bullet}]$. A presença de vacâncias mono ou duplamente ionizadas geram mais espécies ativas de oxigênio na superfície, o que também é responsável por melhorar suas propriedades para sensores de gás.

2.5 SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (HAM)

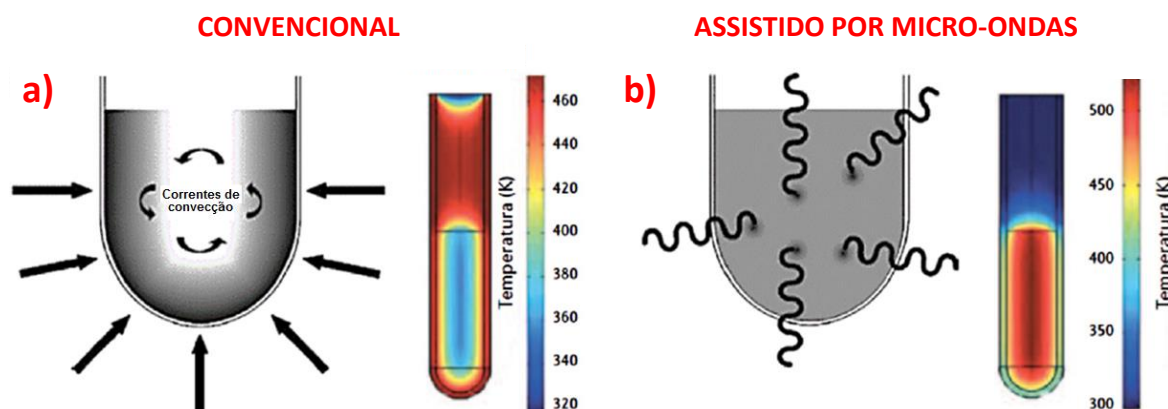
Recentemente, vários autores reportaram a síntese de nanoestruturas de céria com morfologias controladas por diversas técnicas (CHEN *et al.*, 2017; CHOUDHARY *et al.*, 2020; FAUZI *et al.*, 2022; HU *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022; MOUSAVI-KAMAZANI; AZIZI, 2019; SABARI ARUL *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014), mas poucas publicações discutem a síntese pela técnica HAM (ALHUMAIMESS *et al.*, 2019; MERCADELLI *et al.*, 2013; PHURUANGRAT *et al.*, 2017). Na maioria dos casos, os autores utilizaram longos tempos de síntese (até 144 horas) ou tratamento térmico em altas temperaturas (600°C) para obter as morfologias desejadas. Em alguns desses estudos, as morfologias são pouco definidas ou misturadas com outras formas. Apesar de comuns na literatura, esses resultados mostram a complexidade envolvida na fabricação de nanoestruturas de alta qualidade e indicam a necessidade de melhorar e otimizar sua síntese. Portanto, a escolha do método de síntese é essencial para a obtenção de nanoestruturas de alta qualidade.

A síntese hidrotérmica convencional tem sido uma das rotas mais utilizadas para a fabricação de nanoestruturas de óxidos cerâmicos com morfologias específicas. São diversos os parâmetros que influenciam a síntese hidrotérmica. A temperatura e tempo de síntese são os parâmetros responsáveis pela formação da fase cristalina, pois fornecem as condições termodinâmicas que permitem a nucleação e crescimento dos nanocristais (OLIVEIRA, R. C. *et al.*, 2020). O uso de mineralizadores é indispensável para a técnica hidrotérmica, uma vez que reagem com os precursores para formarem os hidróxidos metálicos que serão convertidos a óxidos metálicos durante a síntese (DEUS *et al.*, 2013). O uso de surfactantes também influencia as propriedades finais de amostras obtidas via sínteses hidrotérmicas. As moléculas do surfactante interagem eletrostaticamente com os hidróxidos metálicos, formando micelas na solução. As características dessas micelas influenciam fatores como tamanho de partícula, morfologia e aglomeração das nanoestruturas (ORTEGA *et al.*, 2021). Portanto, de acordo com a literatura, o controle de tais parâmetros permite obter morfologias dos tipos cubo, bastão, *shuttle*, esfera, tubo, entre outros (BALAMURUGAN *et al.*, 2020; DOS SANTOS *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017; QUAN *et al.*, 2021).

A síntese HAM apresenta um avanço em relação à técnica convencional, pois combina as propriedades citadas acima à possibilidade de obter nanoestruturas em baixas temperaturas, curto tempo de síntese e sem emissão de poluentes ou agentes tóxicos no meio ambiente (DEUS *et al.*, 2013; ORTEGA *et al.*, 2019). A maior diferença entre a

síntese convencional e assistida por micro-ondas está no tipo de aquecimento que cada técnica proporciona. Na síntese convencional, o aquecimento ocorre por convecção, um método de aquecimento ineficiente para a transferência de calor. Comumente, a temperatura do recipiente é maior que a solução contida dentro dele, gerando gradientes de temperatura que podem levar a problemas como decomposição de produtos e propriedades não-uniformes, conforme ilustra a Figura 7a. Já na síntese HAM, a irradiação por micro-ondas produz um aquecimento volumétrico, mais eficiente e uniforme, devido à transferência rápida e direta da energia eletromagnética das micro-ondas para as moléculas do solvente presentes na solução (Figura 7b) (MIRZAEI; NERI, 2016). O recipiente utilizado para a síntese HAM é fabricado em politetrafluoretileno (mais conhecido como Teflon®), pois esse material não absorve radiação na frequência das micro-ondas, permitindo que toda radiação seja transferida para a solução.

Figura 7 – Perfil de aquecimento dos métodos hidrotermais convencional (a) e assistido por micro-ondas (b)



Fonte: adaptado de MIRZAEI; NERI (2016).

O aquecimento por micro-ondas baseia-se na habilidade de uma substância em absorver radiação eletromagnética e convertê-la em calor. A eficiência com a qual essa conversão é feita depende da frequência da radiação e de uma propriedade conhecida como fator de perda ($\tan \delta$):

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4)$$

onde ϵ' é a constante dielétrica (capacidade de armazenar energia potencial elétrica através da polarização por um campo elétrico externo) e ϵ'' é a perda dielétrica (indicativo da eficiência com que uma substância dissipa energia eletromagnética absorvida na forma de calor). Valores elevados de $\tan \delta$ indicam uma absorção eficiente da radiação e uma maior geração de calor (MIRZAEI; NERI, 2016). Portanto, uma substância com $\tan \delta$ próximo a zero é transparente à determinada frequência de radiação eletromagnética, enquanto solventes com valores de $\tan \delta$ próximos ou maiores que um são ótimos em absorver essa radiação e convertê-la em calor. A Tabela 2 lista alguns solventes e seus respectivos valores de $\tan \delta$ para a frequência de operação de um forno micro-ondas (2,45 GHz).

Tabela 2 – Lista de solventes e seus fatores de perda ($\tan \delta$) na frequência de 2,45 GHz

Solvente	Fator de perda ($\tan \delta$)
Etilenoglicol	1,350
Etanol	0,941
Dimetilsulfóxido (DMSO)	0,825
Água	0,123
Acetona	0,054
Tolueno	0,040

Fonte: adaptado de LEADBEATER (2010).

A síntese HAM permite sintetizar nanoestruturas de óxidos cerâmicos com elevada taxa de síntese, aquecimento volumétrico rápido e baixo custo, além de bom controle da composição, estrutura, distribuição de tamanho de partícula e morfologia. São diversos os parâmetros que influenciam no crescimento, organização e morfologia dos nanocristais, como o tipo de solvente (água, etilenoglicol, etanol, acetona etc.), temperatura de síntese, tempo de síntese, pH da solução, mineralizadores (KOH, NaOH, NH_4OH etc.) e surfactantes (SDS, CTAB, PVP etc.). Araújo *et al.* (2012) reportaram o uso da síntese HAM para a obtenção de nanopartículas de céria com diferentes morfologias a partir do controle da temperatura. Notou-se a evolução de nanoesferas para nanobastões conforme a temperatura de síntese aumentou. Bezkrvnyi *et al.* (2016) estudaram a influência dos parâmetros de síntese na obtenção de nanoestruturas tridimensionais de céria. Os autores demonstraram que a razão entre a concentração de íons OH^- e íons de Ce^{3+} na solução foi o fator preponderante para a determinação da distribuição de tamanho de partícula e da morfologia das nanopartículas, partindo de morfologias esféricas para cúbicas. Portanto, o

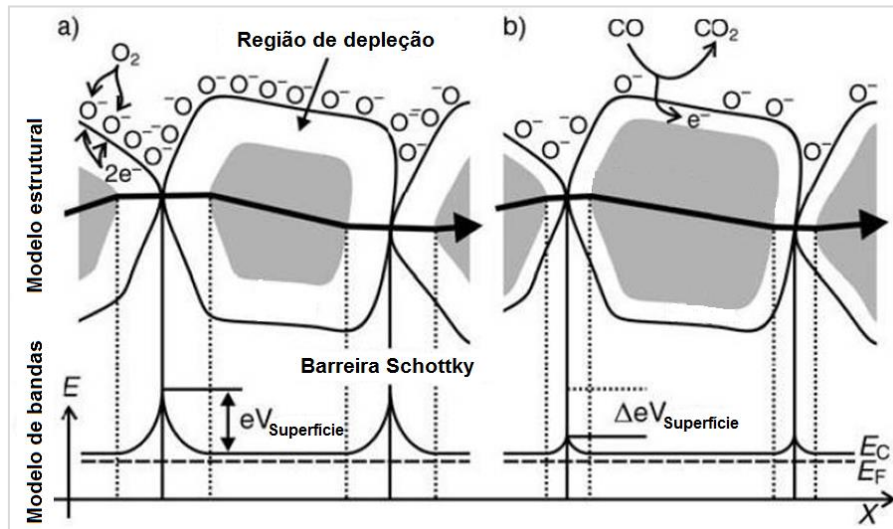
controle morfológico das nanoestruturas a partir do método de síntese é um estudo que pode, principalmente, servir de suporte para desenvolver novas arquiteturas para sensores de gás.

2.6 SENSORES DE GÁS

A detecção de espécies gasosas na atmosfera é essencial em diversos setores, como controle da emissão de gases poluentes, monitoramento dos níveis de poluição atmosférica, segurança doméstica contra vazamentos de gases tóxicos e controle de processos industriais. Os sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores são promissores e, conforme sua tecnologia avança, tornam-se cada vez mais populares, sendo utilizados em ambientes industriais, laboratoriais, hospitalares e domésticos (MIRZAEI; NERI, 2016). Os requisitos básicos para sensores de gás são alta estabilidade química, seletividade, sensibilidade e reversibilidade, além de serem dispositivos de baixo custo, simples e com baixa demanda de energia. Neste sentido, os óxidos semicondutores são excelentes matrizes para a fabricação de sensores de gás, pois são quimicamente estáveis, interagem com moléculas de gás reversivelmente, apresentam resposta rápida, portabilidade, fabricação de baixo custo e detecção em tempo real (AHMED, 2016; MIRZAEI; NERI, 2016; SPAGNOLI *et al.*, 2022).

Para alguns semicondutores, como o SnO_2 , a adsorção de espécies de oxigênio na superfície das nanoestruturas sequestra elétrons do seu interior, formando uma região de depleção próxima a superfície que dá origem às chamadas barreiras de Schottky (ALDAO *et al.*, 2014). Essas regiões funcionam como uma barreira de potencial que tende a impedir o transporte eletrônico entre as partículas, conforme ilustra a Figura 8. Essas barreiras intergranulares aumentam na presença de espécies de oxigênio e diminuem na presença de espécies redutoras, como o monóxido de carbono (Figura 8b).

Figura 8 – Modelo estrutural e de bandas do mecanismo de condução do SnO₂ ao ser exposto a atmosferas de oxigênio (a) e monóxido de carbono (b)

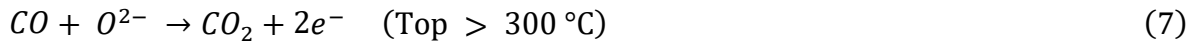
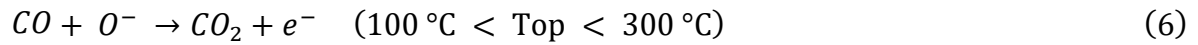
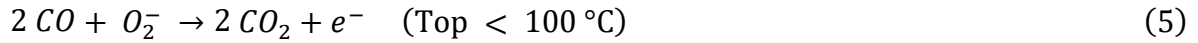


Fonte: adaptado de WANG *et al.* (2010).

Portanto, a variação da largura da região de depleção influencia o transporte eletrônico, aumentando (largura maior) ou diminuindo (largura menor) a condutividade das amostras. Essa variação da condutividade é o mecanismo responsável por gerar um sinal elétrico mensurável para a detecção de gases. Entretanto, barreiras de Schottky não se formam para amostras de céria (ORTEGA *et al.*, 2021). Nesse composto os elétrons responsáveis pelo transporte eletrônico pertencem aos orbitais f, que são orbitais internos incompletos. Assim, o mecanismo responsável pela condutividade é a condução por *hopping*, um mecanismo que consiste no salto de elétrons de um estado localizado para outro por meio da absorção ou emissão de fônons (HAYASHI *et al.*, 2018). Para que esse mecanismo de condução ocorra, é necessário que a concentração de defeitos nas amostras seja alta o suficiente para que uma elevada densidade de estados favoreça o transporte eletrônico. Caso a densidade de estados seja muito baixa (no caso de semicondutores com elevada qualidade e baixa concentração de defeitos), a distância entre os estados disponíveis pode impedir a transferência de elétrons entre eles (ROCHA *et al.*, 2020). Neste sentido, a introdução de dopantes na rede cristalina da céria permite a criação de vacâncias de oxigênio que aumentam a concentração de defeitos e de estados disponíveis.

A interação das espécies gasosas com o material sensor depende da temperatura, morfologia e composição da superfície, resultando em diferentes espécies adsorvidas. Por exemplo, dependendo da temperatura de operação (T_{op}), três espécies de oxigênio podem ser formadas: O_2^- ($T_{op} < 100\text{ }^{\circ}C$), O^- ($100\text{ }^{\circ}C < T_{op} < 300\text{ }^{\circ}C$) e O^{2-} ($T_{op} > 300\text{ }^{\circ}C$). Essas

espécies, por sua vez, interagem de modos diferentes com o CO, como mostram as equações (5)-(7) (ORTEGA *et al.*, 2019):



Os elétrons liberados como produtos das reações 5 a 7 entre o CO e as espécies de oxigênio localizam-se nos orbitais 4f do cério ($4f^0 \rightarrow 4f^1$), diminuindo a resistência elétrica. A céria é um semicondutor em que a condução eletrônica é realizada pelos orbitais internos f incompletos, tendendo a formar bandas extremamente estreitas. Deste modo, o elétron $4f^1$ migra através da estrutura pelo mecanismo de *hopping* (HAYASHI *et al.*, 2018; ROCHA *et al.*, 2020).

Estudos na literatura (GHADERI *et al.*, 2022; LIN *et al.*, 2017) mostram que o uso de nanoestruturas com diferentes morfologias apresenta enorme potencial para melhorar a eficiência, seletividade, resposta e estabilidade de sensores de gás e associam uma melhor performance a valores distintos de área de superfície específica e diferentes energias de superfície das amostras. Portanto, a estratégia de fabricar nanoestruturas de dióxido de cério com morfologia controlada associada à dopagem com európio apresenta grande potencial para a detecção de gases, pois alia diferentes características superficiais com a criação de defeitos por meio de dopagem.

Logo, a proposta deste trabalho foi aprimorar a síntese de nanoestruturas cerâmicas de óxidos metálicos visando a obtenção de diferentes morfologias, assim como compreender como a morfologia influencia as suas propriedades estruturais, ópticas, elétricas, fotocatalíticas e sensoriais. Para realizar esses estudos, foram utilizadas nanoestruturas de dióxido de cério sem dopantes e dopadas com európio sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Esse método foi escolhido por oferecer diversas alternativas de síntese variando parâmetros como temperatura, tempo, pH, solvente, entre outros, permitindo a alteração das condições termodinâmicas de síntese e, conseqüentemente, a formação de diferentes morfologias. Logo, espera-se que este trabalho resulte em novas alternativas para a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados com morfologia controlada, assim como avance os conhecimentos acerca dos efeitos de superfície nas suas propriedades.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS DE CÉRIA PURA E DOPADAS COM EURÓPIO

Em trabalhos anteriores, grande esforço foi despendido pelo grupo para aperfeiçoar a síntese de nanoestruturas de céria pelo método HAM e utilizando água como solvente. Diferentes temperaturas, tempos de síntese, mineralizadores e dopantes foram estudados (DEUS *et al.*, 2016; ORTEGA *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2018), e toda tecnologia e conhecimento adquirido nestes estudos serviram de base para o desenvolvimento deste trabalho. Entretanto, a flexibilidade e o potencial deste método de síntese na obtenção de nanoestruturas com diferentes morfologias ainda não foram completamente explorados pelo grupo. Sendo assim, neste trabalho as nanoestruturas foram sintetizadas pelo método HAM por meio do controle da temperatura, tempo de síntese, solvente, pH e mineralizador. Os precursores utilizados e seus respectivos graus de pureza e fornecedores estão listados no Quadro 2. O quadro lista os solventes (etanol e acetona, além de água deionizada), os mineralizadores (NaOH e KOH), surfactante (CTAB) e precursores dos metais (cério e európio) utilizados. As quantidades necessárias de cada precursor para a síntese foram calculadas com base na estequiometria do composto, $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ ($x = 0,08$), a qual foi otimizada em publicação anterior (ORTEGA *et al.*, 2019).

Quadro 2 – Reagentes utilizados para a síntese das nanoestruturas

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de cério hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$\geq 99,0$	Êxodo
Óxido de európio	Eu_2O_3	99,9	Sigma-Aldrich
Hidróxido de potássio	KOH	99,5	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	$\geq 97,0$	Dinâmica
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	$C_{19}H_{42}BrN$	$\geq 99,0$	Sigma-Aldrich
Etanol	C_2H_6O	95,0	Synth
Acetona	C_3H_6O	100,0	Synth
Ácido nítrico	HNO_3	65,0	Synth

Fonte: produção do autor

O procedimento de síntese das nanoestruturas pelo método HAM está ilustrado no fluxograma da Figura 9. Embora diferentes parâmetros de síntese tenham sido utilizados visando-se obter diferentes morfologias, as etapas indicadas na figura são procedimentos gerais em sínteses HAM.

Figura 9 – Etapas da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM)



Fonte: produção do autor.

A primeira etapa consistiu na pesagem dos reagentes precursores de cério e európio (nitrato de cério hexahidratado e óxido de európio) conforme a estequiometria definida. Para este passo foi utilizada uma balança analítica Unibloc (Shimadzu, modelo AUY) com precisão de 0,0001 g. Na sequência, os precursores dos metais foram paralelamente dissolvidos no solvente (água, etanol ou acetona) a 80°C, sob constante agitação magnética. Após a dissolução, as soluções dos precursores foram misturadas, totalizando 80 mL. Vale ressaltar que, para o óxido de európio, aproximadamente 0,2 mL de ácido nítrico foi usado para auxiliar com o processo de dissolução. As diferentes condições de síntese testadas neste trabalho estão representadas no Quadro 3. As sínteses que foram ineficientes (ou

variações delas) ou que porventura não formaram material sólido após a síntese no micro-ondas foram omitidas do quadro.

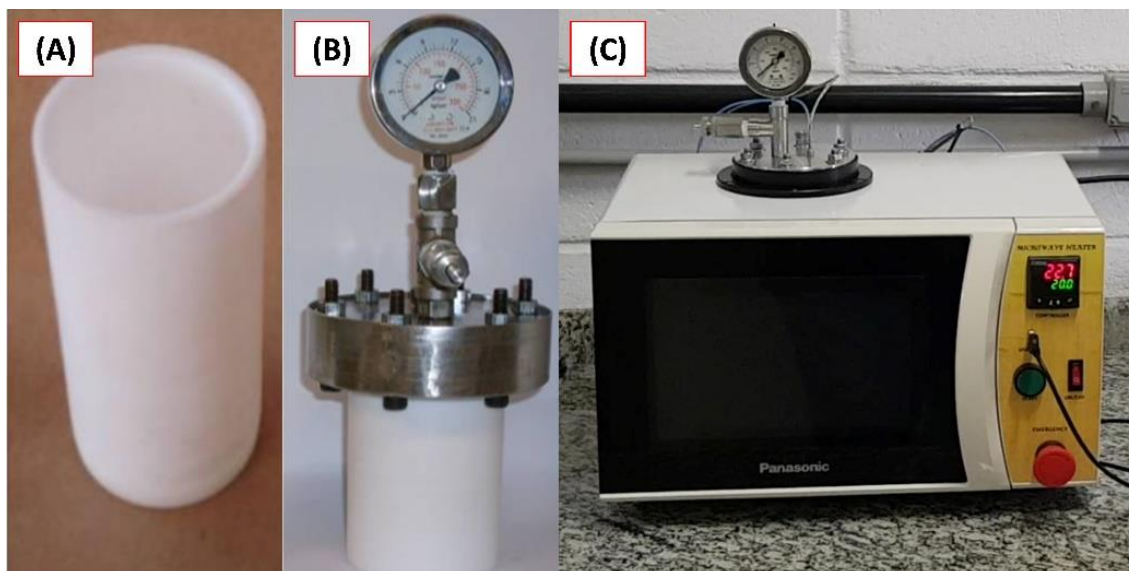
Quadro 3 – Parâmetros de síntese testados para a fabricação das nanoestruturas

Síntese	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Mineralizador	Solvente	Surfactante
1	100	8	2 M NaOH (pH 10)	Água	-
2	100	8	2 M NaOH (pH 10)	Água	-
3	140	8	6 M KOH	Água	-
4	140	8	8 M KOH	Água	-
5	140	8	10 M KOH	Água	-
6	180	8	6 M KOH	Água	-
7	140	2	6 M KOH	Água	-
8	140	8	0,06 M KOH	Água	-
9	180	8	0,06 M KOH	Água	-
10	180	8	0,06 M NaOH	Água	-
11	140	8	6 M NaOH	Água	-
12	180	8	6 M NaOH	Água	-
13	180	1	6 M NaOH	Água	-
14	180	16	6 M NaOH	Água	-
15	200	8	6 M NaOH	Água	-
16	100	8	2 M NaOH (pH 10)	Etanol	-
17	140	8	6 M KOH	Etanol	-
18	140	8	6 M NaOH	Etanol	-
19	100	8	2 M NaOH (pH 10)	Acetona	-
20	140	8	2 M NaOH (pH 10)	Acetona	-
21	100	2	1 M NaOH	Água	1:3 (CTAB:Ce)
22	100	8	1 M NaOH	Água	1:3 (CTAB:Ce)
23	120	2	1 M NaOH	Água	1:3 (CTAB:Ce)
24	120	8	1 M NaOH	Água	1:3 (CTAB:Ce)
25	100	8	1 M NaOH	Água	2:3 (CTAB:Ce)
26	100	8	1 M NaOH	Água	1:6 (CTAB:Ce)

Fonte: produção do autor.

O próximo processo consistiu na adição do mineralizador. No caso das sínteses 1, 2, 16, 19 e 20, uma solução de 2 mol/L de NaOH foi adicionada gota-a-gota à mistura dos precursores até que o pH da solução final se estabilizasse em 10. Nos outros casos, de modo a obter uma solução final com diferentes concentrações de KOH ou NaOH (0,06, 6, 8 e 10 M), adicionou-se quantidades específicas de massa desses mineralizadores à mistura dos precursores (para as sínteses 21 a 26, o surfactante foi adicionado após o mineralizador), seguida de homogeneização com agitador magnético por 1 hora. Para todas as condições de síntese, a solução final foi transferida para um copo de teflon (Figura 10a) e inserida na autoclave (Figura 10b). Todo o conjunto foi então montado e posicionado em um forno micro-ondas adaptado (Incon, modelo CNT700) para a síntese de materiais cerâmicos (Figura 10c). O controle do processo de síntese das nanoestruturas foi feito por computador, no qual foram inseridos em um software todos os parâmetros de síntese (temperatura, tempo, rampa de aquecimento etc.) que foram enviados ao controlador do micro-ondas, de acordo com Quadro 3. Terminada a síntese, o conjunto foi esfriado naturalmente até a temperatura ambiente.

Figura 10 – Copo de teflon (a), autoclave (reator hidrotérmico) com manômetro (b) e forno micro-ondas adaptado para a síntese de materiais cerâmicos (c)

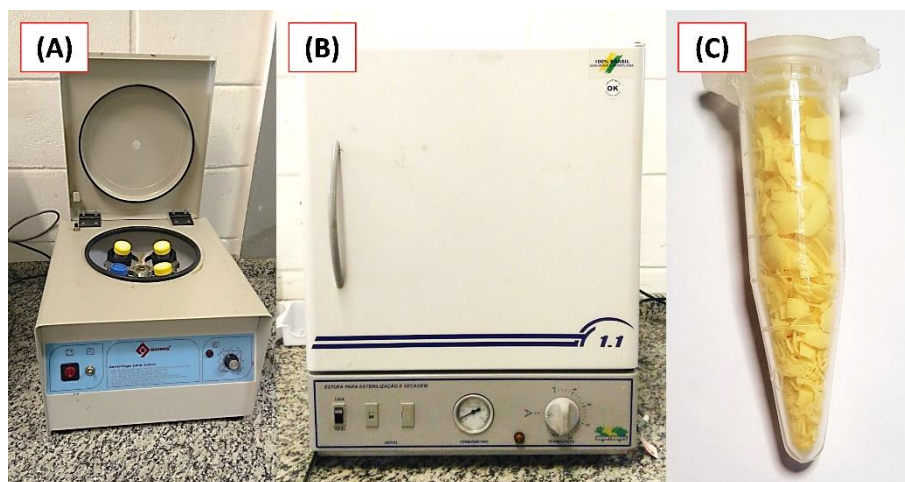


Fonte: produção do autor (Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) – UNESP)

Na quinta etapa, o conteúdo resultante no copo de teflon após a síntese foi transferido para tubos falcon, os quais foram posicionados em uma centrífuga (Quimis –

modelo Q222T, Figura 11a) e submetidos a ciclos de centrifugação (5000 rpm por 10 minutos) intercalados por lavagem com água destilada para a eliminação de resíduos indesejáveis do processo HAM. O processo de lavagem foi repetido até que o pH fosse suficientemente reduzido para formar uma solução neutra. Por fim, foi realizada a secagem em estufa (Odontobrás – modelo EL 1.1, Figura 11b) por 48 horas a 100°C, obtendo-se ao final as amostras de dióxido de cério sem dopantes e dopadas com európio (Figura 11c).

Figura 11 – Centrífuga (a) e estufa (b) utilizadas para a lavagem e secagem das amostras, respectivamente, e amostra de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,0$ e $0,08$) (c)



Fonte: Produção do autor (Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) – UNESP).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS

3.2.1 Difratometria de raios X (XRD)

Os raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para ocorrência do fenômeno de difração está relacionada às estruturas cristalinas, as quais apresentam dimensões de célula unitária da mesma ordem do comprimento de onda característico dos raios X. Devido ao espaçamento interplanar (d), os raios refletidos provenientes da estrutura em direção aos sensores sofrem uma defasagem, responsável por gerar o fenômeno de interferência construtiva, conforme a equação (8):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (8)$$

Esta é a lei fundamental da cristalografia de raios X, conhecida como Lei de Bragg, onde n corresponde aos padrões de interferência (primário, secundário etc.), d à distância interplanar, λ ao comprimento de onda do feixe incidente e θ ao ângulo de difração. A difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases formadas nas nanoestruturas obtidas pela rota HAM. Utilizou-se um difratômetro de raios X Rigaku-DMax/2500PC (Japão) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), com velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$ de 10 a 80° , com 40 kV e 150 mA . O refinamento estrutural de Rietveld das amostras foi realizado com o software GSAS II, baseando-se nos dados coletados a partir da caracterização por XRD e utilizando o cartão ICSD número 239412. Foram obtidos o parâmetro de rede, volume da célula unitária e parâmetros estatísticos do refinamento das amostras.

3.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Esta técnica é baseada no espalhamento inelástico da luz monocromática, geralmente oriunda de uma fonte laser, fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. O espalhamento inelástico implica que a frequência do fóton na luz monocromática se altera devido à interação com a amostra. Fótons são absorvidos e então reemitidos e a frequência dos fótons reemitidos é deslocada da frequência monocromática original, gerando o efeito Raman, fornecendo informações a respeito de transições vibracionais e rotacionais. Cerca de 99,999% dos fótons incidentes do efeito Raman sofrem espalhamento elástico, do tipo Rayleigh. Este tipo de sinal não apresenta aplicações práticas em caracterizações moleculares, sendo que somente em torno de 0,001% da luz incidente produz espalhamento inelástico, útil para este tipo de espectroscopia. Este método é frequentemente utilizado para estudar a introdução de defeitos e/ou fases secundárias nos materiais. A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar à XRD, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um dado material. As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RAMII (Figura 12), utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência máxima de 1000 mW , para a região compreendida de 40 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Figura 12 – Espectrômetro Bruker modelo RAMII para análises Raman



Fonte: produção do autor (Instituto de Química – UNESP, Araraquara)

3.2.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier é utilizada na identificação de unidades estruturais encontradas nas substâncias com base nas frequências vibracionais de suas moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção de radiação eletromagnética, resultante dos movimentos de vibração dos átomos constituintes dessa molécula. No caso de sólidos, existem muitas bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto. Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo VERTEX 70 da Bruker (Figura 13) em modo de refletância difusa em temperatura ambiente, operando entre 400 e 4000 cm^{-1} .

Figura 13 – Espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70 para análises por FTIR



Fonte: produção do autor (Instituto de Química – UNESP, Araraquara)

3.2.4 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A quantificação do *bandgap* é extremamente importante na indústria dos nanomateriais. Este se refere à diferença de energia entre o nível mais energético da banda de valência e o nível menos energético da banda de condução, no qual elétrons podem sofrer transições após absorverem um mínimo necessário de energia, o qual está intrinsecamente relacionado à condutividade elétrica dos materiais. A partir do espectro de reflectância difusa das amostras, obteve-se a função de Kubelka-Munk, convertendo o eixo vertical (y) para $F(R_\infty)$. A energia do *bandgap* (E_g) para as nanoestruturas foi então determinada plotando o quadrado da função modificada em função da energia do fóton ($h\nu$) (JESUVATHY SORNALATHA; MURUGAKOOTHAN, 2014), em elétrons-volt (eV), conhecido por “Gráfico de Tauc”. A medida foi conduzida em um equipamento Perkin Elmer Lambda 1050 (Figura 14), operando na faixa espectral de 250 a 2500 nm em modo de reflectância difusa e transmitância com largura de banda espectral: 0,05 nm – 5 nm UV/Vis e 0,2 nm – 20 nm.

Figura 14 – Espectrômetro Perkin Elmer modelo Lambda 1050 para análises por UV Vis



Fonte: produção do autor (Instituto de Química – UNESP, Araraquara)

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

Na microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, um fio cristalino de tungstênio com uma extremidade pontiaguda é utilizado como fonte de elétrons. Nestes sistemas, um forte campo elétrico se forma na ponta fazendo com que os elétrons sejam arrastados em direção ao anodo. Existem três tipos de feixe de emissão de campo, sendo elas as fontes de emissão a frio (1), as quais operam a temperatura ambiente, as fontes de emissão a quente (2), operando em temperaturas mais elevadas, reduzindo a absorção de gases na ponta além de estabilizar a emissão do feixe eletrônico, além das fontes de emissão Schottky (3). Para a análise das amostras obtidas pelo método HAM, as nanoestruturas foram dispersadas em água mediante agitação em banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida, uma gota da solução foi depositada sobre uma placa de silício e seca sobre uma chapa aquecida a 100°C. As placas de silício foram coladas com fita de carbono em *stubs* e posicionadas dentro do microscópio para a caracterização. O equipamento utilizado foi um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35 (Figura 15) operando a 4 kV.

Figura 15 – Microscópio Eletrônico de Varredura modelo FEG VP Zeiss Supra 35



Fonte: Produção do autor (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC, UFSCar)

3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM) possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: possibilidade de observar o volume dos materiais, pois os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra, e facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de elétrons. A parte mais importante do equipamento é chamada de coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra. Em seguida, a imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera fotográfica. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve atingir 10^{-5} mbar nas posições mais críticas (canhão e amostra). Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos

chamados microscópios de alta voltagem; sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; e bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa, difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela. O poder de resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em temperatura ambiente, dispersando as nanopartículas obtidas em etanol e, após a secagem, adicionando-as em grades de Cu com tamanho de 300 mesh, seguida de vibração por energia ultrassônica por 5 minutos. O equipamento utilizado foi um FEI TECNAI F20.

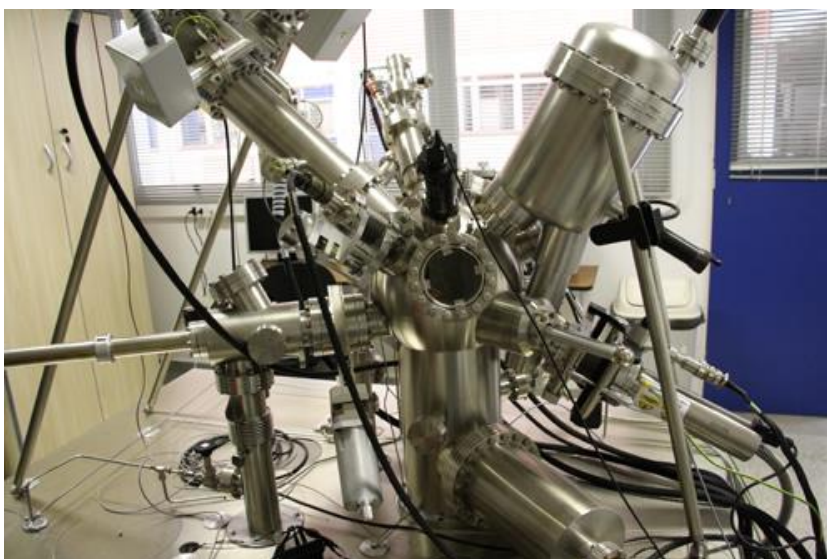
3.2.7 Espectroscopia de fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica de caracterização usada para a obtenção de informações relacionadas aos níveis energéticos de um sistema atômico por meio de emissões ópticas resultantes da excitação da amostra pela absorção de fótons. A fotoluminescência ocorre quando o sistema atômico absorve energia de um feixe incidente, transitando do estado fundamental para outro de maior energia, posteriormente fazendo uma transição para um estado de menor energia e, durante esse processo, ocorre a liberação da energia absorvida na forma de luz. A análise dessa luz emitida contém informações sobre os níveis de energia envolvidos nessa transição, os quais por sua vez, são característicos de cada elemento, tornando seu espectro de emissão uma identidade única. Do ponto de vista energético, o elétron é excitado pela radiação incidente para um nível de maior energia. O elétron então pode decair para um outro nível que não seja o inicial, emitindo luz. Quando uma amostra é irradiada e ocorre a absorção, ela pode ser reemitida em todas as direções e em comprimentos de onda maiores que a radiação incidente. As medidas dos espectros de fotoluminescência das nanoestruturas de céria pura e dopadas com európio foram realizadas à temperatura ambiente com um feixe de laser de 405 nm, no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A partir dos dados coletados foram plotados os gráficos de intensidade por comprimento de onda de cada amostra. O diagrama de cromaticidade foi construído de acordo com a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) no software Origin® 2019. As coordenadas x e y de cada amostra foram obtidas a partir do espectro de fotoluminescência por meio do software *Chromaticity Diagram*.

3.2.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica que permite a investigação da superfície dos materiais, sendo principalmente usada na investigação de mudanças químicas e estruturais dos elementos presentes na superfície. Esta técnica fornece dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação dos elementos, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos à superfície da amostra. As medidas de XPS foram realizadas com espectrômetro Scienta Omicron ESCA+ equipado com analisador hemisférico EA125 e fonte monocromática de Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.7\text{eV}$), com potência de 280W e modo passe constante de energia de 50eV (Instituto de Física de São Carlos, IFSC, Figura 16). A análise dos dados foi realizada com auxílio do software CASA XPS (Casa Software Ltd, UK), com correção de efeitos de carga a partir do pico C 1s em 284.6 eV como referência.

Figura 16 – Equipamento utilizado para caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X



Fonte: Produção do autor (IFSC – USP, São Carlos)

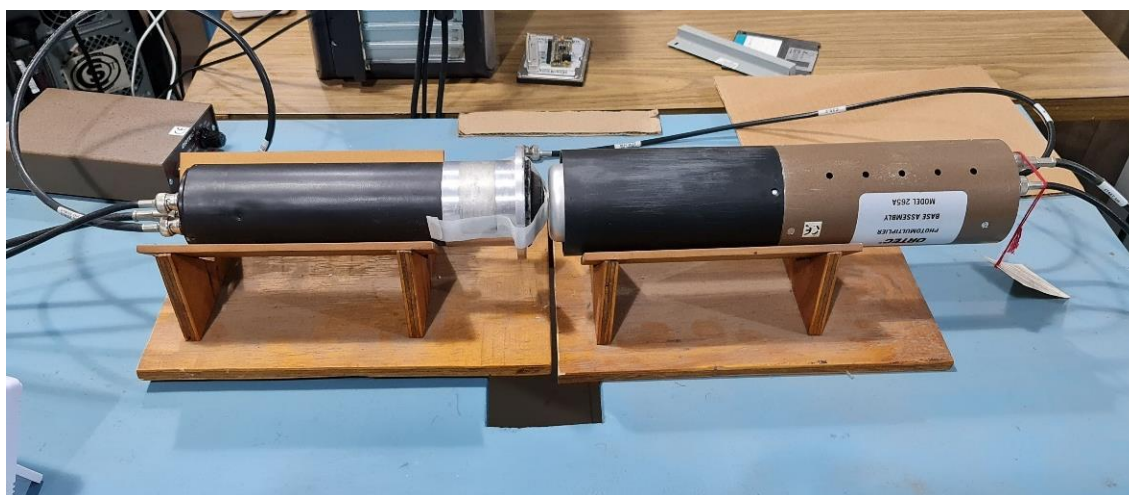
3.2.9 Espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PALS)

Os espectros de aniquilação de pósitrons foram obtidos usando um sistema *fast-fast* com geometria colinear com resolução temporal de 275 ps (Figura 17). Como fonte de pósitrons, foi utilizada uma fonte selada de 10 μCi de $^{22}\text{NaCl}$ depositada em duas finas

folhas de Kapton (7,5 μm de espessura) intercaladas entre duas amostras idênticas. Para preparar as amostras utilizadas para a medição por PALS, discos com diâmetro de 6,5 mm e espessura de 1,3 mm foram modificados por compressão em cerca de 200 mg de pó. Os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente e foram coletadas entre $1,5 \times 10^6$ e $2,0 \times 10^6$ contagens por espectro. Os valores de tempo de vida relatados neste trabalho para cada amostra são no mínimo uma média de 10 medições nas mesmas condições experimentais. Depois de subtrair a linha base e a contribuição da fonte, os espectros de tempo de vida dos pósitrons foram analisados usando o software LT10 (GIEBEL; KANSY, 2012).

Ao medir diferentes materiais cristalinos usando PALS, em geral a partir da decomposição de espectros, vários componentes de tempo de vida podem ser obtidos; cada um deles é caracterizado por um tempo de vida τ_i e sua intensidade associada I_i . O estado i pode ser o deslocalizado na rede (*bulk*) ou estados localizados em diferentes sítios de defeitos onde os pósitrons ficam presos e aniquilados. No último caso, o valor do tempo de vida reflete o tamanho do volume aberto associado ao defeito tipo vacância no qual os pósitrons são aniquilados (estados de defeito). Portanto, um aumento no tempo de vida significa que os pósitrons se aniquilam em volumes abertos maiores. Além disso, suas intensidades associadas I_i fornecem informações sobre as concentrações de defeitos (quanto maior I_i , maior a concentração de defeitos).

Figura 17 – Equipamento utilizado para espectroscopia de aniquilação de pósitrons



Fonte: Produção do autor (IFIMAT – UNCPBA, Argentina)

3.2.10 Caracterização da área de superfície específica (BET)

A adsorção é definida como a adesão de átomos ou moléculas de gás em uma superfície. A quantidade de gás adsorvida depende da área superficial exposta, da temperatura, da pressão do gás, além da força de interação entre o gás e o sólido. Na análise de área superficial específica pelo método BET, o gás nitrogênio é o mais utilizado devido à sua elevada interação com muitos sólidos. Como a interação entre fases gasosas e sólidas é relativamente fraca, a superfície é resfriada utilizando N₂ líquido a fim de obter quantidades detectáveis de gás adsorvido. Quantidades conhecidas de gás N₂ são então liberadas passo a passo dentro da célula reacional. Pressões relativas inferiores à pressão atmosférica são obtidas criando-se condições de vácuo parcial. Após a pressão de saturação, nenhuma adsorção é observada, independentemente de qualquer aumento na pressão. Para a quantificação da área de superfície específica das amostras obtidas pelo método HAM, realizou-se a caracterização pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) no equipamento ASAP 2010 (Micromeritics, IQ-UNESP), sob temperatura de 77,35 K em atmosfera de nitrogênio (N₂).

3.2.11 Caracterização fotocatalítica

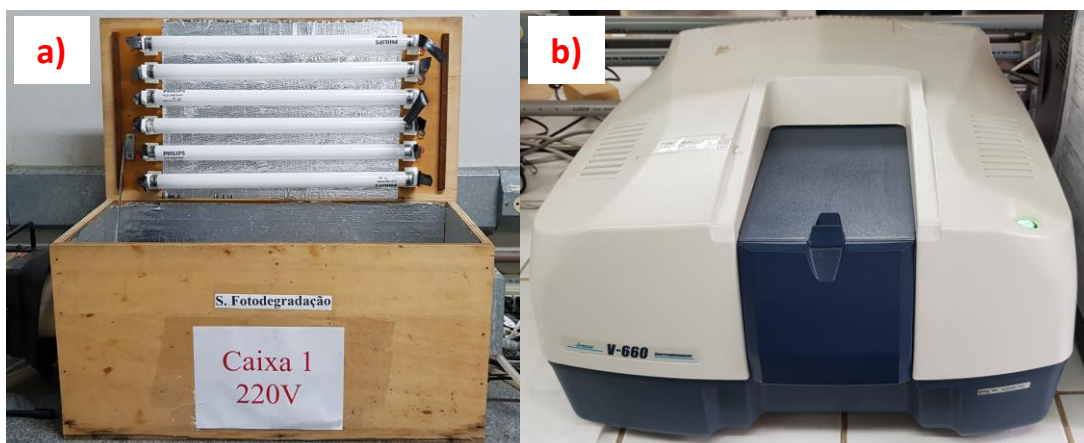
Para os ensaios fotocatalíticos, 50 mg do pó das nanoestruturas de céria pura e dopada com európio (1,0 g L⁻¹) e 50 mL de uma solução de Rodamina-B (10⁻⁵ mol L⁻¹) foram utilizados. A molécula de rodamina-B foi escolhida por ser um corante interessante para ensaios fotocatalíticos, uma vez que os subprodutos da sua degradação não geram picos de absorção próximos ao máximo da molécula original, o que facilita as medidas de decaimento. Antes da irradiação das amostras, o pó das nanoestruturas foi adicionado à solução de rodamina-B e agitado magneticamente por 30 minutos no escuro à temperatura ambiente, de modo que o sistema atingisse o equilíbrio entre adsorção e dessorção. Em seguida, a suspensão das nanoestruturas na solução de rodamina-B foi transferida para um béquer encamisado e irradiada com seis lâmpadas (comprimento de onda máximo de 254 nm, PHILIPS TL-D, 15 W, Figura 18a) mantendo a agitação magnética. O sistema foi mantido à temperatura ambiente usando fluxo de água pelo béquer encamisado. Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas foram retiradas da solução, centrifugadas e analisadas por espectroscopia de absorção usando um espectrofotômetro Jasco V660 (Figura 18b) monitorando a região de máxima absorção da rodamina-B ($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$). Três

sequestradores foram utilizados separadamente para investigar as espécies dominantes no processo fotocatalítico: p-benzoquinona (p-BQ), isopropanol (ISO) e oxalato de amônia (AO) como sequestradores de espécies $\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet$ e h^+ , respectivamente. Para esta análise, todo o processo anterior foi repetido com a adição dos sequestradores nas quantidades de 0.048 mL de isopropanol, 67 mg de p-benzoquinona e 88 mg de oxalato de amônia (AMORESI *et al.*, 2019). A eficiência fotocatalítica para cada ensaio foi calculada de acordo com a porcentagem de absorção da rodamina-B (equação (9)):

$$\text{Eficiência}\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (9)$$

onde C_0 e C_t correspondem à concentração do corante antes da irradiação ($t=0$) e em cada alíquota com tempos pré-determinados ($t = 5, 10, 15, 30$ e 60), respectivamente.

Figura 18 – Caixa de fotocatalise contendo seis lâmpadas UV e espectrofotômetro



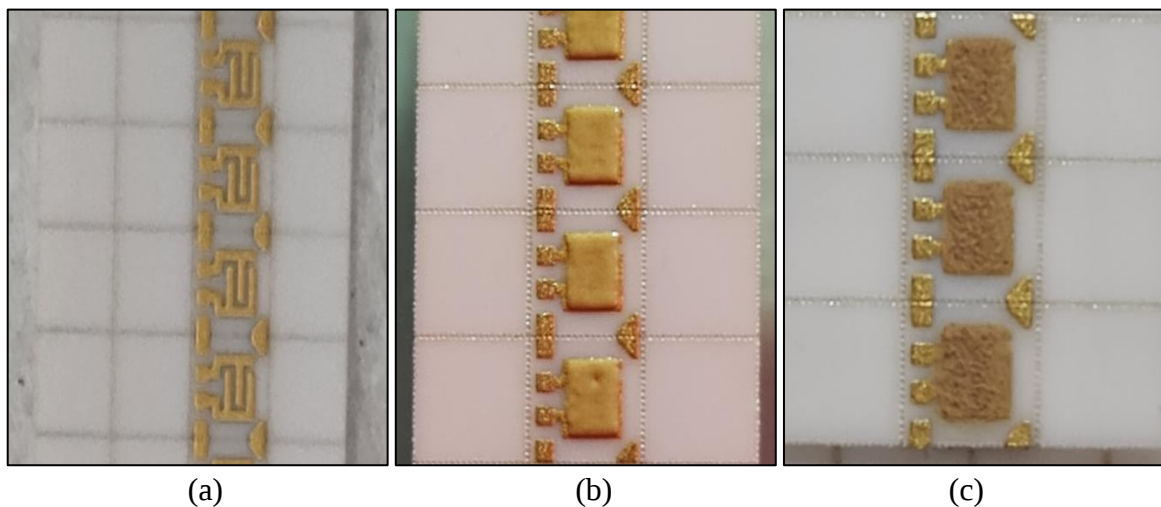
Fonte: Produção do autor (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC, UFSCar)

3.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES SENSORES

A preparação dos filmes sensores foi realizada durante o período de estágio no exterior concluído na Università degli Studi di Ferrara (UNIFE), na Itália, sob supervisão do Prof. Dr. Cesare Malagù, especialista na preparação e caracterização de filmes espessos baseados em semicondutores metálicos para a detecção de gases. Para preparar e caracterizar os filmes, cinco amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ foram selecionadas: nanopartículas sem európio ($x=0,00$) e dopadas com európio ($x=0,08$), e as nanoestruturas também

dopadas ($x=0,08$) dos tipos bastão, cubo e poliedro. Na primeira etapa, cada amostra foi misturada com diferentes razões de alfa-terpineol, etil celulose e frita de vidro, formando uma pasta líquida. Essa pasta foi sonicada por pelo menos duas horas à temperatura ambiente até que uma mistura homogênea fosse obtida. As pastas foram então depositadas sobre substratos de alumina com eletrodos de ouro interdigitados na face superior e uma resistência para aquecimento na face de trás (Figura 19). A técnica de deposição utilizada foi a *screen-printing*, operada em um equipamento Auriel Automation C920 (Figura 20). O equipamento utilizado garante a espessura dos filmes entre 20 e 30 μm sobre uma área de (1.22 x 1.6) mm^2 . Após a deposição, para eliminar os compostos orgânicos, os filmes foram tratados a 120°C - 2h seguido de um tratamento térmico a 250°C - 12h. Na sequência, os filmes foram tratados a 500°C - 4h com uma taxa de aquecimento de 1°C - min. Por fim, os filmes espessos depositados foram conectados eletronicamente a suportes TO39 com fios de ouro e conectados ao sistema de medição.

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)



Fonte: produção do autor.

Figura 20 – Equipamento semi-automático utilizado para a deposição dos filmes espessos pela técnica de *screen-printing*



Fonte: produção do autor (Università degli Studi di Ferrara (UNIFE), Itália).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SENSORES

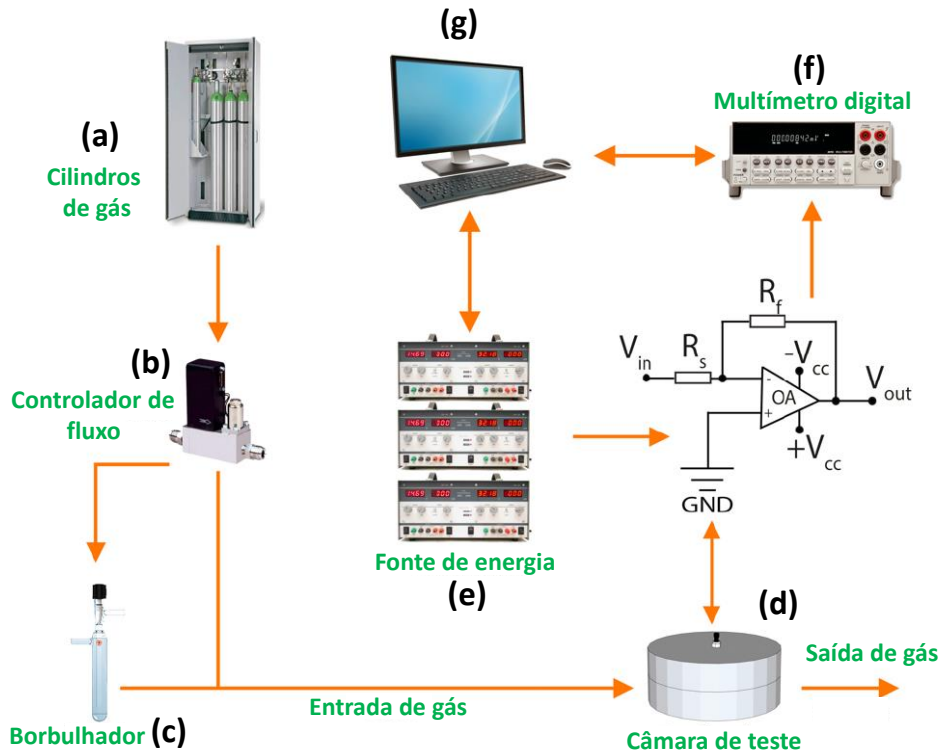
3.4.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)

Os filmes espessos fabricados a partir das nanoestruturas de céria pura e dopada com európio foram caracterizados por FEG-SEM para avaliar a superfície dos filmes e suas morfologias após a deposição por *screen-printing*. A preparação das amostras consistiu apenas em colar com fita de carbono os substratos de alumina contendo os filmes depositados (Figura 19c) sobre *stubs* (suportes de alumínio). Nenhum outro tipo de tratamento foi realizado. O equipamento utilizado foi o mesmo da caracterização morfológica das nanoestruturas (FEG-VP Zeiss Supra 35, operando a 4 kV).

3.4.2 Caracterização elétrica dos filmes espessos frente a diferentes atmosferas

Uma representação esquemática do setup responsável pela medição e aquisição de dados do sistema sensor de gás é mostrado na Figura 21. Os suportes TO39 (conectados com os filmes sensores) foram posicionados dentro de uma câmara de teste hermeticamente fechada (Figura 21d), na qual um controlador de fluxo (Figura 21b) foi responsável pela mistura de gases. O volume máximo dentro da câmara de teste é de 500 sccm. Antes de cada medição, as linhas de base do sinal foram estabilizadas na temperatura de trabalho sob um fluxo contínuo de ar sintético seco ou úmido de 500 sccm. O ar úmido foi obtido passando ar sintético seco através de um borbulhador contendo água deionizada (Figura 21c). Para garantir as mesmas condições experimentais para todas as amostras, a câmara de teste conta com um difusor de gás em seu centro e os filmes sensores foram posicionados simetricamente ao redor do centro até um máximo de oito filmes. A temperatura e a umidade no interior da câmara foram monitoradas durante todo o experimento por um sensor comercial Pt100 e HHH-4000 Honeywell, respectivamente. Com base na concentração certificada de cada cilindro de gás (Figura 21a) foi possível controlar a concentração de gás alvo dentro da câmara ajustando-se o fluxo de ar sintético e gás alvo que passa pelos controladores de fluxo instalados no final de cada linha de gás. Fontes de energia (Aim TTi, Figura 21e) e um multímetro (Keithley K2000, Figura 21f) foram usados para fornecer corrente elétrica para o aquecedor localizado no lado de trás dos substratos e para ler a condutividade elétrica do filme sensor, respectivamente. Os dados dos sensores foram coletados por meio de um software de aquisição desenvolvido em LabVIEW (Figura 21g).

Figura 21 – Configuração do sistema de sensoriamento de gases



Fonte: produção do autor.

Uma tensão constante de 5 V foi aplicada aos eletrodos de ouro e o sinal de detecção foi adquirido medindo a mudança na condutância elétrica dos filmes após a exposição ao gás alvo. O sistema eletrônico para leitura do sensor é baseado em um amplificador operacional. Os valores de tensão V_{in} e V_{out} são conectados nas extremidades do sensor, com uma resistência R_s , e do resistor de carga aplicada (R_f), respectivamente. A variação do sinal é dada por $V_{out}/V_{in} = -R_f/R_s$. Então, a condutância do sensor (G_s) é expressa da seguinte forma (equação (10)):

$$G_s = \frac{1}{R_s} = \frac{V_{out}}{R_f \cdot V_{in}} \quad (10)$$

Os filmes foram testados sob diferentes condições de temperatura (250, 300, 380 e 450°C), umidade (entre 1 e ~50% de umidade relativa) e concentração de gás (5, 10, 25 e 50 ppm de CO). As curvas de condutância para todos os filmes foram normalizadas antes da análise da resposta dos filmes frente ao CO. A resposta dos filmes foi calculada a partir da relação entre a sua condutância nas atmosferas avaliadas, conforme mostra a equação (11):

$$S = \frac{(G_{ar} - G_{gas})}{G_{gas}} \quad (11)$$

onde S é a resposta, e G_{ar} e G_{gas} são a condutância dos filmes quando expostos a ar sintético e gás alvo, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mostrado no Quadro 3, diferentes condições de síntese foram testadas variando-se parâmetros como temperatura (100 a 200°C), tempo (1 a 16 minutos), mineralizador (KOH ou NaOH), concentração do mineralizador (pH = 10 e 0,06 a 10 M), solvente (água, etanol ou acetona), surfactante (CTAB) e proporção de surfactante (entre 17 e 67%). Para o desenvolvimento e discussão dos resultados deste trabalho, apenas as condições que se mostraram mais eficientes para a formação das morfologias foram mantidas. Todas as outras estão ilustradas no Apêndice A. A justificativa para as sínteses descartadas são:

- **Temperatura e tempo:** a variação desses dois parâmetros foi essencial para a obtenção das morfologias de céria com e sem európio. A variação da temperatura mostrou-se mais significativa para a obtenção das morfologias, enquanto as sínteses realizadas com oito minutos foram as mais promissoras.
- **Solventes:** para as sínteses com etanol e acetona, observou-se que a pressão do sistema se aproximou do limite de segurança estabelecido pelo manual do equipamento. Logo, a aplicação desses solventes nas sínteses assistidas por micro-ondas é limitada. Além disso, essas condições não resultaram em novas morfologias ou resultaram em morfologias restritas a pequenas regiões das amostras.
- **Mineralizador:** embora não tenham sido observadas diferenças significativas entre as amostras sintetizadas com NaOH e KOH, as amostras tratadas com NaOH apresentaram resultados melhores em comparação com o KOH, sendo escolhido, portanto, como o mineralizador.
- **Concentração do mineralizador:** A concentração do mineralizador influenciou significativamente na obtenção de diferentes morfologias. Entretanto, as sínteses com concentração acima de 6 M não alteraram o formato das nanoestruturas. Assim, as sínteses com concentrações mais baixas de mineralizadores foram escolhidas.
- **Surfactante:** o uso de surfactantes não formou novas morfologias nas sínteses pelo método HAM (nas condições estudadas neste trabalho). Portanto, sínteses mais simples (sem surfactantes) foram escolhidas.

Com base nos argumentos acima, o Quadro 4 mostra os parâmetros de síntese que foram utilizados para fabricar as nanoestruturas com diferentes morfologias e servirão de base para a discussão dos mecanismos de crescimento envolvidos.

Quadro 4 – Parâmetros de síntese utilizados para a obtenção das nanoestruturas de céria pura e dopada com európio pelo método HAM. As sínteses foram realizadas utilizando água como solvente e o tempo de síntese foi de 8 minutos para todas as amostras

Amostra	$\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$	Temperatura (°C)	Mineralizador
1	$x = 0,00$	100	2 M NaOH (pH 10)
2	$x = 0,08$	100	2 M NaOH (pH 10)
3	$x = 0,08$	140	6 M NaOH
4	$x = 0,08$	180	6 M NaOH
5	$x = 0,08$	200	6 M NaOH
6	$x = 0,08$	180	0,06 M NaOH

Fonte: produção do autor.

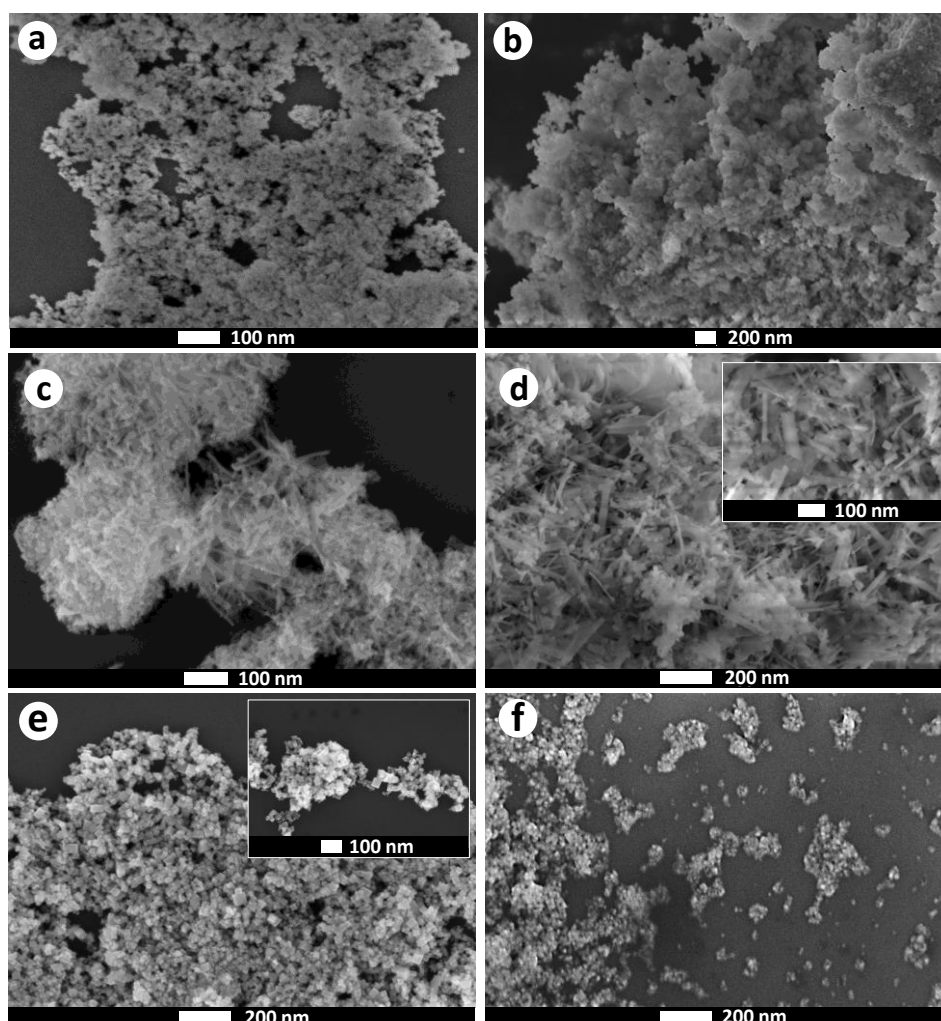
4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FEG-SEM)

A Figura 22 ilustra as imagens obtidas por FEG-SEM para as amostras formadas a partir das diferentes condições de síntese. As Figuras 22a e 22b correspondem às amostras de céria pura (Amostra 1) e dopada com európio (amostra 2), respectivamente. Observou-se uma grande quantidade de aglomerados de partículas nanométricas com morfologia irregular ou aproximadamente esférica, típico de amostras preparadas pelo método HAM (DEUS *et al.*, 2013; ORTEGA *et al.*, 2019; ORTEGA *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2018). Em seguida, aumentando-se a temperatura e a concentração de mineralizador (amostra 3), observou-se a formação de nanobastões (Figura 22c). Um aumento maior da temperatura (amostra 4, 180°C), sob a mesma concentração de mineralizador, modificou o crescimento dos nanocristais, resultando em uma mistura de nanobastões com nanocubos (Figura 22d). Já para a síntese a 200°C (amostra 5), observou-se a formação de nanocubos em toda a extensão da amostra, sem mistura de morfologias (Figura 22e). Portanto, entre as amostras 3 e 5, percebe-se um efeito claro da temperatura de síntese no crescimento dos nanocristais,

variando de nanobastões a nanocubos. Para a amostra 6, obtida em condições de baixa concentração de mineralizador (0,06 M de NaOH), observou-se a presença de grandes aglomerados de nanopartículas (Figura 22f), de modo similar às amostras 1 e 2.

Vale ressaltar que, para amostras com distribuição de tamanho de partícula muito pequeno ou que tendem a ser muito resistivas (como geralmente é o caso de compostos à base de céria sintetizados por técnicas hidrotermais), a análise por FEG-SEM torna-se limitada em resolução, pois não é possível a obtenção de grandes ampliações devido a uma acumulação de cargas na superfície da amostra, levando a distorções. Para ampliações maiores e uma análise mais detalhada das morfologias obtidas, as amostras foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ puro ($x=0,00$) (a) e dopado com európio ($x=0,08$) (b) sintetizadas a 100°C com pH 10, a 140°C com 6 M NaOH (c), 180°C com 6 M NaOH (d), 200°C com 6 M NaOH (e) e 180°C com 0,06 M NaOH (f).

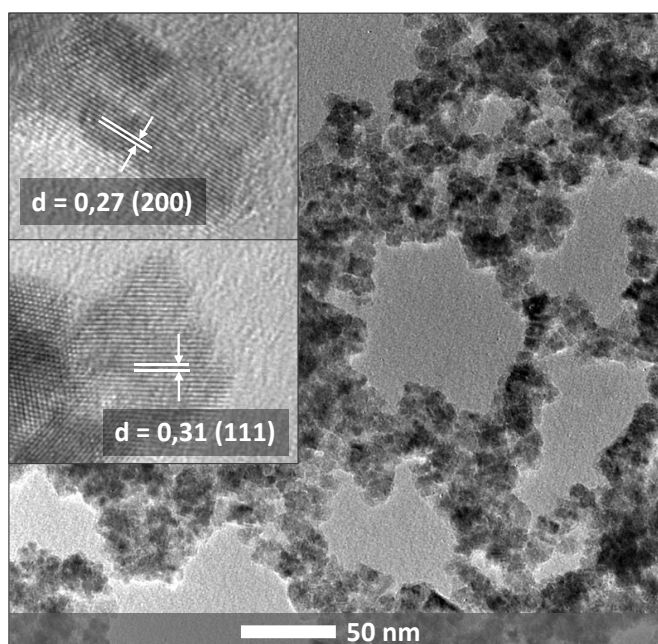


Fonte: produção do autor

4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

As micrografias obtidas por TEM das nanoestruturas sintetizadas pelo método HAM estão ilustradas nas Figuras 23-28. A Figura 23 mostra a micrografia das nanopartículas de céria sem európio. Observou-se que as nanopartículas possuem morfologias irregulares, aproximadamente esféricas, com distribuição de tamanho de partícula médio de $\sim 5,4$ nm. A fina distribuição de tamanho das nanopartículas proporcionada pelo método HAM deve-se ao elevado número de pontos de nucleação que surgem durante a síntese; assim, a solução altamente diluída não fornece reagentes o suficiente para o crescimento dos cristais (DEUS *et al.*, 2013). A tendência para a formação de aglomerados já foi observada na análise por microscopia eletrônica de varredura e ocorre devido a forças de van der Waals que agem sobre as nanopartículas. Geralmente, moléculas de água se adsorvem na superfície e levam à formação de pontes de hidrogênio entre partículas próximas, favorecendo o surgimento de aglomerados durante o processo de secagem. A partir das imagens de alta resolução (HRTEM, inset da Fig. 23), os espaçamentos interplanares (d) encontrados para as nanopartículas correspondem aos planos cristalográficos (111) e (200) da estrutura da céria, estando de acordo com a ficha cristalográfica ICSD #239412.

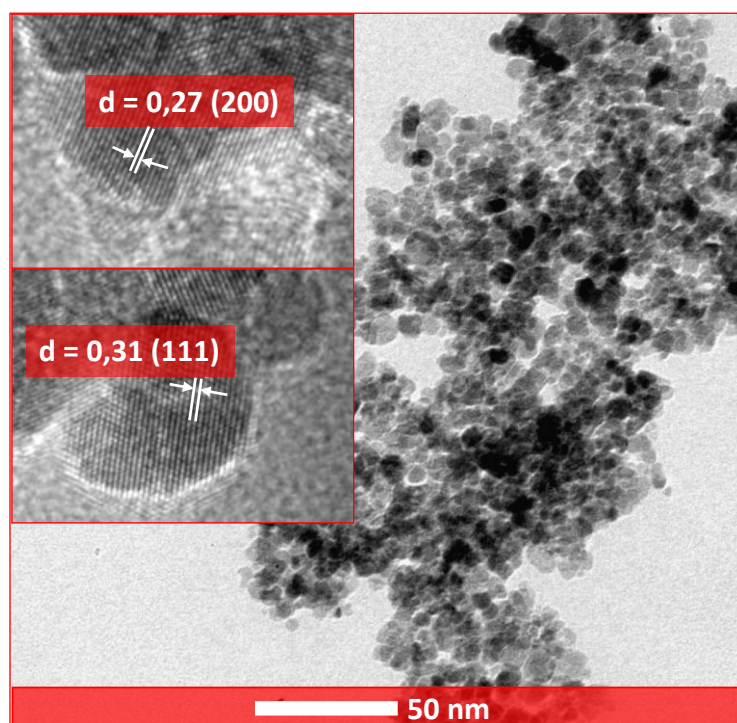
Figura 23 – Microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (inset) das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$)



Fonte: produção do autor

A Figura 24 exibe a micrografia das nanopartículas de céria dopada com európio. De modo similar às nanopartículas puras da figura anterior, observou-se a presença de morfologias irregulares, aproximadamente esféricas. A distribuição de tamanho médio de partícula é de $\sim 6,3$ nm, com a presença de aglomerados. O espaçamento interplanar corresponde aos planos (111) e (200) da estrutura da céria. Os planos (111) expostos pelas nanopartículas puras e pelas dopadas correspondem a uma distribuição planar de átomos de cério e oxigênio, sendo o plano mais estável da céria (SPEZZATI *et al.*, 2019).

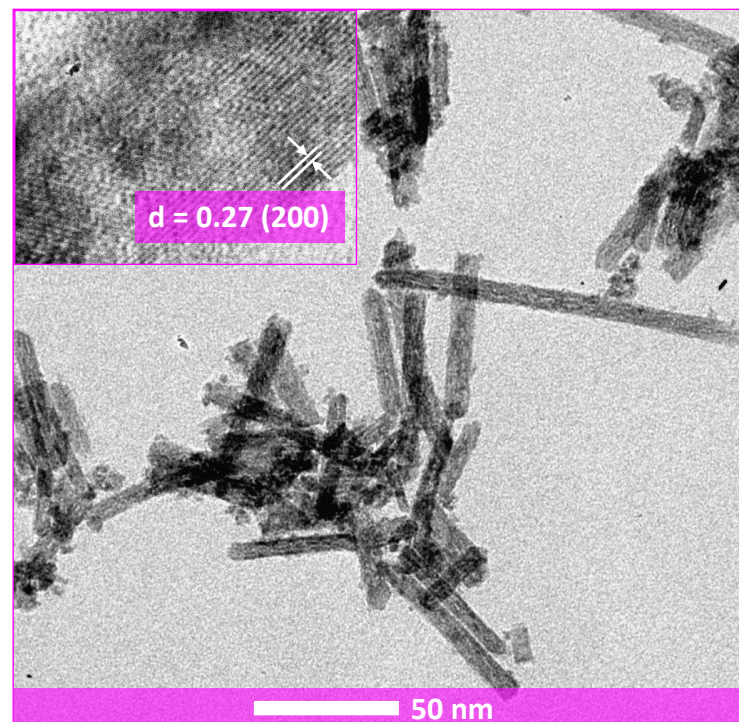
Figura 24 – Microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (inset) das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



Fonte: produção do autor

A micrografia da Figura 25 mostra os nanobastões de céria dopados com európio obtidos na síntese a 140°C por 8 minutos, com 6 M de NaOH. Pode-se observar que o aumento da temperatura e da concentração de mineralizador permitiram o crescimento anisotrópico das nanopartículas, formando nanobastões. O estado de aglomeração é menor do que o observado para as nanopartículas, tanto puras quanto dopadas, possivelmente devido a maior razão de aspecto dos nanobastões. A média da distribuição de tamanho da seção transversal é de $\sim 7,4$ nm e para o comprimento é de $\sim 50,7$ nm.

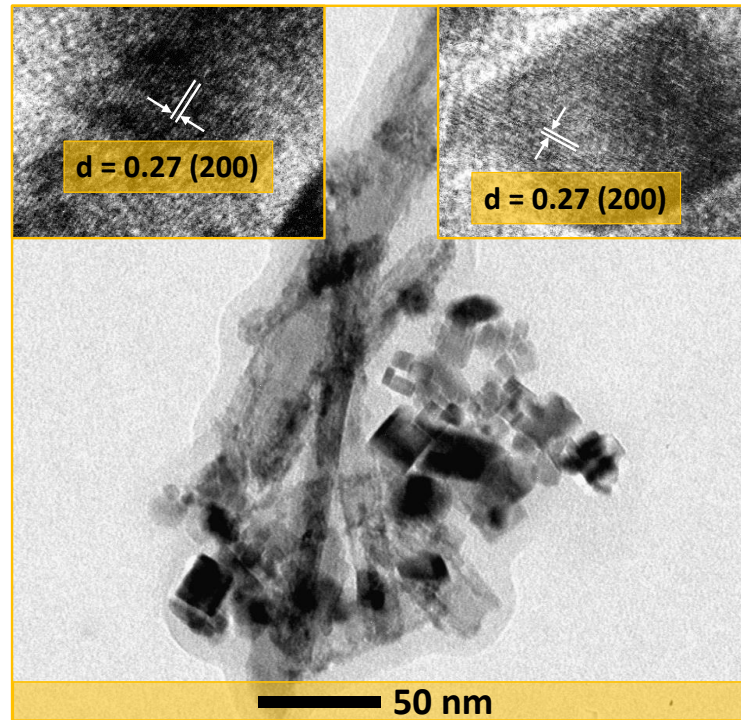
Figura 25 – Microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (inset) dos nanobastões de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



Fonte: produção do autor

A Figura 26 mostra as morfologias obtidas aumentando-se apenas a temperatura de síntese dos nanobastões. Neste caso, observou-se a coexistência de morfologias dos tipos bastões e cubos. A seção transversal dos bastões tornou-se mais larga (~ 11.1 nm) em comparações com a amostra da Figura 25. Os nanocubos medem aproximadamente 9,6 nm, com larga distribuição de tamanho de partícula. As superfícies expostas para as duas morfologias são as do plano (200).

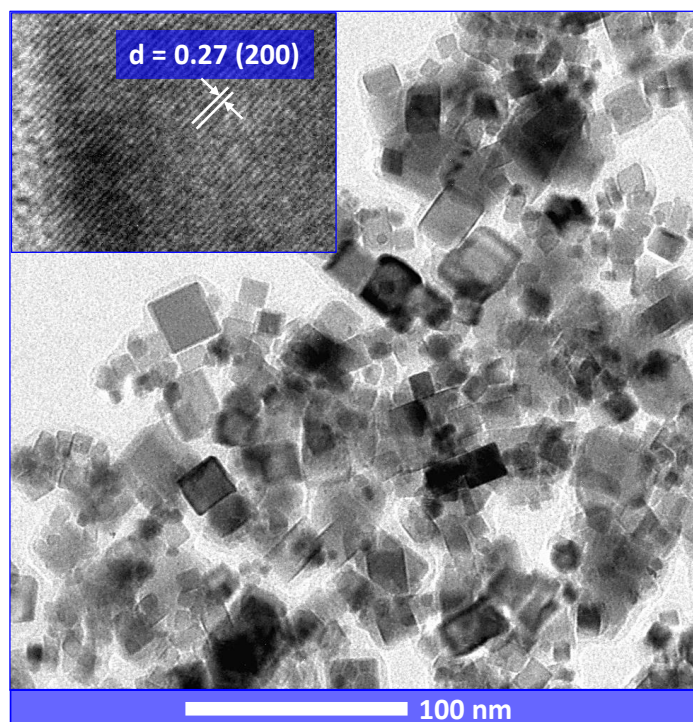
Figura 26 – Microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (inset) dos nanobastões/nanocubos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



Fonte: produção do autor

A micrografia da Figura 27 mostra as morfologias obtidas a 200°C com 6 M de NaOH. Nota-se que para a esta síntese nanocubos com morfologia bem definida em toda a extensão da amostra foram formados. Os nanocubos possuem distribuição menos homogênea, apresentando estruturas de diferentes tamanhos (~10,6 nm). O espaçamento interplanar dos nanocubos correspondem ao plano (200). Conforme foi observado nas figuras de FEG-SEM, a análise por HRTEM mostra claramente a evolução do crescimento de diferentes morfologias, de nanobastões (140°C), a nanobastões/nanocubos (180°C) e somente nanocubos (200°C). Os mecanismos responsáveis pelo crescimento de cada morfologia serão explicados na próxima subseção (Seção 4.3).

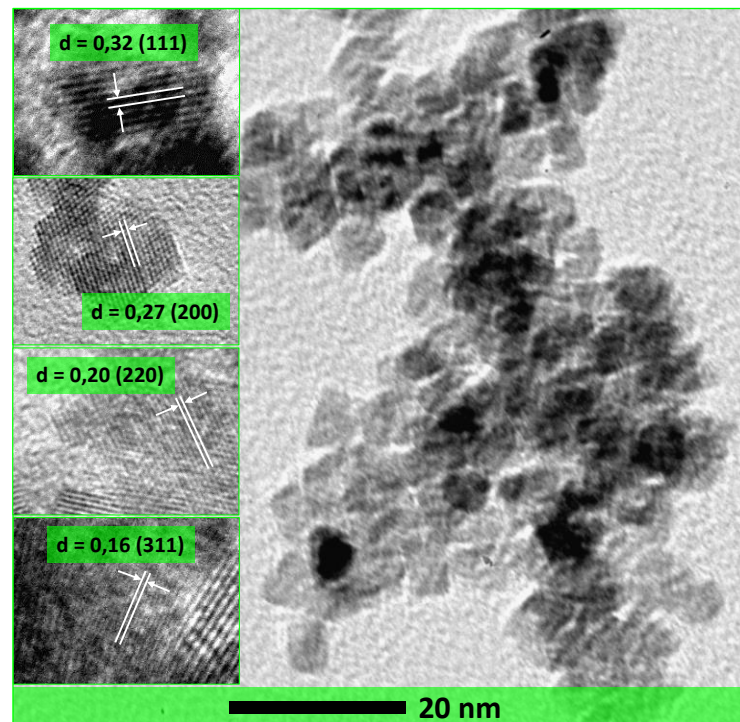
Figura 27 – Microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (inset) dos nanocubos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



Fonte: produção do autor

As amostras com morfologias do tipo poliedros podem ser observadas na Figura 28. O crescimento dessas nanoestruturas se dá por mecanismos diferentes das amostras anteriores devido à baixa concentração de mineralizador utilizada (0,06 M de NaOH), 100 vezes menor do que a utilizada para a síntese das nanopartículas, nanobastões e nanocubos. Deste modo, nota-se a presença de grandes aglomerados com distribuição de tamanho de partícula médio de ~ 5.1 nm. A superfície dos nanopoliedros exibe quatro planos distintos: (111), (200), (220) e (311). Enquanto os planos (111) são os mais estáveis, os planos (200), (220) e (311) são mais energéticos. Estudos teóricos mostram que as superfícies contendo planos (200) possuem maior energia de superfície que aquelas contendo planos (111) (AMORESI *et al.*, 2019; SPEZZATI *et al.*, 2019). Assim, a ordem decrescente de energia de superfície desses planos é: $(100) < (311) < (110) < (111)$ (AMORESI *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2020; SPEZZATI *et al.*, 2019). A presença de facetas mais energéticas na superfície das nanoestruturas é de grande interesse no sensoriamento de gases, pois possibilita uma maior interação da superfície com as moléculas do gás. Superfícies mais reativas também são interessantes para aplicações fotocatalíticas.

Figura 28 – Microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (inset) dos nanopoliedros de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



Fonte: produção do autor

4.3 MECANISMO DE CRESCIMENTO DAS NANOESTRUTURAS

No método hidrotermal assistido por micro-ondas, o mecanismo de formação das nanoestruturas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x = 0,0$ e $0,08$) é explicado pelos processos a seguir. A primeira etapa consiste na dissolução dos precursores no solvente, formando íons de cério (Ce^{4+}) e európio (Eu^{3+}). Em seguida, adicionou-se os mineralizadores (para as amostras escolhidas, apenas NaOH). A dissolução dos mineralizadores é um processo exotérmico que libera íons hidroxila (OH^-) na solução, que reagem rapidamente com os íons Ce^{4+} e Eu^{3+} e formam precipitados na forma de hidróxidos de cério ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) e hidróxidos de európio ($\text{Eu}(\text{OH})_3$). A presença de um meio alcalino durante a síntese HAM é essencial, pois, auxilia nos processos de oxidação e desidratação dos hidróxidos mediante as altas temperaturas e pressões, formando as partículas cerâmicas de CeO_2 para a amostra pura e $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ para a amostra dopada ($x = 0,08$). A dissociação dos hidróxidos de cério e európio e a formação de complexos iônicos previnem e limitam o crescimento das nanoestruturas (DEUS *et al.*, 2013, 2014). Devido ao tamanho nanométrico, a razão superfície/volume aumenta significativamente, permitindo que as nanoestruturas tenham elevada área de superfície específica e sejam mais reativas. Portanto, de modo a diminuir a

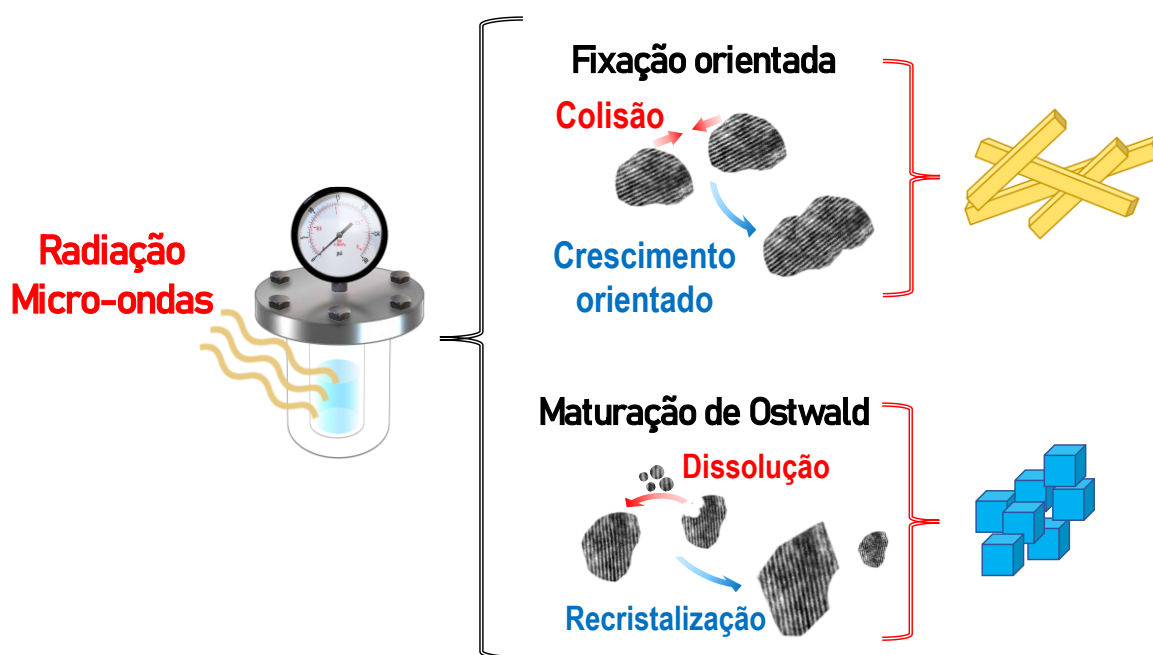
energia de superfície, as nanoestruturas tendem a formar grandes aglomerados, como pôde ser observado pelas análises de FEG-SEM e TEM das amostras.

Nanopartículas de formato esférico geralmente são as primeiras formadas durante a síntese, devido à sua morfologia que minimiza a energia de superfície por apresentar a menor razão entre superfície/volume. Assim, as sínteses realizadas a baixa temperatura, com curto tempo e com pH controlado (amostras 1 e 2, Figuras 23 e 24) levaram à formação de morfologias irregulares, aproximadamente esféricas, de acordo com o esperado. A partir do controle dos parâmetros de síntese, promoveu-se o crescimento anisotrópico das nanoestruturas, dando origem às morfologias de nanobastões, nanocubos, nanopoliedros etc. Embora cada morfologia apresente uma área de superfície específica dependendo da sua razão superfície/volume, é possível que as facetas expostas por cada uma possuam diferentes energias de superfície, o que influencia suas propriedades de superfície e suas aplicações (SAJANLAL *et al.*, 2011).

Na medida em que os parâmetros de síntese mudam, como temperatura, tempo de síntese e concentração de mineralizador, dois mecanismos atuam sobre o crescimento das nanoestruturas: um conhecido como *oriented attachment* (fixação orientada) e o outro como *Ostwald ripening* (maturação de Ostwald) (BEZKROVNYI *et al.*, 2016; LIN *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2009). Durante a precipitação, o mecanismo de fixação orientada ocorre entre partículas nucleadas com a mesma orientação cristalográfica, uma vez que as micro-ondas melhoram a dispersão e contato dos núcleos, promovendo o crescimento dos cristais e formação de morfologias anisotrópicas, como bastões ou placas. Já o processo de maturação de Ostwald aumenta a cristalinidade das estruturas formadas. Devido à baixa solubilidade dos cristais de dióxido de cério no solvente, esse processo permite que mais cristais com morfologias definidas cresçam enquanto núcleos menores são dissolvidos, como fios, fitas e poliedros (OLIVEIRA, R. C. *et al.*, 2020). Para nanoestruturas baseadas em céria, principalmente as do tipo bastão (amostra 3, Figura 25), o mecanismo de fixação orientada é o principal mecanismo de crescimento durante a síntese pelo método HAM, conforme reportado na literatura (ARAÚJO *et al.*, 2012; GODINHO *et al.*, 2008). Como as nanopartículas de céria são insolúveis em ambientes básicos, o mecanismo de crescimento por maturação de Ostwald é limitado nestas condições, tornando-se cada vez mais relevante na medida em que o pH da solução é reduzido e a temperatura aumenta. Esse mecanismo é considerado o maior responsável pela formação dos poliedros (amostra 6, Figura 28), uma vez que a concentração de mineralizador foi baixa (0,06 M). De acordo com a literatura (VAN WESTEN; GROOT, 2018), o aumento da temperatura aumenta a influência da

maturação de Ostwald no crescimento dos nanocristais; portanto, sugere-se que o crescimento das nanoestruturas contendo nanocubos (amostra 5, Figura 27) seja uma combinação entre o crescimento por fixação orientada e maturação de Ostwald. A Figura 28 ilustra esquematicamente os mecanismos de crescimento por maturação de Ostwald e fixação orientada, assim como algumas morfologias possíveis para cada mecanismo.

Figura 29 – Mecanismos de crescimento de algumas nanoestruturas pela síntese HAM



Fonte: produção do autor

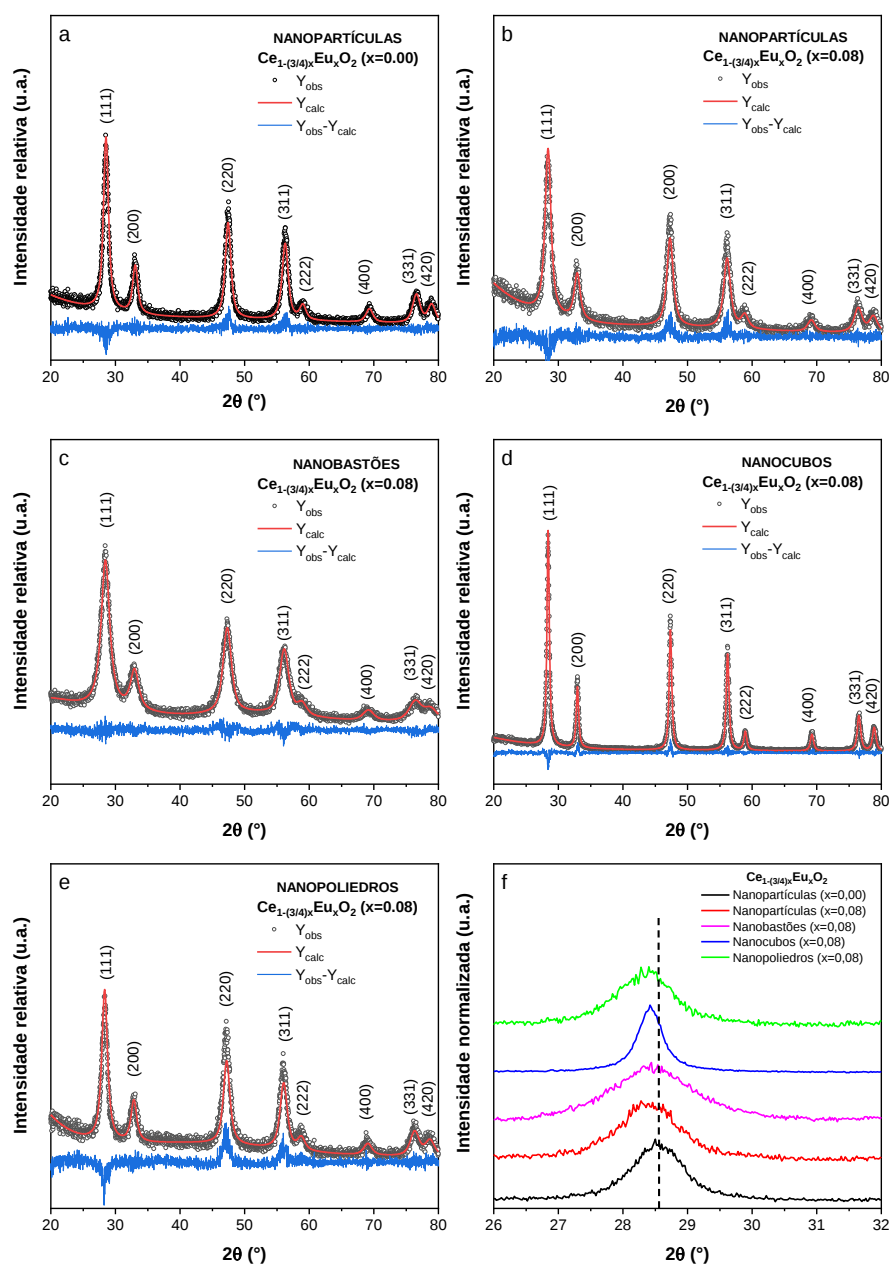
Para as análises seguintes (estruturais, ópticas e aplicações), apenas as amostras com morfologias bem definidas foram discutidas, excluindo-se a síntese intermediária entre a formação dos nanobastões e nanocubos (amostra 4, Figura 26).

4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

De modo a confirmar a formação da fase fluorita do CeO_2 , os pós nanoestruturados puros e dopados com európio obtidos pela síntese HAM, com diferentes morfologias, foram caracterizados por difratometria de raios X (XRD). A céria cristaliza-se em uma estrutura do tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$) com parâmetro de rede de 5,411 Å (PATEL *et al.*, 2020). Os difratogramas das amostras estão representados na Figura 30. Tanto para as nanopartículas de céria pura quanto para as nanoestruturas de céria dopada

com európio, todos os picos foram identificados e apropriadamente indexados nos difratogramas de acordo com a ficha cristalográfica ICSD #239412 para o CeO_2 (ZHANG *et al.*, 2020), confirmando a obtenção da fase tipo fluorita. A ausência de fases secundárias comprova que a dopagem permitiu que os cátions Eu^{3+} substituíssem isomorficamente os cátions Ce^{4+} na rede cristalina da céria.

Figura 30 – Difratomia de raios X, refinamento Rietveld e deslocamento do pico (111) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias



Fonte: produção do autor.

O refinamento Rietveld mostra que os parâmetros de rede das amostras estão próximos dos valores encontrados na literatura para amostras de céria preparadas pelo método HAM (CARREGOSA *et al.*, 2020; MISHRA *et al.*, 2018; ORTEGA *et al.*, 2019). Os parâmetros de refinamento também mostram que os cálculos para a estrutura foram confiáveis (Tabela 3).

Quando as mesmas condições de síntese foram utilizadas (100 °C por 8 minutos, pH = 10), o parâmetro de rede das nanopartículas dopadas aumentou em relação às nanopartículas puras (Tabela 3), o que pode ser explicado pela diferença no raio iônico dos cátions de Ce^{4+} (0.97 Å) e Eu^{3+} (1.066 Å) (HE *et al.*, 2017). Observou-se também que as morfologias dos tipos cubos e bastões apresentaram menores parâmetros de rede quando comparadas às outras amostras. Variações no parâmetro de rede de morfologias de céria já foram observadas anteriormente na literatura, sendo associadas à cristalinidade, diferentes formatos e tensões resultantes dos parâmetros de síntese (OLIVEIRA, R. C. *et al.*, 2020).

Tabela 3 – Parâmetros geométricos e de Rietveld das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ (x=0,00 e x=0,08) com diferentes morfologias

$\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$	Parâmetro de rede (Å)	Volume (Å ³)	wR (%)	GOF
Nanopartículas (x=0,00)	5,4197	159,19	10.14	1,02
Nanopartículas (x=0,08)	5,4226	159,45	11.88	1,03
Nanobastões (x=0,08)	5,4090	158,26	11,50	1,02
Nanocubos (x=0,08)	5,4133	158,63	8.58	1,01
Nanopoliedros (x=0,08)	5,4253	159,69	13.23	1,16

Fonte: produção do autor

A Figura 30f mostra a posição dos picos (111) das nanoestruturas. Observou-se que os picos deslocaram levemente para menores valores de 2θ para as amostras dopadas em comparação com a amostra pura, o que sugere que a dopagem introduziu defeitos que causaram distorções na rede, resultando no deslocamento da reflexão do pico (111). O alargamento e redução da intensidade dos picos sugere que a ordem a longo-alcance da estrutura diminuiu.

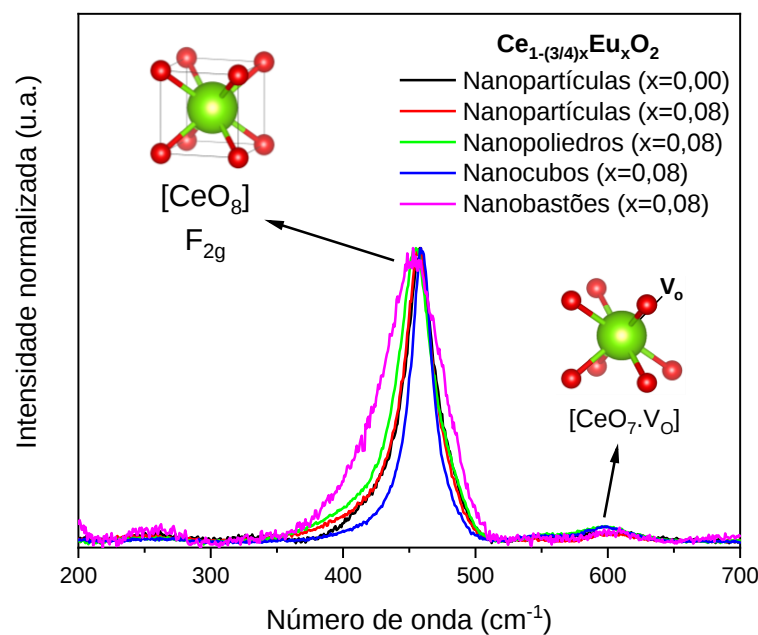
As mudanças estruturais observadas pela análise de XRD indicam que as diferentes morfologias pouco influenciaram a posição das reflexões. Isso se deve ao fato de que mudanças estruturais são extremamente dependentes da carga e do raio iônico do dopante. O íon dopante com valência menor que o cério (como o Eu^{3+}) pode alterar a concentração

de vacâncias de oxigênio e ocupar posições intersticiais, que por sua vez depende do seu raio iônico e concentração. Logo, pode-se afirmar que os íons de európio podem facilmente substituir os íons de cério na estrutura do CeO_2 causando poucas distorções na rede cristalina.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica valiosa para obter informações sobre as estruturas de curto alcance das amostras. A Figura 31 mostra os espectros Raman para os pós nanoestruturados das amostras de dióxido de cério puro e dopado com európio obtidas pelo método HAM.

Figura 31 – Espectro de espalhamento Raman das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias



Fonte: produção do autor.

O dióxido de cério possui estrutura do tipo fluorita, à qual está associado um modo de vibração no espectro Raman próximo a 465 cm^{-1} , atribuído ao modo de simetria vibracional F_{2g} . Esse modo pode ser visto como um estiramento simétrico na ligação entre o átomo de cério e os oito átomos de oxigênio ao seu redor no *cluster* $[\text{CeO}_8]$ (ARTINI *et al.*, 2017; PENG *et al.*, 2018). Como somente os átomos de oxigênio se movem nessa estrutura, o modo de vibração deve ser independente da massa do cátion central

(MCBRIDE *et al.*, 1994), neste caso, o cério e o európio. Devido à dependência dos modos vibracionais ao movimento do oxigênio, a posição e a largura das bandas são extremamente sensíveis a desordens introduzidas nos sítios ocupados pelos íons oxigênio na rede cristalina da céria (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011). A transformação rápida e a organização estrutural das nanopartículas obtidas pelo método HAM podem estar relacionadas com a formação de *nanoclusters* que ocorrem a partir do interior para a superfície. A energia das micro-ondas é transformada em calor por meio da interação entre as moléculas e átomos com o campo eletromagnético, resultando em aquecimento interno e volumétrico das nanoestruturas. A literatura mostra que a largura a meia altura (FWHM) e o deslocamento do modo F_{2g} serve como indicativo das distorções, presença de defeitos, perda da periodicidade a curto alcance e tamanho nanométrico das nanoestrutura (ACHARYA *et al.*, 2014; ALLA *et al.*, 2016). Conforme pode ser observado na Tabela 4, todas as amostras apresentaram um deslocamento do modo F_{2g} em relação ao valor do monocristal (465 cm^{-1}), sendo menos acentuado para a amostra com nanocubos, indicando que a temperatura de síntese mais alta permitiu uma cristalinidade elevada, o que é observado também nos valores à meia altura dos modos F_{2g} . Neste sentido, o oposto é observado para as amostras com nanopoliedros e nanobastões, já que os seus valores de FWHM e deslocamento de modo F_{2g} sugerem a presença de distorções e maior quantidade de defeitos nas amostras, estando de acordo com a análise de DRX.

Tabela 4 – Número de onda, FWHM e razão $I_D/I_{F_{2g}}$ das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias

$\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$	Número de onda F_{2g} (cm^{-1})	FWHM F_{2g}	$I_D/I_{F_{2g}}$
Nanopartículas ($x=0,00$)	460,8	27,83	0,028
Nanopartículas ($x=0,08$)	459,8	20,40	0,032
Nanobastões ($x=0,08$)	457,5	37,02	0,053
Nanocubos ($x=0,08$)	462,9	19,26	0,052
Nanopoliedros ($x=0,08$)	455,0	32,94	0,042

Fonte: produção do autor.

Os *clusters* $[\text{CeO}_8]$ são muito sensíveis a desordens introduzidas nos sítios ocupados por átomos de oxigênio, fazendo com que a presença de vacâncias gere um modo de baixa intensidade próximo a 600 cm^{-1} . Esses modos são conhecidos como modos induzidos por

defeitos (modos D). As vacâncias de oxigênio na estrutura da céria provavelmente resultam de dois processos: a redução natural de íons Ce^{4+} a Ce^{3+} e a dopagem com íons Eu^{3+} . Ambos produzem vacâncias de oxigênio de modo a manter a neutralidade de cargas devido ao diferente estado de oxidação dos íons Ce^{3+} e Eu^{3+} em comparação com os íons Ce^{4+} . A concentração de vacâncias pode ser estimada calculando-se a razão entre a intensidade do modo induzido por defeitos (I_D) e o modo F_{2g} ($I_{F_{2g}}$). Quanto maior a razão $I_D/I_{F_{2g}}$, maior a concentração de vacâncias de oxigênio na rede cristalina (QUAN *et al.*, 2021). Conforme mostra a Tabela 4, a dopagem aumentou a concentração de vacâncias para todas as morfologias em comparação com a amostra pura, conforme esperado.

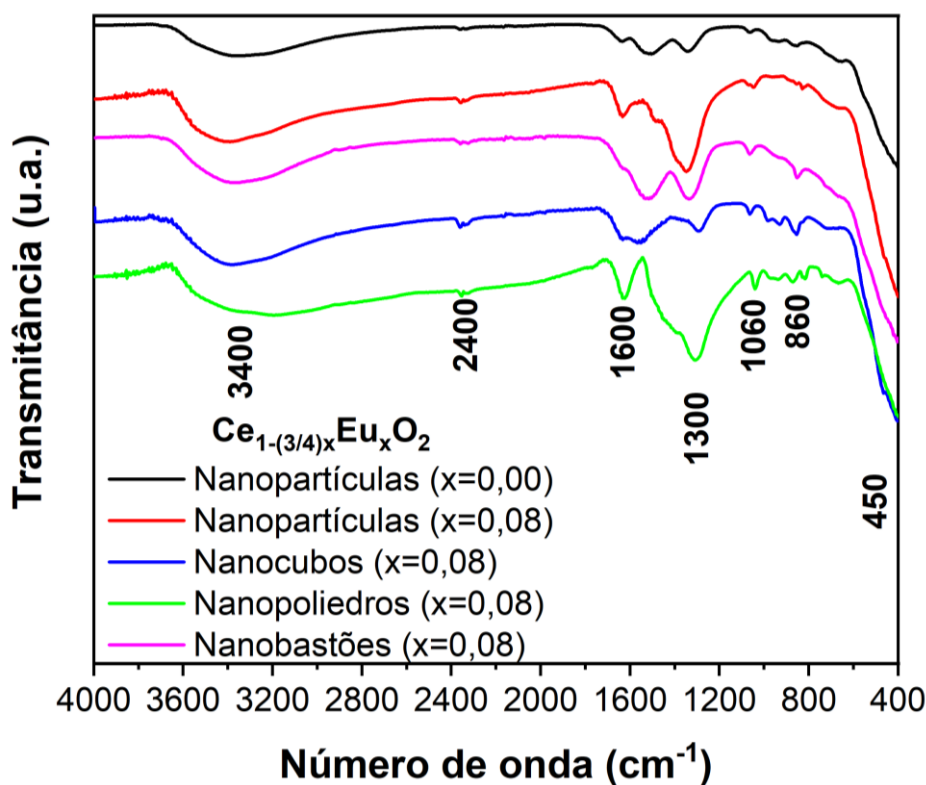
A ausência de modos associados aos precursores, principalmente do Eu_2O_3 , comprova a formação de uma solução sólida, sem segundas fases, de acordo com o observado durante a análise de XRD. Um modo de baixa intensidade associado a modos ópticos duplamente degenerados e desordens na estrutura é esperado próximo a 250 cm^{-1} (ROCHA *et al.*, 2020).

4.6 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A Figura 32 mostra os resultados obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as nanoestruturas de céria pura e dopadas com európio. O perfil dos espectros é similar aos reportados na literatura para compostos à base de CeO_2 (BALAMURUGAN *et al.*, 2020; UMAR *et al.*, 2020). A banda de intensidade mais alta, abaixo de 700 cm^{-1} (próximo a 450 cm^{-1}), é atribuída ao estiramento das ligações Ce-O nos *clusters* [CeO_8] (ANH *et al.*, 2020; SYED KHADAR *et al.*, 2019). A banda de menor intensidade próximo a 860 cm^{-1} corresponde a vibrações assimétricas das ligações Ce-O (NIRUBAN BHARATHI; SANKAR, 2018). As bandas largas localizadas a 3400 e 1600 cm^{-1} correspondem ao estiramento e dobramento de moléculas de água adsorvidas na superfície das nanoestruturas, respectivamente, que geralmente são encontradas em amostras de céria (JAYAKUMAR *et al.*, 2019; NEGI *et al.*, 2018; SYED KHADAR *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2002). As bandas próximas a 1300 e 2400 cm^{-1} podem estar associadas a vibrações de estiramento e dobramento de espécies de carbonatos oriundas do contato com moléculas de CO_2 atmosférico (SONI *et al.*, 2021; SYED KHADAR *et al.*, 2019). Finalmente, a banda de baixa intensidade a 1060 cm^{-1} está relacionada à presença de

peróxidos (O_2^{2-}) e superóxidos (O_2^-) originados a partir da interação de moléculas de oxigênio com a superfície da amostra (LI *et al.*, 1990). Logo, a Figura 32 indica que as amostras não apresentaram contaminação com precursores ou subprodutos da síntese HAM.

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



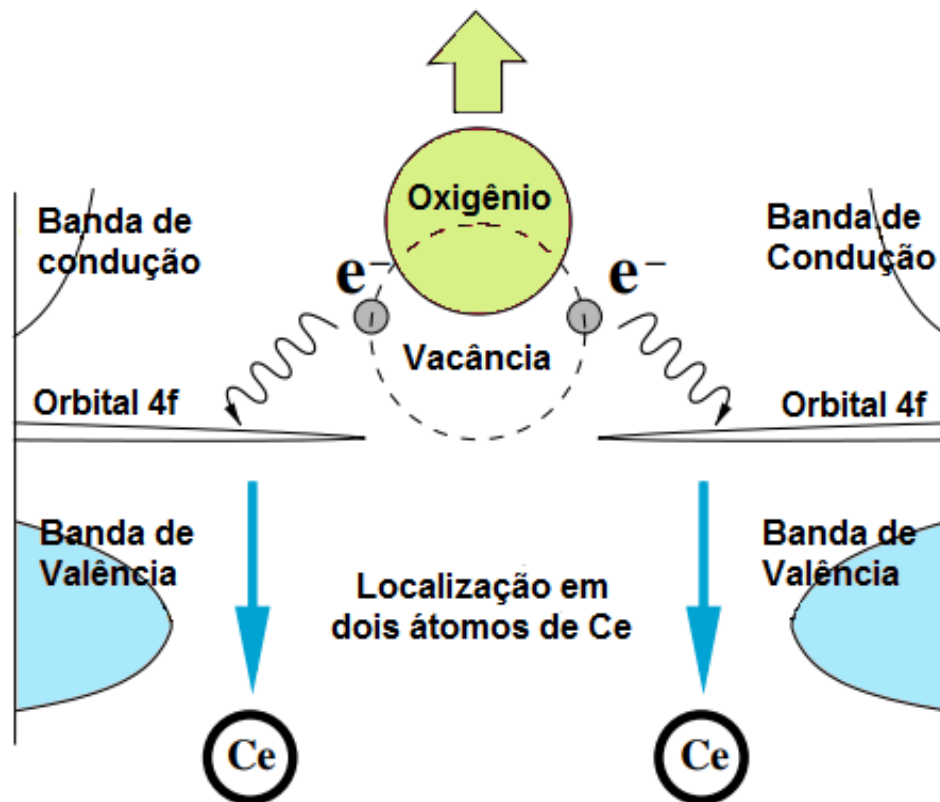
Fonte: produção do autor.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VÍSEL

O *bandgap*, ou *gap* de energia (E_{gap}), representa a quantidade de energia necessária para que um elétron seja excitado da banda de valência para a banda de condução de um semicondutor, resultando em um estreitamento do gap de energia. Logo, se um semicondutor possui um *bandgap* baixo, menos energia é necessária para excitar os elétrons para a banda de condução e maior é o seu caráter condutor. Para a céria, o E_{gap} corresponde a diferença de energia entre os estados O 2p e Ce 5d. Entretanto, a redução dos cátions de Ce^{4+} para Ce^{3+} gera vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade de cargas. Durante esse processo, elétrons anteriormente localizados nos estados O 2p movem-se para os estados vazios Ce 4f (os estados vazios mais baixos disponíveis), criando um estado

intermediário dentro do *bandgap*, conforme ilustra a Figura 33. Esses estados intermediários reduzem a quantidade de energia necessária para excitar os elétrons, consequentemente reduzindo o *bandgap*. Portanto, a concentração de vacâncias de oxigênio está associada à movimentação do *bandgap*.

Figura 33 – Processo de formação de vacâncias de oxigênio no dióxido de cério com a localização dos elétrons no orbital 4f



Fonte: adaptado de SKORODUMOVA *et al.* (2002).

A função de Kubelka-Munk é comumente utilizada para converter os dados do espectro de reflectância difusa em gráficos de Tauc (TAUC *et al.*, 1966), que consistem na função de Kubelka-Munk transformada ($F(R)h\nu$) no eixo y pela energia do fóton ($h\nu$) no eixo x. O E_{gap} corresponde ao ponto em que a extrapolação da porção linear do gráfico de Tauc intercepta o eixo x.

Para encontrar a função de Kubelka-Munk transformada, primeiramente precisa-se transformar os dados de reflectância difusa (%R) em reflectância (R), de acordo com a equação (12):

$$R = \frac{\%R}{100} \quad (12)$$

A função de Kubelka-Munk ($F(R)$) corresponde à razão entre a absorção molar (K) e o fator de espalhamento (S):

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (13)$$

Logo, a função de Kubelka-Munk transformada é dada por $F(R)h\nu$. A relação entre $F(R)h\nu$ e o E_{gap} é dada pela equação (14) (MAKUŁA *et al.*, 2018; RAJ *et al.*, 2021):

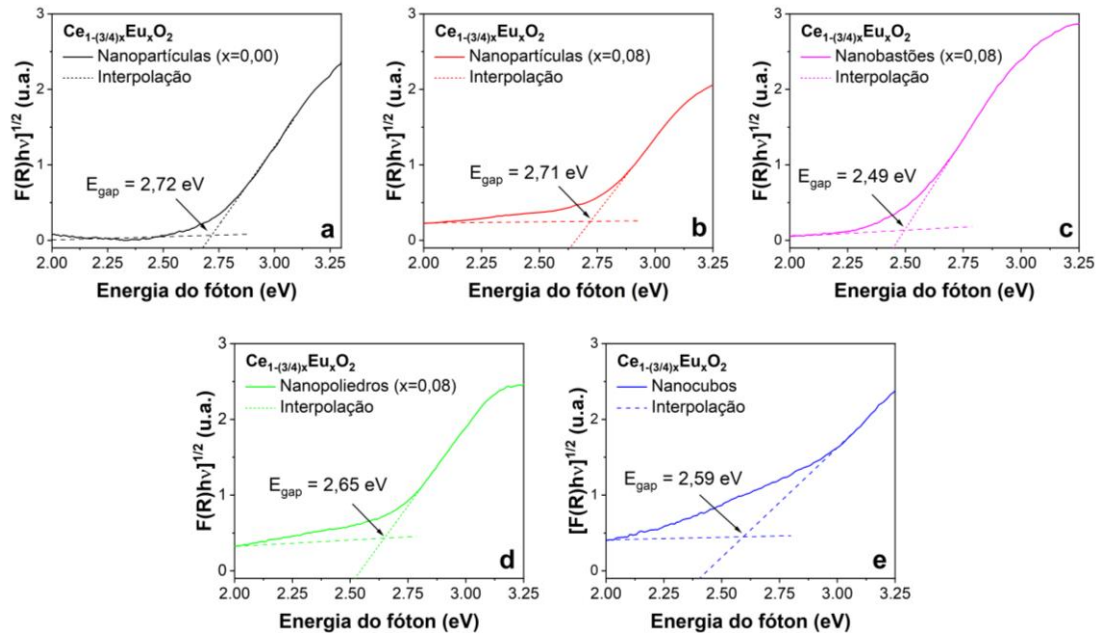
$$[F(R)h\nu]^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad (14)$$

onde $[F(R)h\nu]$ é a função de Kubelka-Munk transformada, B é uma constante, $h\nu$ é a energia do fóton e E_{gap} é a energia do *bandgap*. O parâmetro n depende do tipo de transição eletrônica presente no semicondutor. Considerando as transições da céria como transições permitidas indiretas ($n=2$) (OLIVEIRA, R. C. *et al.*, 2020), a equação (15) se torna:

$$[F(R)h\nu]^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad (15)$$

Portanto, o valor estimado do E_{gap} corresponde ao valor de $[F(R)h\nu]^{1/2} = 0$. Na representação gráfica, traça-se uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva e o E_{gap} é determinado a partir da sua intersecção com o eixo x . A Figura 34 mostra os valores estimados do E_{gap} das nanoestruturas.

Figura 34 – Gráficos de Tauc com as energias de bandgap das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias



Fonte: produção do autor

Os valores estimados estão resumidos na Tabela 5. A regressão linear com valores próximos a 1,0 (R^2) mostram o bom ajuste dos dados.

Tabela 5 – Energias de bandgap e coeficiente de determinação (R^2) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias

$\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$	Bandgap (eV)	R^2
Nanopartículas ($x=0,0$)	2,72	0,9985
Nanopartículas ($x=0,08$)	2,71	0,9999
Nanopoliedros ($x=0,08$)	2,65	0,9990
Nanocubos ($x=0,08$)	2,59	0,9997
Nanobastões ($x=0,08$)	2,49	0,9981

Fonte: produção do autor

O valor do E_{gap} encontrado para a amostra pura, de 2,72 eV, é próximo do encontrado na literatura para este óxido (LI *et al.*, 2017; MIAO *et al.*, 2016). O valor teórico do E_{gap} para a céria sem defeitos é de 6 eV e corresponde a transição entre os orbitais 2p dos átomos de oxigênio e 5d dos átomos de cério no monocristal. Entretanto, os

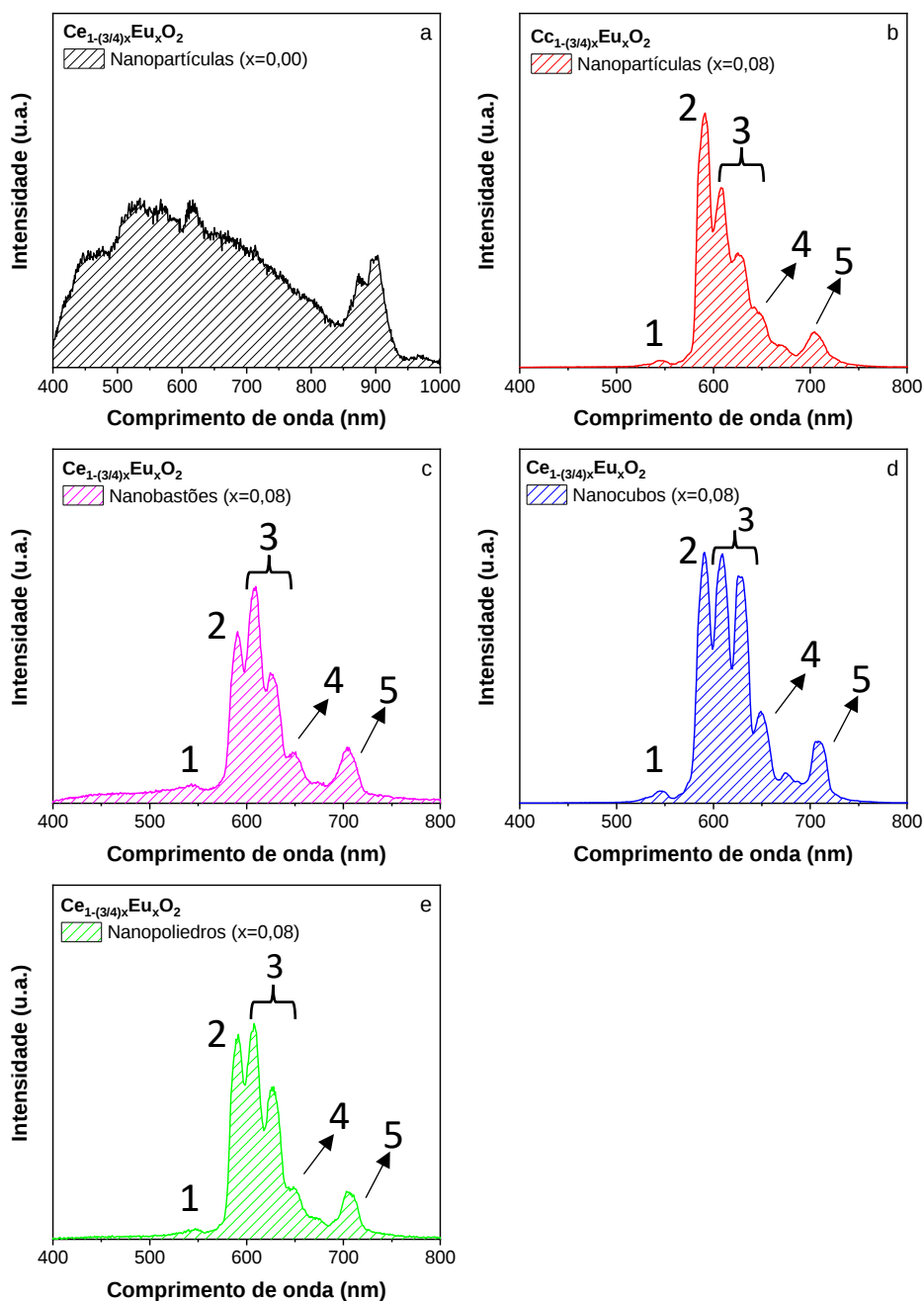
valores experimentais são menores que 6 eV, como pôde ser observado pelo valor encontrado. Isso ocorre por existirem transições intermediárias entre o orbital 2p completo do oxigênio e o orbital 4f vazio do cério em função da sua não estequiometria (variação entre seus estados de oxidação (Ce^{3+} e Ce^{4+})) (XIE *et al.*, 2017). Portanto, com a introdução de um cátion trivalente (Eu^{3+}) na rede cristalina, espera-se aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, obter um estreitamento do *bandgap*, como pode ser observado pela comparação entre as amostras puras e dopadas.

Além da dopagem (entre as nanopartículas dopadas e pura), pôde ser observado uma influência importante da morfologia sobre o E_{gap} : os nanobastões apresentaram uma redução de 9% em relação às nanopartículas não dopadas e de 8% em relação às nanopartículas dopadas. Neste caso, quatro fatores podem estar influenciando o valor do E_{gap} : a dopagem com európio, o tamanho de partícula, a morfologia e a distribuição de vacâncias de oxigênio nas morfologias. Como o E_{gap} diminuiu tanto em comparação com as nanopartículas puras quanto com as dopadas, supõe-se que o tamanho de partícula, a morfologia e distribuição de vacâncias resultaram na variação do E_{gap} entre elas. A análise de espectroscopia Raman mostrou que a estimativa de concentração de vacâncias de oxigênio para a amostra com nanobastões foi maior do que para as outras morfologias. As vacâncias de oxigênio influenciam diretamente o movimento do gap de energia, estando de acordo com os dados do E_{gap} . As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo mostram que as amostras com nanocubos e nanobastões possuem um tamanho de partícula maior em relação às amostras com nanopartículas puras e dopadas. A razão entre a área de superfície específica e volume das nanoestruturas muda conforme o tamanho e a morfologia também mudam, pois alteram o número de átomos na superfície, a acomodação de defeitos e a energia de coesão, influenciando o valor do *bandgap*. O *bandgap* tende a aumentar conforme o tamanho das nanoestruturas diminuem, porque na nanoescala o número de orbitais ou níveis de energia sobrepostos são reduzidos e a espessura da banda se torna mais estreita, levando a aumento do E_{gap} entre as bandas de valência e de condução (SINGH *et al.*, 2018). Essa redução de valor do E_{gap} é muito interessante do ponto de vista do comportamento sensor, pois o menor requisito de energia facilita a transição dos elétrons na amostra, afetando diretamente sua condutividade elétrica.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Os espectros de fotoluminescência das nanoestruturas de céria pura e dopada com európio são mostrados na Figura 35. Para compostos à base de céria, uma vacância de oxigênio pode ser formada por mecanismos intrínsecos (redução natural de Ce^{4+} a Ce^{3+} , por exemplo) ou extrínsecos (através da dopagem com íons com menor estado de oxidação, como o Eu^{3+}), que aprisionam o par de elétrons deixado pelo oxigênio nos cátions próximos ao sítio da vacância, resultando na criação de centros F. Esses estados surgem abaixo dos estados Ce 4f do cério, ao qual são atribuídos os espectros de emissão (MALLESHAPPA *et al.*, 2016). Para as nanopartículas de céria pura (Figura 35a), foi observada uma banda larga de 400 a 800 nm, com maior intensidade na faixa de 400 nm (azul-verde) e 600 nm (laranja). As emissões na região azul-verde estão associadas com a recombinação direta de buracos nos estados O 2p com elétrons nos estados Ce 4f (CABRAL *et al.*, 2014; DEUS *et al.*, 2015) e defeitos de superfície nas nanoestruturas (WANG, G. *et al.*, 2010). A amplitude da banda é atribuída a uma alta quantidade de defeitos associados a vacâncias de oxigênio e cátions Ce^{3+} na estrutura, sugerindo a existência de um certo grau de ordem-desordem (DEUS *et al.*, 2015; MALLESHAPPA *et al.*, 2016). As emissões na região laranja estão associadas a uma distribuição de defeitos próximo à banda de condução (defeitos rasos) (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Figura 35 – Espectro de emissões fotoluminescentes das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias



Fonte: produção do autor.

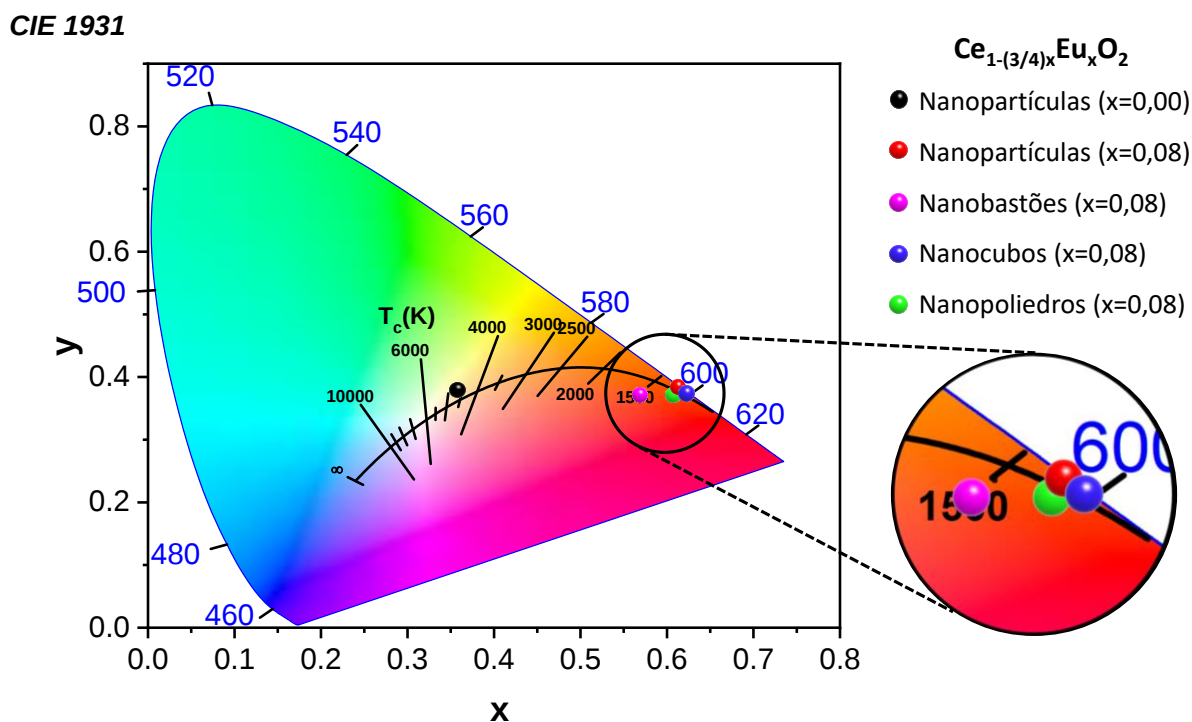
Os espectros das nanoestruturas dopadas com európio são significativamente diferentes das nanopartículas puras, apresentando bandas bem definidas na região de 550 a 750 nm (Figura 35b-e). Essas bandas estão relacionadas a transições eletrônicas interconfiguracionais f-f ($5D_0 \rightarrow 7F_J$) dos cátions Eu^{3+} como segue: 550 ($J = 0$), 593 ($J = 1$), 610 e 630 ($J = 2$), 650 ($J = 3$) e 710 nm ($J = 4$) (MIAO *et al.*, 2016). Os cátions Eu^{3+} são hipersensíveis à química do campo cristalino ao seu redor, de modo que as emissões no

espectro de fotoluminescência fornecem informações sobre a estrutura da matriz e a simetria local (RAJ *et al.*, 2017). As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (banda 2) correspondem a transições de dipolo magnético e não são afetadas pelo campo cristalino ao redor dos cátions Eu^{3+} . De modo contrário, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (bandas 3 e 4) estão associadas a transições de dipolo elétrico, que são hipersensíveis ao campo cristalino nos sítios ocupados pelos cátions Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015). Na estrutura tipo fluorita, os sítios ocupados pelos cátions Ce^{4+} exibem simetria O_h e são coordenados por oito ânions de oxigênio. Portanto, os sítios Ce^{4+} possuem um centro de inversão (LIU *et al.*, 2007). A literatura mostra que sítios com centro de inversão não permitem transições de dipolo elétrico ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, bandas 3 e 4) para o Eu^{3+} , mas não afetam as transições de dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, banda 2) (VIMAL *et al.*, 2015). Entretanto, o mecanismo de dopagem cria vacâncias de oxigênio para compensar a diferença de cargas entre os cátions Ce^{4+} e Eu^{3+} , induzindo distorções de simetria que permitem as transições de dipolo elétrico, resultando nas emissões $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (bandas 3 e 4) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (banda 5) observadas no espectro de emissão PL (VIMAL *et al.*, 2015). Essas distorções de simetria aumentam a condutividade da céria (LIU *et al.*, 2007), o que é muito interessante para aplicações de sensoriamento de gases. A elevada intensidade das bandas 2 e a presença das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (banda 1) a 590 e 550 nm, respectivamente, sugerem que os cátions Eu^{3+} ocupam preferencialmente os sítios previamente ocupados pelos cátions Ce^{4+} na rede cristalina (BINNEMANS, 2015; LI *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2007).

Baseado no espectro de emissão das amostras foi estimada a cor emitida usando o diagrama de cromaticidade, de acordo com a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) (Figura 36). As nanopartículas de céria pura emitem luz na região próxima à luz branca (esfera preta), na região de emissão do amarelo-laranja. As nanoestruturas dopadas com európio (esferas vermelha, verde, azul, magenta e amarela) emitem luz na região do laranja-vermelho. Para os nanocubos, as coordenadas no diagrama CIE (0,63, 0,37) são muito próximas das coordenadas do vermelho primário na escala RGB (0,64, 0,32), resultado muito promissor para aplicações em LED (FRÖBEL *et al.*, 2018). Malleshapa *et al.* (2016) sintetizaram nanoestruturas de céria dopadas com európio controlando a concentração do dopante e encontraram excelentes propriedades de emissão da luz vermelha. Oliveira *et al.* (2021) sintetizaram nanopartículas de céria dopada com praseodímio (Pr) usando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os autores reportaram diferentes emissões de cores dependendo da concentração de Pr, mudando de emissões na região do azul para o branco. Portanto, dopando a estrutura da céria com

europio e controlando sua morfologia/síntese é possível mudar a cor de emissão das amostras e controlar suas propriedades ópticas, o que é interessante para aplicações em LEDs como componente de luz vermelha, por exemplo.

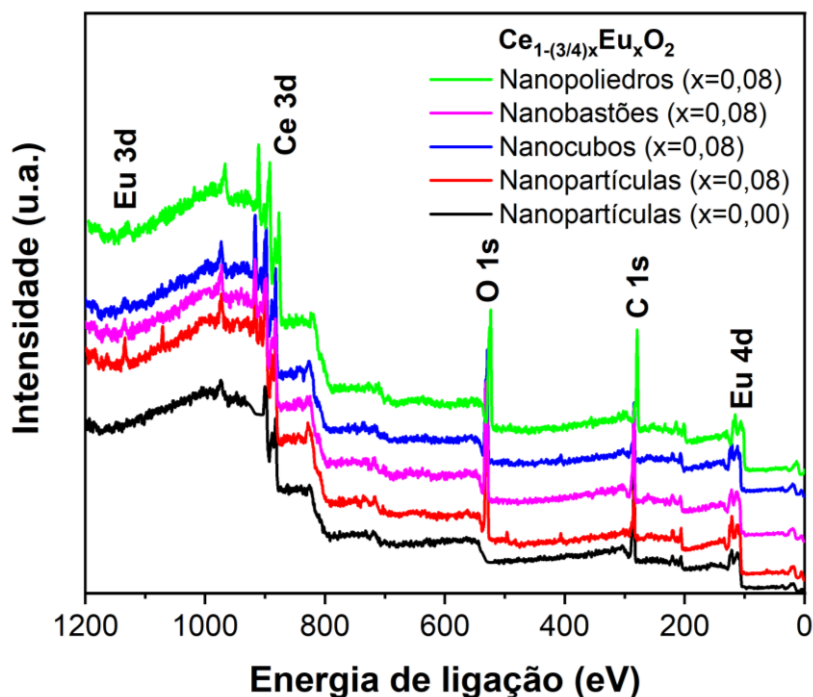
Figura 36 – Diagrama de cromaticidade (CIE 1931) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias



4.9 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A técnica de caracterização por XPS é sensível à superfície dos materiais, uma vez que apenas os átomos que estão na superfície geram uma resposta detectável. Assim, é possível obter informações sobre a composição superficial, estado químico e número de coordenação dos átomos. Para aprofundar os estudos das nanoestruturas sintetizadas pelo método HAM, os espectros referentes às espécies O 1s, Ce 3d e Eu 3d foram analisados. A Figura 37 mostra o espectro exploratório de XPS das nanoestruturas.

Figura 37 – Espectro exploratório de XPS das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias



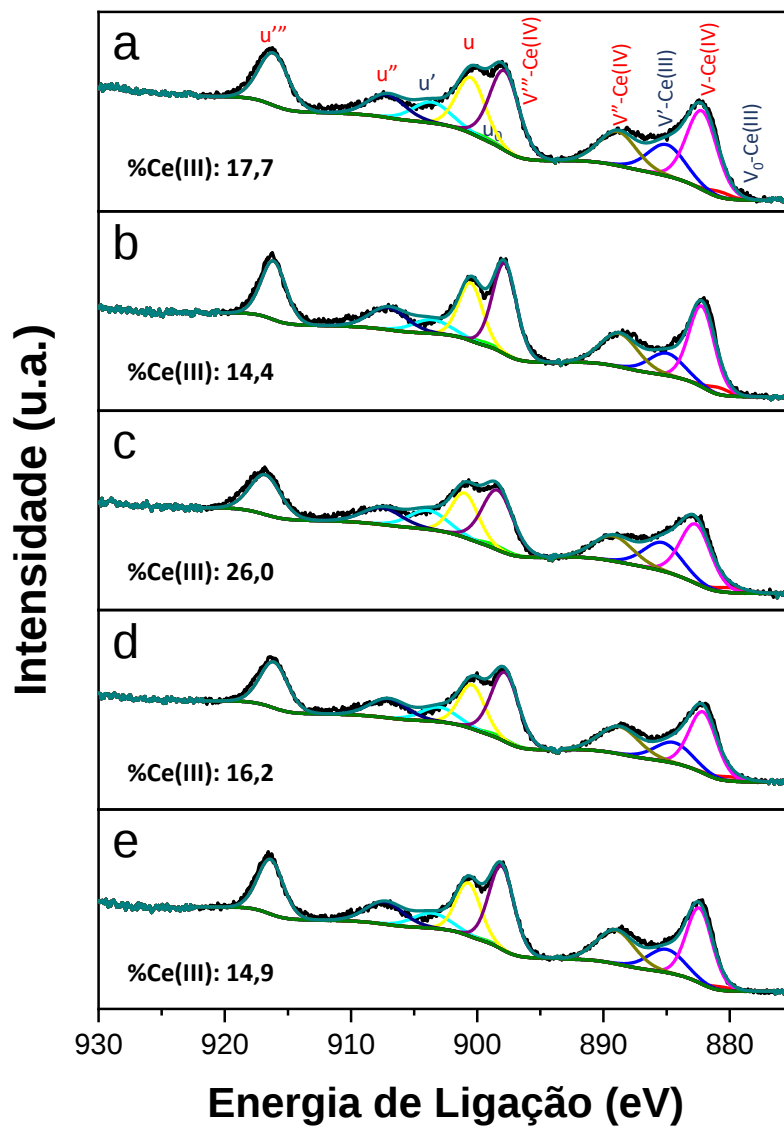
Fonte: produção do autor

Observou-se no espectro exploratório a presença de espécies C 1s, O 1s, Ce 4d, Ce 3d e Eu 3d, estando de acordo com o observado na literatura (MASLAKOV *et al.*, 2018). Para a análise dos dados foi realizada uma correção de efeitos de carga a partir do pico C 1s em 284.6 eV como referência (com auxílio do software CASA XPS (Casa Software Ltd, UK)). Nas amostras dopadas há um pico relacionado a espécies Eu 3d situado próximo a 1134 eV. Esse pico está associado ao estado de oxidação 3+ dos cátions de európio; portanto, possivelmente o estado de oxidação dos cátions de európio nas quatro amostras dopadas analisadas correspondem ao cátion Eu^{3+} (VINOD KUMAR *et al.*, 2018). Além disso, a presença dos picos relacionados a cátions Eu^{3+} comprovam a introdução do dopante na rede cristalina da céria.

O espectro de alta resolução do Ce 3d está ilustrado na Figura 38. O espectro das amostras de céria é complexo e apresenta muitos picos devido à presença de dois estados de oxidação para os átomos de cério (Ce^{3+} e Ce^{4+}) e estão associados aos acoplamentos spin-órbita $3d_{5/2}$ (letra v) e $3d_{3/2}$ (letra u). Os picos nomeados v_0 , v' , u_0 , e u' estão associados aos cátions Ce^{3+} , enquanto os picos v , v'' , v''' , u , u'' e u''' ao Ce^{4+} (DUNNICK *et al.*, 2015). Os múltiplos picos observados no espectro confirmam a presença de um estado não-estequiométrico nas nanoestruturas. O pico u''' , próximo a 916 eV, indica o estado Ce^{4+} da

céria, uma vez que não se sobrepõe com nenhuma outra linha do espectro (ELOIRDI *et al.*, 2018). É observado a partir da área correspondente a cada estado de oxidação ($\%Ce(III) = (\text{área } Ce^{3+} / (\text{área } Ce^{3+} + \text{área } Ce^{4+})) \times 100\%$) que as concentrações de íons Ce^{3+} variaram pouco entre as amostras, com a exceção das morfologias de nanobastões, que apresentaram uma maior concentração de íons Ce^{3+} em relação às outras morfologias.

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 ($x=0,08$)

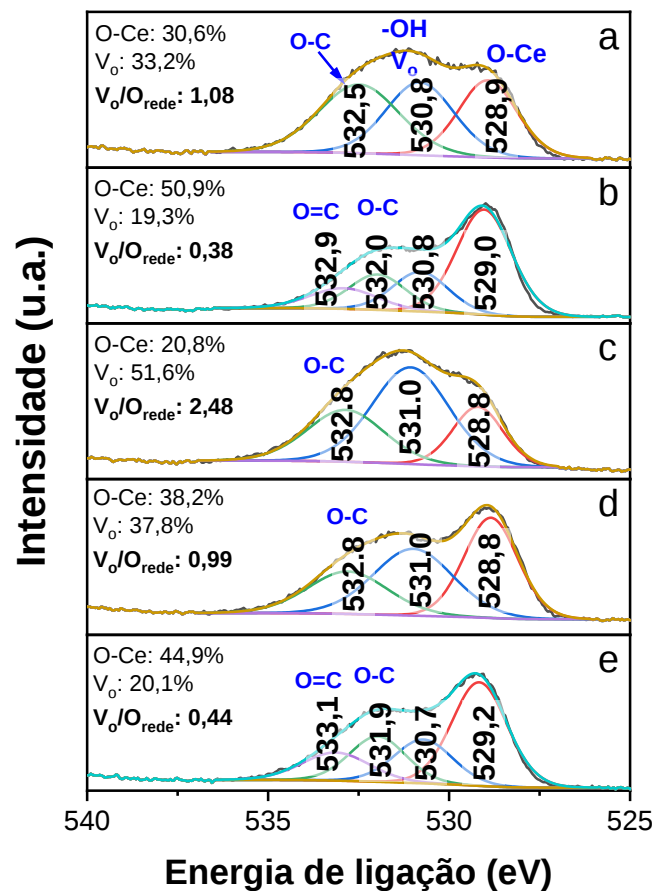


Fonte: produção do autor

A Figura 39 mostra o espectro de alta resolução do O 1s. O pico observado próximo a 528 eV (Ce-O) corresponde a átomos de oxigênio ligados à átomos de cério (Ce^{3+} ou Ce^{4+})

na rede cristalina da céria (SHI *et al.*, 2020). A presença de espécies adsorvidas na superfície das nanoestruturas (como superóxidos, peróxidos, grupos hidroxila ou moléculas de água) origina um pico próximo a 530 eV e também está relacionada a vacâncias de oxigênio (V_o) (BORTAMULY *et al.*, 2020; ROCHA *et al.*, 2020). Por sua vez, o pico a 532 eV está associado a espécies do tipo carbonato e dióxido de carbono (AMORESI *et al.*, 2019; VINOD KUMAR *et al.*, 2018). Esses dados concordam com a análise de espectroscopia no infravermelho (Figura 32), onde foram detectadas espécies de água, carbonatos e oxigênio nas amostras. Observou-se também que a amostra com nanobastões apresentou a menor proporção de átomos de oxigênio ligados à rede cristalina (O-Ce). Essa proporção (V_o/O_{rede}) pode estar associada à variação da concentração de cátions Ce^{3+} na superfície das nanoestruturas.

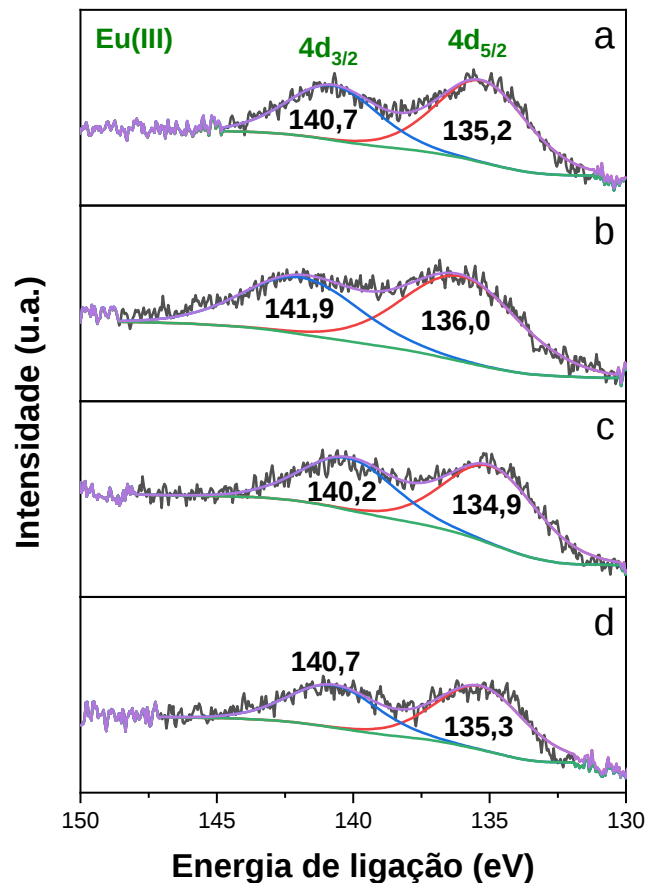
Figura 39 – Espectro de XPS de alta resolução das espécies O 1s das amostras de $Ce_{1-(3/4)x}Eu_xO_2$ com morfologias dos tipos nanopartículas ($x=0,00$) (a), nanopartículas ($x=0,08$) (b), nanobastões ($x=0,08$) (c), nanocubos ($x=0,08$) (d) e nanopoliedros ($x=0,08$) (e)



Fonte: produção do autor

O espectro de alta resolução do Eu 4d é mostrado na figura abaixo (Figura 40). O espectro está de acordo com espécies Eu^{3+} (BALTRUS; KELLER, 2019), confirmando a dopagem das amostras com európio.

Figura 40 – Espectro de XPS de alta resolução das espécies Eu 4d das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ 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)



Fonte: produção do autor

4.10 ESPECTROSCOPIA DE ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS (PALS)

A partir da deconvolução dos espectros de PALS foram obtidos dois componentes significativos de tempo de vida para todas as amostras estudadas. Esses componentes forneceram informações importantes a respeito da estrutura de defeitos das amostras em escala atômica. A interpretação mais comum (CHANG *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2009; OLIVEIRA, R. C. De *et al.*, 2020; ROCHA *et al.*, 2022; SATO, 2015; SUDARSHAN *et al.*, 2019; THORAT *et al.*, 2013; VAZ *et al.*, 2022) dos resultados de PALS ao estudar a

estrutura de defeitos de diferentes sistemas nanoestruturados baseados na estrutura da céria é:

- O primeiro componente do tempo de vida (τ_1) está relacionado à aniquilação de pósitrons em pequenos complexos neutros formados por uma vacância de O positiva e um íon negativo localizado entre partículas e/ou na superfície das nanoestruturas (deve-se considerar que as armadilhas de pósitrons (“positrons traps”) são neutras ou carregadas negativamente defeitos);
- O segundo componente de tempo de vida (τ_2) é atribuído à localização e aniquilação de pósitrons em *clusters* de vacância de oxigênio (CVO) localizados na superfície das nanoestruturas.

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros de tempo de vida de pósitrons característicos obtidos a partir da decomposição de espectros PALS medidos para amostras de céria pura e dopadas com európio com diferentes morfologias.

Tabela 6 – Parâmetros de tempo de vida e concentração de vacâncias obtidos a partir da decomposição dos espectros PALS

$\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	I_2 (%)
Nanopartículas (x=0,00)	202 ± 2	366 ± 5	62 ± 1
Nanopartículas (x=0,08)	196 ± 2	365 ± 5	61 ± 1
Nanobastões (x=0,08)	205 ± 2	360 ± 4	62 ± 1
Nanocubos (x=0,08)	201 ± 2	350 ± 5	51 ± 1
Nanopoliedros (x=0,08)	212 ± 2	380 ± 5	60 ± 1

Fonte: produção do autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6, pode-se observar que para todas as amostras, o segundo componente do tempo de vida (τ_2) é o dominante nos espectros PALS. Esse comportamento indica que os CVOs são os defeitos mais abundantes nas amostras. Além disso, pode-se observar que a morfologia das nanoestruturas influencia a estrutura de defeitos das amostras. Nas amostras com nanopartículas sem morfologia específica, pósitrons aniquilam-se em pequenos complexos V_O -RE(III) (onde V_O é uma vacância de oxigênio e RE podem ser íons Ce(III) ou Eu(III)) e com CVOs caracterizados por um tempo de vida de ~ 365 ps localizados nas superfícies das nanopartículas. Para os

nanopoliedros, a concentração dos complexos $V_O\text{-RE(III)}$ aumenta, e os tamanhos de CVOs tornam-se maiores (de ~ 365 ps a 380 ps) enquanto sua concentração permanece quase constante. Na amostra com morfologia de cubos, a concentração dos complexos $V_O\text{-RE(III)}$ diminui e os CVOs encolhem quando comparados com as nanopartículas; ou seja, τ_2 diminui de ~ 365 ps para 350 ps). Além disso, a concentração de CVOs também diminui (I_2 diminui de $\sim 61\%$ para 51%). Para os nanobastões, a concentração dos complexos $V_O\text{-RE(III)}$ é maior que a correspondente à amostra com nanocubos, mas menor que a obtida para as amostras com nanopoliedros. O mesmo comportamento é observado para os CVOs. Os tamanhos de CVOs nesta amostra são maiores que os medidos para a amostra com nanocubos, mas menores que os obtidos para a amostra com nanopoliedros. Além disso, ao considerar a concentração de CVOs, esse parâmetro é semelhante ao obtido para a amostra com nanopoliedros.

Resumindo, com base nos resultados do PALS, é possível concluir que a amostra com nanopoliedros é a mais defeituosa. De fato, esta amostra tem a maior concentração de complexos $V_O\text{-RE(III)}$ e os maiores CVOs na sua superfície do que em qualquer outra amostra. A amostra com nanocubos, por outro lado, é a menos defeituosa. Esta amostra tem a menor concentração de complexos $V_O\text{-RE(III)}$ e a menor concentração de CVOs. Finalmente, a amostra nanobastões é mais defeituosa do que a amostra de nanocubos, mas menos defeituosa do que a amostra de nanopoliedros.

4.11 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET)

A área de superfície específica das amostras foi determinada usando o método BET, como mostrado na Tabela 7. Está bem estabelecido na literatura que a área de superfície de materiais nanoestruturados é afetada principalmente pela aglomeração de partículas, distribuição de tamanho e razão de aspecto. Logo, fatores que alteram essas variáveis (rota de síntese, dopagem, morfologias etc.) também alteram a área de superfície específica. Vários autores reportam diferentes valores para nanoestruturas de *céria* dependendo da rota de síntese escolhida, como os métodos de combustão, combustão induzida por micro-ondas, precipitação e hidrotermal (FU *et al.*, 2005; HWANG *et al.*, 2006; SRIVASTAVA, 2010). A literatura mostra que a dopagem também desempenha um papel relevante na determinação dos valores de área de superfície. A química da superfície e o tamanho das partículas mudam dependendo do tipo de dopante (estado de oxidação e raio iônico), influenciando a interação e aglomeração entre nanopartículas e, como resultado, na área de

superfície (LIU *et al.*, 2015; LOJKOWSKI *et al.*, 2009; NOH *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2018). Por fim, mudanças de morfologia também alteram os valores de área de superfície devido às diferentes razões de aspecto de cada formato (DONG *et al.*, 2019; MAI *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2019; ZHENG *et al.*, 2018).

Tabela 7 – Área de superfície específica para amostras de céria pura e dopadas com európio obtidas pelo método BET

$\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$	Área (m^2/g)
Nanopartículas ($x=0,00$)	109,0
Nanopartículas ($x=0,08$)	73,2
Nanopoliedros ($x=0,08$)	33,9
Nanocubos ($x=0,08$)	49,2
Nanobastões ($x=0,08$)	171,8

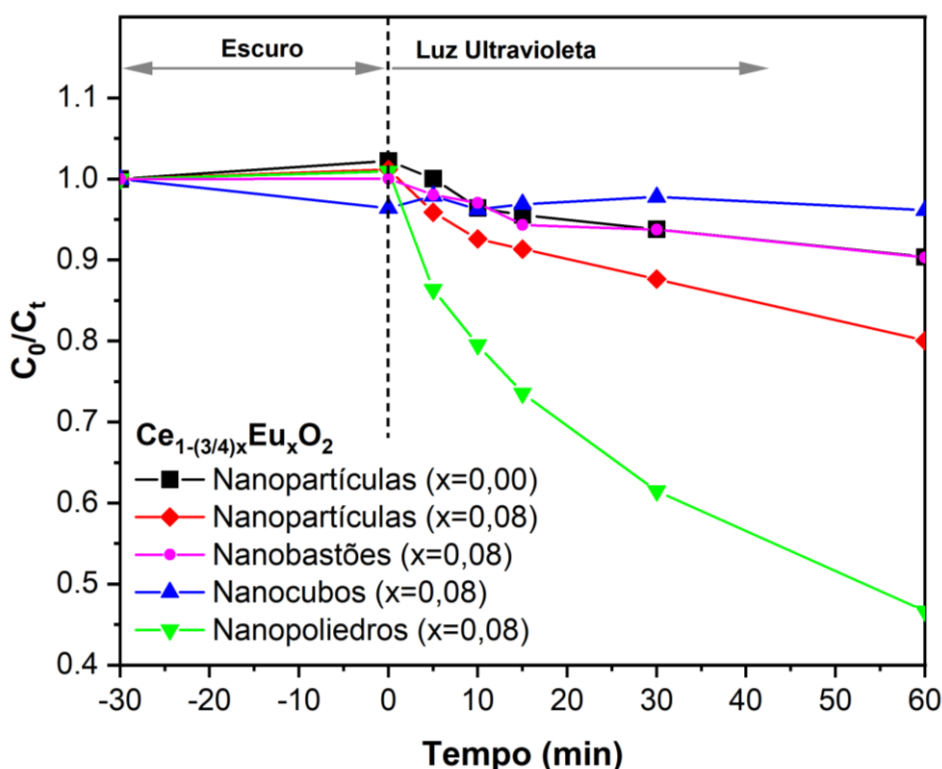
Fonte: produção do autor.

Os valores obtidos mostrados na Tabela 7 estão de acordo com os valores comumente encontrados na literatura para nanoestruturas de céria (FU *et al.*, 2005; HWANG *et al.*, 2006; SRIVASTAVA, 2010). Com exceção da amostra contendo nanobastões, observou-se uma redução da área de superfície para as amostras dopadas. Para compostos à base de céria, muitos dopantes tendem a diminuir a área de superfície (ALKHOORI *et al.*, 2020; CHANNEI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2015). Um estudo anterior também corrobora esses resultados, onde foi reportado que a área de superfície de nanopartículas de céria dopada com lantânio e európio reduziram após a dopagem (ORTEGA *et al.*, 2021). Embora seja geralmente aceito que nanoestruturas esféricas e pequenas tenham área de superfície maior que outras morfologias, neste trabalho os nanobastões apresentaram a maior área. Esse resultado pode ser atribuído ao menor grau de aglomeração dos nanobastões, apesar de possuir uma maior razão de aspecto devido ao seu formato alongado. Amoresi *et al.* relataram resultados semelhantes, mostrando que nanobastões de céria apresentaram área de superfície maior em comparação com morfologias dos tipos hexágonos, feijões e cubos (AMORESÍ *et al.*, 2019).

4.12 CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica das nanoestruturas foi investigada mediante a degradação do corante rodamina-B (RhB) em solução aquosa. Durante a irradiação da solução contendo o corante e as nanoestruturas foram retiradas alíquotas em tempos pré-determinados (0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos) e a descoloração do corante em cada alíquota foi medida com o auxílio de um espectrofotômetro na posição de maior absorção do pico da RhB (554 nm). Esses dados foram plotados considerando a razão entre a concentração inicial (C_0) e a concentração nos tempos indicados (C_t), conforme ilustra a Figura 41. A amostra com nanopoliedros apresentou a maior atividade fotocatalítica, descolorindo cerca de 56% de RhB em 60 minutos de irradiação UV. Por outro lado, a amostra que menos descoloriu foi a composta de nanocubos, que não obteve valores relevantes após os 60 minutos de ensaio.

Figura 41 – Atividade fotocatalítica das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias



Fonte: produção do autor.

Durante a irradiação das nanoestruturas com luz UV (com energia superior ao seu *bandgap*), pares elétrons-buracos são criados devido à excitação dos elétrons, deixando buracos na banda de valência. Os elétrons excitados podem interagir com espécies de oxigênio para formar superóxidos, assim como buracos interagem com moléculas de água ou grupos hidroxilas para formar os radicais hidroxilas. Assim, dois mecanismos são responsáveis pela fotodegradação da RhB: (i) oxidação direta por meio da transferência de carga entre o corante e buracos ($h^\bullet$) ou fotoelétrons (e^-) do catalisador e (ii) criação de espécies reativas de oxigênio como radicais hidroxilas ($OH^\bullet$) e superóxidos ($O_2H^\bullet$) (ORTEGA *et al.*, 2021).

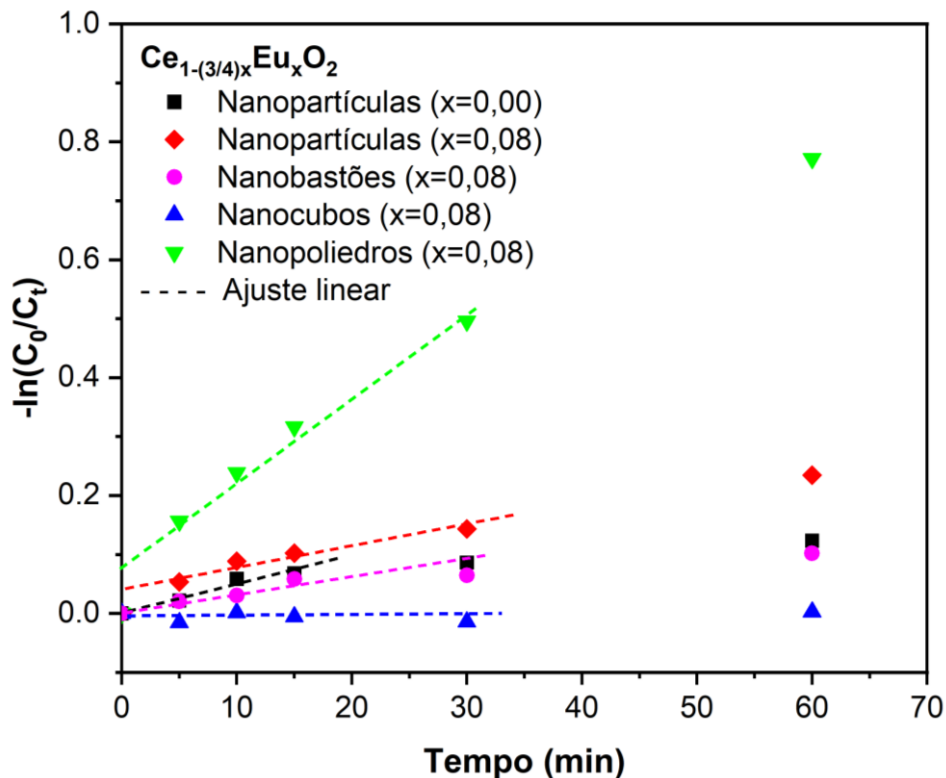
Como as propriedades catalíticas de semicondutores estão estreitamente associadas às suas propriedades de superfície, as caracterizações anteriores fornecem informações importantes a respeito dos resultados. Para aplicações em fotocatalise, catalisadores com elevados valores de área de superfície específica geralmente resultam em uma maior eficiência do processo de fotocatalise (SANTIAGO *et al.*, 2019). Entretanto, observou-se neste trabalho que os nanopoliedros, a amostra com a menor área de superfície, apresentaram a melhor performance. Outros autores encontraram resultados similares para amostras de céria pura com diferentes morfologias, onde uma maior área não correspondeu a uma melhor performance (AMORESI *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2005). Isso pode ser explicado com base nas características superficiais das amostras. Observou-se pela caracterização morfológica das nanoestruturas que diferentes planos cristalinos são expostos dependendo da morfologia. A amostra contendo nanopoliedros exibiu facetas com maior energia de superfície em comparação com as outras nanoestruturas, sendo mais reativas. Além disso, a análise das amostras por PALS mostrou que os nanopoliedros são as nanoestruturas com a maior concentração de defeitos na sua superfície, enquanto os nanocubos possuem as menores concentrações. Assim, a atividade fotocatalítica das amostras está de acordo com suas características de superfície (HRTEM e PALS), uma vez que os defeitos de superfície aumentam a reatividade das nanoestruturas. Observou-se também que o crescimento anisotrópico na forma de nanobastões influenciou a eficiência fotocatalítica, uma vez que a descoloração da RhB segue a ordem crescente de eficiência: nanocubos ($\sim 1\%$) < nanobastões ($\sim 12\%$). Esse comportamento pode ser explicado com base nos mesmos mecanismos observados para as amostras com nanopoliedros.

As taxas de degradação de RhB pelas nanoestruturas estão representadas na Figura 42. O modelo de Langmuir-Hinshelwood foi empregado para a determinação das constantes, conforme a equação (16) (AMORESI *et al.*, 2019):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (16)$$

Aqui, C_0 e C_t correspondem às concentrações iniciais e finais, respectivamente, k é a taxa de degradação (ou constante de degradação) e t é o tempo no qual a medida C_t foi realizada. Portanto, a constante k é obtida calculando-se o coeficiente angular do ajuste linear dos dados. Conforme o esperado, a maior taxa de degradação pertence à amostra de nanopoliedros, estando de acordo com a análise realizada sobre a Figura 41. A Tabela 8 resume os dados de atividade fotocatalítica das nanoestruturas obtidas neste trabalho. Vale ressaltar que a atividade fotocatalítica observada para a amostra com nanopoliedros é superior à de outros trabalhos reportados na literatura (AL FARRAJ *et al.*, 2021; HASSAN *et al.*, 2016; SHEN *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2020).

Figura 42 – Taxa de degradação (k) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0.00$ e $x=0.08$) com diferentes morfologias



Fonte: produção do autor

Tabela 8 – Porcentagem de descoloração e taxa de descoloração (k) das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$ e $x=0,08$) com diferentes morfologias

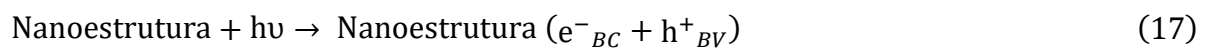
$\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$	Descoloração em 60 min (%)	Taxa de descoloração
Nanopartículas ($x=0,00$)	10,0	4.8×10^{-3}
Nanopartículas ($x=0,08$)	21,0	4.4×10^{-3}
Nanobastões ($x=0,08$)	11,8	2.1×10^{-3}
Nanocubos ($x=0,08$)	< 1,0	3.2×10^{-4}
Nanopoliedros ($x=0,08$)	56,0	1.6×10^{-2}

Fonte: produção do autor

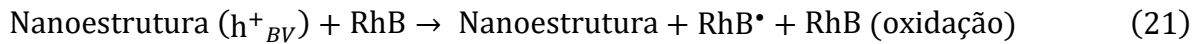
4.12.1 Análise dos mecanismos de fotocatalise

A degradação da RhB na presença das nanoestruturas de céria pura e dopadas com európio pode ser explicada por dois mecanismos principais, que são a oxidação direta devido a: i) transferências de carga entre moléculas de RhB e buracos (h^+) criados na superfície das nanoestruturas após a irradiação com luz UV; ii) transferências de carga entre moléculas RhB e espécies reativas de oxigênio (*reactive oxygen species*, ou ROS), como radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) ou radicais superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$).

Na fotocatalise, quando os semicondutores são irradiados com a luz UV, os elétrons são excitados para a banda de condução (BC), deixando buracos na banda de valência (BV). Esses elétrons e buracos podem formar radicais superóxido ou hidroxila, respectivamente, reagindo com espécies de oxigênio, moléculas de água ou hidroxilas adsorvidas, como mostrado nas equações (17)-(20) (ORTEGA *et al.*, 2021) para as nanoestruturas de céria puras e dopadas com Eu:



Logo, todas essas espécies e radicais podem reagir com as moléculas de RhB, resultando na descoloração da solução, conforme descritas pelas equações de (21) a (23):



Paralelamente, a recombinação dos elétrons fotogerados com buracos liberam energia (equação (24)).



Se a taxa de recombinação for rápida, essas espécies não serão capazes de formar os radicais mostrados nas equações (17) a (20), diminuindo assim o desempenho fotocatalítico das amostras. Ou seja, quanto mais tempo demorar a recombinação de elétrons e buracos, mais tempo essas espécies estarão disponíveis para reações fotocatalíticas, consequentemente melhorando a sua atividade.

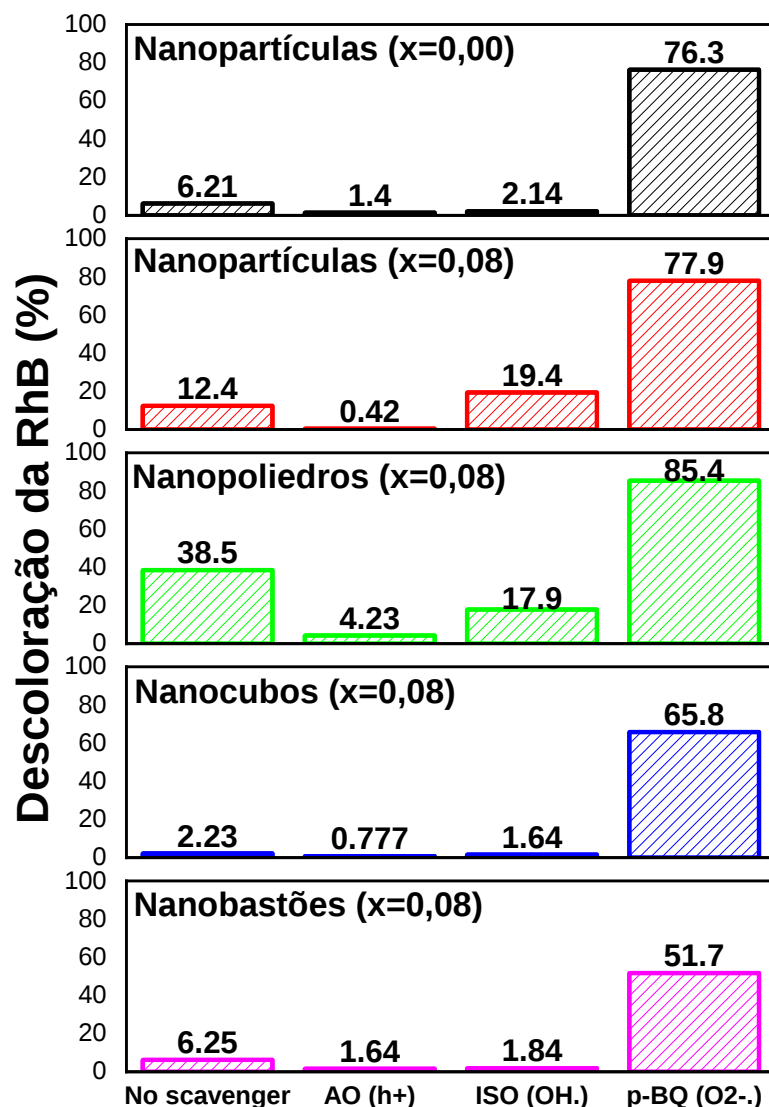
Normalmente, a dopagem da céria com cátions trivalentes como o Eu^{3+} beneficia a atividade fotocatalítica porque são criadas mais vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias não apenas aumentam o número de elétrons disponíveis para participar dos processos fotocatalíticos, mas também atuam como um centro de aprisionamento de elétrons fotogerados, diminuindo o tempo de recombinação elétron-buraco (MATOVIĆ *et al.*, 2017; MITTAL *et al.*, 2018; SHARMA; PANDEY, 2022). Conforme relatado por Rouby *et al.* (ROUBY *et al.*, 2016), a morfologia é outro parâmetro que influencia a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco. Os autores mostraram que a morfologia das amostras pode afetar a difusão e separação dos elétrons fotogerados, influenciando significativamente a fotodegradação do azul de metileno. Portanto, é possível supor que a combinação de todos esses fatores, como maior tempo de recombinação elétron-buraco, concentração de vacâncias de oxigênio, menor energia de *bandgap*, dopagem e morfologia (facetas expostas), resultou na melhor atividade fotocatalítica das amostras de céria dopadas com európio com morfologias do tipo poliedros.

Para investigar quais foram as espécies dominantes no processo fotocatalítico, os ensaios de fotocatalise foram refeitos utilizando p-benzoquinona (p-BQ), isopropanol (ISO) e oxalato de amônia (AO) como sequestradores de espécies $\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ e h^+ , respectivamente (Figura 43). Neste caso, a duração dos testes foi de 30 minutos. Os sequestradores atuam como inibidores dos radicais e buracos na solução de RhB + céria, e

fornece informações valiosas sobre as espécies reativas predominantes para cada nanoestrutura.

A primeira coluna mostra os percentuais de descoloração sem sequestradores, comprovando o desempenho superior dos nanopoliedros dopados com európio em relação às demais amostras. Na segunda coluna, com a adição de oxalato de amônia como sequestrador de h^+ , observou-se uma diminuição de mais de 65% no desempenho fotocatalítico para todas as amostras, sendo mais proeminente para nanopartículas dopadas (>96%) e nanopoliedros (>89%). A terceira coluna mostra a influência dos sequestradores de $OH^\bullet$ nos testes. Da mesma forma, a inibição de radicais $OH^\bullet$ tendeu a diminuir a atividade fotocatalítica (máximo de ~70% para nanobastões), mas em uma extensão muito menor do que as espécies h^+ . Na verdade, para as nanopartículas dopadas a atividade fotocatalítica aumentou mais de 50%. Esses resultados sugerem que as espécies h^+ têm maior influência no desempenho fotocatalítico do que os radicais $OH^\bullet$, o que faz sentido já que a formação de $OH^\bullet$ depende de buracos, como mostrado nas equações (19) e (20). Para a quarta coluna, a p-benzoquinona foi usada como sequestrador de $O_2^{\bullet-}$. Observou-se que a atividade fotocatalítica aumentou significativamente com a inibição dos superóxidos para todas as amostras, melhorando em mais de 29 vezes o desempenho dos nanocubos e atingindo uma descoloração >85% para os nanopoliedros. Esses resultados podem estar associados a um tempo de vida mais longo de espécies h^+ , uma vez que a recombinação de pares elétron-buraco seria evitada pela inibição dos radicais $O_2^{\bullet-}$. Portanto, é possível concluir que os buracos são as principais espécies que influenciam a fotocatalise de RhB para nanoestruturas de céria pura e dopadas com európio.

Figura 43 – Influência do uso de sequestradores na atividade fotocatalítica das nanoestruturas de cério pura e dopadas com európio com diferentes morfologias



Fonte: produção do autor.

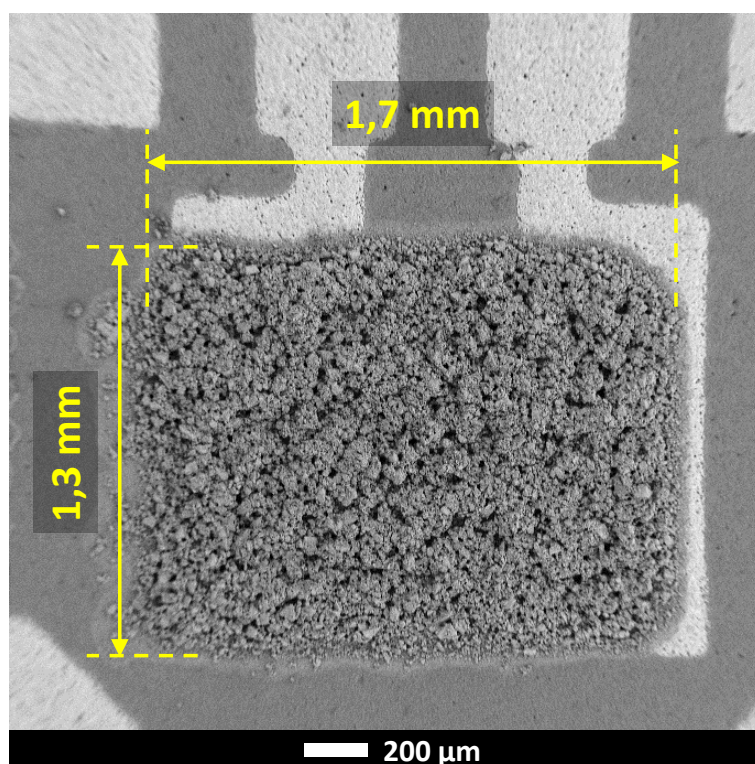
4.13 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ESPESSOS

4.13.1 Análise dos filmes por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)

As Figuras 44-49 ilustram as micrografias obtidas por FEG-SEM para os filmes espessos fabricados a partir das nanoestruturas de céria pura e dopadas com európio. A Figura 44 mostra as dimensões dos filmes depositados após o tratamento térmico e as

características superficiais com baixa ampliação, sendo representativas para todos os filmes preparados. Os filmes apresentaram 1,3x1,7 mm. Essas dimensões são controladas pelo equipamento durante a deposição, garantindo as mesmas características para todos os filmes. Observou-se também que o filme cobriu todas as lacunas entre os eletrodos e possui superfície porosa, sem a presença de trincas ou outras discontinuidades.

Figura 44 - Dimensões e características superficiais dos filmes depositados pela técnica de *screen-printing*

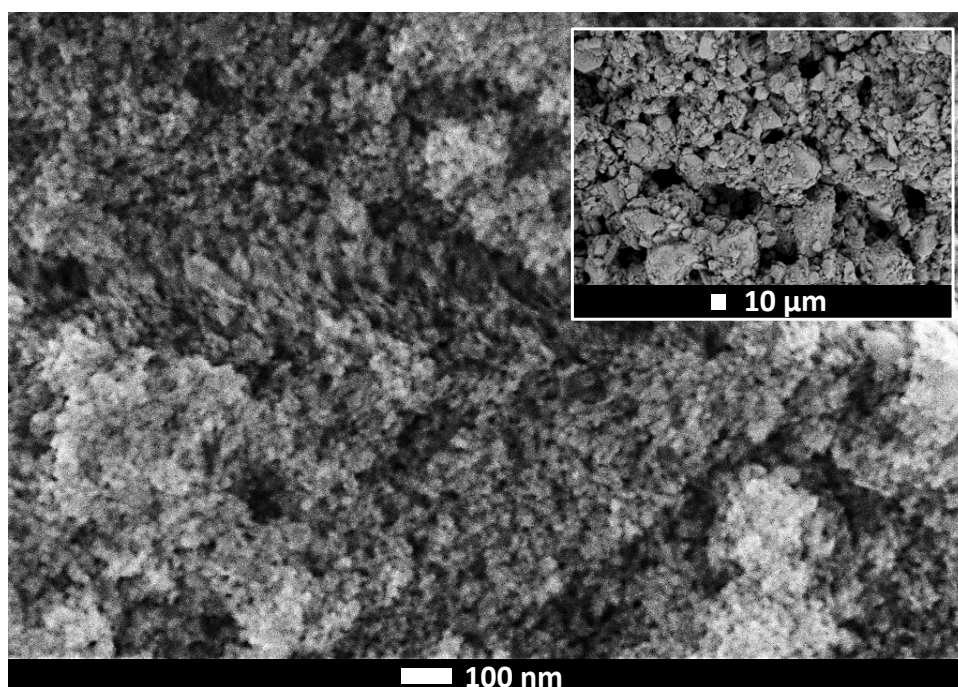


Fonte: produção do autor.

A porosidade é uma característica essencial para aplicações em dispositivos sensores, pois permite a difusão do gás pela superfície e oferece mais sítios para a adsorção das moléculas de gás (SPAGNOLI *et al.*, 2021). Neste sentido, a fabricação dos filmes a partir de pós nanoestruturados auxilia na obtenção de filmes porosos (ORTEGA *et al.*, 2019; ORTEGA *et al.*, 2021; SPAGNOLI *et al.*, 2022), o que é uma vantagem em relação a técnicas como o *spin-coating*, que tendem a formar filmes densos (HERNÁNDEZ-ARTEAGA *et al.*, 2021; MAHMOUD *et al.*, 2015; MAKISHIMA *et al.*, 2004). A superfície ampliada dos filmes e suas características morfológicas são ilustradas nas Figura 45-49. Pode-se observar que os filmes são uniformes e porosos para todas as amostras, com características superficiais similares, conforme mostra o inset de cada figura. A formação

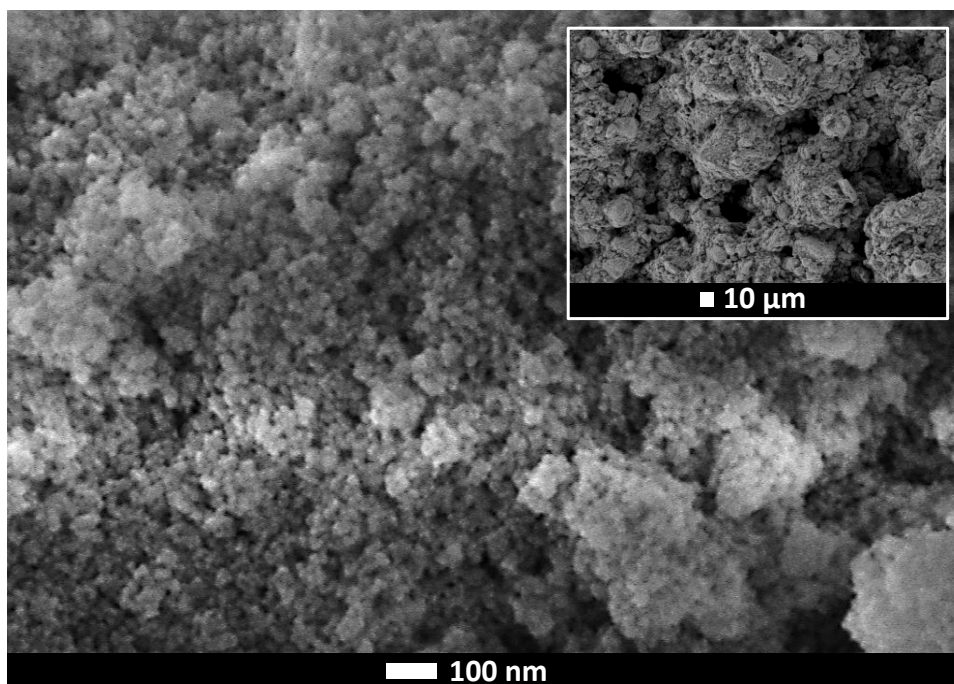
dos grandes aglomerados de partículas nos filmes pode estar associada ao uso do ligante (etil celulose) na preparação das amostras para a deposição, naturalmente favorecendo a formação de aglomerados. Embora grandes ampliações da superfície dos filmes não possam ser obtidas em função das propriedades da céria, as figuras mostram que as morfologias das nanoestruturas foram preservadas após a deposição e tratamento térmico dos filmes, sendo perceptível principalmente para os nanocubos (Figura 48) e nanobastões (Figura 49). Esse resultado é significativo e essencial para as análises, uma vez que garante a influência das morfologias nas propriedades sensoriais frente às diferentes atmosferas estudadas neste trabalho.

Figura 45 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,00$)



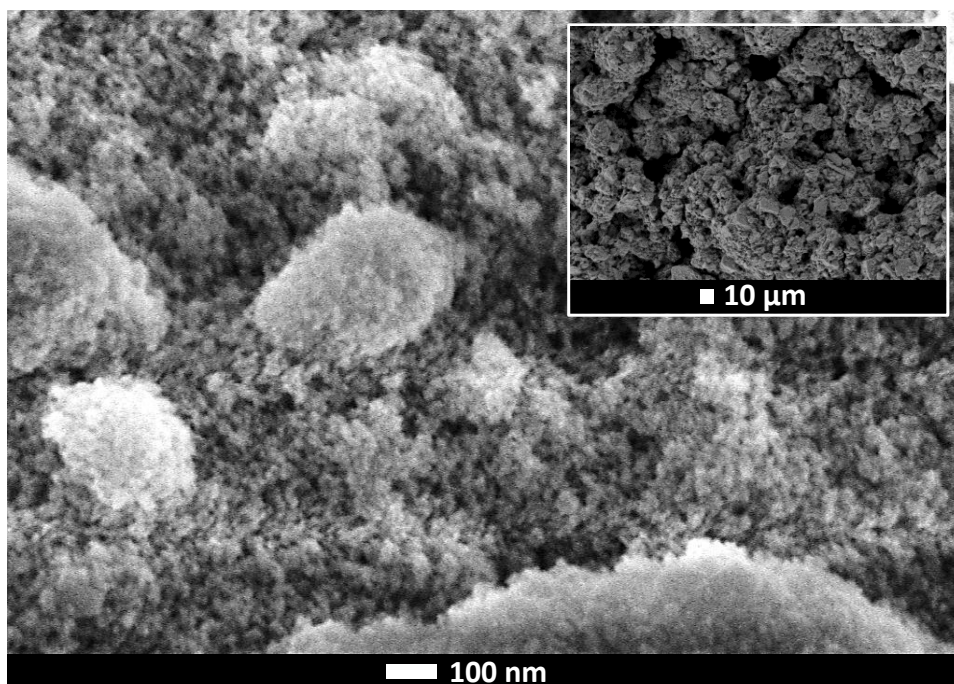
Fonte: produção do autor.

Figura 46 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



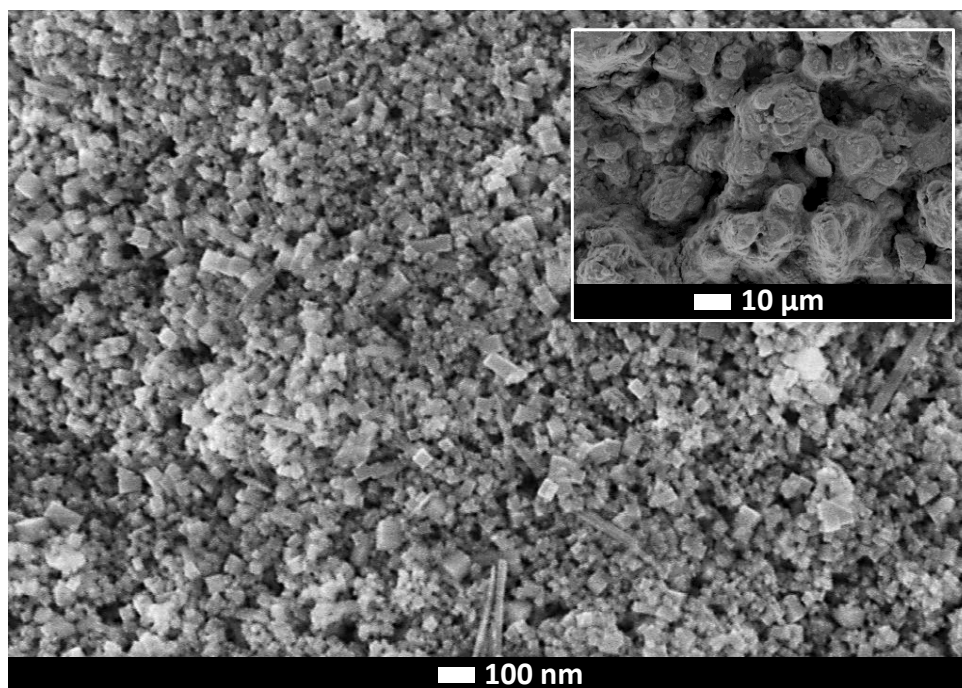
Fonte: produção do autor.

Figura 47 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanopoliedros de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



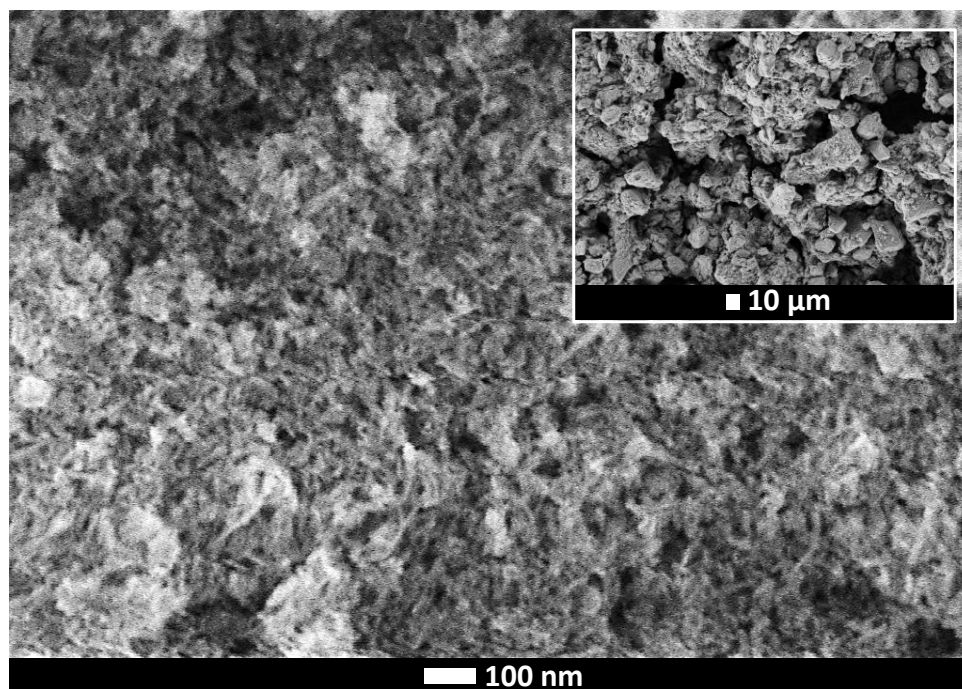
Fonte: produção do autor.

Figura 48 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanocubos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



Fonte: produção do autor.

Figura 49 – Micrografias dos filmes espessos fabricados a partir de nanobastões de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$)



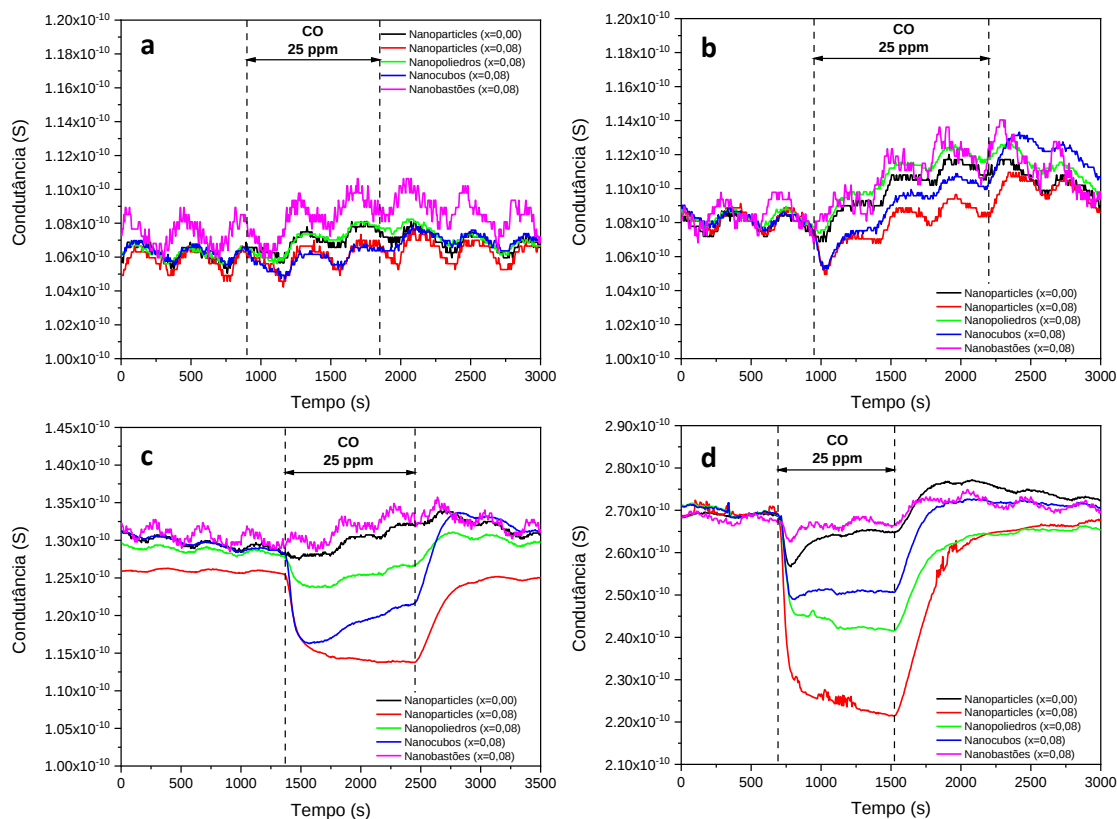
Fonte: produção do autor.

4.13.2 Caracterização elétrica dos filmes espessos frente a diferentes atmosferas

A caracterização dos filmes preparados a partir das nanoestruturas de céria pura e dopadas com európio com diferentes morfologias seguiu várias etapas, como a influência da temperatura, da concentração de gás e da umidade. Assim, na primeira etapa foi estudado o comportamento dos filmes sensores quando expostos ao monóxido de carbono (CO) em diferentes temperaturas, de modo a descobrir a melhor temperatura de trabalho para os filmes. A Figura 50 mostra a resposta dos filmes a 25 ppm CO a 250, 300, 380 e 450°C sem umidade. Conforme pode ser observado, a resposta em geral aumentou com o aumento da temperatura. Essa tendência é bem estabelecida na literatura e está de acordo com o comportamento esperado para sensores baseados em semicondutores de óxidos metálicos (MINEO *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2018). Conforme a temperatura de trabalho diminuiu, as curvas apresentaram muitos ruídos, que possivelmente estão associados a flutuações térmicas do sistema devido à elevada resistividade das amostras nessas condições. Portanto, as temperaturas de 380 e 450°C são as mais apropriadas para experimentos.

A introdução de CO na câmara de teste causou um decréscimo da condutividade dos filmes (Figura 50). Esse comportamento é inesperado, uma vez que o dióxido de cério é um semicondutor tipo-n. Para esse tipo de semicondutor, atmosferas redutoras como o CO deveriam aumentar a condutividade das amostras (ORTEGA *et al.*, 2021). O comportamento oposto é esperado para semicondutores tipo-p, para os quais a condutividade diminui em atmosferas redutoras e aumenta em atmosferas oxidantes (MOKOENA *et al.*, 2019). Para compreender o comportamento incomum dos filmes, estudos teóricos e *in situ* (como análises DRIFT) podem fornecer novas informações que complementem as observações experimentais frente ao CO.

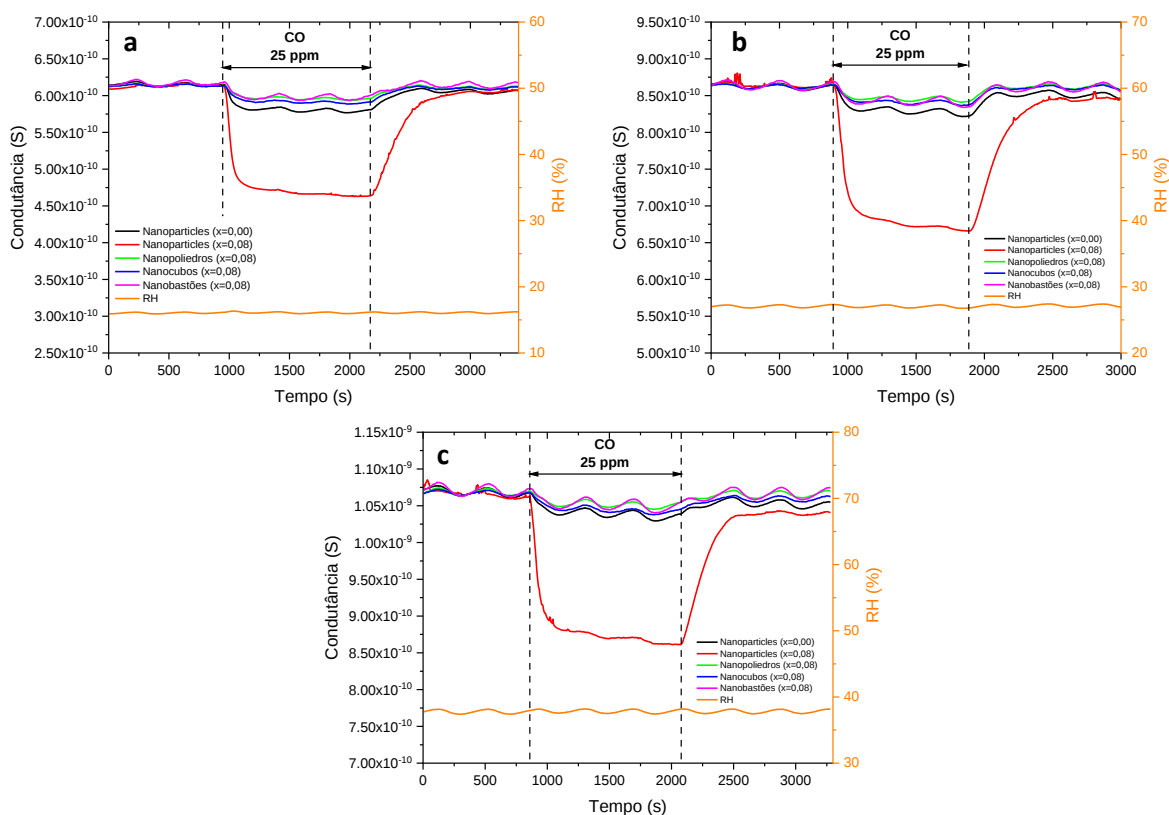
Figura 50 – Filmes espessos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ expostos a 25 ppm de CO a 250 (a), 300 (b), 380 (c) e 450°C (d).



Fonte: produção do autor.

Para os testes a seguir serão apresentadas as respostas dos filmes para diferentes concentrações do gás, assim como a influência da umidade e da morfologia das amostras. Um dos interferentes mais comuns para medidas sensoriais é a umidade. Sob condições reais de uso, a presença de moléculas de água é inevitável. Essas moléculas constantemente influenciam a resposta sensorial devido a uma interação que concorre com a interação da superfície com as moléculas do gás alvo (SPAGNOLI *et al.*, 2022). Portanto, a resposta dos filmes frente ao CO na presença de umidade foi investigada para avaliar a influência de moléculas de água no comportamento dos filmes. Para esses ensaios, uma fração de ar sintético ultrapassou um borbulhador contendo água deionizada, aumentando a umidade relativa (RH%) dentro da câmara. O monitoramento da umidade foi feito controlando-se a quantidade de ar (100, 200 e 300 sccm) que atravessa o borbulhador. Um fluxo constante de umidade foi estabilizado na câmara com os valores de umidade relativa de 16, 27 e 39% antes da introdução de CO (25 ppm), conforme mostra a Figura 51. Todos os dados foram coletados a 450°C.

Figura 51 – Filmes espessos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ expostos a 25 ppm de CO a 450°C e 16% (a), 27% (b) e 39% (c) de umidade relativa



Fonte: produção do autor.

No geral, maiores valores de RH% levaram a menores respostas dos filmes ao CO, exceto para o filme preparado com nanopartículas dopadas (linha vermelha na Figura 51). Para confirmar essas observações, as respostas (S) dos filmes aos gases expostos foram calculadas (Tabela 9). Vale ressaltar que, mesmo sem um fluxo de umidade ativo na câmara, sempre há uma pequena porcentagem de umidade relativa presente (geralmente em torno de 2% RH%), e nunca chega a zero. A Tabela 9 resume os resultados obtidos mediante ar seco e úmido. Portanto, as observações relatadas na Figura 51 e os dados da Tabela 9 estão de acordo com a literatura, onde foram discutidas por outros autores para semicondutores baseados em óxidos metálicos (HÜBNER *et al.*, 2011; MOKRUSHIN *et al.*, 2022). A literatura sugere que a exposição à umidade leva à formação de grupos hidroxila como resultado da reação entre moléculas de água e espécies de oxigênio adsorvidas (HÜBNER *et al.*, 2011). Assim, na presença de umidade, há uma competição entre o CO e as moléculas de água pelo oxigênio adsorvido na superfície, o que acaba diminuindo a resposta frente ao CO, conforme resumido na Tabela 9. A única amostra cuja

resposta ao CO não diminuiu em condições de umidade foram as nanopartículas dopadas, sugerindo uma menor influência da umidade nessas amostras.

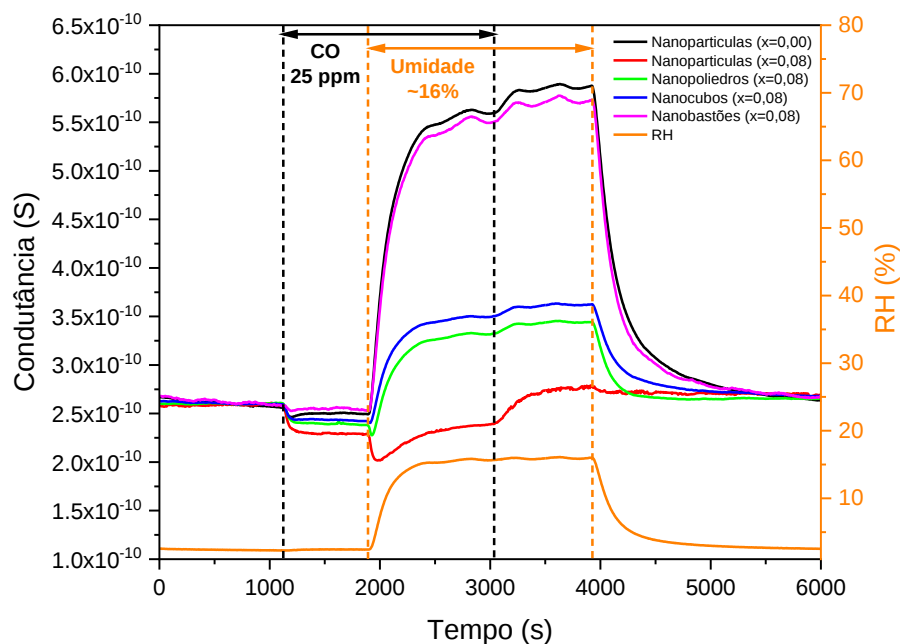
Tabela 9 – Resposta dos filmes a 25 ppm de CO em ar sintético seco e úmido a 450°C

$\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$	Resposta (ar sintético seco)	Resposta (ar sintético úmido)
Nanopartículas (x=0,00)	4.61	2.35
Nanopartículas (x=0,08)	17.19	18.00
Nanobastões (x=0,08)	1.94	1.59
Nanocubos (x=0,08)	6.97	2.01
Nanopoliedros (x=0,08)	10.16	1.44

Fonte: produção do autor.

Na Figura 52 adotou-se uma abordagem diferente para investigar a influência da umidade, utilizando-a como um interferente ao invés de um ambiente. Nessas condições, é possível observar que a resposta à umidade é muito maior do que ao CO, o que explica os resultados mostrados na Figura 51 e Tabela 9. É interessante observar que a resposta do filme varia significativamente para cada morfologia nas mesmas condições de teste (as amostras são testadas simultaneamente na mesma câmara). As nanopartículas dopadas com európio mostraram a melhor resposta quando apenas CO é introduzido na câmara, enquanto as nanopartículas puras e os nanobastões foram os menos eficazes na detecção de CO. No entanto, um aumento na umidade relativa de ~2% para ~16% leva ao comportamento oposto: nanopartículas puras e nanobastões foram substancialmente mais sensíveis à umidade do que as nanopartículas dopadas com európio. Ressalta-se também que a resposta à umidade aumentou assim que o fluxo de CO foi interrompido para todos os filmes (em torno de 3000 s), sugerindo uma forte competição entre os dois analitos, que resultam em comportamentos opostos.

Figura 52 – Filmes espessos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ expostos a 25 ppm de CO e 16% de umidade relativa (RH%) a 450°C



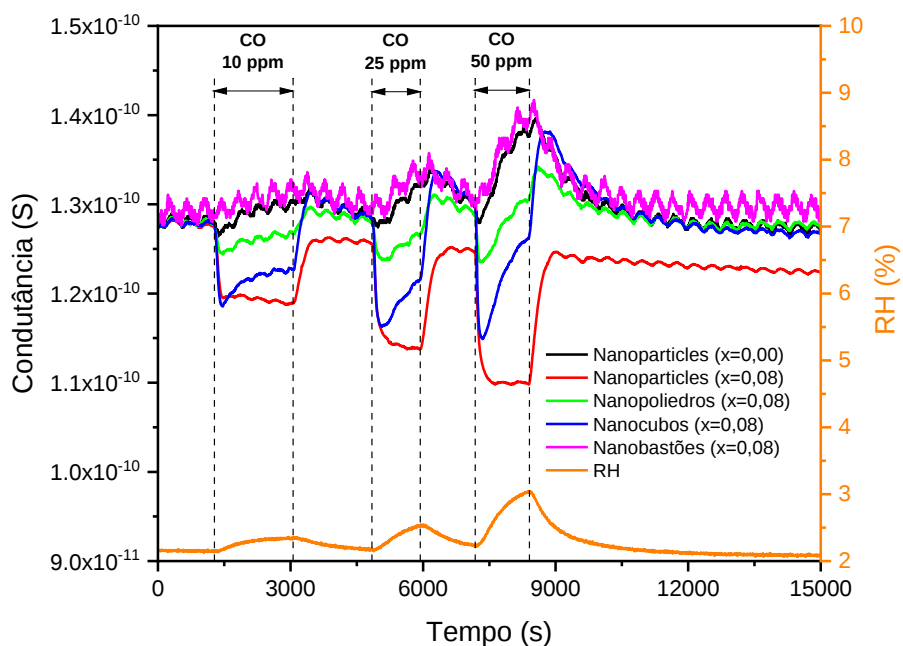
Fonte: produção do autor.

A literatura indica que a reação com moléculas de gás depende das características da superfície, como energias superficiais e facetas expostas das nanoestruturas, resultando em reações que podem ser mais ou menos eficientes. Por exemplo, Mai *et al.* (2005) sintetizaram nanoestruturas de céria usando o método hidrotermal convencional e mostraram que, ao contrário de nanocubos e nanopoliedros, morfologias do tipo nanobastões com superfícies dominadas por facetas (100) e (110) eram mais reativas à oxidação de CO. Além disso, essas nanoestruturas apresentaram uma maior capacidade de armazenamento de oxigênio em comparação com nanoestruturas dominadas por facetas (111). Portanto, para entender a mecânica envolvida no mecanismo de detecção observado na Figura 52, investigações teóricas adicionais devem ser realizadas para avaliar como as diferentes morfologias e facetas expostas das nanoestruturas interagem com as moléculas dos analitos.

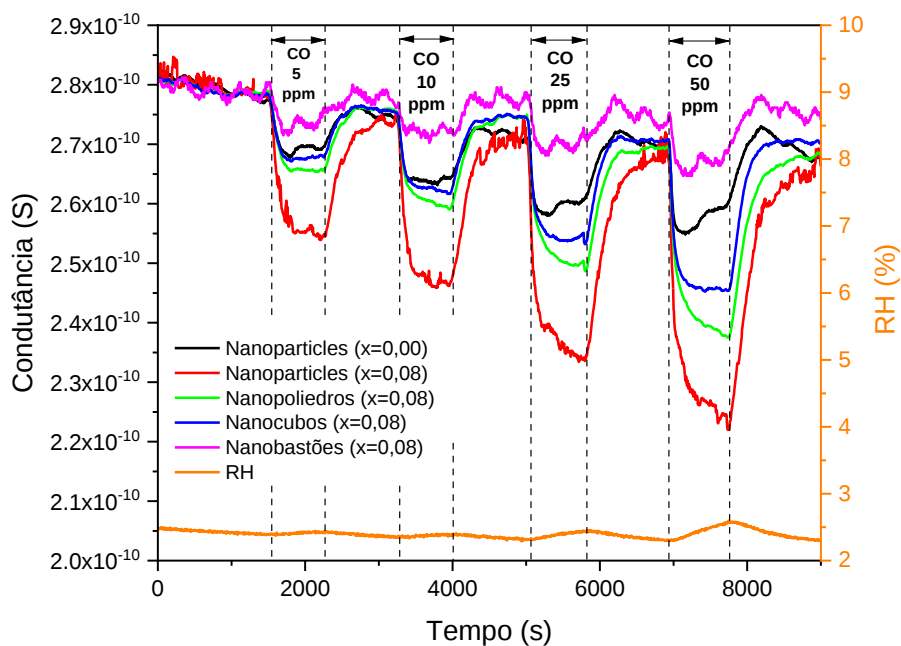
Nas análises anteriores, os filmes mostraram uma forte influência da umidade sobre o mecanismo de detecção, diminuindo a sensibilidade ao CO em ar úmido. Neste sentido, as Figuras 53a e 53b mostram a resposta dos filmes sensores a diferentes concentrações de CO a 380 e 450°C. A 380°C (Figura 53a), um ligeiro aumento/diminuição da umidade relativa é observado simultaneamente à introdução/interrupção do fluxo de CO. Deve-se ressaltar que nenhum fluxo de ar úmido foi introduzido na câmara e as mudanças de RH%

são naturais e inevitáveis durante variações da atmosfera na câmara. Conforme discutido anteriormente, com exceção das nanopartículas dopadas com európio, todas as outras amostras mostraram-se muito susceptíveis à umidade. Esta susceptibilidade é clara na Figura 53a, uma vez que a condutância diminui assim que o fluxo de CO iniciou, mas imediatamente aumentou espelhando as mudanças na porcentagem de umidade relativa. Nesta temperatura, nanopartículas puras e nanobastões não apresentaram resposta significativa a 10, 25 ou 50 ppm de CO. As nanopartículas dopadas com európio apresentaram o comportamento oposto, sem aparente influência da umidade em sua resposta de detecção ao CO. A 450°C (Figura 53b), mudanças mínimas de RH% foram observadas, e a resposta dos filmes aumentou para todas as amostras, sendo capaz de detectar concentrações tão baixas quanto 5 ppm de CO. Nesta temperatura, as amostras se mostraram menos susceptíveis à umidade, além de apresentarem respostas mais intensas frente ao CO. Uma melhor resposta com o aumento da temperatura é esperada, uma vez que a energia térmica aumenta a condutividade de semicondutores metálicos.

Figura 53 – Filmes espessos de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ expostos a diferentes concentrações a 380°C (a) e a 450°C (b)



(a)



(b)

Fonte: produção do autor

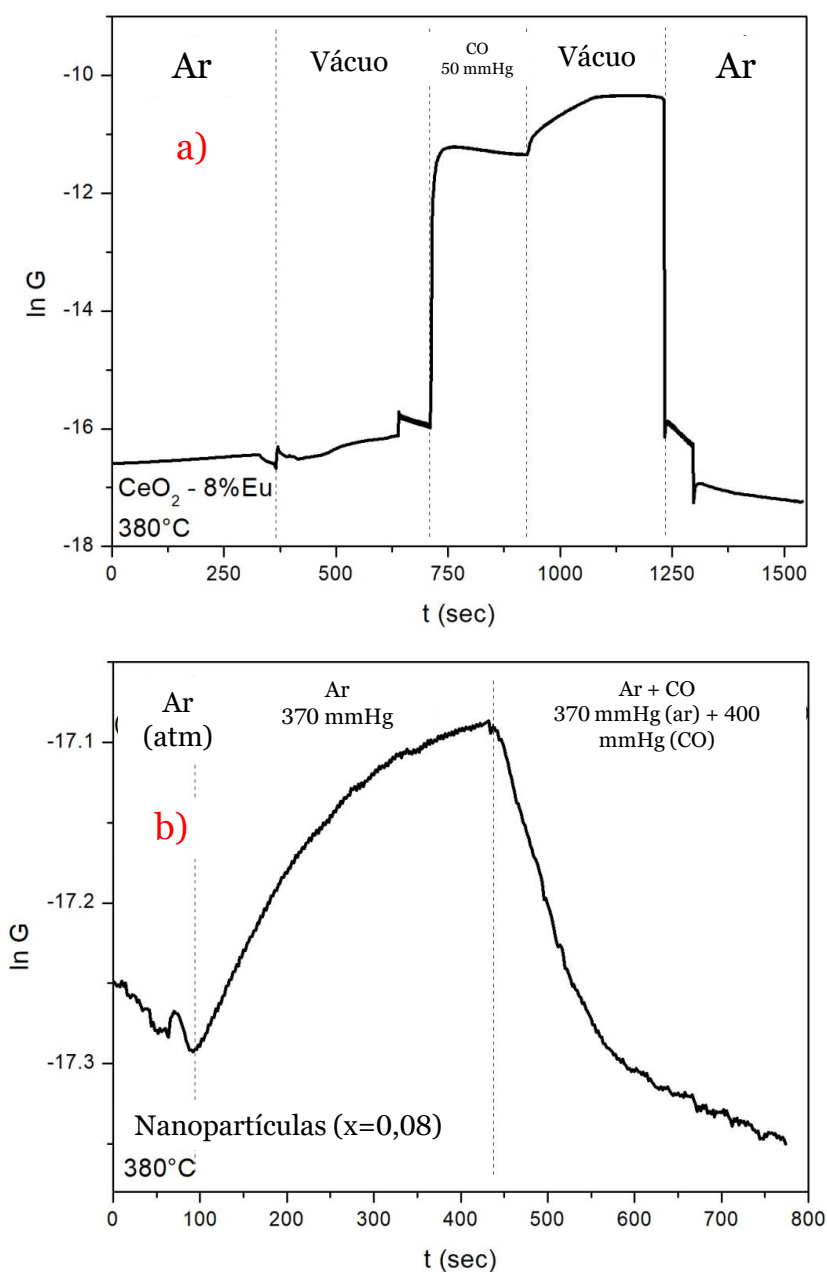
Embora incomum, esse comportamento da céria frente a exposição ao CO já foi observado anteriormente por outros autores, apesar de eles não terem discutido os fenômenos envolvidos nesse processo (LÓPEZ-MENA *et al.*, 2017; OOSTHUIZEN *et al.*, 2020). Uma hipótese que pode explicar a diminuição da condutividade das amostras em

atmosfera redutora é o tipo de interação que ocorre entre as moléculas do gás com a superfície das amostras. Durante a exposição ao gás alvo, ocorrem reações químicas na superfície do material que podem alterar a sua condutividade elétrica. Caso a interação com as moléculas do gás crie defeitos na superfície dos cristais, altera-se a disponibilidade de portadores de carga na rede cristalina, levando a um aumento da condutividade elétrica (para o caso de semicondutores tipo-n expostos a atmosferas redutoras). Esse fenômeno já foi observado por Rocha *et al.* (2020) para nanopartículas de céria dopadas com lantânio, onde moléculas de CO reagem diretamente com a superfície da céria, removendo átomos de oxigênio da rede cristalina para formar CO₂, criando assim vacâncias de oxigênio. Essa reação é acompanhada por um aumento abrupto da condutividade, fornecendo um sinal forte e rápido da interação com CO, o que é essencial do ponto de vista sensorial. Resultados similares foram obtidos em estudo anterior para nanopartículas de céria dopada com európio, que mostraram uma interação ainda mais rápida e intensa ao CO em comparação com amostras de céria dopada com lantânio (ORTEGA *et al.*, 2021). Entretanto, esse tipo de reação é favorecido quando vácuo é aplicado antes da reação com o CO; assim, não há oxigênio adsorvido na superfície e o CO reage diretamente com o oxigênio ligado à rede.

Um segundo tipo de reação pode surgir quando vácuo não é aplicado e há oxigênio abundantemente disponível, como nos experimentos realizados neste trabalho, onde a reação ocorre em uma mistura de ar sintético (seco ou úmido) e CO. Neste caso, é possível que as moléculas de CO interajam com átomos de oxigênio adsorvidos na superfície da céria, permanecendo conectado à superfície na forma de CO₂ (ou entrando em equilíbrio a remoção de oxigênio adsorvido pelo CO e a adsorção de novos átomos de oxigênio na superfície). Esta reação pode criar estados mais profundos na banda de energia da céria, levando a um aumento da resistência, conforme foi observado nas figuras anteriores. A Figura 54 mostra indícios significativos desse comportamento distinto da céria. Neste caso, o experimento foi realizado apenas com as nanopartículas dopadas, uma vez que foi a amostra que apresentou a melhor resposta ao CO. A Figura 54a ilustra a sequência de atmosferas dentro da câmara antes da reação com o CO. Após a aplicação de vácuo, a introdução de 50 mmHg de CO causa um aumento abrupto da condutividade, conforme o esperado para semicondutores tipo-n. Em seguida, o corte do fluxo de CO e introdução de ar resulta no comportamento oposto, com uma recuperação rápida da condutividade inicial. Entretanto, quando o CO é adicionado a uma atmosfera contendo oxigênio (Figura 54b), a condutividade diminui, conforme foi observado nas Figuras 50-53. Embora esses resultados

sejam promissores e inovadores, uma conclusão definitiva sobre esse comportamento necessita estar associada e suportada por estudos teóricos e técnicas *in situ* que avaliem a superfícies dos filmes durante os ensaios com o gás alvo. Assim, poderá associar-se a essa interpretação os efeitos de cada morfologia e suas respectivas superfícies na resposta sensorial dos filmes de céria dopada com európio.

Figura 54 – Filmes espessos de nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ expostos ao monóxido de carbono sob diferentes atmosferas: (a) vácuo e (b) ar sintético a 380°C



Fonte: produção do autor

5 CONCLUSÃO

A partir do método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), diferentes condições de síntese foram utilizadas para sintetizar nanoestruturas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,0$ 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* $[\text{CeO}_8]$ 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 possibilidades para manipulação dessas amostras, possibilitando aplicações na área de sensores de gás, fotocatalise, 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 sensibilidade do dióxido de cério, como outros dopantes, morfologias, heteroestruturas ou modificações da superfície;
- Realizar estudos de seletividade e sensibilidade 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 CeO₂-Al₂O₃ 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 SnO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂. 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 CeO₂ 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.* CeO₂ 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 CeO₂ nanoparticles for application in magnetic hyperthermia. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, Amsterdam, v. 124, p. 114364, 2020.

ARAÚJO, V. D. *et al.* CeO₂ 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. *et al.* Hydrothermal synthesis of samarium (Sm) doped cerium oxide (CeO₂) nanoparticles: Characterization and antibacterial activity. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 26, p. 3588-3594, 2020.

BALTRUS, J. P.; KELLER, M. J. Rare earth oxides Eu₂O₃ and Nd₂O₃ 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 CeO₂ 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.* CeO₂-PANI-HCl and CeO₂-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 (CeO₂): 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–CeO₂ interaction in Ag/CeO₂ 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 CeO₂ and Fe-doped CeO₂ Films under Visible Light Irradiation. **Scientific Reports**, London, v. 4, n. 1, p. 1-7, 2014.

CHEN, S. *et al.* Probing surface structures of CeO₂, TiO₂, and Cu₂O nanocrystals with CO and CO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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/CeO₂ 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 CeO₂ 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 (CeO₂) 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 β -Ag₂MoO₄ 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 CeO₂-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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ nanostructures on photocatalysis and H₂O₂ assisted methylene blue dye degradation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 375, p. 506-513, 2020.

HAMANAKA, M. *et al.* Synthesis and gas sensing properties of SnO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 (CeO₂) 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-CeO₂) 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 SnO₂ nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 810, p. 151718, 2019.

KHAN, W. S.; ASMATULU, R. Nanotechnology Emerging Trends, Markets, and Concerns. In: ASMATULU, 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**, Philadelphia, v. 38, n. 6, p. 1110-1114, 2019.

KUMAR, B.; CHAND SONI, T.; SINHA, S. K. Fabrication of TiO₂ 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 TiO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂:Eu³⁺ 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 CeO₂ 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 Cu₂O-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 CeO₂ 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 $\text{CeO}_2\text{:Eu}^{3+}$ 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 $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 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 LaAlO_3 (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 CeO₂-TiO₂ 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.

MALLESHPA, J. *et al.* Structural, photoluminescence and thermoluminescence properties of CeO₂ nanoparticles. **Optik**, Jena, v. 127, n. 2, p. 855-861, 2016.

MANIKANIK; 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 CeO₂ 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 CeO₂ nano-aggregates of complex morphology. **Ceramics International**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 629-634, 2013.

MERINA ALBERT, H. *et al.* Performance of ZnSO₄ doped CeO₂ 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 CeO₂ nanocubes. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 370, p. 427-432, 2016.

MINEO, G. *et al.* H₂ detection mechanism in chemoresistive sensor based on low-cost synthesized WO₃ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ nanostructures as a novel dual-functional photocatalytic adsorbent. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 58, p. 104695, 2019.

NEGI, K. *et al.* Nanostructured CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ semiconductors. **Ceramics International**, v. 47, n. 15, p. 20768-20780, 2021.

OOSTHUIZEN, D. N.; MOTAUNG, D. E.; SWART, H. C. Gas sensors based on CeO₂ nanoparticles prepared by chemical precipitation method and their temperature-dependent selectivity towards H₂S and NO₂ gases. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 505, p. 144356, 2020.

ORTEGA, P. P. *et al.* Synthesis, structure and magnetic properties of Y₃Fe_{5-x}Al_xO₁₂ 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 CeO₂ 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/CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 Eu³⁺ doped CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂: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 CeO₂ 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 Eu³⁺ doped CeO₂ 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 CO₂ 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 CeO₂ nanoparticles. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 126, p. 106846, 2022.

SHEN, Z. *et al.* Tuning the concentration of surface/bulk oxygen vacancies in CeO₂ 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 CeO₂-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 TiO₂ 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 CeO₂ 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 WO₃ 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 CeO₂(100) and CeO₂(111) facets. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 243, p. 36-46, 2019.

SRIVASTAVA, R. Eco-friendly and morphologically-controlled synthesis of porous CeO₂ 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 Eu³⁺, Nb⁵⁺ doped and co-doped CeO₂: 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 ($\text{CeO}_2:\text{Co}$) 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{La}, \text{and Sm}$) 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 CeO₂ and doped CeO₂ 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 NiCo₂O₄ nanowire/NiCo₂O₄ 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 Si₃N₄ 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 CeO₂ 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.* CeO₂ 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 CeO₂ 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 CeO₂/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 BiVO₄: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**, Weinheim, v. 10, n. 28, p. 2001460, 2020.

ZHENG, N. C. *et al.* Shape-dependent adsorption of CeO₂ 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.

APÊNDICE A – Parâmetros de síntese utilizados na obtenção das amostras com morfologias descartadas

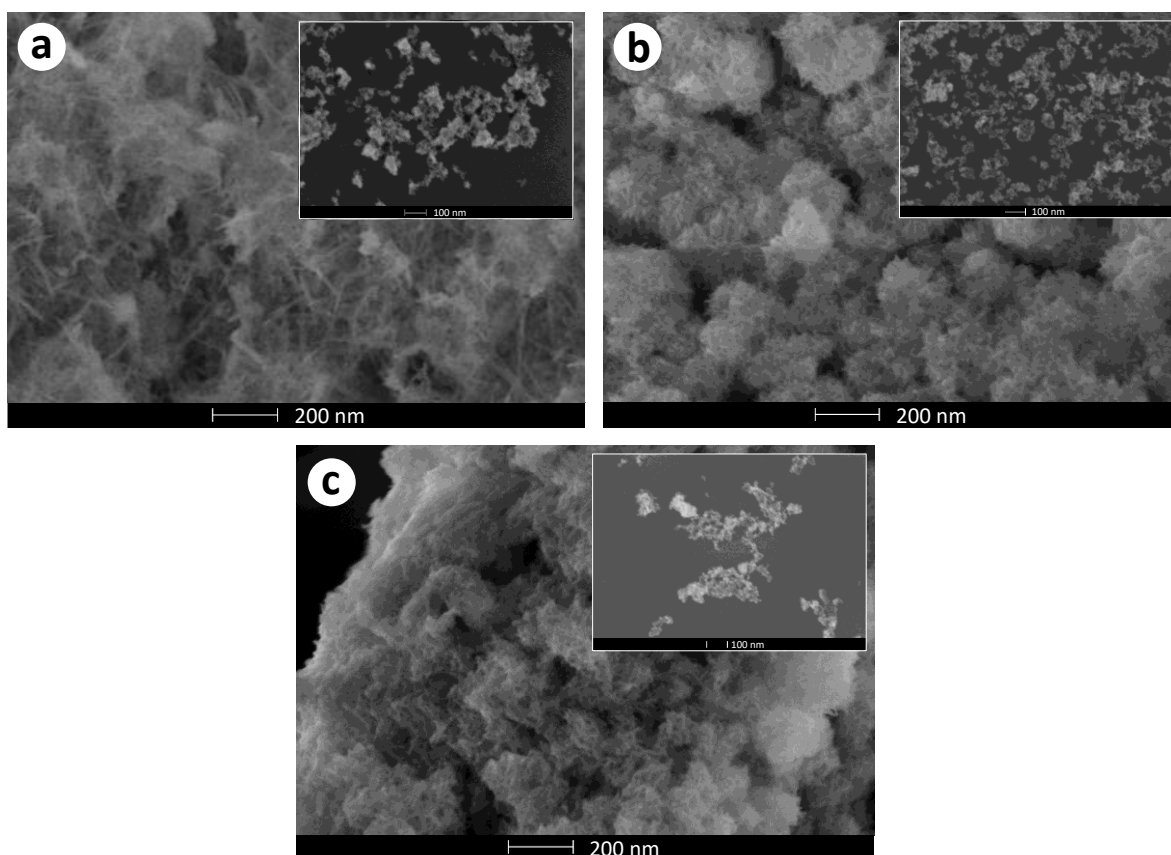
Análise por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

Neste apêndice apresenta-se a influência dos diferentes parâmetros de síntese na formação das nanoestruturas de dióxido de cério dopado com európio. As amostras aqui descritas não foram utilizadas para dar continuidade ao trabalho, servindo apenas como referência para as diferentes condições de síntese utilizadas conforme o QUADRO 3.

Amostras preparadas em água

Três amostras foram sintetizadas a 140°C por 8 minutos com diferentes concentrações de mineralizador: 6 M, 8 M e 10 M de KOH (amostras 3, 4 e 5, respectivamente). A amostra 3 (Figura A-1a), com menor molaridade, apresentou nanoestruturas com morfologias do tipo bastões em toda sua extensão, que gradualmente desapareceram na medida em que maiores concentrações de mineralizador foram empregadas (Figuras A-1b e A-1c). Para diminuir a aglomeração das nanoestruturas, as amostras foram avaliadas novamente após um tratamento de dispersão por ponta ultrassônica. Entretanto, nessa nova análise observamos que as morfologias foram destruídas após a dispersão (insets da Figura A), mesmo em condições leves de agitação. Assim, supomos que a temperatura ou tempo de síntese não foram suficientes para consolidar as morfologias, então escolhemos a amostra mais promissora (amostra 3, com 6 M de KOH) para uma nova síntese, em maior temperatura.

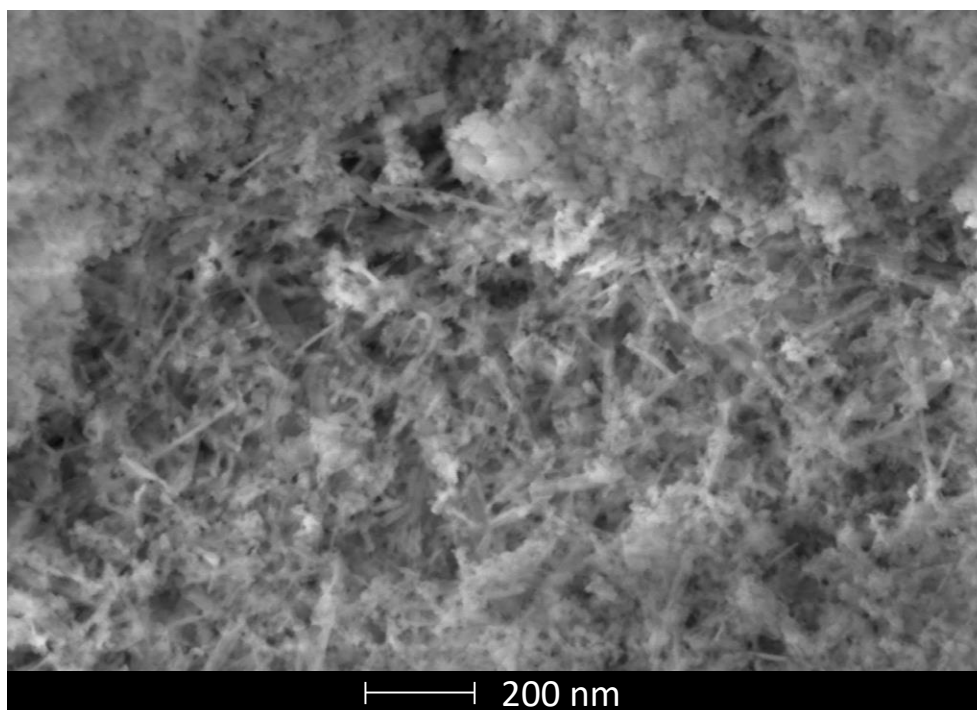
Figura A-1 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizadas a 140°C por 8 minutos com 6 M (a), 8 M (b) e 10 M (c) de KOH.



Fonte: produção do autor.

Nesta nova síntese, a amostra 6 foi sintetizada a 180°C por 8 minutos com 6 M KOH (Figura A-2). Observamos que as morfologias do tipo bastões foram reproduzidas a 180°C , embora neste caso esteja misturada com outras nanoestruturas de formato irregular e dentro de grandes aglomerados.

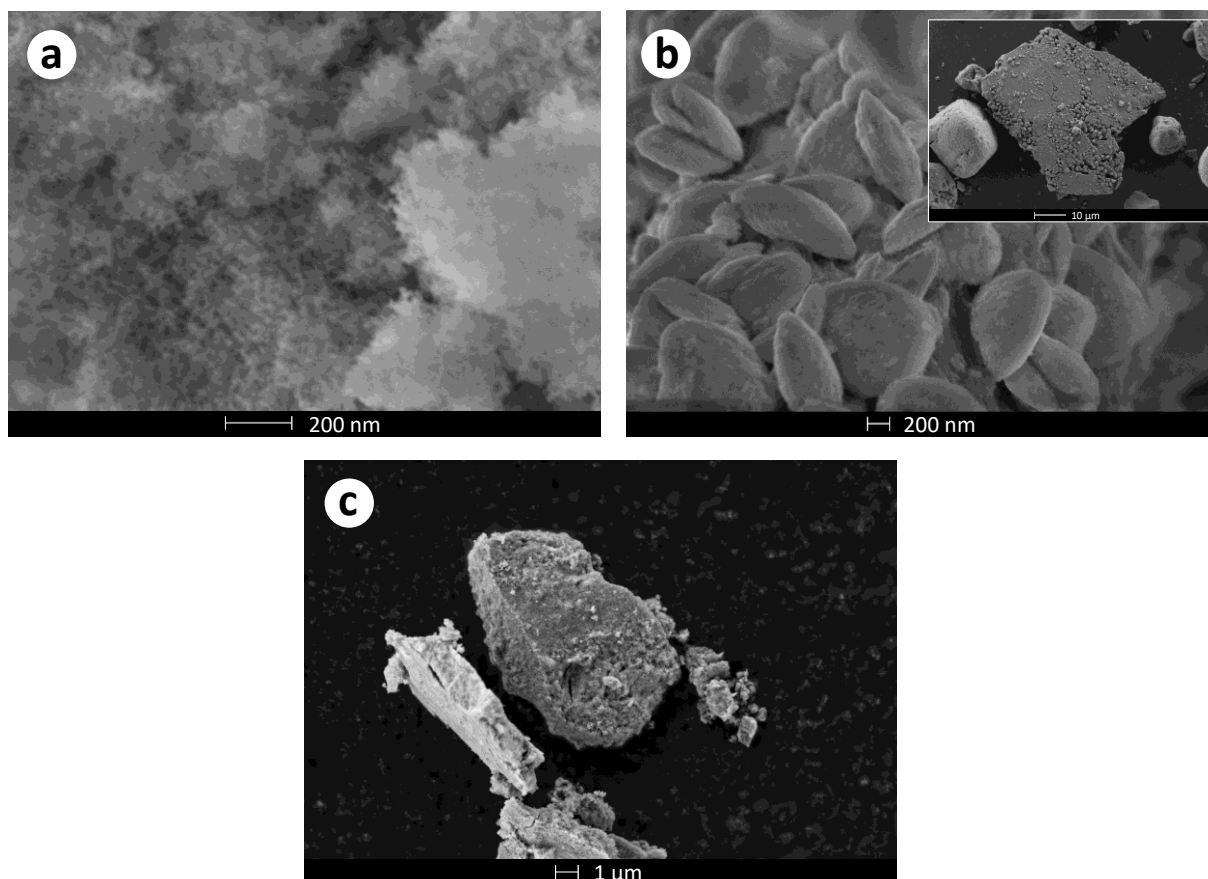
Figura A-2 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizada a 180°C por 8 minutos com 6 M de KOH.



Fonte: produção do autor.

Paralelamente, duas amostras foram produzidas utilizando tempo e concentração de KOH diferentes. A amostra 7 (140°C por 2 minutos com 6 M KOH) apresentou um aglomerado de partículas sem distinção de morfologia (Figura A-3a). Já a amostra 8 (140°C por 8 minutos com 0,06 M de KOH) apresentou morfologias definidas, semelhantes a um elipsoide (Figura A-3b); entretanto, apenas algumas regiões da amostra continham essas estruturas (inset Figura A-3b). Para tentar estender a formação dessas morfologias para toda a amostra, repetimos essa síntese em uma temperatura maior (180°C), mas mantendo fixo a concentração de KOH (0,06 M) e o tempo de síntese (8 minutos). Entretanto, essa amostra (número 9) não foi capaz de reproduzir os elipsoides, como mostra a Figura A-3c. Vale ressaltar que, para essas duas amostras, 8 e 9, o rendimento da rota de síntese foi muito baixo, provavelmente devido à baixa quantidade de mineralizador (0,06 M), que diminui a formação dos precipitados $\text{Ce}(\text{OH})_4$ em solução. Como tais precipitados são deprotonados durante a síntese no micro-ondas para formarem os óxidos cerâmicos (CeO_2), concentrações reduzidas do mineralizador levam a menores rendimentos de síntese.

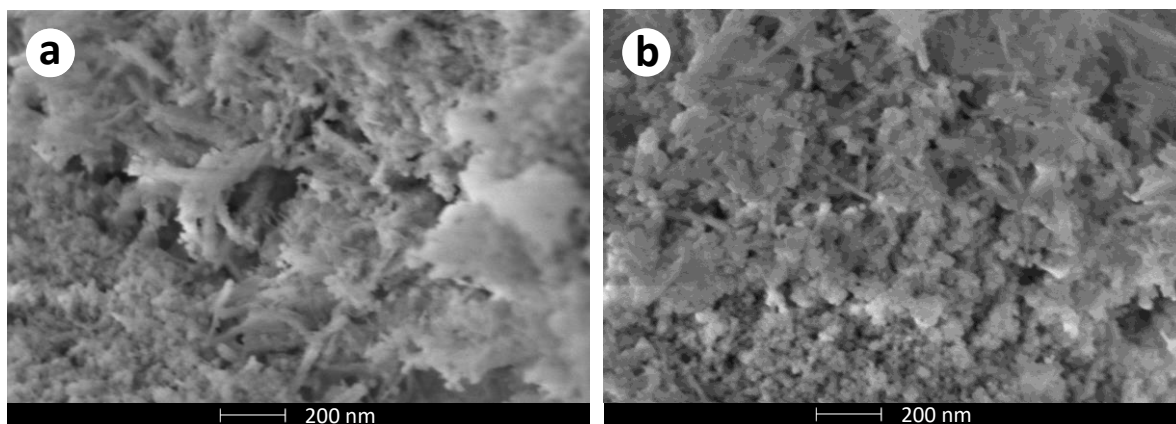
Figura A-3 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizadas a 140°C por 2 minutos com 6 M de KOH (a), 140 °C por 8 minutos com 0,06 M de KOH (b) e 180°C por 8 minutos com 0,06 M de KOH (c).



Fonte: produção do autor.

Os parâmetros de síntese foram modificados para tentar obter morfologias de bastões e cubos isoladamente. Para isso, duas amostras foram fabricadas diminuindo e aumentando o tempo de síntese para 1 e 16 minutos, respectivamente. Entretanto, a mistura de morfologias prevaleceu em ambos os casos. O aumento da concentração de nanocubos (Figura A-4b) com o aumento do tempo de síntese em relação à Figura A-4a sugere que a interação com as radiações micro-ondas por mais tempo foi benéfica para a formação dos nanocubos em detrimento da formação de nanobastões.

Figura A-4 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizadas a 180 °C por 1 minuto (a) e por 16 minutos (b), com 6 M de NaOH.

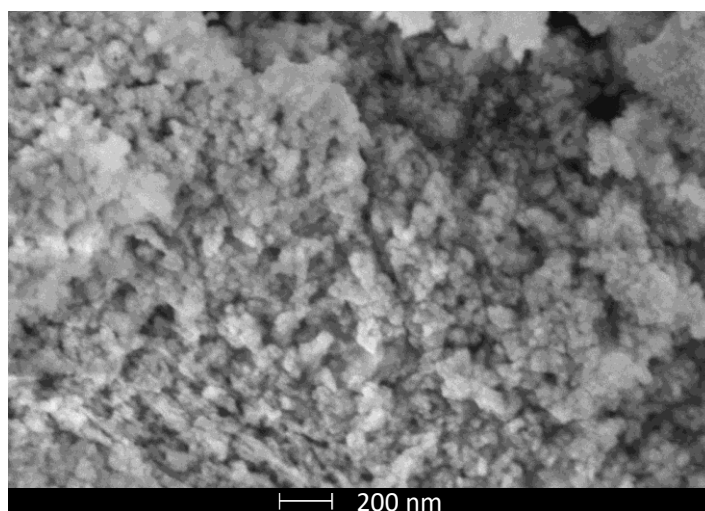


Fonte: produção do autor.

Amostras preparadas em etanol

A Figura A-5 ilustra a micrografia da amostra sintetizada a 100°C por 8 minutos em etanol (amostra 16), onde uma solução de 2 M de NaOH foi utilizada para ajustar o pH da solução final em 10. Nota-se a formação de um grande aglomerado de nanopartículas, com morfologias aparentemente irregulares. O elevado estado de aglomeração das nanopartículas pode ser explicado em função do solvente utilizado.

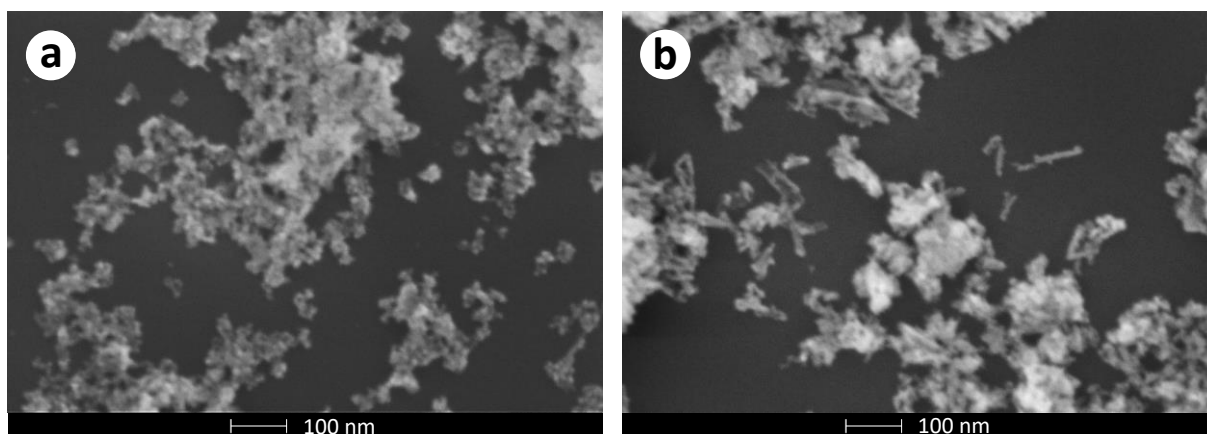
Figura A-5 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizadas a 100°C por 8 minutos com pH 10 em etanol.



Fonte: produção do autor.

Para investigar melhor o efeito do uso do etanol como solvente na síntese das nanoestruturas, mais duas amostras foram preparadas: uma com 6 M de KOH (amostra 17, Figura A-6a) e outra com 6 M de NaOH (amostra 18, Figura A-6b), sendo que ambas foram sintetizadas a 140°C por 8 minutos. Neste caso, optou-se por realizar um tratamento de dispersão nas amostras antes de caracterizá-las por microscopia eletrônica de varredura, uma vez que um elevado estado de aglomeração era esperado. Tanto a amostra sintetizada com KOH (Figura A-6a) quanto a sintetizada com NaOH (Figura A-6b) apresentaram aglomerados de partículas sem morfologia específica, embora a amostra sintetizada com NaOH mostre indícios da formação de nanofios ou nanobastões.

Figura A-6 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizadas a 140°C por 8 minutos com 6 M de KOH (a) e 6 M de NaOH (b) em etanol.

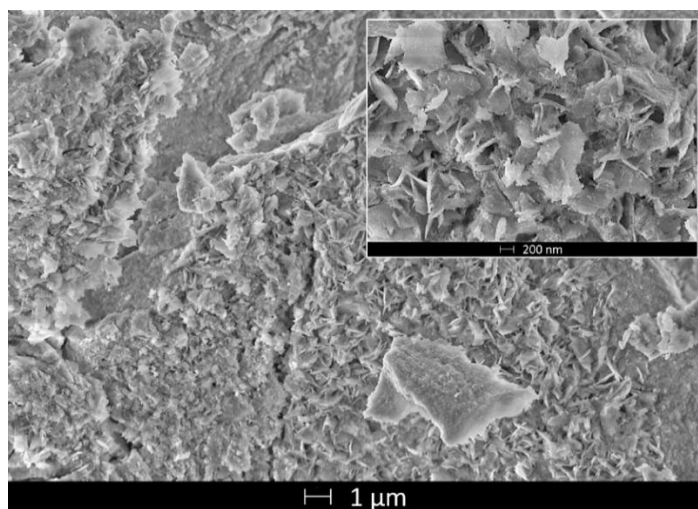


Fonte: produção do autor

Amostras preparadas em acetona

O efeito da acetona como solvente para a síntese assistida por micro-ondas também foi investigado. De modo similar à síntese utilizando etanol, uma solução de 2 M de NaOH foi utilizada para ajustar o pH da solução final para 10. A amostra 19 foi sintetizada a 100°C por 8 minutos. Pode-se observar que foram obtidas morfologias do tipo placas, com tamanho da ordem de poucos micrômetros e espessura nanométrica. No entanto, as placas limitaram-se a pequenas regiões da amostra, conforme podemos observar na Figura A-7.

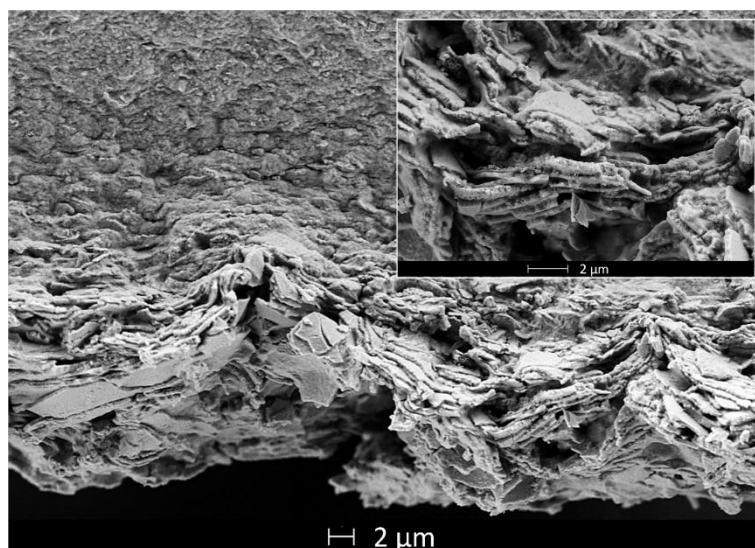
Figura A-7 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizadas a 100 °C por 8 minutos com pH 10 em acetona.



Fonte: produção do autor

Portanto, visando estender essa morfologia por toda a amostra, essa síntese foi reproduzida a uma temperatura de 140°C (Figura A-8). Nota-se que as placas foram reproduzidas, mas com características diferentes: neste caso, estão aglomeradas nas bordas de grandes placas aglomerados e com aparência mais consolidada do que a amostra anterior. Entretanto, a morfologia ainda está limitada a regiões específicas da amostra.

Figura A-8 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizadas a 140 °C por 8 minutos com pH 10 em acetona.



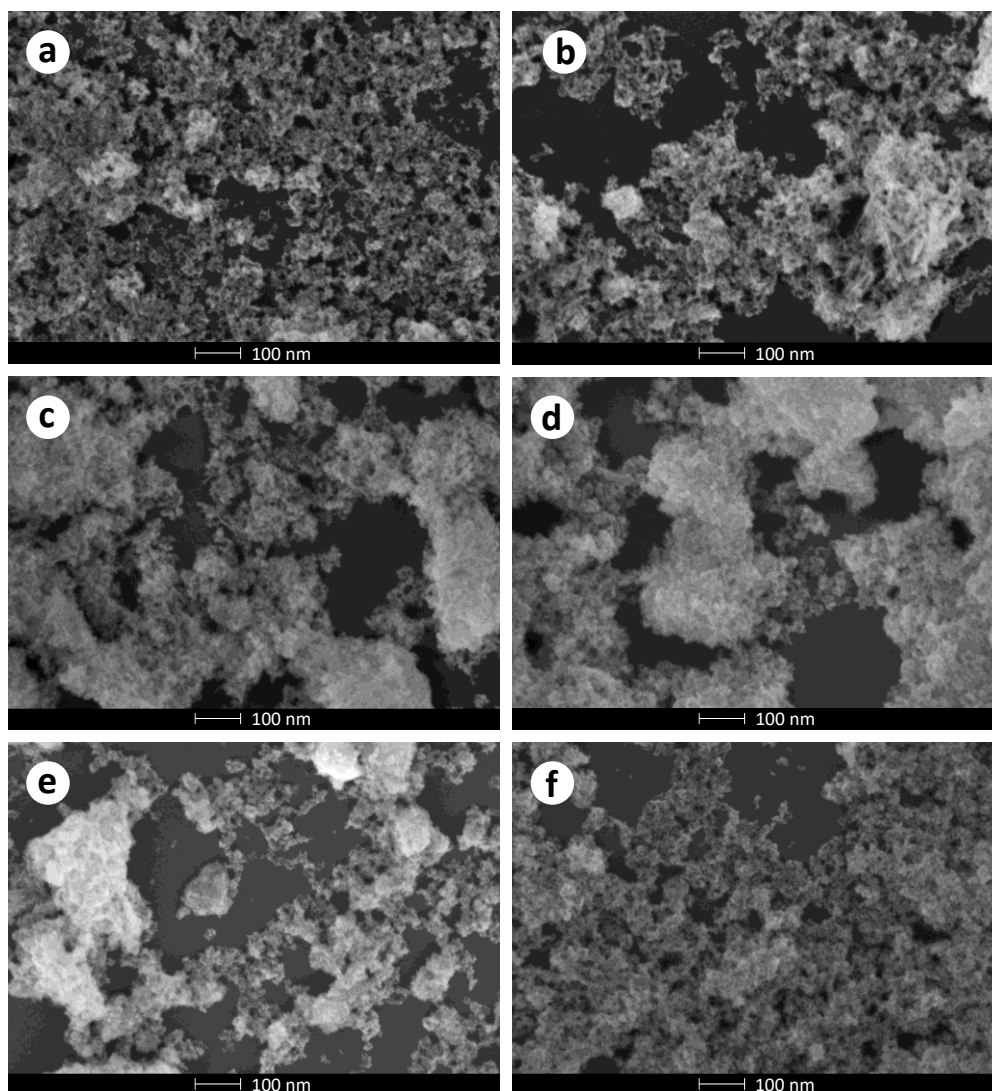
Fonte: produção do autor

Para este caso, observou-se que a pressão do sistema se aproximou do limite de segurança estabelecido pelo manual do equipamento. Assim, devido à volatilidade da acetona e do etanol, seu uso nas sínteses assistidas por micro-ondas é limitado. Isso se deve à elevada pressão que o sistema reacional atinge para esses solventes conforme a temperatura ou tempo de síntese aumentam, fazendo com que o seu uso em altas temperaturas ou por longos períodos apresente riscos à segurança do operador. Como o uso desses solventes não resultaram em novas morfologias ou resultaram em morfologias pouco promissoras, não foram realizadas novas sínteses com acetona e etanol, assim como não foram realizadas tentativas de flexibilização da síntese com esses solventes.

Amostras preparadas com CTAB

A literatura mostra que a adição de surfactantes no processo de síntese de nanoestruturas possibilita a obtenção de diferentes morfologias. Em solução, as moléculas do surfactante formam micelas que interagem com os precipitados $\text{Ce}(\text{OH})_4$, coordenando o crescimento das morfologias de acordo com parâmetros como relação Ce/surfactante, temperatura e tempo de síntese. Portanto, tendo esses estudos como base, seis sínteses contendo brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como surfactante foram realizadas (Figura A-9). Nota-se que, nas condições escolhidas, o CTAB formou aglomerados de nanopartículas característicos das sínteses assistidas por micro-ondas, e não foi observado nas seis amostras a formação das morfologias esperadas, como fios, hexágonos ou placas.

Figura A-9 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das amostras de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ ($x=0,08$) sintetizadas em água a: 100°C por 2 minutos (a) e 8 minutos (b) com CTAB:Ce = 1:3, 120°C por 2 minutos (c) e 8 minutos (d) com CTAB:Ce = 1:3, 100°C por 8 minutos com CTAB:Ce = 2:3 (e), e 100 °C por 8 minutos com CTAB:Ce = 1:6 (f).



Fonte: produção do autor.

Desta forma, além das amostras que serviram como padrão (amostras 1 e 2), as amostras mais promissoras escolhidas para dar prosseguimento com os estudos do projeto foram as amostras com nanopoliedros (amostra 10), nanobastões (amostra 11) e nanocubos (amostra 15).