



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CAMILA PAIXÃO SANTOS

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
ESPessos DE CeO_2 PURO PARA APLICAÇÕES EM
SENSORES DE GÁS**

Guaratinguetá

2016

CAMILA PAIXÃO SANTOS

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
ESPessos DE CeO_2 PURO PARA APLICAÇÕES EM
SENSORES DE GÁS**

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

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil

Co-orientadora: Prof. Dr^a. Maria Olivia Berengue

Guaratingue

tá 2016

Santos, Camila Paixão
S237 Fabricação e caracterização de filmes espessos de CeO₂ puro para
f aplicação em sensores de gás / Camila Paixão Santos – Guaratinguetá,
2016.

75 f : il.

Bibliografia: f. 70-75

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil

Coorientadora: Prof^a Dr^a Maria Olívia Berengue

1. Óxidos de cério.
2. Detectores químicos.
3. Materiais nanoestruturados. I. Título

CDU 620.1(043)

CAMILA PAIXÃO SANTOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMÍREZ GIL
Orientador / UNESP - FEG


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


Prof. Dr. MIGUEL ADOLFO PONCE
Universidad Nacional de Mar Del Plata/Argentina

Setembro de 2016

NASCIMENTO	04.03.1988 – TAUBATÉ / SP
FILIAÇÃO	Roseni Paixão Ananias de Oliveira Santos
2007/2011	Curso de Graduação Engenharia Ambiental e Sanitária – Universidade de Taubaté
2013	Curso de Especialização Iniciação à Docência – Universidade de Taubaté
2014/2016	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

à **minha mãe**, minha rocha, meu anjo, meu coração e alma, que me ensinou a sorrir quando as coisas ficam difíceis e que nunca mediu esforços para eu que eu só tivesse o melhor. Minha grande incentivadora. Meu grande amor. Sou porque ela é.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil, que com muita paciência, sabedoria e amizade me acompanhou ao longo desse período.

À minha co-orientadora, Prof. Dr^a. Olivia Maria Berengue, que não mediu esforços pra me ajudar e me acompanhou sempre com muita dedicação, compreensão e amizade.

Ao Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões, por ter sido sempre tão gentil, disposto a ajudar e pelas contribuições, que sem elas, a conclusão do trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. Elson Campos pela ajuda durante o trabalho e pela amizade.

Ao meu colega de Pós-Graduação, Johan Alexander, pela ajuda diária, amizade e incentivos.

Ao Prof. Dr. Miguel Ponce (Universidad de Mar del Plata) caracterizações sensoras e discussões fundamentais para a conclusão do trabalho.

À Prof. Dr^a. Mariela Desimone (Universidad de Mar del Plata) pelas espectroscopias Raman.

Ao Prof. Dr. Mário Cilense (LIEC – Araraquara) pelas micrografias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

RESUMO

SANTOS, C. P. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE CeO_2 PARA APLICAÇÕES EM SENSORES DE GÁS. 2016. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

Este trabalho apresenta e discute o uso do óxido de cério na fabricação de filmes espessos por “*screen printing*” para aplicações em sensores de gás. Nesse estudo o CeO_2 puro foi obtido pelo método dos precursores poliméricos utilizando como resina precursora o citrato de céria. O “puff” – espuma resultante da primeira fase do tratamento térmico da resina- foi calcinado a 550, 600, 700 e 750°C. O pó foi caracterizado por termogravimetria (TG) e as propriedades estruturais, morfológicas foram avaliadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman, área de superfície por isothermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A resposta sensora foi estudada em uma câmara de teste construída no Laboratório de Catálise e Superfícies do Instituto de Ciência de Tecnologia de Materiais (INTEMA) da Universidade de Mar del Plata. A TG mostrou a formação de óxido de cério a 550°C, temperatura relativamente baixa quando comparada com outros métodos. Mediante DRX todas as amostras mostraram picos correspondentes à fase pura de CeO_2 o qual cristaliza em uma estrutura cúbica do tipo fluorita, entretanto, maiores temperaturas de calcinação mostraram aumento da cristalinidade e tamanho do cristalito. No espectro Raman, um forte pico em torno do 461 cm^{-1} foi detectado, atribuído às vibrações simétricas do Ce-O. A área de superfície BET dos pós foi de 301, 77 m^2/g o que evidencia a formação de partículas muito pequenas e altamente reativas. As micrografias obtidas por MEV mostram a presença de diferentes tamanhos na forma de aglomerados. A caracterização da resposta sensora mostrou que o sensor fabricado a partir de pós de CeO_2 puro apresenta um bom tempo de resposta, alcançando a melhor performance com temperatura de trabalho de 400 °C, tanto em atmosferas redutoras e oxidantes. A característica principal observada foi que os resultados são dependentes dos ciclos anteriores, a reprodutibilidade do sistema é garantida quando se apaga a “memória” do sistema, expondo-o ao vácuo.

Palavras chaves: óxido de cério, sensor de gás, Pechinni, filmes espessos, screen printing

ABSTRACT

SANTOS, C. P. MANUFACTURING AND CeO_2 FILMS CHARACTERIZATION FOR APPLICATIONS IN GAS SENSORS. Thesis (Master's Degree in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

This paper presents and discusses the use of cerium oxide in the production of thick films for "screen printing" for applications in gas sensors. In this study the pure CeO_2 was obtained by the polymeric precursor method using as a precursor resin citrate ceria. The "puff" - resulting foam from the first stage of thermal treatment of the resin-calcined at 550, 600, 700 and 750 °C. The powder was characterized by thermogravimetry (TG) and structural, morphological were evaluated by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, isothermal Brunauer surface area, Emmett and Taller (BET) and scanning electron microscopy (SEM) . The sensor response was studied in a test chamber built in the Laboratory of Catalysis and Surface Materials Technology Institute of Science (INTEMA), University of Mar del Plata. The thermogravimetry showed the formation of cerium oxide at 550° C, relatively low temperature compared with other methods. Upon XRD all samples showed peaks corresponding to pure CeO_2 phase which crystallizes in a cubic fluorite type structure, however, higher calcination temperatures showed increased crystallinity and crystallite size. In the Raman spectrum, a strong peak around 461 cm^{-1} was detected, assigned to symmetric vibrations of the Ce-O. The BET surface area of the powders was 301, 77 m^2/g which shows the formation of very small and highly reactive particles. The SEM micrographs show the presence of different sizes in the form of agglomerates. The characterization of the sensor response showed that the sensors manufactured from pure CeO_2 powder has a good response time, achieving better performance at 400 °C working temperature in both reducing and oxidizing atmospheres. The main feature observed was that the results are dependent on previous cycles, the system reproducibility is guaranteed when it deletes the "memory" of the system, exposing it to vacuum.

Key words: cerium oxide, gas sensor, Pechini, thick film, screen printing

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS	4
2.1.Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 A química dos “elementos de terras raras” e seus compostos	5
3.1.1 Cério	5
3.1.1.1 Óxido de Cério	6
3.1.1.2 Óxido de Cério e formação de vacâncias	9
3.2 Materiais cerâmicos nanoestruturados	14
3.3 Método Pechini para preparação de nanopartículas	15
3.4 Filmes	18
3.4.1 Técnicas de deposição de filmes	19
3.4.2 Filmes espessos por <i>screen printing</i>	21
3.5 Sensores de gás	22
3.5.1 O interior dos sensores semicondutores	24
3.5.1.1 Modelos de bandas	24
3.5.1.2 Função de Fermi	26
3.5.2 A superfície dos sensores semicondutores	27
3.5.2.1 Superfícies limpas	27
3.5.2.2 Superfícies heterogêneas	28
3.5.2.3 Pós compactados	29
3.5.3 Características gerais do sensor de CeO ₂	30
3.5.4 Terminologia específica dos sensores	32
4. MATERIAIS E METÓDOS	34
4.1 Obtenção de nanopartículas pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini)	34
4.2 Deposição dos filmes.....	37
4.2 Difratometria de raios X	37
4.2.1 Aditivos para a formação de filmes.....	38
4.2.2 Deposição de filme por “ <i>screen printing</i> ”	38
4.3 Métodos de caracterização.....	39
4.3.1 Análise térmica	39
4.3.2 Difratometria de raios X	40
4.3.3 Espectroscopia Raman	41
4.3.4 Área superficial específica pelo método BET	42
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.3.6 Caracterização elétrica dos sensores.....	43
4.4 Área de superfície (BET) e MEV	43
4.5 Caracterização elétrica.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Análise térmica	46
5.2 Difratometria de raios X	47
5.3 Espectroscopia Raman.....	50
5.4 Área de superfície específica (BET) e MEV	53
5.5 Caracterização elétrica.....	55
5.5.1 Condutância	55
5.5.2 Sensibilidade.....	60
6. CONCLUSÕES.....	67
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69

REFERÊNCIAS70

LISTA DE FIGURAS

3.1 Célula unitária óxido de cério.....	7
3.2 Processo de formação de vacâncias de oxigênio	11
3.3 Relaxação da estrutura pela remoção de um átomo de oxigênio.....	12
3.4 Formação de vacância de oxigênio com dois elétrons	13
3.5 Formação de vacância de oxigênio com um elétrons	13
3.6 Representação geral processo Pechini	18
3.7 SnO ₂ nanoparticulado. (a) íons de oxigênio adsorvidos na superfície antes da reação com o gás.....	21
4.1 Resina polimérica (citrato de céria) utilizada para obtenção de nanopartículas de CeO ₂ ..	25
4.2 Fluxograma do processo de síntese do precursor polimérica	26
4.3 Representação esquemática das etapas de calcinação para obtenção de CeO ₂	27
4.4 Substratos de alumina com caminhos interdigitais de platina preparados no CTI Renato Archer	28
4.5 Processo de deposição dos filmes por	29
4.6 Foto da câmara de caracterização sensora	33
4.7 Esquema do equipamento utilizado para as medidas elétricas	34
5.1 Curvas de TG de CeO ₂ do material pirolisado a 300°C	36
5.2 Difratoograma do pó de CeO ₂ sintetizado pelo método de Pechini, calcinados na temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C.....	38
5.3 Difratoograma do filme de CeO ₂ depositados no substrato.....	40
5.4 Espectro Raman do pó de CeO ₂ calcinado a 550 °C	41
5.5 Espectro Raman do pó de CeO ₂ calcinado a 600 °C	41
5.6 Espectro Raman do pó de CeO ₂ calcinado a 700 °C	42
5.7 Espectro Raman do pó de CeO ₂ calcinado a 750 °C	42
5.8 Micrografia obtida por MEV do pó de CeO ₂ calcinado a 550°C	43
5.9 Micrografia obtida por MEV do pó de CeO ₂ calcinado a 550 °C	44
5.10 Micrografia obtida por MEV do pó de CeO ₂ calcinado a 500 °C	44
5.11 Micrografia obtida por MEV do pó de CeO ₂ calcinado a 550°C	44
5.12 MEV da superfície dos sensores fabricados por “screen printig”	45
5.13 Curvas de condutividade em função da temperatura para diferentes condições	46
5.14 Curvas de condutividade em função da temperatura para diferentes ciclos em vácuo.....	47
5.15 Curvas de condutividade em função da temperatura para diferentes ciclos em ar	48
5.16 Curvas de condutividade em função da temperatura para diferentes concentrações de monóxido de carbono	49
5.17 Diagrama de banda que mostra o efeito do incremento na concentração de vacâncias de oxigênio	49
5.18 Sensibilidade em função do tempo da amostra exposta a 50 mmHg de CO em diferentes temperaturas	53
5.19 Sensibilidade em função do tempo da amostra exposta a 100 mmHg de CO em diferentes temperaturas	53
5.20 Sensibilidade em função do tempo da amostra exposta a 50 mmHg de ar em diferentes temperaturas	54
5.21 Sensibilidade em função do tempo da amostra exposta a 100 mmHg de ar em diferentes temperaturas	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1: Reagentes utilizados na síntese do óxido de cério.....	24
Tabela 5. 1: Resumo das informações obtidas por meio dos dados TG/DTG.....	57
Tabela 5. 2: Tamanho médio de cristalito.	39

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	atomic force microscopy
CVD	chemical vapor deposition
DRX	difratometria de raios X
DTG	análise termogravimétrica diferencial
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
OSC	oxygen storage capacity
PVD	physical vapor deposition
TG	análise termogravimétrica
TR	“terras raras”
VLS	vapor-líquido-sólido
VO	vacâncias de oxigênio
VS	vapor-sólido

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas científicas relacionadas a materiais cerâmicos com propriedades eletrônicas vêm se tornando cada vez mais importantes para o mundo moderno. As descobertas realizadas nesta área contribuem intensamente com o progresso tecnológico e com tudo que isso significa para a sociedade moderna. Devido a essas descobertas, os materiais cerâmicos podem ser utilizados em memórias ferroelétricas, componentes elétricos e eletrônicos, sensores de gás, etc. Em relação aos sensores de gás o aumento da consciência ambiental devido às mudanças climáticas fez com que as pesquisas para detecção e monitoramento de gases tóxicos e geradores do efeito estufa recebessem recentemente a suficiente importância por parte de pesquisadores, empresas privadas e governos. Espera-se que no desenvolvimento de um sensor de gás com base em óxidos metálicos semicondutores, o sensor apresente alta sensibilidade e seletividade perante os gases que se desejam ser detectados. A melhor sensibilidade e seletividade estão associadas com valores elevados da área de superfície específica, e portanto, com tamanhos de partículas nanométricos.

O interesse em pesquisas na área de nanotecnologia tem crescido de forma bastante intensa nas últimas décadas. A grande motivação para este crescimento se deve ao fato de que nanopartículas em geral apresentam propriedades físicas e químicas diferentes daquelas apresentadas por materiais de maior escala (tipo “*bulk*”), o que gera uma diversidade de novas aplicações em potencial em diversos campos tecnológicos [1].

Os óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados, assim como o óxido de cério (CeO_2), merecem uma atenção especial em relação ao conhecimento de suas propriedades elétricas e estruturais. Estas figuram como ponto fundamental para o entendimento e desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Assim, muitos pesquisadores têm se engajado nesta área para descoberta de novos dispositivos.

Em contra partida, com a evolução da tecnologia, surge também o problema da poluição gerada pelas atividades e intervenções humanas, causando um grande impacto negativo ao meio ambiente. Dessa forma, a poluição está ligada à concentração de resíduos presentes tanto no ar, na água e no solo. A poluição atmosférica é formada por uma mistura muito complexa, podendo apresentar em sua composição diversas substâncias químicas. Dessa forma, a poluição atmosférica constitui uma das formas mais danosas à saúde humana por ocasionar um aumento na incidência de doenças cardiorrespiratórias e alterações na atividade pulmonar [2].

Nas últimas décadas, vários trabalhos relacionados a elementos sensores com base em óxidos semicondutores, para detecção e monitoramento de baixos níveis de componentes gasosos poluentes no ar, foram largamente estudados. As propriedades elétricas desses semicondutores são sensíveis à ambientes gasosos, portanto, estas propriedades são utilizadas para o desenvolvimento de sensores de gases tóxicos e/ou inflamáveis em ambientes fechados ou ao ar livre [3].

O óxido de cério é um importante material de aplicação industrial e de grande interesse em muitas aplicações científicas e tecnológicas. O CeO_2 se estabelece com um dos óxidos mais importantes, onde sua estrutura apresenta um grande leque de interesses para o progresso da nanociência e nanotecnologia, devido a propriedades eletrônica, magnética, catalítica, microbiológica entre outras, as quais são bastante desejáveis por razões sociais e econômicas. O óxido de cério é estável em diferentes gases corrosivos [4].

Vários pesquisadores estão utilizando os mais diferentes métodos de obtenção de CeO_2 nanocristalino, com o intuito de descobrir novas propriedades físico-químicas e aplicações. Entre os métodos mais empregados pode-se citar a co-precipitação, sol-gel, microondas, rotas hidrotérmicas, entre outras [5-8]. Um método que vem sendo bastante utilizado para obtenção de nanopartículas de óxidos semicondutores é o dos precursores poliméricos (Pechini), a

principal vantagem desse método é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados a temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas [9].

Dentro desse panorama, este trabalho apresenta a propriedade sensora do óxido de cério obtido pelo método de Pechini, em forma de filme espesso fabricado pelo método de “*screen printing*”. Medições elétricas sob diferentes condições de temperatura, pressão e tipo de gás foram realizadas, a fim de encontrar as melhores condições de trabalho, bem como identificar os mecanismos de acionamento que ocorrem no sensor.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Fabricação de filmes espessos por “*screen printing*” a partir de nanopartículas de CeO₂ obtidas pelo método dos precursores poliméricos, visando sua aplicação em sensores de gás.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanoestruturas de CeO₂ pelo método Pechini;
- Caracterizar as nanopartículas obtidas por meio de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), área de superfície por isothermas Brunauer, Emmett e Taller (BET) e espectroscopia Raman;
- Fabricar filmes espessos cristalinos e porosos com as nanopartículas obtidas, mediante a técnica de “*screen printing*”, encima de um substrato de alumina com caminhos interdigitais de platina;
- Caracterizar os filmes obtidos por meio de difratometria de raios X, espectroscopia Raman e MEV;
- Caracterizar a resposta sensora sob diferentes gases e condições de trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A química dos “elementos de terras raras” e seus compostos

O termo “elementos de terras raras” (TR) é usado para designar os elementos Sc, Y e do La ao Lu da tabela periódica. A série do lantânio inicia-se com o metal La de número atômico 57, indo até o lutécio (Lu) de número atômico 71. Os lantanídeos são conhecidos como terras-raras devido à sua ocorrência em óxidos ou “terras”, nome dado à maioria dos óxidos metálico de nomenclatura arcaica. Atualmente sabe-se que esses elementos são relativamente abundantes na crosta terrestre, sendo o cério o mais abundante entre eles. A abundância percentual das terras-raras na crosta terrestre está distribuída da seguinte forma [10]:

Lantanídeos: La (7), Ce (31), Pr (5), Nd (18), Sm (7), Eu (0,2);

Actinídeos: Gd (7), Tb (1), Dy (7), Ho (1), Er (6), Tm (7), Lu (1,5).

As TR apresentam potenciais de ionização relativamente baixos, sendo muito eletropositivos de forma que seus compostos são basicamente iônicos. Os lantanídeos formam geralmente cátions trivalentes (+III), podendo alguns deles apresentar valências +II ou +IV. Porém estes cátions são menos estáveis que seu cátion trivalente.

No estado trivalente, eles geralmente formam compostos do tipo R_2O_3 (R = elemento de terra rara). No presente trabalho daremos destaque ao óxido de cério (ou céria), CeO_2 , que possui coloração esbranquiçada chegando a um amarelo pálido quando puro [11].

3.1.1 Cério

O cério foi descoberto em 1803 por Klaproth, Berzelius e Hisinger e é o metal mais abundante dos terras-raras. A configuração eletrônica do cério é $[Xe] 6s^2 4f^2$, tem caráter fortemente eletropositivo e interações predominantemente iônicas, devido ao seu baixo potencial de ionização (3,49 kJ mol⁻¹), que permite a remoção dos três primeiros elétrons.

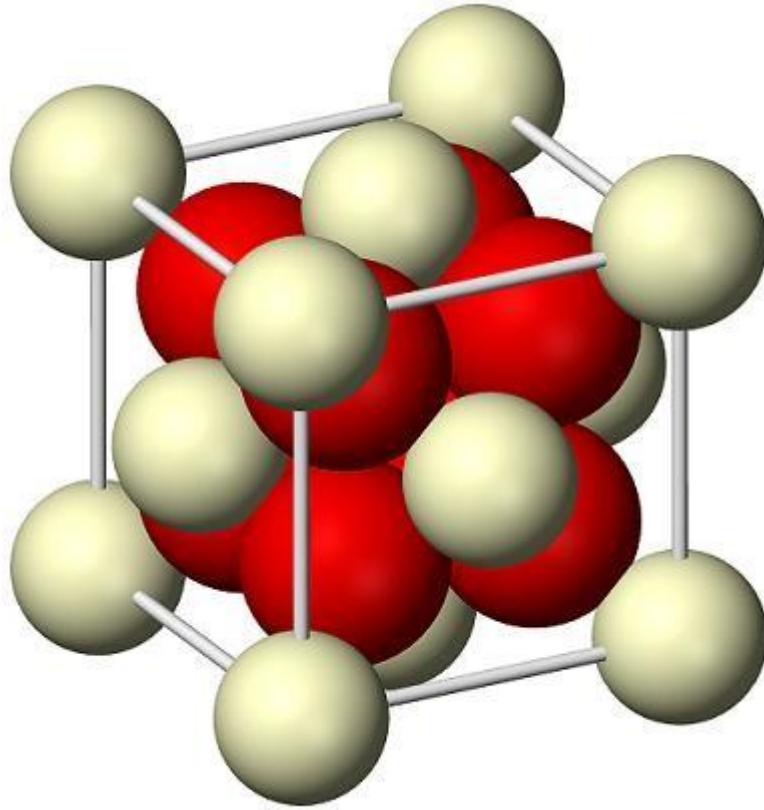
Algumas das propriedades de seus compostos, como os diferentes estados de oxidação, são determinantes para suas aplicações tecnológicas. Dentre os compostos de cério destacam-se o óxido, hidróxido, os nitratos, os trihaletos, os sulfatos e os carbonatos. Os sais de cério (III) são estáveis ao ar, mas não o hidróxido [11-12].

Para o cério, diferentemente dos demais elementos dessa classe, o estado de oxidação (IV) também é estável, principalmente em virtude de atingir a configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre. Este elemento, no estado tetravalente, é estável em solução aquosa, porém a influência da carga de menor tamanho iônico faz com que os sais de Ce^{4+} sejam hidrolisados em soluções aquosas com mais facilidade que o íon Ce^{+3} e, conseqüentemente, estas soluções apresentem-se fortemente ácidas, proporcionando um maior interesse quanto ao estudo da química de oxiredução [13-14].

3.1.1.1 Óxido de Cério

O CeO_2 possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) do tipo fluorita pertencente ao grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$. Esse arranjo pode ser visto como a superposição de uma célula unitária cúbica de face centrada formada por íons Ce^{4+} e uma rede cúbica simples composta por ânions (O^{2-}), onde cada cátion está coordenado a oito átomos de oxigênio vizinhos mais próximos e cada oxigênio está ligado a quatro íons de cério (Figura 3.1). Esse composto possui coloração amarelo bem claro devido provavelmente a transferências de carga entre Ce^{4+} - O^{2-} , enquanto que CeO_{2-x} não estequiométrico ($0 < x < 0,5$) torna-se quase preto [11].

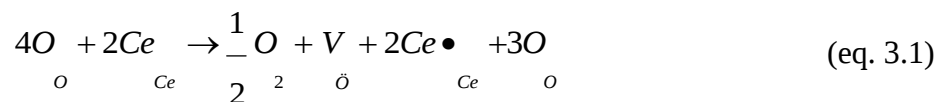
Figura 3. 1: Célula unitária óxido de cério, onde cada cátion (esferas vermelhas) está coordenado a oito átomos de oxigênio (esferas brancas) vizinhos mais próximos e cada oxigênio está ligado a quatro íons de cério



O parâmetro de rede do óxido de cério é de 64 pm à temperatura ambiente. Composições sub-estequiométricas, no entanto, possuem parâmetros de rede maiores devido à diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} (94 pm) e do Ce^{3+} (101 pm) [14].

A céria pode apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos. A formação de defeitos intrínsecos pode ocorrer devido à agitação térmica ou devido à exposição a atmosferas redutoras [15].

Um grande número de defeitos intrínsecos pode ser criado quando o CeO_2 é exposto a atmosferas redutoras. Nestas condições, a céria tende a perder átomos de oxigênio para o ambiente, formando vacâncias na rede cristalina e induzindo a redução do estado de oxidação do cério de Ce^{4+} para Ce^{3+} , para que a neutralidade elétrica da rede seja mantida [16]. A equação (eq. 3.1) que descreve a redução do cério pode ser escrita como:



Em que, de acordo com a notação de Kröger e Vink [17], O_O e Ce_{Ce} representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições, $V_{\ddot{O}}$ refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e $Ce\bullet_{Ce}$ representa o cátion Ce^{3+} na posição do Ce^{4+} .

A aplicação da céria se dá, principalmente em reações de oxidação. As características mais importantes do óxido de cério residem na grande mobilidade de oxigênio em sua rede e possibilidade de mudar seu estado de oxidação entre Ce^{3+} e Ce^{4+} juntamente com o alto poder oxidativo do íon Ce^{4+} [18].

As aplicações do CeO_2 residem também, em sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio. Essa habilidade lhe permite sofrer ciclos redox rápidos e repetitivos e está intimamente relacionada a facilidade de criação, regeneração e difusão de vacâncias de oxigênio, sobretudo na superfície deste óxido. A capacidade de armazenar oxigênio em sua estrutura se deve à presença de defeitos em amostras reduzidas de céria, sobretudo vacâncias de oxigênio [16].

Os compostos de cério têm um enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas, principalmente devido a algumas de suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre [19].

Várias são as aplicações de interesse industrial dos compostos de cério, dentre elas: dispositivos eletroquímicos, catalisadores de três vias para escape de automóveis, bloqueadores solares contra radiação ultravioleta, células solares híbridas, agentes para remoção de H_2S , sensores de gás, entre outros [20].

Ainda de acordo com o mesmo autor muitas são as rotas de síntese para obtenção de seus compostos: precipitação, sonoquímica, hidrotermal, microemulsão, transformação mecanoquímica, decomposição térmica, métodos sol-géis, síntese solvothermal. A utilização de

cada técnica irá depender do tipo de produto a ser sintetizado, considerando as seguintes variáveis: estado de oxidação, pureza, tamanho da partícula, reprodutibilidade, rendimento e possibilidade de produção em larga escala.

O controle de nanoestruturas de CeO_2 precisa ser melhor investigado quanto suas aplicações e rotas de síntese. As aplicações práticas do óxido de cério nanoestruturado demanda controle sobre um certo número de características específicas, tais como distribuição do tamanho das partículas, estrutura cristalina, morfologia particular, alta área de superfície e estabilidade térmica [6].

Óxido de cério mesoporoso, macroporoso, bem como nanotubos e nanofitas foram sintetizados principalmente pelos métodos químicos. Estes métodos podem prever um caminho mais promissor para nanoestruturas, em termos de custos e potencial para a produção em larga escala [21].

A obtenção de óxido de cério de alta área superficial, de utilidade industrial superior, demanda partículas muito pequenas na ordem de 5nm, ou, ainda, estruturas morfológicas intrincadas com estrutura fractal ou mesoporosa. No entanto, é um desafio controlar a estrutura, textura e morfologia dos nanomateriais, sem a necessidade de dispendiosos e complexos processamentos [21].

O estudo das rotas de síntese busca controlar esses parâmetros críticos para obtenção de nanopartículas que são, significativamente, diferentes daquelas do mesmo material em forma convencional [6].

3.1.1.2 Óxido de Cério e formação de vacâncias

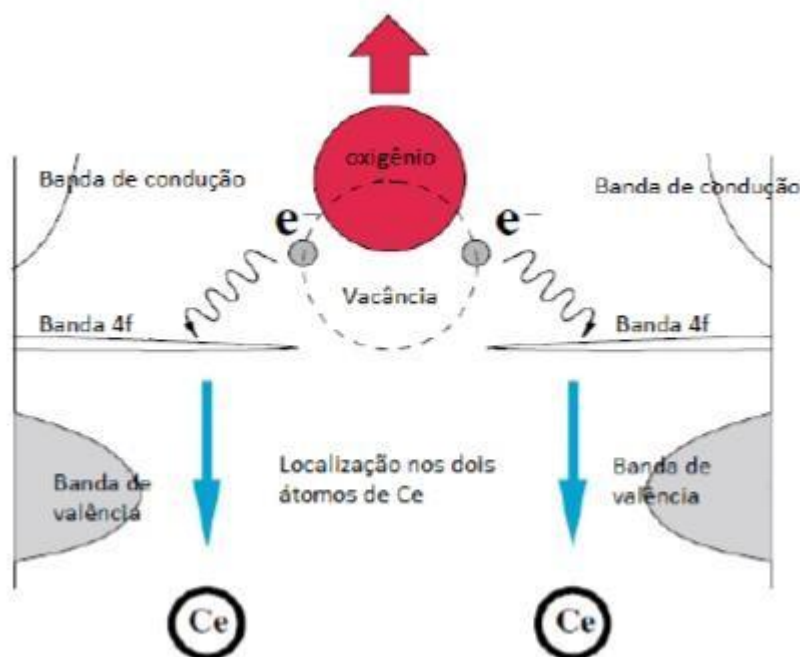
As vacâncias de oxigênio são os defeitos dominantes na estrutura da céria, a formação desses defeitos é resultado da diminuição da quantidade de oxigênio em sua estrutura e como

o oxigênio apresenta valência (-2) no CeO_2 estequiométrico, esse tipo de defeito tende a aumentar a proporção de íons Ce^{3+} de forma a manter a estrutura eletricamente neutra [16].

O processo de formação de vacâncias se dá com a remoção de um átomo de oxigênio de sua posição na rede, deixando dois elétrons que irão localizar-se em dois átomos de Ce, sendo estes, portanto, reduzidos: $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ [23]. Em relação à estrutura os autores indicam que a adição ou remoção de átomos de oxigênio envolve uma dilatação estrutural no CeO_2 , que deve facilitar a reversibilidade do processo redox.

Ainda de acordo com o mesmo autor a densidade de estados do CeO_2 mostra uma banda estreita e vazia relativa ao orbital 4f dos átomos de Ce entre a banda de valência e condução. De acordo com os cálculos realizados por estes autores a energia necessária para formação de vacância de oxigênio no CeO_2 puro é de 4,55 eV e apenas 0,26 eV quando próxima a um par de íons Ce^{3+} . No modelo em que trata todos os átomos de Ce com valência (+3), a energia de formação de vacâncias é de -0,84 eV, o que mostra a instabilidade deste composto na forma Ce^{3+}O_2 . Pode-se concluir que a formação de vacâncias é beneficiada pela presença de íons Ce^{3+} e, conseqüentemente, a posição mais favorável para os dois íons Ce^{3+} é próxima a vacância de oxigênio. Os autores concluem que o processo de localização/delocalização dos elétrons pertencentes ao orbital 4f dos átomos de cério está intimamente relacionado a formação de vacâncias, sendo esta a base para a capacidade de armazenar oxigênio deste material. Este processo pode ser visto na Figura 3.2.

Figura 3.2: Processo de formação de vacâncias de oxigênio. O orbital p do oxigênio possui dois elétrons fornecidos pelo cério. Estes elétrons são deixados no sistema quando o átomo de oxigênio deixa sua posição na rede, vindo a ocupar o orbital 4f dos átomos de cério [22]



Outro método usado para estudar a formação de vacâncias foi proposto por Gao e colaboradores [23]. Os autores produziram filmes finos de CeO_2 que foram submetidos a aplicação de um campo elétrico a temperatura ambiente. O que foi verificado é que após a aplicação do campo as imagens de microscopia eletrônica de tunelamento de alta resolução mostram picos de difração atribuídos à formação de vacâncias de oxigênio.

Quando um campo elétrico é aplicado aos cristais de CeO_2 , oxigênios aniônicos presentes na superfície serão atraídos em direção ao catodo e expulsos da superfície. Similarmente, os ânions no interior do filme irão mover-se em direção a superfície. Isso significa que as vacâncias de oxigênio serão formadas e irão difundir-se numa direção oposta, propagando-se para o interior do cristal [23]. Isso irá atrair outros ânions em direção as vacâncias e levarão a uma série de migrações enquanto as cargas positivas dos sítios pertencentes às vacâncias são compensadas por átomos de oxigênio adjacentes. A mudança

estrutural causada pela remoção de um átomo de oxigênio é mostrada na Figura 3.3: quando forma-se uma vacância, os cátions de cério irão se repelir devido às forças Coulombianas, permitindo assim um caminho para a migração de átomos de oxigênio.

Figura 3.3: Relaxação da estrutura pela remoção de um átomo de oxigênio [23]

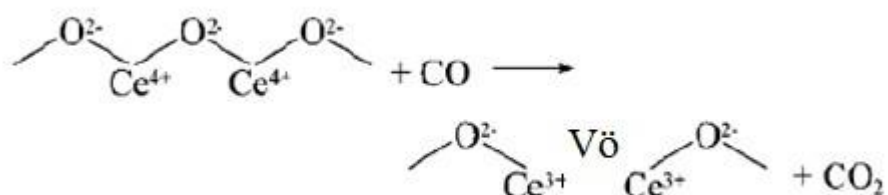


Esse processo de relaxação também é explicado por Esch e colaboradores [24]: a relaxação da estrutura em torno da vacância é controlada pelo campo eletrostático positivo centrado na vacância que repele cátions de cério vizinhos e atrai ânions de oxigênio segundos vizinhos. Estes autores corroboram a hipótese de que os elétrons em excesso próximos à vacâncias localizam-se sempre nos dois íons Ce mais próximos ao defeito. Essa localização do elétron permite determinar o defeito formado: apenas íons Ce^{3+} estão coordenados às vacâncias de oxigênio.

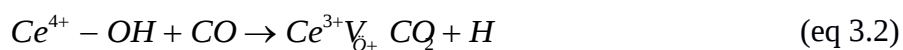
Existe a formação de outro tipo de defeito: as vacâncias de oxigênio criadas por átomos de oxigênio em posições intersticiais. Estes defeitos desaparecem após tratamentos em temperatura superior a 800 °C. Uma hipótese possível é que estes íons intersticiais de oxigênio estejam na forma O^{2-} e sejam as espécies ativas responsáveis pela mobilidade de oxigênio que permite a utilização da céria em suportes tais como a zircônia (ZrO_2). O defeito causado pela remoção desta vacância não possui elétrons aprisionados. Acredita-se que a diminuição na concentração deste tipo de defeito à altas temperaturas contribua para a deterioração da propriedade de armazenar oxigênio, característica do CeO_2 [25].

Defeitos do tipo vacâncias de oxigênio podem carregar um ou dois elétrons. A vacância de oxigênio com dois elétrons é explicada por um modelo de interação do CeO_2 com CO , levando a formação de uma vacância adjacente a dois átomos de cério (Figura 3.4) [26].

Figura 3.4: Formação de vacância de oxigênio com dois elétrons [26]

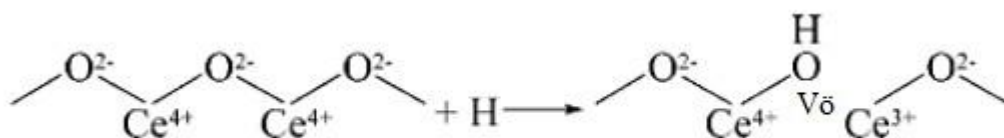


Já o defeito com apenas um elétron (eq. 3.2) pode surgir a partir da redução do CeO_2 com CO com vapor de água, com grupos hidroxila presentes na superfície do catalisador segundo a reação [26].



Na reação descrita pela equação 3.2 o átomo de H envolvido pode se recombinar com outro átomo de H para formar H_2 ou este átomo poderá ainda reduzir o íon Ce^{4+} para formar uma vacância com apenas um elétron, adjacente a um grupo hidroxila como pode ser visto na Figura 3.5.

Figura 3.5: Formação de vacância de oxigênio com um elétrons [26]



3.2 Materiais cerâmicos nanoestruturados

Nanociência pode ser definida como o estudo dos fenômenos e manipulação de materiais em escala atômica, molecular ou macromolecular, onde as propriedades do material diferem significativamente daquelas em maior escala. Já nanotecnologia é o design, caracterização, produção e aplicação das estruturas e sistemas, controlando a forma e o tamanho na escala nanométrica, consistindo na aplicação dos nanomateriais [27-29].

Desta forma, percebe-se que além de manipular os materiais nanoparticulados e compreender suas propriedades, é necessário também, saber controlar a sua forma (morfologia) e o seu tamanho durante a síntese, caracterizar o material obtido, e determinar sua aplicação.

Uma das possibilidades da nanotecnologia é a aplicação de materiais nanoestruturados, ou seja, aqueles cujos constituintes apresentam tamanho na escala de nanômetros em pelo menos uma das dimensões. Sendo definida pela maioria dos pesquisadores que a faixa de maior interesse e potencial aplicação está abaixo de 100 nm [30]. Atualmente, os materiais nanoestruturados também são definidos como materiais policristalinos, monocristalino ou multifásicos com tamanho de partículas primárias na escala nanométrica, constituídos principalmente de nanocristais [31].

Os pós nanoestruturados tendem a ser formados por aglomerados ou agregados de nanopartículas que são mantidas próximas umas das outras por forças do tipo van der Waals.

Devido a sua pequena dimensão, quando comparado aos correspondentes sólidos maciços (bulk), as nanopartículas apresentam uma elevada razão superfície/volume e, como consequência, uma proporção muito maior de átomos subcoordenados, o que pode alterar significativamente suas propriedades físicas e químicas. Alguns desses efeitos, de mudança nas propriedades, têm origem na mecânica quântica, devido ao chamado efeito do 19 confinamento quântico, enquanto outros estão relacionados a fenômenos de superfície, pois a

proporção de átomos na superfície de uma partícula aumenta à medida que seu tamanho diminui [31].

Um bom exemplo para a mudança de propriedades devido a redução do tamanho de partícula são os semicondutores, pois estes tendem a ter um alargamento do band gap, além do deslocamento da banda de absorção para um menor comprimento de onda, o que pode incrementar o potencial redox do par e^-/h^+ fotogerado, o que tenderia a tornar o material mais ativo fotocataliticamente do que as respectivas micropartículas. Vale ressaltar que defeitos e espécies indesejáveis na superfície, inerentes a processos de síntese, podem alterar a eficiência fotocatalítica das nanopartículas [30].

3.3 Método Pechini para preparação de nanopartículas

Hoje em dia encontramos uma grande gama de métodos para a produção de pós cerâmicos nanoparticulados. A utilização desses métodos é de grande relevância, uma vez que propriedades importantes das cerâmicas dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados, nas quais tais características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses pós [32].

Na escolha do método a ser utilizado na síntese de nanopartículas, alguns parâmetros devem ser considerados mais importantes, sendo aqueles que se direcionam a um melhor controle da área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. Dessa forma, o método do precursor polimérico se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza [33].

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos [34]. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido carboxílico e de um poliálcool.

A preparação de titanatos, expostos por Pechini em sua patente, foi conduzida por meio da formação de uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre um ácido policarboxílico, normalmente o ácido cítrico e um álcool polihidróxido, como o etilenoglicol. Quando a resina polimerizada é calcinada, o material orgânico é removido, possibilitando a combinação dos elementos químicos restantes na forma de óxidos mistos desejados [34].

Dessa maneira o sistema polimérico que se resulta tem uma distribuição uniforme de cátions por toda a rede. O polímero, assim, retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas [35].

O aquecimento de 100 a 200°C, ao ar a outro gases, causa a reação de condensação, com formação de uma molécula de água. Durante o aquecimento ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa resina polimérica sólida, que pode ser dissolvida em água, dependendo da relação estequiométrica dos reagentes. Após esse primeiro estágio, o poliéster é decomposto em CO₂ e água, a aproximadamente 400°C para eliminar o excesso de material orgânico. Nessa etapa pode ocorrer a formação de fases intermediárias, das quais tem-se poucas informações. Em seguida os cátions são oxidados entre 500 e 900°C para formar cristalitos de óxidos mistos na estequiometria requerida [36].

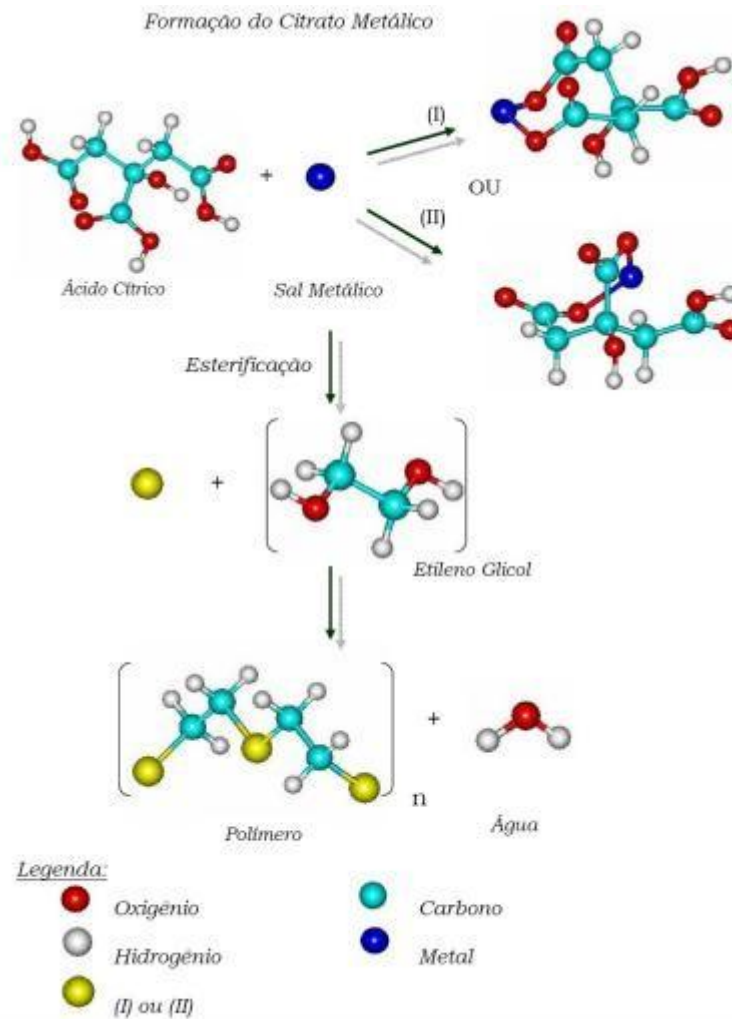
Segundo a mesma autora, quando varia-se somente a relação ácido cítrico/etilenoglicol, tem-se apenas variações nas temperaturas de eliminação no material orgânico, não observando outros tipos de reações. Além disso, a relação ácido cítrico/metál é outro fator importante na estequiometria dos óxidos.

Uma característica importante do método de Pechini é que o complexo individual metal-ácido cítrico pode ser imobilizado em uma rede poliéster enquanto a estequiometria inicial dos íons de metálicos é preservada durante a polimerização. O princípio do método é obter uma resina polimérica a altas temperaturas (acima de 300°C) ocorre uma quebra do

polímero, e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino de óxido. Apesar da característica termoplástica do polímero, acredita-se que a segregação menos pronunciada de vários cátions aconteceria durante a pirólise por causa da baixa mobilidade de cátions. Devido a este caráter notável, a rota Pechini tem uma vantagem com relação às outras técnicas baseadas em soluções, em particular na síntese de óxidos multicomponentes complicados, em que é crucial para se obter um precursor homogêneo com elementos bem intercalados para um bom resultado [37].

A idéia geral do método é obter uma distribuição aleatória de cátions a nível atômico na resina sólida. As desvantagens do método dos precursores poliméricos são as grandes quantidades de perda de massa e as formações de partículas aglomeradas durante a calcinação. O controle da perda de massa na decomposição térmica dos precursores é fundamental para o aperfeiçoamento do método [38-39]. Poucos trabalhos têm relacionado à morfologia da partícula e aglomerados com a obtenção do material pelo método dos precursores poliméricos. Identificou-se a necessidade de um controle na razão entre etilenoglicol e ácido cítrico na obtenção de precursores porosos moles, que são necessários para se obter partículas livres ou fracamente aglomeradas [40]. No método dos precursores poliméricos a memória química do material é função do óxido formador da rede e dos cátions modificadores da rede que pode facilitar ou dificultar a formação do composto cujas etapas envolvidas no processo Pechini são ilustradas na Figura 3.6.

Figura 3.6: Representação geral processo Pechini [40]



3.4 Filmes

Os filmes desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopantes e como barreira para dopagem. Os filmes podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor [41].

Os filmes utilizados na fabricação de sensores de gás devem apresentar características rigorosamente controladas. A espessura, a estrutura atômica e a composição química devem ser uniformes, sem contaminação por partículas, cristalino e poroso ao mesmo tempo [42].

Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem muito da propriedade do mesmo material na sua forma mais maciça devido à influência da superfície; a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme [41].

3.4.1 Técnicas de deposição de filmes

As propriedades de um material na forma de filme, geralmente, diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na forma mássica. As propriedades dos filmes, por sua vez, são altamente dependentes dos processos de deposição [41]. Os processos de produção de filmes finos se dividem em três grupos principais:

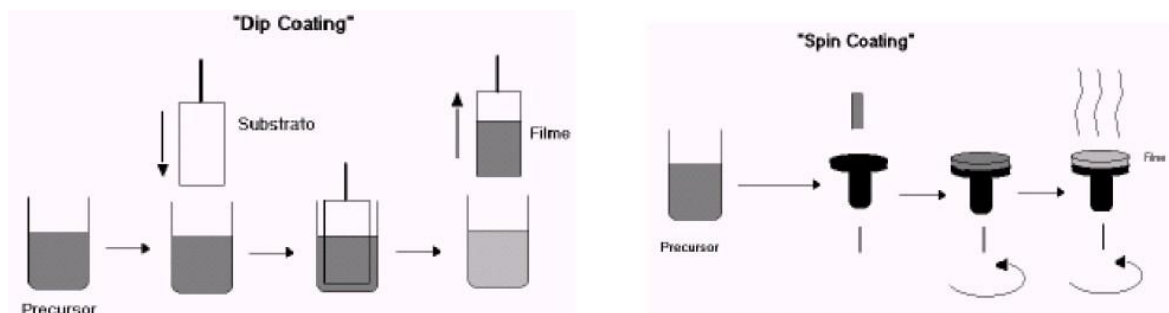
a) Deposição a partir de líquidos.

Esta técnica se divide em dois grupos:

- *Spin Coating*: resume-se em depositar gotas de solução inicial sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação [43].

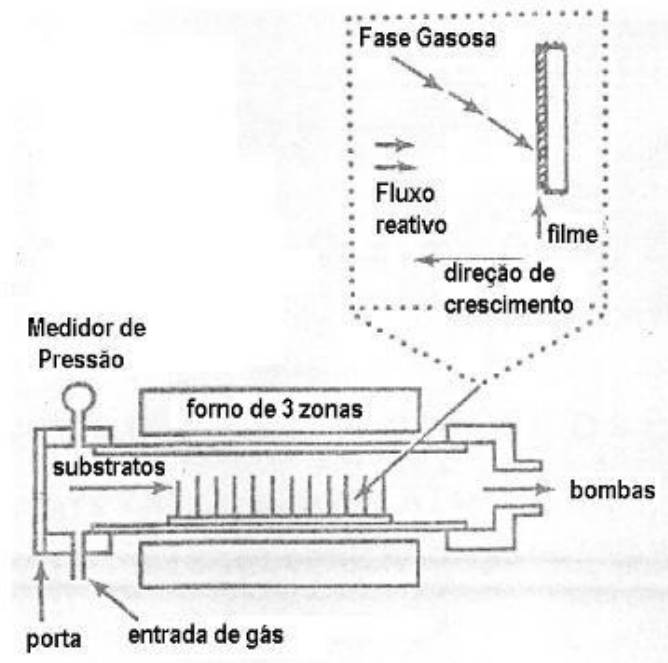
- *Dip Coating*: consiste na imersão e emersão do substrato na solução precursora [43].

Figura 3. 7: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos por "Dip Coating" (a) e "Spin Coating" (b) [43]



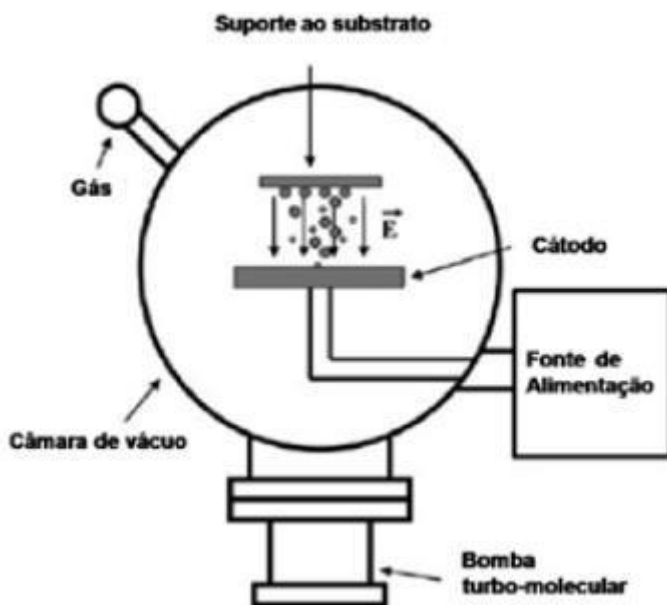
b) Deposição química por vapor (CVD): consiste na deposição química a partir da fase vapor, onde os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato [44].

Figura 3. 8: Figura esquemática do método CVD [44]



c) Deposição física por vapor (PVD): consiste na deposição física a partir da fase vapor, onde as espécies produzirão o filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*sputtering*), e como vapor se deslocam até o substrato, onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão [44].

Figura 3. 9: Esquema do interior da câmara de vácuo de um sistema de sputtering [44]



3.4.2 Filmes espessos por *screen printing*

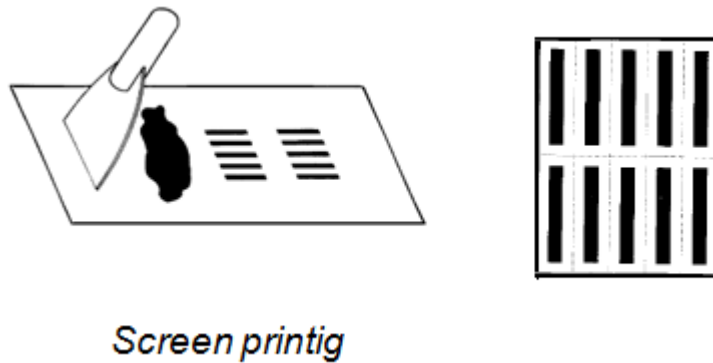
A espessura de filmes finos está entre 0,1 e 1,0 μm [42]. Filmes finos podem ser depositados em substratos por várias técnicas como *sputtering*, evaporação, deposição a laser, sol-gel [103], síntese química [45]. Filmes espessos, por outro lado, possuem espessura maior que maior que 2,0 μm [46], distinguindo-se dos filmes finos pelo método de fabricação (*screen printing*, deposição química a vapor, *dip-coating* etc) e pelo fato de suas propriedades serem dependentes do volume, e não do arranjo molecular da superfície [47].

A deposição de filmes espessos por *screen printing* é relativamente simples e conveniente para produzir espessuras que seriam difíceis de obter por outros métodos [48]. Esse processo é cômodo para demanda de miniaturização, circuitos complexos, montagens de multicamadas e utilizações em alta frequência [49].

A rota de produção de filme por “*screen printing*” (Figura 3.10) começa com a preparação de uma pasta do material a ser depositado. Essa pasta é então aplicada por

serigrafia sobre o substrato. A serigrafia é um processo de deposição na qual a pasta é vazada por uma tela em direção ao substrato.

Figura 3.10: Técnica de deposição por “*screen printing*” [49]



O filme espesso, por fim, deve passar por um tratamento térmico para que aconteça sua adesão por completo com o substrato [50].

3.5 Sensores de gás

O princípio dos sensores semicondutores está baseado na reação entre o oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor e os gases do ambiente [51-52].

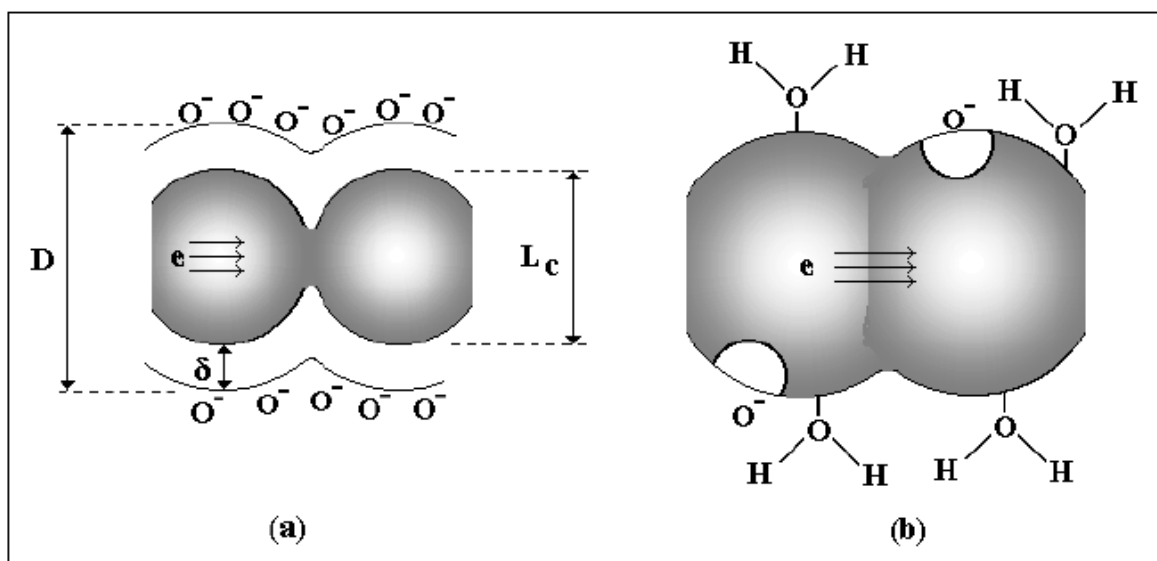
A formação dos íons oxigênio adsorvidos na superfície conduz ao surgimento de centros de dispersão carregados negativamente na mesma. A região onde o movimento dos portadores está perturbado por estes centros, pode ser expressa pela cama de Debye (δ), (Figura 2.3), como mostra a equação abaixo,

$$\delta = (\epsilon k T / q^2 n_e)^{1/2} \quad (2.1)$$

onde ϵ é a constante dielétrica estática, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, q é a carga elétrica dos portadores e n_e é a concentração dos portadores. No caso da quantidade de íons adsorvidos na superfície do óxido aumentar, ocorre um aumento na camada δ e uma diminuição na largura do canal (L_C) – onde os portadores podem se movimentar sem qualquer influência da superfície carregada. Quando o gás é adsorvido, os

íons oxigênio adsorvidos são removidos pela reação com o gás, originando espaços onde $L_C \approx D$ na região do canal [53].

Figura 3.7 : SnO₂ nanoparticulado. (a) íons de oxigênio adsorvidos na superfície antes da reação com o gás; (b) após a reação com o gás [15]



Quando a concentração do gás aumenta a largura do canal (L_C) aumenta, aumentando também a mobilidade dos portadores. Este efeito de atenuação da mobilidade, causada pela mudança de L_C , está fortemente relacionado ao tamanho da partícula. Este efeito é mais notável no caso em que $D \approx 2\delta$ [54].

As propriedades elétricas de semicondutores são sensíveis à ambiente gasosos. Estas propriedades são utilizadas para o desenvolvimento de sensores para gases inflamáveis (CH₄, C₃H₈, H₂) e tóxicos (CO, H₂S) em ambientes fechados ou ao ar livre. Como focado anteriormente, a sensibilidade de sensores baseados em materiais semicondutores está diretamente ligada à mudança de sua condutividade elétrica, resultante da interação química ou física entre os gases e a superfície [55-56]. O desenvolvimento de sensores deste tipo é muito importante para muitas aplicações devido a suas vantagens tais como tamanho reduzido, longa vida útil, etc.

O tempo de resposta, a sensibilidade, a estabilidade, a durabilidade e a seletividade do sensor figuram-se como as principais características dos sensores, sendo esta última a característica mais difícil de ser otimizada [54].

3.5.1 O interior dos sensores semicondutores

Um semicondutor que conduz principalmente pela presença de elétrons na banda de condução denomina-se do tipo n, enquanto que um que conduz pela presença de vazios na banda de valência se denomina do tipo p [57]. A maioria dos semicondutores utilizados como sensores são do tipo n. Os semicondutores distinguem-se dos isolantes, porque nos materiais isolantes o *gap* energético é muito grande (4 eV ou mais), é interessante semicondutores com *gap* na ordem dos 3,5 eV para aplicação em sensores de gás [58].

A condutividade de um semicondutor pode ser expressa da seguinte maneira [59]:

$$\sigma = n_b \cdot q \cdot \mu_n + p_b \cdot q \cdot \mu_p$$

onde a condutividade se expressa em $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, n_b e p_b são as concentrações de elétrons e vazios no interior (*bulk*), expressados em cm^{-3} , q é a carga eletrônica ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), μ_n e μ_p representam a mobilidade dos elétrons e dos vazios, respectivamente ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$).

A condutância G do cristal é determinada por [60]:

$$G = \sigma \cdot W \cdot e \cdot L^{-1}$$

onde W é a largura, e a espessura e L o comprimento do cristal (o campo elétrico é no sentido correspondente a L).

3.5.1.1 Modelos de bandas

Os elétrons em um cristal são encontrados apenas em determinados níveis de energia. Estes níveis formam bandas de energia e entre elas existem saltos energéticos onde não há níveis de energias permitidos para os elétrons. Estas regiões proibidas são chamados *gaps* de

energia. Em um semicondutor a banda de maior energia totalmemnte ocupada a 0 K é denominada banda de valência, enquanto a próxima banda permitida é chamada de banda de condução. Em um semicondutor perfeito, a 0 K, esta última não contém elétrons [61]. A Figura 3.8 mostra um diagrama de como os elétrons ocupam bandas de energia para o caso de isolantes, metais e semicondutores. Na Figura 3.9 é mostrado o modelo de banda de um semicondutor onde E_G é a energia necessária para um elétron da banda de valência acessar a banda de condução. Em um cristal perfeito não existem níveis de energia para os elétrons dentro da zona proibida.

Figura 3.8 : Esquema da ocupação eletrônica nos materiais

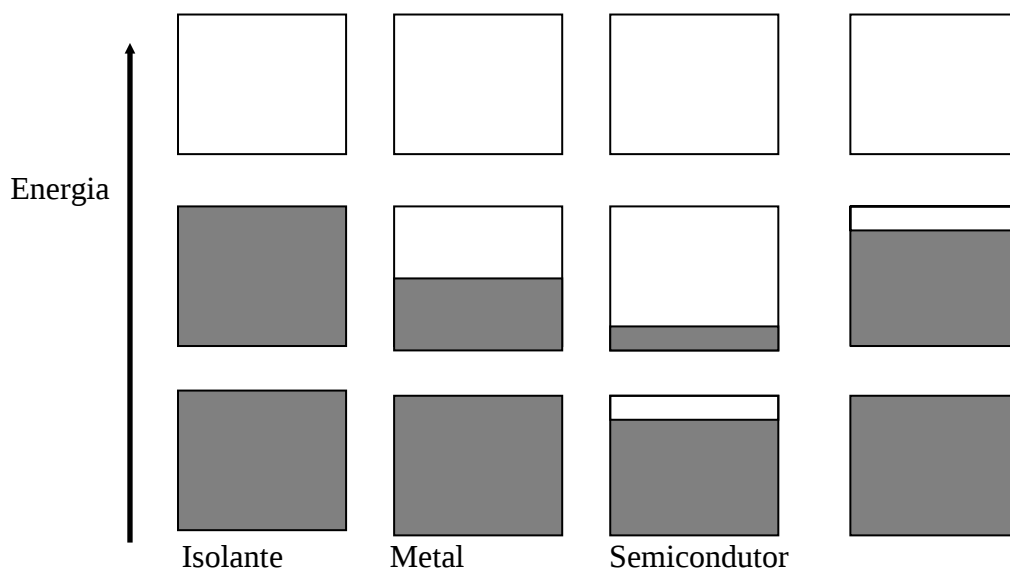
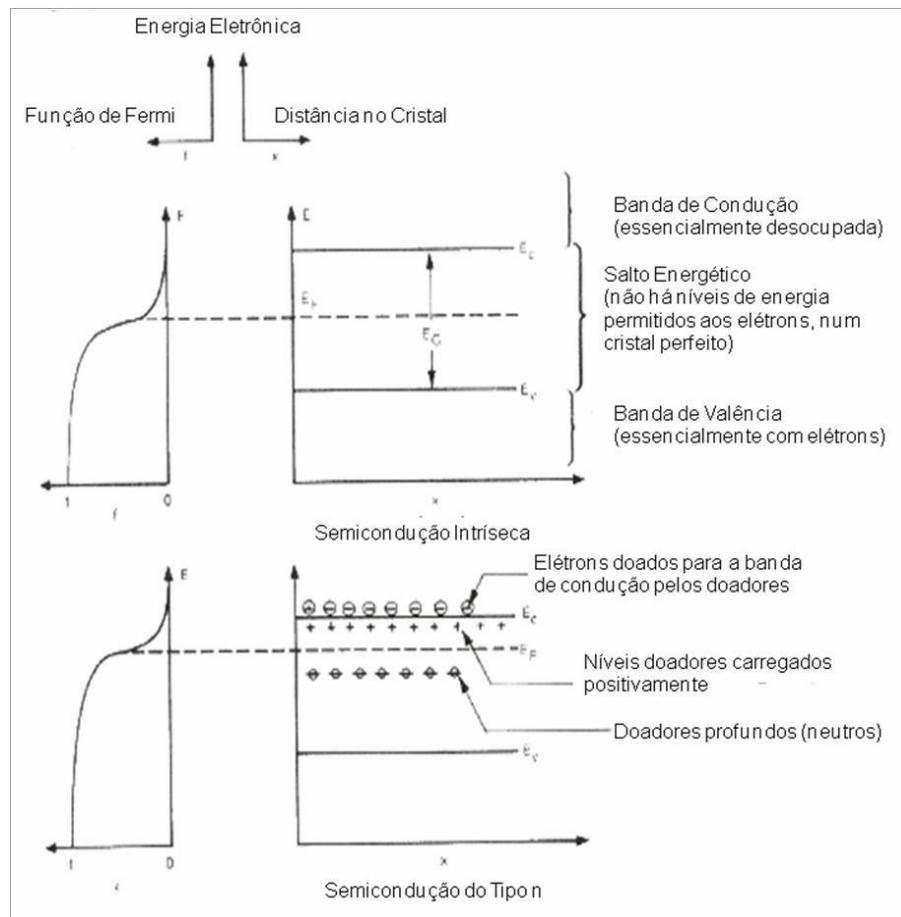


Figura 3.9 : Modelos de banda de um semiconductor



3.5.1.2 Função de Fermi

Em condições de equilíbrio térmico a distribuição de elétrons nos diferentes níveis de energia é determinada pela função de Fermi, dada por:

$$f(E) = \frac{1}{\exp \frac{E - E_f}{k.T} + 1}$$

onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta [62]. Esta função expressa a probabilidade de que um nível de energia E se encontre ocupado por um elétron. A energia de Fermi (E_f) é aquela para f tem valor de 0,5 e indica que o nível energético permitido tenha probabilidade igual de estar vazio ou ocupado. A função de Fermi não

depende da estrutura de bandas do sólido, a ocupação dos níveis de energia de um cristal pode ser determinada como o produto da função de Fermi pela densidade dos estados [61].

Se para um nível de energia $E \ll E_f$, f tende a 1, então o nível de energia se encontra ocupado, a probabilidade de se encontrar um nível vazio só aumenta quando E tem um valor próximo a E_f . Quando $E - E_f \gg k.T$ a função de Fermi se reduz a uma exponencial na forma da função de Boltzmann, o mesmo sucede para $1-f$ (probabilidade de um nível se encontrar vazio) quando $E_f - E \gg k.T$. Se E_f encontra-se na região do gap, a aproximação de Boltzmann pode ser utilizada para indicar a densidade de elétrons na banda de condução ou a densidade de vazios na banda de valência [63].

3.5.2 A superfície dos sensores semicondutores

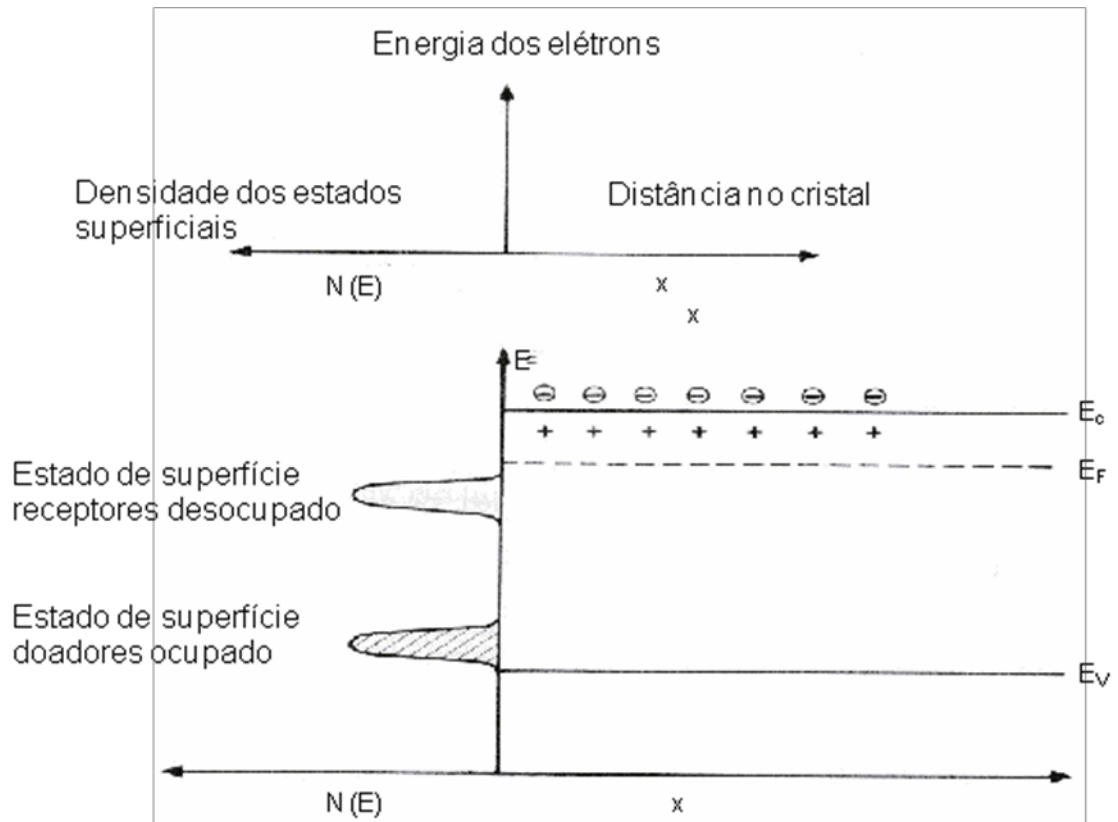
3.5.2.1 Superfícies limpas

A superfície é uma área imperfeita, mesmo quando pode-se considerá-la limpa (isto é, antes dela ser submetida a impurezas, metais depositados ou gases adsorvidos) uma vez que é consiste numa região em que a periodicidade do cristal é interrompida. Isto leva à localização dos níveis de energia, que estão geralmente localizadas na zona proibida, estes níveis podem capturar ou doar elétrons, que podem atuar como receptores, doadores ou ambos. Quando um semicondutor é altamente iônico, como é o caso da maioria dos óxidos metálicos, o metal pode ser considerado como cátion e o oxigênio como ânion, onde os íons metálicos superficiais tende a doar elétrons extras, enquanto o oxigênio da superfície atua como receptor [64].

A Figura 3.10 mostra um modelo de banda que inclui a superfície. Neste modelo observa-se a existência de bandas de estados superficiais, as bandas estreitas de estados de superfície indicam que nem todos estes estados têm a mesma energia. Isto pode ser resultado

da heterogeneidade superficial ou de uma interação que conduz a formação de uma banda [64]

Figura 3.10 : Modelos de bandas de um semiconductor que inclui a superfície.



3.5.2.2 Superfícies heterogêneas

A heterogeneidade da superfície pode causar a formação de uma banda de níveis de energia na superfície. Por exemplo, se a superfície não é perfeitamente plana e tem faces cristalinas diferentes, haverá diferentes níveis de energia associados com os diferentes planos expostos. Se há uma superfície escalonada, os níveis de energia nos degraus serão diferentes daqueles encontrados nos passos, e níveis de energia associados com um íon localizado na parte superior do degrau será diferente dos que estão associadas com os íons localizados na parte inferior do passo, e os níveis de energia associados com um íon localizado na parte superior do passo será diferente dos que estão associadas com os íons localizados na parte

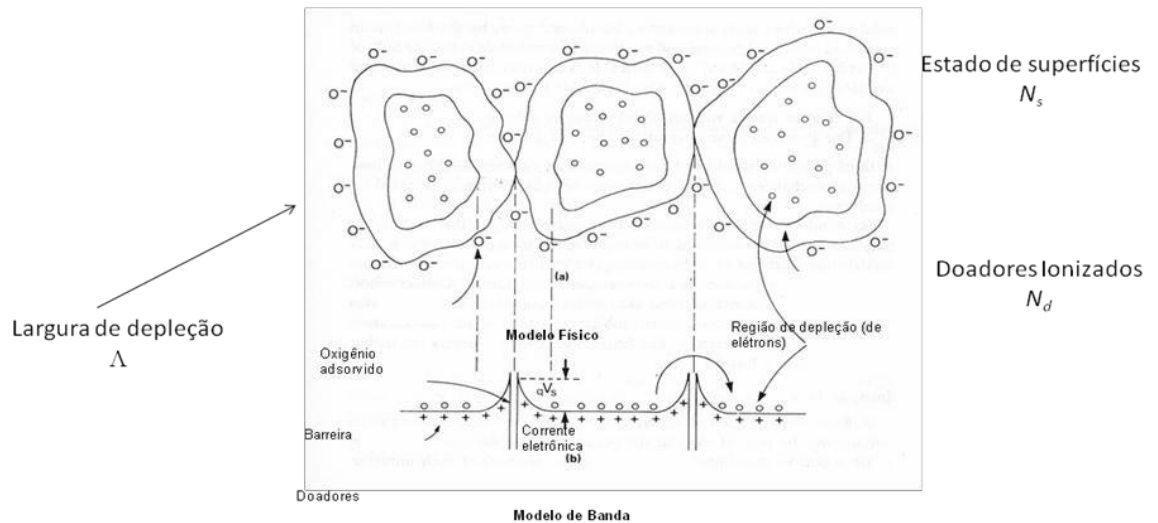
inferior. Outros defeitos que pode afetar os níveis de energia são: limites do grão, discordâncias, fases mistas, regiões amorfas, impurezas ou óxidos estranhos [65].

3.5.2.3 Pós compactados

Os pós compactados são de grande interesse como sensores semicondutores. A resistência da pastilha, obtidas a partir de pós compactados, depende fortemente dos gases adsorvidos sobre a superfície. Existem modelos teóricos (modelo de barreira dupla de Schottky, modelo dos pescoços, modelo de partículas ultrafinas) que permitem explicar o comportamento desses dispositivos [66].

Na Figura 3.11 pode-se observar um esquema de grãos de pó em contato, e se mostra a zona de depleção gerada na superfície dos grãos. Pode se observar também um modelo de banda para os grãos e é possível ver que os elétrons devem superar uma barreira de altura $q \cdot V_s$ ou maior.

Figura 3.11 : Grãos de um semiconductor que mostram a resistência intergranular por contatos [61]



$$G = G_0 \exp[-qV_s / kT] \Rightarrow J = AT^2 \exp[-(\phi + \xi) / kT] + \frac{AT}{k} \int_0^\phi F(E)P(E)dE$$

Semiquantitativamente pode-se dizer que a condutância G é expressa da seguinte forma [61]:

$$G = G_0 \exp \left(- q.V_s / k.T \right)$$

onde G_0 é uma constante que leva em conta fatores menos sensíveis.

No caso das películas calcinadas, aparece a formação de pescoços entre os grãos que, dependendo do seu tamanho origina uma mudança no mecanismo de condução. Esta mudança de mecanismo é esperada quando os pescoços possuem diâmetros comparáveis com a espessura da zona de depleção ($1000\text{\AA}$) [67].

3.5.3 Características gerais do sensor de CeO_2

O modelo mais aceito que explica a mudança de resistência nos sensores de óxidos metálicos se baseia na adsorção de oxigênio na superfície do grão do material semicondutor. Na adsorção, o oxigênio se dissocia para formar espécies com O^- e assim extrair elétrons do semicondutor. Em semicondutores do tipo n esta extração ocasiona um aumento na resistência, quando o semicondutor entra em contato com um gás redutor acontece uma reação com o oxigênio superficial e o elétron retorna para o semicondutor, diminuindo assim a resistência [68].

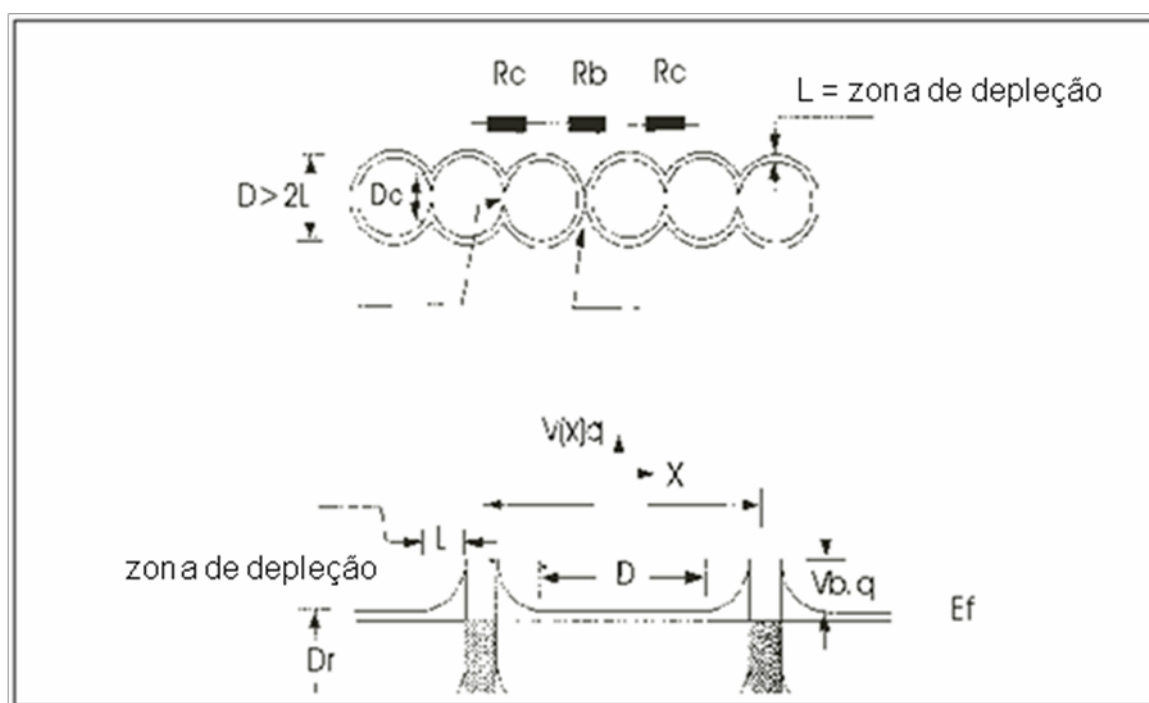
A sensibilidade do CeO_2 a gases redutores é o resultado de uma reação química do oxigênio quimissorvido com os gases como hidrogênio, monóxido de carbono ou hidrocarbonetos [69].

Sabe-se que a sensibilidade e a seletividade dos sensores de CeO_2 podem ser significativamente modificada dopando os filmes com distintos metais e óxidos [66]. Mediante esta adição se alcançam nos estados eletrônicos no *gap* energético do CeO_2 , aproximando-se do efeito catalítico dos metais nobres [70].

Existem dois mecanismos para explicar as variações de resistência de um sensor: a deformação das barreiras intergranulares quando os elétrons livres são presos durante a quimissorção de oxigênio e a variação da concentração de defeitos no interior do grão (“*bulk*”) ocasionada pela difusão das espécies atômicas na superfície [66].

Tem sido demonstrado que a mudança na condutância elétrica durante a interação do sensor com os gases depende da concentração do oxigênio superficial e também dos grupos HO^- e H_2O adsorvida, cuja presença é determinada pelo tipo de tratamento térmico a qual foi submetida a amostra e pela existência de aditivos ou de recobrimentos metálicos [71].

Figura 3.12 : Distribuição de resistência e diagramas de banda de energia [71]

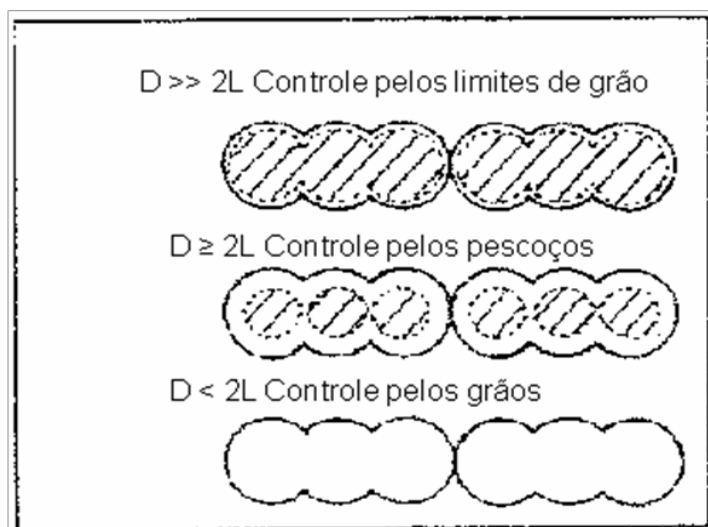


Outro aspecto que condiciona a condutância elétrica encontra-se no tipo de ligações intergranulares, uma vez que o sensor pode fazer ligações entre os limites dos grãos e ou pescoços, de acordo com o tipo de tratamento térmico que sofreu o material, a partir dos limites de grão pode se formar pescoços. A presença de ambos contribuem para o tipo de condução elétrica e determina as propriedades quando se detectam os distintos gases [70]. Na

maioria dos casos a presença das duas situações, limites de grão e pescoços, como pode ser visto na Figura 3.12, ambos devem ser considerados quando se interpretam resultados experimentais. Na análise, a resistência do material deve levar em conta a contribuição da resistência do pescoço, R_c , e dos limites do grão, R_b [66]

Para poder estimar qual mecanismo que governa a resistência e também a sensibilidade, deve-se considerar o sensor como uma cadeia de grãos de tamanho D , conectados em sua maioria por pescoços e com alguns limites de grão. O mecanismo dominante na condução de elétrons através dos limites de grão, quando D é maior que $2L$, onde L é o comprimento da zona de depleção. Se D é comparável a $2L$, a condução é determinada pela resistência dos pescoços e se D for menor que $2L$, a resistência do sensor é determinada pela resistência dos grãos [72], o que pode ser observado na Figura 3.13.

Figura 3.13: Modelos esquemáticos para os distintos tamanhos de grão. As zonas sombreadas são as zonas de baixa resistência [72]



3.5.4 Terminologia específica dos sensores

Para avaliar as características de um sensor e definir seu comportamento são considerados os seguintes aspectos tecnológicos [57]:

- **Condições de funcionamento:** as condições ambientais podem provocar um impacto significativo sobre a operação do sensor. As condições para especificar uma correta utilização do sensor com uma certa tolerância são: temperatura, aceleração, vibração, pressão ambiental, umidade, presença de materiais corrosivos e campos eletromagnéticos.

- **Faixa de medição:** valor da faixa na qual o sensor pode ser usado, especificando os valores mínimos e máximos.

- **Offset:** saída do sensor antes da perturbação.

- **Vida de operação:** a vida útil mínima do sensor, de forma contínua ou em operação cíclica, sem alterar suas características de desempenho esperados.

- **Formato de saída:** expressão da medida da propriedade elétrica produzida pelo sensor e depende do que está sendo medido.

- **Reprodutibilidade:** é a capacidade do sensor de reproduzir as medições quando se aplica as mesmas perturbações em condições ambientais idênticas.

- **Resolução:** representa a variação mínima necessária para produzir uma alteração detectável na medição.

- **Seletividade:** a capacidade do sensor para identificar um componente de perturbação ou na presença dos outros.

- **Sensibilidade:** é a relação entre a saída do sensor e a alteração no valor do que está sendo medido (R_g / R_v). É desejável ter valores altos e constantes de sensibilidade.

- **Velocidade de resposta:** geralmente referem-se ao tempo no qual a saída atinge 63% do seu valor final, em resposta a uma mudança na perturbação.

- **Estabilidade:** a capacidade do sensor para manter o seu comportamento durante um certo período de tempo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo encontra-se a descrição dos métodos da síntese para a obtenção de nanopartículas de óxido de cério, bem como as técnicas utilizadas na caracterização das mesmas, a descrição do método de fabricação dos filmes espessos e os métodos de caracterização do sensor.

4.1 Obtenção de nanopartículas pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini)

Os reagentes utilizados para a preparação do óxido de cério, bem como suas fórmulas químicas, pureza e procedência estão descritos na tabela 4.1.

Tabela 4. 1: Reagentes utilizados na síntese do óxido de cério

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Procedência
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cério e Amônio	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	99,0	Sigma-Aldrich
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	99,0	Sigma-Aldrich

Fonte: SANTOS, 2015

Primeiramente foi preparado o citrato de céria (Figura 4.1). Para tal, foi fixada a razão molar de 1:4 entre o nitrato de cério e amônio e o ácido cítrico. O ácido cítrico foi dissolvido em água, sob agitação constante e aquecimento, em placa aquecedora. Nesta solução aquosa de ácido cítrico dissolveu-se lentamente o $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, sendo adicionado paulatinamente

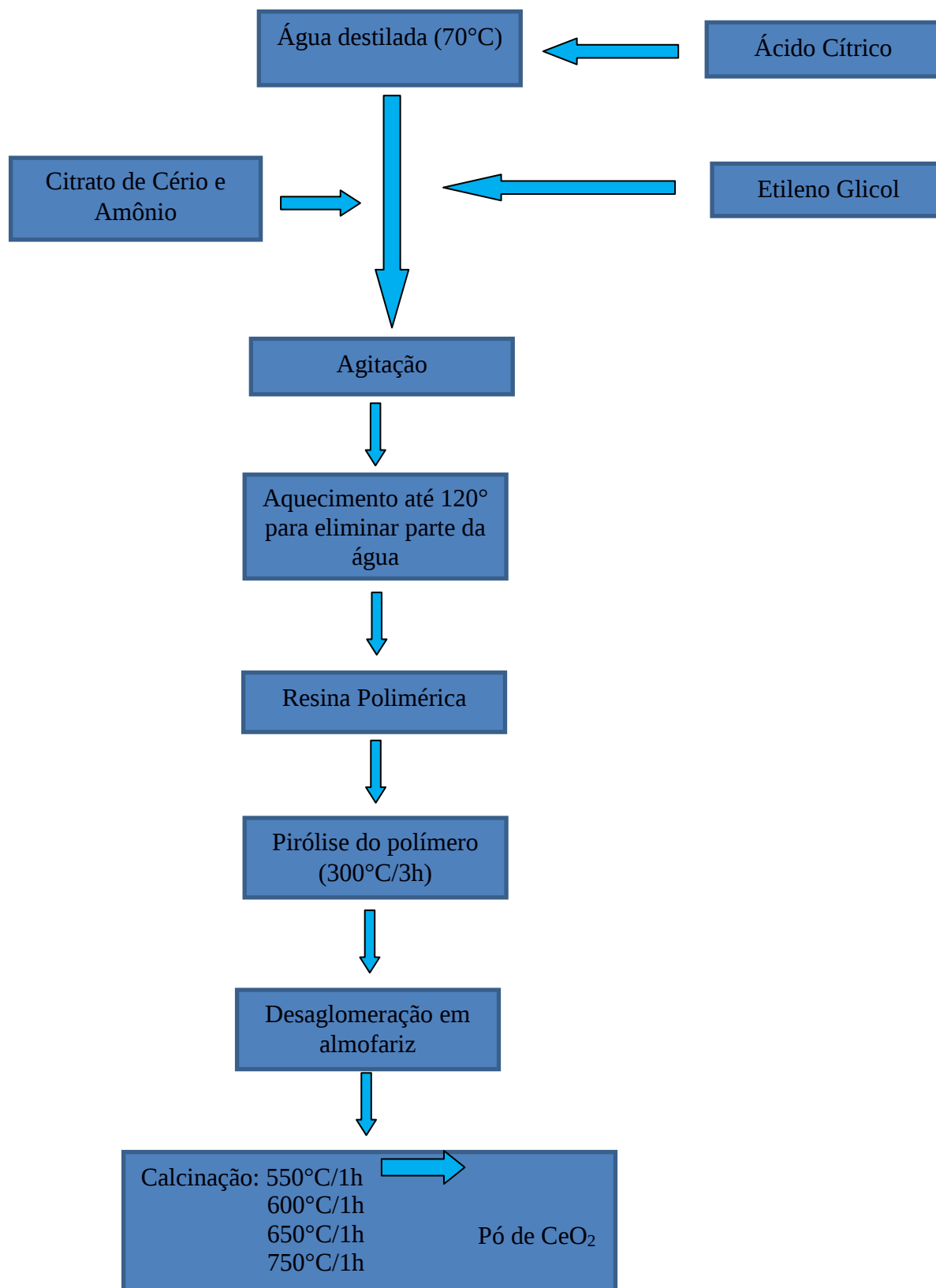
gotas, mantendo as mesmas condições de temperatura e agitação, para a formação do citrato de céria, obtendo-se posteriormente uma solução estável e límpida.

Figura 4. 2: Resina polimérica (citrato de céria) utilizada para obtenção de nanopartículas de CeO_2



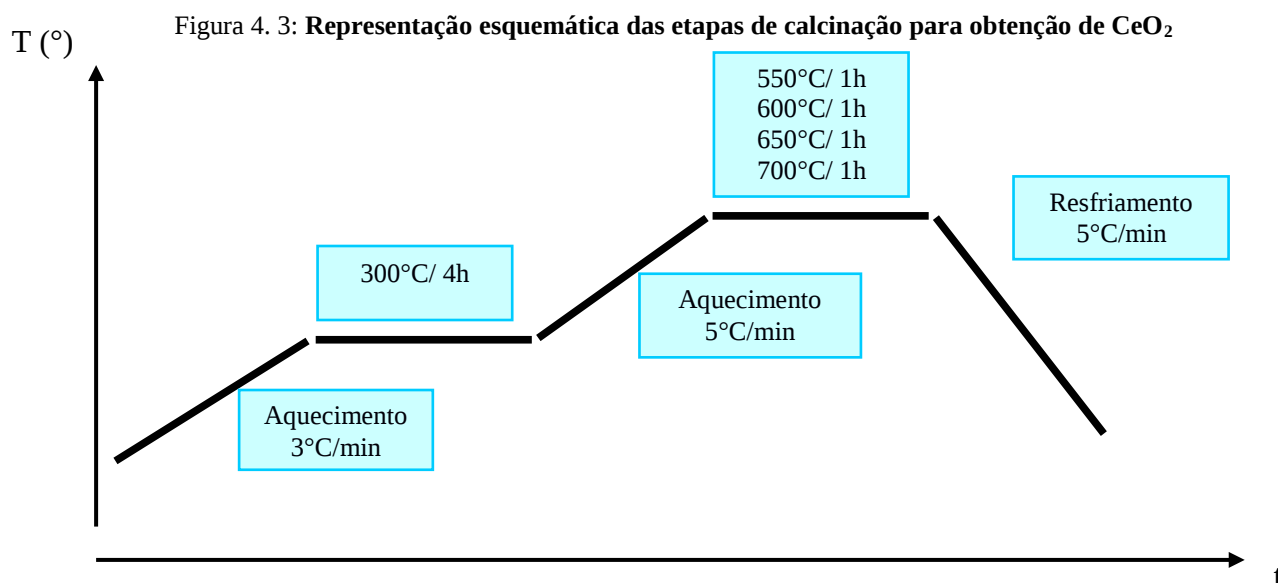
Após a síntese do citrato, foi adicionando etilenoglicol, para promover a polimerização, sob agitação constante, havendo a reação de poliesterificação entre o citrato de céria e o etilenoglicol. Quando a solução atingiu uma perda de volume, formou-se uma resina polimérica límpida e bastante viscosa. A relação entre o metal, ácido cítrico e etilenoglicol foi fixada em 1:4:16 em massa, relação essa estabelecida de acordo com a literatura.

A resina foi levada a mufla a uma temperatura de 300°C por um período de 3 h, com taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e permanência de 3 h, onde ocorreu a formação de um “*puff*” (polímero pirolisado), material rico em matéria orgânica, tornando-se um sólido preto. Após, o material foi desaglomerado por moagem em almofariz. O material foi então calcinado a quatro temperaturas diferentes, 550, 600, 650 e 700°C , por 1 h e taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em cadinhos de alumina, sob atmosfera ambiente em forno de câmara EDG para completa eliminação da matéria. A Figura 4.2 detalha as etapas de preparação.

Figura 4. 2: Fluxograma do processo de síntese do precursor polimérica

O tratamento térmico foi feito em três etapas: (a) elevação da temperatura a 300°C com taxa de aquecimento de 3°C/min e permanência de 3 horas; (b) elevação da temperatura a 550, 600, 650 e 750°C com taxa de aquecimento de 5°C/min e permanência de 1 hora; (c) resfriamento até a temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 5°C/min. A escolha das temperaturas máximas e taxas de aquecimento foram definidas de acordo com os resultados das análises termogravimétricas e revisão da literatura [58].

A figura 4.3 traz a representação esquemática das etapas de calcinação do material (rampa de aquecimento).



4.2 Deposição dos filmes

Para a deposição dos filmes utilizou-se substratos de alumina com camadas interdigitais de platina. Os substratos foram previamente fabricados no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer de Campinas, SP. A Figura 4.4 mostra os substratos utilizados para deposição do filme espesso.

Figura 4.4: Substratos de alumina com caminhos interdigitais de platina preparados no CTI Renato Archer



4.2.1 Aditivos para a formação de filmes

Para usar a técnica de *screen printing*, vários tipos de aditivos são necessários. Os ligantes utilizados podem ser álcool polivinílico, óleo de rícino e glicerina. Neste trabalho foram obtidos filmes com uma boa adesão aos eletrodos, quando utilizado como veículo orgânico, glicerina. Além disso, para cada ligante, várias relações entre o sólido e o ligante foram testados e verificou-se que a para a o ligante escolhido foi: 60mg de CeO_2 e 0,05ml de glicerina.

4.2.2 Deposição de filme por “*screen printing*”

A técnica de “*screen printing*” na fabricação de sensor de gás permite que os filmes sejam preparados com baixos custos, alta reprodutibilidade e robustez química, se a produção dos pós cerâmicos são bem controlados [48-49]. A preparação de filmes usando esta técnica requer os seguintes passos principais [49].

- A seleção cuidadosa do material de partida;
- Preparação da massa;
- Deposição da massa preparada em um substrato adequado;

- Secagem para remover o material ligante (veículo orgânico);
- Calcinação e a adesão ao atingir a microestrutura desejada.

Os filmes foram preparados usando 60 mg de óxido de cério nanoestruturados e 0,05 ml de glicerina, secados em estufa a 60°C por 24 horas para remover a glicerina. Para obter uma melhor aderência do filme de CeO_2 com o substrato, as amostras foram calcinadas durante 2 horas a 300°C. A preparação dos filmes foram no Laboratório de Processamento de Materiais Cerâmicos da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. A Figura 4.5 mostra o processo de deposição dos filmes por “*screen printing*”.

Figura 4.5: Processo de deposição dos filmes por



4.3 Métodos de caracterização

4.3.1 Análise térmica

A análise termogravimétrica permite verificar o comportamento térmico que as amostras sofrem ao longo do seu aquecimento e verificar a estimativa de temperatura de cristalização [59].

O comportamento térmico da amostra do material pirolisado (citrato de céria levada à mufla) foi observado por meio de análise termogravimétrica (TG) e análise termodiferencial (DTG). Os resultados foram obtidos utilizando um analisador térmico de célula vertical, marca Netzsch, modelo STA 409, em cadinho de platina, atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 5°C/min, temperatura máxima de 1000°C e tempo de permanência na temperatura máxima de 1 h. Todas as análises foram feitas no laboratório de Análises Térmicas no Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG.

4.3.2 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X foi usada para analisar as fases presentes no material. Esta técnica consiste na incidência de um feixe monocromático ($\lambda = 0,15418$ nm) de raios X sobre a amostra e a detecção dos feixes difratados pelos planos cristalográficos presentes [60]. A técnica segue a lei de Bragg (eq. 4.1)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

em que, n é o número inteiro que indica a ordem dos máximos de interferência construtiva; λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente; d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência de Bragg formado com a direção do feixe de raios X e o espaçamento d .

Foi utilizado um difratômetro de anodo rotatório (RIGAKU®, modelo RINT2000) operado em 50kV/120mA, com uma radiação Cu ($\lambda = 1,5406$ Å). O intervalo angular foi 2 θ variando de 20° a 80° com passo de 0,02° e com tempo de coleta de 10 graus por minuto. Os difratogramas obtidos foram comparados com as cartas padrões JCPDS (Joint Committee on Powder

Diffraction Standards) utilizando-se o software Search Match[®]. A difratometria de raios X foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara.

4.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman, descrito como um fenômeno de espalhamento inelástico da luz que provoca uma mudança no comprimento de onda de uma parte da luz espalhada após a interação com a amostra sob investigação. Esta técnica é atualmente uma das mais empregadas na caracterização de materiais porque é feita de forma direta, não destrutiva e sem complicados métodos de preparação das amostras; além disso, podem-se analisar sólidos, líquidos e gases sem restrição de tamanho, espessura ou composição. A espectroscopia Raman é uma ferramenta de caracterização estrutural; assim, o espectro Raman fornece informações sobre qualidade cristalina, composição química, cristalinidade, transições de fase, *stress* da rede, dentre outras [61].

O Efeito Raman pode ser explicado por um modelo clássico que parte do princípio de que um sólido é considerado como um conjunto de átomos sofrendo vibrações harmônicas simples devido à ação do campo elétrico da radiação incidente sobre o material [60].

Os espectros de Raman foram obtidos no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em São José dos Campos - SP, em um espectrômetro T64000 (Jobin-Yvon, France) de triplo monocromador, acoplado a um detector CCD.

Para a realização experimental desta técnica usou-se uma fonte de luz monocromática (laser), um sistema ótico para coletar a luz espalhada, um espectrômetro para analisar o espectro da luz espalhada e um detector sensível à radiação espalhada. As amostras foram alocadas em porta-amostra apropriada (inox), o espectro foi obtido usando um laser de íons de argônio com potência final sobre a amostra de 5mW (para se evitar efeitos indesejados do

excesso de temperatura) operando com a linha 514,5 ,no intervalo de 200 a 1600 cm^{-1} . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.3.4 Área superficial específica pelo método BET

Esta análise mede a área superficial específica por unidade de massa. A análise BET é um dos modos mais antigos de caracterização de área de superfície e consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte, como o N_2 e pode ser feita por único ponto ou por vários pontos da amostra [62].

A área específica superficial do pó de CeO_2 foi determinada a partir de isotermas de adsorção (BET). Para as análises foram usadas cerca de 0,03 g de óxido de cério. A análise foi feita num aparelho ASAP 2010 a uma temperatura de 77,35 K e a desorção foi feita em temperatura ambiente, localizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) é largamente utilizado na caracterização de materiais do ponto de vista estrutural e estequiométrico. Esta técnica utiliza um feixe de elétrons de alta energia (de 1 kV até 20 kV) que incide na amostra e interage com sua superfície gerando elétrons ou raios X [61].

Com esta técnica foi possível estudar a morfologia e o tamanho das partículas do pó cerâmico. As micrografias foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FE-SEM) usando um FEG-VP JEOL, localizado no LIEC do Instituto de Química de Araraquara. As micrografias foram analisadas com o software ImageJ. Para as amostras na forma de pó o tamanho de partícula foi determinado realizando uma conversão do número de pixels equivalentes ao indicativo de tamanho na imagem, para o caso 100nm, após

foi realizada a medição do tamanho para um número definido de partículas e finalmente achada uma média deste valor.

4.3.6 Caracterização elétrica dos sensores

Para a caracterização elétrica dos sensores de gás, foi especialmente projetada e construída uma câmara de teste, no Laboratório de Catálise e Superfícies do Instituto de Ciência de Materiais e Tecnologia da Universidade de Mar del Plata, Argentina. (Figura 4.6).

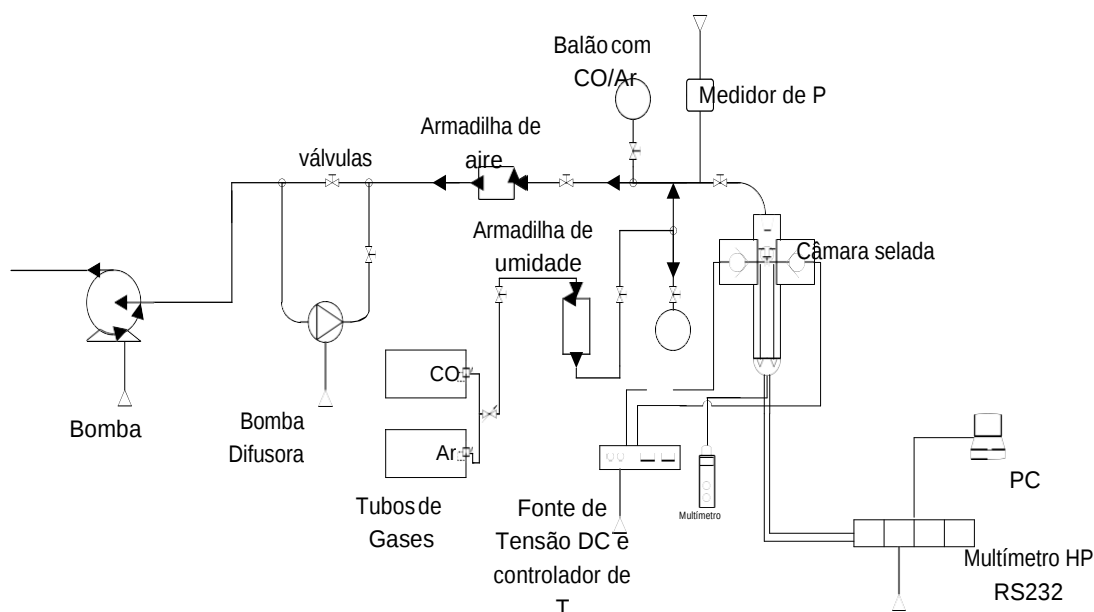
Figura 4.6: Foto da câmara de caracterização sensora [63]



O equipamento permite obter pressões baixas (até 10^{-4} mmHg) mediante uma bomba mecânica e outra difusora, também possível para controlar a entrada de diferentes gases e alteração de temperatura de trabalho. Para medir as mudanças de temperatura utiliza-se um termopar tipo K, colocado no interior do porta sensor e as alterações de resistência são registrados através de contatos que por sua vez sustentam a amostra para medir as mudanças

de temperatura. As alterações de pressão são registados com um sensor Edwads 1570 [63]. A Figura 4.7 mostra o esquema de funcionamento da câmara.

Figura 4.7: Esquema do equipamento utilizado para as medidas elétricas [63].



Nas medições de resistência vs. tempo, colocou-se os substratos com filmes de CeO_2 na célula e a temperatura foi elevada até se atingir o valor desejado. O vácuo é produzida na célula durante um período de 4 h, a fim de permitir que a dessorção dos gases que podem ter sido retidos pela exposição do filme na atmosfera ambiente. Posteriormente, se permite a entrada de gás e o tempo é registrado como o tempo inicial ($t = 0$). As medições são levadas até valores de resistência em um estado estacionário. Então vácuo é realizado de novo, continuando com uma outra série de medições.

Devido à natureza exotérmica da absorção, a temperatura na célula de trabalho sobe nos primeiros momentos de contato com o gás e depois estabiliza. No entanto, a pequena variação de temperatura não é de importância fundamental para os valores de medição de resistência.

As medições de resistência foram efetuadas de acordo com a temperatura do sistema em diferentes atmosferas gasosas. Foram analisados ciclos medindo a resistência, aumentando e diminuindo a temperatura do sistema. Os ciclos foram realizados a 200 ° C, 300 ° C e 400° C.

Os dados foram adquiridos com um multímetro Agilent 34401A HP com entrada RS232 que foi conectado a um computador que registrou as mudanças de resistência obtidas.

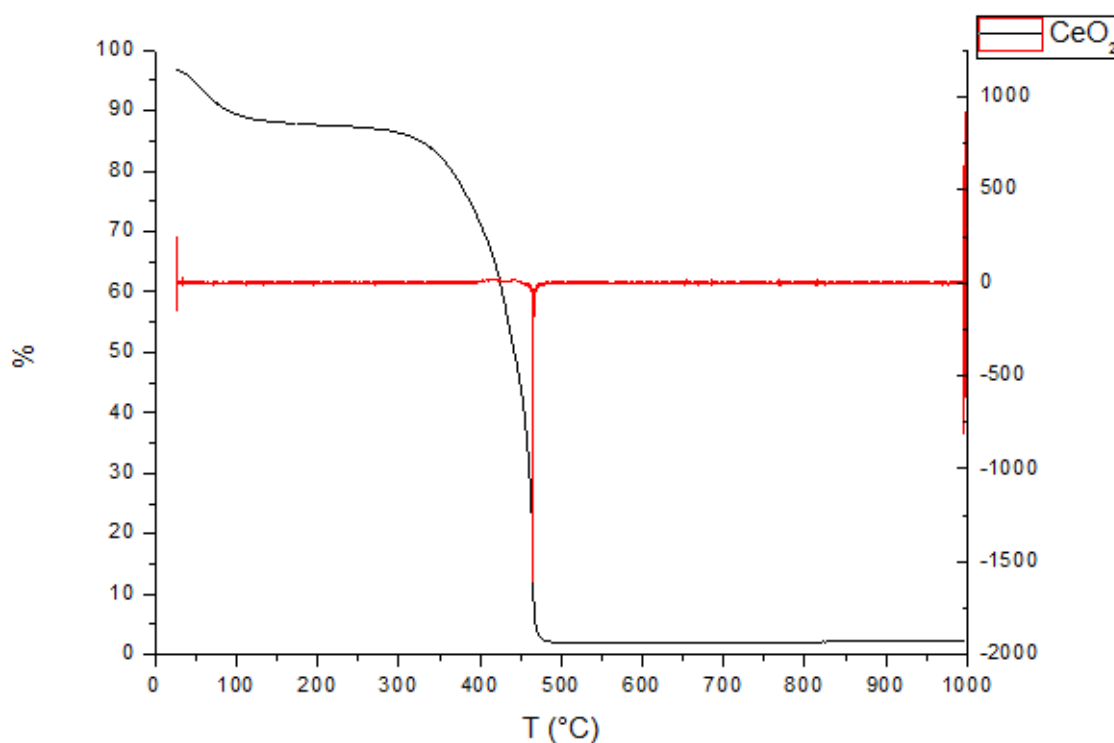
5. RESULTADOS E DUSCUSSÃO

5.1 Análise térmica

O material precursor foi submetido à análise termogravimétrica (TG) a fim de verificar o comportamento térmico que a amostra sofre ao longo de seu aquecimento. Entende-se por material precursor, o material pirolisado a 300°C por 3 horas (“puff”) utilizado para a obtenção das nanopartículas de CeO₂.

A Figura 5.1 mostra a curva de TG obtida na análise e tabela 5.1 traz o resumo das informações coletadas.

Figura 5. 1Curvas de TG de CeO₂ do material pirolisado a 300°C.



As curvas de TG e DTG indicam para o material dois estágios principais de perda de massa: o primeiro na faixa de 30 a 220 °C referente à perda de água (9 %), material pseudo deliquescente, ou seja, absorveu umidade do ar, e, o segundo e principal estágio, na faixa de 250 a 480 °C referente à decomposição de material orgânico, inerente à formação da resina

polimérica e remanescente pirólise (ruptura da cadeia polimérica com perda de 88% em massa). Ao fim dos dois estágios, verifica-se uma grande perda de massa do material, 97%.

Pode-se observar que a partir de 500 °C, o material cessa a perde de massa, ou seja, a massa do material permanece constante, indicando a formação do óxido esperado. A partir desta temperatura as curvas TG e DTG não apresentam mais nenhum evento, justificando a escolha da temperatura de 550°C para a calcinação do pó pirolisado a fim de obter óxido de cério puro.

Tabela 5. 1: Resumo das informações obtidas por meio dos dados TG/DTG

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Material perdido/formado
Material	30 a 220	9	água
Precursor	250 a 480	88	orgânicos
	a partir de 500	-	obtenção de CeO ₂

Fonte: SANTOS, 2015

Com o resultado da análise termogravimétrica observou-se que a pirólise não foi eficiente, o forno utilizado não ofereceu quantidade suficiente de oxigênio para a queima, o ideal seria injetar um fluxo no oxigênio para auxiliar a queima.

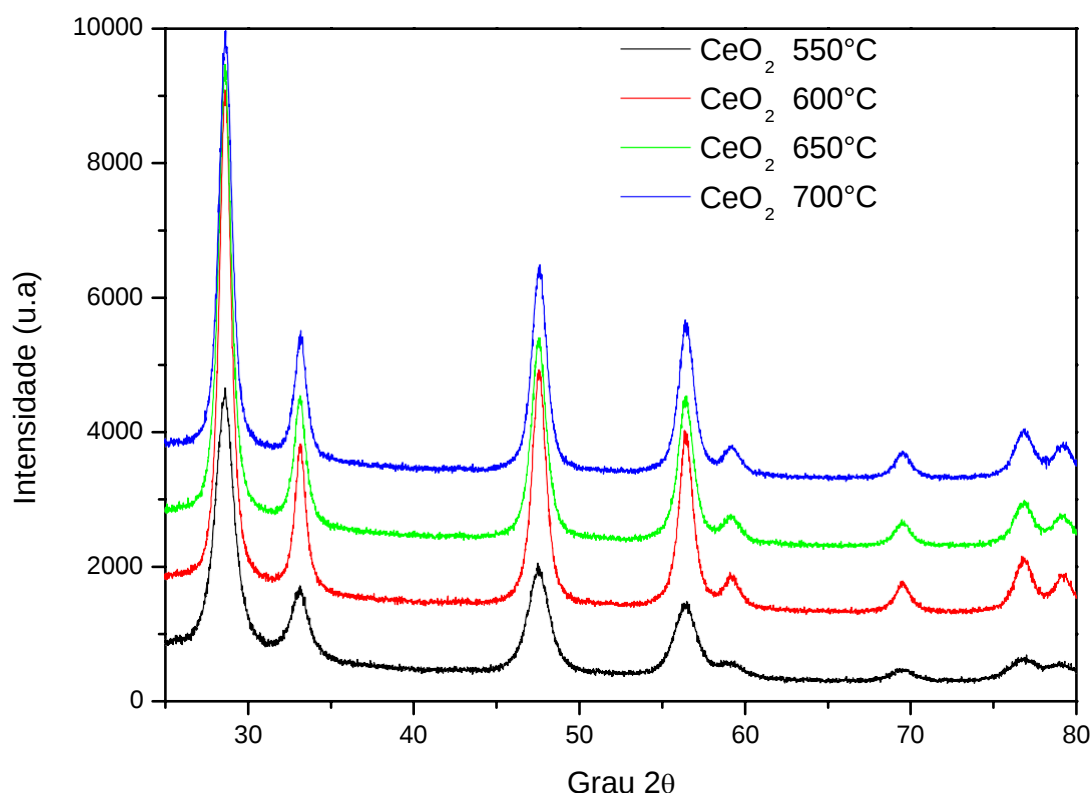
5.2 Difractometria de raios X

Com a finalidade de identificar a fase cristalina do pó de óxido de cério obtido pelo Método de Pequini, realizaram-se medidas de difração de raios X para estes, após calcinação de 550, 600, 700 e 750°C. A figura 5.2 ilustra os padrões de DRX do pó de óxido de cério obtidos.

Pode-se observar em todas as amostras que o pó de CeO_2 é cristalino, com estrutura cúbica do tipo fluorita, grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$, orientados pelos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) e (4 0 0), de acordo com a ficha catológica JCPDS 65-2975 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), para o óxido de cério IV [64]. Percebe-se que há um aumento na cristalinidade da amostra em função da temperatura de calcinação, pois os picos ficaram mais intensos. Além disso, nenhuma fase secundária foi observada.

Este resultado mostra que o método dos precursores poliméricos promove a formação do óxido desejado a temperatura relativamente baixa (550°C).

Figura 5.2: Difratograma do pó de CeO_2 sintetizado pelo método de Pechini, calcinados nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C



Para estimar o tamanho médio de cristalito (D_p) da amostra calcinada utilizou-se a equação de Scherrer por meio de medições da largura a meia altura (FWHM) do pico mas

intenso (111). Conforme relatado na literatura, a equação de Scherrer é descrita da seguinte forma:

$$D_p = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{eq. 5.1})$$

onde D_p é o diâmetro médio dos cristalitos; k é a constante de Scherrer, usualmente tomada como 0,94 indicado para partículas de morfologia esférica e estrutura cúbica; λ é o comprimento de onda de raio X; θ é o ângulo de Bragg (em graus); β é a largura a meia altura do pico principal (em radianos) [65].

Com os resultados obtidos por meio da equação de Scherrer, verificou-se tamanhos médio de cristalitos nanométricos, os valores encontram-se na tabela 5.2.

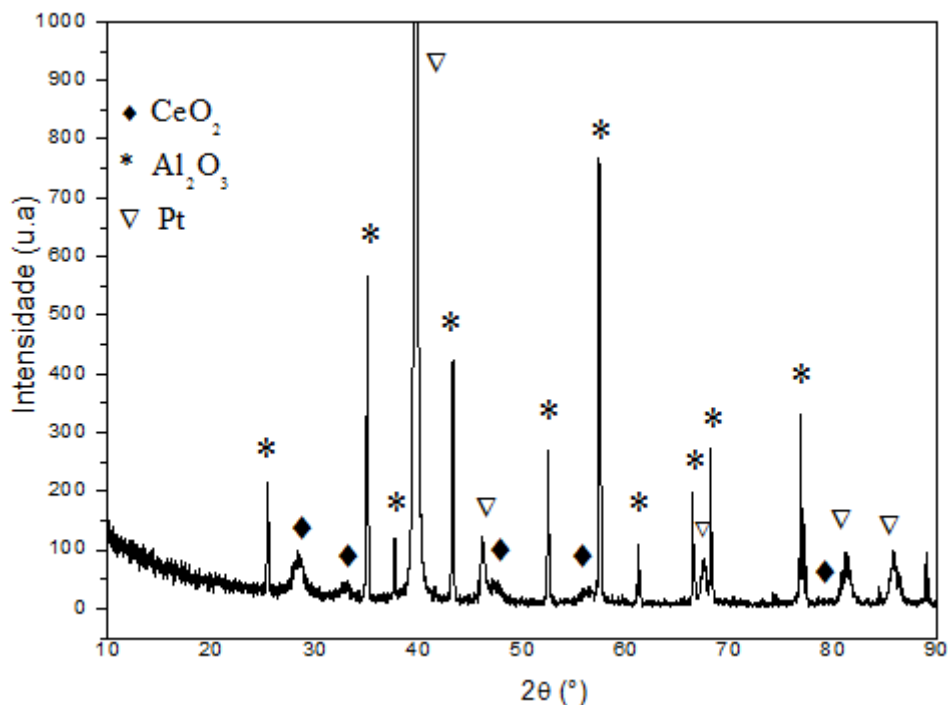
Tabela 5. 2: Tamanho médio de cristalito

Amostra	Tamanho médio do cristalito (nm)
550 °C	1,03
600 °C	2,42
650 °C	2,76
700 °C	3,98

Observa-se o aumento do tamanho médio de cristalito em função do aumento da temperatura de calcinação, justificado pelo aumento da cristalinidade.

A figura 5.3 mostra o resultado da difratometria de raios X do filme de óxido de cério depositado sob o substrato de alumina com caminhos interdigitais de platina. Pode-se observar que não existe nenhuma fase, diferente das esperadas.

Figura 5.3: Difratoograma do filme de CeO₂ depositados no substrato.



5.3 Espectroscopia Raman

Sabe-se que num cristal deve-se considerar os movimentos oscilatórios na rede cristalina, que são as vibrações de cada átomo influenciando os movimentos dos átomos vizinhos. Devido ao modelo periódico, os movimentos dos modos vibracionais corresponderão às ondas de deslocamentos que caminham através do cristal, constituindo as vibrações da rede, isto é, as vibrações dos átomos, com determinadas frequências, darão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre uma célula e a célula vizinha. Desta forma, a espectroscopia Raman mostra o grau de ordem - desordem da estrutura atômica a curta distância.

A ressonância da espectroscopia Raman pode ativar vários espalhamentos de fônons e permitir observar modos de Raman de ordens múltiplas. A literatura reporta vários gap com valores variando de 3,5 até 5,5 eV. Pode ser visto um modo Raman característico de CeO₂ em 465 cm⁻¹ evidenciando fortemente a formação de óxido de cério. Isso está diretamente atribuído às vibrações simétricas do Ce – O, referente ao modo ativo Raman F_{2g}, e pode ser

visto como um modo de forma simétrica, em torno dos átomos de oxigênio para cada metal.

As Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 mostram os espectros Raman das amostras calcinadas a 550, 600, 650 e 750°C respectivamente.

Figura 5.4: Espectro Raman do pó de CeO_2 calcinado à 550°C

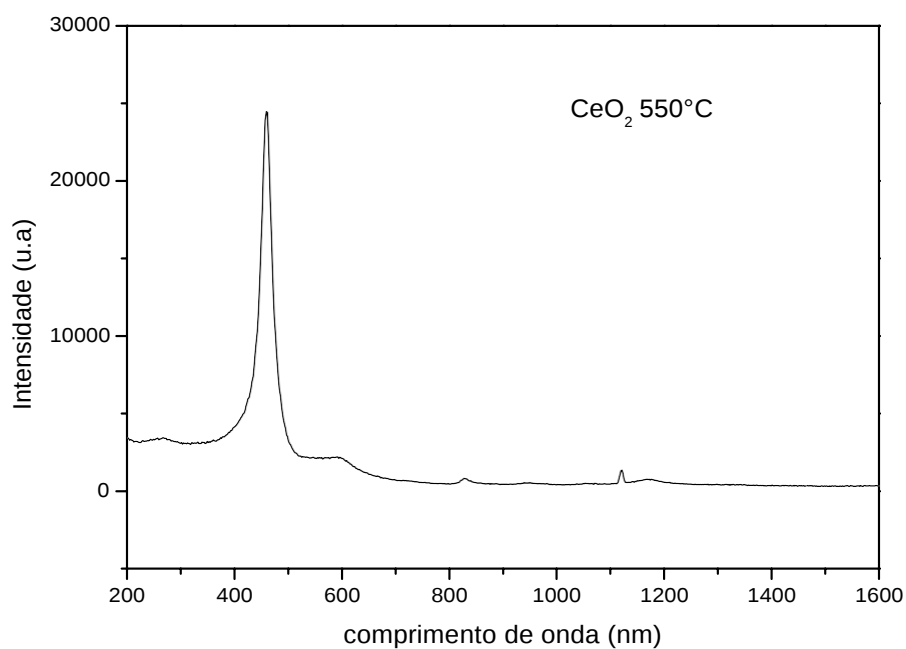


Figura 5.5: Espectro Raman do pó de CeO_2 calcinado à 600°C

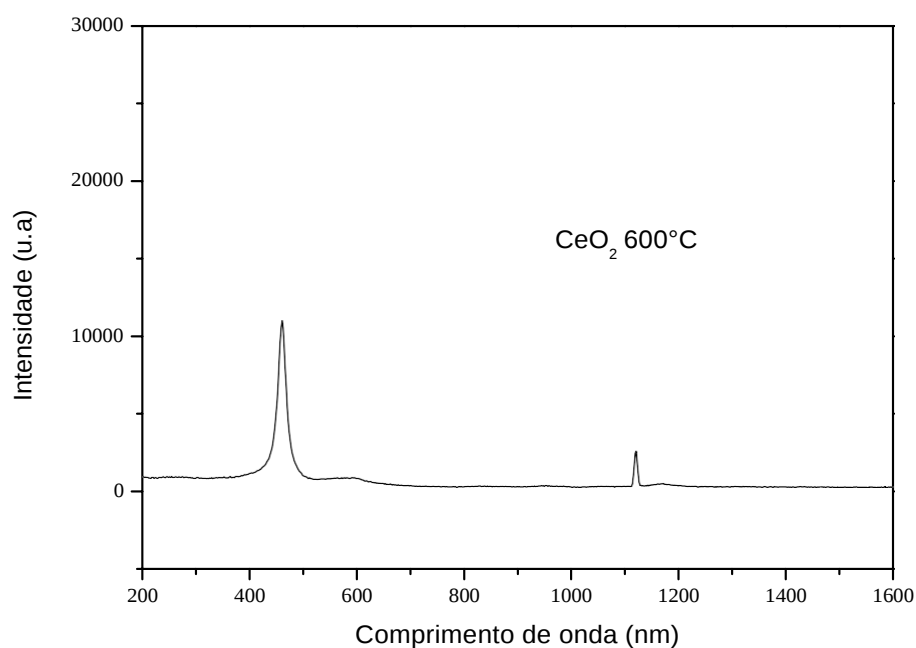


Figura 5.6: Espectro Raman do pó de CeO_2 calcinado à 650°C

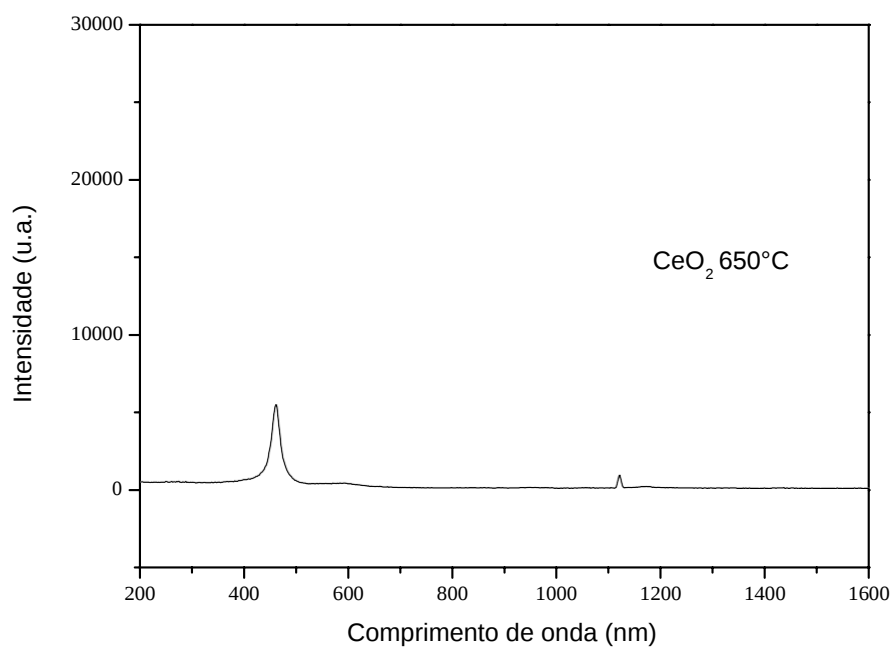
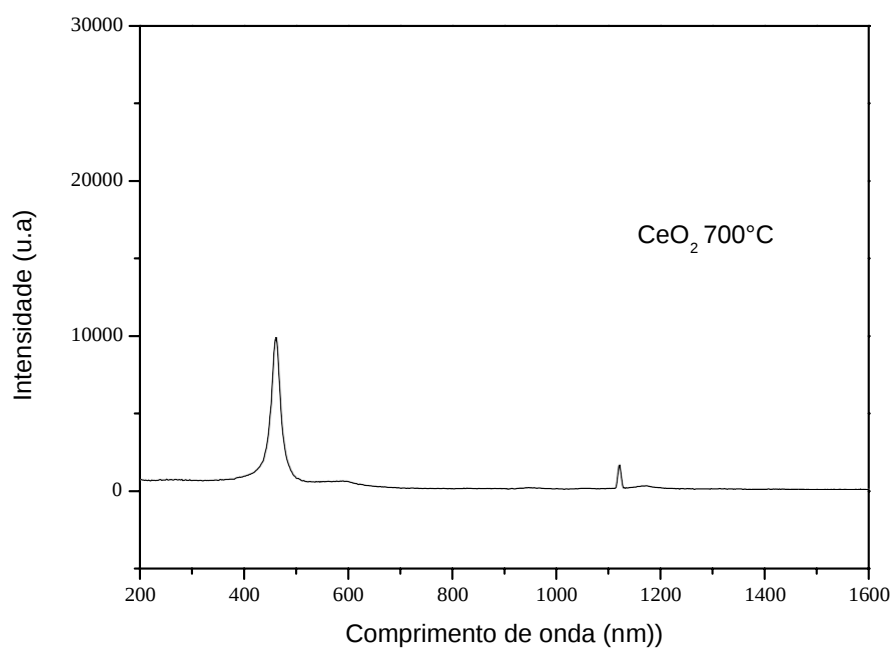


Figura 5.7: Espectro Raman do pó de CeO_2 calcinado à 700°C



Modos de Raman adicionais característicos de desordem estrutural, um em 282 cm^{-1} e outro a 600 cm^{-1} , são atribuídos ao modo de segunda ordem A_{1g} , obtidos por outros pesquisadores [14,98] que os relacionaram a processos por contribuição de fônons fora do centro da zona Brillouin, relacionando estes à vacância de oxigênio. O modo de Raman localizado a 1100 cm^{-1} pode corresponder a um modo longitudinal de segunda ordem (2LO) ou também a um modo longitudinal de terceira ordem (3LO).

5.4 Área Específica (BET) e MEV

No caso dos sensores a reação de superfície é responsável pela detecção dos gases, por isso a importância do tamanho de partícula é muito grande.

O resultado da medida de área superficial específica mostrou que o óxido de cério obtido pelo método de Pechini apresenta área específica de $301,7783\text{ m}^2/\text{g}$.

As micrografias obtidas por MEV (Figuras 5.8- 5.10) mostram aglomerados vários tamanhos e formas irregulares de aglomerados em escala micrométrica, podendo ser atribuídos à influência das Forças de Van der Waal, corroborando com o resultado da área específica superficial. Observou-se a presença de morfologia esférica (Figura 5.11).

Figura 5.8: Micrografia obtida por MEV do pó de CeO_2 calcinado a 550°C

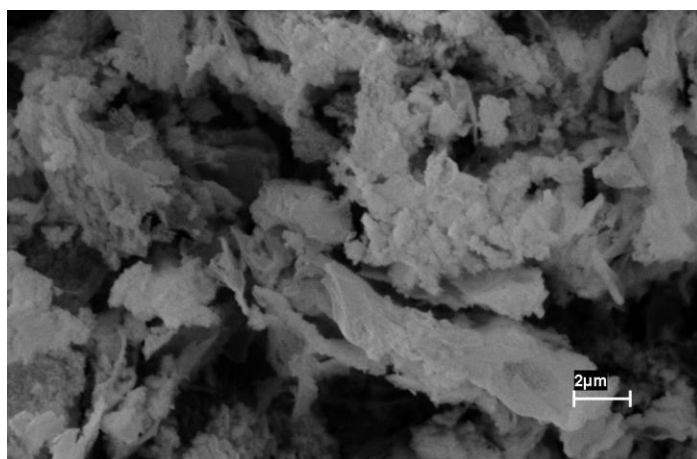


Figura 5.9: Micrografia obtida por MEV do pó de CeO_2 calcinado a 550°C

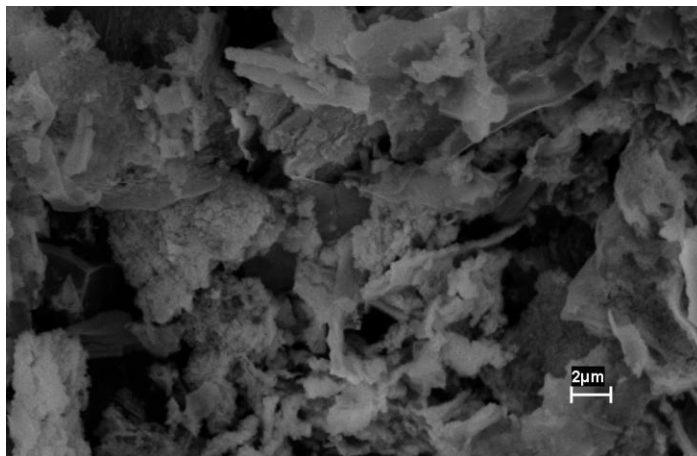


Figura 5.10: Micrografia obtida por MEV do pó de CeO₂ calcinado a 550°C

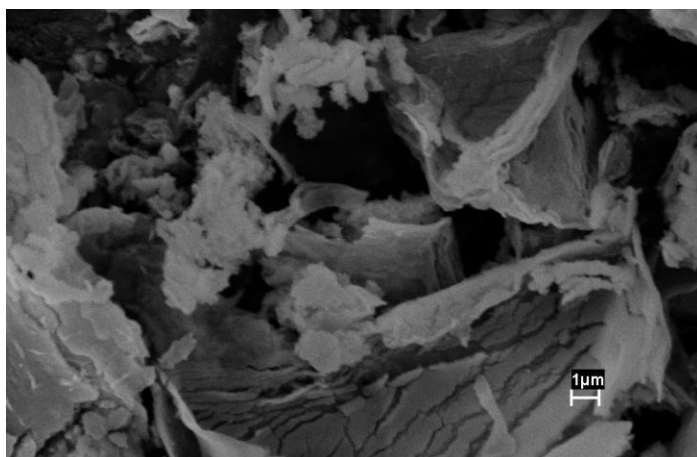
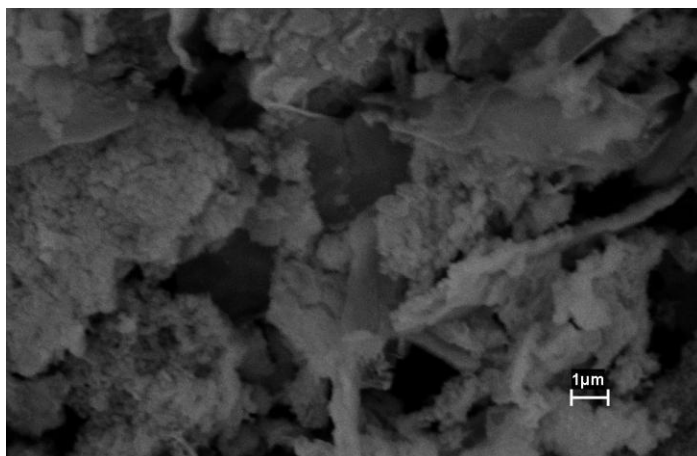
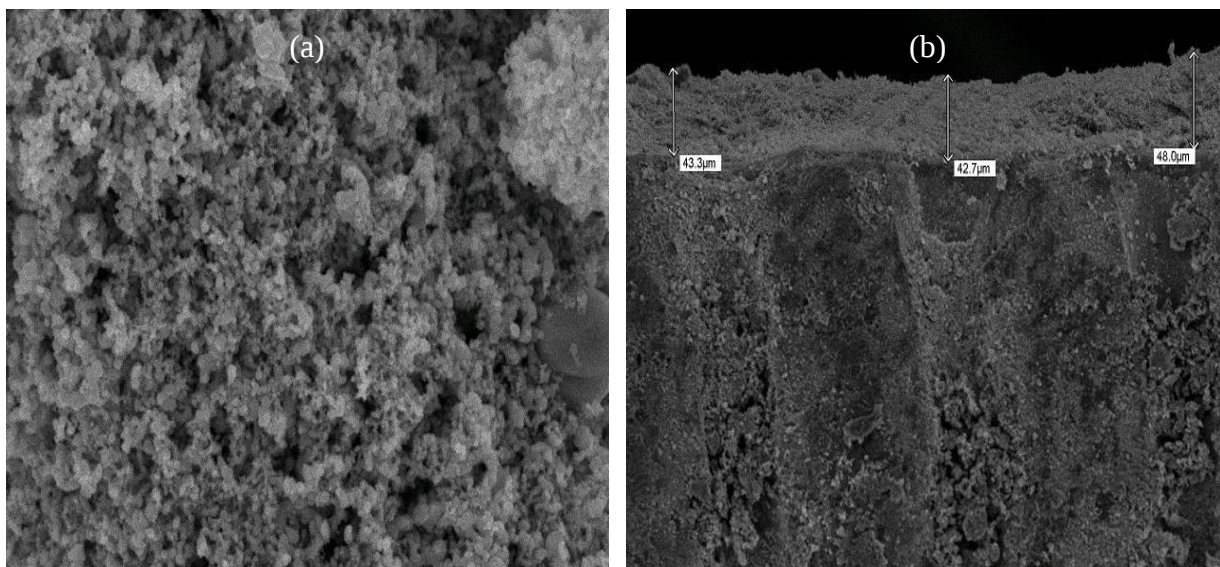


Figura 5.11: Micrografia obtida por MEV do pó de CeO₂ calcinado a 550°C



As micrografias da Figura 5.12 apresenta-se a superfície do filme fabricado por “*screen printing*”, observa-se que o filme é uniforme, sem presença de trincas, com espessura média (Figura 5.11 (b)) de aproximadamente 45 μm .

Figura 5.12: MEV da superfície dos sensores fabricados por “screen printig”



Outro fator observado e de extrema importância é que o filme apresenta aspecto denso, porém poroso (Figura 5.7 (a)), o que é requerido para filmes usados como sensor de gás.

5.5 Caracterização Elétrica

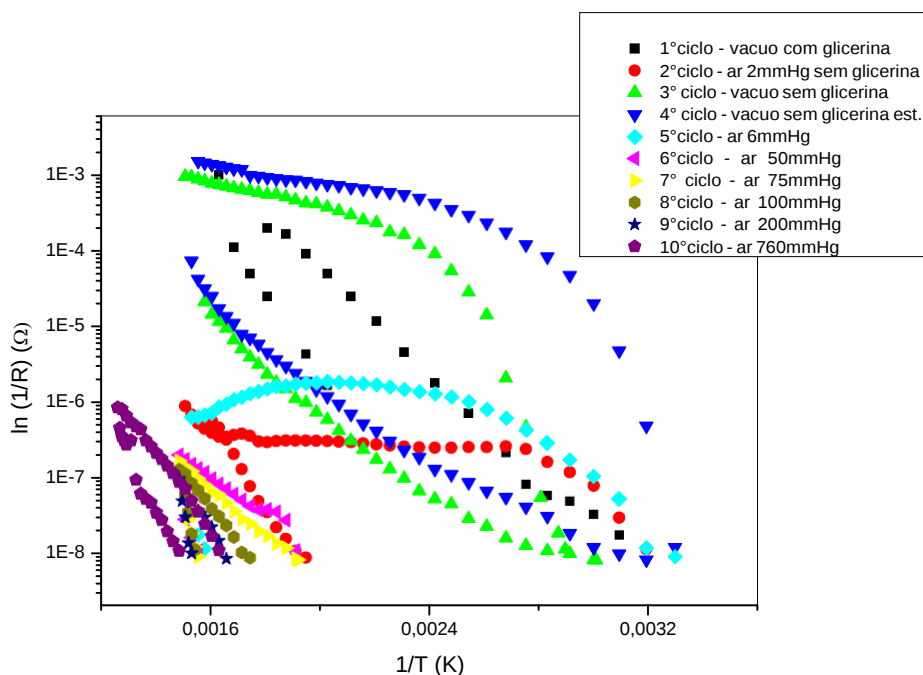
5.5.1 Condutância

Foram realizadas medidas de resistência em função do tempo, alterando a atmosfera de vácuo (10 mmHg^{-4}) a pressões de CO de 50 e 100mmHg, ao chegar a saturação, voltou-se para o vácuo. Os ensaios foram realizados mantendo a temperatura do sistema constante. Obtiveram-se curvas de resistência em função da temperatura, realizando ciclos com aumento e diminuição da temperatura, desde temperatura ambiente até 400°C a uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em uma atmosfera de monóxido de carbono.

A evolução das curvas de condutância foi estudada como uma função de temperatura.

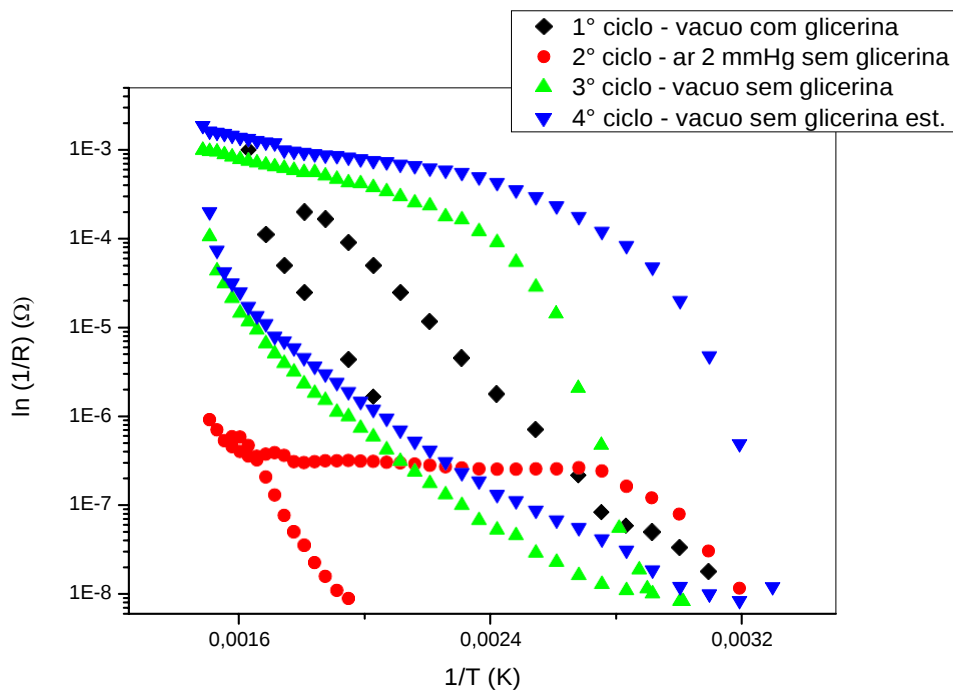
Na Figura 5.13 pode ser visto curvas de condutância em função de temperatura ($1/T$).

Figura 5.13: Curvas de condutividade em função da temperatura para diferentes condições



Analisando a Figura 5.14, na curva referente a concentração de 2 mmHg de ar (vermelha) observa-se uma rápida diminuição da condutividade e ela torna-se quase plana, devido a dois mecanismos. O primeiro mecanismo, referente ao aumento da condutividade com o aumento da temperatura, até chegar num valor entre 0,0024 (142,85 °C) e 0,0032 (39,35 °C), nesse intervalo a curva é quase plana pois os 2 mmHg de ar é difundido rapidamente no interior dos grãos, aniquilando as vacâncias de oxigênio, tornando a largura da barreira de potencial maior, desfavorecendo a corrente de tunelamento.

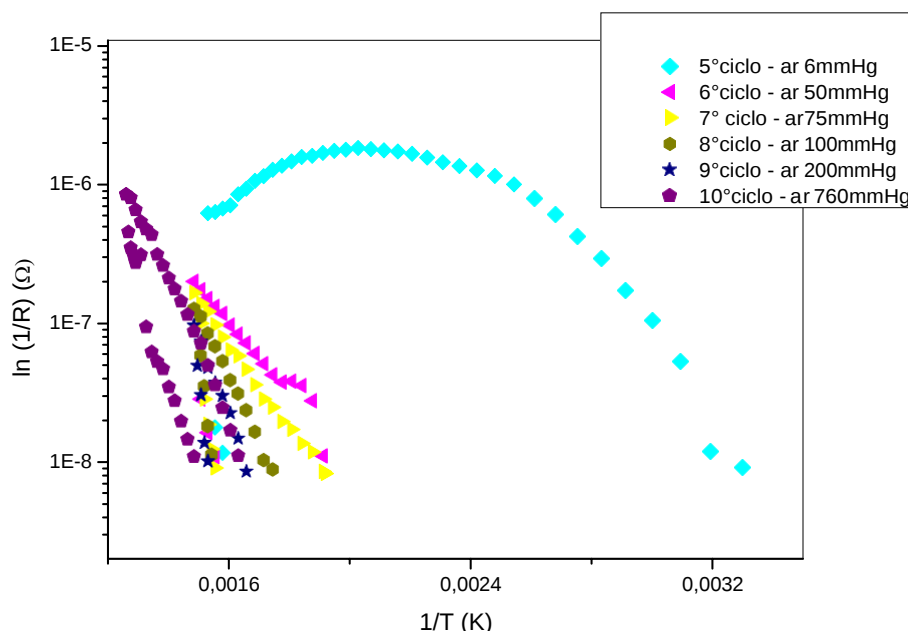
Figura 5. 14: Curvas de condutividade em função da temperatura para diferentes ciclos em vácuo



Observa-se que o processo de resfriamento é rápido para todos, tendo o sistema quase congelado e todos com uma maior condutividade. Nas curvas posteriores, em ar (Figura 5.15), depois de passarem por ciclos de vácuo, há uma recuperação na condutividade (a partir da curva azul ciano), aumentando finalmente a condutividade elétrica.

Posteriormente, aumentando as concentrações de ar, até chegar ao valor correspondente a pressão atmosférica (760 mmHg), onde a amostra está quase saturada, quando seu ponto máximo de resistência é em torno de $10^6 \Omega$, isto é devido que vai incorporando oxigênio em cada ciclo, quando se tem uma saturação completa com uma concentração de 2 mmHg.

Figura 5.15: Curvas de condutividade em função da temperatura para diferentes ciclos em ar

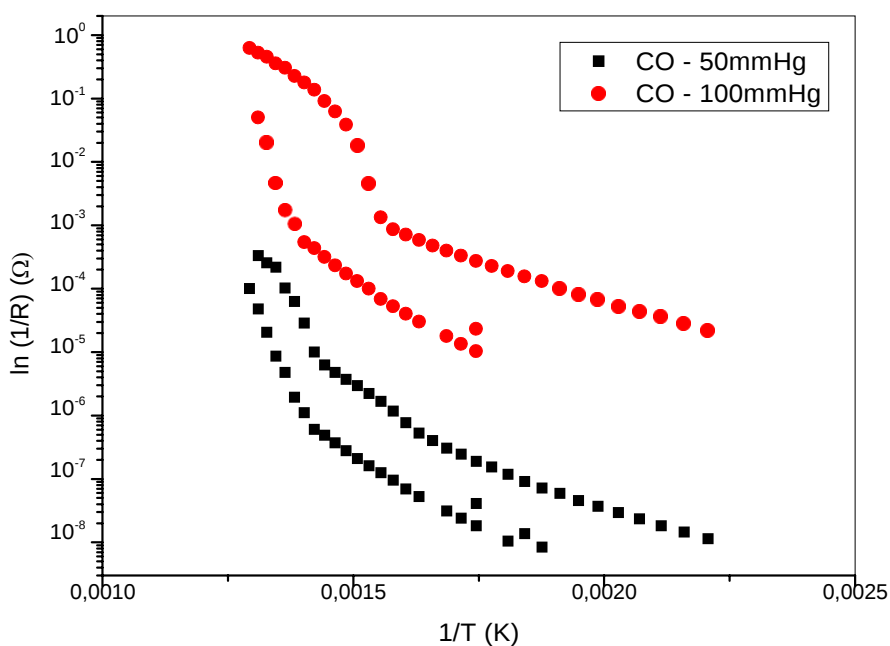


Quando se aumenta a concentração de gás na amostra, o valor inicial de temperatura é cada vez maior, a amostra vai se tornando cada vez mais resistente, respondendo a maiores temperaturas. A característica principal observada é que a amostra tem memória, os resultados são dependentes dos ciclos anteriores, a reprodutibilidade do sistema é garantida quando se apaga a “memória” do sistema, expondo-o a vácuo. Um aumento na concentração de ar faz com que o sistema se desloque para a esquerda e a condutividade da amostra se torne muito menor, ou seja, a resistência é muito maior, o que justifica o comportamento da curva correspondente ao último ciclo, com uma concentração de 760 mmHg (curva roxa), foi necessário aumentar o valor de temperatura, de 400°C para 600°C para chegar num mesmo valor de resistência alcançado no ciclo de 2 mmHg.

A Figura 5.16 mostra a curva de resistência em função do tempo de diferentes concentrações CO (50 mmHg e 100 mmHg). Na curva que representa a maior concentração de CO (vermelha) observa-se um aumento da condutividade em função da temperatura, quando sobe a temperatura aumenta a condutividade até 0,0015 (393,5 °C), nesse ponto há

um rápido aumento da condutividade devido a proximidade da temperatura de reação do monóxido de carbono com o oxigênio, sai oxigênio da superfície, e na saída do oxigênio da superfície diminui a altura e a largura da barreira de potencial, favorecendo a condução da corrente de tunelamento, por isso a rápida queda da curva e aumento da condutividade.

Figura 5.16: Curvas de condutividade em função da temperatura para diferentes concentrações de CO



Depois do resfriamento, observa-se uma descida contínua, onde aconteceu a reação, basicamente no resfriamento nota-se a diminuição da condutividade, justificada pelo mecanismo de condução nos semicondutores, que é prejudicada pela diminuição da temperatura.

Na curva preta (50 mmHg) nota-se que a condutividade em toda a curva é menor, observa-se claramente que a curvatura no aquecimento não é reta, sinal que o monóxido de carbono vai reagindo lentamente (limpando a superfície), e o produto desse sistema é uma alta porcentagem da corrente de tunelamento, se a corrente fosse completamente termoiônica a curva R vs. T seria uma reta.

Nota-se que ambos os casos quando se retira o monóxido da superfície, a parte da curva correspondente ao resfriamento fica embaixo da curva de aquecimento, isso acontece por estar retirando o gás redutor da superfície, e durante o resfriamento a resistência final é menor que a inicial.

5.5.2 Sensibilidade

As propriedades físicas no sensor são dependentes dos efeitos de superfície. A sensibilidade é muito influenciada pelo tamanho de grão. O modelo que explica a elevada sensibilidade, chamada partícula ultrafina, é baseado na adsorção do oxigênio na superfície do sensor. Uma vez que a captura de elétrons livres no CeO_2 diminui a concentração efetiva de portadores livres, quanto menor os grãos mais drasticamente diminuirá essa concentração. No entanto, quando um gás de redução é posto em contato com o sensor, o gás reage com o oxigênio adsorvido, os elétrons presos retornam para o sensor e a condutividade aumenta. Para sensores com tamanhos de grão entre 5 e 10 nm, uma largura substancialmente menor que o tamanho da superfície carregada, a condutividade em ar diminui acentuadamente pela adsorção de oxigênio. Na presença de gases inflamáveis, notou-se que fenômeno oposto ocorre, a condutividade aumenta acentuadamente. Fica estabelecido então que é importante não só o tamanho do grão, mas que a microestrutura de um sensor é um dos fatores que mais afeta a sensibilidade.

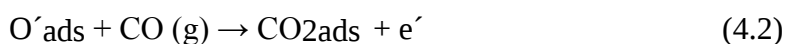
Uma elevada relação entre a superfície livre e o volume dos grãos resulta uma alta sensibilidade, especialmente quando o tamanho do grão é comparável com o comprimento da zona de depleção.

As Figuras 5.18 e 5.19 mostram a sensibilidade da amostra exposta a 50 e 100 mmHg de CO com tratamento prévio de ar, para diferentes temperaturas (250, 300, 350 e 400°C). Observa-se que para a amostra com tratamento prévio de ar, quando a atmosfera muda para CO o valor de resistência aumenta com o tempo. Para explicar as respostas elétricas

observadas , deve considerar os possíveis processos detalhados a seguir.

Processo 1.: adsorção de CO sobre uma superfície limpa provoca um aumento na altura das barreiras e conseqüentemente uma diminuição da condutividade da amostra.

Processo 2: O monóxido de carbono reage com o oxigênio previamente adsorvido sobre a superfície de acordo com as seguintes equações .

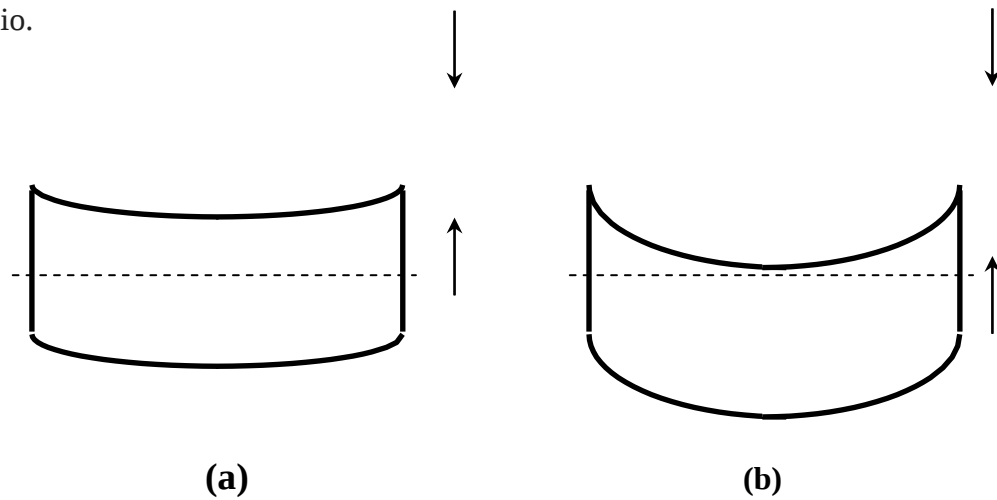


Onde S é um local na superfície da partícula que pode absorver oxigênio. A quantidade de oxigênio consumida na reação modifica a condutividade da amostra.

Processo 3: As vacâncias de oxigênio no óxido de cério estão atuando como doadoras de elétrons e tendem a aumentar a condutividade nos filmes.

Na Figura 5.17, vê-se um modelo de bandas para grãos pequenos. Para grãos pequenos, ou pequenas quantidade de vacâncias de oxigênio, Figura 5.17 (a), as zonas de desorção podem ser suficientemente grandes para se sobreporem. Nesses casos, um aumento na concentração de vacâncias altera as barreiras intergranulares de tal modo que a condutividade da amostra decresce.

Figura 5.17: Diagrama de banda que mostra o efeito do incremento na concentração de vacâncias de oxigênio.



O oxigênio previamente adsorvido produz uma sobreposição das barreiras de potenciais intergranulares (Figura 5.17 (b)). Se a sobreposição é demasiado elevada, o processo dominante de condução dominante será termiônico.

A resposta da amostra exposta previamente em ar com pequenas concentrações de vacâncias de oxigênio, os processos a seguir podem ocorrer:

- o aumento inicial de resistência à exposição da amostra está associado com um aumento na altura da barreira de potencial (Processo 1);
- num segundo momento, uma diminuição da resistência com o tempo pode estar relacionado com a reação do CO com o oxigênio adsorvido sobre a superfície dos grãos (Processo 2). Isto mostra que a diminuição da resistência é uma consequência da remoção de oxigênio a partir da superfície;
- subsequente, a difusão de oxigênio a partir dos grãos começa a ser o processo dominante (Processo 3).

Estes efeitos são mais evidentes a temperaturas mais elevadas, (curvas azuis). Finalmente um valor de resistência constante é atingida, o que indica que atingiu-se o estado estacionário. Outro efeito a considerar é a adsorção subsequente de CO em sites gratuitos onde tinha anteriormente adsorvido oxigênio.

Figura 5.18: Sensibilidade em função do tempo da amostra exposta a 50 mmHg de CO em diferentes temperaturas.

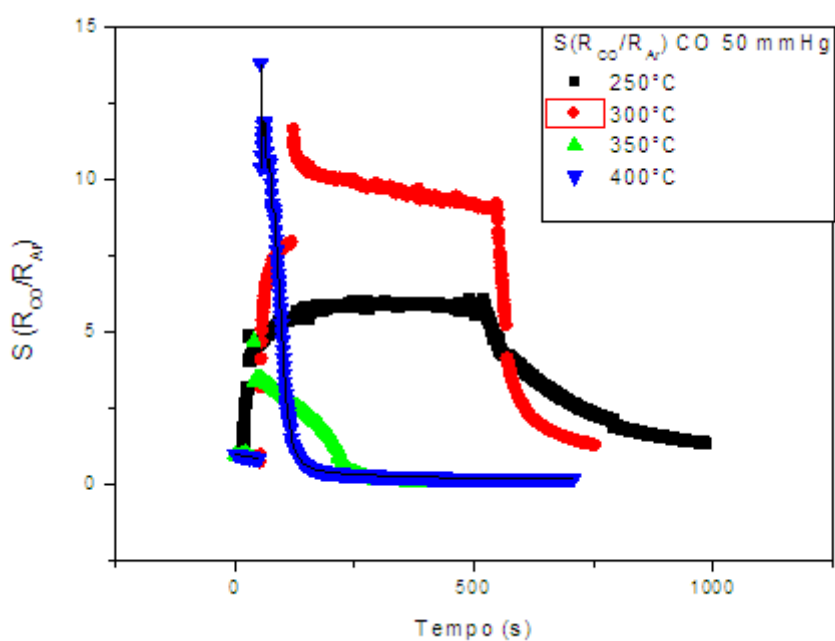


Figura 5.19: Sensibilidade em função do tempo da amostra exposta a 100 mmHg de CO em diferentes temperaturas.

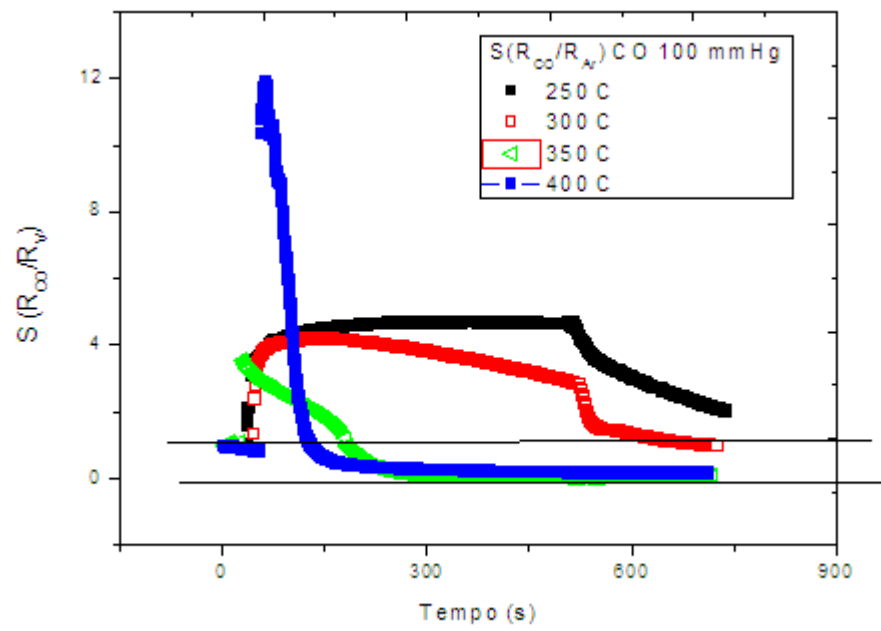


Figura 5.20: Sensibilidade em função do tempo da amostra exposta a 50 mmHg de ar em diferentes temperaturas.

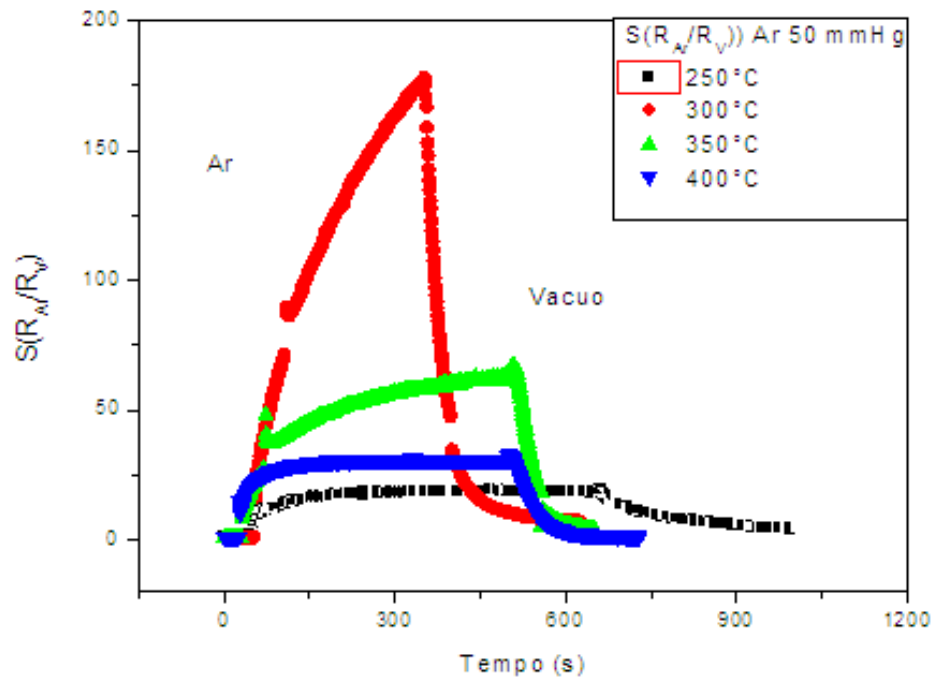
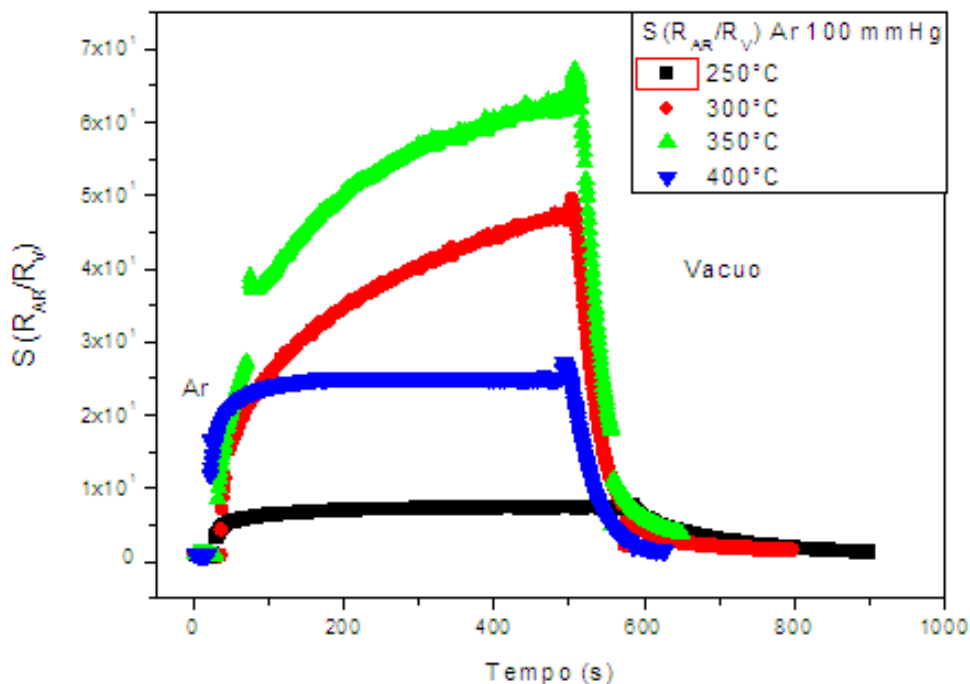


Figura 5.21: Sensibilidade em função do tempo da amostra exposta a 100 mmHg de ar em diferentes temperaturas.



O rápido aumento da resistência indica que o equilíbrio da superfície é rapidamente alcançado. A interação do oxigênio do ar com a superfície dá lugar à transferência de um elétron de dentro do oxigênio adsorvido.

Como consequência deste processo a altura da barreira e a largura da zona de depleção aumentam. A partir deste mecanismo espera-se um aumento na resistência com o tempo de exposição. Este processo permite explicar o comportamento registrado na amostra a temperatura de 250 e 300 °C, no entanto, a subsequente diminuição da resistência observado à temperaturas maiores não pode ser explicado desse modo.

A capacidade de resposta quando a amostra é previamente exposta a vácuo está associada com um aumento na altura e largura das barreiras (Processo 1). Neste caso, com a superfície completamente livre de oxigênio não se apresentam outros fenômenos.

Para uma configuração de melhor tempo de resposta e maior sensibilidade, a temperatura de trabalho ideal é 400°C.

6. CONCLUSÕES

-A fase cristalina fluorita de CeO_2 foi obtida por meio do método dos precursores poliméricos, de acordo com os resultados de difratometria de raios X e corroborada pelos resultados da espectroscopia Raman. O estudo realizado com as diferentes temperaturas de calcinação mostrou o aumento do tamanho médio de cristalito em função do aumento da temperatura de calcinação, justificado pelo aumento da cristalinidade. Observou-se a formação da fase cristalina a temperatura relativamente baixa (550°C), o que é uma das principais vantagens do método escolhido (Pechini).

-Nas análises BET, as partículas que mais contribuíram, para o resultado de área superficial, foram os de menores dimensão. Assim as análises de microscopia eletrônica de varredura com presença da formação de aglomerados (partículas muito pequenas sob à ação das forças de Van der Waals) corroboram com os resultados de BET para confirmação dessas partículas nanométricas.

- Alcançou-se boas propriedades sensoras com o uso de CeO_2 puro, na literatura ainda não há trabalhos publicados com o uso de óxido de cério sem dopantes na fabricação de sensores, o uso de material sem dopantes garante um custo menor na fabricação. A característica principal observada é que a amostra tem história, os resultados são dependentes dos ciclos anteriores, a reprodutibilidade do sistema é garantida quando se apaga a “memória” do sistema, expondo-o a vácuo. Filmes espessos de CeO_2 com tamanho de grão pequeno e alta concentração de vacâncias de oxigênio têm barreiras potenciais intergranulares separadas. Nestas amostras o processo de condução dominante é o processo através do encapsulamento. A exposição da amostra a alta temperatura e a CO também produz difusão de oxigênio para o

exterior do grão e a formação de novas vacâncias de oxigênio. Em seguida, a condutividade no final do tratamento térmico é mais elevada do que o início da experiência.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito da espessura nos filmes espessos;
- Estudar a influência do tamanho das partículas na resposta sensora;
- Testar o comportamento do sensor perante outros gases (SO_x e NO_x);
- Fabricar filmes finos de CeO_2 utilizando resina polimérica obtida pelo método dos precursores poliméricos, mediante a técnica de *spin coating* e estudar o número de camadas ideais para obter filmes densos e porosos, com e sem uso de surfactante;
- Fabricar filmes espessos com nanoestruturas de CeO_2 sintetizadas por meio de redução carbotérmica e método VLS.

REFERÊNCIAS

1. ALIVISATOS, A. P.; HARRIS, A. L.; LEVINOS, N. J.; STEIGERWALD, M. L.; BRUS, L. E.; Eletronic states of semiconductor clusters: Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical-spectrum. **Journal of Chemical Physics**. v89, n.7, p.4001-4011, 2008.
2. MEIXNER. H.; GERBLINGER. J.; FLEISCHER. M.; Sensors For Monitoring Environmental Pollution.**Sensors and Actuators B**. v.B15, n.1-3, p.45-54, 2013.
3. KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice? **Materials Science and Engineering: B**, 139. 1–23, 2007
4. KHODADADI, A.; MOHAJERZADEH, S.S.; MORTAZAVI, Y.; MIRI, A.M. Cerium oxide/SnO₂-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO. **Sensors Actuators B: Chemical**, 80, 1 de dezembro de 2011. 267-271.
5. LAHA, S. C.; RYOO, R. Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates. **Chemical Communications**, v.17, p. 2138-2139, 2013.
6. BUMAJDAD, A.; ZAKI, M. I.; EASTOE, J.; PASUPULETY, L. Microemulsion – base syntheses of CeO₂ powders with high surface area and high-temperature stabilities. **Langmuir**, v. 20, p. 11223-11233, 2004.
7. RENGANTHAN, B.; SASTIKUMAR, D.; CHANDRA BOSE, A.; SRINIVASAN, R.; GASENAN, A.R. Nanocrystalline Cerium Oxide Coated Fiber Optic Gas Sensor. **Current Applied Physics**, 14, 17 de Janeiro de 2014. 467-471.
8. KHODADADI, A.; MOHAJERZADEH, S.S.; MORTAZAVI, Y.; MIRI, A.M. Cerium oxide/SnO₂-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO. **Sensors Actuators B: Chemical**, 80, 1 de dezembro de 2011. 267-271.
9. PECHINI, M. P.; Meted of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **U. S. Patent**. n.3 330 697, July 11, 1967.
10. ABRÃO, A. **Química e Tecnologia da Terras Raras**. Rio de Janeiro, editora eletrônica Fatima Engel 1994. cap. 3, p.5-45.
11. MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and eletrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ion**. v. 129, p. 63-69, 2000.
12. COTTON, F. A.; WILKISON, G. **Química Inorgánica Avanzada**. Ed. LIMUSA S. A., México 1978, cap.31, p. 1087-1105.

13. LEE, J. D. **Química Inorgânica: um novo texto conciso**. Ed. Edgard Blucher, 1980. cap. 7, p. 395-405.
14. PALENIK, G.J.; HU, S. Z. Assignment of oxidation states in metal complexes Cerium (III) or Cerium (IV) and others questions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, p. 90-100, 2008.
15. FERREIRA, Daniele Cristina. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO_{2-x} e Avaliação de sua Atividade Catalítica**. Belo Horizonte, 2013. 131p. Tese (Doutorado) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais.
16. LAWRENCE, N. J.; BREWER, J. R.; WANG, L.; WU, T.; WELLS-KINGSBURY, J.; IHRIG, M. M.; WANG, G.; SOO, Y.; MEI, W.; CHEUNG, C. L. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. **Nano Lett.**, v. 11, p. 2666–2671, 2011.
17. KROGER, F. A.; VINK, H. J., **Solid State**. Phys. 3 (1956) 223.
18. TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 38, p. 439-520, 1996.
19. LIU, J.; ZHAO, Z.; WANG, J.; XU, C.; DUAN, A.; JIANG, G.; YANG, Q. The highly active catalysts of nanometric CeO₂-supported cobalt oxides for soot combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 185–195, 2008.
20. SANTOS, Carlos Christiano Lima dos. **Síntese e Aplicação Biotecnológica de Nanoestruturas de Óxido de Cério (IV), Obtidas pelo Método Hidrotermal de Micro-ondas**. João Pessoa, 2013. 135p. Tese (Doutorado), Universidade Federal da Paraíba.
21. LAHA, S. C.; RYOO, R. Synthesis of thermally stable mesoporous cerium oxide with nanocrystalline frameworks using mesoporous silica templates. **Chemical Communications**, v.17, p. 2138-2139, 2013.
22. SKORODUMOVA, N. V.; SIMAK, S. I.; LUNDQVIST, B. I.; ABRIKOSOV, I. A.; JOHANSSON, B. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. **Phys. Rev. Lett.**, v. 89, p. 166601, 2012.
23. GAO, P.; KANG, Z.; FU, W.; WANG, W.; BAI, X. Electrically driven redox process in cerium oxides. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 4197–4201, 2010.
24. ESCH, F.; FABRIS, S.; ZHOU, L.; MONTINI, T.; AFRICH, C.; FORNASIERO, P.; COMELLI, G.; ROSEI, R. Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates. **Science**, v. 309, p. 752-755, 2015.
25. MAMONTOV, E.; EGAMI, T.; BREZNY, R.; KORANNE M.; TYAGI, S. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 11110-11116, 2000.

26. PUSHKAREV, V. V.; KOVALCHUK, V.I.; D'ITRI, J. L. Probing Defect Sites on the CeO₂ Surface with Dioxygen. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 5341-5348, 2014.
27. PITKETHL, M. J. "Nanomaterials: The driving force", **Nanotoday**, v. 7, p. 20-29, 2004
28. The Royal Society and the Royal Academy of Engineering, **Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties**, London, 2004.
29. Comittee for the Review of the National Nanotechnology Initiative, **Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative**, The National Academies, 2004.
30. KEAR, B. H.; COLAIZZE, W. E.; LIAO, S. C. On the processing of the nanocrystalline and nanocomposite ceramics, **Scripta Materials**, v. 44, p. 2065-2068, 2001.
31. KUCHIBHATA, S. V. N. T.; Karakd, A. S. I.; BERA,D.; SEAL, S. One dimensional nanostructured materials, **Progress in Materials Science**, v. 52, p. 699-913, 2007
32. COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**. v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.
33. CARREÑO, N. L. V.; LEITEM, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. **Química Nova**. v. 25, n6a, p935-942, 2012.
34. PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating using the same to form a capacitor. U. S. Patent. n. 3 330 697, 1967.
35. LOPES, E. E. S. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados. Tese de Doutorado**. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.
36. ZANETTI, S. M. **Filmes Finos de SrTiO₃ obtidos através de precursores poliméricos. Dissertação de Mestrado**. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1997.
37. CÂMARA, S. C. da. **Síntese e Caracterização a nível nanométrico da fase Li₂(M)Ti₃O₈, M=Zn, Co e Ni pelo método Pechini**. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.
38. LESSING, P. A. Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceramic Bull.**, 68 (5): 1002-1007, 1989.
39. MASATO, K. et al.; **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. , 12: 95, 1998.

40. TAI, L.-M. e LESSING, P. A. Modified resin intermediate processing of perovskite powder : part I – optimization of polymeric precursor. **Journal of Materials Research**., 7 (2): 502-510, 1992.
41. COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂**. Tese de Mestrado – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais EESC, IQSC, e IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1998.
42. SKOFIC, I. K.; STURM, S., CEH, M.; BUKOVEC, N. **CeO₂ thin films by sol-gel deposition and annealed in air or argon**. Thin Solid Films. v.422, p.170-175, 2002.
43. MAMBRINI, G. P. **Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal**. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade de São Carlos, São Carlos – SP, 2008.
44. LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexivo de sulfeto de zinco para células solares**. Tese de Mestrado. Departamento de Física e Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2007.
45. NOBRE, M. A. L. **Estudo da formação de fases no sistema ZnO.Sb₂O₃ por síntese química e efeito de cátions de metais de transição sobre a cristalinidade**. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade de São Carlos, São Carlos – SP, 1995.
46. VEST, R. W. Materials Aspects of Thick-Film Technology. In: Buchanan, R. C.2. ed. **Ceramic Materials for Electronics**. New York: Marcel Dekker Inc., p.435–488.1991.
47. KUO, D. H., CHANG, C. C., SU, T. Y., WANG, W. K., LIN, B. Y., **Journal of the European Ceramic Society**, 21, 1171,2011.
48. SILVA, C. C., ALMEIDA, A. F. L., de OLIVEIRA, R. S., PINHEIRO, A. G., GÓES, J. C.,SOMBRA, A,S. B., **Journal of Materials Science**, 38, 3713,2003.
49. ALMEIDA, A. F. L., FECHINE, P. B. A., SASAKI, J. M., Ayala, A. P., GÓEs, J. C.,PONTES, D. L., Margulis, W., Sombra, A. S. B., **Solid State Sciences**, 6, 267, 2004.
50. SILVA, C. C. et al. Hydroxyapatite screen-printed thick films: optical and electrical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 260-268, 2015.
51. ANSARI, S. G.; ANSARI, Z. A.; KADAN, M. R.; KAREKAR, R. N. & AYER, R.C. The effect of humidity on an SnO₂ thick –film planar resistor. **Sensors and Actuators B**, v.21. n.3, p-159. 2013
52. REDDY, M. H. M. & CHANDORKAR, A. N.; Response study of electron-beam evaporated thin-film tin oxide gas sensors. **Sensors and Actuators B**, v.9, n.1.p-12. 1992.

53. AVELLANEDA, César Antônio Oropesa. **Desenvolvimento de Janelas Eletrocromicas Preparadas pelo Processo Sol-Gel**. São Carlos, 1999. 102p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
54. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, n.2, p.-171-80, 1995.
55. YAMAZOE, N.; KUROKAWA, Y. & SEYAMA, T. Effects of additives on semiconductor gas sensors. **Sensor and Actuators B**. v. 4, p.2, 1983.
56. TAKAO, Y.; IWANAGA, Y.; SHIMISU, Y.; & EGASHIRA, M. Trimethylamine-sensing mechanism of TiO₂-based sensors 1. Effects of metal additives on trimethylamine- sensing properties of TiO₂ sensors. **Sensor and Actuators B**. v.10, p-3, 1993
57. PONCE, M. A.; ALDAO. C. M.; CASTRO, M. S. Adsorción de oxígeno en sensores de película gruesa de SnO₂ dopados con Pd. **BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÂMICA Y VIDRIO**; Madrid, vol. 43 p. 686 – 690, 2014
58. Hwang, C. C.; Huang, T. H.; Tsai, J. S.; LIN, C. S.; PENG, C. H. Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route. **Materials Science and Engineering B** 132 (2006) 229–238
59. LY, M. **Desenvolvimento e análise de filme anti-reflexivo de sulfeto de zinco para células solares**. Tese de Mestrado. Departamento de Física e Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2007.
60. ALBARICI, V. C. **Síntese e caracterização de pós de Li₂TiSiO₅ e Na₂TiSiO₅**. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos- SP, 2004.
61. BERENGUE, O.M. **Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Carlos. São Carlos – SP, 2010.
62. SOUZA, Josemar de. **Filmes Fino de Óxido de Cério Depositados por Spray-Pirólise**. Campos dos Goytacazes, 2005. 69p. Dissertação (Mestrado), Centro de Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense.
63. PONCE, M. A.; ALDAO. C. M.; CASTRO, M. S. Effects of previous treatments on the electrical response of SnO₂-thick films exposed to a CO atmosphere. **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY**. Amsterdam, Holanda. 2005 vol. 123 p. 130 – 135

64. WOLCYRZ, M.; KEPINSKI, L. "Rietveld refinement of the structural of CeOCl formed in Pd/CeO₂ catalyst: notes on the existence of a stabilized tetragonal phases of La₂O₃ in La-Pd-O system", **Journal os Solis State Chemistry**, v. 99, p. 409-413, 1992.
65. H. Klug, L. Alexander, "X-Ray diffraction procedures". New York, John Wiley and Sons, 1962.
66. PONCE, M. A.; ALDAO. C. M.; CASTRO, M. S. Adsorción de oxígeno en sensores de película gruesa de SnO₂ dopados con Pd. **BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO**; Madrid, vol. 43 p. 686 – 690, 2014
67. HALLIDAY, RESNICK, WALKER; **Fundamentos da Física**, Vol. 4, 8ª Edição, LTC, 2009.
68. Madou, Marc J., Roy Morrison, S., "Chemical Sensing with Solid States Devices" **Academic Press, Inc.**, San Diego, 1989.