

unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

REGINA CELIA DE DEUS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS E FOTOLUMINESCENTES
DAS NANOPARTÍCULAS DO CeO₂ MODIFICADAS COM La PELO
MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS**

GUARATINGUETÁ

2013

REGINA CELIA DE DEUS

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS E FOTOLUMINESCENTES
DAS NANOPARTÍCULAS DO CeO₂ MODIFICADAS COM La PELO
MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS**

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

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

**GUARATINGUETÁ
2013**

D486e	<p>Deus, Regina Celia de</p> <p>Estudo das propriedades óticas e fotoluminescentes das nanopartículas do CeO₂ modificadas com La pelo método hidrotermal assistido por microondas / Regina Celia de Deus – Guaratinguetá : [s.n], 2013.</p> <p>82 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 72-82</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões</p> <p>Coorientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Algatti</p> <p>1. Nanoestrutura 2. Fotoluminescência I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU620.1(043)</p>
-------	---

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS E FOTOLUMINESCENTES
DAS NANOPARTÍCULAS DO CeO₂ MODIFICADAS COM La PELO
MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS**

REGINA CELIA DE DEUS

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Unesp-Feg



Prof. Dr. FILIBERTO GONZÁLEZ GARCIA
UNIFEI

Janeiro de 2013

DADOS CURRICULARES

REGINA CELIA DE DEUS

NASCIMENTO	06.04.1975 – SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	Luiz Maria de Deus Maria Aparecida Albano de Deus
1996/2002	Curso de Graduação Licenciatura em Física na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2000	Curso de Física Moderna para Professores de Física do Ensino Médio – Estrutura da Matéria e Física Nuclear na Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá.
2011/2013	Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho as pessoas que lutam diariamente ao meu lado, transmitindo fê, amor, alegria, determinação, paciência, e coragem, tornando os meus dias mais felizes e bonitos. Aos meus pais, Luiz Maria de Deus e Maria Aparecida Albano de Deus, pela educação que me deram, pois esta foi a base perfeita para a construção do meu saber. À minha irmã Angelica Cristina Albano de Deus, grande amiga e companheira. Sem vocês eu não seria nada!

AGRADECIMENTOS

À Deus, que está acima de todas as coisas deste mundo, que ouve e concede os nossos desejos, vontades e sonhos. E Nossa Senhora Aparecida, mãe amável que me colocou em seu colo, me amparou quando nas minhas dificuldades e desatou os nós na minha vida.

Aos meus pais, Luiz Maria de Deus e Maria Aparecida Albano de Deus, pela confiança, amor, cuidado, sabedoria e principalmente por acreditarem em mim. À minha irmã Angelica Cristina Albano de Deus por todo apoio que recebi, pelas conversas, orientações, mas também pelo carinho e delicadeza nos incentivos.

Ao Professor Alexandre Zirpoli Simões pela amizade, orientação e oportunidade de iniciar minha carreira científica com novas idéias e críticas construtivas.

Ao Professor Mauricio Antônio Algatti pela co-orientação.

Aos Professores que participaram da minha qualificação e ajudaram nas correções deste trabalho (Francisco Moura Filho, Rogério Pinto Mota, Heloisa Acciari e Filiberto González Garcia).

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

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

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

Ao Neto e Guilherme, pela ajuda na realização desse trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida.

O meu muito obrigado, sem todos vocês esta pesquisa não poderia ser concluída.

Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade:

CAPES – através do PROGRAMA INSTITUCIONAL DE CAPACITAÇÃO DE
DOCENTES – PICD.

“Feliz o homem que não procede conforme o conselho dos ímpios. Ele será como uma árvore plantada à beira do riacho, que dá frutos no devido tempo; e em tudo quanto faz tem êxito”.

Salmo 1,1s

DEUS, R. C. **Estudo das propriedades óticas e fotoluminescentes das nanopartículas do CeO₂ modificados com La pelo método hidrotermal assistido por microondas.** 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

RESUMO

O método de síntese hidrotermal assistido por microondas (HAM) demonstrou ser um método de síntese eficiente na obtenção de nanopartículas, devido ao fato de sua cinética de reação auxiliar na formação de materiais, em escala nanométrica com diferentes morfologias. Este método permite o emprego de baixas temperaturas de síntese. Para o referido estudo foi utilizado 100°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e baixo tempo de processamento, obtendo baixo custo de energia, sendo o resultado ambientalmente amigável. Isto posto, a pesquisa consiste em investigar as propriedades óticas e fotoluminescentes do CeO₂ dopado com La processados em HAM. As sínteses das nanoestruturas unidimensionais (1D) foram realizadas a partir das soluções aquosas diluídas dos sais e ácidos dos reagentes de partida em presença de bases químicas, depois estas soluções aquosas foram processadas para crescimento das partículas. As partículas obtidas após processamento foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo. As propriedades óticas foram investigadas por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível e por medidas de fotoluminescência. A síntese das nanoestruturas 1D foram avaliadas para diferentes mineralizadores e precursores de partida (diferentes sais de céria), pH, temperatura e pressão que podem variar as morfologias das nanoestruturas. Combinando-se cálculos teóricos, experimentos de laboratório e um rigoroso controle da homogeneidade química, estrutura cristalina, nanoestrutura e interação do “cluster” de CeO₂, foi possível entender a organização das nanopartículas e sua estrutura resultante.

PALAVRAS-CHAVE: CeO₂, Hidrotermal Microondas, Fotoluminescência, Nanoestruturas.

DEUS, R. C. **Study of photoluminescence and optical properties of CeO₂ nanoparticle modified with La by hydrothermal method assisted by microwave.** 2013. 82 f. Dissertation (Master in Science) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ABSTRACT

The microwave hydrothermal method (MHM) is an efficient method to obtain nanoparticles, due the fact that is kinetics of crystallization favours the formation of nanomaterials with different morphologies. This method allows to obtain nanoparticles at low syntheses temperature. In this study, the employed temperature was 100°C with a heating rate of 10°C/min and low shorting times offering energy cost saves and being environment friendly. The main focus of this research is to investigate the optical and photoluminsecent properties of undoped CeO₂ and doped with La in the MHM. Unidimensional (1D) nanoparticles were obtained from diluted aqueous solution using salts and acids and mineralizer agents to grow these nanoparticles. The obtained nanoparticles were characterized by X-ray analyses, Raman and Infra-Red spectroscopies. The morphology of nanoparticles was observed by means of field emission scanning electron microscopy. Optical properties were investigated in the UV-VIS spectroscopy region and by means of PL properties. The 1D nanoparticles were obtained in different mineralizers agent, pH, temperature and pressure, which can affect the nanoparticles morphology. By controlling the syntheses, the chemistry homogeneity, crystal structure was possible to understand the mechanism in which the CeO₂ nanoparticles grows.

KEYWORDS: CeO₂. Hydrothermal Microwave. Photoluminescence. Nanostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de CeO_2	16
Figura 2	- a) Representação esquemática de agregado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por FEG-SEM de agregado de nanopartículas CeO_2	17
Figura 3	- Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica ($\text{Fm}3\text{m}$) de CeO_2 . Átomos Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente.....	19
Figura 4	- Fluxograma das aplicações dos compostos de cério.....	20
Figura 5	- Bandas de energia dos semicondutores do tipo “n” e “p”.....	22
Figura 6	- Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria gadolínia.....	23
Figura 7	- Processo de excitação e emissão para um material hipotético.....	26
Figura 8	- Processo de emissão de um material cristalino.....	26
Figura 9	- (a) sistema hidrotérmico microondas; (b) meio reacional aquecido por microondas; (c) acoplamento da água com as microondas.....	28
Figura 10	- Fluxograma do processo de síntese, processamento e caracterização das nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com La utilizando diferentes mineralizadores.....	30
Figura 11	- Fotos do HAM e seus principais componentes (A) copo de teflon, (B) reator.....	31
Figura 11	- (C) Transferência para o copo de teflon e para a célula de hidrotermalização e sistema hidrotermal de microondas.....	32
Figura 12	- Forno de microondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos.....	32
Figura 13	- (a) Solução resultante após centrifugação; (b) lavagem das nanopartículas; (c) secagem das nanopartículas; (d) obtenção das nanopartículas de CeO_2 e $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$	32
Figura 14	- (A) Difratoograma de raios-x de CeO_2 puro preparados com KOH, (a) 1min, (b) 2min, (c) 4min e (d) 8min.....	40
Figura 14	- (B) Difratoograma de raios-x de CeO_2 puro preparados com NaOH, (a) 1min, (b) 2 min, (c) 4min e (d) 8min.....	40

Figura 14	- (C) Difractometria de raios-x de CeO ₂ puro preparados com NH ₄ OH, (a) 1min, (b) 2min, (c) 4min e (d) 8min.....	41
Figura 15	- Espectroscopia de espalhamento Raman do CeO ₂ puro para os três mineralizadores KOH, NH ₄ OH e NaOH.....	43
Figura 16	- Espectroscopia de FT-IR dos pós de CeO ₂ puro para os diferentes mineralizadores.....	44
Figura 17	- (a) Nanopartículas de CeO ₂ puro em KOH.....	46
Figura 17	- (b) Nanopartículas de CeO ₂ em NaOH.....	46
Figura 17	- (c) Nanopartículas de CeO ₂ em NH ₄ OH.....	46
Figura 18	- (a) Nanopartículas de CeO ₂ em KOH, t=8 min.....	48
Figura 18	- (b) Nanopartículas de CeO ₂ em NaOH, t=8 min.....	48
Figura 18	- (c) Nanopartículas de CeO ₂ em NH ₄ OH, t=8min.....	49
Figura 19	- Difractograma de raios-x de nanopartículas Ce _{1-3/4x} La _x O ₂ com KOH para t=8min, (a) x=0, (b) x=0,04, (c) x=0,08 e (d) x=0,12.....	50
Figura 20	- Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para as nanopartículas de Ce _{1-3/4x} La _x O ₂ (a) x = 0; (b) x = 0,04; (c) x = 0,08 e (d) x = 0,12.....	51
Figura 21	- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de Ce _{1-3/4x} La _x O ₂ (x = 0; 0,04; 0,08 e 0,12).....	52
Figura 22	- Espectroscopia de espalhamento Raman de nanopartículas Ce _{1-3/4x} La _x O ₂ com KOH e t=8min (a)x=0; (b)x=0,04; (c)x=0,08 e (d) x=0,12.....	55
Figura 23	- Nanopartículas de CeO ₂ em KOH para (a) 1min, (b) 2min, (c) 4min e (d) 8min.....	57
Figura 24	- Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras Ce _{1-3/4x} La _x O ₂ : x = 0 para os tempos (a) 1min; (b) 2min; (c) 4min e (d) 8min.....	58
Figura 25	- Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras Ce _{1-3/4x} La _x O ₂ x = 0,04 para os tempos (a) 1min; (b) 2min; (c) 4min e (d) 8min.....	59
Figura 26	- Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras Ce _{1-3/4x} La _x O ₂ x = 0,08 para os tempos (a) 1min; (b) 2min; (c) 4min e (d)	

	8min.....	59
Figura 27	- Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ $x = 0,12$ para os tempos (a)1min; (b) 2min; (c) 4min e (d) 8min.....	60
Figura 28	- Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$: (a) $x=0$; (b) $x=0,04$; (c) $x=0,08$ e (d) $x=0,12$ para $t=8min$	60
Figura 29	- Modelo de banda larga: defeitos superficiais e profundos.....	62
Figura 30	- Espectros de FL das nanopartículas de CeO_2 puro com KOH para (a) 1min; (b) 2min; (c) 4min e (d) 8min. Com $\lambda_{excitação} = 350nm$	63
Figura 31	- Espectros de FL das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ com KOH e $x=0,04$ para (a) 1min;(b) 2min; (c) 4min e (d) 8min. Com $\lambda_{excitação}=350nm$	64
Figura 32	- Espectros de FL das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ com KOH e $x=0,08$ para (a) 1min;(b) 2min; (c) 4min e (d) 8min. Com $\lambda_{excitação}=350nm$	64
Figura 33	- Espectros de FL das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ com KOH e $x=0,12$ para (a) 1min;(b) 2min; (c) 4min e (d) 8min. Com $\lambda_{excitação}=350nm$	65
Figura 34	- Deconvolução dos espectros de FL das nanopartículas de CeO_2 puro com KOH em diferentes tempos, (a) 1min,(b) 2min, (c) 4 min,(d) 8min.....	66
Figura 35	- Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: curva I: nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); curva II: nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades; curva III: nucleação múltipla e <i>Ripening de Ostwald</i>	67
Figura 36	- Diagrama esquemático que mostra a formação de nanocristais de CeO_2	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Exemplos de Luminescência.....	24
Tabela 2	- Reagentes utilizados para a síntese das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$	29
Tabela 3	- Tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica de CeO_2 puro para 8min.....	42
Tabela 4	- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ ($x = 0; 0,04; 0,08$ e $0,12$).....	52
Tabela 5	- Parâmetros de rede para algumas fases não estequiométricas do óxido de cério (Ficha ICDD na 34-0394).....	53
Tabela 6	- Tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) de CeO_2 puro e dopado com KOH e $t=8min$	54
Tabela 7	- Tamanho aproximado das nanopartículas a partir das micrografias FEG-SEM de CeO_2 puros com KOH para os quatro tempos.....	56
Tabela 8	- Comparação entre os valores do “band gap” das nanopartículas de CeO_2 puro e dopados com La e com agente mineralizador KOH no HAM.....	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Nanomateriais.....	15
1.2	Nanoestruturas	15
1.3	Objetivos	17
1.3.1	Objetivo Geral	17
1.3.2	Objetivos Específicos	17
1.3.3	Metas.....	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1	Considerações Gerais	19
2.1.1	Cério.....	19
2.1.2	Óxido de Cério.....	19
2.1.3	Aplicações do Ce.....	20
2.1.4	Nanocristais semicondutores em nanoescala	21
2.1.5	Dopagem de semicondutores.....	21
2.1.6	CeO ₂ dopado com La	22
2.1.7	Luminescência	23
2.1.8	Fotoluminescência em óxidos cristalinos	26
2.1.9	Síntese Hidrotérmica-Microondas	27
3	MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1	Reagentes utilizados	29
3.2	Procedimento experimental	29
3.3	Síntese das nanopartículas de Ce _{1-3/4x} La _x O ₂	30
3.4	Crescimento e obtenção dos materiais nanoparticulados	31
4	MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	33
4.1	Difração de raio-X.....	33
4.2	Refinamento de Rietveld	33
4.3	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	34
4.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	35
4.5	Espectroscopia ótica nas regiões do ultravioleta e visível	35
4.6	Microscopia eletrônica de varredura de campo (FEG-SEM).....	36
4.7	Cálculo da energia da banda proibida “BAND GAP”	36
4.8	Espectroscopia de fotoluminescência.....	37
4.9	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Análise da difração de raios-X e refinamento de Rietveld.....	39
5.2	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	42
5.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	43
5.4	Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG-SEM).....	45
5.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	47
5.6	Espectroscopia ótica na região do uv-visível e espectroscopia de fotoluminescência	57
5.6.1.	Mecanismos de crescimento das nanopartículas	66
6	CONCLUSÃO.....	69
7	DIFICULDADES ENCONTRADAS NA EXECUÇÃO DO PROJETO.....	70
8	SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS.....	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais

Nanopartículas de Cerio (CeO_2) têm sido considerado como um nanomaterial importante para aplicações em catalisadores, células combustíveis, absorvedores ultravioleta, materiais de armazenamento de hidrogênio, sensores de oxigênio, dispositivos ópticos e polimento de materiais. Vários métodos foram desenvolvidos para preparar nanopartículas de CeO_2 , incluindo tratamento convencional hidrotérmico, co-precipitação, precursor polimérico, método de fluxo, decomposição organometálica, aquecimento assistido por microondas, e microondas-hidrotermal (SANTOS, 2008).

Entre os vários métodos, a cristalização hidrotérmica é um processo interessante para preparar nanopartículas com baixa temperatura de síntese. O método hidrotérmico assistido por microondas, requer tempos mais baixos, e temperatura (inferior a 200°C) para se obter as nanopartículas. Por este motivo, a introdução de aquecimento por microondas com o método convencional, hidrotérmico é vantajoso para a síntese de nanopartículas, porque o aquecimento por microondas permite uma redução do tempo de processamento e custos de energia. Da mesma forma, as partículas com tamanho e forma desejados pode ser produzido se os parâmetros tais como o pH da solução, temperatura da reação, tempo de reação, concentração de soluto e do tipo de solvente são cuidadosamente controladas (LEE; CHOI, 2004).

Uma modificação do método hidrotérmico desenvolvido por (KOMARNENI, 1992, 1993, 1994). Este método envolve a introdução de microondas durante a síntese hidrotérmica para aumentar a cinética da cristalização por uma a duas ordens de grandeza em comparação com o convencional hidrotermal. O forno de microondas, método hidrotermal apresenta vantagens tais como a conveniência, rapidez e custo-efetividade. Sistemas de ceria com partículas nanométricas foram sintetizadas com sucesso pelo método MAH utilizando uma temperatura relativamente baixa e tempo de reação curto (KOMARNENI, 1995).

1.2 Nanoestruturas

Material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) menor que 100 nm (GLEITER, 1992, 1995) e são definidos como materiais policristalinos, mono ou multifásicos com tamanhos de grãos na

escala nanométrica, constituídos principalmente de nanocristais (KEAR; COLAIZZI; LIAO, 2001).

Estes materiais, que têm manipulação controlada de sua estrutura em nível atômico, podem ser classificados de acordo com sua microestrutura, composição química ou quanto à sua forma dimensional (GLEITER, 2000).

Devido a estas dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados policristalinos são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos microestruturados. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os grãos (KEAR; COLAIZZI; LIAO, 2001).

Os pós nanoparticulados possuem a característica de se aglomerar ou se agregar. Os aglomerados são definidos como um conjunto de nanopartículas mantidas próximas por forças fracas dos tipos van der Waals figura 1.

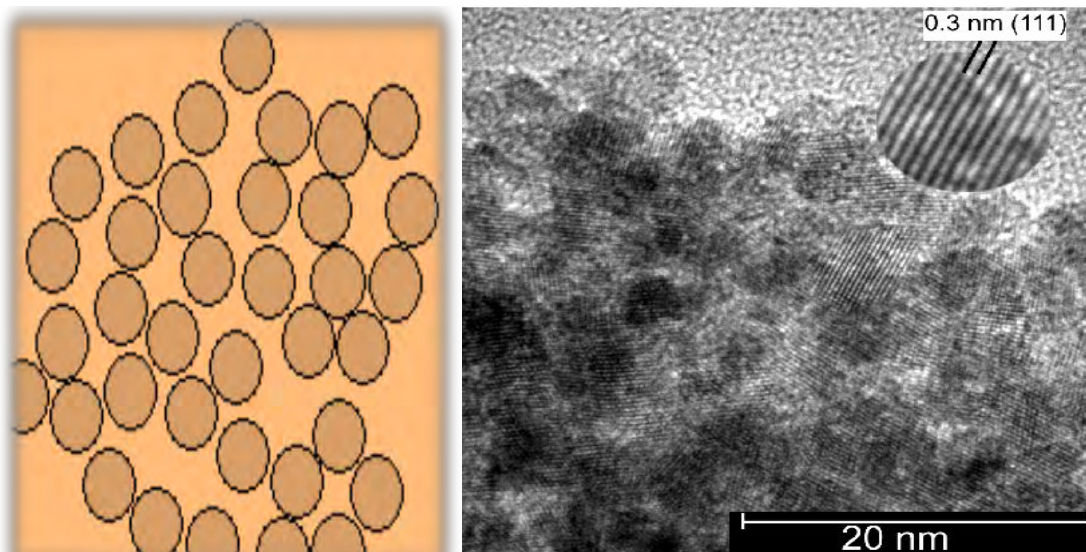


Figura 1 - a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de CeO_2 .

Os agregados são formados de nanopartículas fortemente ligadas entre si como demonstra a figura 2 (NONO, 2006).

Os materiais nanoestruturados podem ainda, receber outra classificação baseada na sua dimensão zero, a qual corresponde ao agrupamento de átomos ou conjunto de agrupamentos, denominados *clusters*.

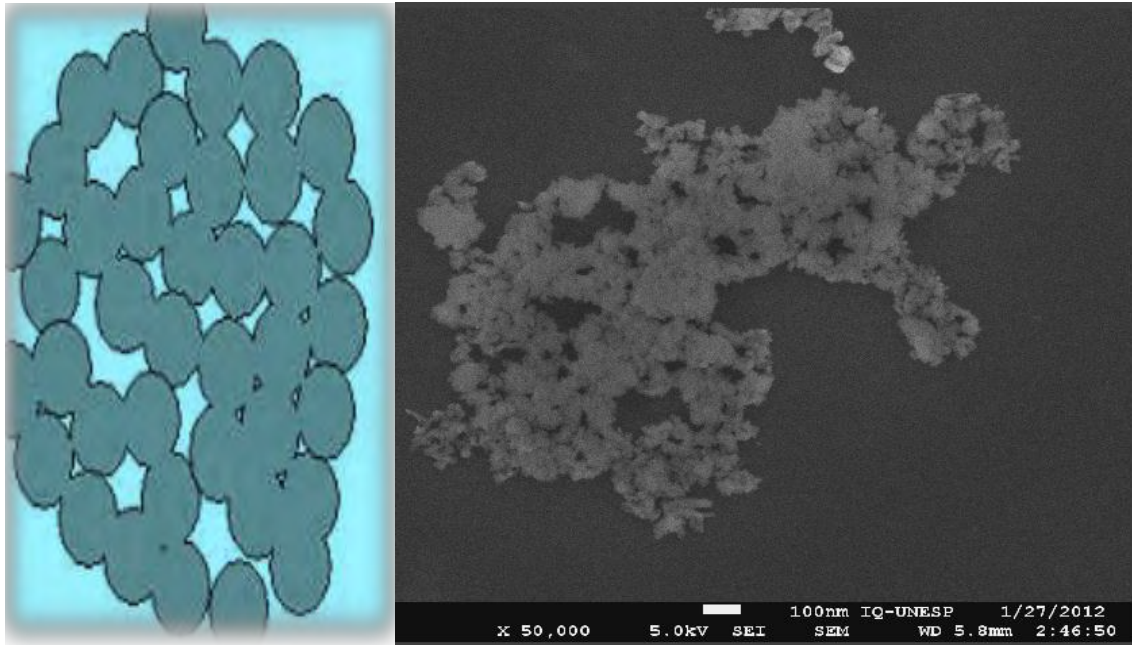


Figura 2 - a) Representação esquemática de agregado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por FEG-SEM de agregado de nanopartículas CeO_2 .

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Investigar as propriedades ópticas e fotoluminescentes de materiais nanoparticulados do CeO_2 puro e modificados com La obtidos pelo método hidrotermal assistido por microondas.

1.3.2 Objetivos Específicos

Obter as partículas na forma de pós ultrafinos pelo processo hidrotermal assistido por microondas. Analisar a influência das bases KOH, NaOH e NH_4OH (mineralizadores) sobre a morfologia e as propriedades ópticas destes materiais.

Otimizar os parâmetros de síntese das nanopartículas em função da temperatura e tempo de cristalização.

Avaliar as propriedades ópticas após a excitação destes materiais com diferentes comprimentos de onda na região do visível e ultravioleta.

1.3.3 Metas

Para atingir os objetivos específicos as seguintes metas foram focadas:

- Estabeleceu as seguintes condições de síntese (pH, agente mineralizador, temperatura e tempo de síntese para obtenção de nanopartículas monofásicas e com níveis de aglomerados controlados;
- Análise da concentração de terra rara (La^{3+}) nas propriedades óticas e fotoluminescentes;
- Investigar o papel dos defeitos cristalinos nas propriedades semicondutoras do CeO_2 .

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Considerações Gerais

2.1.1 Cério

O íon cérico é um poderoso agente oxidante, mas quando associado com o oxigênio, um agente ligante fortemente coordenado, ele é completamente estabilizado tornando-se óxido de cério, $Ce^{4+}O_2$. Esta é a forma do cério mais utilizada. Cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras. Suas propriedades químicas proporcionam muitos usos tecnológicos. Ele é caracterizado quimicamente como tendo dois estados de valência: Ce^{4+} denominado cérico e Ce^{3+} denominado ceroso (CERIUM, 1995).

2.1.2 Óxido de Cério

O óxido de cério possui a estrutura tipo fluorita, CaF_2 , com grupo espacial $Fm\bar{3}m$, com quatro átomos de cério e oito oxigênio por célula unitária, com mostra a figura 3 (SKORODUMOVA, 2001). O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério, CeO_2 , também chamado céria ou óxido de cério (CERIUM, 1995). Ambos os óxidos de Ce são compostos refratários, os quais são opticamente transparentes na região do espectro visível e altamente absorventes na região do ultra-violeta.

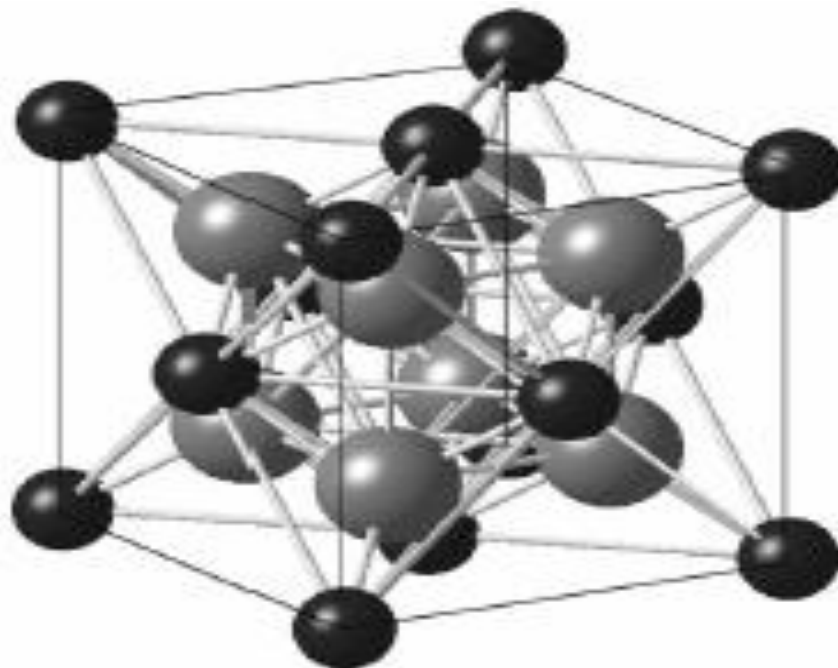


Figura 3- Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica ($Fm\bar{3}m$) de CeO_2 . Átomos Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente (SKORODUMOVA, 2001) .

2.1.3 Aplicações do Ce

São inúmeras as áreas de aplicações tecnológicas do cério (CERIUM, 1995 e MARTINS; ISOLANI, 2005), tais como: metalurgia, vidros e cerâmicas, catálise de oxidação de poluentes, materiais luminescentes. Em cada uma dessas áreas existe um grande número de materiais, onde o Ce está presente em maior ou menor quantidade. (SKORODUMOVA, 2001 e HIBINO, 2000).

Os compostos de cério têm um enorme potencial para aplicação em diversas vertentes tecnológicas, devido a alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre (MARTINS, 2007). Algumas dessas aplicações são mostradas no fluxograma da Figura 4.

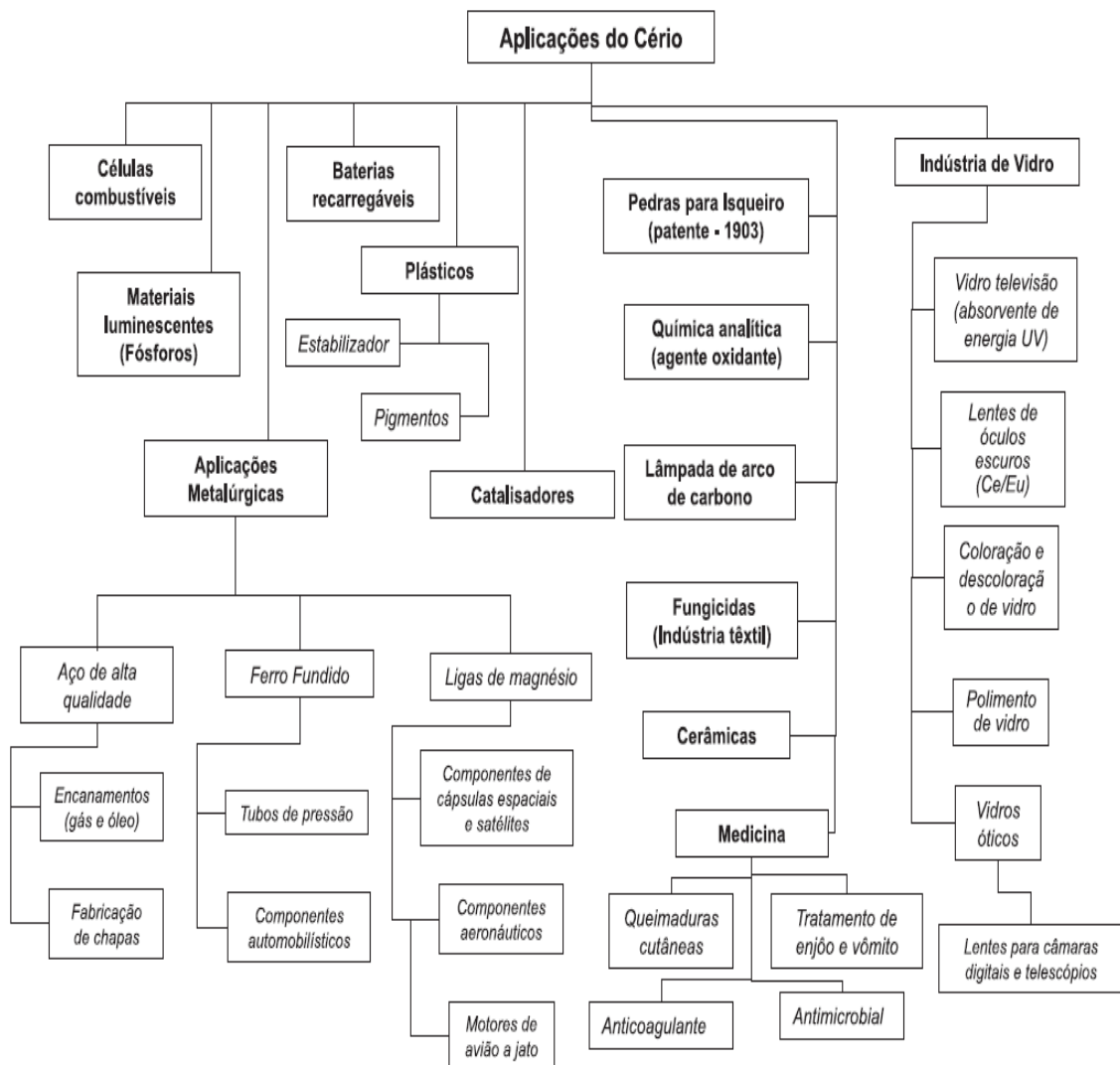


Figura 4- Fluxograma das aplicações dos compostos de cério (MARTINS, 2007).

2.1.4 Nanocristais semicondutores em nanoescala

Semicondutores são materiais com poucos elétrons de condução. Eles tornam-se condutores pela agitação térmica dos elétrons ou, pela dopagem do material com outros átomos que contribuem com elétrons para a banda de condução (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 1996).

Os semicondutores são conhecidos por terem os estados vazios adjacentes à banda de valência parcialmente indisponíveis. Os elétrons, portanto, precisam atravessar um espaçamento que separa a banda de valência da banda de condução para que haja condução. Para isso é necessário fornecer ao elétron a diferença de energia entre estes dois estados, que é aproximadamente igual à energia de espaçamento entre as bandas.

Salienta-se que nestes materiais semicondutores, sua condutividade elétrica pode ser alterada por estímulos externos, tais como campo magnético e campo eletromagnético. Entre estes materiais, os nanocristais semicondutores têm atraído um grande interesse ao longo dos últimos anos devido suas propriedades serem diferentes dos materiais micrométricos. Entre essas propriedades, a modificação da energia do *band gap* é a mais interessante para os semicondutores. Controlando esta energia (por intermédio da forma, defeitos estruturais, entre outros) pode-se observar diferentes propriedades do mesmo material. Estes tipos de semicondutores possuem um grande número de aplicações, tais como displays de tela plana, sensores óticos, dispositivos eletroluminescentes, janelas de infravermelho, catalisadores e lasers (FERRER, 2012).

2.1.5 Dopagem de semicondutores

A dopagem de um material semicondutor consiste na adição de impurezas químicas na rede cristalina a fim de modificar suas propriedades. A adição de pequenas porcentagens de um átomo estranho na rede pode causar modificações drásticas nas propriedades do material. Os semicondutores dopados podem ser denominados do tipo “n” ou “p”.

Os semicondutores do tipo “n” são aqueles dopados com impurezas capazes de fornecer elétrons para o sistema. Estes elétrons possuem energias de ligação muito menores que as dos elétrons ligantes, podendo assim, ser excitados muito mais facilmente. Os elétrons fornecidos pelo dopante encontram em níveis mais próximos ao topo da banda proibida do que os elétrons de valência.

Quando o cristal semiconductor possui impurezas capazes de receber elétrons do sistema, é chamado de semiconductor do tipo “p”. Esses dopantes, quando adicionados ao sistema resultam em “buracos” níveis disponíveis para elétrons. Estes níveis criados não se encontram na banda de valência, já que um elétron dessa banda precisa receber uma certa energia para ocupar esse estado (CALLISTER, 2007).

A Figura 5 representa as bandas de energia dos semicondutores do tipo “n” e “p”.

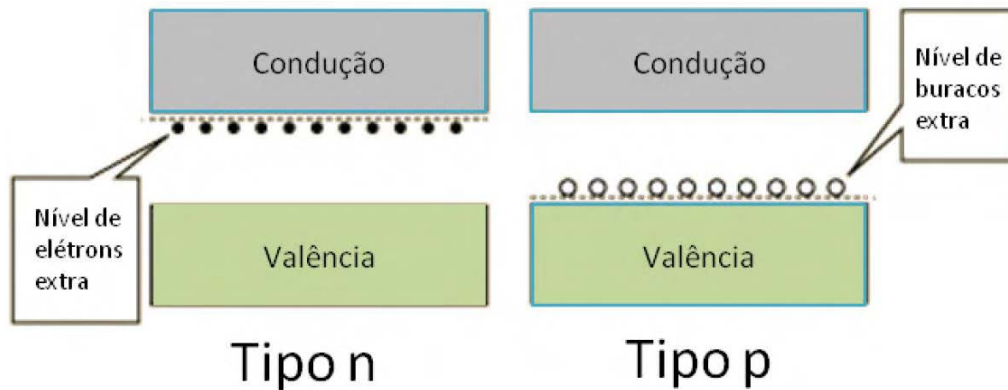


Figura 5- Bandas de energia dos semicondutores do tipo “n” e “p”(NAVES, 2000).

Nanocristais semicondutores dopados são uma nova classe de materiais fotoluminescentes. A dopagem com centro opticamente ativo cria novas possibilidades de pesquisas e também novas aplicações para estruturas em nanoescala (YANG, 2001).

2.1.6 CeO₂ dopado com La

A dopagem mais comumente empregada é aquela em que íons trivalentes de terras raras são introduzidos substitucionalmente na estrutura cristalina do óxido de cério, gerando vacâncias de oxigênio para preservar a neutralidade elétrica. A introdução do óxido de lantânio na estrutura cristalina do óxido de cério ocorre de acordo com a equação:



De acordo com a notação de Kröger e Vink (WAHAB, 2005) La'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon La^{3+} , $\text{O}^{\text{x}}_{\text{O}}$ representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e V_{O} é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.

O modelo da estrutura da solução sólida óxido de cério-lantânio é similar ao sistema óxido de cério-gadolínio cuja representação esta ilustrada na figura 6 (INABA, 1999).

Os círculos pequenos representam os íons oxigênio, os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} ocupam o centro de oito pequenos cubos, de forma alternada. O quadrado mostrado na posição de corpo centrado do cubo grande representa uma vacância de oxigênio. O deslocamento dos íons O^{2-} da posição ideal na estrutura fluorita é representado pelas setas (INABA, 1999).

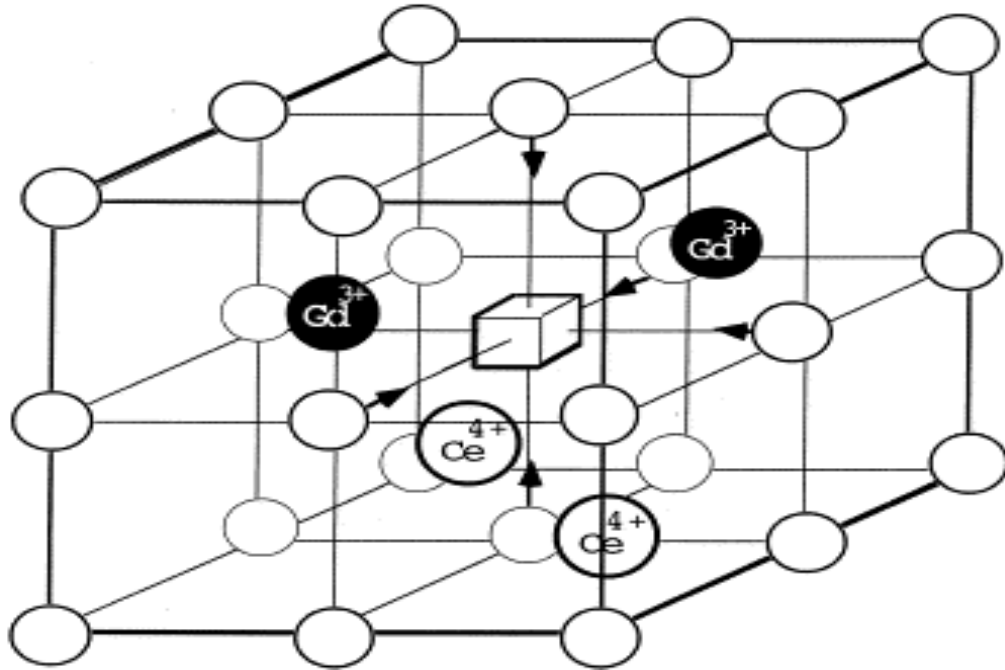


Figura 6- Modelo de estrutura cristalina da solução sólida cério gadolínio (INABA, 1999).

2.1.7 Luminescência

Um material luminescente, também chamado de fósforo, é um sólido que converte energia em certos tipos de radiação eletromagnética, que possui comprimento de onda menor que da radiação térmica. Ao aquecer um sólido a uma temperatura superior a $600^{\circ}C$, ele emite radiação infravermelha, portanto, trata-se de radiação térmica e não luminescente. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente é geralmente na faixa visível, mas pode ocorrer também em outras regiões espectrais, tais como o ultravioleta (UV) ou infravermelho (IV) (ROSA, 2009).

Luminescência é a conversão de radiação ou outras formas de energia em luz visível, ocorrendo quando a radiação incidente excita os elétrons da banda de valência, através do gap de energia, para a banda de condução. Ao retornarem para banda de valência, fótons são emitidos. Esta emissão por um material luminescente pode ocorrer nas regiões do visível, UV ou IV do espectro eletromagnético.

No que dizem respeito à ciência e engenharia de materiais, pesquisadores têm buscado elucidar quais aspectos físicos dominam a luminescência em sólidos, buscando com isto, tornar tecnologicamente viável a reprodutibilidade e o aumento da eficiência de dispositivos eletro-ópticos, por exemplo: lâmpadas, *lasers*, sensores de radiação e diodos emissores de luz visível (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Na natureza, a luminescência é um fenômeno físico que pode se manifestar das mais variadas maneiras, dependendo essencialmente do tipo de energia responsável pelo processo de excitação eletrônica (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Na Tabela 1 estão descritos alguns exemplos comuns desta propriedade óptica (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Tabela 1 – Exemplos de Luminescência

Tipo de Luminescência	Origem da Energia de Excitação
<i>Bioluminescência</i>	Mecanismos biológicos
<i>Catodoluminescência</i>	Feixe de elétrons de alta energia
<i>Eletroluminescência</i>	Tensões elétricas
<i>Fotoluminescência</i>	Fótons
<i>Quimioluminescência</i>	Reações químicas
<i>Termoluminescência</i>	Termicamente estimulada por uma outra fonte de energia

As emissões luminescentes envolvem transições eletrônicas entre os estados eletrônicos característicos da substância emissora. O espectro de emissão, para muitas substâncias, independe da natureza da fonte de excitação. O fenômeno luminescente é essencialmente uma emissão espectroscópica (PRASS, 2003).

De um modo geral, a fotoluminescência é um fenômeno ótico produzido quando um material é excitado e exibe uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons. A onda eletromagnética irradiada por fotoluminescência tem, em regra, um comprimento de onda maior do que a onda eletromagnética que causa esta luminescência. Os primeiros estudos

fotoluminescentes foram realizados com materiais cristalinos, cuja emissão ocorre em temperaturas criogênicas, limitando a aplicação destes materiais (BLASSE, 1979).

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informação simultânea de defeitos e da formação de novos estados na região do “gap” em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Sendo que estes podem também apresentar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e óticas (MIKHAILIK, 2005).

A figura 7 ilustra os processos de excitação e de emissão para um material sólido, com a representação esquemática dos níveis de energia. E_0 é o estado fundamental e, de E_1 a E_5 estão representados os estados excitados. Com baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 (LUCENA, 2004).

Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fóton, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética, que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico (LUCENA, 2004).

Quando o elétron é excitado para o nível E_5 , este perde energia até atingir o nível E_2 . Como o intervalo dos níveis E_2 e E_1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível E_2 , emitindo um fóton, alcançando o nível E_1 ou E_0 . Se o material decai radiativamente para o nível E_1 , este decai não radiativamente por intermédio do pequeno intervalo para o estado fundamental (LUCENA, 2004).

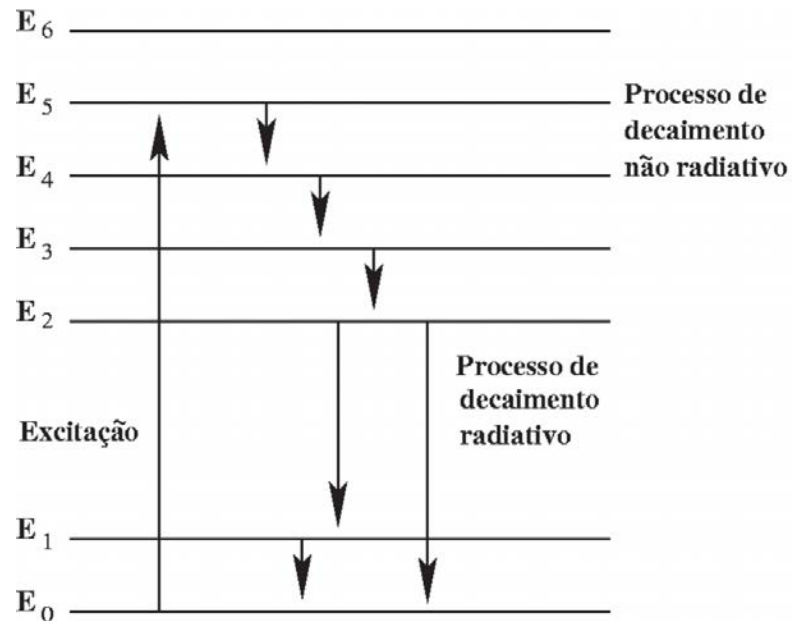


Figura 7- Processo de excitação e emissão para um material hipotético (LUCENA, 2004).

2.1.8 Fotoluminescência em óxidos cristalinos

Os materiais cristalinos possuem uma estrutura organizada a longo alcance com uma repetição periódica. Quando se incide um certo tipo de radiação eletromagnética (radiação de excitação) no material cristalino, a radiação é absorvida pelo centro luminescente ou ativador, produzindo o estado excitado, como pode ser visto na figura 8.

O estado excitado retorna ao estado fundamental perdendo energia. Parte desta energia é dissipada e se converte em calor (processo não radiativo), a outra parte é aproveitada no processo de emissão de luz.

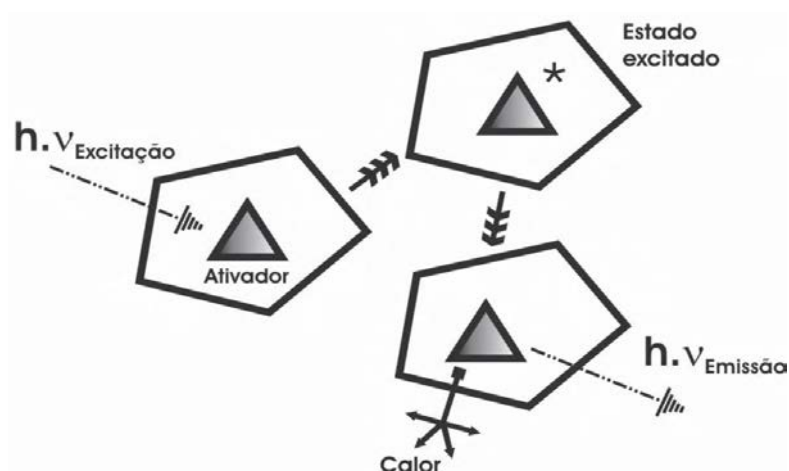


Figura 8- Processo de emissão de um material cristalino (LUCENA, 2004).

2.1.9 Síntese Hidrotérmica-Microondas

O termo síntese hidrotérmica-microondas foi proposto por Komarneni e colaboradores em 1992 e recentemente tem sido utilizado para síntese rápida de numerosas cerâmicas e pós-metálicos (FASOL, 1998; YU, 2004; LIEBER, 1998; ZHU, 2002; TENNE, 1992).

A síntese hidrotérmica produz pós com alta pureza, alta cristalinidade, tamanho médio de partícula de 3 nanômetros até micrometros, estreita distribuição de partículas e bom controle estequiométrico, a baixas temperaturas. Ela é uma técnica de síntese rápida e pode ter alto rendimento de produto. Com ela o tamanho e morfologia das partículas podem ser controlados alterando-se as variáveis do processo (HU, 1999).

Comparada a outros métodos, a síntese hidrotérmica é reconhecida como ideal para a precipitação de pós-cerâmicos com pequeno tamanho de partícula, morfologia uniforme e alta cristalinidade em um único passo experimental, utilizando baixas temperaturas e pressões (FASOL, 1998; YU, 2004; LIEBER, 1998; ZHU, 2002; TENNE, 1992).

O processamento hidrotérmico envolve o tratamento de soluções homogêneas ou (hidro) suspensões de óxidos a temperaturas entre 60 e 500°C. É necessária alta pressão para manter uma fase em solução (fase líquida com sais dissolvidos) em temperaturas elevadas (FASOL, 1998; YU, 2004; LIEBER, 1998; ZHU, 2002; TENNE, 1992).

Esta fase em solução, que deve ser mantida durante a síntese, funciona como meio para o transporte de massa, promovendo uma rápida cinética de transformação de fase. Desta forma, esta técnica é bastante indicada para a preparação de partículas cristalinas (FASOL, 1998; YU, 2004; LIEBER, 1998; ZHU, 2002; TENNE, 1992).

Neste processo, a energia livre necessária para estabilizar várias fases em equilíbrio, sob condições atmosféricas, é reduzida. Isto permite que estas fases possam ser formadas pelo efeito da temperatura e pressão. Uma variável da técnica de síntese hidrotérmica é a síntese hidrotérmica assistida por microondas (FASOL, 1998; YU, 2004; LIEBER, 1998; ZHU, 2002; TENNE, 1992). Ela oferece algumas vantagens distintas sobre a síntese hidrotérmica convencional (MA; BANDO; SATO, 2002):

- (a) rápido aquecimento até a temperatura de cristalização, devido ao aquecimento volumétrico, resultando em nucleação homogênea;
- (b) rápida saturação pela dissolução de géis precipitados;
- (c) menor tempo de cristalização comparado ao aquecimento em autoclave convencional;
- (d) processo eficiente e econômico.

Uma característica importante da síntese por microondas é a pequena variação de temperatura no meio reacional (gradiente térmico), já que o aquecimento da solução e processamento dos materiais é direto e homogêneo, proporcionando uma nucleação homogênea e crescimento uniforme das partículas (SCZANCOSK, 2009; KINGSTON, 1988).

No sistema hidrotérmico microondas a radiação eletromagnética interage com os dipolos induzidos ou permanentes das moléculas do solvente (água) e das partículas dispersas. Os dipolos das moléculas orientam-se na mesma direção do campo elétrico dessas ondas. A figura 9 exibe o sistema por microondas, assim como o meio reacional:

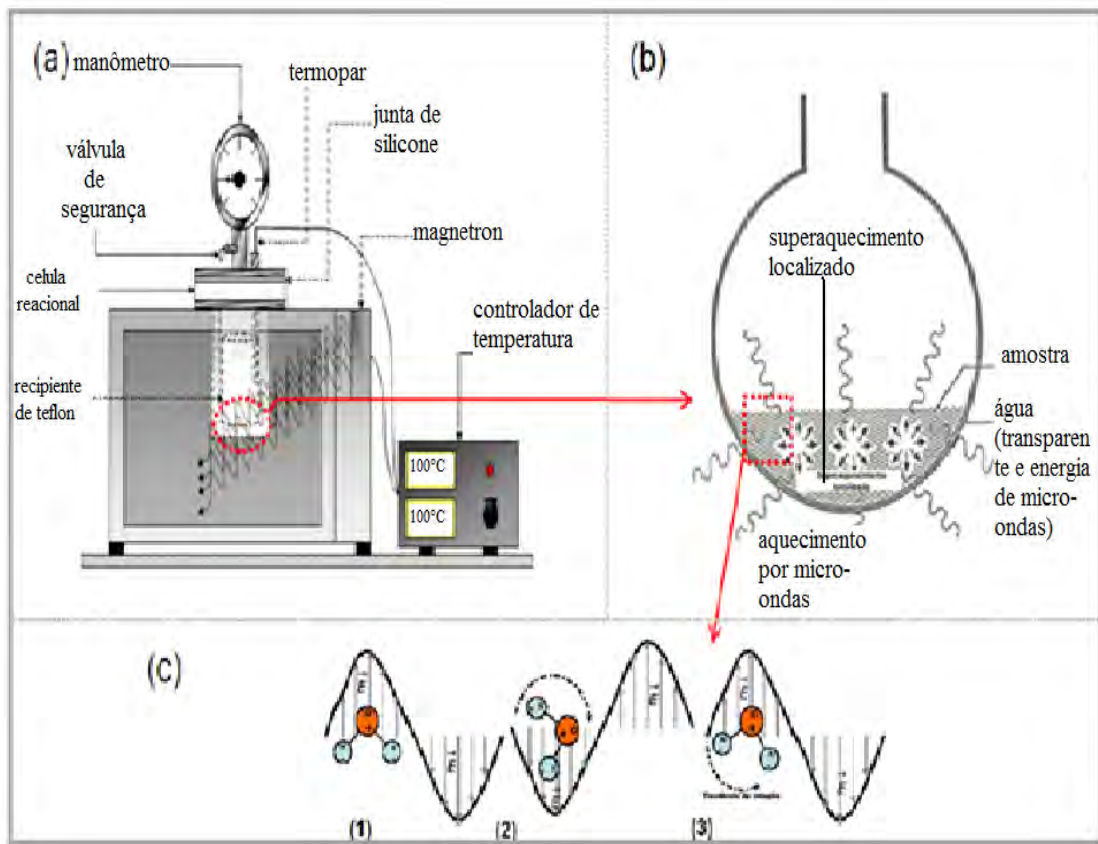


Figura 9- (a) sistema hidrotérmico microondas; (b) meio reacional aquecido por microondas; (c) acoplamento da água com as microondas (TRANQUILIN, 2008; KINGSTON, 1988)

Devido ao tipo de aquecimento e as interações que esse sistema proporciona, o processamento por microondas tem sido o foco de interesse e estudo da comunidade científica, em função das vantagens que a técnica apresenta. Diante disso, esse método de processamento está sendo muito utilizado na síntese de vários tipos de materiais cerâmicos.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados

As empresas fornecedoras e os respectivos níveis de pureza de cada precursor usados para o desenvolvimento deste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados para a síntese das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$.

Reagentes	Grau de pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
Nitrato de cério de amônio	99,0	Sigma	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$
Óxido de Lantânio	99,0	Aldrich	La_2O_3
Hidróxido de potássio	99,5	Synth	KOH
Hidróxido de sódio	97,0	Synth	NaOH
Hidróxido de amônio	27,0	Synth	NH_4OH
Ácido nítrico	64,0-66,0	Synth	HNO_3

3.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado para síntese das nanopartículas de CeO_2 , processamento cerâmico e caracterização das amostras obtidas é apresentado, de forma esquemática, no fluxograma da Figura 10.

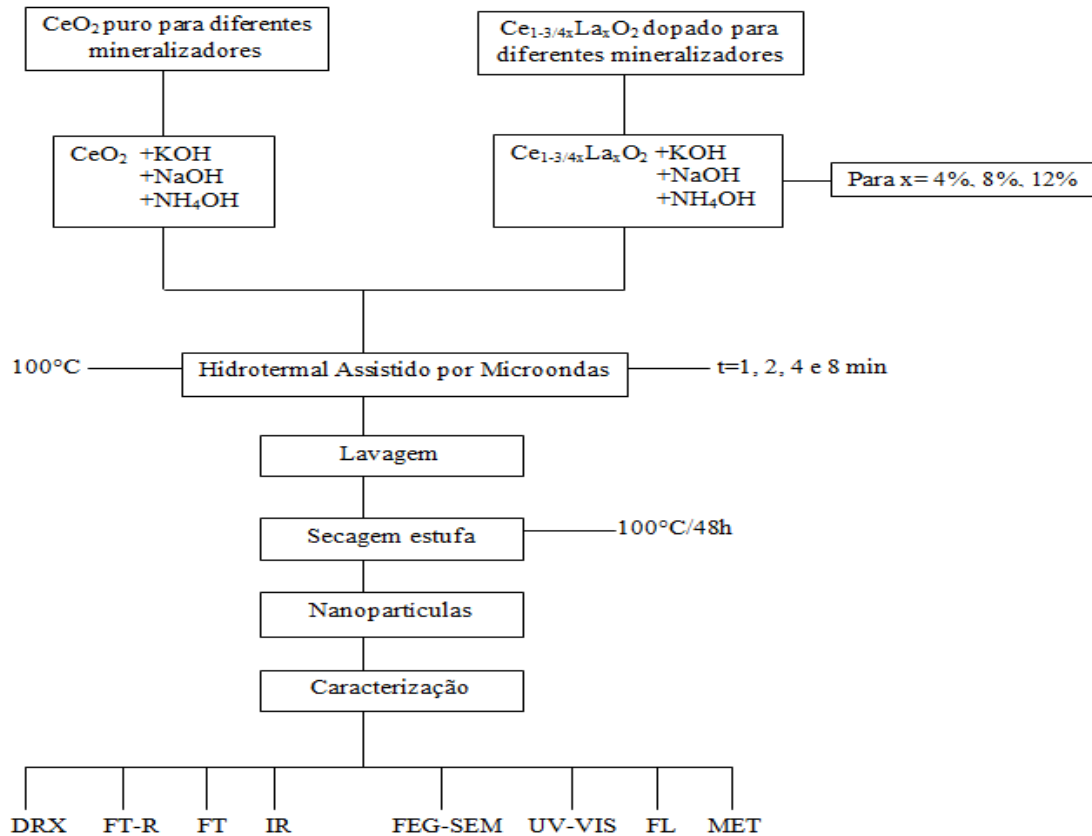


Figura 10-Fluxograma do processo de síntese, processamento e caracterização das nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com La utilizando diferentes mineralizadores.

3.3 Síntese das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$

Os pós cerâmicos $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ foram sintetizados usando o método de síntese hidrotérmica assistida por microondas com valores de $x = 0; 0,04; 0,08; \text{ e } 0,12$ % mol.

O procedimento experimental para preparação do CeO_2 puro e dopado com La baseia-se na dissolução do amônio nitrato de cério (99% de pureza - Sigma) em meio aquoso, seguido de aquecimento à temperatura de 50°C , sob agitação constante.

Separadamente, o Óxido Lantânio (La_2O_3) (99% de pureza – Aldrich) foi dissolvido em meio de ácido nítrico e adicionado à solução de óxido de cério. A mistura resultante foi aquecida à temperatura de 70°C sob agitação constante e seu pH ajustado por intermédio da adição de bases, como o NH_4OH (64,0-66,0% de pureza – Synth), solução aquosa 2mol/L de KOH (99,5% de pureza – Synth) e solução aquosa de 2mol/L de NaOH (97,0% de pureza- Synth) até atingir um valor de $\text{pH} \approx 10$.

3.4 Crescimento e obtenção dos materiais nanoparticulados

As soluções foram sinterizadas utilizando o método HAM. Este método possibilita um rápido processo de síntese, temperatura constante, resultando em uma nucleação homogênea e menor tempo de cristalização em temperatura relativamente baixa. Para a síntese, foi utilizado um forno de microondas convencional modificado com adequações próprias para a execução do projeto.

A solução resultante foi transferida para uma autoclave mostrado na figura 11 A sendo lacrado no reator hidrotérmico apresentado na figura 11B. Esta síntese foi realizada à uma taxa de aquecimento fixada em 10°C/min e a pressão na autoclave foi estabilizada em 1,2 atm com variação de 1,2,4 e 8min para a síntese de KOH, NH₄OH e NaOH obtendo dezesseis sínteses de cada base (figura 11C) e inserido no forno de síntese hidrotérmica assistida por microondas doméstico (Panasonic modelo NN-ST357WRP - 2,45 GHz, 800 W) conforme figura 12.

Após a síntese no HAM, a autoclave foi lentamente resfriada à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi lavada três vezes com água deionizada para neutralizar o pH da solução até aproximadamente 7, com o auxílio de uma centrífuga.

Finalmente os precipitados foram coletados em um béquer e levados para secagem a 100°C por 48 horas em estufa conforme sequência mostrada na figura 13, obtendo-se num total de trinta e seis amostras para análise.



Copo de Teflon



Reator Hidrotérmico

Figura 11-Fotos do HAM e seus principais componentes (A) copo de teflon, (B) reator (SCZANCOSKI, 2011).

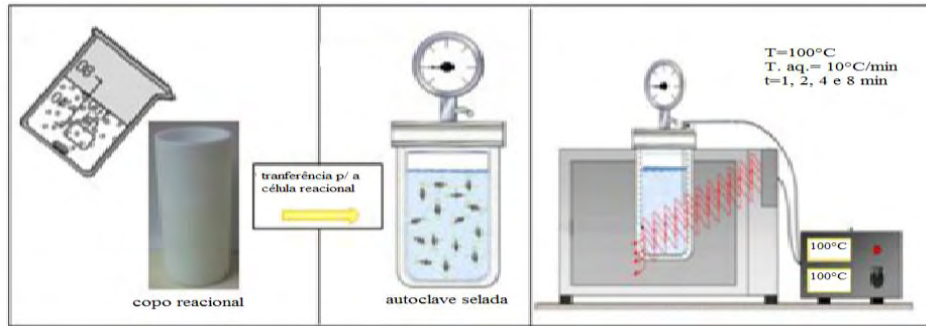


Figura 11-(C) Transferência para o copo de teflon e para a célula de hidrotermalização e sistema hidrotermal de microondas. (adaptado de LIMA, 2010)

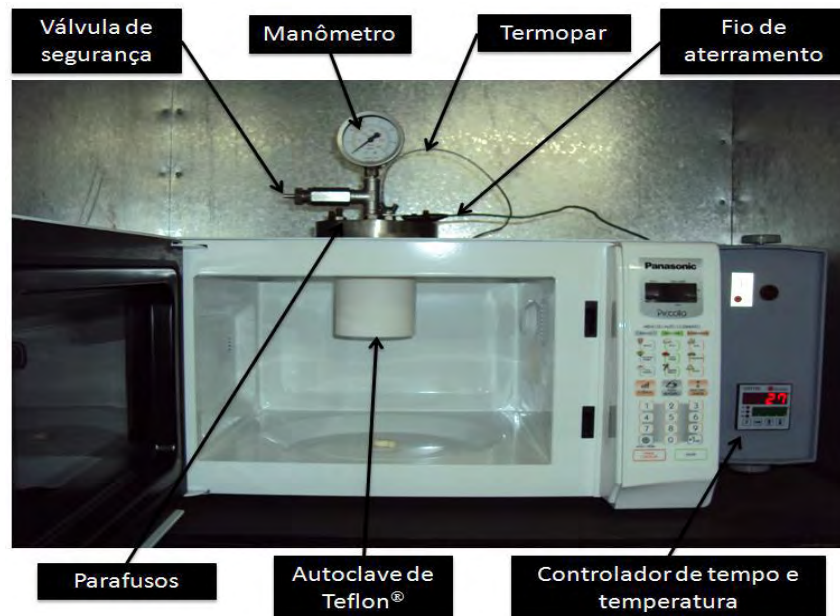


Figura 12-Forno de microondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos (SOUZA, 2011).



Figura 13- (a) Solução resultante após centrifugação; (b) lavagem das nanopartículas; (c) secagem das nanopartículas; (d) obtenção das nanopartículas de CeO_2 e $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ (adaptado de LIMA, 2010)

4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

4.1 Difração de raio-X

A estrutura cristalográfica dos pós foi determinada em um difratômetro da marca Rigaku modelo Dmax/2500PC (IQ-UNESP-ARARAQUARA). O equipamento foi operado sob as condições de 40kV e 150mA. A radiação utilizada para as medidas foi a Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de 0,02°/s para um intervalo em 2θ de 10 à 75°.

Para o cálculo dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e posições atômicas do Ce_{1-3/4x}La_xO₂ foi utilizado o programa UNITCELL-97 (YOLDJIAN, 1985) e também o refinamento estrutural por método Rietveld no programa GSAS. A rotina de Rietveld foi realizada na faixa de 2θ de 20° à 110°, usando um passo angular de 0,02°/s.

4.2 Refinamento de Rietveld

A análise de refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de difração de nêutrons ou de raios X. A ideia fundamental deste método é encontrar o melhor ajuste possível de um difratograma experimental em relação a um padrão difratométrico (YONG, 1993; SAKATA, COOPER, 1979; BISH, HOWARD, 1988).

Isto permite extrair informações relacionadas à estrutura cristalina de um sólido (determinação de fases cristalográficas, dimensões da célula unitária, posições atômicas, tamanho de cristalito, microdeformações de rede, orientação preferencial) sem levar em consideração os efeitos provenientes de anomalias instrumentais ou de radiação de fundo (YONG, 1993; SAKATA, COOPER, 1979; BISH, HOWARD, 1988).

No método de Rietveld, o critério para o refinamento dos parâmetros é definido por meio de uma função de minimização de resíduo (S) baseado no princípio dos mínimos quadrados, dada por (YONG, 1993):

$$S = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (2)$$

sendo N o número de pontos medidos no difratograma, w_i o peso atribuído a cada intensidade ($w_i = 1/y_i$), y_i e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto, respectivamente. Para verificar a qualidade do ajuste, deve examinar alguns indicadores de

confiabilidade rotineiramente executados no método de Rietveld, sendo que os mais comuns são: R_{wp} , R_{exp} e χ^2 . O índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil (R_{wp}) é descrito por (JANSEN; SCHÄFER; WILL, 1994):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (3)$$

O valor estatisticamente esperado para o R_{wp} (R_{exp}) é estimado pela equação (4) (JANSEN; SCHÄFER; WILL, 1994):

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (4)$$

sendo P o número de parâmetros refinados. O fator de convergência ou precisão do ajuste (χ^2) é determinado pela equação (5) (YONG, 1993):

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5)$$

Um valor de χ^2 igual 1 na equação(5), indica que o R_{wp} atingiu o máximo dos valores estatisticamente esperados (R_{exp}) para todos os parâmetros refinados.

Para as amostras de CeO_2 com diferentes concentrações de La, os refinamentos foram executados por meio do programa *General Structure Analysis System* (GSAS) (LARSON, VON DREELE, 2001) com interface gráfica “EXPGUI” , (TOBY, 2001) .

Os perfis e a assimetria dos picos foram ajustados por intermédio da função pseudo-Voigt modificada de THOMPSON-COX-HASTINGS (LARSON, VON DREELE, 2001) e pelo modelo de (FINGER, 1994).

Os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD (INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, 2012).

4.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar à DRX, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um dado material.

Nesta pesquisa, as medidas de espectroscopia de espalhamento Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, IQ-UNESP-Araraquara) equipado com um *laser* de Nd-YAG ($\lambda = 1064\text{nm}$) operado em 100mW.

Para a região compreendida de 50cm^{-1} a 1200cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4cm^{-1} .

4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada na identificação de unidades estruturais encontradas nas substâncias com base nas frequências vibracionais de suas moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética, resultante dos movimentos de vibração dos átomos constituintes de uma molécula. No caso de sólidos, existe um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto (SALA, 1996).

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo Equinox 55 (Bruker, IQ-UNESP-Araraquara) em modo de refletância difusa.

Os espectros foram medidos com 32 varreduras na região entre 385cm^{-1} e 4000cm^{-1} , usando uma resolução de 4cm^{-1} . Todas estas medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Quanto ao preparo das amostras, inicialmente misturou-se uma alíquota de 200mg de cada pó de CeO_2 com 1,5mg de brometo de potássio (substância opticamente transparente à λ situados na região de infravermelho).

Posteriormente, foi necessário o uso de um pistilo e de um almofariz para desaglomerar e homogeneizar o tamanho das partículas desta pequena quantidade de material.

4.5 Espectroscopia ótica nas regiões do ultravioleta e visível

Os espectros óticos nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) são de fundamental importância para a compreensão da estrutura de bandas eletrônicas de um sólido. Nesse trabalho, as medidas de UV-Vis das amostras de CeO_2 puro e dopado foram feitas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, IQ-UNESP-Araraquara), programado em modo de refletância difusa.

Utilizaram-se λ situados na faixa de 200nm a 800nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso de esferas integradoras. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%. Cada amostra passou por três medições no espectrômetro.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura de campo (FEG-SEM)

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e os aspectos morfológicos (forma, tamanho e distribuição do tamanho das partículas) são fatores diretamente ligados ao comportamento das propriedades físicas e químicas dos mesmos.

Tentando extrair estas informações dos pós de CeO₂ puro e dopado com La, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, IQ-UNESP-Araraquara) operado com feixe de elétrons incidentes de 6 kV.

4.7 Cálculo da energia da banda proibida “BAND GAP”

A Teoria de quantização de energia fundamentada por Planck afirma que a energia de um único fóton E (J ou eV) é determinada a partir das equações (6) e (7) (RODITI, 2005):

$$E = h\nu \quad (6)$$

$$E = h(c/\lambda) \quad (7)$$

sendo h a constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s), ν a frequência (s^{-1}), c é a velocidade da luz ($c = 2,997 \times 10^8$ m/s) e λ é o comprimento de onda (m). Quando se trata de fenômenos que absorvem a interação de fótons com a matéria, às vezes, é necessário conhecer a absorbância α da substância que está sendo investigada. Para o caso de filmes finos, a lei de Beer-Lambert permite estimar o valor desta variável pela equação (8) (PARSEKIAN, 2008):

$$\alpha = \left[-\ln\left(\frac{T}{100}\right) \right] / x_F \quad (8)$$

α é a absorbância, T é a transmitância e x_F a espessura do filme. Como esta lei não se aplica para as situações em que os materiais estão sobre a forma de pó, devido à indefinição do caminho óptico, então a equação 8 é modificada para a equação (9) (PARSEKIAN, 2008):

$$\alpha = -\ln\left(\frac{R}{100}\right) \quad (9)$$

que leva em consideração a refletância do pó (R) (%). Tendo conhecimento de todas estas variáveis físicas, a E_{gap} (Energia do gap) de um óxido semiconductor pode ser calculada qualitativamente pelo método proposto por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972). Conforme estes pesquisadores, a E_{gap} está relacionada com a absorbância e a energia dos fótons pela equação 10:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (10)$$

A é uma constante e n é uma variável que depende do tipo de transição eletrônica ($n = 1/2, 2, 3/2$ ou 3 para região permitida direta, região permitida indireta, região proibida direta ou região proibida indireta, respectivamente).

4.8 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência-FL foram realizadas em temperatura ambiente usando um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, UFSCAR- Laboratório Interdisciplinar em Cerâmica) acoplado a uma fotomultiplicadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics, UFSCAR- Laboratório Interdisciplinar em Cerâmica). Um *laser* de criptônio (Coherent Innova 90 K, UFSCAR- Laboratório Interdisciplinar em Cerâmica), ($\lambda = 350$ nm; 3,54eV) foi empregado como fonte de excitação, mantendo a sua máxima potência de saída em 200 mW.

Teoricamente, quanto maior a quantidade de matéria exposta ao comprimento de onda incidente, mais fótons serão emitidos pelo material, resultando em um ganho significativo na intensidade das emissões fotoluminescencia.

Portanto, para assegurar um comportamento mais coerente com a natureza do material, os espectros de fotoluminescencia de todas as amostras foram normalizados em termos de massa (≈ 25 mg). Neste caso, esta quantidade em massa de pó foi colocada sobre os porta-amostras, antes destes serem posicionados em direção ao feixe de *laser*.

4.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

É uma técnica que possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como:

(a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra;

(b) facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios X (KESTENBACH; BOTTA, 1994).

O feixe de elétrons é gerado na coluna do equipamento e dirigido para a amostra. Na sequência, a imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera fotográfica. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve atingir 10^{-5} mbar (KESTENBACH; BOTTA, 1994).

Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: (a) um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1MV nos chamados microscópios de alta voltagem; (b) sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; (c) bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa; difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela (KESTENBACH; BOTTA, 1994). As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em temperatura ambiente dispersando as nanopartículas em etanol e adicionando-as em grades de Cu com tamanho de 300 mesh. O equipamento usado foi um Philips modelo CM 200 nos modos HRTEM e SAD com voltagem de aceleração de 200 kV (IQ-UNESP-Araraquara).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Refinamento de Rietveld, Espectroscopia Raman (FT-Raman), Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis), Fotoluminescência (FL) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR), das nanopartículas de CeO₂ puro e dopadas com La. A primeira etapa do trabalho foi otimizar a influência dos agentes mineralizadores KOH, NaOH e NH₄OH, tempo de processamento, análise de formação da fase cristalina, morfologia das partículas bem como a presença de contaminantes. Na segunda etapa, o foco foi investigar o papel dos defeitos na fotoluminescência e no nível de defeitos entre as bandas de valência e condução. Na posse de tais informações, o mecanismo de crescimento das nanopartículas foi proposto.

5.1 Análise da difração de raios-X e refinamento de Rietveld

Os padrões de DRX das nanopartículas de óxido céria mostraram a mesma estrutura cristalina para todas as condições de síntese utilizada, como mostrado nas Figuras 14a-d.

Nas Figuras 14 (A,B,C) os difratogramas das amostras tratadas termicamente a 100°C, em diferentes tempos (1,2,4 e 8min) e com diferentes agentes mineralizadores (KOH, NaOH e NH₄OH) no HAM, levam a evidenciar a presença de picos de difração estreitos, intensos e bem definidos com o aumento do tempo. Estes primeiros resultados já indicam diferenças estruturais entre as amostras. Interessante ressaltar que a fase cúbica já é obtida em tempos extremamente curtos (1min). Com o aumento de tempo da incidência de microondas no sistema há um maior fornecimento de energia fazendo com que a estrutura possa ter uma melhor organização (FERRER, 2012).

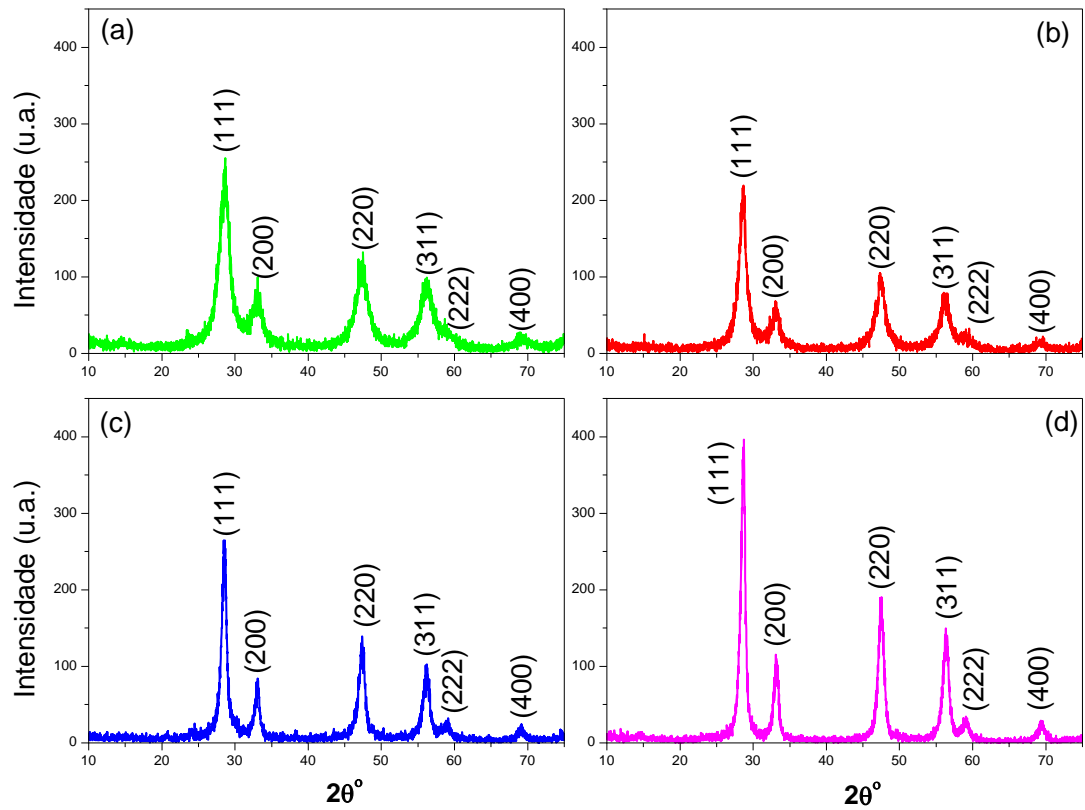


Figura 14-(A) Difratoograma de raios-x de CeO_2 puro preparados com KOH, (a) 1min, (b) 2min, (c) 4min e (d) 8min.

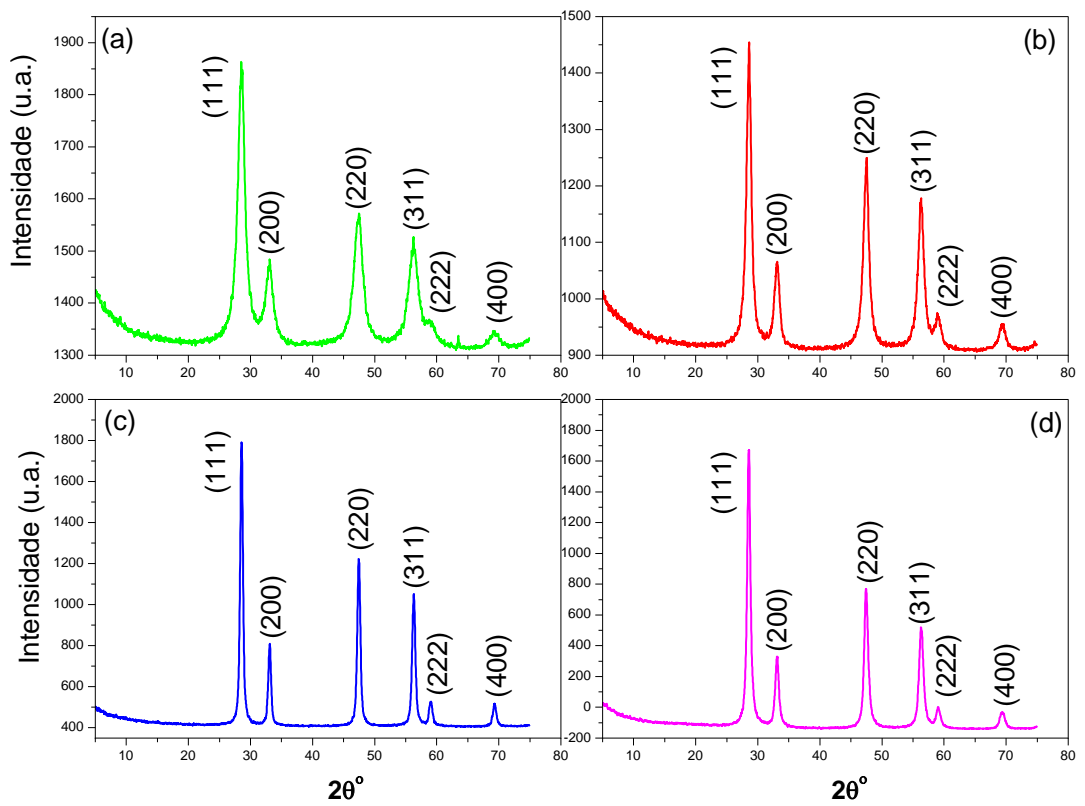


Figura 14-(B) Difratoograma de raios-x de CeO_2 puro preparados com NaOH, (a) 1min, (b) 2 min, (c) 4min e (d) 8 min

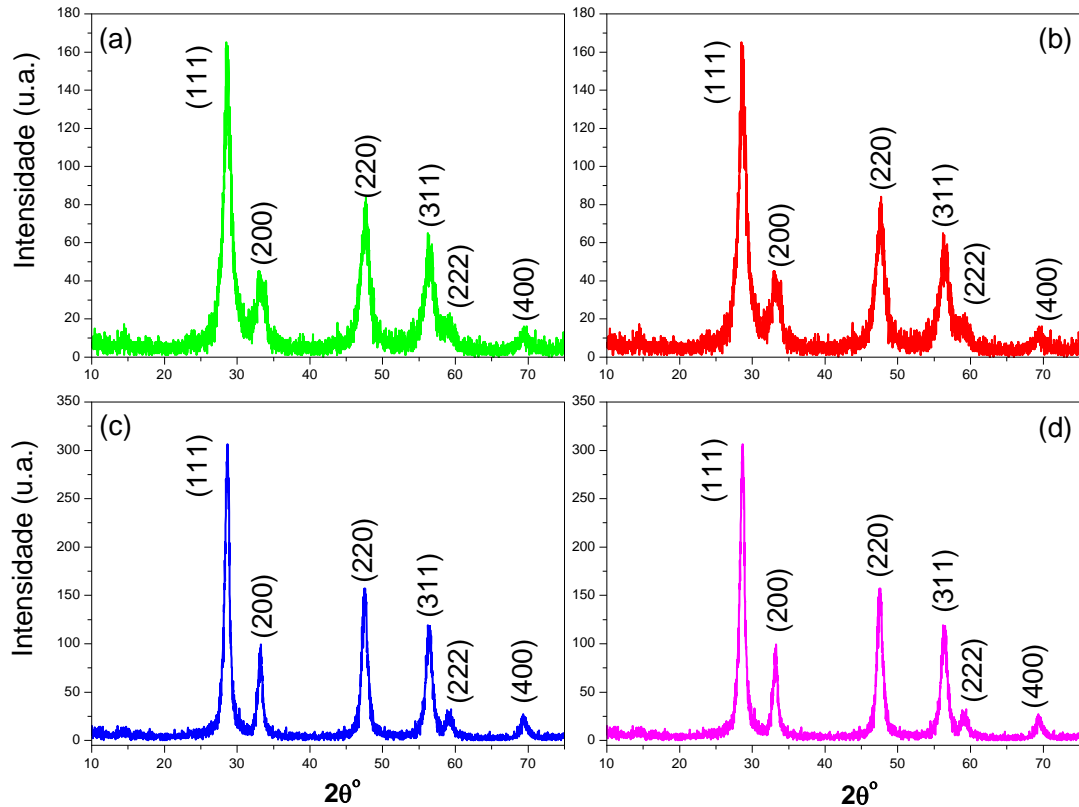


Figura 14-(C) Difratometria de raios-x de CeO_2 puro preparados com NH_4OH , (a) 1min, (b) 2min, (c) 4min e (d) 8min.

Todos os picos foram indexados à estrutura cúbica de CeO_2 puro (grupo espacial: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) com parâmetro de rede $a = 5,411\text{\AA}$, o que está em boa concordância com o arquivo JCPDS para CeO_2 (JCPDS 34-394). O pico de difração mais intenso está localizado a $2\theta = 28,660^\circ$, com plano cristalográfica (111) e estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (cfc). Nenhuma outra fase foi detectada no difratograma indicando que este método é eficiente na obtenção de nanopartículas monofásicas. O alargamento dos picos indica que os tamanhos dos cristalitos são pequenos (2 a 3 nm) seguindo a literatura (DJURICIC, 1999).

Nota-se que para 8 min de síntese os picos são menos largos o que implica em melhor empacotamento atômico. Utilizando a equação (11) de Debye-Scherrer (Klug, 1962),

$$D_p = \frac{0,94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (11)$$

em que D_p é o tamanho médio em nanometro, $0,94\text{\AA}$ é a constante de Scherrer, λ é o comprimento de onda do raio-X, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico principal, estimou-se os tamanhos médios destes cristalitos, encontrados na Tabela 3. Nota-se que o tamanho de cristalito aumenta para o NH_4OH devido ao fato de ligantes - OH derivados desta base serem usados para o controle do pH. Neste caso, todos ligantes - OH e -OOH

formam precursores do tipo $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{OOH})_{4-x}$ que são transformados depois de tratamento hidrotérmico em CeO_2 e cujas forças de Van der Waal's são responsáveis pela formação de aglomerados de CeO_2 .

Tabela 3: Tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica de CeO_2 puro para 8 min de síntese.

Amostras	Tamanhos médio dos cristalitos (nm)
KOH	3,9
NaOH	5,8
NH_4OH	9,1

5.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Raman é uma técnica valiosa para obter informações sobre as estruturas das nanopartículas. Para confirmar a formação de cério puro, o espectro FT-Raman foi obtido e está ilustrado na figura 15.

Uma estrutura cúbica tipo fluorita de CeO_2 apresenta um modo Raman a 452cm^{-1} com simetria F_{2g} e pode ser atribuído à agitação simétrica dos átomos de oxigênio em torno de cada partícula. Uma vez que apenas os átomos de oxigênio se movem, o modo de vibração é quase independente da massa do cério (McBRIDE, 1994; FORNASIERO, 1996).

A transformação rápida e organização estrutural das nanopartículas de CeO_2 obtidas pelo método HAM podem estar relacionados com a formação de nanoclusters que ocorrem a partir do interior para a superfície. A energia de microondas é transformada em calor por meio da interação entre as moléculas e átomos com o campo eletromagnético. Isto resulta em uma interação de aquecimento interno e volumétrico das nanopartículas que promovem a formação de gradientes de temperatura e fluxos de calor. Como ilustrado na figura 15, mais três modos de baixa intensidade de espalhamento de segunda ordem são detectados em 266 , 598 e 726cm^{-1} , respectivamente. Estes modos podem ser atribuídos à presença de vacâncias de oxigênio extrínsecos gerados no retículo da matriz melhorando a taxa de difusão de oxigênio na estrutura (DEUS, 2012).

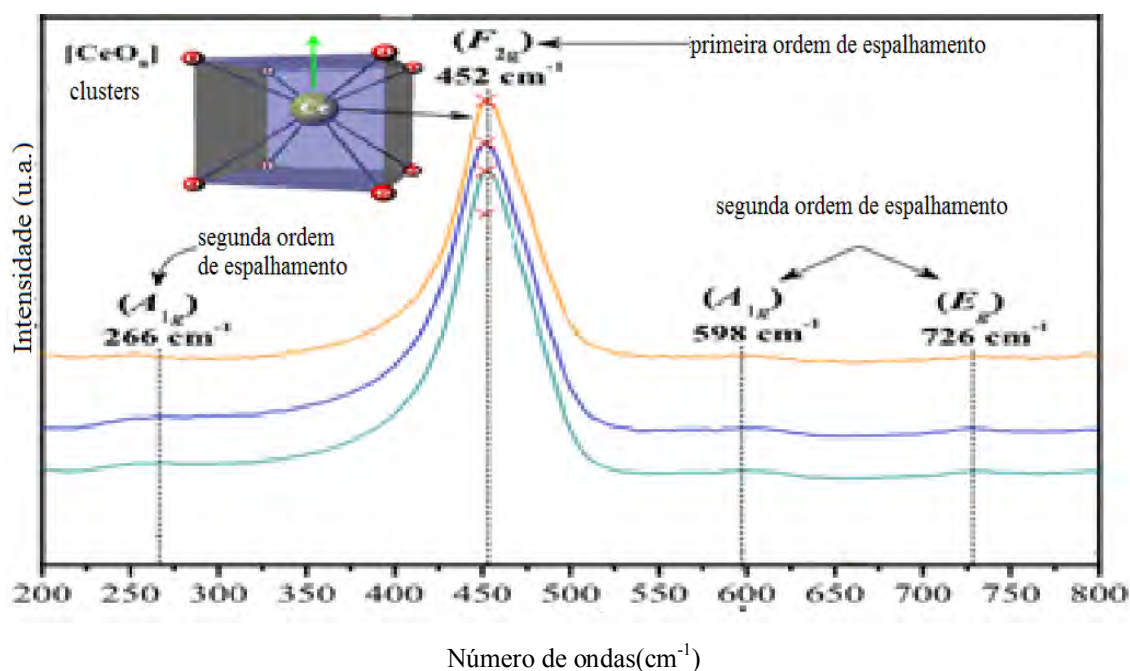


Figura 15- Espectroscopia de espalhamento Raman do CeO₂ puro para os três mineralizadores KOH, NH₄OH e NaOH.

5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada como uma técnica complementar à espectroscopia de espalhamento Raman, procurando com isto, identificar possíveis modificações no comportamento das unidades estruturais referentes ao CeO₂ puro ou detectar provável presença de fases adicionais ou espécies contaminantes adsorvidas na superfície das amostras.

A figura 16 ilustra os espectros infravermelhos dos pós de CeO₂ formados pelo método HAM, usando os mineralizadores KOH, NH₄OH e NaOH. Para melhor visualização, cada banda foi simulada nos programas DCMSV (BRANDENBURG, 1997) e Jmol (GEZELTER, 2000)

As características espectrais das amostras de FT-IR do CeO₂ apresentaram bandas em 3435, 2358, 1589 cm⁻¹ e abaixo de 700 cm⁻¹. As bandas intensas em 3435 e 1589 cm⁻¹ correspondem o modo ν (O-H) de (H-ligado) e podem ser atribuídas a moléculas de água e δ (OH), respectivamente. A banda na região de 2358 cm⁻¹ pode ser atribuída à frequência de alongamento do grupo acetona, sugerindo que este grupo se liga quimicamente à superfície dos nanocristais de óxido de cério.

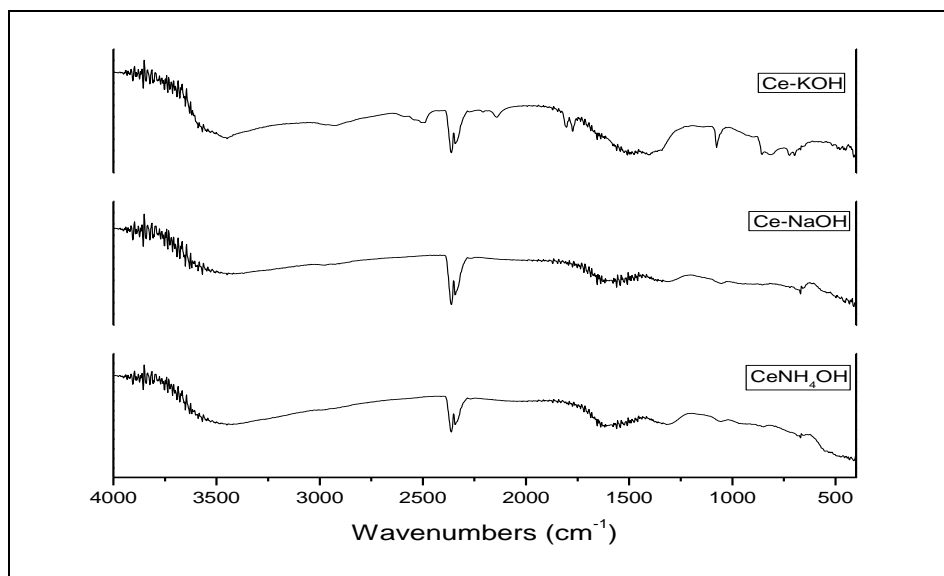


Figura 16 - Espectroscopia de FT-IR dos pós de CeO_2 puro para os diferentes mineralizadores.

A água residual e os grupos hidroxílico são normalmente detectados nas amostras de óxido de cério, independentemente do método de síntese utilizado (WANG, 2002) sendo necessário mais calor no tratamento para a eliminação dos mesmos. O espectro infravermelho do óxido de cério também apresenta banda forte e larga abaixo de 700 cm^{-1} que é devido ao δ (Ce-O-C).

Picos de absorção localizados em $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos ao alongamento e flexão de vibração do CeO_2 , sendo características dos grupos tetraédricos (CeO_4). A hidroxilação e desprotonação de íons metálicos pode ser acelerada por aumento da temperatura ou pressão de solução (WILSON, 2006).

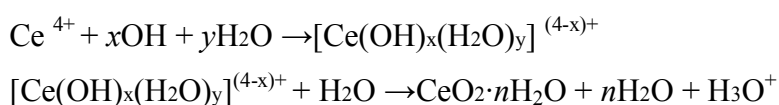
Uma banda em 1385 cm^{-1} é indicativo de alongamento vibracional do N=O. Este pico indica vestígios de nitrato. O pico em 1055 cm^{-1} é atribuído às vibrações associadas com a falta de coordenação dos íons adsorvidos NO_3^- (ZHAG, 2003).

A banda na região de 2358 cm^{-1} pode ser atribuída à frequência de alongamento do grupo acetona, sugerindo que este grupo se liga quimicamente à superfície dos nanocristais óxido de cério. Este é provavelmente o resultado de reações que formam ligações químicas entre a superfície e a molécula de nanocristais orgânico-ligante em condições de purificação das nanopartículas com solventes orgânicos que ajudam a dispersar e melhor arranjar os nanocristais. A nanopartícula cristalizada apresenta íons OH^- , devido ao meio álcali utilizado nas condições reacionais de síntese. Além disso, o teor de hidroxila encontrado para os

diferentes agentes mineralizadores, pode ser devido à ação de microondas para remover estes grupos, em temperaturas elevadas durante o processo hidrotermal. Em processamento hidrotermal microondas, a frequência eletromagnética da alta radiação interage com o dipolo permanente do líquido (H_2O), que inicia o aquecimento rápido a partir da rotação resultante molecular. Além disso, dipolos permanentes ou induzidos na fase dispersa causam o aquecimento rápido das partículas o que resulta em uma temperatura de reação em excesso do líquido circundante localizado um superaquecimento. (DEUS, 2012).

Durante a hidrólise, as reações de íons metálicos com água, libertam prótons e produzem hidróxidos ou óxidos de íons Ce^{4+} , que tem uma basicidade de baixa e alta carga, sendo submetidos a uma forte hidratação. Em primeiro lugar, complexos de íons Ce^{4+} são hidrolisados e interagem com moléculas de água ou OH^- formando $[\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(4-x)+}$, em que $x + y$ é o número de coordenação de Ce^{4+} (HIRANO e INAGAKI, 2000).

Neste caso, ambas as espécies podem servir como precursores para produção de nanopartículas de CeO_2 . Em uma solução aquosa, a H_2O sendo uma molécula polar, tende a tomar prótons dos grupos hidróxidos coordenados, levando à formação de $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este processo pode ser descrito pelas equações seguintes (HIRANO, 2000).



5.4 Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG-SEM)

As micrografias de nanopartículas de CeO_2 com diferentes agentes mineralizadores no tempo de 8min são mostrada na figura 17(a-c).

De acordo com a imagem, a maioria das partículas do CeO_2 em KOH são homogêneas com um tamanho de partícula individual de aproximadamente 11,5nm. O tamanho médio de partícula é de 11,5; 8,8 e 6,7nm para o KOH , NaOH e NH_4OH , respectivamente.

No entanto, as nanopartículas de CeO_2 obtidas em NH_4OH revelam algumas partículas grandes, com uma forma irregular devido a existência de grupos ligantes $-\text{OH}$ e $-\text{OOH}$ que formam precursores do tipo $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{OOH})_{4-x}$ antes de converterem em CeO_2 . Os cristalitos de CeO_2 nanométricos e isotrópicos obtidos neste estudo são bastante diferentes dos dados da literatura, onde aglomerados de nanopartículas de CeO_2 estão em uma forma cúbica com o tamanho de 4,8nm sob condições hidrotérmicas (LEE, 1998).

Esta diferença pode ser atribuída as condições de síntese e ao processo de cristalização/recristalização empregadas durante o tratamento hidrotérmico.

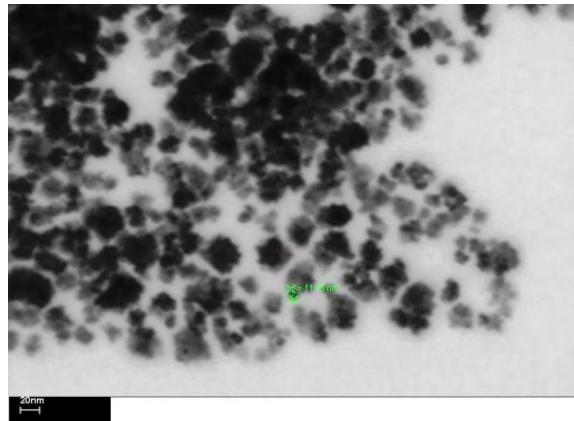


Figura17(a) Nanopartículas de CeO_2 puro em KOH.

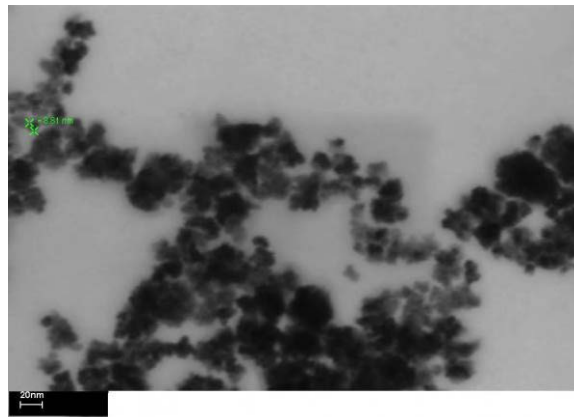


Figura17(b) Nanopartículas de CeO_2 em NaOH.

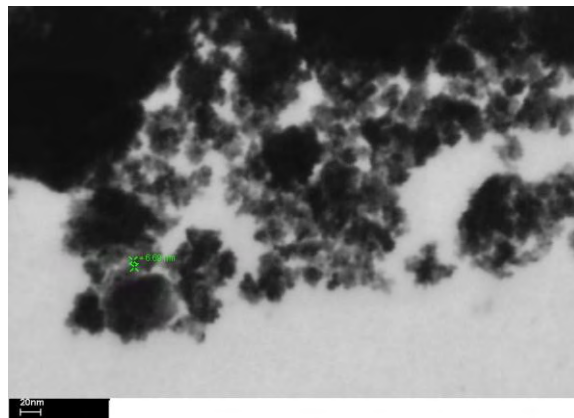


Figura17(c) Nanopartículas de CeO_2 em NH_4OH .

Portanto, o processo de dissolução e cristalização contínuo no fluido supersaturado é importante para estabilizar o sistema. A dissociação de hidróxido de cério e a formação de complexos iônicos podem impedir o crescimento de cristalitos de CeO_2 e limitar o tamanho nanométrico das partículas. O processo de aglomeração foi atribuído às forças Van der Waals.

Para reduzir a energia de superfície, as partículas primárias têm uma tendência para formar aglomerados quase esféricos (YOO, 1999).

Este tipo de estrutura é comum em óxidos de cerâmica, do tipo ferrita de bismuto e titanato de bismuto (SIMÕES, 2008; SIMÕES, 2009), que é um resultado de um crescimento anormal/descontínuo das partículas e também chamado de um crescimento exagerado de partículas. Neste tipo de crescimento anormal algumas partículas crescem mais rapidamente do que as outras com o aumento da temperatura de cristalização. O crescimento anormal da partícula pode resultar: (1) presença de segunda fase/precipitados ou impurezas, (2) materiais altamente anisotrópicos em energia interfacial (3) materiais com alto equilíbrio químico.

5.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O tamanho de partícula dos pós de CeO_2 foram examinadas usando o MET cujos resultados estão mostrados na figura 18. Nanopartículas de CeO_2 obtidos por HAM sob NH_4OH a 100°C durante 8 min, revela os tamanhos de partículas que são de aproximadamente 8nm figuras 18b e 18c. As partículas resultantes têm uma forma irregular, e são geralmente aglomeradas com cerca de 6nm de diâmetro. No entanto, a figura 18 a-b apresenta micrografias TEM de CeO_2 preparados em condições de HAM em KOH e NaOH como agentes mineralizadores. O tamanho de partícula obtido é (6 e 11nm respectivamente), com diâmetros de aproximadamente 4nm. As partículas estão bem dispersas e homogeneamente distribuídas comparadas com outro mineralizador.

O pequeno tamanho das partículas postula-se que no início da reação há um grande número de núcleos que se formam na solução e que a reação tem lugar numa solução muito diluída não havendo reagente suficiente para o crescimento das partículas. Como resultado, as partículas não crescem além de 7-12nm. Após o aquecimento com o KOH e NaOH, os grandes aglomerados desaparecem e tornam-se menores e isométricos e o tamanho máximo de partícula diminuiu acentuadamente atingindo um valor de 7nm. Não houve mudança significativa na morfologia sob condições de HAM.

O tratamento do HAM em NH_4OH provou ser uma condição de síntese ineficiente para diminuir aglomerados. Nesta condição, o pó de CeO_2 mostrou maior quantidade de água. Normalmente, a partícula adsorve na superfície moléculas de água, de modo que as ligações de hidrogênio podem ser formados entre partículas adjacentes. Portanto, ligações de hidrogênio podem levar a aglomerados rígidos durante a secagem e calcinação. O processo HAM em KOH e NaOH mostrou mais eficaz para desidratar água adsorvida e diminuir o

efeito de ligação de hidrogênio deixando poucos aglomerados nas nanopartículas de cério hidratado. Uma vez que a solução foi mantida em pH básico o processo de cristalização segue o modelo de dissolução/precipitação, porque a solubilidade de hidróxido de cério é muito elevada em base forte (DEUS, 2012).

Os íons -OH provenientes da base formam a primeira camada de Helmholtz e se dispersam no interior da partícula pois a energia interna passa a ser utilizada na forma de trabalho para formação dos clusters. Na segunda camada de Helmholtz íons K^+ e Na^+ , com energias de superfície diferentes, realizam trabalho total associado pelo sistema sobre sua vizinhança e levando a clusters distintos. Isto explica a diferença de tamanho de cristalitos e partículas observadas para os diferentes agentes mineralizadores.

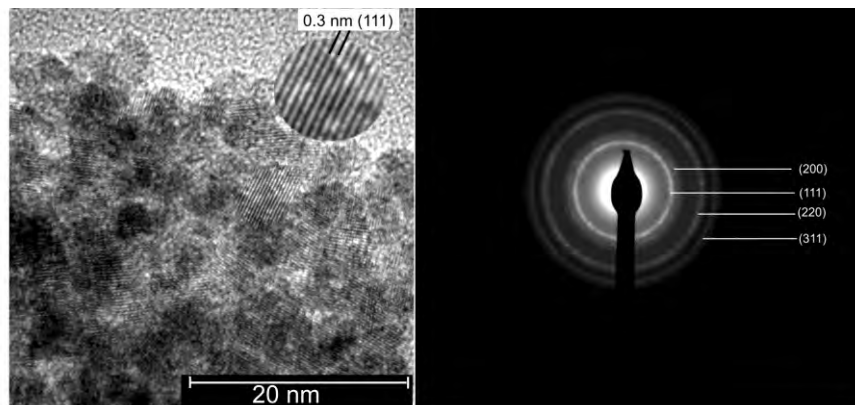


Figura 18 (a) Nanopartículas de CeO_2 em KOH , $t=8$ min.

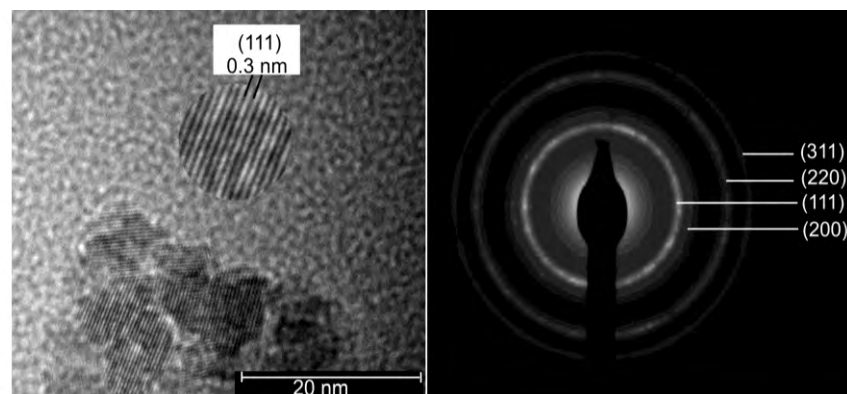


Figura 18 (b) Nanopartículas de CeO_2 em NaOH , $t=8$ min.

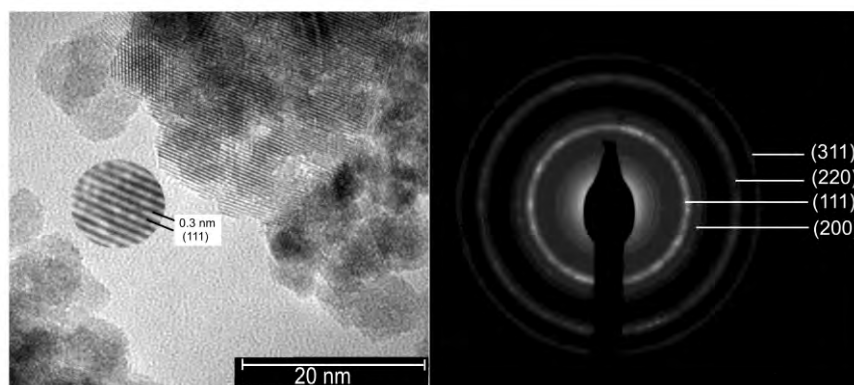


Figura 18(c) Nanopartículas de CeO_2 em NH_4OH , $t=8\text{min}$.

Em virtude das melhores condições de síntese terem sido estabelecidas para o agente mineralizador KOH que facilita a formação dos primeiros núcleos cristalinos do CeO_2 e do tempo de 8 min que permite quantificar a formação de fases cristalinas conforme será mostrado adiante pelo método de refinamento de Rietveld, estas foram as condições estabelecidas para a substituição pelo dopante lantânio. A Figura 19 ilustra os difratogramas de raios X das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,04; 0,08; \text{e } 0,12$) obtidas pelo HAM a 100°C para $t = 8$ minutos preparadas com KOH.

Os resultados de DRX confirmaram que as nanopartículas de CeO_2 dopadas exibem comportamento similar àquele do óxido de cério puro. As linhas de difração observadas em todas as nanopartículas dopadas correspondem àquelas da estrutura do óxido de cério, o que indica a formação de solução sólida entre os óxidos de cério e de lantânio, conforme observado por (CASALI, 2000).

Analisando os difratogramas (DRX) das amostras cristalinas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ apresentados na Figura 19, verifica-se que ocorre um alargamento dos picos referentes aos planos cristalográficos (111) e (220), em 2θ igual a 28° e 48° , respectivamente, devido a incorporação do lantânio no sítio do Ce, em virtude da mudança de cristalito quando da inserção do dopante aceptor.

Pode-se observar que os picos são mais intensos no CeO_2 puro e diminuem de intensidade com o aumento da concentração do dopante, sendo que este tipo de comportamento tem sido associado à “perturbação” da estrutura cristalina quando dopantes são introduzidos (GONCALVES, 2004).

Dados da literatura indicam que os íons lantânio entram na estrutura do óxido de cério com relativa facilidade, pois apresenta raio iônico ($r(\text{La}^{4+}) = 0,092 \text{ nm}$) menor que o do íon cério ($r(\text{Ce}^{4+}) = 0,101 \text{ nm}$), e formam defeitos substitucionais não carregados (La_{ce}^x) na solução sólida ($\text{LaO}_2 \leftrightarrow \text{La}_{\text{ce}}^x + \text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeO}_2$), (SULCOVÁ; TROJAN, 1998; GODINHO, 2010).

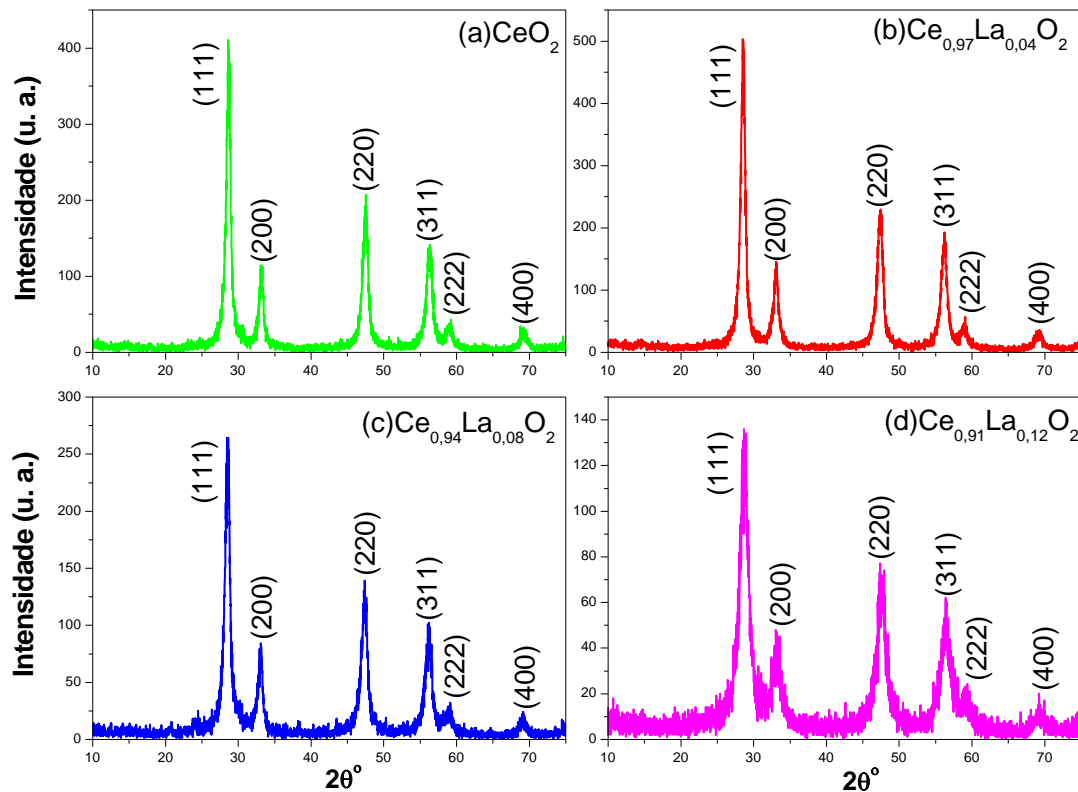


Figura 19- Difratoograma de raios-x de nanopartículas $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ com KOH para $t=8\text{min}$, (a) $x=0$, (b) $x=0,04$, (d) $x=0,08$ e (e) $x=0,12$.

Os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e as posições atômicas para todas as nanopartículas foram obtidos pelo refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1939) e calculados por intermédio do software GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004). Utilizando o refinamento de Rietveld foi possível ajustar os padrões de DRX das amostras, conforme ilustrado na figura 20.

Observa-se que todas amostras apresentaram valores razoáveis para os índices de refinamento demonstrando que o refinamento foi realizado com sucesso devido as baixas distorções entre a curva teórica e experimental.

A dopagem com La^{3+} reduz o parâmetro de rede e o volume da célula unitária. Este fato caracteriza que a densidade de carga é bem diferente daquela do óxido de cério, havendo uma maior densidade eletrônica por parte dos íons lantânio. Por outro lado, esta mudança pode

estar associada não somente a simples inclusão de lantânio que tem um efeito radial maior estabilizando as vacâncias de oxigênio, e como consequência a estrutura. O refinamento das vacâncias de oxigênio indica que os átomos nas posições O_2 e O_4 são os que contribuem para formação de vacâncias. Não foi possível realizar o refinamento nas posições O_1 e O_3 , pois eles estão ligados ao cério formando um quadrado planar. O refinamento do átomo na posição O_3 também não foi realizado com êxito, pois este oxigênio se liga ao átomo de Ce_1 , que não tem vacância, pelo fato que o lantânio está ligado a ele. Logo, ambos átomos nas posições O_2 e O_4 contribuem para a origem das vacâncias, pois o Ce_2 , o que apresenta vacância está mais livre na estrutura para migrar sendo composto por camadas alternadas de Ce_2 e O_2 e O_4 .

Estudos iniciais mostram que a quantidade de vacâncias para baixos valores de lantânio ocorrem na razão de 30,9% de O_2 para 69,1% de O_4 , uma razão bem lógica, uma vez que o arranjo em camadas com os átomos de Ce_2 possuem 4 átomos de O_2 e 9 átomos de O_4 .

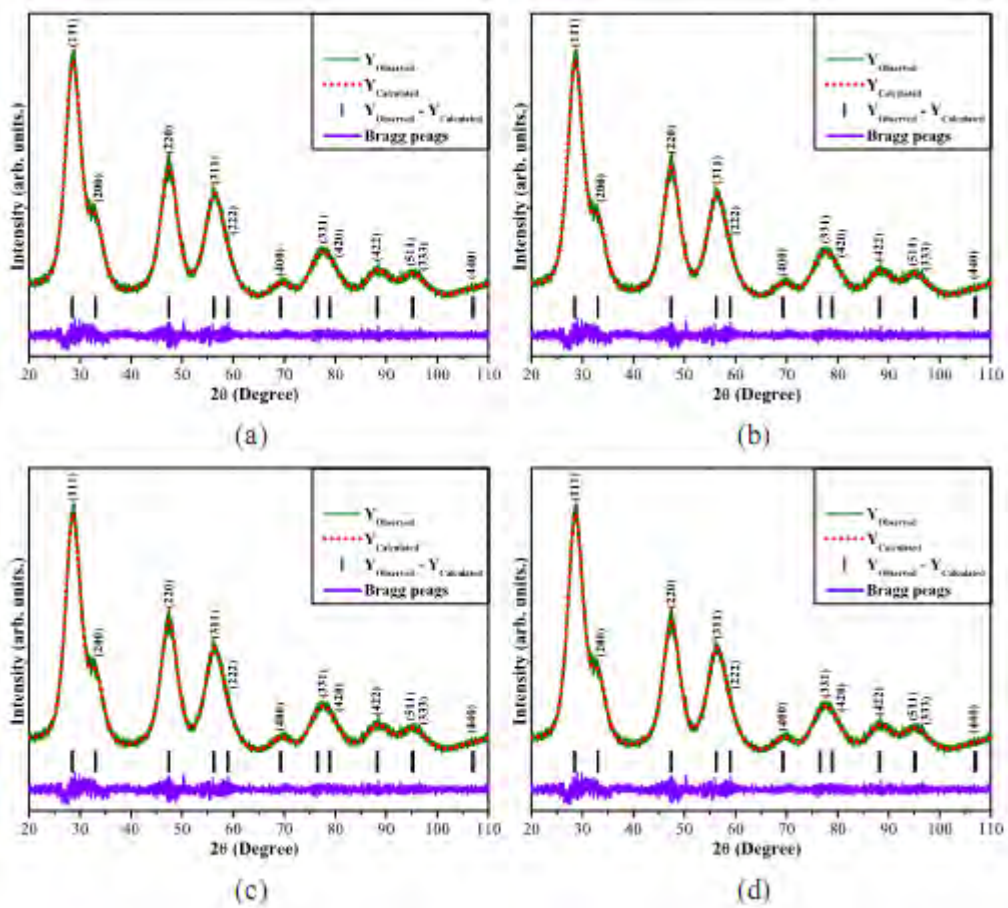


Figura 20-Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para as nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) $x = 0,12$.

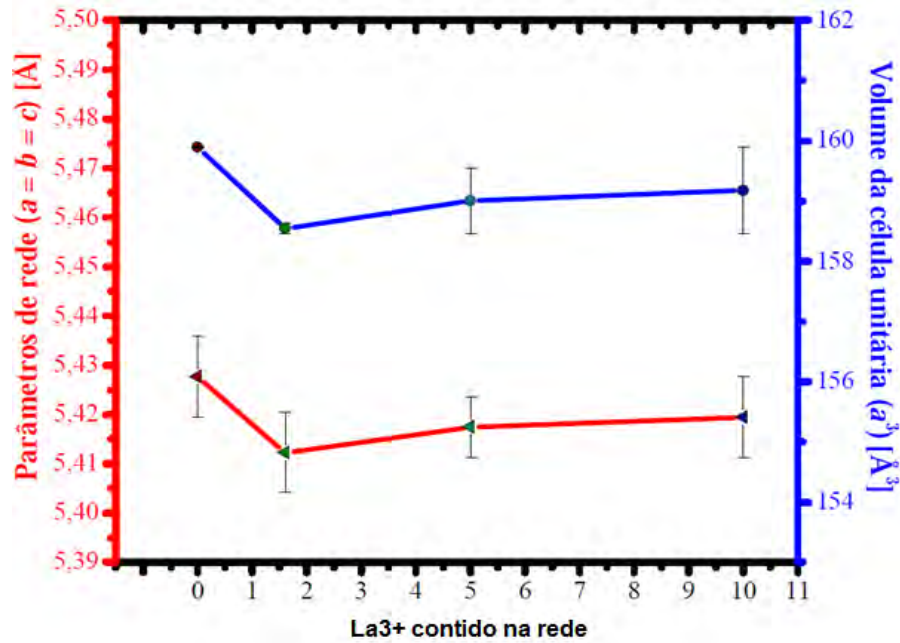


Figura 21-Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ ($x = 0; 0,04; 0,08$ e $0,12$).

Percebe-se que os parâmetros de rede experimental calculados pelo refinamento de Rietveld mostrados na figura 21, estão em boa concordância com ICSD – N° 43. Os dados obtidos experimentalmente foram inseridos na Tabela 4.

Tabela 4-Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ ($x = 0; 0,04; 0,08$ e $0,12$)

Composição	Parâmetros (Å)	Volume (Å ³)
CeO ₂	5,428	160,2
Ce _{0,97} La _{0,04} O ₂	5,414	158,8
Ce _{0,94} La _{0,08} O ₂	5,416	159,1
Ce _{0,91} La _{0,12} O ₂	5,419	159,2

Os valores obtidos foram comparados com aqueles relatados na literatura. O parâmetro de rede do CeO₂ é 5,41134 Å (FICHA ICDD na 34-0394). No entanto, a polivalência do cério permite a formação de fases distintas não estequiométricas, sendo os extremos representados por CeO_{1,5} e CeO₂ (MOLLER, 1973). Os parâmetros de rede obtidos à temperatura ambiente, determinados pela difratometria de raios-X das nanopartículas, podem ser utilizados para o

monitoramento da composição e tipo de estrutura cristalina. A Tabela 5 mostra alguns desses dados para comparação.

Tabela 5 - Parâmetros de rede para algumas fases não estequiométricas do óxido de cério.

Composição	Tipo de estrutura	Parâmetros (Å)
CeO _{1,5}	Tipo A	a = 3,889; c = 6,054
CeO _{1,65-1,54}	Tipo C	a = 11,126 – 11,107
CeO _{1,717}	Pseudo-hexagonal	a = 3,921; c = 9,637
CeO _{1,775}	Pseudo-hexagonal	a = 3,910; c = 9,502
CeO _{1,812}	Pseudo-hexagonal	a = 3,890; c = 9,538
CeO ₂	Cúbica tipo fluorita	a = 5,411

O óxido de lantânio (La₂O₃) apresenta estrutura cúbica do tipo fluorita, assim como o óxido de cério (CeO₂). Os parâmetros de rede dos óxidos de lantânio são de 5,395 Å (ADACHI, 1998), no entanto a forma mais estável deste óxido é La₆O₁₁, sendo neste caso a estrutura cúbica do tipo C, onde 25% dos sítios aniônicos são vacâncias ordenadas.

O tamanho médio de cristalito foi estimado pela equação (11) de Debye Scherrer como mencionado anteriormente.

Nota-se uma tendência à diminuição do tamanho médio de cristalito com a adição de 0,04 de lantânio. Fica evidente que com o aumento da concentração de lantânio de 0,08 para 0,12, ocorre uma tendência em promover tamanhos médios de cristalitos respectivamente maiores.

Tabela 6 - Tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) de CeO_2 puro e dopado com KOH e $t=8min$.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
CeO_2	3,90
$Ce_{0,97}La_{0,04}O_2$	2,90
$Ce_{0,94}La_{0,08}O_2$	4,80
$Ce_{0,91}La_{0,12}O_2$	5,10

Na figura 22, os espectros das amostras apresentam quatro bandas Raman: uma mais intensa em torno de 452 cm^{-1} , relacionada ao modo vibracional F_{2g} , típica da estrutura cúbica do óxido de cério e outras três, bem menos intensas, em 266, 598 e 726 cm^{-1} , relacionadas às vacâncias extrínsecas de oxigênio (LIN, 2000).

É importante notar que a amostra de CeO_2 pura não apresenta as bandas relacionadas com as vacâncias de oxigênio, evidenciando-se desta forma a criação de vacâncias de oxigênio pela dopagem com um íons trivalente. Deste modo, verifica-se que a estrutura desta solução sólida é cúbica, do tipo fluorita, e que a adição do dopante, no caso, o óxido de lantânio, proporcionou a criação de vacâncias de oxigênio, essenciais para a condutividade iônica do eletrólito sólido.

Observou-se que não houve o aumento da intensidade da banda localizada na região em torno de 598 cm^{-1} , relacionado à formação da solução sólida entre a céria e a lantânio conforme relatado na literatura (McBRIDE, 1994).

Segundo a literatura, no caso das soluções sólidas de céria-lantânio há uma intensificação da banda de Dimetilciclo-hexano localizada na região em torno de 570 cm^{-1} com o aumento do teor de dopante. Isso porque, segundo a referência (FTIKOS; NAUER; STEELE, 1993), as soluções sólidas de $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ com composição $x > 0,2$ sofrem decomposição produzindo duas fases fluorita quando a amostra é aquecida acima de 800°C ao ar, o que também evidência a eficiência da técnica de síntese utilizada neste trabalho.

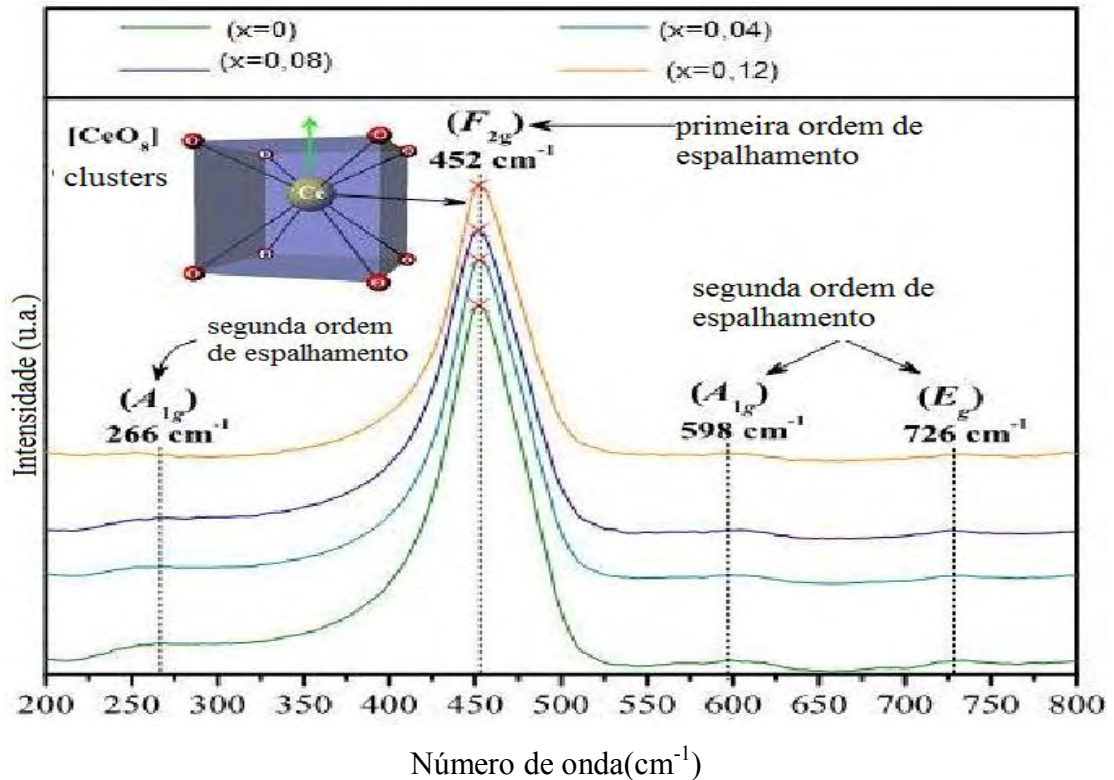
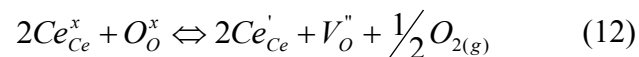


Figura 22-Espectroscopia de espalhamento raman de nanopartículas $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ com KOH e $t=8\text{min}$ (a) $x=0$; (b) $x=0,04$; (c) $x=0,08$ e (d) $x=0,12$.

Dada a polivalência do cério e a formação de óxidos não estequiométricos, baixas pressões de oxigênio podem aumentar a condutividade iônica pelo deslocamento do equilíbrio entre os dois estados de valência do cério, segundo a equação:



Nessas condições, o equilíbrio da reação representada na equação (12) é deslocado no sentido da formação da vacância, e isso envolve variações na concentração de vacâncias de oxigênio e dos portadores de carga eletrônicos do tipo Ce'_{Ce} .

Para se avaliar o tamanho e a morfologia das nanopartículas de CeO_2 puro, foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, cujas micrografias são apresentadas nas figuras 23 (a-d). A partir destas micrografias estima-se os valores aproximados do tamanho das partículas como mostra a tabela 7.

Tabela 7-Tamanho aproximado das nanopartículas a partir das micrografias FEG-SEM de CeO₂ puros com KOH para os quatro tempos.

Amostra de CeO ₂ puro	Tamanho das nanopartículas (nm)
t =1 min	5,80
t =2 min	7,03
t =4 min	8,80
t =8 min	11,50

Todas composições em estudo apresentaram aglomerados nanométricos resultantes da união dessas partículas auto-organizadas. Uma análise minuciosa das micrografias mostra que os aglomerados se auto-organizam em partículas nanométricas com morfologia arredondada. Nesse caso específico essas partículas arredondadas parecem ser resultado de uma etapa intermediária na formação das estruturas cúbicas auto-organizadas. A morfologia dos aglomerados é alterada pelo aumento do tempo de cristalização, porém os aglomerados praticamente não variam de tamanho para uma mesma composição, apesar do aumento no tempo de tratamento térmico, o que pode estar relacionado com a uniformidade de aquecimento sobre o volume do reator sob ação das microondas.

A prova da presença de intensa cristalização pela técnica de síntese hidrotermal assistida via microondas (a qual pode ser relativa à ocorrência de um gradiente definitivo de temperatura na célula durante o tratamento hidrotermal) resulta no aumento significativo no tamanho de partícula do CeO₂. Tais resultados estão de acordo com a caracterização por DRX.

O método de síntese utilizado para obtenção das nanopartículas de CeO₂, mostra-se eficiente na obtenção de partículas nanométricas de tamanho e morfologia controlados.

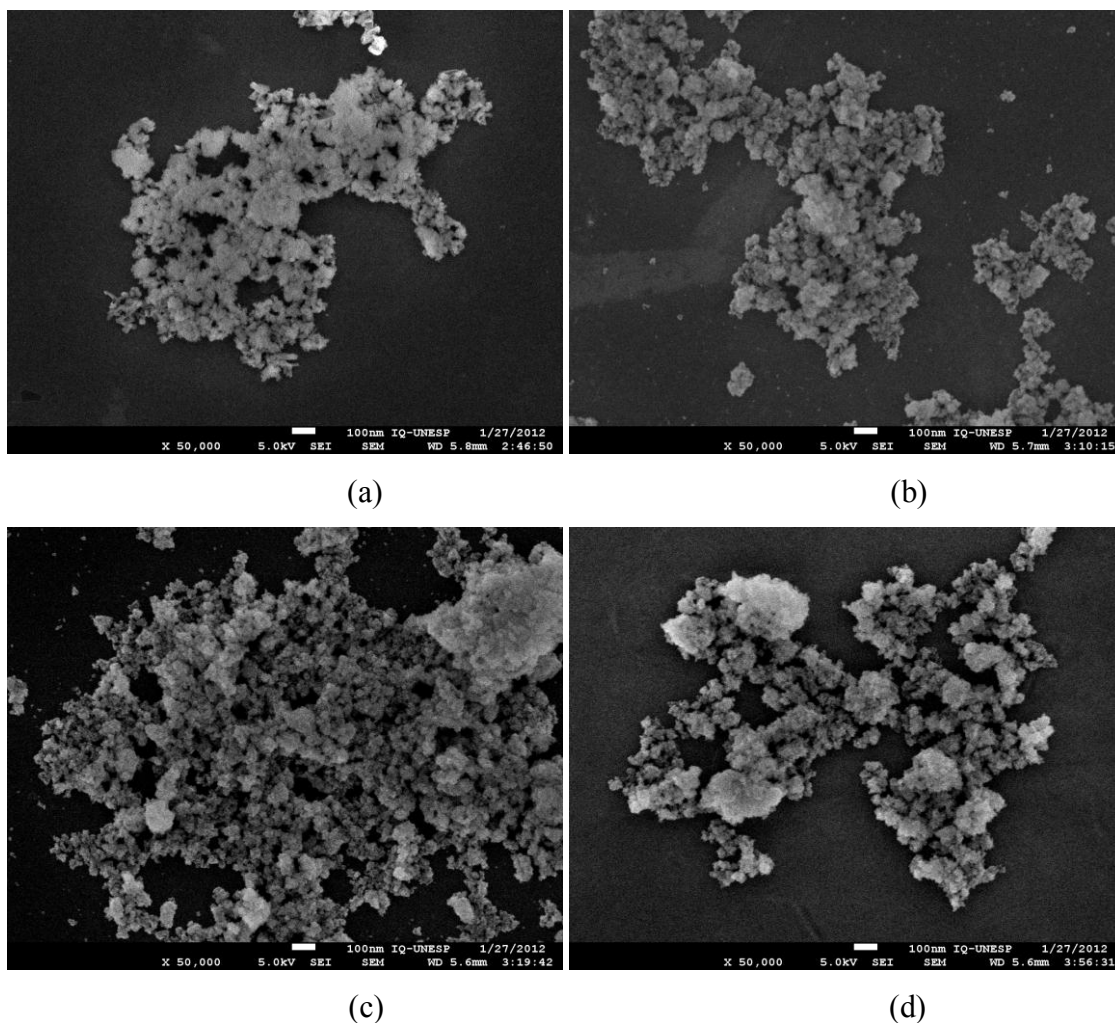


Figura 23- Nanopartículas de CeO₂ em KOH para (a)1min, (b)2min, (c)4min e (d)8min.

5.6 Espectroscopia ótica na região do uv-visível e espectroscopia de fotoluminescência

A absorção de óxido de cério na região UV-Vis origina-se a partir da transição de transferência de carga entre os orbitais O 2p e Ce 4f e os ions O²⁻ e Ce⁴⁺. Esta absorção é muito mais forte do que a transição das espécies 4f 1 – 5d 1 na valência mista do Ce³⁺/Ce⁴⁺ do sistema (HO, 2005).

De acordo com (LONGO, 2008), variações nos valores do “band gap” observadas para amostras ordenadas e desordenadas, indicam que a borda de absorção ótica exponencial e a energia do *band gap* ótico são controlados pelo grau de ordem-desordem estrutural na rede cristalina.

Dados da literatura (MOREIRA, 2009) descrevem que a banda de energia é direta quando as transições eletrônicas ocorrem a partir do máximo estado de energia (perto ou dentro) da banda de valência (BV) para os estados mínimos de energia (baixo ou para dentro)

da banda de condução (BC), em uma mesma região na zona de Brillouin. Portanto, a presença de diferentes valores calculados do “band gap” a partir dos espectros de absorção UV-Vis indicam a existência de níveis intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução (CAVALCANTE, 2009).

A partir dos resultados deste trabalho e os reportados na literatura, pode-se dizer que o *band gap* está relacionado com o método de preparação, forma do material (filme ou nanopartículas), morfologia da partícula, concentração e tipo do agente mineralizador utilizado na síntese e o tempo de processamento. Todos esses fatores resultam em diferentes defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções nas ligações), que são capazes de promover a formação de estados intermediários de energia dentro do *band gap*. As diferenças verificadas na energia da banda proibida para as nanopartículas de CeO_2 puro e dopadas com lantânio podem estar associadas a esses fatores (SCZANCOSKI, 2009), (TEIXEIRA, 2012) e (SOUZA, 2011)

As figuras 24-28 ilustram o “band gap” das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ com $x = 0; 0,04; 0,08$ e $0,12$ para os tempos de 1,2,4 e 8 minutos e mineralizador KOH. Os valores experimentais estão representados na Tabela 8.

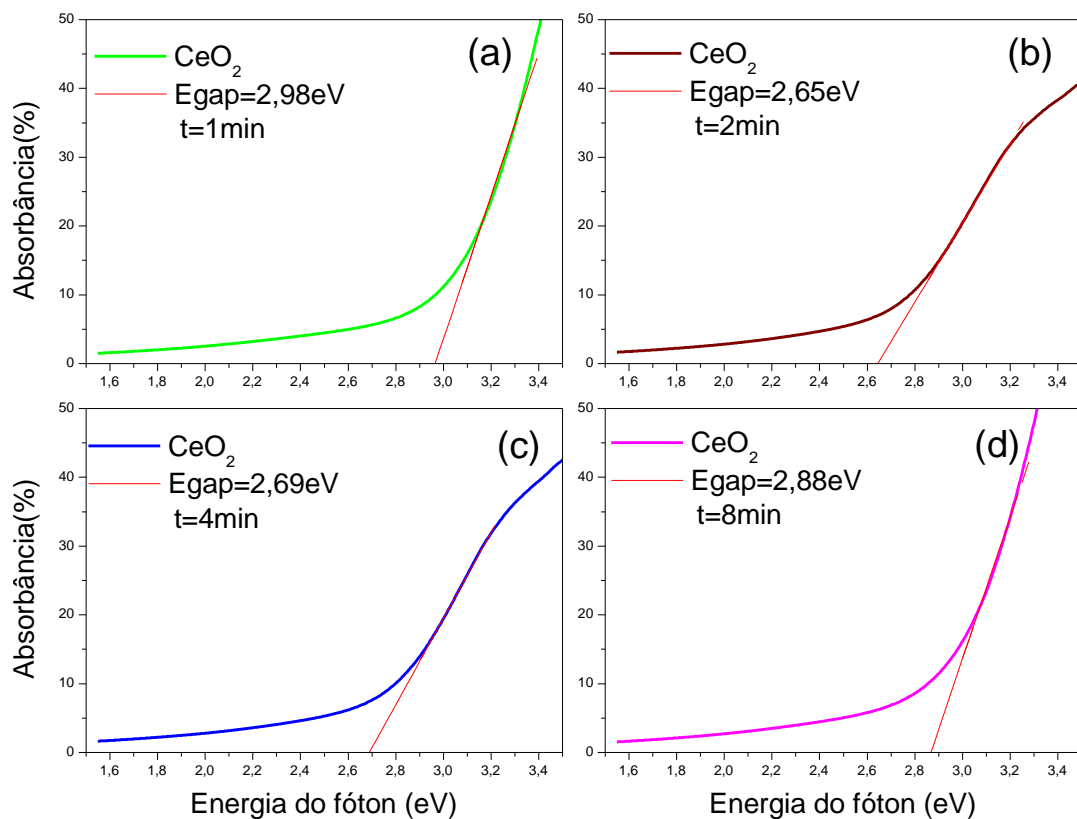


Figura 24-Espectros de UV-Vis no modo absorbância x energia do fóton para as amostras $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$: $x = 0$ para os tempos (a)1min; (b)2min; (c)4min e (d)8min.

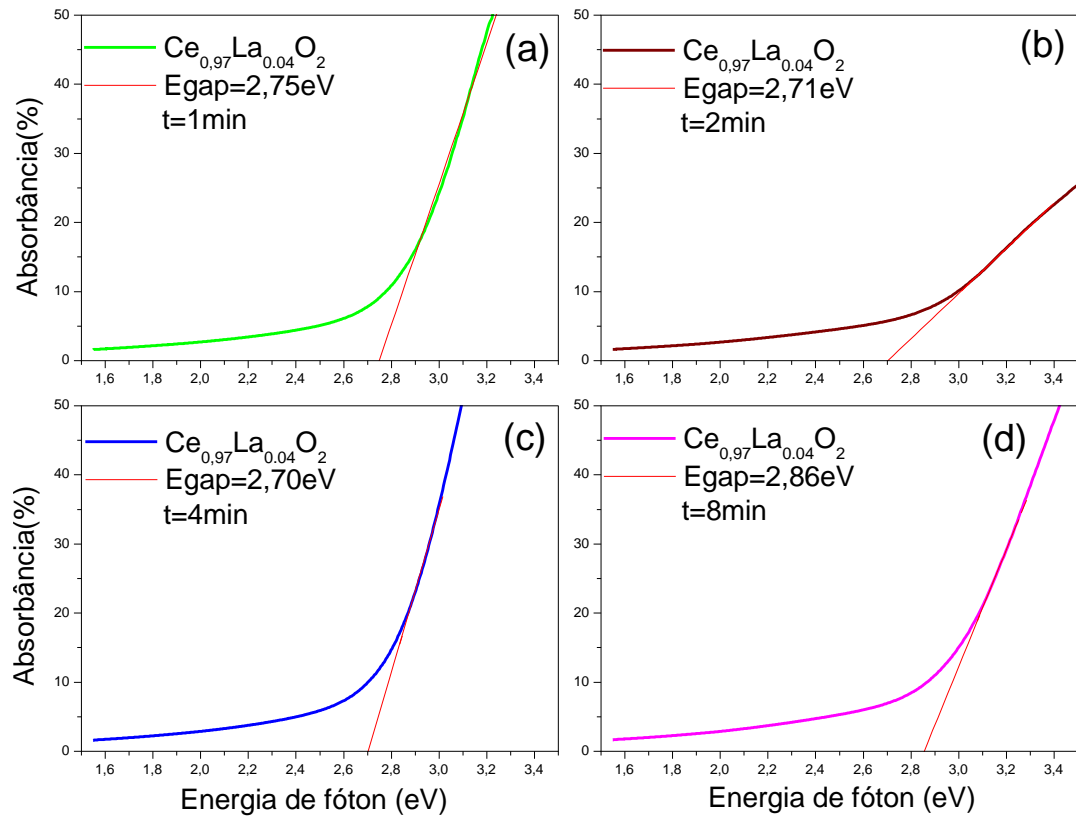


Figura 25- Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$: $x = 0,04$ para os tempos (a)1min; (b)2min; (c)4min e (d)8min ,

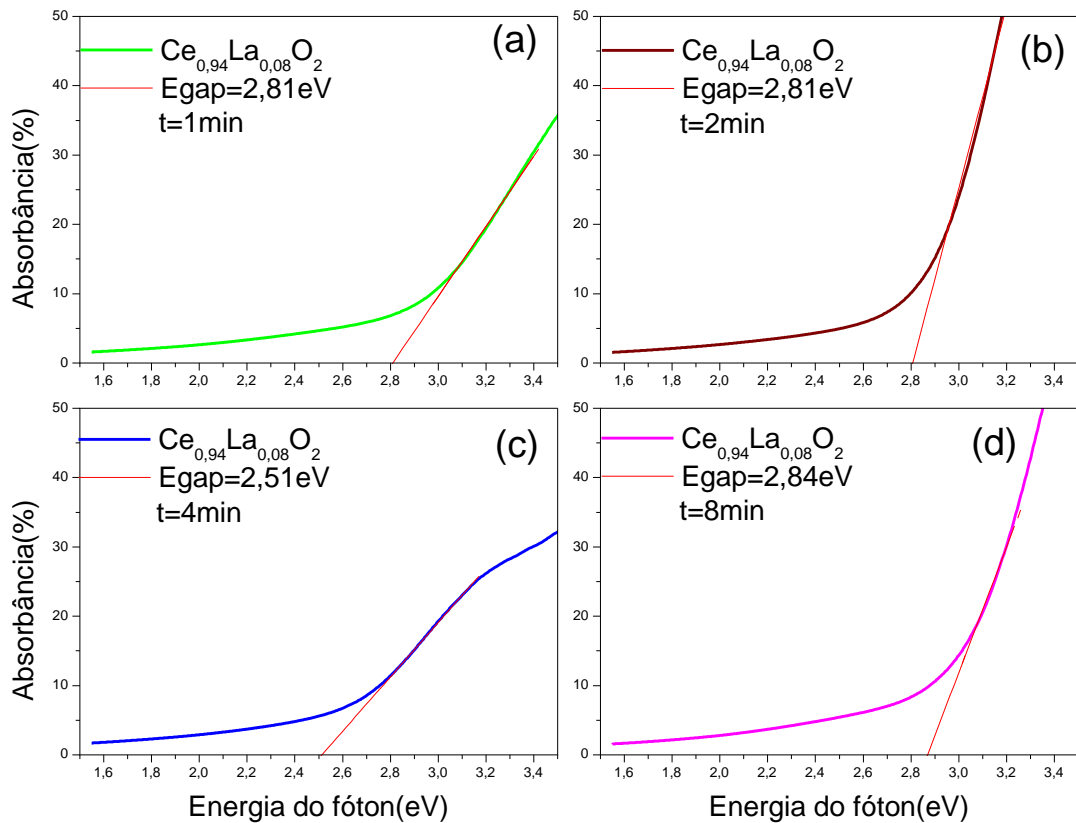


Figura 26-Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$: $x = 0,08$ para os tempos (a)1min; (b)2min; (c)4min e (d)8min.

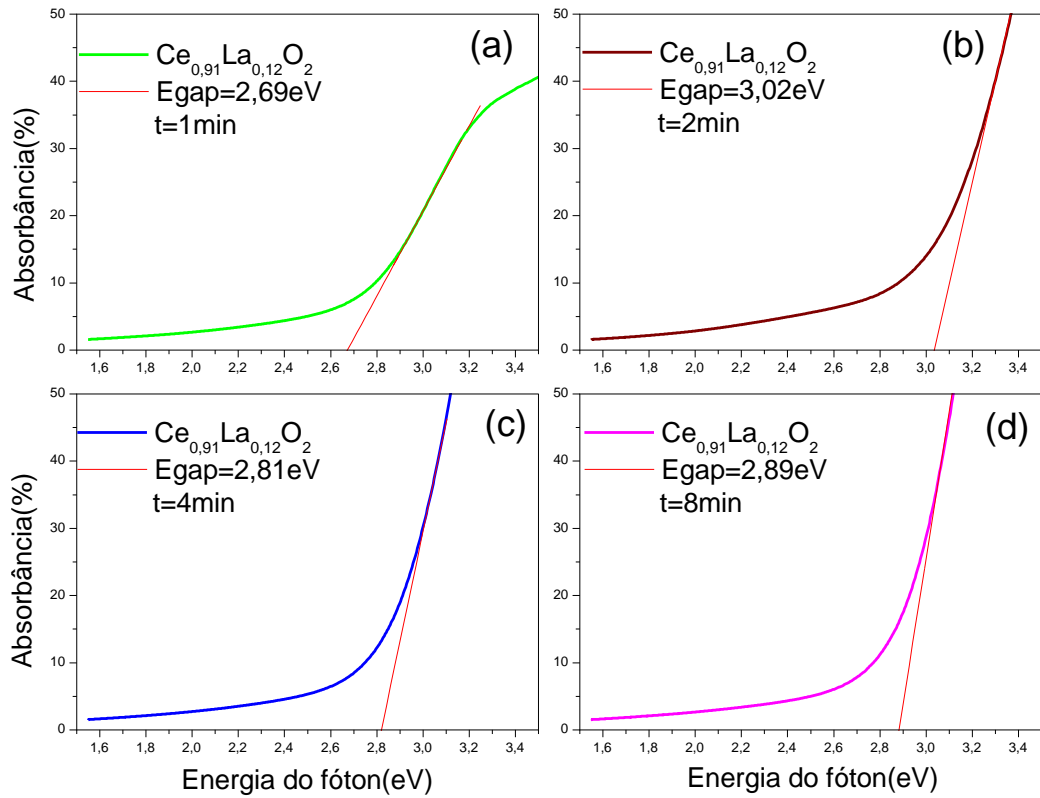


Figura 27-Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$: $x = 0,12$ para os tempos (a)1min; (b)2min; (c)4min e (d)8min.

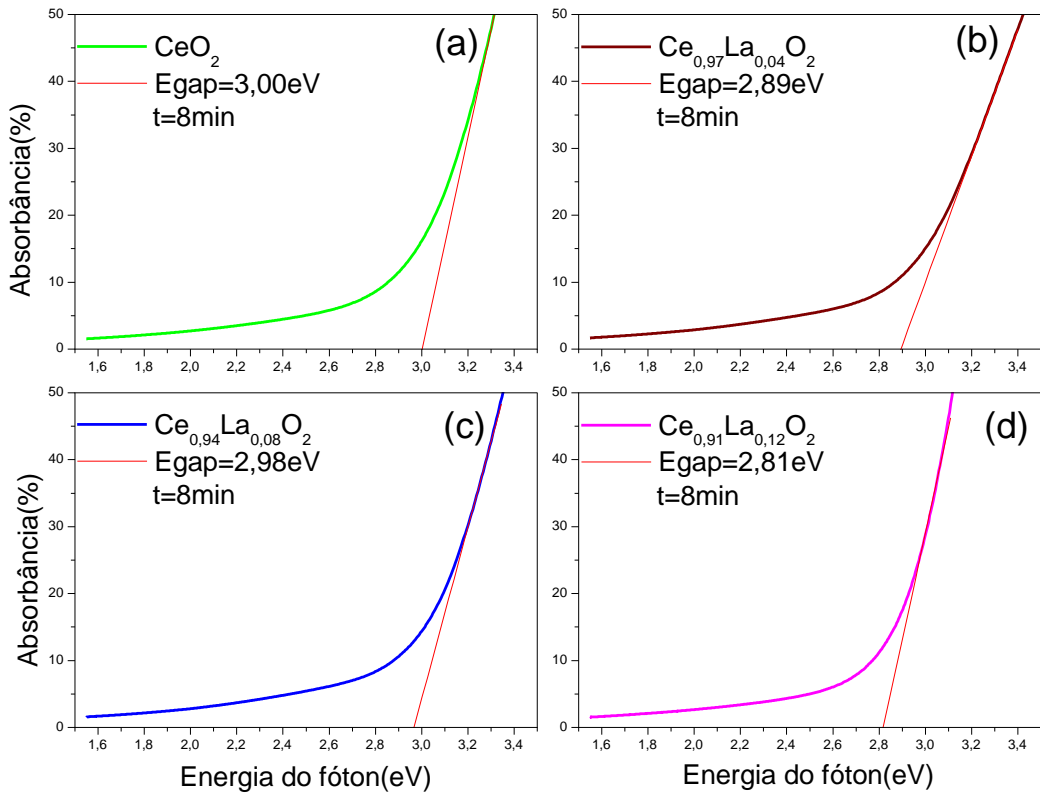


Figura 28-Espectros de UV-Vis no modo absorvância x energia do fóton para as amostras de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$:(a) $x=0$; (b) $x=0,04$; (c) $x=0,08$ e (d) $x=0,12$ para $t=8\text{min}$.

Tabela 8-Comparação entre os valores do “band gap” das nanopartículas de CeO₂ puro e dopados com La e com agente mineralizador KOH no HAM.

	Band gap (eV) t =1 min	Band gap (eV) t =2 min	Band gap (eV) t = 4 min	Band gap (eV) t = 8 min
CeO ₂	2,98	2,65	2,69	2,88
Ce _{0,97} La _{0,04} O ₂	2,75	2,71	2,70	2,86
Ce _{0,94} La _{0,08} O ₂	2,81	2,81	2,51	2,84
Ce _{0,91} La _{0,12} O ₂	2,69	3,02	2,81	2,89

Diante desses valores verifica-se que a dopagem, assim como o tempo de processamento, são fatores que influenciaram em diferentes organizações estruturais, e conseqüentemente na reposta do “gap” óptico, como também na resposta fotoluminescente, conforme será discutido adiante.

A espectroscopia de fotoluminescência é uma forma eficaz para investigar a estrutura eletrônica, bem como as propriedades ópticas de materiais semicondutores (LONGO, 2009). Informações importantes como defeitos de superfície, vacâncias de oxigênio, estados de superfície, portadores de carga e processos de recombinação em nano escala de materiais semicondutores podem ser obtidos a partir desta espectroscopia.

Para os diferentes tempos de síntese investigados, a intensidade de luminescência está na região de comprimento de onda de 600 nm (o que corresponde a uma região de emissão verde), além disso, a emissão diminui com o tempo de síntese aumentando o que está relacionado com os defeitos estruturais e / ou de superfície geradas durante a síntese (TEIXEIRA, 2012).

De acordo com (ROUT, 2009) os defeitos estruturais observados nestas nanopartículas podem ser atribuídos à vacâncias de oxigênio e / ou distorções da rede que apresentam três estados de valência diferentes: (a) vacância neutra (VO^x), (b) mono ionizada (VO[•]) e (c) duplamente ionizada (VO^{••}). As vacâncias de oxigênio (VO^{••}) são os portadores de carga mais móveis em uma estrutura e assume um papel importante no mecanismo de condução. Vacâncias de oxigênio que são conhecidos como defeitos profundos (responsáveis pela

emissão na região violeta e azul) e distorções de clusters são conhecidos como defeitos superficiais (responsáveis pela emissão no verde, amarelo e região do vermelho).

A figura 29 ilustra os tipos de estados de transições gerados por diferentes tipos de defeitos superficiais e profundos.

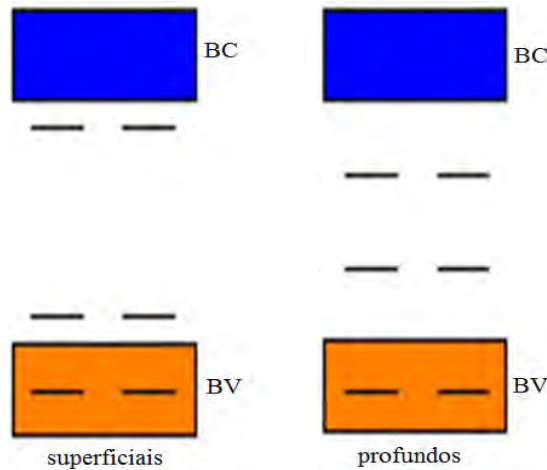


Figura 29-Modelo de banda larga: defeitos superficiais e profundos.

A espectroscopia de fotoluminescência é uma forma eficaz para investigar a estrutura eletrônica, bem como as propriedades ópticas de materiais semicondutores (LONGO, 2009). Informações importantes como defeitos de superfície, vacâncias de oxigênio, estados de superfície, portadores de carga e processos de recombinação em nano escala de materiais semicondutores podem ser obtidos a partir de espectroscopia de fotoluminescência. A fotoluminescência é fortemente dependente das condições de tratamento térmico (MARQUES, 2005) e (MARQUES, 2006), que mostra que as temperaturas elevadas causam uma redução nos defeitos ou perturbações dos materiais.

Para os diferentes tempos de síntese investigados, a intensidade de luminescência está na região de comprimento de onda de 600 nm (o que corresponde a uma região de emissão verde), além disso, a emissão diminui com o tempo de síntese aumentando o que está relacionado com os defeitos estruturais e/ou de superfície geradas durante a síntese (TEIXEIRA, 2012). A figura 30 mostra que todas as amostras apresentam uma banda de emissão próximo de 470 nm, cuja cor predominante é o azul. Porém, a banda larga abrange emissões desde o violeta até o início do amarelo.

Novamente, baseando-se na discussão de Longo e colaboradores (LONGO, 2008), a emissão violeta e azul pode estar associada a defeitos rasos ou superficiais, enquanto que as emissões verdes e amarelas (e também vermelho) estão associadas a defeitos mais profundos.

Cada cor, portanto representa um diferente tipo de transição eletrônica que depende de um arranjo estrutural específico e como os *clusters* complexos estão inseridos neste arranjo (LONGO, 2008).

Estas bandas já foram relatado na literatura (MAENSIRI, 2007) e (MORSHED,1997). Elas foram atribuídas a defeitos de superfície (vacâncias de oxigênio) que surgem entre os orbitais 4f do Ce e 2p do O na banda de valência (MORSHED, 1997).

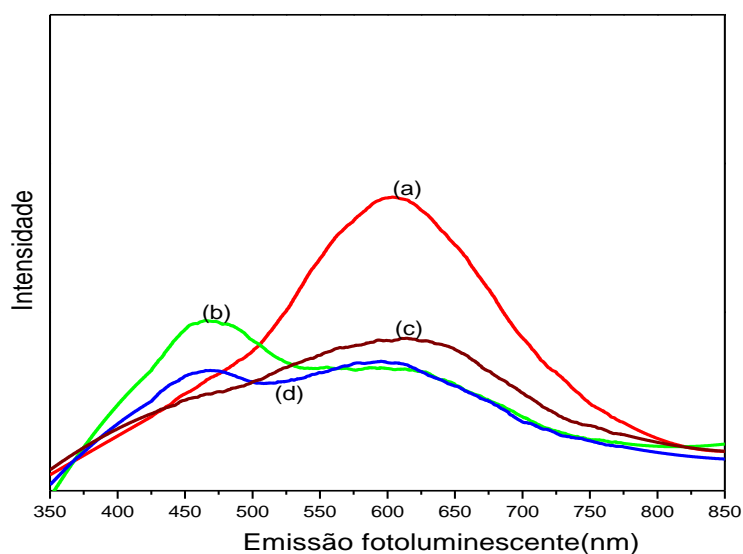


Figura 30 - Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de CeO₂ puro com KOH para (a) 1min;(b) 2min; (c) 4min e (d) 8min. Com $\lambda_{\text{excitação}} = 350\text{nm}$.

Para o espectro da Figura 31 com a adição de 0,04 de dopante a fotoluminescência para os tempos reacionais de 1 e 2 min tiveram comportamento semelhante variando apenas a intensidade, ambos possuem banda larga em 600 nm na região do laranja e deslocamento na região do azul em 440 nm. Para o tempo de síntese de 4 min e 0,04 de dopante a maior intensidade de fotoluminescência foi observada em 600 nm (região do laranja) não apresentando deslocamento na região do azul.

Para o tempo de 8 min e 0,04 de dopante ocorre o deslocamento na região do azul em 450 nm e uma banda larga em 590 nm na e região do laranja.

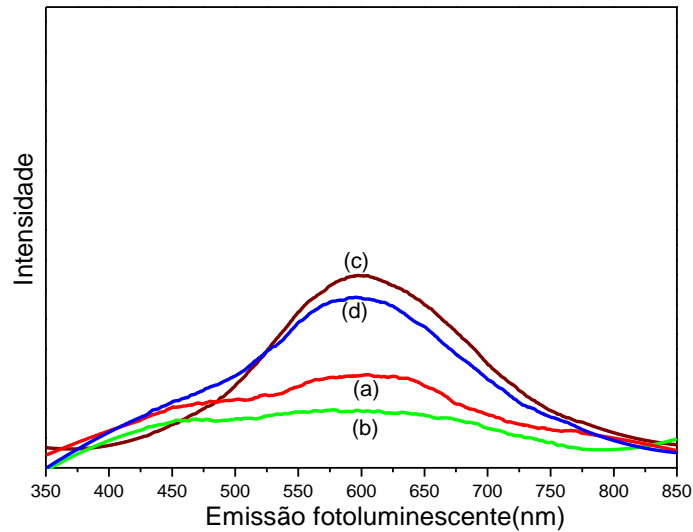


Figura 31-Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ com KOH e $x=0,04$ para (a) 1min;(b) 2min; (c) 4min e (d) 8min. Com $\lambda_{excitação}=350nm$.

Para o espectro da Figura 32 com a adição de 0,08 de dopante a intensidade da fotoluminescência teve uma evolução com aumento do tempo reacional. As intensidades da FL das nanopartículas ocorrem na região de comprimento de onda de 600 nm região do visível (laranja).

Para os tempos de 1 e 2 min praticamente não houve intensidade emissão de fotoluminescente diferente dos tempos de 4 e 8 min. Esse tipo de comportamento está relacionado com a propriedade fotoluminescente que está associada à desordem estrutural da fase inorgânica. O espectro fotoluminescente é mais intenso quando o material é submetido por mais tempo ao tratamento térmico (PONTES, 2002).

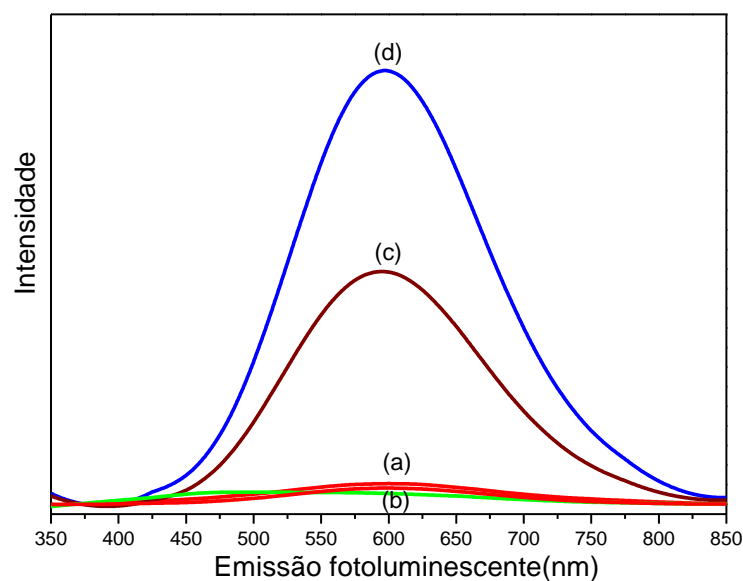


Figura 32-Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ com KOH e $x=0,08$ para (a) 1min;(b) 2min; (c) 4min e (d) 8min. Com $\lambda_{excitação}=350nm$.

Para o espectro da Figura 33 com a concentração de 0,12 de dopante, houve uma intensidade fotoluminescente na região do azul (470nm) sendo mais intenso no tempo de 8min porém de menor comprimento de onda. Observa-se uma deslocamento de onda na região do amarelo e laranja (600nm) de intensidade fotoluminescente mais intenso para o tempo de 8min, e de maior comprimento de onda.

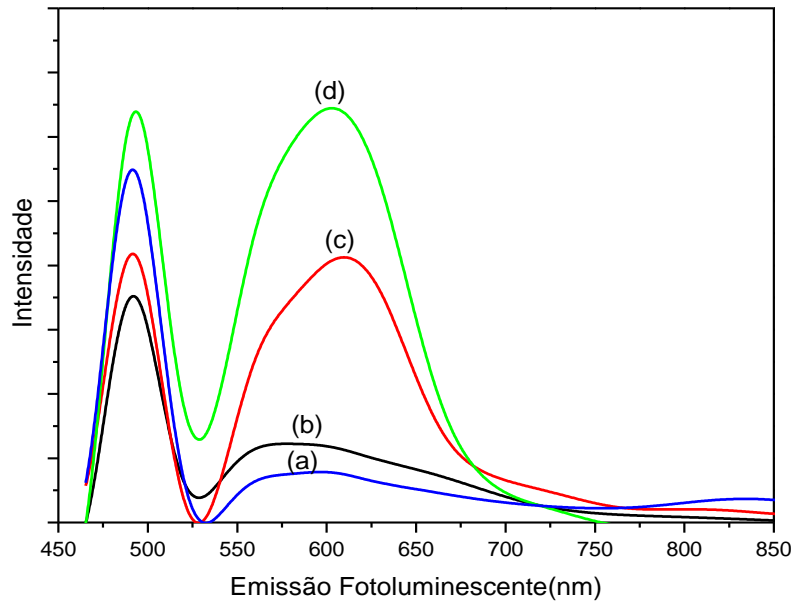


Figura 33 - Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ com KOH e $x=0,12$ para (a) 1min; (b) 2min; (c) 4min e (d) 8min. Com $\lambda_{excitação}=350nm$.

Para que as conclusões referentes à fotoluminescência não sejam apenas visuais e para um melhor entendimento da contribuição dos possíveis defeitos no espectro de fotoluminescência do CeO_2 puro com KOH para a região do visível, o método de deconvolução foi empregado. As bandas de fotoluminescência das amostras foram deconvoluídas centradas em 434, 490, 550, 630 e 690 nm (regiões azul, verde, amarela, laranja e vermelho) como mostrado na figura 34.

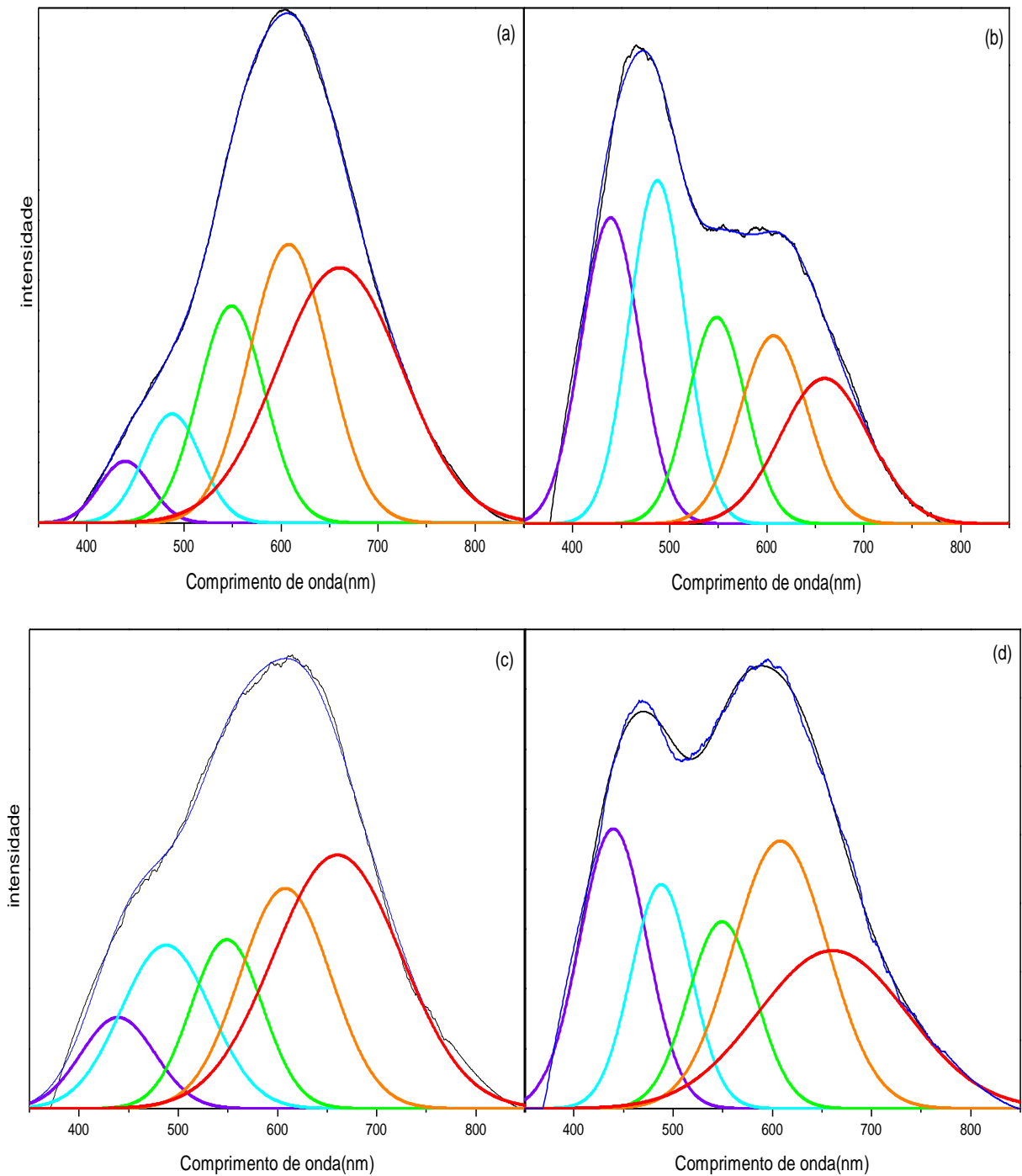


Figura 34- Deconvolução dos espectros de fotoluminescência das nanopartículas de CeO₂ puro com KOH em diferentes tempos, (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 8 min.

5.6.1. Mecanismos de crescimento das nanopartículas

As propriedades físicas e químicas de qualquer material estão vinculadas à sua composição, estrutura, forma e tamanho de suas partículas (LUO, 2007a, LUO, 2007b). Obviamente, para poder assegurar a formação de partículas monodispersas e com formas bem

definidas, é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente. Contudo, na maioria das vezes, isto não é uma tarefa muito simples devido à natureza do composto ou por causa das condições experimentais peculiares de cada rota de síntese (BUSCHOW, 2006, PARK, 2007).

Na prática como mostra a figura 35, a etapa de nucleação começa quando a solução precursora torna-se supersaturada. A supersaturação leva o sistema químico a um mínimo de energia livre em sua configuração. Deste modo, o estado de equilíbrio termodinâmico é estabelecido mediante a coalescência das espécies existentes no meio reacional, dando origem aos núcleos. Em seguida, as moléculas ou íons presentes no soluto passam a migrar em direção à superfície destes núcleos, iniciando a etapa de crescimento (EASTOE; HOLLAMBY; HUDSON, 2008).

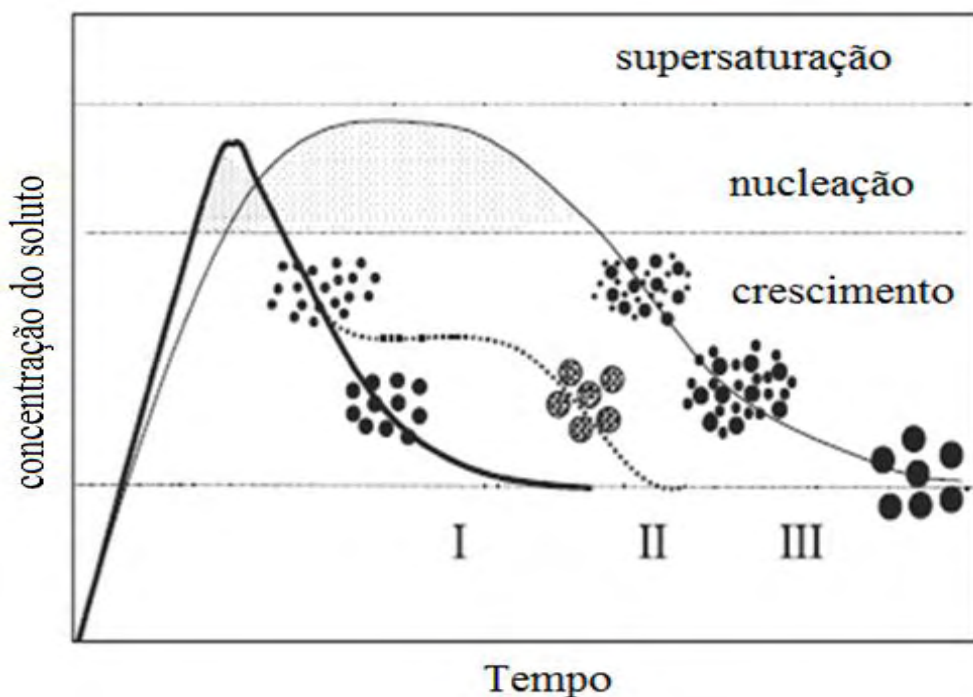


Figura 35-Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução: curva I: nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar); curva II: nucleação, crescimento e agregação de pequenas unidades; curva III: nucleação múltipla e *Ripening de Ostwald* (LIN, 2012)

Teoricamente, se houver dentro do ambiente reacional um processo competitivo entre nucleação e crescimento, definitivamente poderá ocorrer uma coalescência ou agregação de partículas de maneira aleatória e descontrolada. Conseqüentemente, isto refletirá na forma e distribuição do tamanho das partículas do sistema (PARK, 2007).

Alguns estudos (BUSCHOW, 2006), (WADHWA; DHALIWAL, 2006; CAO, 2004; TARTAJ, 2003) apontam que durante as reações químicas podem acontecer dois tipos de nucleação: heterogênea e homogênea. A nucleação homogênea acontece em uma única e

veloz etapa, quando a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica. O crescimento uniforme dos núcleos ocorre devido à difusão do soluto para a superfície destes. Este mecanismo cessa somente quando os núcleos atingem um tamanho crítico final (BUSCHOW, 2006, TARTAJ, 2003).

Na figura 36, a nucleação heterogênea ocorre por meio de sementes ou agentes nucleantes (por exemplo, impurezas ou partículas insolúveis) que servirão de núcleos estáveis para o crescimento preferencial das partículas desejadas, (WADHWA; DHALIWAL, 2006, TARTAJ, 2003, SCHMELZER, 2005).

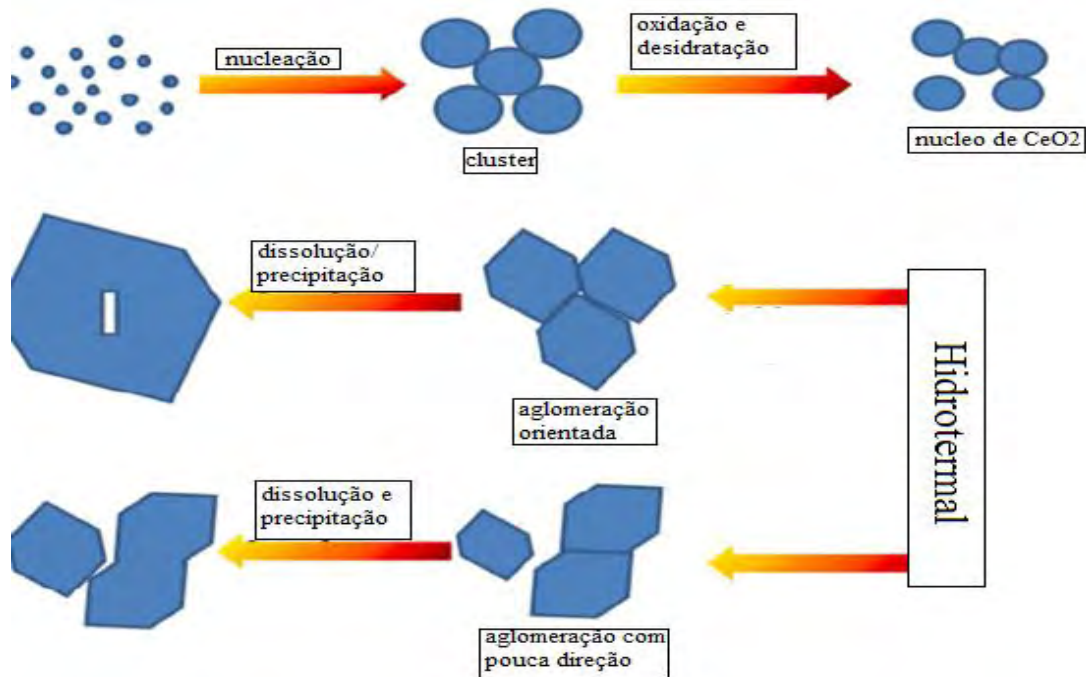


Figura 36-Diagrama esquemático que mostra a formação de nanocristais de CeO_2 . (LIN, 2012)

Mesmo que estas teorias estejam bem estabelecidas na comunidade científica, ainda há vários estudos sendo realizados por diversos pesquisadores para poder comprovar as hipóteses ou suposições que persistem quanto ao comportamento da dinâmica de nucleação e crescimento de partículas. Desta forma pode-se inferir que o modelo de crescimento que satisfaz as condições de síntese empregadas no processamento hidrotermal assistido por microondas utilizando-se nitrato de cério como agente precursor e como solvente polar a água é o processo de dissolução e precipitação o qual forma um intermediário cristalino na forma de clusters de hidróxido de cério e com posterior ação das microondas forma-se o óxido de cério com estrutura cristalina cúbica.

6 CONCLUSÃO

O método de síntese hidrotermal assistido por microondas demonstrou ser um método de síntese eficiente na obtenção de nanopartículas fotoluminescentes de $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ sendo de grande importância, devido ao fato de sua cinética de reação para a formação de materiais em escala nanométrica com diferentes morfologias.

Nanopartículas monofásicas com estrutura cristalina tipo fluorita e ordem a curta e média distância interatômica foram obtidas pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas.

A adição de La como dopante tem efeito crucial nas propriedades óticas e fotoluminescentes do CeO_2 devido a diferenças na densidade de defeitos e na simetria do cristal. O agente mineralizador KOH e o tempo de síntese de 8 minutos foram eficientes na determinação da estrutura cristalina do $Ce_{1-3/4x}La_xO_2$ permitindo estimar o tamanho de cristalito das nanopartículas.

O “band gap” teve um comportamento irregular em função do tempo e da concentração de dopante devido as diferenças na densidade de defeitos, simetria, e tamanho dos cristais.

Para o CeO_2 puro a FL é dependente do tamanho da nanopartícula enquanto para as amostras dopadas ocorre transferência de carga entre os orbitais 2p do O e os orbitais 4f do Ce e La.

Este método permitiu empregar baixas temperaturas de síntese, neste caso, apenas 100°C, rápida taxa de aquecimento, o que faz com que ele tenha uma redução no tempo de processamento, baixo custo de energia, sendo por estes motivos, ambientalmente amigável.

7 DIFICULDADES ENCONTRADAS NA EXECUÇÃO DO PROJETO

A maior dificuldade encontrada no projeto foi o refinamento da estrutura cristalina para partículas extremamente pequenas pela análise quantitativa de fases. Considerando que as reflexões relativas ao átomo de oxigênio aparece em altos ângulos de difração, fez-se um refinamento bastante lento permitindo extrair informações necessárias para estimar o papel deste anion nas propriedades dos nanocristais de óxido de céria. Outra dificuldade encontrada foi a escolha de um agente mineralizador que permita obter nanopartículas dispersas, monofásicas e livres de aglomerados. Estimar o papel das vacâncias de oxigênio no comportamento fotoluminescente também foi alvo de investigação nesta pesquisa visando compreender a absorção de luz em diferentes comprimentos de onda. Neste propósito, a maior dificuldade encontrada foi estimar a quantidade de vacâncias de oxigênio apresentadas pelas nanopartículas puras e dopadas com lantânio, tratadas em diferentes mineralizadores e tempos. Este resultado seria de extrema importância para compreender a origem da fotoluminescência extrínseca e do deslocamento para regiões de baixo e alto comprimento de onda. Pretende-se empregar técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS), Absorção de raios-X próximo a borda estrutural (XANES) e Absorção de raios-X estendida a estrutura fina (EXAFS). Desta forma, será possível avaliar a estabilidade química dos elementos e determinar as tensões geradas em partículas extremamente pequenas.

8 SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

Na próxima etapa do trabalho pretende-se dar um salto qualitativo nas pesquisas em materiais nanométricos, quando comparado com as pesquisas realizadas até o presente na literatura. As seguintes atividades são propostas:

1) Investigar por cálculos mecânicos quânticos (Hartree-Fock) a interação do “cluster” de CeO_2 com diferentes surfactantes para a formação de nanoestruturas 1D, analisar os resultados teórico-experimentais visando explicar o comportamento das nanopartículas em função dos diferentes parâmetros de síntese das nanoestruturas;

2) Determinação do estado de valência da céria, bem como os possíveis defeitos gerados durante a síntese da nanopartículas por XPS;

3) Determinação do arranjo espacial dos átomos na vizinhança e a densidade de estados desocupados e distâncias interatômicas ao redor do átomo de cério por técnicas como XANES e EXAFS;

4) Testar a potencialidade do CeO_2 puro e dopado com lantânio como sensor de gás avaliando o desempenho de protótipos, por intermédio de medidas da sensibilidade, velocidade de resposta, seletividade, estabilidade, frente a diferentes atmosferas e temperaturas de operação;

5) Avaliar a potencialidade deste sistema como eletrólito sólido em células combustíveis dando ênfase a um estudo de sinterização de nanopartículas em forno de microondas adaptado;

6) Realizar ensaios mecânicos para desenvolvimento de eletrólitos sólidos sensíveis ao íon oxigênio.

REFERÊNCIAS

ADACHI, G.; N. IMANAKA, N. Chem. Rev., 98, (1998), 1479. T. Moeller, in "Comprehensive Inorganic Chemistry - Lanthanides Transition Metal Compounds", 4, Ed. A. F. T. Dickenson, R. Nyholm, H. J. emeiús, J. C. Bailar, Pergamon Press, New York, (1973).

BAILAR, J. C. "Comprehensive Inorganic Chemistry - Lanthanides Transition Metal Compounds", 4, Ed. Pergamon Press L T D, ENGLAND, (1973).

BERA, P.; GAYEN, A.; HEGDE, M. S.; LALLA, N. P.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F.; ARENA, F., Promoting effect of CeO₂ in combustion synthesized Pt/CeO₂ catalyst for CO oxidation. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, (25), 6122-6130.

BISH, D.L.; HOWARD, S.A. "Qualitative phase analysis using the Rietveld method". *J. Appl. Cryst.*, 21: 86, 1988.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C., *Luminescent Materials*. Berlin, Springer-Verlag, 1994. p.1-77

BLASSE,G., J. Inorg. Nucl. Chem. 41 (1979) 639.

BONDIOLI, F.; CORRADI, A. B.; MANFREDINI, T.; LEONELLI, G.; BERTONCELLO, R., Nonconventional synthesis of praseodymium-doped ceria by flux method. *Chemistry of Materials* 2000, 12, (2), 324-330.

BRANDENBURG e PUTZ, (1997) Disponível em: <http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm>. Acessado em: 04/04/2012

CASALI, G. P. et al, "Pigmentos Vermelhos: Influência da Temperatura", In: Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, pág 1472-1478, Rio Grande do Norte, Nov. 2002

CASALI, G. P. et. al."Pigmentos Vermelhos a Base de Céria-Praseomídio", In: Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, pág. 878-886, Paraíba, Jun. 2000.

CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; De VICENTE, F.S.; FRABBRO, M.T.; SIU Li, M.; VARELA, J.A.; LONGO, E., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 49 (2009) 35.

CERIUM: A guide to its role in chemical technology, Library of Congress Catalog Card Number. 92-93444 (1995)

CORRADI, A. B., BONDIOL, F., FERRARI, A. M., MANFREDINI, T., Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method, *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 38-44, 2006.

DEUS, R.C.; CILENSE, M.; FOSCHINI, C.R.; RAMIREZ, M.A.; LONGO, E. ; SIMÕES, A.Z., Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds* (February 2013), 550, Complete, pg. 245-251

DIKMEN, S.; SHUK, P.; GREENBLATT, M.; GOCMEZ, H., Hydrothermal synthesis and properties of Ce_{1-x}Gd_xO₂-delta solid solutions. *Solid State Sciences* 2002, 4, (5), 585-590.

DJURICIC, B.; PICKERING, S., Nanostructured cerium oxide: Preparation and properties of weakly-agglomerated powders. *Journal of the European Ceramic Society* 1999, 19, (11), 1925-1934.

DRESSELHAUS, M. S. ; THOMAS, I. L. , Alternative energy technologies. *Nature* 414, 332 (2001)

FASOL, G., "Applied physics - nanowires: small is beautiful"., v. 280, p. 545-546, 1998.

FERRE, M. M., Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS: Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas: UFSCar, 2012.52 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, 2012.

FICHA ICDD na 34-0394. Disponível em: (<http://www.icdd.com/profile/overview.htm>). Acessado em: 10/10/2012

FINGER, L.W.; COX, D.E. & JEPHCOAT, A.P. "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence". *J. Appl. Cryst.*, 27: 892, 1994.

FOTOLUMINESCENCIA. <<http://www.liec.ufscar.br>>, acesso em 15/01/2012.

FTIKOS, C.; NAUER, M.; STEELE, B.C.H. 3. *Eur. Ceram. Soc*, 12, (1993), 267.

GENG, J.; LV, Y.; LU, D.; ZHU, J.-J.; Sonochemical synthesis of PbWO₄ crystals with dendritic, flowery and star-like structures. *Nanotechnology* 2006, 17, 2614-2620.

GEZELTER *et al.*, (2000) Disponível em: <http://jmol.sourceforge.net/>. Acessado em: 04/04/2012. Disponível em: <http://www.crystalimpact.com/diamond/Default.htm>. Acessado

em: 04/04/2012 e Jmol Disponível em: <http://jmol.sourceforge.net/>. Acessado em: 04/04/2012.

GLEITER, H. Materials with ultrafine microstructures: retrospective and P perspectives. *Nanostructured Materials*, v. 1, p. 1-19, 1992.

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

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

GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. *Cryst. Growth Des* 2008, 8 384-386

GODINHO, M. J.; GONÇALVES, R. F.; SANTOS, L. P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R., Room temperature co-precipitation of nanocrystalline CeO₂ and Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}-delta powder. *Materials Letters* 2007, 61, (8-9), 1904-1907.

GODINHO, M.; GONCALVES, R.F.; LEITE, E.R.; RAUBACH, C.W.; CARREÑO, N.L.V.; PROBST, L.F.D; LONGO ,E.; FAJARDO, H.V. *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 593–598.

GONCALVES, R. F. et al, Fotoluminescência e Adsorção de CO₂ em Nanopartículas de CATiO₃ Dopadas com Lantânio, *Química Nova*, vol. 27, No. 6, pág. 862-865, Nov./ Dez. 2004.

GOUBIN, F.; ROCQUEFELTE, X.; WHANGBO, M. H.; MONTARDI, Y.; BREC, R.; JOBIC, S., Experimental and theoretical characterization of the optical properties of CeO₂, SrCeO₃, and Sr₂CeO₄ containing Ce⁴⁺ (f(0)) ions. *Chemistry of Materials* 2004, 16, (4), 662-669.

HADI, A., YAACOB, I. I., Novel synthesis of nanocrystalline CeO₂ by mechanochemical and water-in-oil microemulsion methods, *Materials Letters* 61 p. 93–96, 2007.

HIBINO, T.; HASHIMOTO, A.; INOUE, T.; TOKUNO, J.; YOSHIDA, S.; SANO, M., A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures, *Science* 288, 2031 (2000).

HIRANO, M.; INAGAKI, M., Preparation of monodispersed cerium(IV) oxide particles by thermal hydrolysis: influence of the presence of urea and Gd doping on their morphology and growth. *Journal of Materials Chemistry* 2000, 10, (2), 473-477.

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

HU, J.T.; MIN, O.Y.; YANG P.D.; LIEBER, C. M., “Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires”, *Nature.*, v. 399, p. 48-51, 1999.

HUANG, Y.; CAI, Y.; QIAO, D.; LIU, H. Morphology controllable synthesis and characterization of CeO₂ nanocrystals, *Particuology* 9 p. 170–173, 2011.

HWANG, C. C., HUANGA, 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 p. 229–238, 2006.

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

JACOBS, G.; WILLIAMS, L.; GRAHM, U.; SPARKS, D.; DAVIS, B. H., Low-temperature water-gas shift: In-situ DRIFTS - Reaction study of a Pt/CeO₂ catalyst for fuel cell reformer applications. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, (38), 10398-10404.

JANSEN, E.; SCHÄFER, W. & WILL, G. “R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement”. *J. Appl. Cryst.*, 27: 492, 1994.

JASINSKI, P.; SUZUKI, T.; ANDERSON, H. U., Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical* 2003, 95, (1-3), 73-77.

KANG, S.-J.L. Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure, Elsevier, Oxford, 2005, p. 265.

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

KESTENBACH, H.; BOTTA, F. W. J. Microscopia eletrônica de transmissão e varredura. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.

KHOLLAM, Y. B.; DESHPANDE, A. S.; PATIL, A. J.; POTDAR, H. S.; Deshpande, S.; Date, B.S.. *Mater. Chem. Phys* 2001, 71, 304-308.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H., Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. *Materials Research Bulletin* 1992, 27, (12), 1393-1405.

KOMARNENI, S.; Li, Q.; Stefansson, K. M.; Roy, R., Microwave-Hydrothermal Processing for Synthesis of Electroceramic Powders. *Journal of Materials Research* 1993, 8, (12), 3176-3183.

KOMARNENI, S.; Li, Q. H.; Roy, R., Microwave-Hydrothermal Processing for Synthesis of Layered and Network Phosphates. *Journal of Materials Chemistry* 1994, 4, (12), 1903-1906.

KOMARNENI, S.; Pidugu, R.; Li, Q. H.; Roy, R., Microwave-Hydrothermal Processing of Metal Powders. *Journal of Materials Research* 1995, 10, (7), 1687-1692.

LARSON, A.C. ; Von Dreele, R.B. Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR 86-748, 2004

LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. "General structure analysis system (GSAS)". *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, 86, 1994. *Cryst.*, 34: 210, 2001.

LEE, PEN.; R.; BANFIELD, J. F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* 1998, 281, 969-971.

LEE, J. S.; CHOI, S. C., Crystallization behavior of nano-ceria powders by hydrothermal synthesis using a mixture of H₂O₂ and NH₄OH. *Materials Letters* 2004, 58, (3-4), 390-393.

LI, R. X.; YABE, S.; YAMASHITA, M.; MOMOSE, S.; YOSHIDA, S.; YIN, S.; SATO, T., Synthesis and UV-shielding properties of ZnO- and CaO-doped CeO₂ via soft solution chemical process. *Solid State Ionics* 2002, 151, (1-4), 235-241.

LI, J. G.; IKEGAMI, T.; WANG, Y. R.; MORI, T., 10-mol%-Gd₂O₃-doped CeO₂ solid solutions via carbonate coprecipitation: A comparative study. *Journal of the American Ceramic Society* 2003, 86, (6), 915-921.

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

LIMA JÚNIOR, L. F., Síntese, processamento em hidrotermal convencional/ microondas e propriedades fotoluminescentes dos pós de BaWO₄. 71 f. il. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

LIN, X.M.; LI, L.P.; LI, G.S.; SU, W.H. *Mater. Chem. Phys.*, 69, (2001), 236

LIN, M.; FU, Z.; TAN, J. P. Y.; TAN, H. R.; SENGCHENG, and E. TEO Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nanocrystals: Ostwald Ripening or Oriented Attachment? *Cryst. Growth Des.*, 2012

LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T.; LÁZARO, A.; GURGEL, M.F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; FRANCO, R. W. A. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: Na experimental and theoretical approach. *Journal of Applied Physics*, 104, 023515-1-11, 2008.

LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G., **Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural**, *Cerâmica* **50** (2004) 138-144

MA, R.Z.; BANDO, Y.; SATO, T., “Controlled synthesis of BN nanotubes, nanobamboos, and nanocables”, *Adv. Mater.*, v. 14, p. 366-368, 2002.

McBRIDE, J.R.; HASS, K.C.; POINDEXTER, B.D.; WEBER, W.H.; Template preparation of nanoscale $Ce_xFe_{1-x}O_2$ solid solutions. *J Appl Phys* 1994, 76, 2435–41.

MAENSIRI, S.; MASINGBOON, C.; LAOKUL, P.; JAREONBOON, W.; PROMARAK, V.; ANDERSON, P.; SERAPHIN, S., *Crystal Growth and Design* 7 (2007) 950–955.

MARQUES, A.P.A.; PICON, F.C.; MELO, D.M.A.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. “Effect of the order and disorder of $BaMoO_4$ powders in photoluminescent properties”. *J. Fluoresc.*, 18: 51, 2008.,194

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C., *Quim. Nova* 28, 111 (2005)

MIKHRIN, S.B.; MISHIN, A.N.; POTAPOV, A.S.; RODNYI, P.A.; VOLOSHINOVSKII, A.S. “X-ray excited luminescence of some molybdates”. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 486: 295, 2002.

MIKHAILIK, V.B.; KRAUS, H.; MILLER, G.; MYKHAYLYK, M.S.; WAHL, D. *Journal of Applied Physics*, New York, v.97, n.8, p.537-539, Abr, 2005.

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

MORSHED, A.; MOUSSA, M.; BEDAIR, S.; LEONARD, R.; LIU, S.; EI-MASRY, N., *Applied Physics Letters* 70 (1997) 1647–1649.

NATILE, M. M.; BOCCATELLI, G.; GLISENTI, A., Properties and reactivity of nanostructured CeO_2 powders: Comparison among two synthesis procedures. *Chemistry of Materials* 2005, 17, (25), 6272-6286.

NEIVA, L. S.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L.; Evaluation of the Cu doping effects in CeO_2 catalytic supports obtained by combustion reaction, *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 899-903, 2010.

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

PARK, S.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J., Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Nature (London)* 404, 265 (2000)

PARSEKIAN, V.M. *Estudo Teórico e Experimental da Propriedade Fotoluminescente das Perovskitas SrTiO₃ e SrZrO₃ com Ordem e Desordem Estrutural*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2008. Tese de doutorado. p.37-65.

PENG, W. Q.; CONG, G. W.; QU, S. C.; WANG, Z. G., "Synthesis and photoluminescence of ZnS : Cu nanoparticles". *Optical. Materials*, v. 29, n. 2-3, p.313-317, 2006.

PINHEIRO, C. D.; PONTES, F. M.; MAGNANI, R. ; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; VARELA, J. A.; LEITE, E. ; LONGO, R. E., *Appl. Phys. A* 75 (2002) 5.

PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E. ; LEITE, E. R. ; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. ; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. , *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 227

PRASS, A. R., Formas de radiação emissores de luz, www.fisicanet.terra.com.br/quantica, acesso em 15/04/2012.

REDDY, B. M.; KHAN, A.; YAMADA, Y.; KOBAYASHI, T.; LORIDANT, S.; VOLTA, J. C., Raman and X-ray photoelectron spectroscopy study of CeO₂-ZrO₂ and V₂O₅/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Langmuir* 2003, 19, (7), 3025-3030.

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

ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S., Preparation and characterization of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} solid electrolyte by polymeric precursor techniques. In *Advanced Powder Technology Iii*, 2003; Vol. 416-4, pp 711-717.

RODITI, I. *Dicionário Houaiss de Física*. Rio de Janeiro, Objetiva, 2005. p. 188.

ROUT, S.K.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; BADAPANDA, T.; PANIGRAHI, S.; LI, M.S.; LONGO, E., *Physica B* 404 (2009) 3341–3347.

ROSA, I.L.V.; MARQUES, A.P.A.; TANAKA, M.T.S.; MELO, D.M.A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Synthesis, characterization and photophysical properties of Eu³⁺ doped in BaMoO₄". *J. Fluoresc.*, 18: 239, 2008

ROSA, M. A., Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com érbio e codopada com érbio – itérbio, 89 f.:il. ; Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2009.

SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo, Editora Unesp, 1996. p. 223.

SAKATA, M.; COOPER, M.J. "An analysis of the Rietveld profile refinement method". *J. Appl. Cryst.*, 12: 554, 1979.

SCZANCOSKI, J.C.; BOMIO, M. D. R.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; LI, M.S.; ANDRÉS, J. Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal. *Journal of Chemistry Physics C*, 113, p. 5812-5822, 2009) 2003.

SCZANCOSKI, J. C., "Estudo das propriedades óticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos". Tese (Doutorado)-UFSCar, São Carlos, 2011.

SHCHUKIN, D. G.; CARUSO, R. A., Template synthesis and photocatalytic properties of porous metal oxide spheres formed by nanoparticle infiltration. *Chemistry of Materials* 2004, 16, (11), 2287-2292.

SILVA, S. A., Síntese química e calcinação por microondas de pós nanoestruturados de alumina– São José dos Campos : INPE, 2010. xxiv + 60 p. ; (INPE-16693-TDI/1637) Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

SINGH, J., "Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures". New York, Cambridge University,

SIMÕES, A.Z.; CAVALCANTE, L.S.; RICCARDI, C.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; Improvement of fatigue resistance on La modified BiFeO₃ thin films. *Current Applied Physics* 2009, 9 520–523

SULCOVÁ, P. and TROJAN, M., "Synthesis of Ce_{1-x}Pr_xO₂ Pigments with Other Lanthanides", *Dyes and Pigments*, v. 40, n. 1, pp. 87-91, Jan. 1998.

SKORODUMOVA, N. V.; AHUJA, R.; SIMAK, S. I. ; ABRIKOSOV, I. A.; JOHANSSON, B., and LUNDQVIST, Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles B. I. *Phys. Rev. B* 64, 115108 (2001)

SOHLBERG, K.; PANTELIDES, S. T.; PENNYCOOK, S. J., Interactions of hydrogen with CeO₂. *Journal of the American Chemical Society* 2001, 123.

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

SONG, H. Z.; WANG, H. B.; ZHA, S. W.; PENG, D. K.; MENG, G. Y., Aerosol-assisted MOCVD growth of Gd₂O₃-doped CeO₂ thin SOFC electrolyte film on anode substrate. *Solid State Ionics* 2003, 156, (3), 249-254.

SRIVASTAVA, R., Eco -friendly and morphologically controlled synthesis of porous CeO₂ microstructure and its application in water purification, *Journal of Colloid and Interface Science* 348 p. 600–607, 2010.

STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. *ibidem* 414, 345 (2001) (27), 6609-6611.

TAN, H. R.; TAN, J. P. Y.; BOOTHROYD, C.; HANSEN, T. W.; FOO, Y. L.; LIN, M. J. *Phys.Chem. C* 2012, 116, 242-247.

TAO, Y., GONG, F. H., WANG, H., WU, H. P., TAO, G.L., Microwave-assisted preparation of cerium dioxide nanocubes, *Materials Chemistry and Physics*, v. 112, p. 973–976, 2008.

TEIXEIRA ,G.F.; ZAGHETE, M.A.; GASPAROTTO, G.; COSTA, M.G.S.; ESPINOSA, J.W.M.; LONGO, E.; VARELA, J.A. , *Journal of Alloys and Compounds* 512 (2012) 124–127

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

TOBY, B.H. “EXPGUI , a graphical user interface for GSAS”. *J. Appl. Cryst.*, 34: 210, 2001.

TRANQUILIN, R. L., Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas /Ricardo Luis Tranquilin, 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008

WANG, A. Q.; GOLDEN, T. D.; *J. Electrochem. Soc.* 150, C616 (2003); *ibidem* 150, C621 (2003)

WANG, S.; MAEDA, K., Direct formation of crystalline gadolinium-doped ceria powder via polymerized precursor solution. *Journal of the American Ceramic Society* 2002, 85, (7), 1750-1752.

WANG, Y. R.; MORI, T.; LI, J. G.; IKEGAMI, T., Low-temperature synthesis of praseodymium-doped ceria nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society* 2002, 85, (12), 3105-3107.

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

WILSON, G.J.; MATIJASEVICH, A.S.; MITCHELL, D.R.G.; SCHULTZ, J.C.; WILL, G.D.; Modification of TiO₂ for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process. *Langmuir* 22 (2006) 2016-2027.

WOOD, D.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B*, v. 5, p. 3144-3151, 1972.

YAMAMOTO, T.; KISHIMOTO, S.; IIDA, S., "Control of valence states for ZnS by triple-codoping method". *Physica B-Condensed Matter*, v. 308-310, p. 916-919, 2001.

YAN, L. ; YU, R.; CHEN, J. ; XING, X. ,*Crystal Growth and Design*, 8 (2008), pp. 1474-1477

YANG, H.; YU, L.; SHEN, L.; WANG, L., "Preparation and luminescent properties of Eu³⁺-doped zinc sulfide nanocrystals". *Materials Letters*, v. 58, n. 7-8, p. 1172-1175, 2004.

YANG, H. M.; HUANG, C. H.; TANG, A. D.; ZHANG, X. C.; YANG, W. G., Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 2005, 40, (10), 1690-1695.

YOO, J. The effects of microstructure on Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ pyroelectric materials for pyroelectric and bolometer infrared sensors, Ph.D. Thesis, University of Auckland, 1999.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S.; SANTOS, C. O. PAIVA.; -"DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers" *J. Appl. Cryst* 1995, 28 366-367.

YONG, R.A. *The Rietveld Method*. Oxford, Oxford University Press, 1993. p.1-13.

YU, J.G.; YU, J.C.; HO, W.K.; WU, L.; WANG, X.C., "A simple and general method for the synthesis of multicomponent Na₂V₆O₁₆.3H₂O single-crystal nanobelts", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, p. 3422-3423, 2004.

ZHA, S. W.; XIA, C. R.; MENG, G. Y., Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2003, 115, (1), 44-48.

ZHANG, Y., KANG, Z., DONG, J., ABEMATHY, H., LIU, M., Self-assembly of cerium compound nanopetals via a hydrothermal process: Synthesis, formation mechanism and properties, *Journal of Solid State Chemistry*, v.179, p. 1733-1738, 2006.

ZHAG, Y.W.; RUI, S.; LIAO, C.S.; YAN, C.H.; Fe doped CeO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, 10159-10163.

ZHOU, K.; YANG, Z.; YANG, S. Hydrothermal Synthesis, Characterization And Property of CeO₂ Nanotube. *Chem. Mater.* 2007, 19, 1215-1217.

ZHU, H. W.; XU, C. L.; WU, D. H.; WEI, B. Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M., "Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands", *Science.*, v. 296, p. 884-886, 2002.