

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MÔNICA APARECIDA RODRIGUES NONATO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS TERRAS RARAS Er^{3+} , Eu^{3+} E Pr^{3+} NAS
PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES E ELETROQUÍMICAS DO CeO_2**

Uberlândia/MG

2019

MÔNICA APARECIDA RODRIGUES NONATO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÍONS TERRAS RARAS Er^{3+} , Eu^{3+} E Pr^{3+} NAS
PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES E ELETROQUÍMICAS DO CeO_2**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
do Instituto de Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos para a
obtenção do título de doutora em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Cristina de Lima

Uberlândia – MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

N812e
2019

Nonato, Mônica Aparecida Rodrigues, 1990-

Estudo da influência dos íons terras raras Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} nas propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas do CeO_2 [recurso eletrônico] / Mônica Aparecida Rodrigues Nonato. - 2019.

Orientadora: Renata Cristina de Lima.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.628>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Fotoluminescência. 3. Baterias. 4. Óxido de cério. I. Lima, Renata Cristina de, 1976- (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Gerlaine Araújo Silva - CRB-6/1408



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do
Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 93/PPQUI.

DATA: 22/02/2019

DISCENTE: Mônica Aparecida Rodrigues Nonato

MATRÍCULA: 11513QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo da influência dos íons terras raras Er3+, Eu3+ e Pr3+ nas propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas do CeO2.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos materiais: Química do estado sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese de nanoestruturas com propriedades ópticas, elétricas e magnéticas.

Às quatorze horas do dia vinte e dois de fevereiro do ano de dois mil e dezenove, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Fábio Augusto do Amaral, da(o) do Instituto de Química da UFU, Osmando Ferreira Lopes, da Universidade Federal de Uberlândia, Ingrid Tavora Weber, Universidade de Brasília, Mário Godinho Júnior, da Universidade Federal de Goiás e Renata Cristina de Lima, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O MESMO

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 25 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes

Prof. Dra. Ingrid Tavora Weber

Prof. Dr. Mário Godinho Júnior

Orientador(a): Prof. Dra. Renata Cristina de Lima

Dedico este trabalho...

*Aos meus amados pais, Eustáquio e Maria Eunice,
pelo amor, apoio, dedicação, incentivo, por compreender minhas ausências e por
acreditar em mim.*

*Ao meu esposo Hiran, por seu amor e companheirismo, amizade, paciência,
compreensão, pelo intenso incentivo e por toda a ajuda.*

*À minha irmã Bárbara, por sua amizade e seu amor, pelas palavras amigas e por
sempre estar presente me apoiando em minhas dificuldades.*

*À minha querida avó Maria José, por sempre me incentivar nos estudos,
por seu amor, suas orações, seu exemplo e carinho.*

*À minha querida avó Joana Maria (in memorian), por suas orações, por seu amor,
simplicidade, alegria e exemplo, sinto saudades.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus porque Ele é bom! Sei que Sua misericórdia é sem limites e que em cada passo Sua providência me acompanhou!

Agradeço, especialmente, à Prof.^a Dr.^a Renata Lima, pela orientação, confiança, paciência e amizade, por seus ensinamentos e conselhos, sejam eles profissionais ou pessoais, guardarei sempre as boas lições que aprendi! O bom mestre se torna um exemplo!

Ao Prof. Dr. Edson Nossol, por toda a ajuda durante o doutorado, especialmente na realização das medidas eletroquímicas.

Ao Prof. Dr. Wendell Guerra, pela orientação durante a iniciação científica e o mestrado, pela amizade, compreensão, incentivo e por me ajudar a trilhar os primeiros passos no universo da pesquisa e ciência.

Aos queridos amigos do GQMIN, Murillo, Juliane, Fernanda, Samuel, Samantha, Karine, Bruna, Diego, Pedro Trindade, Pedro Borges, Arlene, Déborah, Hellen, Thiago, Rodrigo e Denise, pela amizade, ajuda e pelas conversas e momentos de descontração que sempre alegraram o ambiente.

Aos meus queridos amigos, Lívia, Leonardo, Bruno, Luciana, Marlos, Luana Rocha, Diego, Dalyelli, Mel, Lucas Pires, Angélica, Luana Munique, Luana Araújo e Murillo Carneiro, obrigada pela amizade sincera e duradoura! Vocês são muito importantes para mim!

À toda minha família, padrinhos, tios e primos, que sempre me incentivaram e me deram forças!

Aos meus sogros, Dalva e Juracy, e às minhas cunhadas e sobrinhos, Wilma, Isis, Iago e Pedro Augusto, por compreenderem minhas ausências, pela torcida e orações!

À Bruna Corrêa, pelas sessões de terapia que me ajudaram a me conhecer melhor e a vencer os obstáculos nas etapas finais da realização deste trabalho.

Aos professores Fábio Amaral, Osmando Lopes, Ingrid Weber, Mário Godinho e Jefferson Ferrari pela participação e contribuições nas bancas de qualificação e defesa.

Ao aluno Wélique Fagundes e ao Prof. Fábio Amaral pelo auxílio nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e demais colaboradores do LIEC – UFSCar, pela realização das medidas de fotoluminescência e obtenção das imagens de microscopia eletrônica.

À Mayta, pela prontidão e gentileza na secretaria da pós-graduação em Química-UFU.

Aos professores e técnicos que passaram por minha história no Instituto de Química-UFU, sou grata por todo conhecimento transferido e por toda a ajuda.

Aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq, pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

"Você já viu um campo de trigo em época de colheita? Observe que certas espigas são altas e viçosas, outras se curvam em direção à terra. Experimente colher as altas, mais vaidosas, e verá que são vazias. Se colher as que se curvam, as mais humildes, verá que estão carregadas de grãos. Daí você pode deduzir que a vaidade é vazia."

São Padre Pio de Pietrelcina

PUBLICAÇÕES

RODRIGUES, M. A.; CATTO, A. C.; LONGO, E.; NOSSOL, E.; LIMA, R. C. Characterization and electrochemical performance of CeO₂ and Eu-doped CeO₂ films as a manganese redox flow battery component. **Journal of Rare Earths**, v. 36, p. 1074–1083, 2018.

ROMEIRO, F. C.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, L. A. J.; CATTO, A. C.; SILVA, L. F. DA; LONGO, E.; NOSSOL, E.; LIMA, R. C. rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 743–751, 2017.

RODRIGUES, M. A. *et al.* Platinum(II) complexes with carbazates and hydrazides: Synthesis, spectral characterization, computational modeling, and biological studies. **Polyhedron**, v. 98, p. 146–153, 2015.

RESUMO

“Estudo da influência dos íons terras raras Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} nas propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas do CeO_2 ”.

Nanoestruturas de CeO_2 puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons terras raras (TR), Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} , foram preparadas por meio do método hidrotérmico de micro-ondas. O tamanho de cristalito dos materiais variou entre 5 e 13 nm, sendo os menores valores observados para as amostras de CeO_2 dopadas com 1,0% em mol dos íons TR³⁺, indicando que esta concentração inibiu de forma mais efetiva o crescimento dos cristalitos. A inserção dos íons TR³⁺ na rede cristalina do CeO_2 gerou a formação de vacâncias extrínsecas de oxigênio (V_o), de acordo com os espectros Raman. A coexistência dos íons Ce^{3+} e Ce^{4+} na amostra de CeO_2 puro foi confirmada por XPS e medidas de UV-Vis indicaram a coexistência de íons Pr^{3+} e Pr^{4+} nas amostras de CeO_2 dopado com íons Pr^{3+} . Nanopartículas de formato hexagonal e com tamanho entre 5 e 12 nm para o óxido puro e dopado com íons Eu^{3+} foram observadas por imagens de MET. Os valores de área superficial específica dos materiais variaram entre 55 e 163 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Todas as amostras apresentaram emissão fotoluminescente na região do visível indicando um grau de ordem-desordem a curto e médio alcances. As amostras de CeO_2 puro e dopado com íons Pr^{3+} apresentaram emissão fotoluminescente de banda larga. Os espectros de emissão das amostras dopadas com Er^{3+} indicaram uma supressão da fotoluminescência com o aumento da concentração do íon dopante. O perfil de emissão das amostras dopadas com európio indicou que os íons Eu^{3+} foram inseridos na rede cristalina do CeO_2 ocupando um único tipo de sítio de simetria. Filmes de CeO_2 puro e dopado com TR³⁺ foram depositados em substratos de grafite e avaliados como componentes de baterias à base de íons manganês. Os testes galvanostáticos de carga e descarga indicaram que as propriedades eletroquímicas do CeO_2 são dependentes da concentração e da natureza do dopante, do tamanho de cristalito e da área superficial específica. A amostra de CeO_2 dopado com 1,0% em mol de Eu^{3+} apresentou o melhor desempenho eletroquímico, com capacidade específica de 372,49 mAh g^{-1} em uma densidade de corrente de 3,6 mA cm^{-2} , e é promissora para ser utilizada em baterias a base de íons manganês.

Palavras-Chave: óxido de cério; érbio; európio; praseodímio; nanopartículas; hidrotérmico de micro-ondas, fotoluminescência, baterias.

ABSTRACT

"Study of influence of rare earth ions Er^{3+} , Eu^{3+} and Pr^{3+} in the photoluminescent and electrochemical properties of CeO_2 ".

Nanostructures of pure CeO_2 and doped with 1.0; 2.0 and 4.0 mol% of rare earths (RE), Er^{3+} , Eu^{3+} and Pr^{3+} , were prepared using the microwave assisted hydrothermal method. The crystallite size of the materials varied between 5 and 13 nm, being the lower values observed for the CeO_2 samples doped with 1.0 mol% of the RE^{3+} ions, indicating that this concentration inhibited more effectively the crystallites growth. The insertion of RE^{3+} ions into the CeO_2 crystalline lattice generated the formation of extrinsic oxygen vacancies (V_O), according to the Raman spectra. The coexistence of the Ce^{3+} and Ce^{4+} ions in the pure CeO_2 sample was confirmed by XPS and UV-Vis measurements indicated the coexistence of Pr^{3+} and Pr^{4+} ions in the CeO_2 doped with Pr^{3+} ions samples. Hexagonal nanoparticles with sizes between 5 and 12 nm for pure oxide and doped with Eu^{3+} ions were observed by TEM images. The specific surface area values of the materials varied between 55 and $163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. All samples presented photoluminescent emission in the visible region indicating an order-disorder degree at short and medium reaches. The samples of pure CeO_2 and doped with Pr^{3+} ions showed a broad band photoluminescent emission. The emission spectra of Er^{3+} doped samples indicated a quenching of photoluminescence with increasing dopant ion concentration. The emission profile of the samples doped with europium indicated that Eu^{3+} ions were inserted into the CeO_2 crystalline lattice occupying a single type of symmetry site. Pure and doped CeO_2 films were deposited on the graphite substrate and evaluated as component of battery based on manganese ions. Galvanostatic charge/discharge tests indicated that the electrochemical properties of CeO_2 are dependent of the dopant concentration, crystallite size and specific surface area. The sample of CeO_2 doped with 1.0 mol% Eu^{3+} presented the best electrochemical performance, with specific capacity of $372.49 \text{ mAh g}^{-1}$ in a current density of 3.6 mA cm^{-2} and is promising to be used in batteries based on manganese ions.

Keywords: cerium oxide; erbium; europium; praseodymium; nanoparticles; microwave hydrothermal, photoluminescence, batteries.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Materiais inorgânicos nanoestruturados	1
1.2. Terras raras (TR).....	1
1.2.1. Óxido de cério (CeO ₂).....	6
1.2.2. Érbio, Európio e Praseodímio	8
1.3. Propriedades fotoluminescentes	11
1.4. Propriedades eletroquímicas	17
1.5. Método hidrotérmico de micro-ondas (HM)	20
2. OBJETIVOS	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1. Sistema hidrotérmico de micro-ondas	23
3.2. Obtenção das amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	24
3.2.1. Preparo dos substratos de grafite.....	26
3.2.2. Preparação dos filmes das amostras de CeO ₂ puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺ para medidas eletroquímicas	27
3.3. Caracterizações empregadas para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	29
3.3.1. Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)	29
3.3.2. Caracterização microestrutural por espectroscopia de espalhamento Raman.....	31
3.3.3. Caracterização estrutural por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	32
3.3.4. Caracterização morfológica e elementar por imagens de microscopia eletrônica e espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX)	32
3.3.5. Determinação das propriedades ópticas e eletrônicas por espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-vis)	33
3.3.6. Investigação das propriedades fotoluminescentes.....	34
3.3.7. Determinação da área superficial específica por medidas de BET	34
3.3.8. Investigação da atividade eletroquímica	35
3.3.9. Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	36

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Difração de raios X (DRX) e Método de refinamento Rietveld	36
4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman	50
4.3. Imagens de microscopia eletrônica e análise elementar por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX).....	54
4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	58
4.5. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)	61
4.6. Propriedades fotoluminescentes	65
4.7. Área superficial específica.....	71
4.8. Medidas eletroquímicas	75
4.9. Espetroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	87
5. CONCLUSÕES	90
6. PERSPECTIVAS	91
7. REFERÊNCIAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tabela periódica com destaque para os elementos constituintes do grupo dos elementos de terras raras.....	2
Figura 2. Ocorrências de elementos terras raras no Brasil.	4
Figura 3. Célula unitária representativa da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do tipo fluorita para o CeO ₂	6
Figura 4. Diagrama de níveis de energia para os íons TR ³⁺ pertencentes ao grupo dos lantanídeos na matriz de fluoreto de lantânio (LaF ₃).	10
Figura 5. Mecanismos de excitação e emissão radiativos e não radiativos envolvidos no fenômeno da fotoluminescência.	12
Figura 6. Mecanismos de recombinação par elétron-buraco e emissão fotoluminescente em materiais semicondutores.	13
Figura 7. Representação esquemática dos principais modelos teóricos para a interpretação do fenômeno da fotoluminescência nos sólidos: Blasse (a), Korzhik (b) e Leonelli (c).	14
Figura 8. Representação esquemática do modelo teórico de emissão de Banda Larga. Os círculos pretos e brancos representam os elétrons e os buracos, respectivamente.	15
Figura 9. Espectro eletromagnético.	21
Figura 10. Interação entre a radiação de micro-ondas e as moléculas de solvente presentes no meio reacional durante a síntese hidrotérmica.....	22
Figura 11. (a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas e (b) componentes e acessórios do reator.....	24
Figura 12. Fluxograma da obtenção das amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	26
Figura 13. [1] Lápis (fonte de grafite), [2] grafite extraído do lápis, [3] substratos de grafite polidos e [4] filmes de CeO ₂ puro e dopado com TR ³⁺	27
Figura 14. Representação esquemática do preparo dos filmes interfaciais de CeO ₂ puro e dopado com íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	28
Figura 15. Difratogramas de raios X para o CeO ₂ puro (a) e dopado com diferentes concentrações de íons Er ³⁺ (b), Eu ³⁺ (c) e Pr ³⁺ (d).	39
Figura 16. Região ampliada do plano (111) nos difratogramas de raios X para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com os íons Er ³⁺ (a), Eu ³⁺ (b) e Pr ³⁺ (c).	39
Figura 17. Gráfico da linearização de Williamson-Hall para a amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons TR ³⁺	42

Figura 18. Variação do tamanho de cristalito (a) e microdeformação (b) em função da concentração do íon dopante	44
Figura 19. Difratograma resultante dos dados obtidos a partir do refinamento Rietveld para a amostra de CeO ₂ puro.	45
Figura 20. Difratogramas resultantes dos dados obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras de CeO ₂ dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mols de íons Er ³⁺ (a – c), Eu ³⁺ (d – f) e Pr ³⁺ (g – i).....	46
Figura 21. Espectros de espalhamento Raman das amostras de CeO ₂ puro (a) e dopado com íons Er ³⁺ (b), Eu ³⁺ (c) e Pr ³⁺ (d).....	52
Figura 22. Imagens de MEV-FEG e os respectivos espectros de EDX das amostras de CeO ₂ puro (a), dopado com 1,0% em mol de íons Er ³⁺ (b) e 4,0% em mol de íons Er ³⁺ (c).....	55
Figura 23. Imagens de MEV-FEG e os respectivos espectros de EDX das amostras de CeO ₂ dopado com 1,0% em mol de íons Eu ³⁺ (a), 4,0% em mol de íons Eu ³⁺ (b), 1,0% em mol de íons Pr ³⁺ (c) e 4,0% em mol de íons Pr ³⁺ (d).....	56
Figura 24. Imagens de MET, alta resolução e os respectivos histogramas das amostras de CeO ₂ puro (a) e dopado com 1,0% (b) e 4,0% (c) em mol de íons Eu ³⁺	58
Figura 25. Espectros de XPS (a), espectros de alta resolução de Ce 3d (b) e espectros de alta resolução de Eu 3d (c) das amostras de CeO ₂ puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Eu ³⁺	59
Figura 26. Espectros na região do UV-vis das amostras de CeO ₂ puro, dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons Er ³⁺ (a), Eu ³⁺ (b) e Pr ³⁺ (c).....	62
Figura 27. Espectro de (F(R)hv) ² em função da energia (eV) para a amostra de CeO ₂ puro.....	63
Figura 28. Espectro de (F(R)hv) ² em função da energia (eV) para as amostras de CeO ₂ dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons Er ³⁺ (a – c), Eu ³⁺ (d – f) e Pr ³⁺ (g – i).....	64
Figura 29. Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mols de íons Er ³⁺ (a), Eu ³⁺ (b) e Pr ³⁺ (c).....	67
Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	72
Figura 31. Voltamogramas cílicos para o substrato de grafite (a) e para os filmes de CeO ₂ puro (b) em solução eletrolítica de MnSO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ em diferentes concentrações de H ₂ SO ₄	76

Figura 32. Voltamogramas cílicos para o substrato dos filmes de CeO ₂ puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons TR ³⁺ em MnSO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	79
Figura 33. Curvas galvanostáticas de carga e descarga para o substrato de grafite e as amostras de CeO ₂ dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺ em MnSO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ , <i>cut off</i> = 0,9 a 1,5 V <i>versus</i> Ag _(s) /AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq).....	82
Figura 34. Curvas galvanostáticas de descarga para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons TR ³⁺ em função da capacidade específica.	84
Figura 35. Eficiência coulômbica (%) para as amostras de CeO ₂ dopado com íons TR ³⁺ . Inserido segue a ampliação da eficiência coulômbica para os últimos ciclos dos testes GCD.....	86
Figura 36. Diagrama de Nyquist do substrato de grafite.	88
Figura 37. Diagramas de Nyquist dos filmes de CeO ₂ puro e dopado com íons TR ³⁺ depositados em substrato de grafite.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica dos principais íons dos elementos terras raras.	5
Tabela 2. Reagentes utilizados no presente trabalho.	25
Tabela 3. Valores de raios iônicos para os cátions octacoordenados (NC = 8) dos lantanídeos estudados neste trabalho.	40
Tabela 4. Valores de largura a meia altura, tamanho de cristalito (nm) e microdeformação calculados para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	41
Tabela 5. Índices de confiabilidade do refinamento utilizando o método Rietveld para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	47
Tabela 6. Parâmetros de rede e volume de célula unitária para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	47
Tabela 7. Posição do modo F _{2g} e os respectivos valores de largura a meia para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons terras raras.	53
Tabela 8. Valores de E _{gap} para as amostras de CeO ₂ dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	65
Tabela 9. Área superficial específica (AS), diâmetro e volume de poro obtidos para as amostras de CeO ₂ puro e dopado com íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	73
Tabela 10. Dados de voltametria cíclica do substrato de grafite e do filme de CeO ₂ puro em solução eletrolítica de MnSO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ em diferentes concentrações de H ₂ SO ₄ . 77	77
Tabela 11. Dados de voltametria cíclica para o substrato de grafite e os filmes de CeO ₂ puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons TR ³⁺ em MnSO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	80
Tabela 12. Valores de capacidade específica (mAh g ⁻¹) e as respectivas massas dos filmes de CeO ₂ puro e dopado com íons TR ³⁺ obtidos a partir do 3º ciclo dos testes GCD desempenhados em diferentes valores de densidade de corrente.....	83
Tabela 13. Desempenho eletroquímico de anodos de baterias baseados em CeO ₂	83
Tabela 14. Valores de impedância obtidos por meio dos diagramas de Nyquist dos filmes de CeO ₂ dopado com íons Er ³⁺ , Eu ³⁺ e Pr ³⁺	90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIASÕES

λ – Comprimento de onda

λ_{exc} – Comprimento de onda de excitação

ΔE_p – Diferença de potencial de pico

ε – Microdeformação

\AA – Ângstrom

AS_{BET} – Área superficial específica obtida nas medidas de BET

AS_{teórica} – Área superficial calculada

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

C_{esp} – Capacidade específica

cfc – Cúbica de face centrada

C_{ret} – Capacidade de retenção

DDS – Tamanho de cristalito calculado a partir da equação de Debye-Scherrer

DWH - Tamanho de cristalito calculado utilizando o método de Williamson-Hall

DRX – Difração de raios X

ECV – Eletrodo de carbono vítreo

EDX – Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia

E_{gap} – Energia de *band gap*

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

FL – Fotoluminescência

GCD – Galvanostáticos de carga e descarga

HC – Hidrotérmico convencional

HM – Hidrotérmico de micro-ondas

HR-TEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

OGr – Óxido de grafeno reduzido

R_{tc} – Resistência a transferência de carga

R_s – Resistência ôhmica

TR – Terras raras

UV-Vis – Ultravioleta e visível

VC – Voltametria cíclica

V_Ø – Vacâncias de oxigênio

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

1. INTRODUÇÃO

1.1. Materiais inorgânicos nanoestruturados

A descoberta e o desenvolvimento de materiais que apresentem novas propriedades são objeto de intensos estudos em diversas áreas do conhecimento (FERREIRA, RANGEL, 2009; HOUSECROFT, SHARPE, 2012). Dentro da Química Inorgânica, a Química do Estado Sólido/Química de Materiais, merece destaque tanto na síntese de novos sólidos inorgânicos com estruturas e propriedades inéditas, quanto na melhoria das propriedades e aplicações de materiais já conhecidos (ZARBIN, 2007).

O tamanho reduzido das partículas está diretamente relacionado às propriedades que o material irá apresentar. Os nanomateriais possuem partículas com tamanhos na ordem de nanômetros (1 – 100 nm), ao menos em uma de suas dimensões, e, por esta razão, despertam interesse (LOUIE, MA, LOWRY, 2014; LOWRY *et al.*, 2012; ZARBIN, 2007). Em escala nanométrica, os materiais apresentam uma maior quantidade de defeitos estruturais e, por esta razão, tendem a apresentar propriedades não encontradas em escala micro ou macrométrica, tais como, variedade de cores, tolerância a temperatura, alterações na reatividade química e condutividade elétrica, tornando-se promissores devido a suas aplicações tecnológicas, incluindo catalisadores, sensores, células solares, pigmentos entre outros (MAMALIS, 2007).

Dentre os materiais nanoestruturados de interesse, os óxidos metálicos semicondutores, tais como o óxido de cério (CeO_2), têm despertado atenção em diferentes setores tecnológicos devido à possibilidade de seu uso como componente em dispositivos eletrônicos, ópticos e eletroquímicos produzidos em nanoescala (FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2004; SUN, LI, CHEN, 2012; SURESH, PONNUSWAMY, MARIAPPAN, 2013).

1.2. Terras raras (TR)

O grupo de elementos químicos denominados metais de terras raras (TR) está representado na Figura 1 e é constituído por um total de 17 elementos pertencentes ao grupo 3 dos metais de transição, sendo eles o escândio (Sc) e o ítrio (Y) em conjunto com os 15 metais de transição interna pertencentes ao grupo dos lantanídeos (Ln): lantâncio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európico

(Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmlio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). (BASSETT *et al.*, 1960; CONNELLY *et al.*, 2005; COTTON, 2006; MOELLER, 1973).

Figura 1. Tabela periódica com destaque para os elementos constituintes do grupo dos elementos de terras raras.

A Tabela Periódica de Elementos Químicos é exibida com um destaque especial para o grupo das terras raras. Os elementos de terras raras são agrupados em uma faixa diagonal que inclui o escândio (Sc) e o itérbio (Yb). Os elementos da faixa são: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. A faixa é rotulada com "Elementos Terras Raras (TR)".

Fonte: A autora (2019).

A descoberta dos elementos terras raras e o início dos estudos referentes à química dos lantanídeos ocorreram entre o final do século XVIII e meados do século XX. Em 1794, o químico finlandês Johann Gadolin, considerado o pai da química das terras raras, isolou um óxido (terra), denominado inicialmente de *ytterbia*, a partir de um mineral negro conhecido atualmente por gadolinita ($\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$) (ABRÃO, 1994; COTTON, 2006; SERRA, LIMA, SOUSA FILHO, 2015). Após quase dez anos, no ano de 1803, outro óxido, chamado de *ceria*, foi descoberto por Martin Heinrich Klaproth, Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger a partir do mineral cerita encontrado anteriormente em 1751 por Axel Frederik Cronstedt e erroneamente identificado como um silicato de ferro e alumínio. Posteriormente, foi descoberto que a *ytterbia*, rebatizada de ítria, era composta de uma mistura de óxidos de diferentes elementos, entre eles ítrio, escândio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmlio, érbio, túlio, itérbio e lutécio. De forma semelhante à ítria, a partir da *ceria* foram isolados lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, európio e gadolínio. Por fim, no ano de 1947 foi descoberto o último terra rara, o promécio (KODAIRA, 2003; SERRA, LIMA, SOUSA FILHO, 2015).

Embora a terminologia “terras raras” seja amplamente utilizada e recomendada pelas normas de nomenclatura da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), hoje sabe-se que os elementos pertencentes a este grupo não são de fato raros

e são encontrados abundantemente na crosta terrestre; o cério, por exemplo, é mais abundante do que a prata e o ouro. O termo “terrás raras” é antigo e surgiu do fato que os elementos que podiam ser isolados sob a forma de óxidos, assim como o escândio, o ítrio e os lantanídeos, eram arcaicamente chamados de “terrás”. Por sua vez, o termo “raras” foi empregado inicialmente pois esses elementos foram encontrados apenas em minerais de regiões específicas e como misturas de óxidos, cuja separação e identificação eram muito complexas devido à grande similaridade entre suas propriedades químicas e físicas (ABRÃO, 1994; ADACHI, IMANAKA, KANG, 2004; CONNELLY *et al.*, 2005; MARTINS, ISOLANI, 2005; SOUSA FILHO, SERRA, 2014).

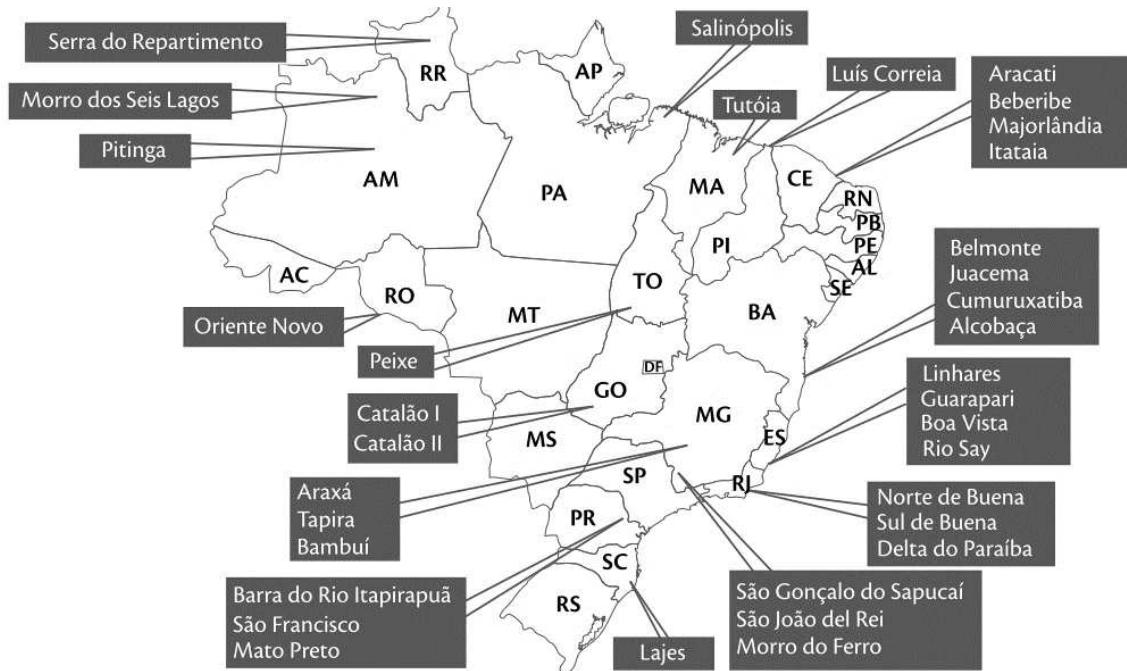
Os elementos terrás raras são encontrados em diferentes minerais, entretanto, as principais fontes são os fosfatos, tais como a monazita ($(La,Ce,Th)PO_4$) e o xenotímio ($(Y,Dy,Yb)PO_4$), e também os fluorocarbonatos como a bastnaesita ($(La,Ce,Nd)CO_3F$) (COTTON, 2006; LAPIDO-LOUREIRO, 2013; SOUSA FILHO, SERRA, 2014). Segundo dados recentes fornecidos pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), por meio do documento “*Mineral Commodity Summaries 2018*”, o Brasil possui um total de 22 milhões de toneladas de reservas minerais que contêm TR e, juntamente com o Vietnã, ocupa o segundo lugar no *ranking* mundial, perdendo apenas para a China (44 milhões de toneladas), maior produtor e consumidor destes elementos.

No Brasil, as reservas de minerais que contêm terrás raras estão distribuídas ao longo de todo o território nacional, como apresentado na Figura 2. De acordo com o Sumário Mineral de 2016, publicado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), as principais ocorrências de TR no Brasil estão em localizadas em Seis Lagos (AM), Araxá (MG), Pitinga (AM), Catalão (GO), Tapira (MG), Jacupiranga (SP), Mato Preto (PR), entre outras (LIMA, NEVES, 2018).

Os elementos terrás raras possuem uma ampla gama de aplicações e estão presentes, direta ou indiretamente, em todas as áreas do conhecimento. São utilizados na produção de energia limpa; como semicondutores, baterias, ímãs permanentes, catalisadores industriais e automotivos; na separação do petróleo; como materiais para polimento, coloração e aditivos de vidros especiais, lentes e filtros ópticos; em materiais luminescentes e lasers; em sensores ópticos, eletroquímicos e térmicos; como marcadores biológicos e agentes de contraste para exames médicos não invasivos, entre outros. De elevado interesse científico, econômico e tecnológico, e em virtude de ainda não possuírem substitutos eficazes que apresentem as mesmas propriedades e aplicações, as terrás raras são indispensáveis à vida do homem moderno. Por estas razões, a busca por

novas reservas minerais e o estudo sobre estes elementos vêm sendo intensificados e aprofundados em todo o mundo por setores públicos e privados ao longo dos anos (ASSUNÇÃO *et al.*, 2013; CHARALAMPIDES *et al.*, 2015; GANGULI, COOK, 2018; KALKREUTH, LOURENZI, OSÓRIO, 2016; MARTINS, ISOLANI, 2005; NAUMOV, 2008; SOUSA FILHO, SERRA, 2014).

Figura 2. Ocorrências de elementos terras raras no Brasil.



Fonte: (ASSUNÇÃO *et al.*, 2013).

As características específicas das terras raras são determinadas por suas configurações eletrônicas. No estado fundamental, os elementos TR, com exceção do escândio e o ítrio, possuem elétrons ocupando o subnível $4f$ e apresentam configuração eletrônica $[Xe]4f^n6s^25d^1$ ou $[Xe]6s^24f^n$ ($n = 0, 1, \dots, 14$), como pode ser observado na Tabela 1 (SOUSA FILHO, SERRA, 2014). As energias de ionização das terras raras são relativamente baixas, de modo que seus compostos são majoritariamente iônicos (FERREIRA, 2013). Todos os elementos TR formam cátions trivalentes (TR^{3+}) e assumem a configuração eletrônica $[Xe]4f^n$. Embora o estado de oxidação +3 seja predominante nestes elementos, alguns lantanídeos formam cátions bivalentes (TR^{2+}) e tetravalentes (TR^{4+}), como cério (Ce^{4+}), praseodímio (Pr^{4+}), tárbio (Tb^{4+}), európio (Eu^{2+}) e itérbio (Yb^{2+}). No entanto, quando comparados ao estado de oxidação +3, estes são menos estáveis (CEBIM, 2008; SALUM, 2014). O íon Ce^{4+} é uma exceção, pois

apresenta configuração eletrônica $[Xe]4f^0$, semelhante à do gás nobre xenônio, o que faz com que seja comumente encontrado em alguns compostos com alto poder oxidante, além de ser muito estável em solução aquosa (SASTRI *et al.*, 2003).

Tabela 1. Configuração eletrônica dos principais íons dos elementos terras raras.

Z	Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica		
			TR ²⁺	TR ³⁺	TR ⁴⁺
21	Escândio	Sc	-	$[Ar] 3d^0$	-
39	Ítrio	Y	-	$[Kr] 4d^0$	-
57	Lantânio	La	-	$[Xe]4f^0$	-
58	Cério	Ce	-	$[Xe]4f^1$	$[Xe]4f^0$
59	Praseodímio	Pr	-	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$
60	Neodímio	Nd	-	$[Xe]4f^3$	-
61	Promécio	Pm	-	$[Xe]4f^4$	-
62	Samário	Sm	$[Xe]4f^6$	$[Xe]4f^5$	-
63	Európio	Eu	$[Xe]4f^7$	$[Xe]4f^6$	-
64	Gadolínio	Gd	-	$[Xe]4f^7$	-
65	Térbio	Tb	-	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^7$
66	Disprósio	Dy	-	$[Xe]4f^9$	-
67	Hólmio	Ho	-	$[Xe]4f^{10}$	-
68	Érbio	Er	-	$[Xe]4f^{11}$	-
69	Túlio	Tm	$[Xe]4f^{13}$	$[Xe]4f^{12}$	-
70	Itérbio	Yb	$[Xe]4f^{14}$	$[Xe]4f^{13}$	-
71	Lutécio	Lu	-	$[Xe]4f^{14}$	-

Fonte: Adaptado de (SOUZA FILHO, SERRA, 2014)

Os lantanídeos, possuem características muito semelhantes, entretanto, os valores de raio atômico (e iônico) destes elementos diminuem consideravelmente do La ao Lu. Este fenômeno, denominado de contração lantanídica, também ocorre nos elementos actinídeos e é atribuído ao aumento da carga nuclear efetiva (Z_{ef}) sobre os elétrons da camada de valência provocado pela baixa eficiência de blindagem dos elétrons que são adicionados ao subnível $4f$ (DUARTE, 2003; SHRIVER *et al.*, 2008). Diferente dos demais elementos de transição externa, que possuem orbitais d semipreenchidos, as colorações observadas para os compostos dos íons lantanídeos são resultantes de

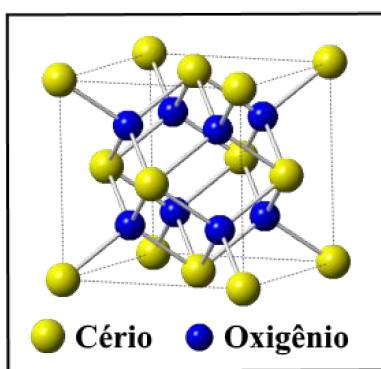
transferências eletrônicas entre orbitais $4f$, que não são afetadas pelo ambiente químico no qual estão inseridos (ABRÃO, 1994; SHRIVER *et al.*, 2008).

1.2.1. Óxido de cério (CeO_2)

O elemento cério (Ce), de número atômico 58, é o lantanídeo mais abundante na crosta terrestre, possui dois estados de oxidação estáveis (Ce^{3+} e Ce^{4+}) e, como os demais elementos TR, apresenta diversas propriedades químicas e físicas interessantes (MARTINS, HEWER, FREIRE, 2007). Sob a forma de óxido, pode ser encontrado como o sesquióxido Ce_2O_3 ou como o óxido binário CeO_2 . O dióxido de cério (CeO_2), também conhecido como óxido de cério ou cária, é o óxido mais estável deste elemento e faz parte da classe de minerais que contêm elementos terras raras (ADACHI, IMANAKA, 1998).

O CeO_2 apresenta coloração branca a amarelo claro, possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc), do tipo fluorita, e pertence ao grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$, com parâmetro de rede $a = b = c = 5,41 \text{ \AA}$. Neste tipo de estrutura, cada cátion (Ce^{4+}) está coordenado por 8 ânions oxigênio (O^{2-}) nos vértices de um cubo. Por sua vez, cada íon O^{2-} se coordena a quatro cátions de cério nos vértices de um tetraedro (FERREIRA, 2011). A Figura 3 ilustra a célula unitária referente à estrutura cristalina descrita para o óxido de cério.

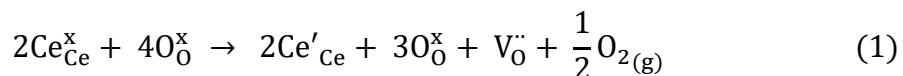
Figura 3. Célula unitária representativa da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do tipo fluorita para o CeO_2 .



Fonte: Adaptado de (FERREIRA, 2011).

Uma das características mais importantes deste material é a presença de defeitos intrínsecos, tais como a coexistência do par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ e a existência de vacâncias de oxigênio (V_o) em sua estrutura cristalina (ANEGBI *et al.*, 2006; LÓPEZ *et al.*, 2015;

MACHIDA *et al.*, 2008). Estes defeitos são responsáveis pela boa condutividade iônica e alta capacidade de armazenar oxigênio do CeO₂ e determinam, portanto, as propriedades físicas e químicas do óxido. O aumento na quantidade de defeitos intrínsecos ocorre, geralmente, quando o óxido de cério é exposto à atmosferas redutoras ou quando o tamanho das partículas está em escala nanométrica. Quando o CeO₂ é submetido a atmosferas redutoras, o cátion Ce⁴⁺ é facilmente reduzido à Ce³⁺, perdendo átomos de oxigênio para o ambiente e, como consequência, vacâncias de oxigênio são formadas a fim de se conservar a eletroneutralidade do sistema (CAMPBELL, PEDEN, 2005; MOGENSEN, SAMMES, TOMPSETT, 2000). A reação envolvida na redução dos cátions Ce⁴⁺ pode ser descrita de acordo com a notação de Kroger e Vink (Equação 1):



Em que Ce_{Ce}^x e O₀^x são os íons Ce⁴⁺ e O²⁻ em suas posições normais; Ce'_{Ce} é o cátion Ce³⁺ ocupando o sítio do cátion Ce⁴⁺ e V₀[·] é um vacâncio de oxigênio com dupla carga positiva (CABRAL, 2015; KRÖGER, VINK, 1956).

As possíveis aplicações deste material despertam interesse científico e tecnológico e fazem do CeO₂ um dos óxidos de terras raras mais estudados. (FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2004; GODINHO, MARIO *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2015; RICCARDI *et al.*, 2009; RIVAS, DE *et al.*, 2012). O óxido de cério possui propriedades fotoluminescentes (DEUS *et al.*, 2014; MALLESHAPPA *et al.*, 2016; VIMAL *et al.*, 2015), eletroquímicas (CHENG *et al.*, 2017; LIU, LIU, 2016), biológicas (BELLIO *et al.*, 2018; EVSTROPIEV *et al.*, 2017; GUPTA *et al.*, 2016), magnéticas (ACKLAND, COEY, 2018; BHARATHI, SANKAR, 2018), entre outras. Sua principal aplicação é como catalisador (ANEGGI *et al.*, 2016; TROVARELLI *et al.*, 1999) e tanto o óxido puro quanto o CeO₂ dopado possuem aplicações em diferentes áreas (RANGASWAMY, SUDARSANAM, REDDY, 2015; ROVIRA *et al.*, 2012; TANG, GAO, 2016; THAKUR, PATIL, 2014).

Muitos estudos indicam que a incorporação de íons de menor valência na rede cristalina do óxido de cério pode intensificar as propriedades intrínsecas deste material, tais como propriedades catalíticas e fotoluminescentes, pois a substituição de cátions Ce⁴⁺ por íons metálicos M²⁺ ou M³⁺, tais como íons Eu³⁺ e Cu²⁺, por exemplo, promove um aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio, além de inserir novos níveis de energia

na estrutura do óxido (FU *et al.*, 2014; HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2012; TATAR *et al.*, 2013; VINODKUMAR, RAO, REDDY, 2015). Neste sentido, a dopagem do CeO₂ com outros íons TR³⁺ é objeto de estudo, uma vez que, esses elementos possuem incontáveis aplicações e associados à matriz do óxido de cério podem levar à descoberta de novas propriedades. A reação de substituição dos íons Ce⁴⁺ por íons trivalentes, como por exemplo os lantanídeos (Ln³⁺), de acordo com a notação de Kroger pode ser descrita por meio da Equação 2:



Em que O₀^x são os íons O²⁻ em suas posições normais; Ln'_{Ce} é o cátion Ce⁴⁺ substituído por um íon trivalente Ln³⁺ e V₀^v é um vacância de oxigênio (KRÖGER, VINK, 1956).

1.2.2. Érbio, Európio e Praseodímio

Os íons terras raras utilizados como dopantes neste trabalho são os lantanídeos érbio (Er³⁺), európio (Eu³⁺) e praseodímio (Pr³⁺). Estes íons foram escolhidos por apresentarem diferenças relevantes no número de elétrons presentes nos orbitais 4f e também devido às suas propriedades químicas conhecidas.

O praseodímio é utilizado em ligas metálicas, ligas para baterias, como catalisadores para controle de gases poluentes, no refinamento do petróleo, como pós para polimento, em aditivos de vidros, em cerâmicas, dentre outros (GANGULI, COOK, 2018). O érbio é também aplicado em energia nuclear, em fibras ópticas e pigmento para vidros. Estes TR³⁺ apresentam em comum propriedades fotoluminescentes, sendo esta a principal aplicação para o íon európio (BHABU *et al.*, 2016; FERRARI *et al.*, 2012; GANGULI, COOK, 2018; GONÇALVES *et al.*, 2015; MAYRINCK *et al.*, 2015; SHEHATA *et al.*, 2016). Os níveis de energia para os íons trivalentes dos elementos TR estão apresentados na Figura 4.

Na literatura são relatados muitos trabalhos sobre os efeitos da dopagem com estes elementos nas propriedades fotoluminescentes do óxido de cério. Entretanto, o estudo da incorporação de diferentes íons TR³⁺ em concentrações variadas é de interesse, uma vez que este estudo pode proporcionar um maior entendimento sobre os mecanismos da fotoluminescência do CeO₂ puro e dopado, além de abrir caminhos para novas aplicações

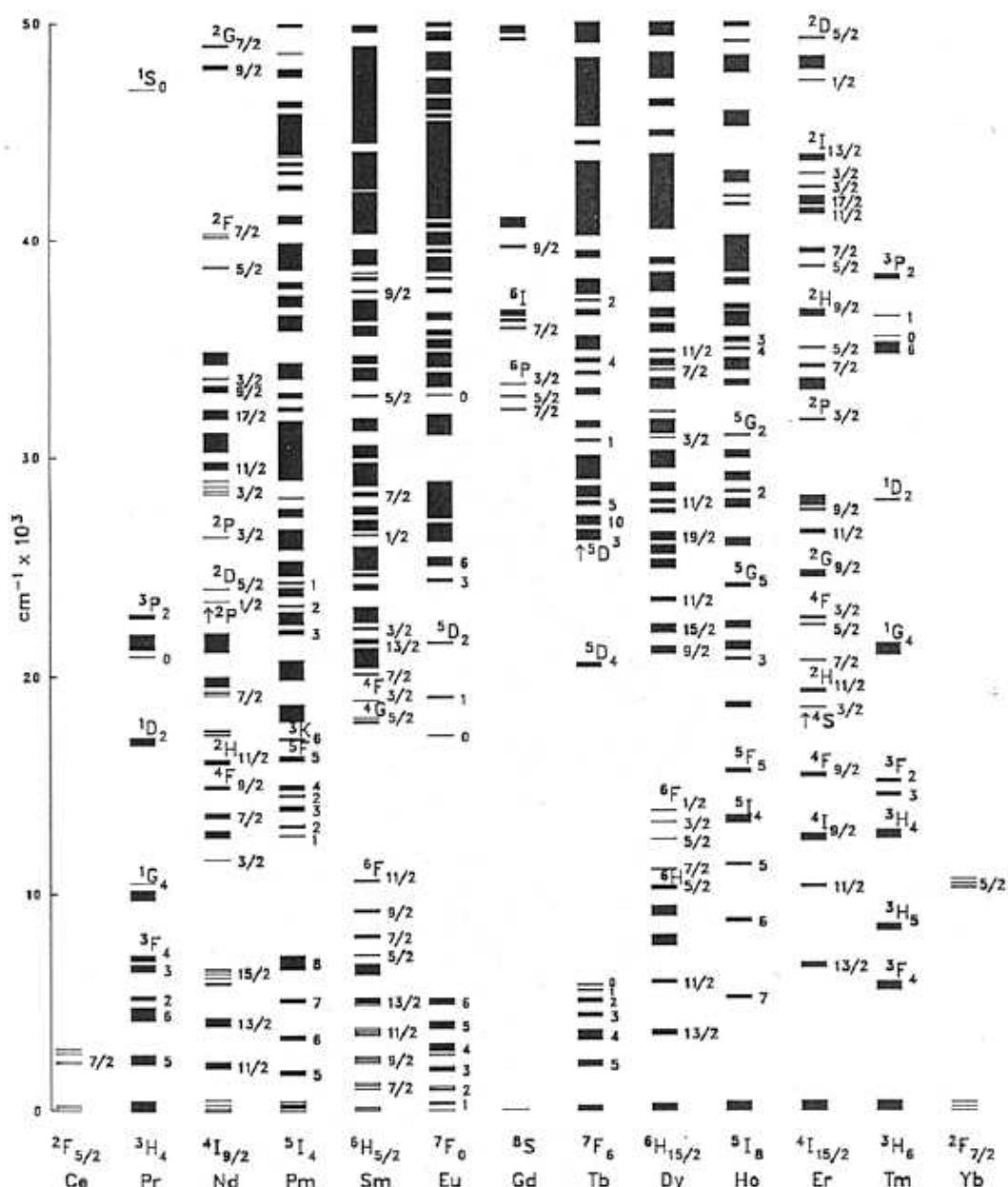
que necessitem de um comportamento fotoluminescente específico (BALESTRIERI *et al.*, 2015; MARIA MAGDALANE *et al.*, 2018; TOK *et al.*, 2007).

As propriedades ópticas dos íons lantanídeos são determinadas pelos número de elétrons presentes nos orbitais $4f$ e seus compostos inorgânicos apresentam bandas de absorção largas na região do ultravioleta, referentes às transições LMCT (transferência de carga do ligante para o metal), transições interconfiguracionais permitidas, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ e transições intraconfiguracionais, que ocorrem entre os orbitais $4f$ ($4f^n \rightarrow 4f^n$) (KODAIRA, 2003).

Transições eletrônicas $4f^n \rightarrow 4f^n$ são proibidas por paridade, em concordância com as regras de seleção de Laporte, e podem não ser observadas devido a sua baixa intensidade. Entretanto, o grande número de estados excitados, juntamente a efeitos de acoplamento spin-órbita, leva a geração de um dipolo elétrico, que permite que as regras de seleção sejam relaxadas e, desta maneira, transições entre estados de mesma paridade passam a ser permitidas. A observação de transições intrafiguracionais pode, portanto, ser compreendida como uma consequência da mistura de orbitais, mais precisamente da mistura de vários estados eletrônicos $^{2S+1}L_J$, resultantes das interações spin-órbita, de forma que os orbitais f não são puros, recebendo contribuições de outros estados excitados que possuem valores semelhantes de J . É importante recordar que $^{2S+1}L_J$ representa a notação para um estado eletrônico, ou nível de energia, onde L é o momento angular do orbital, S é o momento de spin e J é o momento angular total ($S + L$), $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, e corresponde a S, P, D, F, ..., e $S = \pm \frac{1}{2}$. Adicionalmente, as regras de Laporte podem ser relaxadas por outros mecanismos, tais como dipolo magnético e relaxamentos vibrônicos. Para lantanídeos localizados em sítios de simetria que possuam centro de inversão, as regras de Laporte são sempre obedecidas (AVILA, 2012; CARNALL, FIELDS, WYBOURNE, 1965; KODAIRA, 2003; SHEHATA *et al.*, 2016). Uma estratégia comumente utilizada para elevar a intensidade das transições $4f^n \rightarrow 4f^n$ dos íons lantanídeos (TR^{3+}) consiste em associá-los a matrizes ou ligantes que possuem altos coeficientes de absorvidade molar, ou seja, que apresentam intensas transições eletrônicas. Este processo é conhecido como “efeito antena” e, de forma simplória, consiste na transferência de energia absorvida pela matriz ou pelo ligante para o íon terra rara, favorecendo suas transições eletrônicas e emissões luminescentes (AVILA, 2012; AVRAM *et al.*, 2015; MARTINS, ISOLANI, 2005; POROSNICU *et al.*, 2017).

O estudo das propriedades ópticas e luminescentes destes materiais fornecem informações importantes acerca da estrutura de sua matriz hospedeira, pois os TR^{3+} possuem bandas de absorção e emissão com intensidades diretamente dependentes dos elementos de simetria presentes no ambiente químico no qual estão inseridos (BINNEMANS, 2015; ZAMPIVA, 2017). Os lantanídeos possuem bandas de absorção e emissão em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, do infravermelho ao ultravioleta e também na região do visível.

Figura 4. Diagrama de níveis de energia para os íons TR^{3+} pertencentes ao grupo dos lantanídeos na matriz de fluoreto de lantânio (LaF_3).

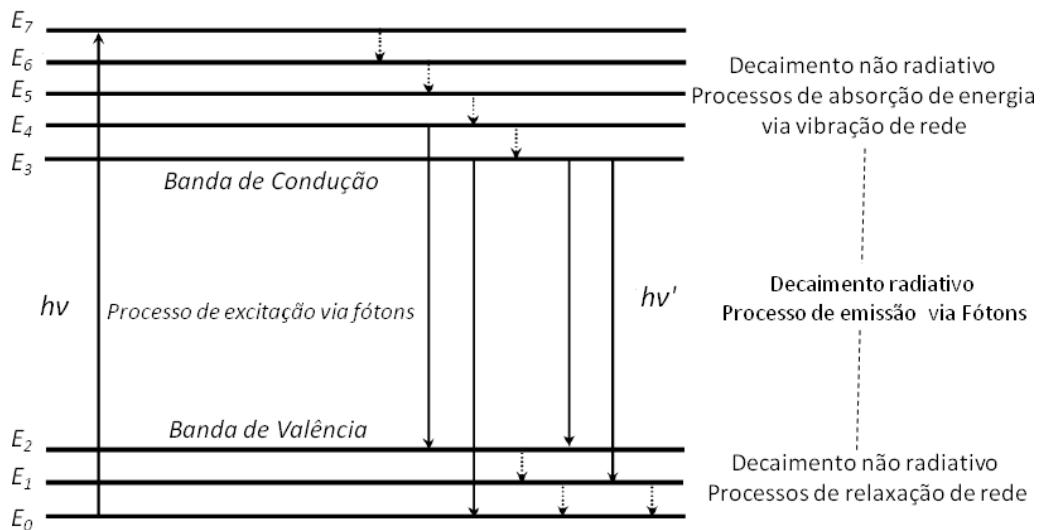


1.3. Propriedades fotoluminescentes

A luminescência é um fenômeno físico, e é descrita como a capacidade que alguns materiais possuem de emitir radiação eletromagnética (fótons) espontaneamente após serem submetidos a alguma fonte de excitação eletrônica (BLASSE, GRABMAIER, 1994; HOUSECROFT, SHARPE, 2012). A radiação emitida pode ser observada no espectro eletromagnético nas regiões do ultravioleta e do infravermelho próximo, no entanto, ocorre principalmente na região do visível e resulta do retorno do elétron de um estado excitado para o estado fundamental menos energético (BLASSE, GRABMAIER, 1994; ROMEIRO, 2018). Este fenômeno é classificado de acordo com a fonte de energia utilizada na excitação dos materiais e, portanto, a luminescência pode ocorrer de diversas formas, tais como a quimiluminescência, eletroluminescência, bioluminescência, termoluminescência fotoluminescência, entre outras. A fotoluminescência, em especial, caracteriza-se pela emissão de fótons a partir da excitação de um determinado material por meio de uma fonte luminosa (CASALI *et al.*, 2014; LUCENA *et al.*, 2004; SANTOS, SANTOS, 1993).

A Figura 5 representa os mecanismos de excitação e decaimento radiativo e não radiativo para um material hipotético que possui diferentes níveis energéticos (E) e, como pode ser observado, o processo de emissão fotoluminescente ocorre em uma série de etapas e tem início com a promoção de elétrons do estado fundamental (E_0) para o estado excitado (E_7) após a absorção de fótons de maior energia ($h\nu$), provenientes da irradiação do material com luz de comprimento de onda apropriado. Desta forma, os elétrons que foram promovidos passam a ocupar um nível muito mais energético, termodinamicamente desfavorável, de maneira que, rapidamente, retornam ao estado E_0 liberando a energia ($h\nu'$) na forma de radiação eletromagnética (processo radiativo) (OLIVEIRA, 2012).

Figura 5. Mecanismos de excitação e emissão radiativos e não radiativos envolvidos no fenômeno da fotoluminescência.



Fonte: (OLIVEIRA, 2012).

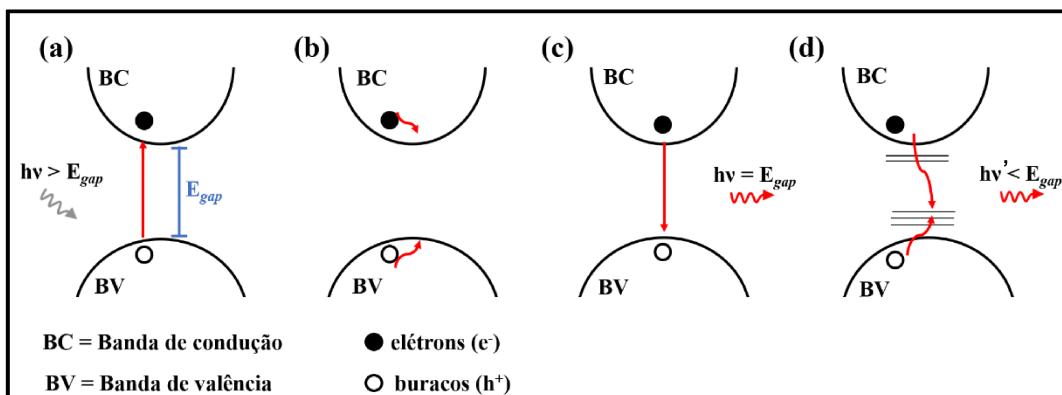
A fotoluminescência nos materiais semicondutores, como o óxido de cério ($E_{gap} = 3,20$ eV), ocorre por meio da transferência eletrônica dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), após a absorção de fótons provenientes da excitação do material por meio de fonte luminosa. Portanto, para que um semicondutor apresente propriedades fotoluminescentes, é necessário que este material seja excitado com luz de comprimento de onda (λ) que forneça energia superior à energia da banda proibida (E_{gap}).

A promoção de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) origina um buraco (h^+) com carga positiva no topo da banda de valência, gerando um par elétron-buraco (exciton), como apresentado na Figura 6 (a). O elétron promovido à BC possui energia maior que a E_{gap} , o que é termodinamicamente desfavorável, e desta forma, tende a liberar energia via emissão de fôons (termalização) até atingir a energia mínima da banda de condução (processos de relaxamento) (Figura 6 (b)). O buraco também passa por processos de relaxamento com emissão de fôons. Somente após estes processos de relaxação, o par elétron-buraco se recombina liberando outro fóton, de energia igual, ou menor que a energia de gap , para o caso de recombinações que ocorrem por meio de novos estados de energia presentes no interior do *band-gap*, gerados pela presença de defeitos e distorções estruturais, intrínsecos ou gerados com a inserção de impurezas, tais como íons dopantes, na rede do material, como

pode ser observado na Figura 6 (c) e (d), respectivamente (BAGANHA, 2009; LEMOS, 2015).

Quando o material excitado não apresenta defeitos ou impurezas em sua estrutura (totalmente ordenado), a emissão de radiação eletromagnética não é observada. Por outro lado, a presença de uma grande quantidade de defeitos, intrínsecos ou gerados a partir da inserção de íons dopantes na rede cristalina do sólido, pode dificultar a recombinação do par elétron-buraco e, consequentemente, a intensidade da emissão fotoluminescente diminui (CABRAL *et al.*, 2014; CABRAL, 2015; CAVALCANTE *et al.*, 2008; LUCENA *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2012). Desta forma, para que a emissão fotoluminescente possa ocorrer, é necessário que o material excitado possua um certo grau de desordem estrutural, ou seja, que não seja totalmente ordenado nem totalmente desordenado (LONGO *et al.*, 2007).

Figura 6. Mecanismos de recombinação par elétron-buraco e emissão fotoluminescente em materiais semicondutores.



Fonte: Adaptado de (BAGANHA, 2009).

Modelos teóricos foram desenvolvidos e relatados na literatura com o objetivo de auxiliar na interpretação dos mecanismos responsáveis pela fotoluminescência nos sólidos semicondutores (ANICETE-SANTOS *et al.*, 2007; MACARIO, 2010). Dentre os modelos desenvolvidos, três modelos se destacam e são amplamente aplicados: o modelo de *Blasse*; modelo de *Korzhik* e modelo de *Leonelli* (BLASSE, GRABMAIER, 1994; KORZHIK *et al.*, 1996; LEONELLI, BREBNER, 1986).

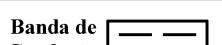
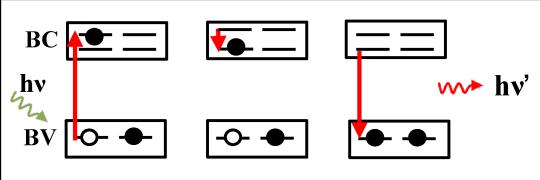
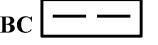
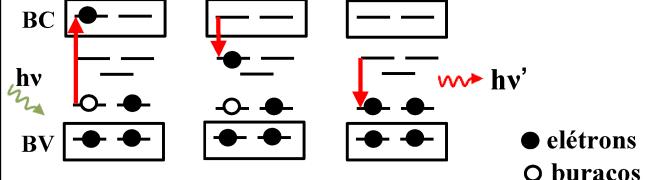
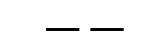
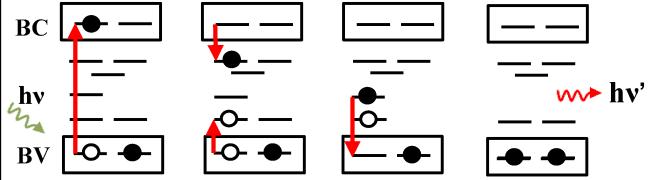
O modelo de *Blasse* baseia-se diretamente nas transições dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), e o processo de decaimento do elétron

pode ser acompanhado por recombinações radiativas e não radiativas (BLASSE, GRABMAIER, 1994).

Baseado no modelo de *Blasse*, o modelo de *Korzhik* sugere a existência de estados intermediários entre as bandas de valência e de condução, principalmente devido à presença de defeitos estruturais causados pela presença de vacâncias de oxigênio (KORZHIK *et al.*, 1996).

O modelo de *Leonelli* propõe uma adaptação ao modelo de *Korzhik*, e passa a considerar os processos de polarização eletrônica no sistema e as interações dos *polarons* (deformações estruturais geradas no sistema a partir do movimento dos elétrons no cristal durante a excitação) com os buracos distribuídos no cristal (LEONELLI, BREBNER, 1986). Na Figura 7 é apresentada uma representação dos modelos descritos.

Figura 7. Representação esquemática dos principais modelos teóricos para a interpretação do fenômeno da fotoluminescência nos sólidos: Blasse (a), Korzhik (b) e Leonelli (c).

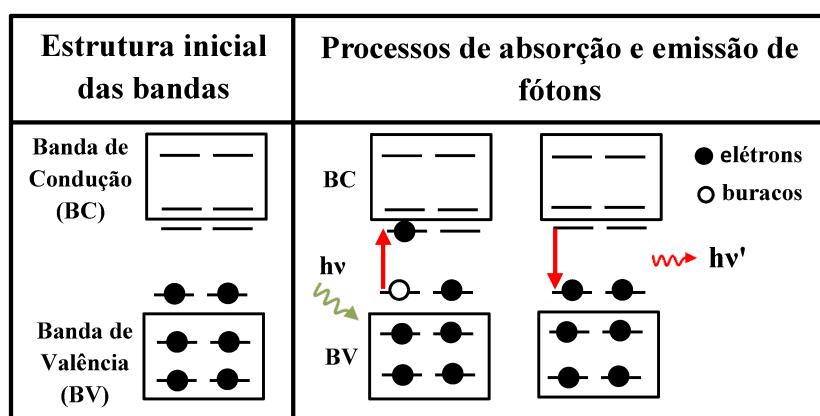
Modelo	Estrutura inicial das bandas	Processos de absorção e emissão de fótons
(a) Modelo de Blasse	Banda de Condução (BC)  Banda de Valência (BV) 	
(b) Modelo de Korzhik	BC  - - - BV 	
(c) Modelo de Leonelli	BC  - - - BV 	

Fonte: Adaptado de (ANICETE-SANTOS *et al.*, 2007; MARINHO, 2017).

O Modelo de Banda Larga, apresentado na Figura 8, diferentemente dos três modelos descritos anteriormente, considera as características dos materiais antes e após os processos de excitação e emissão fotoluminescente. Este modelo relaciona resultados

experimentais e cálculos teóricos, tornando possível obter informações a respeito da criação de novos níveis energéticos dentro do *band gap* durante os processos de fotoluminescência. Neste modelo, elétrons localizados em níveis energéticos acima da banda de valência são excitados para níveis localizados abaixo da banda de condução e a emissão fotoluminescente está associada ao grau de ordem e desordem estrutural do sistema a médio e curto alcances (ANICETE-SANTOS *et al.*, 2007; CAVALCANTE *et al.*, 2007; LONGO *et al.*, 2007).

Figura 8. Representação esquemática do modelo teórico de emissão de Banda Larga. Os círculos pretos e brancos representam os elétrons e os buracos, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (ANICETE-SANTOS *et al.*, 2007; CAVALCANTE *et al.*, 2007; MARINHO, 2017).

As propriedades fotoluminescentes do óxido de cério puro e dopado com íons terras raras são amplamente estudadas, entretanto, apesar do número de trabalhos publicados, ainda não há um consenso sobre os fatores que influenciam essas propriedades. Na literatura, a fotoluminescência observada para o CeO₂ já foi atribuída a fatores, tais como, método de síntese empregado, morfologia, tamanho e grau de aglomeração das partículas, grau de ordem-desordem estrutural, formação de *clusters* e à quantidade e tipo de defeitos presentes na rede cristalina do óxido (CABRAL *et al.*, 2014; CASALI *et al.*, 2014; DEUS *et al.*, 2014).

R. C. DEUS *et al.* (2014) sintetizaram partículas de óxido de cério em diferentes tempos de síntese (1, 2, 4 e 8 minutos) utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas e estudaram o efeito do tempo de síntese sobre as propriedades fotoluminescentes do CeO₂. Os autores relataram que as partículas obtidas em menor tempo de síntese apresentaram menor tamanho e maior intensidade fotoluminescente (DEUS *et al.*, 2014).

J. GONG *et al.* (2016) estudaram as propriedades ópticas do CeO₂ com diferentes morfologias e relataram que partículas de formato triangular possuíam maior concentração de vacâncias de oxigênio e geraram emissões fotoluminescentes mais intensas que as partículas em formato de folhas (GONG *et al.*, 2016).

X. WU *et al.* (2009) avaliaram a influência do uso de surfactantes na morfologia e luminescência do óxido de cério preparado por meio do método hidrotérmico convencional. Os autores relataram que a adição de diferentes concentrações do surfactante polivinilpirrolidona (PVP) ao meio reacional proporcionou a obtenção de materiais de diferentes morfologias e que apresentaram propriedades fotoluminescentes distintas (WU *et al.*, 2009).

A. KUMAR *et al.* (2009) atribuíram as variações na intensidade dos picos de emissão de amostras de CeO₂ puro e dopado com íons Eu³⁺ ao elevado número de vacâncias de oxigênio e íons Ce³⁺ das amostras dopadas em comparação com a amostra pura. Os autores relataram que a dopagem do óxido de cério promoveu um acúmulo de defeitos superficiais e gerou distorções estruturais que ocasionaram um aumento na intensidade da emissão fotoluminescente (KUMAR *et al.*, 2009).

R. C. DEUS *et al.* (2015) obtiveram amostras de óxido de cério puro e dopado com diferentes concentrações de íons La³⁺. Estas amostras foram sintetizadas utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas. Os autores relataram que a quantidade de íons presentes no meio reacional e o efeito das micro-ondas afetam o número de defeitos na superfície do óxido. A amostra com maior concentração de dopante apresentou emissões fotoluminescentes com intensidade da ordem de 10² cps (contagens por segundo), ao passo que a amostra pura e a amostra com menor concentração de dopante apresentaram intensidade da ordem de 10⁻⁶ cps. Os autores concluíram que o extraordinário aumento na fotoluminescência deste material não é influenciado pelo grau de ordem-desordem estrutural da amostra a longo alcance, mas devido a distorções locais dos sítios O_h [CeO₈] existentes nesta amostra (DEUS *et al.*, 2015).

Considerando as propriedades fotoluminescentes do CeO₂ e dos íons dopantes Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺ e buscando compreender como a concentração e a natureza destes íons afetam o grau de ordem-desordem estrutural a curto e médio alcance do óxido de cério, neste trabalho será realizado um estudo da influência destes íons dopantes sobre a emissão fotoluminescente dos materiais sintetizados. Para tal, foram escolhidos três íons TR³⁺ com diferentes números de elétrons nos orbitais 4f, pois esta característica confere a estes íons

propriedades fotoluminescentes distintas entre si e que podem refletir na emissão fotoluminescente do CeO₂.

1.4. Propriedades eletroquímicas

O óxido de cério é amplamente utilizado como catalisador, sendo esta sua principal aplicação. A propriedade catalítica do óxido de cério é proveniente de seus defeitos como vacâncias de oxigênio, bem como da presença do par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺, que proporcionam ao material a capacidade de transportar e armazenar elétrons e oxigênio em sua estrutura cristalina. A capacidade de absorver e liberar oxigênio em sua rede faz com que os íons Ce⁴⁺ e Ce³⁺ presentes neste óxido alternem-se rapidamente entre si, fazendo com que o CeO₂ apresente ciclos constantes de redução e oxidação, que lhe conferem boa condutividade elétrica, tornando interessante sua aplicação em processos eletroquímicos que necessitem de catalisadores (BRACKMANN, 2016; LIU, LIU, 2016). Adicionalmente, o óxido de cério possui boa estabilidade estrutural, sendo comumente utilizado como revestimento de eletrodos para proteger o material ativo de processos de corrosão provocados pelo eletrólito. Desta forma, o CeO₂ tem atraído considerável atenção no que diz respeito a suas aplicações como catalisadores em processos eletroquímicos, devido à sua abundância, baixo custo, fácil obtenção, elevada estabilidade química e alta cinética de transferência eletrônica (LAVANYA, NIZEYIMANA CLAUDE, SEKAR, 2018; ZHOU *et al.*, 2014). Por estas razões, o CeO₂ possui diversas aplicações eletroquímicas e vem sendo aplicado em supercapacitores de alta capacidade específica, em processos de eletrocatalise para oxidação de álcoois e degradação de compostos orgânicos, como componentes de baterias de íons lítio e em sensores eletroquímicos para determinação de diferentes analitos (CAI *et al.*, 2015; GODINHO, 2007; JHA *et al.*, 2014; KARL CHINNU *et al.*, 2013; LIU, LIU, 2016; MANJUNATHA, SURESH, VENKATESHA, 2010; PADMANATHAN, SELLADURAI, 2014; QU *et al.*, 2015; SARAVANAN *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2014; ZHANG, SHEN, 2015; ZHOU *et al.*, 2014).

A. A. ENSAFI *et al.* (2017) estudaram o efeito da adição do óxido de cério na resposta eletroquímica de um eletrodo de carbono vítreo (ECV) e óxido de grafeno reduzido (OGr) para detecção eletroquímica de fenitrotiona, um componente tóxico de pesticidas indiscriminadamente utilizado. Os autores relatam que a adição de CeO₂ levou a um aumento da intensidade de corrente nos resultados de voltametria cíclica em relação

ao eletrodo contendo apenas OGr, e por testes de voltametria de pulso diferencial conseguiram determinar o analito em baixíssimas concentrações ($3,0 \text{ nmol L}^{-1}$) (ENSAFI *et al.*, 2017).

Y. LI *et al.* (2017) investigaram a utilização de um eletrodo de carbono vítreo contendo OGr e CeO₂ como cátodo para a eletrodegradação do antibiótico ciprofloxacino via processo eletro-Fenton. O autor e equipe relataram um aumento na porcentagem de degradação do fármaco de 63% para 100% com a presença de CeO₂ no sistema (LI *et al.*, 2017).

M. MICHALSKA *et al.* (2014) estudaram a utilização de eletrodos de LiMn₂O₄ (óxido de lítio e manganês) modificados com CeO₂ em baterias de íons lítio e relataram que a adição de baixas concentrações de nanopartículas de CeO₂ à superfície de micropartículas de LiMn₂O₄ resultou em um aumento na eficiência coulômbica para o primeiro ciclo de carga-descarga: 82% e 89% para os eletrodos de LiMn₂O₄ e LiMn₂O₄ contendo CeO₂, respectivamente. Além disso, também foi observada uma melhora significativa na estabilidade da ciclagem e na capacidade de retenção do eletrodo modificado com CeO₂. Após 100 ciclos de carga-descarga, o cátodo não modificado apresentou 90% da capacidade de descarga do primeiro ciclo, enquanto o eletrodo LiMn₂O₄/CeO₂ reteve 98%, indicando que a adição do óxido de cério altera significativamente as propriedades eletroquímicas do material (MICHALSKA *et al.*, 2014).

H. LIU e Q. LE (2016) preparam eletrodos de CeO₂ contendo 80% de óxido, 12% de negro de acetileno e 8% de politetrafluoretíleno, e avaliaram seu desempenho como ânodos para baterias de íons de lítio. Os resultados mostraram uma excelente capacidade específica para o primeiro ciclo galvanostático de carga e descarga (529 mAh g^{-1}) e estabilização reversível em torno de 374 mAh g^{-1} após 50 ciclos (LIU, LE, 2016).

Embora as baterias de íons de lítio sejam muito eficientes e amplamente utilizadas, seu alto custo, toxicidade elevada e dificuldade de acesso às reservas de íons Li⁺, são desvantagens consideráveis. Sendo assim, a construção de baterias baseadas em outros metais alcalinos ou íons de transição, como sódio, vanádio e manganês, tem sido amplamente estudada (BARNARD, BAUGH, RANDELL, 1987; DING *et al.*, 2013; FERNÁNDEZ-ROPERO *et al.*, 2015; JING, ZHANG, *et al.*, 2016; NAVAVENDAÑO *et al.*, 2015; ORDOÑEZ, GAGO, GIRARD, 2016; SUN *et al.*, 2016; XUE *et al.*, 2008; YANO *et al.*, 1998; YUAN *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2014).

Neste contexto, há um grande esforço para se desenvolver novos tipos de baterias e, em especial, as baterias de fluxo redox (*redox flow batteries* - RFB) são amplamente utilizadas e estudadas por apresentar alta eficiência energética e baixo custo. Este tipo de baterias é constituído de dois reservatórios de eletrólitos separados por uma membrana que permite a circulação destes eletrólitos de um reservatório ao outro quando necessário (ASSUN, 2015). As principais baterias de fluxo redox são baseadas em eletrodos de grafite e em eletrólitos à base de íons vanádio ou polissulfeto de sódio e bromo (PSB). Entretanto, ambas exibem baixa voltagem devido ao baixo potencial do eletrodo positivo. Por esta razão, o desenvolvimento de novos tipos de eletrodos e a substituição do sistema eletrolítico à base de vanádio e PSB nas baterias de fluxo redox, impulsionaram o estudo de baterias baseadas em íons manganês e eletrodos de grafite (DING *et al.*, 2013; JING, WEI, *et al.*, 2016; XUE *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2014).

O uso do sistema Mn^{2+}/Mn^{3+} como par redox e do grafite como eletrodo de trabalho em meio ácido foi investigado por F. Q. XUE *et al.* (2008), que encontraram valores de 69,4% e 90,4% para a eficiência coulômbica e eficiência de voltagem, respectivamente, confirmando a aplicabilidade deste sistema em RFB (XUE *et al.*, 2008).

S.M. LIPKA e C. SWARTZ (2016) relataram a construção de uma bateria híbrida de fluxo redox à base de íons manganês. O trabalho apresentado sob forma de patente envolveu um sistema híbrido de bateria de fluxo que utiliza as espécies Mn^{2+} e Mn^{3+} no eletrodo negativo e Mn^{2+} e Mn^0 no eletrodo positivo, ambos em sulfato de amônio e ácido sulfúrico (LIPKA, SWARTZ, 2016).

A. S. E. SLEIGHTHOLME *et al.* (2011) estudaram o eletrólito não aquoso à base de acetilacetonato de manganês para RFB. Nestas baterias o processo redox quase reversível envolve os pares Mn^{2+}/Mn^{3+} e Mn^{3+}/Mn^{4+} . A eficiência coulômbica aumentou de 74% calculada do terceiro ciclo para 97% para o décimo ciclo (SLEIGHTHOLME *et al.*, 2011).

Z. HE *et al.* (2014) relataram que a introdução de íons manganês em RFB à base de íons vanádio gera uma bateria com boa eficiência coulômbica e energética (95% e 84%) após 40 ciclos galvanostáticos de carga e descarga, com capacidade de descarga acima de 4000 mAh. Adicionalmente, a bateria de íons V/Mn apresentou densidade de energia específica ($17,85 \text{ Wh L}^{-1}$) 23,5% maior em comparação à bateria contendo unicamente íons vanádio (HE *et al.*, 2014).

Em razão das propriedades catalíticas e do grande potencial eletroquímico do óxido de cério como componente em baterias, além do crescente interesse pela utilização

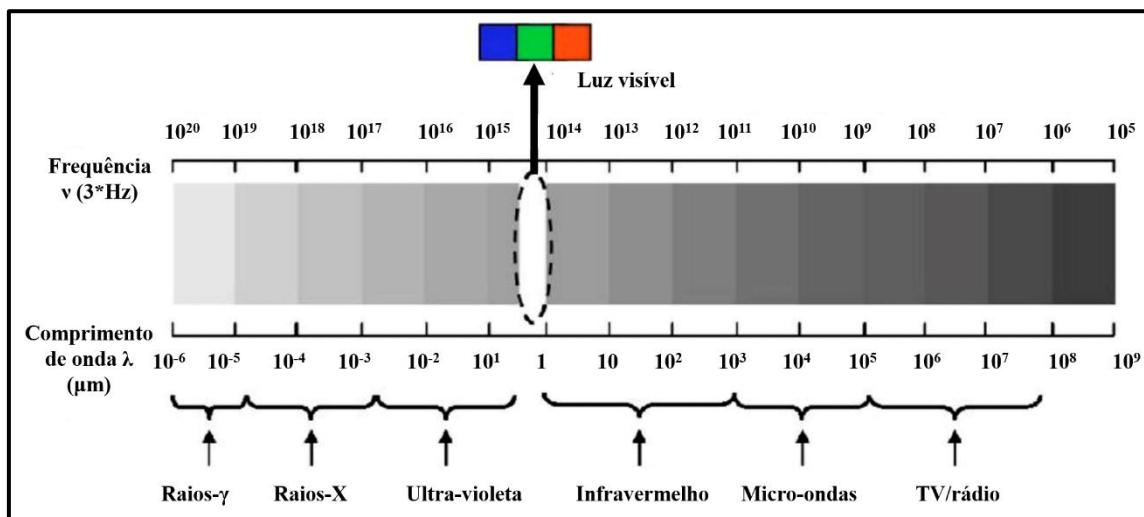
de eletrólitos à base de íons Mn^{2+}/Mn^{3+} , juntamente à necessidade de desenvolver baterias de menor toxicidade e custo, este trabalho apresentará um estudo sobre a aplicação do CeO_2 como componente em eletrodos de baterias baseadas em íons manganês. Filmes de CeO_2 puro e dopado com os íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} serão investigados como catalisadores das reações de oxirredução envolvidas nas baterias estudadas neste trabalho.

1.5. Método hidrotérmico de micro-ondas (HM)

O estudo da radiação de micro-ondas foi intensificado a partir da segunda guerra mundial, com o constante interesse no desenvolvimento de sistemas de radares e tecnologias militares (KOMARNENI, ROY, LI, 1992). Após esse período, estas radiações passaram a ser utilizadas em fornos domésticos e, posteriormente, passaram a ser objeto de estudo para aplicações industriais, tecnológicas e médicas (SILVA, 2008). No âmbito da Ciência dos Materiais, da Química e Ciências da Saúde, o uso da tecnologia de micro-ondas tem despertado interesse na síntese de compostos inorgânicos e orgânicos, no tratamento térmico dos materiais em escala laboratorial e industrial e na inativação de micro-organismos (SANTOS *et al.*, 2006; SUTTON *et al.*, 1989; GODINHO, M *et al.*, 2008).

Situadas na região do espectro eletromagnético, entre o infravermelho e as ondas de rádio (Figura 9), as micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes com frequências entre 0,3 e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda entre 1 cm e 1 m, que se propagam a velocidade da luz ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) e são compostas de um campo elétrico (E) e um campo magnético (H). As principais frequências de micro-ondas utilizadas são 0,915; 2,45, 5,85 e a faixa entre 20,2 e 21,2 GHz, por não causarem interferências em outras frequências utilizadas para telecomunicação. A energia associada às micro-ondas é muito baixa, ao contrário do que é observado, por exemplo, para a radiação ultravioleta, utilizada, principalmente, em processos fotoquímicos (SOUZA *et al.*, 2011). A Figura 9 apresenta a localização das micro-ondas no espectro eletromagnético.

Figura 9. Espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptado de (MICHA *et al.*, 2011)

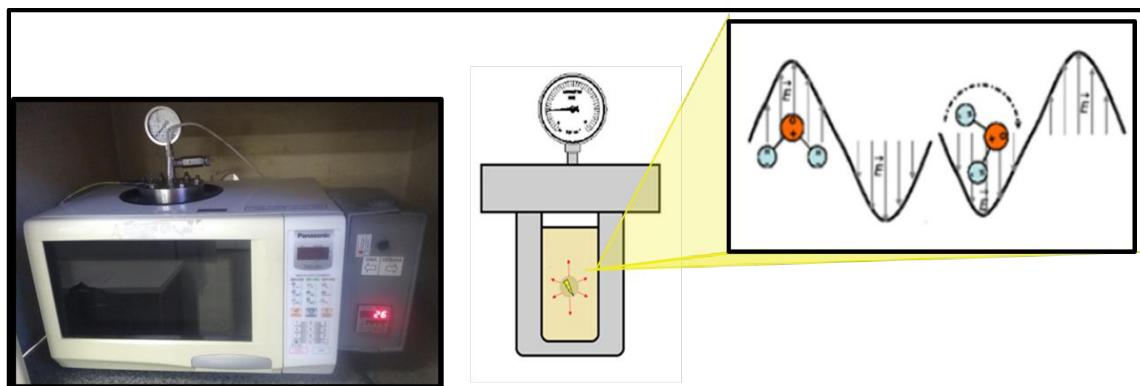
A utilização das radiações de micro-ondas pode ser associada a diferentes métodos de síntese, desde reações no estado sólido (síntese mecânica) à reações em sistemas hidro e solvotermais. Nas sínteses envolvendo este tipo de radiação, a energia das micro-ondas é transferida diretamente para o material. Por ser uma radiação eletromagnética, as frequências associadas às micro-ondas interagem com o momento de dipolo elétrico, induzido ou permanente, promovendo a rotação das moléculas, o que favorece o aquecimento uniforme do meio e aumenta a velocidade das reações.

A obtenção de partículas nanométricas, bem como suas propriedades químicas e físicas, são dependentes do método de síntese empregado. Desta maneira, o método hidrotérmico de micro-ondas é interessante, pois apresenta diversas vantagens, tais como redução do tempo de processamento, facilidade no controle dos parâmetros de síntese, economia de energia, baixa poluição atmosférica, sínteses em baixas temperaturas e controle da morfologia e tamanho das partículas, entre outros (KOMARNENI, ROY, LI, 1992; SHAPOREV *et al.*, 2006).

S. KOMARNENI *et al.* (1992) foram os pioneiros em combinar a radiação de micro-ondas com o sistema hidrotérmico na síntese de pós cerâmicos (KOMARNENI, ROY, LI, 1992). No sistema hidrotérmico convencional (HC) o solvente é aquecido de forma indireta, ou seja, por transmissão de calor; primeiro o reator é aquecido e, só então aquece-se a solução, existindo assim um gradiente de temperatura. Neste caso, o material é aquecido a partir da sua superfície que transfere energia térmica para o óxido a ser processado em condições hidrotérmicas. Já no sistema hidrotérmico de micro-ondas, o

aquecimento da solução é direto e homogêneo e ocorre por meio da interação das micro-ondas com os dipolos elétricos das moléculas de água, de forma que as moléculas do solvente presentes no meio reacional são orientadas para a mesma direção do campo elétrico destas radiações não ionizantes, o que resulta na rotação das partículas e causam a migração dos íons em solução (Figura 10). Na associação do método hidrotérmico com a radiação por micro-ondas, o gradiente térmico praticamente não existe, proporcionando assim uma nucleação homogênea e um crescimento uniforme das partículas. Portanto, o aquecimento ocorre no interior do material e a partir dele é transferido para toda vizinhança (VOLANTI *et al.*, 2007). Desta maneira, a síntese hidrotérmica de micro-ondas (HM) proporciona uma síntese eficaz em curtos tempos de tratamento térmico, além de ser um método ambientalmente correto.

Figura 10. Interação entre a radiação de micro-ondas e as moléculas de solvente presentes no meio reacional durante a síntese hidrotérmica.



Fonte: Adaptado de (ROMEIRO, 2018) e (MARINHO, 2017).

Em decorrência das vantagens que o sistema hidrotérmico de micro-ondas apresenta frente ao método hidrotérmico convencional, vários trabalhos vêm sendo relatados na literatura sobre a preparação e obtenção de óxidos nanoestruturados a partir deste método.

L. F. SILVA *et al.* (2012) descreveram o efeito da utilização de diferentes precursores de titânio sobre a síntese, morfologia e as propriedades físicas dos cristais de SrTiO_3 obtidos pelo método hidrotérmico de micro-ondas a 140 °C por 10 min (SILVA, *et al.*, 2012).

J. F. HUANG *et al.* (2008) sintetizaram nanopartículas de ZnO com diversas morfologias pelo método HM a partir de diferentes fatores experimentais: variando o

tempo de aquecimento (10 – 100 min), a temperatura de reação (100 – 180 °C) e a concentração do precursor $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,2 – 2,0 mol L⁻¹) (HUANG, 2008).

Y. TAO *et al.* (2010) sintetizaram nanocristais de CeO_2 pelo método hidrotérmico de micro-ondas nas condições de 2 a 30 minutos com temperatura fixa. Neste estudo, foi descrito um processo para a obtenção direta de nanocubos de CeO_2 em curtos tempos de síntese em relação a outros métodos de preparação deste material (TAO *et al.*, 2010).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar a influência da concentração e da natureza dos íons terras raras Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} na estrutura cristalina, na morfologia, no tamanho de partículas e também nas propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas do óxido de cério.

Como objetivos específicos deste trabalho têm-se:

- Sintetizar nanopartículas de óxido de cério (CeO_2) puro e dopado com diferentes concentrações (1,0; 2,0 e 4,0% em mol) de íons terras raras Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas em baixa temperatura e curto tempo de reação;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes das amostras sintetizadas;
- Avaliar a aplicação de filmes de óxido de cério puro e dopado como componentes de baterias à base de íons manganês.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

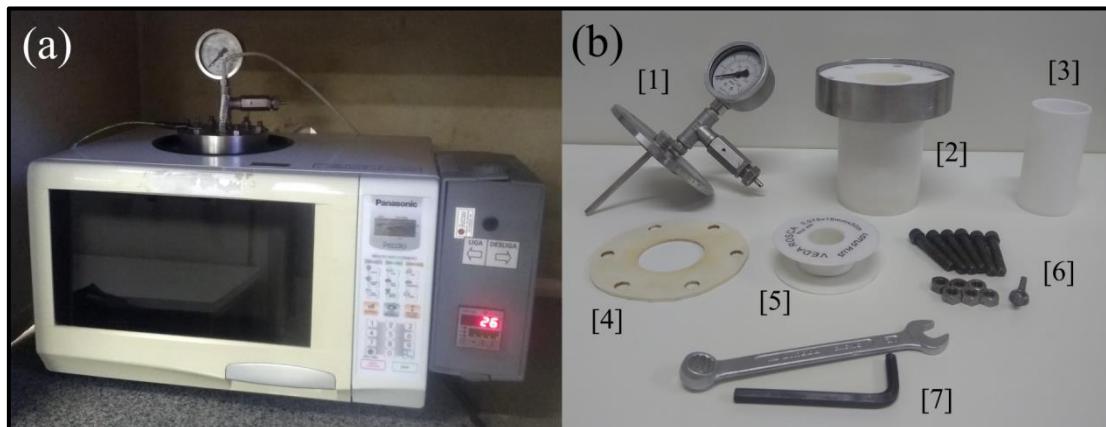
3.1. Sistema hidrotérmico de micro-ondas

O sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado no presente trabalho foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic - 2,45 GHz, 800 W). Conforme descrito por Volanti e colaboradores, a adaptação para o hidrotérmico de micro-ondas consiste na desativação do painel eletrônico de programação do micro-ondas convencional de forma que o funcionamento do magnetron passou a ser operado diretamente por um comando de um controlador externo de temperatura, o que proporciona melhor eficiência e controle do equipamento

durante a síntese (VOLANTI *et al.*, 2007). O reator utilizado neste sistema é constituído de uma válvula de segurança, um manômetro de segurança e a célula reacional. Esta última é constituída em sua maioria de politetrafluoretileno (Teflon), uma vez que este material é transparente à ação das micro-ondas, suporta altas temperaturas, é bom isolante térmico e também é inerte às espécies químicas utilizadas nas sínteses hidrotérmicas. Por fim, os componentes metálicos do sistema (tampa de aço inoxidável do reator e parafusos) foram todos aterrados para evitar a formação de arcos voltaicos que pudessem causar danos ao equipamento (ROMEIRO, 2018; VOLANTI *et al.*, 2007).

Na Figura 11 (a) é apresentado o sistema hidrotérmico de micro-ondas e Figura 11 (b) os componentes e acessórios do reator, onde [1] parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] borracha para vedação, [5] fita veda-rosca, [6] parafusos de encaixe e aterrramento (“borboleta”), [7] ferramentas para vedação do reator.

Figura 11. (a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas e (b) componentes e acessórios do reator.



Fonte: A autora (2019).

3.2. Obtenção das amostras de CeO₂ puro e dopado com íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺.

Neste trabalho foram sintetizadas nanoestruturas de CeO₂ puro e dopado com os íons terras raras Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺ em diferentes proporções (1,0; 2,0 e 4,0% em mol). O método utilizado para a obtenção dos materiais foi o método hidrotérmico de micro-ondas. Os reagentes químicos utilizados no trabalho são de alta pureza e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados no presente trabalho.

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Nitrato de cério(III) hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,50%	Alfa Aesar
Óxido de érbio(III)	Er ₂ O ₃	99,9%	Aldrich
Óxido de európio(III)	Eu ₂ O ₃	99,9%	Aldrich
Nitrato de praseodímio(III) hidratado	Pr(NO ₃) ₃ .xH ₂ O	99,90%	Alfa Aesar
Ácido nítrico	HNO ₃	PA	Synth
Hidróxido de potássio	KOH	85,0%	Synth
Álcool etílico	C ₂ H ₅ OH	99,9%	Vetec
Tolueno	C ₇ H ₈	99,5%	Synth
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,0%	Synth
Sulfato de manganês monohidratado	MnSO ₄ .H ₂ O	98,0%	Reagen

Fonte: A autora (2019).

Para a síntese do CeO₂ puro, 2,3 mmol (1,0091 g) de nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO₃)₃.6H₂O) foram adicionados a 40,0 mL de água destilada. A solução permaneceu sob agitação até a completa solubilização do sal de nitrato de cério. Posteriormente, o pH da solução foi corrigido com a adição de 2,7 mL de hidróxido de potássio (KOH) 3,0 mol L⁻¹ até atingir o pH = 11

Para a obtenção das amostras de CeO₂ dopado com os íons Er³⁺ e Eu³⁺, primeiramente fez-se necessário preparar as respectivas soluções (0,1 mol L⁻¹) a partir dos óxidos precursores correspondentes e ácido nítrico (HNO₃) concentrado sob agitação e aquecimento. A solução de íons Pr³⁺ (0,1 mol L⁻¹) foi preparada utilizando o sal precursor nitrato de praseodímio(III) (Pr(NO₃)₃.H₂O).

As amostras dopadas com íons Er³⁺ foram obtidas seguindo-se o mesmo procedimento de síntese da amostra pura, entretanto, quantidades estequiométricas da solução de Er(NO₃)₃ 0,1 mol L⁻¹ (1,0; 2,0 e 4,0% em mol) foram adicionadas à solução de Ce(NO₃)₃.6H₂O 2,3 mmol sob agitação. Para a síntese com íons dopantes Eu³⁺ e Pr³⁺ seguiu-se o mesmo procedimento para a obtenção da amostra dopada com íons Er³⁺, porém partiu-se de soluções de nitrato de európio (Eu(NO₃)₃) e nitrato de praseodímio (Pr(NO₃)₃) 0,1 mol L⁻¹, respectivamente.

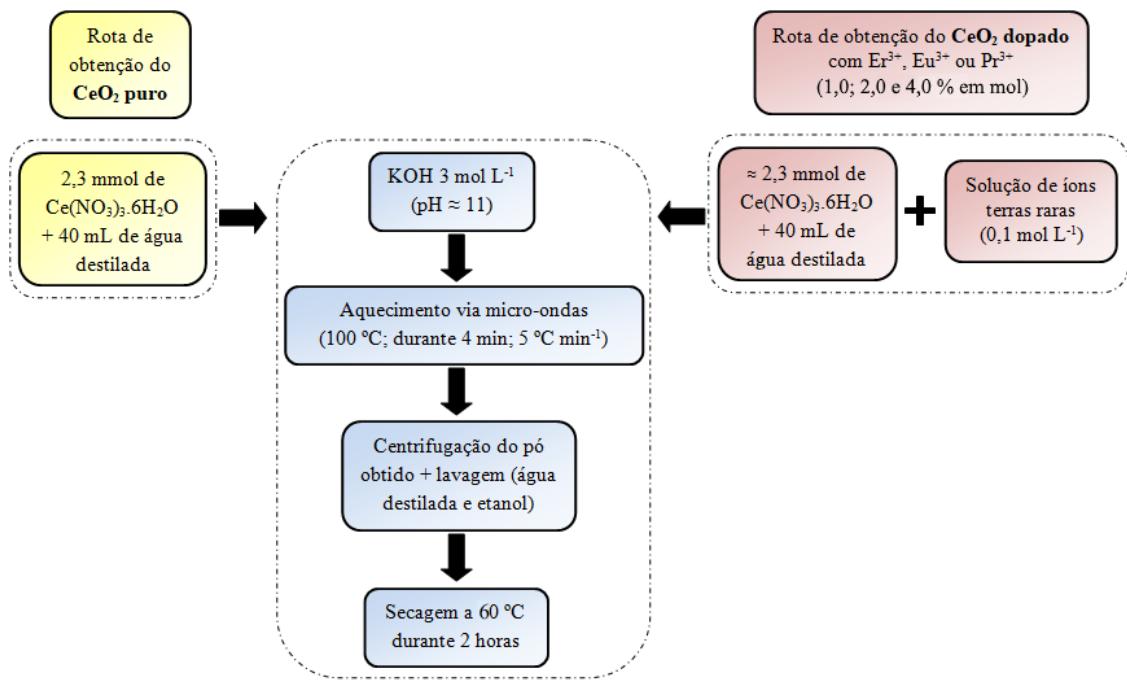
As soluções resultantes foram transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno (Teflon) que foi inserido no reator. Em seguida, o reator foi selado e acoplado ao micro-ondas. O reator foi aquecido a 100 °C durante um tempo de 4 minutos

com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Posteriormente, os pós obtidos foram centrifugados, lavados repetidas vezes com água destilada e etanol, e secos em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As amostras obtidas foram nomeadas de CeO_2 puro, para o óxido de cério não dopado e $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, para as amostras de CeO_2 dopado com íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} , respectivamente, onde x corresponde às proporções de 1,0; 2,0 e 4,0% em mol dos íons dopantes.

Na Figura 12 é apresentado um fluxograma da síntese das amostras de CeO_2 preparadas via método hidrotérmico de micro-ondas.

Figura 12. Fluxograma da obtenção das amostras de CeO_2 puro e dopado com íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} .

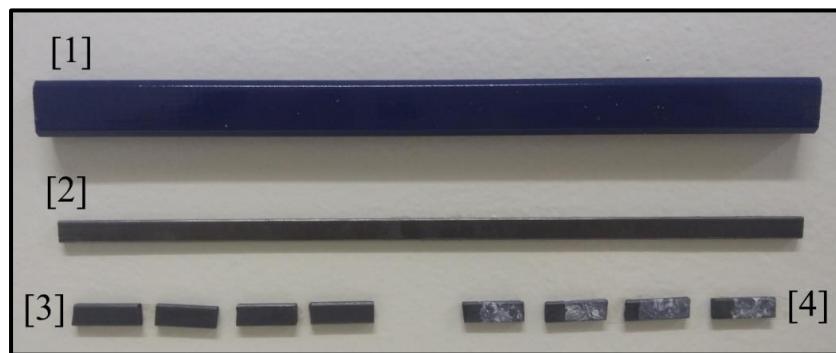


Fonte: A autora (2019).

3.2.1. Preparo dos substratos de grafite

O grafite utilizado como substrato para a deposição dos filmes das amostras de CeO_2 puro e dopado foi obtido a partir de lápis de marceneiro adquirido comercialmente, como pode ser observado na Figura 13. Este tipo de lápis foi escolhido por ter uma superfície plana e fácil de ser polida.

Figura 13. [1] Lápis (fonte de grafite), [2] grafite extraído do lápis, [3] substratos de grafite polidos e [4] filmes de CeO₂ puro e dopado com TR³⁺.



Fonte: A autora (2019).

Com o auxílio de um estilete retirou-se, cuidadosamente, a madeira que envolvia o grafite no lápis. Após a total extração da barra de grafite, a mesma foi seccionada em barras menores com superfície de área fixa de 0,75 cm² (1,5 cm de altura x 0,5 cm de largura). Em seguida, para garantir a homogeneidade da superfície dos substratos antes da deposição dos filmes, todas as barras de grafite foram polidas utilizando uma suspensão de alumina (Al₂O₃) de granulometria 0,3 µm em água destilada. Posteriormente, os substratos de grafite já polidos foram lavados com água destilada e acetona sob banho de ultrassom. Por fim, os substratos foram secos em estufa a 100 °C durante 2 horas.

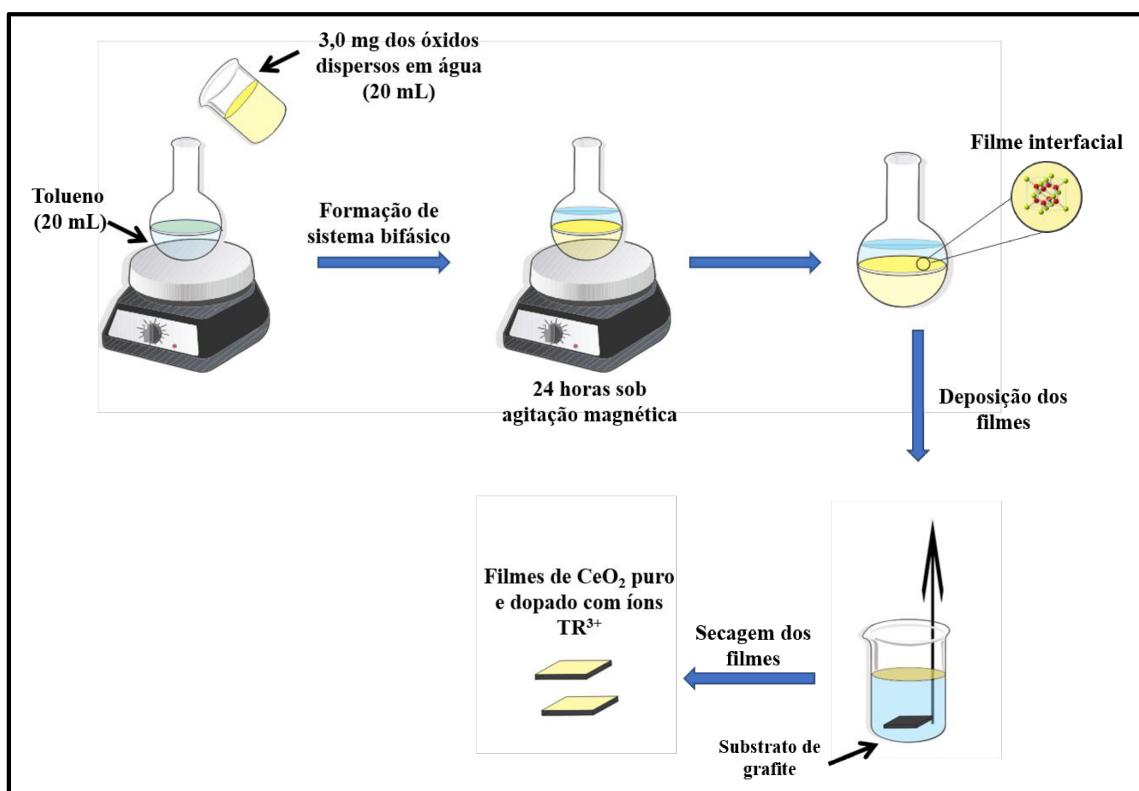
3.2.2. Preparação dos filmes das amostras de CeO₂ puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺ para medidas eletroquímicas

Para o preparo dos filmes foi utilizado o método interfacial (ROMEIRO *et al.*, 2017; SALVATIERRA, OLIVEIRA, ZARBIN, 2010; SOUZA *et al.*, 2016). Foram adicionados 3,0 mg de óxido de cério em 20 mL de água destilada sob agitação magnética por 30 minutos, seguido de banho ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, a dispersão resultante foi transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de tolueno sob agitação magnética, com a consequente formação de um sistema de bifásico. Após 24 h, a agitação magnética foi interrompida e um filme fino foi obtido na interface líquido-líquido. A fase aquosa do sistema bifásico foi trocada três vezes por água destilada. Para a deposição dos filmes, o sistema de duas fases contendo o filme interfacial foi transferido para um bêquer já contendo os substratos de grafite previamente

preparados. Finalmente, com o auxílio de um suporte metálico, os substratos de grafite foram suspensos contra a interface do sistema água/tolueno e os filmes foram enfim depositados (Figura 14 [4]). Os filmes obtidos foram secos a 70 °C durante 2 horas. Todos os filmes de CeO₂ foram preparados com área eletroativa de 0,5 cm².

Na Figura 14 é apresentado um fluxograma do preparo e deposição dos filmes de CeO₂ puro e dopado sobre a superfície do substrato de grafite utilizando o método interfacial.

Figura 14. Representação esquemática do preparo dos filmes interfaciais de CeO₂ puro e dopado com íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺.



Fonte: Adaptado de (SOUZA *et al.*, 2016).

3.3. Caracterizações empregadas para as amostras de CeO₂ puro e dopado com íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺

3.3.1. Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi empregada com o intuito de investigar a estrutura, cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras de CeO₂ puro e dopado com íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺ preparados via método hidrotérmico de micro-ondas.

Nesta técnica, a incidência de um feixe colimado e monocromático de raios X sobre um material cristalino ou policristalino gera um padrão de difração característico de cada material. Os raios X sofrem difração a partir de interferências construtivas e destrutivas ocasionadas de sua interação com os elétrons presentes nos átomos constituintes desses materiais. Interferências construtivas resultam em um conjunto de linhas ou picos de difração; que, por sua vez, está relacionado à distância entre os diversos planos *hkl* que compõe o retículo cristalino, cujo ângulo de refração deve satisfazer a relação da Lei de Bragg (Equação 3):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Onde *n* é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, *d* corresponde à distância interplanar *hkl* e θ é o ângulo de Bragg formado entre a direção do feixe de raios X incidente e o espaçamento *d*.

Para se obter informações sobre o tamanho de cristalito das amostras, foi utilizada a Equação de Debye-Scherrer (Equação 4):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (4)$$

Em que *D* é o tamanho médio do cristalito, *k* é uma constante relacionada à morfologia da amostra, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, θ é o ângulo de Bragg e $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ (*B* = largura a meia altura do pico de intensidade 100% da amostra e *b* = largura a meia altura do pico de intensidade 100% do padrão de silício utilizado).

O método de linearização de Williamson-Hall permite obter simultaneamente os valores de tamanho de cristalito e a microdeformação dos materiais e, por esta razão,

também foi utilizado. De forma semelhante à equação de Debye-Scherrer, este método utiliza os valores de largura a meia altura e a posição dos picos de difração, entretanto, são calculados os valores de largura a meia altura para um conjunto de picos referentes a diferentes planos cristalinos. Os valores encontrados para cada plano hkl são tratados com a equação de linearização de Williamson-Hall (Equação 5):

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + (4 \sin \theta) \epsilon \quad (5)$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, θ é o ângulo de Bragg e $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ (B = largura a meia altura do pico referente a um determinado plano cristalino da amostra e b = largura a meia altura do pico de intensidade 100% do padrão de silício utilizado). Os valores obtidos para cada plano são plotados em um gráfico de $\beta \cos \theta$ versus $4 \sin \theta$, obtendo-se uma linearização dos pontos, a partir de uma equação da reta, $y = a + bx$, em que $y = \beta \cos \theta$, $a = \frac{\lambda}{D}$, $x = 4 \sin \theta$ e $b = \epsilon$, que corresponde a microdeformação do material. Faz-se necessário obter um difratograma que comtemple os planos cristalográficos encontrados a altos valores de θ (10 a 120°), pois estes fornecem maiores detalhes sobre a microdeformação dos materiais (CARVALHO *et al.*, 2015; KURIAN, KUNJACHAN, 2014).

As medidas de difratometria de raios X foram realizadas em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 30 mA. Os dados foram coletados em um intervalo angular entre 10 a 120° no modo 2θ , com passo de 0,02° e com acumulação de 1,0 s/ponto. O padrão de difração utilizado durante as medidas foi silício (Si) cristalino. O difratômetro utilizado encontra-se no Laboratório Multusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (LMQI – UFU).

Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados baseado nas fichas cristalográficas padrão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*).

O método de refinamento Rietveld faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons e consiste em um ajuste matemático de um difratograma obtido experimentalmente a um padrão difratométrico, o que permite obter informações e dados referentes à estrutura cristalina, volume de célula unitária, deformações na rede cristalina e análise quantitativa das fases presentes na amostra.

Para que o refinamento seja considerado eficiente e se possa afirmar que os dados obtidos representam a estrutura cristalina real (ou a mais próxima desta), é necessário que o difratograma calculado esteja o mais próximo possível do difratograma observado, de forma que se obtenha o melhor ajuste entre os dados calculados e os dados experimentais (PAIVA-SANTOS, 2001). A qualidade do refinamento pode ser verificada a partir dos índices de confiabilidade R_{Bragg} , R_{wp} R_{exp} e χ^2 obtidos ao final da aplicação do método Rietveld, onde:

R_{Bragg} – É descrito como uma função das densidades integradas. Avalia a qualidade do modelo estrutural refinado uma vez que a intensidade integrada está relacionada à estrutura cristalina;

R_{wp} – É descrito como uma função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais. Indica a qualidade do refinamento. Este parâmetro é analisado para avaliar se o refinamento está convergindo. Seu valor diminui se o refinamento estiver convergindo;

R_{exp} – É o valor estatisticamente esperado para R_{wp} , relaciona-se ao número de parâmetros refinados;

χ^2 – É o fator de convergência ou precisão do ajuste, indica que R_{wp} atingiu o limite esperado para os dados de difração medidos; é dado por: Para o refinamento ser considerado confiável, este valor deve estar o mais próximo 1,0 (Equação 6).

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6)$$

O refinamento dos dados experimentais obtidos nas medidas de difratometria de raios X das amostras foi obtido empregando o método Rietveld (RIETVELD, 1969) utilizando o software GSAS (General Structure Analysis System) (LARSON, DREELE, VON, 2001) com interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). Os padrões de difração utilizados no refinamento forma retirados do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (Bases de estruturas cristalinas – Portal Periódicos CAPES).

3.3.2. Caracterização microestrutural por espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas a fim de observar os modos vibracionais e bandas características do sistema

analisado, além de estudar a influência da inserção dos íons dopantes (Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+}) na estrutura cristalina do CeO_2 . Esta técnica foi também utilizada para identificar a pureza das amostras, o tipo de ligações presentes, a formação de defeitos extrínsecos (vacâncias de oxigênio), e também para obter informações sobre o grau de ordem-desordem da rede cristalina a curto alcance.

Neste trabalho, as medidas de espectroscopia Raman das amostras de CeO_2 puro e dopado foram registradas à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Raman HORIBA Scientific acoplado a um microscópio LabRAM HR Evolution equipado com um laser de íons argônio, com $\lambda = 532$ nm e potência de incidência de 2 mW. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.3.3. Caracterização estrutural por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) das amostras de CeO_2 puro e dopado com 1,0 e 4,0 % em mol de íons Eu^{3+} foram realizadas em um espectrômetro Scienta Omicron, modelo ESCA \pm , utilizando radiação monocromática de $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV). A decomposição dos picos foi realizada utilizando curvas Gaussianas-Lorentzianas e linha de base corrigida pelo método de Shirley (SHIRLEY, 1972). As energias de ligação foram corrigidas para efeitos de carga, atribuindo o valor de 284,8 eV ao carbono (C), advindo do equipamento. Os dados foram analisados utilizando o software CasaXPS (Casa Software Ltd., U.K.). As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.4. Caracterização morfológica e elementar por imagens de microscopia eletrônica e espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX)

A caracterização morfológica e distribuição do tamanho das partículas foram determinadas diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As imagens de MEV-FEG das amostras de CeO₂ puro e dopado com Eu³⁺ foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo Tescan, BrnoKohoutovice, operado a 10 kV. Para esta série, também foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o auxílio de um microscópio FEI Tecnai G2TF20 operando a 25 kV.

As imagens de MEV-FEG da série contendo o dopante Eu³⁺ foram realizadas por meio do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná. As imagens de MET foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

As morfologias das amostras de CeO₂ contendo os dopantes Er³⁺ e Pr³⁺ foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado a 5 kV. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX) foi empregada a fim de determinar a composição elementar qualitativa das amostras. Estas medidas foram realizadas utilizando um sistema OXFORD, operado a 20 kV, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura VEGA 3-Tescan. Os equipamentos citados encontram-se localizados no Laboratório Multusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (Lmqi – UFU).

A distribuição média do tamanho das partículas foi obtida por meio da contagem das nanopartículas observadas nas imagens de microscopia eletrônica utilizando o software gratuito *Image J*, disponível via site: <https://imagej.nih.gov/ij/>.

A distância interplanar foi obtida a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) com o auxílio do software gratuito *Gatan Microscopy Suite® (GMS) version 3.x*, disponível em: <http://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>.

3.3.5. Determinação das propriedades ópticas e eletrônicas por espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu UVPC 2501 com suporte para medidas de amostras no estado sólido, a temperatura ambiente, no modo reflectância com

comprimento de onda entre 200 e 800 nm. Um padrão de sulfato de bário (Ba_2SO_4) foi utilizado como referência. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Síntese Inorgânica (LABSIN) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Por espectroscopia de reflectância na região do visível foi possível avaliar as propriedades ópticas e eletrônicas das amostras de CeO_2 puro e dopado com Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} . Também foi possível observar as bandas referentes às transições $f-f$ dos íons Er^{3+} inseridos na rede cristalina do CeO_2 . A partir da análise dos espectros obtidos obteve-se o valor de *gap* dos materiais sintetizados.

3.3.6. Investigaçāo das propriedades fotoluminescentes

Associada a outras técnicas de caracterização, a fotoluminescência permite obter informações acerca do grau de ordem e desordem das estruturas cristalinas analisadas. O comprimento de onda de excitação escolhido ($\lambda = 350,7$ nm) é fornecido por meio de um *laser* com íons de kriptônio (Coherent Innova). Uma potência de saída é ajustada de 200 a 800 mW utilizando-se filtros e prismas adequados para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda empregada no monocromador é de 200 nm. O monocromador (Thermal Jarrel–Ash Monospec 27) e uma fotomultiplicadora (Hamatsu R446) acoplados a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 são controlados através de um microcomputador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campus São Carlos.

3.3.7. Determinaçāo da área superficial específica por medidas de BET

Os valores de área superficial específica foram determinados a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio gasoso utilizando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938). Para estimar o tamanho e volume de poro, foi utilizado o método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT, JOYNER, HALEND, 1951). As isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas a -196 °C em um equipamento NOVATouch utilizando o software QuantachromeTouchWin (versão 1.1) para as amostras de CeO_2 puro e dopado com íons Eu^{3+} e Pr^{3+} e em um equipamento Micromeritics ASAP 2020

V3.02 para as amostras contendo íons Er^{3+} . Todas as amostras foram pré-tratadas sob vácuo e fluxo de N_2 em uma temperatura de 150 ° C durante 10 h a fim de remover água e gases adsorvidos. Foram utilizados aproximadamente 0,100 g por amostra durante as medidas.

3.3.8. Investigação da atividade eletroquímica

As análises de voltametria cíclica (VC) e testes galvanostáticos de carga e descarga (CD) foram realizadas em um potenciómetro Autolab PGSTAT12. Os experimentos foram conduzidos em uma célula convencional de três eletrodos de um compartimento que contém o eletrodo de trabalho (filme de CeO_2 puro ou dopado), uma barra de grafite utilizada como contra-eletrodo e um eletrodo de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ (3,0 mol L⁻¹ KCl) como referência.

Primeiramente, foram realizados testes de voltametria cíclica dos filmes de CeO_2 puro utilizando como eletrólito uma solução aquosa de sulfato de manganês (MnSO_4) (0,3 mol L⁻¹) e ácido sulfúrico em diferentes concentrações (0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mol L⁻¹). Estes foram obtidos a uma taxa de varredura de 5,0 mV s⁻¹ em uma faixa de potencial de 0,4 a 1,5 V. Esta primeira parte foi realizada com o intuito de determinar a melhor condição para a realização dos testes de carga e descarga e também a melhor condição para investigar a influência da inserção dos íons dopantes Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} na atividade eletroquímica do óxido de cério.

Os voltamogramas cíclicos das amostras de CeO_2 dopado foram realizados utilizando como eletrólito uma solução aquosa de sulfato de manganês (0,3 mol L⁻¹) e ácido sulfúrico (1,0 mol L⁻¹) a uma taxa de varredura de 5,0 mV s⁻¹ na faixa de potencial de 0,4 a 1,5 V.

Os testes galvanostáticos de carga e descarga para avaliação da eficiência dos filmes de CeO_2 (puro e dopado) depositados sobre eletrodos de grafite como componentes de baterias de íons manganês foram realizados utilizando uma solução aquosa de sulfato de manganês (0,3 mol L⁻¹) e ácido sulfúrico (1,0 mol L⁻¹) como eletrólito. As medidas de carga e descarga foram realizadas na faixa de potencial de 0,9 a 1,5 V.

3.3.9. Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância eletroquímica dos filmes de CeO₂ puro e dopado com íons TR³⁺, depositados sobre a superfície do grafite, foram realizados em um potenciómetro AUTOLAB Modelo PGSTAT20, utilizando o software NOVA versão 1.11, em um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz, superpondo-se uma perturbação *a.c* de 10 mV a um potencial *d.c.* de circuito aberto (OCP) da célula eletroquímica, em torno de 0,47 V. Foi utilizada como solução eletrolítica uma solução aquosa de sulfato de manganês (0,3 mol L⁻¹) e ácido sulfúrico (1,0 mol L⁻¹). As medidas de impedância foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia no Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de efluentes (LAETE).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentadas e discutidas as caracterizações dos óxidos de cério puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺. Serão apresentados dados obtidos por difração de raios X (DRX), Método de Refinamento Rietveld (MR), espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta-visível (UV-vis), medidas de fotoluminescência (FL) e medidas de área superficial. Os testes eletroquímicos realizados também serão apresentados e discutidos.

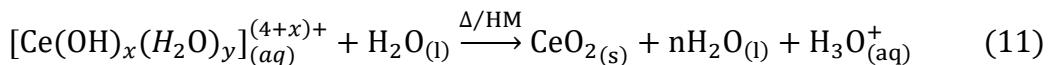
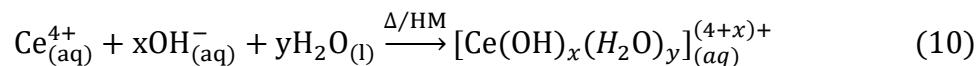
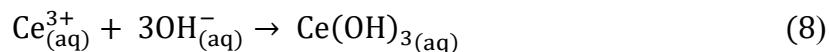
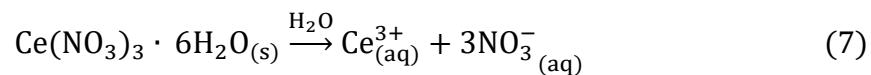
4.1. Difração de raios X (DRX) e Método de refinamento Rietveld

A técnica de difração de raios X foi empregada com o objetivo de investigar a estrutura cristalina, obter o tamanho de cristalito e também os valores de microdeformação das amostras obtidas.

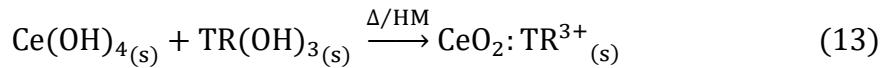
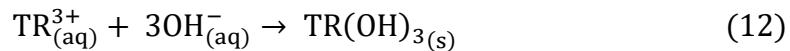
Na Figura 15 são apresentados os difratogramas de raios X para as amostras de CeO₂ puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons Eu³⁺, Er³⁺ e Pr³⁺ obtidas a 100 °C durante 4 minutos sob condições hidrotérmicas de micro-ondas.

Para todas as amostras, foram observados picos de difração referentes à estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc) do tipo fluorita do CeO₂ referentes aos planos *hkl* (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) e (511), indexados em concordância com a ficha cristalográfica JCPDS nº 34-0394, com grupo espacial Fm3m e parâmetros de rede *a* = *b* = *c* = 5,41 Å. Picos referentes à formação de fases secundárias não foram observados, desta forma, pôde-se afirmar que o emprego do método hidrotérmico de micro-ondas foi eficiente para a obtenção de uma única fase dos materiais puros e cristalinos e para a incorporação dos íons lantanídeos Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺ à rede cristalina do CeO₂ em baixa temperatura e curto tempo de reação.

Em meio alcalino os íons Ce³⁺, provenientes da dissolução do nitrato de cério em água (Equação 7), reagem com os íons hidroxilas (OH⁻) formando o hidróxido de cério(III) (Equação 8). Este hidróxido é bastante instável em solução aquosa, reagindo facilmente com o oxigênio do ar atmosférico dissolvido em solução (Equação 9), formando o hidróxido de cério(IV). Durante o processo de síntese hidrotérmica de micro-ondas, os íons Ce⁴⁺, reagem com moléculas de água e íons hidroxilas, formando o complexo [Ce(OH)_x(H₂O)_y]^{(4+x)+} (Equação 10). Em solução aquosa e com contínuo aquecimento por micro-ondas, o complexo [Ce(OH)_x(H₂O)_y]^{(4+x)+} é hidrolisado e óxido de cério (CeO₂) é finalmente obtido, como mostrado na Equação (11) (ABI-AAD *et al.*, 1993; ABRÃO, 1994; TAO *et al.*, 2010).



A obtenção das amostras dopadas com íons TR³⁺ (Er³⁺, Eu³⁺ ou Pr³⁺) envolve as reações adicionais apresentadas nas Equações 12 e 13. Os hidróxidos presentes no meio reacional foram decompostos durante o aquecimento por micro-ondas obtendo-se o óxido de cério dopado.

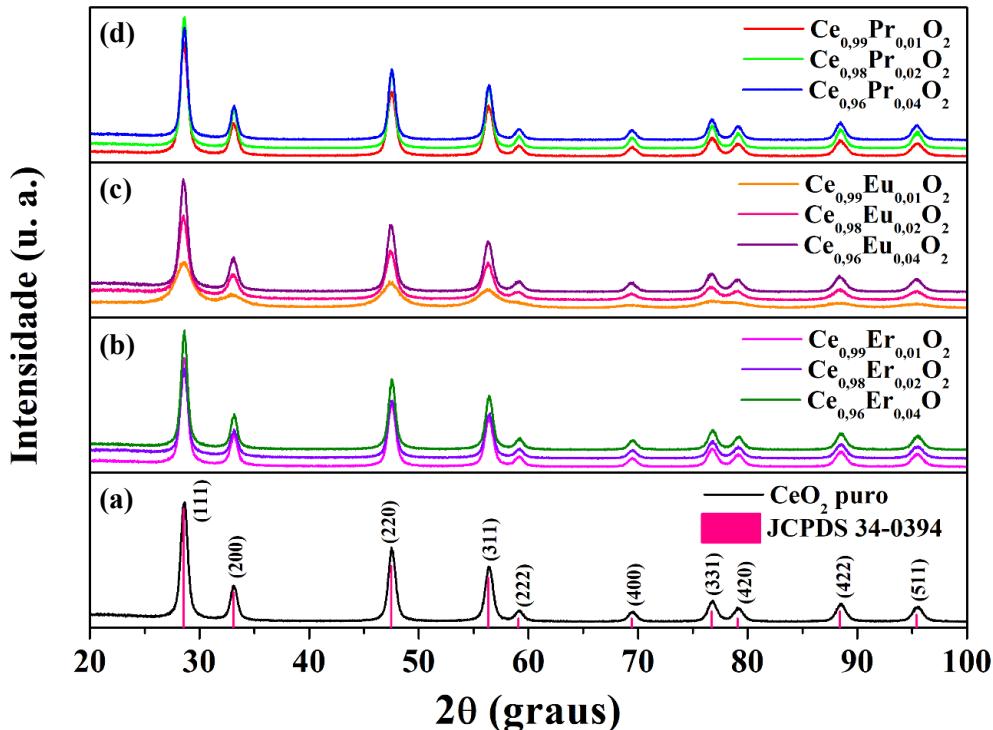


As amostras de CeO₂ puro e dopado com íons Er³⁺ e Eu³⁺ apresentam coloração amarelo claro para todas as concentrações dos íons dopantes. Os pós das amostras dopadas com íons Pr³⁺ possuem coloração alaranjada que se torna mais intensa com o aumento da concentração do íon dopante na rede do óxido de cério.

Por análise dos difratogramas, apresentados na Figura 15, é possível observar que, com exceção da amostra de CeO₂ contendo 1,0% em mol de Eu³⁺, todas as amostras apresentaram picos intensos e bem definidos, o que indica uma alta cristalinidade das amostras e um bom ordenamento estrutural a longo alcance.

É importante ressaltar que os íons Eu³⁺ e Pr³⁺ também podem apresentar estados de oxidação +2 e +4, respectivamente, porém estes estados são menos estáveis que o estado trivalente. (BONDIOLI *et al.*, 2005; MOELLER, 1973; SHARMA *et al.*, 2015; SHRIVER *et al.*, 2008). Trabalhos relatados na literatura indicam que a coexistência de íons Pr³⁺ e Pr⁴⁺ na rede do óxido de cério é comum e afirmam também que variações nas concentrações de cada íon dependem do método de síntese utilizado, entretanto, muitos autores afirmam que a síntese do CeO₂ sob condições hidrotérmicas favorece, preferencialmente, a dopagem com íons Pr³⁺ (BONDIOLI *et al.*, 2005; CABRAL *et al.*, 2014; CABRAL, 2015). A. SHARMA *et al.* (2015) relataram que a presença de íons Eu²⁺ é irrelevante quando se dopa a matriz CeO₂ com íons európio, sendo raramente observada (SHARMA *et al.*, 2015). Por estas razões, neste trabalho foram consideradas as dopagens com os íons Eu³⁺ e Pr^{3+/4+}.

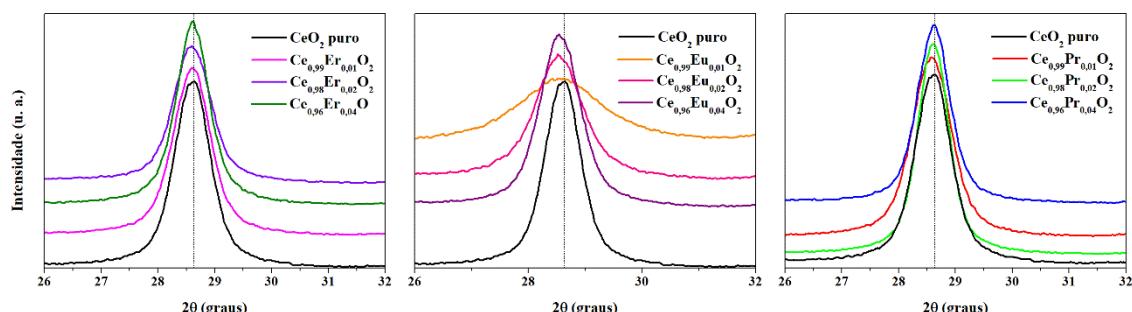
Figura 15. Difratogramas de raios X para o CeO_2 puro (a) e dopado com diferentes concentrações de íons Er^{3+} (b), Eu^{3+} (c) e Pr^{3+} (d).



Fonte: A autora (2019).

A partir da ampliação do pico de maior intensidade das amostras, Figura 16, referente ao plano cristalino hkl (111), pôde-se estudar o efeito da incorporação dos íons dopantes na rede cristalina do CeO_2 . A inserção dos íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} levou a um discreto deslocamento dos valores de 2θ do plano (111) para menores ângulos em comparação à amostra pura. O pequeno deslocamento nos valores de 2θ pode ser explicado pelas baixas quantidades de dopante adicionadas ao CeO_2 neste trabalho.

Figura 16. Região ampliada do plano (111) nos difratogramas de raios X para as amostras de CeO_2 puro e dopado com os íons Er^{3+} (a), Eu^{3+} (b) e Pr^{3+} (c).



Fonte: A autora (2019).

De acordo com E. Y. PIKALOVA *et al.* (2011), este comportamento pode ser atribuído à substituição dos íons Ce^{4+} por cátions de lantanídeos, de maior raio iônico em comparação ao raio iônico do Ce^{4+} , como observado na Tabela 3 (PIKALOVA *et al.*, 2011). Como relatado na literatura, apesar de seu maior tamanho, os íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} , assim como os demais íons TR^{3+} , se acomodam facilmente à rede cristalina do óxido de cério, ocupando, preferencialmente, a posição dos íons Ce^{4+} em lugar de posições intersticiais (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; PIKALOVA *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2014). Um comportamento semelhante foi descrito por S. K. SAHOO *et al.* (2013) ao estudar a incorporação de íons Eu^{3+} na matriz óxido de cério a fim de estudar as propriedades ópticas do material (SAHOO, MOHAPATRA, ANAND, 2013). H. LI *et al.* (2010) ao investigarem a adição de íons La^{3+} e Pr^{3+} à rede cristalina do CeO_2 , também relataram um deslocamento do valor de 2θ do plano (111) das amostras dopadas em relação a amostra pura, e atribuíram este comportamento à expansão dos parâmetros de rede ocasionada por vacâncias de oxigênio geradas a partir da substituição de íons Ce^{4+} por íons lantânio ou praseodímio (LI *et al.*, 2010).

Tabela 3. Valores de raios iônicos para os cátions octacoordenados ($\text{NC} = 8$) dos lantanídeos estudados neste trabalho.

Cátion	Raio iônico (Å)
Ce^{4+}	0,970
Ce^{3+}	1,143
Er^{3+}	1,004
Eu^{3+}	1,066
Eu^{2+}	1,250
Pr^{3+}	1,126
Pr^{4+}	0,960

Fonte: (SHANNON, 1976).

Na Tabela 4 são apresentados os valores de largura à meia altura calculados para os picos referentes aos planos (111), (220), (311), (422) e (511) dos difratogramas apresentados anteriormente na Figura 15. Os valores de largura a meia altura obtidos (Tabela 4) e o alargamento observados para os planos hkl analisados, indicam que a inserção de 1,0% em mol dos íons dopantes induz a uma maior desorganização da estrutura a longo alcance, fato mais evidenciado para a amostra de CeO_2 dopado com

1,0% em mol de íons Eu^{3+} . Por outro lado, ao se aumentar a quantidade de íons dopantes inserida na rede do óxido para 2,0 e 4,0% em mol, é possível perceber uma reorganização estrutural a longo alcance das amostras. Percebe-se ainda que, para as amostras dopadas com 4,0% em mol de Er^{3+} , 2,0 e 4,0% em mol de Pr^{3+} , os valores de largura a meia altura são menores que o observado para o óxido de cério não dopado, indicando uma maior organização estrutural a longo alcance com a inserção do dopante. Para as amostras dopadas com praseodímio, a diminuição dos valores de largura a meia altura também pode estar associada à presença de pequenas quantidades de íons Pr^{4+} ($r_{\text{iônico}} = 0,960 \text{ \AA}$) na estrutura do óxido, que aumentam com o aumento da concentração do íon dopante, ou ainda a uma maior organização estrutural a longo alcance em comparação com a amostra pura.

Tabela 4. Valores de largura a meia altura, tamanho de cristalito (nm) e microdeformação calculados para as amostras de CeO_2 puro e dopado com íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} .

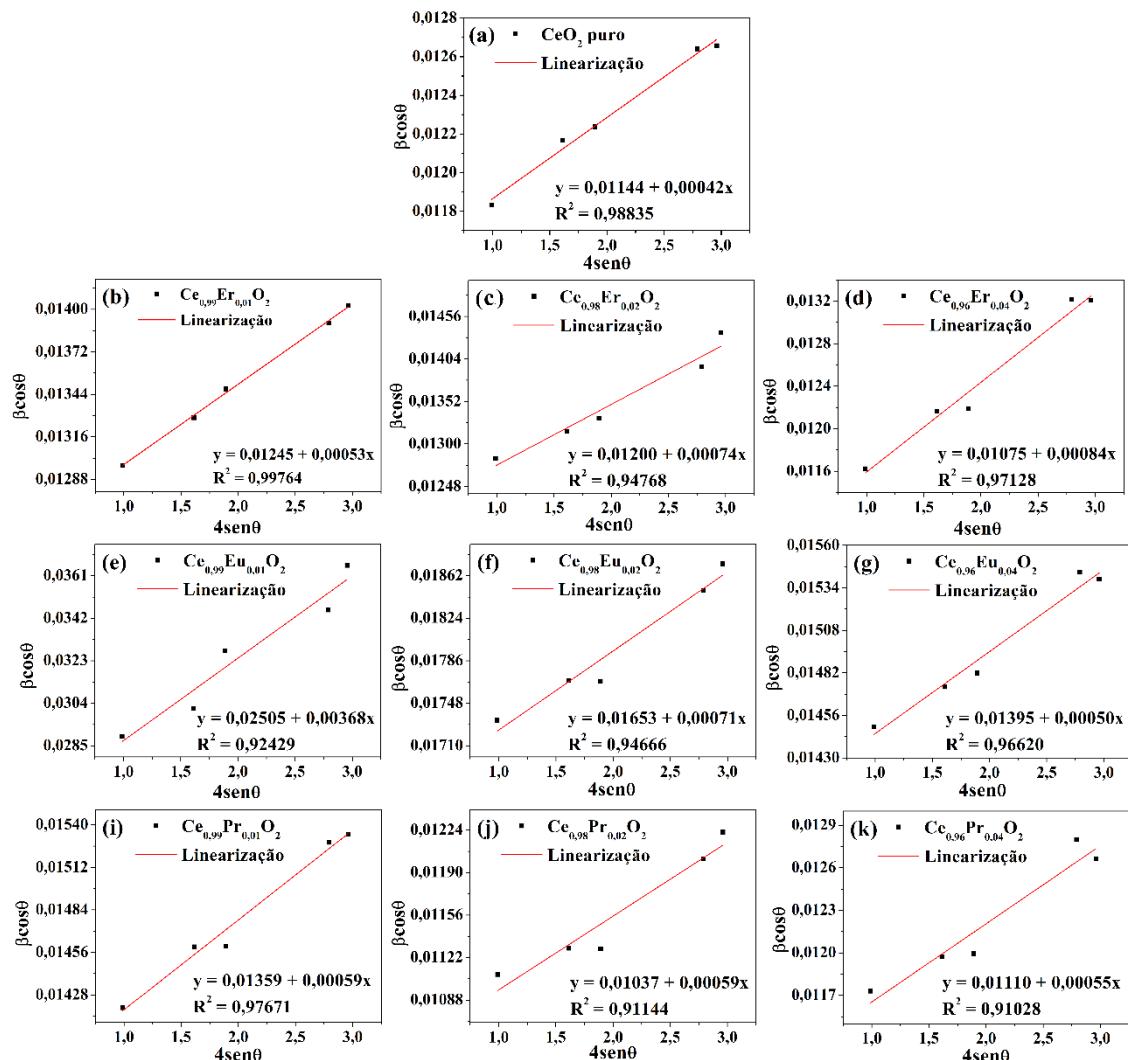
Amostra	Largura a meia altura					D_{DS}	D_{WH}	ϵ
	(111)	(220)	(311)	(422)	(511)			
CeO_2 puro	0,72	0,78	0,81	1,03	1,09	11,72	13,46	4,2
$\text{Ce}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{O}_2$	0,78	0,85	0,89	1,13	1,21	10,72	12,38	5,6
$\text{Ce}_{0,98}\text{Er}_{0,02}\text{O}_2$	0,76	0,84	0,88	1,13	1,24	11,11	12,84	7,4
$\text{Ce}_{0,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_2$	0,68	0,78	0,81	1,07	1,14	12,36	14,33	8,4
$\text{Ce}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{O}_2$	1,66	1,90	2,13	2,77	3,11	4,96	6,15	36,8
$\text{Ce}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{O}_2$	0,97	1,12	1,16	1,49	1,60	8,55	9,32	7,1
$\text{Ce}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{O}_2$	0,81	0,94	0,98	1,25	1,32	10,35	11,04	5,0
$\text{Ce}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_2$	0,81	0,93	0,96	1,23	1,32	10,35	11,49	6,6
$\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$	0,67	0,73	0,75	0,98	1,06	12,60	14,86	5,9
$\text{Ce}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_2$	0,68	0,77	0,80	1,04	1,09	12,51	13,88	5,5

Fonte: A autora (2019).

O alargamento e definição dos picos em um difratograma, além de estarem associados à cristalinidade, também são associados ao tamanho de cristalito e à microdeformação da estrutura do material (ABAZARI, MAHJOUB, SANATI, 2014). Na Tabela 4 podem ser observados os valores de tamanho de cristalito (D) calculados por meio das equações de Debye-Scherrer (D_{DS}) e Williamson-Hall (D_{WH}), utilizando as Equações 4 e 5, respectivamente. Para o cálculo do tamanho de cristalito por Debye-

Scherrer, utilizou-se a largura a meia altura do pico de maior intensidade, referente ao plano (111), e foi admitido para a constante de proporcionalidade k o valor usual de 0,9, para partículas esféricas (KHAN *et al.*, 2017). Por meio do método de Williamson-Hall, também foi possível obter o valor da microdeformação (ε) de cada material. Neste método foram utilizados os valores de largura a meia altura dos planos hkl (111), (220), (311), (420) e (511) do CeO_2 puro e dopado com íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} (Tabela 4). Os gráficos de linearização de $\beta \cos\theta$ versus $4\sin\theta$ utilizados na equação de Williamson-Hall para a obtenção do tamanho de cristalito e microdeformação podem ser observados na Figura 17.

Figura 17. Gráfico da linearização de Williamson-Hall para a amostras de CeO_2 puro e dopado com íons TR^{3+} .



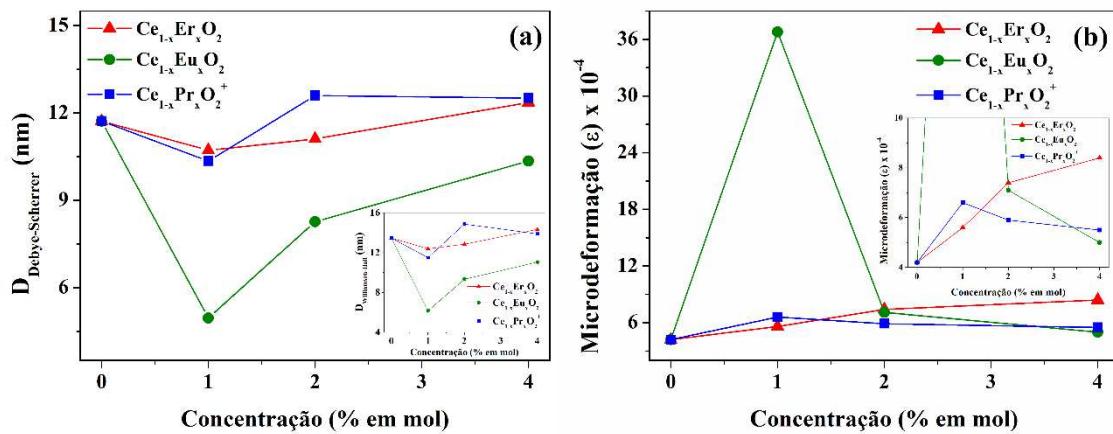
Fonte: A autora (2019).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4 para as amostras de CeO_2 dopado, pode-se perceber que o alargamento dos picos ocorre principalmente devido à diminuição do tamanho do cristalito, e as amostras dopadas com 1,0% em mol apresentam cristalito de menor tamanho que as amostras com maior concentração do dopante, sendo mais evidente para a amostra de $\text{Ce}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{O}_2$, indicando que esta concentração inibe de forma mais eficiente o crescimento dos cristalitos, quando comparado com a amostra de CeO_2 puro. R. ABAZARI *et al.* (2014) também observaram este comportamento ao estudar partículas de óxido de titânio com propriedades fotocatalíticas. W. Y. HERNÁNDEZ *et al.* (2011) relataram que, em comparação com a amostra pura, a dopagem do CeO_2 com íons La^{3+} ($r_{\text{iônico}} = 1,160 \text{ \AA}$) diminui o tamanho de cristalito calculado de 15 nm para 11 nm.

A. KREMENOVIC *et al.* (2012) relataram que a adição de 5,0% em mol de íons Eu^{3+} à rede cristalina do óxido de cério, sintetizado por meio da decomposição térmica de complexos de 2,4-pentanodiona, leva a uma diminuição do tamanho de cristalito ao passo que adicionar maiores quantidades do dopante (10,0 e 30,0% em mol) promove um aumento no tamanho de cristalito em relação à amostra menos dopada (ABAZARI, MAHJOUB, SANATI, 2014; HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; KREMENOVIC *et al.*, 2012). Observa-se que, os valores de tamanho de cristalito calculados por meio da equação de Debye-Scherrer estão próximos aos valores encontrados utilizando o método de Williamson-Hall.

A Figura 18 (a) apresenta a relação entre o tamanho de cristalito calculado por meio das equações de Scherrer e Williamson-Hall (Inserido da Figura 18 (a)) e a concentração dos íons dopantes na rede cristalina do CeO_2 . Observa-se que há uma tendência no comportamento do crescimento dos cristalitos destes materiais e que, independente da natureza do íon dopante, o tamanho de cristalito das amostras dopadas com 1,0% em mol dos íons TR^{3+} diminui em comparação com a amostra pura, o que pode indicar que nesta concentração as partículas obtidas são mais estáveis. Por outro lado, ao aumentar a concentração do dopante de 1,0 para 2,0 e 4,0% em mol, o tamanho de cristalito torna a aumentar. Este comportamento pode estar relacionado à uma maior quantidade de defeitos, tais como vacâncias de oxigênio, na superfície das partículas das amostras mais dopadas, o que provoca um aumento do coeficiente de difusão e favorece o crescimento das mesmas (CASTRO *et al.*, 2009; CHEN, CHEN, 1996; HERNÁNDEZ *et al.*, 2011).

Figura 18. Variação do tamanho de cristalito (a) e microdeformação (b) em função da concentração do íon dopante.



Fonte: A autora (2019).

A microdeformação de um material está relacionada à distorções ou deformações da rede cristalina provocadas pela presença de átomos que se encontram localizados fora de suas posições ideais. De acordo com a Figura 18 (b), observa-se que as amostras dopadas apresentaram maiores valores de microdeformação que a amostra de CeO_2 puro, indicando que a substituição dos cátions Ce^{4+} pelos íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} , de maior raio iônico, provocou distorções na rede cristalina do óxido, contribuindo para o alargamento dos picos observados nos difratogramas. Percebe-se que, de forma geral, o aumento da concentração dos íons dopantes Eu^{3+} e Pr^{3+} na rede do CeO_2 leva a uma diminuição nos valores de microdeformação (Inserido da Figura 18 (b)), o que pode estar associado ao aumento do tamanho de cristalito observado para as amostras mais dopadas (DESHPANDE *et al.*, 2005; KREMENOVIC *et al.*, 2012). Este comportamento, e a observação de uma única fase (CeO_2) nos difratogramas analisados, indica que uma pequena parte dos íons dopantes podem estar localizados na superfície das partículas contendo 2,0 e 4,0% em mol dos íons dopantes.

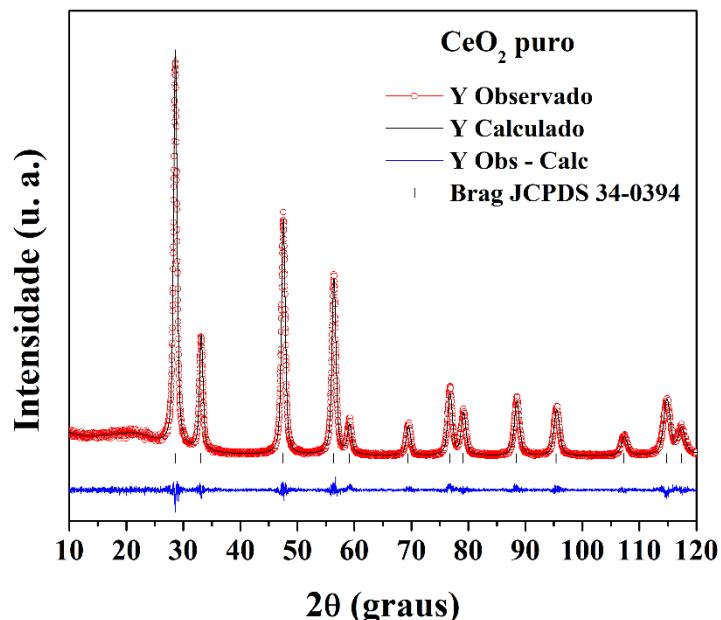
Para uma melhor análise dos dados obtidos com a análise dos difratogramas de raios X e com a finalidade de se obter informações estruturais, tais como valores de parâmetros de rede e volume de célula unitária, realizou-se o refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de CeO_2 sintetizadas (DREELE, VON, 1997; PAIVA-SANTOS, 2001; SAKATA, COOPER, 1979; SIQUEIRA JÚNIOR *et al.*, 2012).

As estruturas foram refinadas utilizando o software GSAS com interface gráfica EXPGUI (LARSON, DREELE, VON, 2001; TOBY, 2001). Neste método, a estrutura

cristalina é refinada de forma que o difratograma calculado e o difratograma observado experimentalmente sejam o mais semelhante possível entre si, obtendo, assim, a melhor resolução para o refinamento e também a estrutura real da amostra.

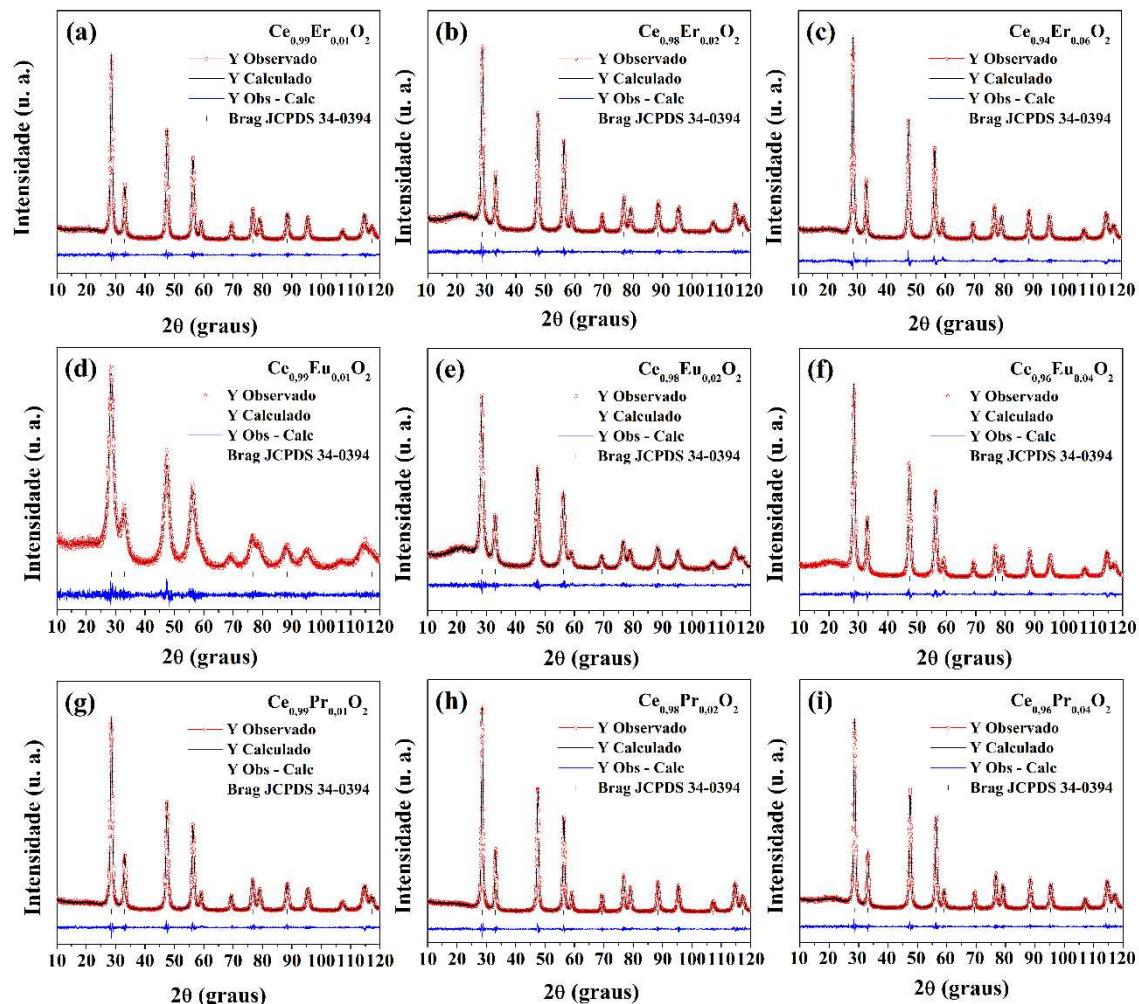
Os difratogramas resultantes dos dados obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de CeO_2 puro e dopado com íons TR^{3+} podem ser observados nas Figuras 19 e 20 e apresentam os perfis de difração calculado e observado nas medidas de DRX, a curva residual (diferença entre os perfis de difração calculado e observado) e as posições de Bragg referentes ao CeO_2 . Nota-se que, qualitativamente, os difratogramas resultantes do refinamento foram ajustados de forma consistente aos dados experimentais.

Figura 19. Difratograma resultante dos dados obtidos a partir do refinamento Rietveld para a amostra de CeO_2 puro.



Fonte: A autora (2019).

Figura 20. Difratogramas resultantes dos dados obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras de CeO_2 dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mols de íons Er^{3+} (a – c), Eu^{3+} (d – f) e Pr^{3+} (g – i).



Fonte: A autora (2019).

Os valores dos índices de confiabilidade do refinamento (R_{wp} , R_p , R_{Bragg} e χ^2) estão listados na Tabela 5. Os valores obtidos encontram-se dentro dos parâmetros aceitáveis para um bom refinamento.

Tabela 5. Índices de confiabilidade do refinamento utilizando o método Rietveld para as amostras de CeO₂ puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺.

Amostra	R _{wp} (%)	R _p (%)	R _{Bragg} (%)	χ ²
CeO ₂ puro	5,48	4,30	1,93	1,16
Ce _{0,99} Er _{0,01} O ₂	7,16	4,96	1,18	1,11
Ce _{0,98} Er _{0,02} O ₂	7,09	5,01	1,55	1,10
Ce _{0,96} Er _{0,04} O ₂	7,77	5,62	2,54	1,34
Ce _{0,99} Eu _{0,01} O ₂	6,19	4,93	1,12	1,09
Ce _{0,98} Eu _{0,02} O ₂	6,68	4,85	1,44	1,14
Ce _{0,96} Eu _{0,04} O ₂	5,62	4,37	1,78	1,19
Ce _{0,99} Pr _{0,01} O ₂	7,40	5,21	1,83	1,17
Ce _{0,98} Pr _{0,02} O ₂	7,47	5,06	1,56	1,16
Ce _{0,96} Pr _{0,04} O ₂	7,23	5,00	1,55	1,08

Fonte: A autora (2019).

Na Tabela 6 são mostrados os valores calculados para os parâmetros de rede da fase cúbica, a partir do método de refinamento Rietveld, para as amostras de CeO₂ puro e dopado com íons TR³⁺ sintetizadas neste trabalho.

Tabela 6. Parâmetros de rede e volume de célula unitária para as amostras de CeO₂ puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺.

Amostra	Parâmetro de rede a=b=c (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)
CeO ₂ puro	5,4144(18)	158,733(16)
Ce _{0,99} Er _{0,01} O ₂	5,4148(21)	158,768(19)
Ce _{0,98} Er _{0,02} O ₂	5,4145(23)	158,737(20)
Ce _{0,96} Er _{0,04} O ₂	5,4157(10)	158,845(09)
Ce _{0,99} Eu _{0,01} O ₂	5,4271(51)	159,849(46)
Ce _{0,98} Eu _{0,02} O ₂	5,4162(47)	158,891(41)
Ce _{0,96} Eu _{0,04} O ₂	5,4165(27)	158,913(24)
Ce _{0,99} Pr _{0,01} O ₂	5,4149(28)	158,776(25)
Ce _{0,98} Pr _{0,02} O ₂	5,4156(16)	158,836(14)
Ce _{0,96} Pr _{0,04} O ₂	5,4177(17)	159,024(16)

Fonte: A autora (2019).

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostram um pequeno aumento nos parâmetros de rede e expansão do volume de célula unitária das amostras dopadas com os íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} em relação à amostra pura. Esse comportamento está relacionado à ocupação substitucional dos íons terras raras na estrutura cristalina do CeO_2 , ocupando preferencialmente a posição do cátion Ce^{4+} , em concordância com os dados de difratometria de raios X observados no presente trabalho e também em artigos descritos na literatura (MA *et al.*, 2014; SIQUEIRA JÚNIOR *et al.*, 2012; SONI *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2016).

Os valores obtidos a partir do refinamento Rietveld (Tabela 6) indicam que a inserção dos íons TR^{3+} de maior raio iônico que o íon Ce^{4+} gera distorções na rede do CeO_2 , uma vez que a dopagem resultou em maiores valores de parâmetros de rede e volume de célula unitária. Estas distorções podem ser provocadas tanto pela inserção de defeitos extrínsecos como vacâncias de oxigênio, quanto pela redução do íon Ce^{4+} para Ce^{3+} geradas a partir da inserção dos íons dopantes (CHEN *et al.*, 2014; KRISHNA, K. *et al.*, 2007; MUÑOZ *et al.*, 2015; SONI *et al.*, 2018). A substituição dos cátions Ce^{4+} por cátions de menor valência na matriz do óxido de cério favorece a criação de vacâncias de oxigênio a fim de que a neutralidade de carga seja mantida, o que pode levar a um aumento ou diminuição nos parâmetros de rede e volume de célula unitária dependendo do tamanho do raio iônico do dopante inserido e também da quantidade e tipo de defeitos gerados (ARNDT *et al.*, 2016; NIRUBAN BHARATHI, SANKAR, 2018; NOLAN, 2011; REY, MUCCILLO, PAULO, 2002; SONI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018).

F. BONDIOLI *et al.* (2005) relataram que a inserção de íons Pr^{3+} na matriz óxido de cério levou a um aumento no parâmetro de rede e que esse aumento ocorreu de forma linear conforme se aumentou a concentração do íon dopante, em concordância com a Lei de Vegard (DENTON, ASHCROFT, 1991), assumindo que a variação nos parâmetros de rede de uma célula unitária depende unicamente do tamanho dos íons dopantes inseridos (BONDIOLI *et al.*, 2005; REY, MUCCILLO, PAULO, 2002).

J. SARANYA *et al.* (2014) obtiveram nanopartículas de CeO_2 dopado com íons cobalto (Co^{2+} $r = 0,72$ Å e Co^{3+} $r = 0,61$ Å, número de coordenação = 6) e observaram um decréscimo nos valores de célula unitária, assim como o esperado para a dopagem com íons de menor raio iônico que o Ce^{4+} (PHOKHA, PINITSOONTORN, MAENSIRI, 2012; SARANYA *et al.*, 2014).

M. A. M. KHAN *et al.* (2017) sintetizaram amostras de CeO_2 puro e dopado com 5% de íons Zn^{2+} ($r = 0,900$) e relataram que a dopagem elevou os valores de parâmetros

de rede em relação ao óxido puro. Neste caso, o raio iônico do Zn^{2+} em sítio octacoordenado é pouco menor que o do Ce^{4+} e a expansão do volume de célula unitária foi atribuída principalmente à formação de grande quantidade de vacâncias de oxigênio que distorcem a rede do óxido (KHAN *et al.*, 2017).

Ao analisar as amostras sintetizadas neste trabalho em relação ao tipo de íon dopante, nota-se que para todos os dopantes é observado um aumento nos parâmetros de rede e, consequentemente, expansão do volume de célula unitária em relação à amostra de óxido de cério puro, entretanto, este aumento é linear para as amostras dopadas com íons Er^{3+} e Pr^{3+} , de forma que as amostras contendo íons Eu^{3+} não seguem a lei de Vegard. Observa-se também que os íons Er^{3+} são os que menos distorcem a rede cristalina do CeO_2 , provavelmente devido ao menor raio iônico deste íon em relação aos íons Eu^{3+} e Pr^{3+} , ou ainda devido à menor concentração de defeitos gerados com sua inserção em relação aos outros íons estudados. Portanto, deve-se levar em consideração que outros fatores podem modificar os parâmetros de rede e volume de célula unitária, tais como, a microdeformação da estrutura, o tamanho de cristalito dos materiais, o sítio de ocupação do íon dopante, a energia de ligação entre o dopante e os ânions O^{2-} , natureza do íon dopante, entre outros (DESHPANDE *et al.*, 2005; KREMENOVIC *et al.*, 2012; PISTOIA *et al.*, 1997).

A concentração dos íons dopantes na matriz óxido de cério também foi analisada e foi possível perceber que apenas as amostras dopadas com íons Eu^{3+} não apresentaram linearidade entre os parâmetros de rede e o aumento na concentração do dopante, de 1,0 para 4,0% em mol. Esta discrepância nos valores calculados pode ser atribuída ao elevado valor de microdeformação calculado para a amostra de CeO_2 contendo 1,0% em mol de íons Eu^{3+} em comparação com as amostras contendo 2,0 e 4,0% em mol. S. DESHPANDE *et al.* (2005) estudaram amostras de CeO_2 com partículas de diferentes tamanhos e relataram que quanto menor o tamanho da partícula, maior a quantidade de vacâncias de oxigênio e íons Ce^{3+} formados, o que provoca distorções da estrutura cristalina e, em consequência, um aumento nos valores de parâmetros de rede (DESHPANDE *et al.*, 2005; HAILSTONE *et al.*, 2009). Um comportamento semelhante foi relatado por B. CHOUDHURY e A. CHOUDHURY (2013) que, ao prepararem amostras de CeO_2 dopadas com diferentes concentrações de íons Nd^{3+} , observaram que a dopagem com estes íons provocou deformações e tensões na rede cristalina que elevaram os valores de parâmetro de rede. Os autores concluíram que a expansão da rede cristalina

do CeO₂ ocorreu como uma maneira de minimizar a tensão da rede gerada com a incorporação do íon dopante (CHOUDHURY, CHOUDHURY, 2013).

4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

A fim de obter informações estruturais a curto alcance, ou seja, de ordem local, e com o intuito de compreender os efeitos resultantes da inserção dos íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺ na rede cristalina do CeO₂, foram realizadas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman a temperatura ambiente.

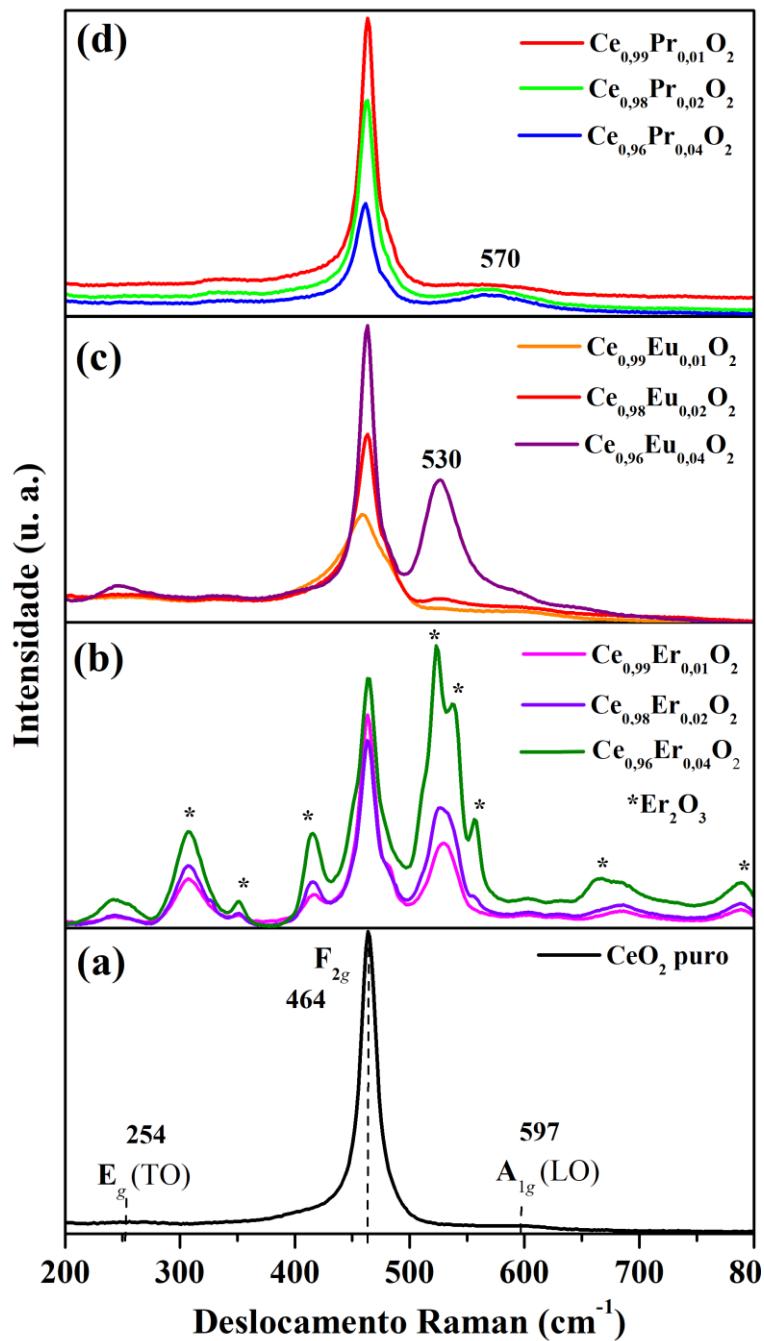
O monocrystal de CeO₂ possui estrutura cúbica de face centrada (cfc) do tipo fluorita (grupo espacial Fm3m), onde os cátions Ce⁴⁺ possuem simetria O_h e os ânions O²⁻ possuem simetria T_d (TADOKORO, 2004). Este tipo de estrutura cristalina possui seis ramificações de fôtons ópticos que produzem três frequências no centro da zona de Brillouin ou ponto Γ , que podem ser observadas em 272, 465 e 595 cm⁻¹, e correspondem ao modo transversal óptico (TO) duplamente degenerado, ao modo Raman ativo triplamente degenerado (F_{2g}), e ao modo longitudinal óptico (LO), respectivamente. Os modos (TO) e (LO) possuem simetrias E_g e A_{1g} e não são observados diretamente por medidas de espectroscopia Raman, podendo ser observados indiretamente por análises de refletividade no infravermelho (WEBER, HASS, MCBRIDE, 1993). Desta forma, o óxido de cério possui apenas um modo Raman ativo de primeira ordem por volta de 465 cm⁻¹, de simetria F_{2g}, atribuído à vibração simétrica dos ânions oxigênio (O²⁻) ao redor do cátion Ce⁴⁺ (MANDAL *et al.*, 2008; SANTOS, DOS *et al.*, 2008; VINOTHKUMAR, AMALRAJ, BABU, 2017; WEBER, HASS, MCBRIDE, 1993). Embora não sejam esperados nos espectros Raman, os modos (TO) e (LO) podem ser observados quando ocorrem quebras de simetria, geralmente provocadas pela presença de vacâncias de oxigênio ou outros defeitos ocasionados pela diminuição no tamanho das partículas ou pela inserção de íons dopantes na rede cristalina do CeO₂ (BALAKRISHNAN *et al.*, 2013; GOMES, 2014; MCBRIDE *et al.*, 1994; NAKAJIMA, YOSHIHARA, ISHIGAME, 1994; SILVA, 2015; SPANIER *et al.*, 2001; ZAWADZKI, 2008).

Os espectros de espalhamento Raman do CeO₂ puro e dopado com diferentes concentrações de íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺ são apresentados na Figura 21. A amostra de CeO₂ puro (Figura 21 (a)) apresenta uma banda intensa em torno de 464 cm⁻¹, correspondente ao modo F_{2g}, característico da estrutura cúbica de face centrada. (SANTOS, DOS *et al.*, 2008). Este modo F_{2g} é atribuído à vibração simétrica dos íons de oxigênio ao redor do

ion Ce⁴⁺ (O–Ce–O), comumente chamado de *breathing mode*. Duas outras bandas de baixa intensidade relacionadas ao grau de ordem-desordem estrutural são observadas para a amostra pura: uma próxima a 600 cm⁻¹ e outra em torno de 250 cm⁻¹, referentes aos modos vibracionais de segunda ordem, A_{1g} (LO) e E_g (TO), respectivamente, gerados por contribuições de fônonos fora do centro da zona de Brillouin e atribuídos a defeitos intrínsecos na estrutura do óxido, tais como vacâncias de oxigênio (VINOTHKUMAR, AMALRAJ, BABU, 2017; WEBER, HASS, MCBRIDE, 1993). Estes modos são comumente observados em partículas com tamanho nanométrico, uma vez que a diminuição do tamanho de partícula proporciona um aumento no número de defeitos existentes (SPANIER *et al.*, 2001).

As bandas características do CeO₂ são observadas para todas as amostras dopadas com Eu³⁺ e Pr³⁺, entretanto, para as amostras contendo íons Er³⁺ são observadas bandas adicionais atribuídas à presença de segunda fase referente ao óxido de érbio (Er₂O₃) não detectada nas medidas de DRX, possivelmente pela baixa resolução do equipamento.

Figura 21. Espectros de espalhamento Raman das amostras de CeO_2 puro (a) e dopado com íons Er^{3+} (b), Eu^{3+} (c) e Pr^{3+} (d).



Fonte: A autora (2019).

Os espectros Raman das amostras dopadas com íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} apresentaram o modo vibracional F_{2g} alargado e deslocado para menores números de onda, como pode ser observado na Tabela 7. Este comportamento está relacionado às distorções da rede cristalina geradas a partir da substituição dos íons Ce^{4+} por íons TR^{3+} de maior raio iônico (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011). Além dos modos vibracionais

característicos do CeO_2 puro, os espectros Raman das amostras dopadas com Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} também apresentaram uma nova banda em torno de 527 cm^{-1} , 530 cm^{-1} e 570 cm^{-1} , respectivamente. Esta banda, mais evidente para as amostras dopadas com 4,0% em mol, é atribuída a um aumento considerável no número de defeitos pontuais causados por vacâncias de oxigênio geradas pela inserção de íons TR^{3+} na estrutura do óxido (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; MCBRIDE *et al.*, 1994; VINODKUMAR, RAO, REDDY, 2015). W. Y. HERNÁNDEZ *et al.* (2011) observaram comportamento similar para amostras de CeO_2 dopado com íons La^{3+} , Gd^{3+} e Eu^{3+} e atribuíram o surgimento desse novo modo há perdas nas regras de seleção para espalhamento Raman e, consequentemente, fônonas de todas as partes da zona de Brillouin podem contribuir para o espectro óptico modificando a largura e posição modo F_{2g} e gerando novas bandas que podem ocorrer entre 500 e 600 cm^{-1} (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; NAKAJIMA, YOSHIHARA, ISHIGAME, 1994).

Tabela 7. Posição do modo F_{2g} e os respectivos valores de largura a meia altura para as amostras de CeO_2 puro e dopado com íons terras raras.

Amostra	Modo F_{2g} (cm^{-1})	Largura a meia altura
CeO_2 puro	464	15,95
$\text{Ce}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{O}_2$	463	16,29
$\text{Ce}_{0,98}\text{Er}_{0,02}\text{O}_2$	463	16,63
$\text{Ce}_{0,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_2$	463	17,97
$\text{Ce}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{O}_2$	459	41,67
$\text{Ce}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{O}_2$	463	21,54
$\text{Ce}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{O}_2$	463	15,66
$\text{Ce}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_2$	463	15,38
$\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$	462	16,68
$\text{Ce}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_2$	460	19,54

Fonte: A autora (2019).

Os espectros Raman das amostras dopadas com íons Er^{3+} (Figura 21 (b)) em todas as concentrações (1,0; 2,0 4,0% em mol) apresentam a formação de uma fase secundária, do óxido de érbio (Er_2O_3) de grupo espacial $la3$ (T_h^7), evidenciada pelos modos vibracionais característicos E_g (308 e 351 cm^{-1}) e T_g (414 e 606 cm^{-1}). Entretanto, a atribuição de todos os modos vibracionais da segunda fase torna-se difícil, uma vez que

bandas adicionais referentes à fotoluminescência do óxido de érbio também são observadas em todo o intervalo analisado dos espectros Raman quando o material é excitado com laser de comprimento de onda de 532 nm. As bandas de fotoluminescência observadas podem ser atribuídas às transições radiativas $^4S_{3/2}$ para $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} (TOMAR *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2014).

4.3. Imagens de microscopia eletrônica e análise elementar por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX)

A fim de obter informações sobre a morfologia e o tamanho das partículas, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica das amostras sintetizadas neste trabalho.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) das amostras de CeO_2 puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons TR^{3+} estão apresentadas nas Figuras 22 e 23 com seus respectivos espectros de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX).

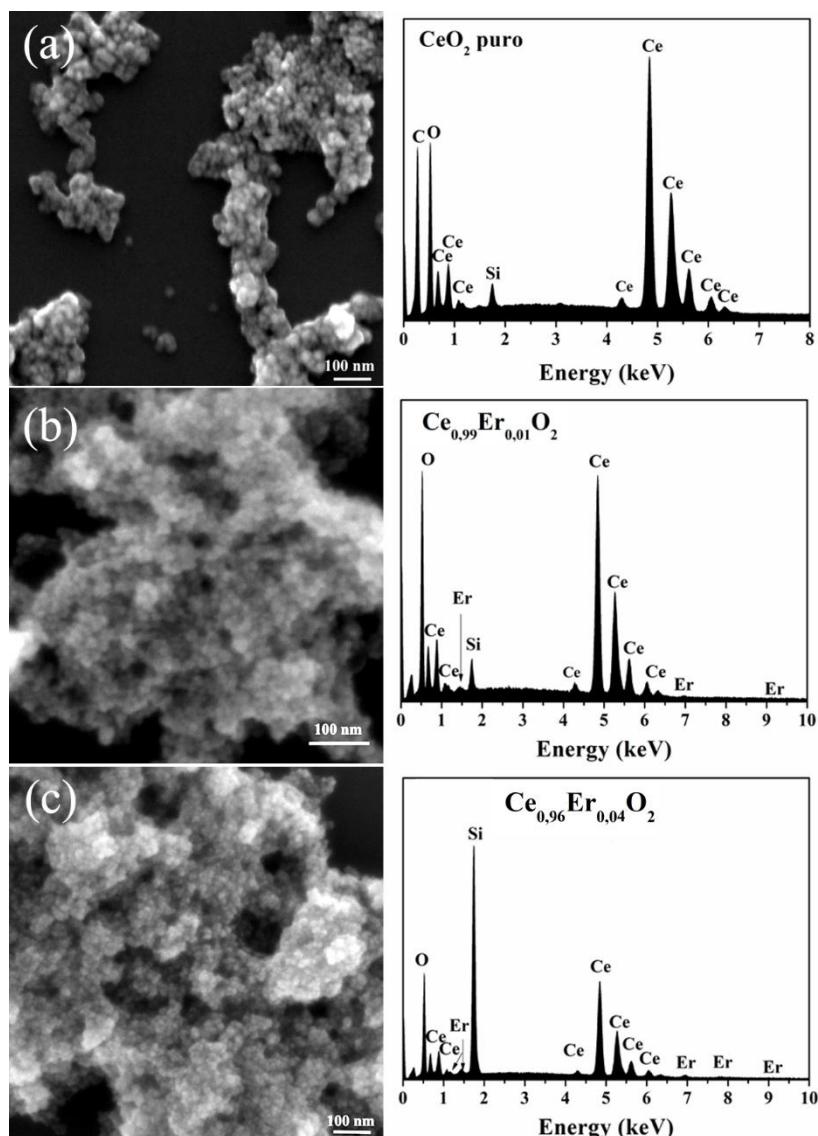
As análises de espectroscopia de fluorescência de raios X indicam a composição elementar e pureza das amostras sintetizadas. De acordo com os espectros de EDX apresentados nas Figuras 22 e 23, pode-se verificar a presença dos elementos terras raras em todas as amostras dopadas. Os picos observados para os elementos carbono (C) e silício (Si) são derivados do solvente (acetona) e dos substratos utilizados na preparação das amostras para a análise de EDX, respectivamente.

Na literatura, são relatados diferentes tipos de morfologias para o CeO_2 , como hexágonos, cubos, flores, fios, bastões, vassouras, esferas, dentre outras (JOHNSON JEYAKUMAR *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2010; MENG *et al.*, 2017; MUÑOZ *et al.*, 2015; TAO *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2015). A forma e o tamanho das partículas depende de diversos fatores, tais como, método de síntese, tipo de precursores utilizados, tempo de síntese, pH, temperatura e utilização de surfactantes e/ou agentes nucleadores (ARAÚJO, V. D. *et al.*, 2012; BEZKROVNYI, LISIECKI, KEPINSKI, 2016; FISHER *et al.*, 2016; GODINHO, M *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2016; HU, NIU, 2018; HUANG *et al.*, 2015; TAO *et al.*, 2010; YAN, WEI, ZUOREN, 2007). A partir da síntese hidrotérmica do óxido de cério assistida por micro-ondas, partindo-se do sal precursor de $Ce(NO_3)_3$ em meio básico, associa-se a formação de nanopartículas de formato hexagonal ou de bastões, dependendo do tempo de síntese (MAHESWARI, MURALIDHARAN, 2016; MENDIUK, KEPINSKI, 2014; PALARD *et al.*, 2010; XUE, LI, 2015). A inserção de

diferentes concentrações dos íons terras raras, tais como, Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} na estrutura do CeO_2 pode influenciar no crescimento e na morfologia das partículas (PALARD *et al.*, 2010).

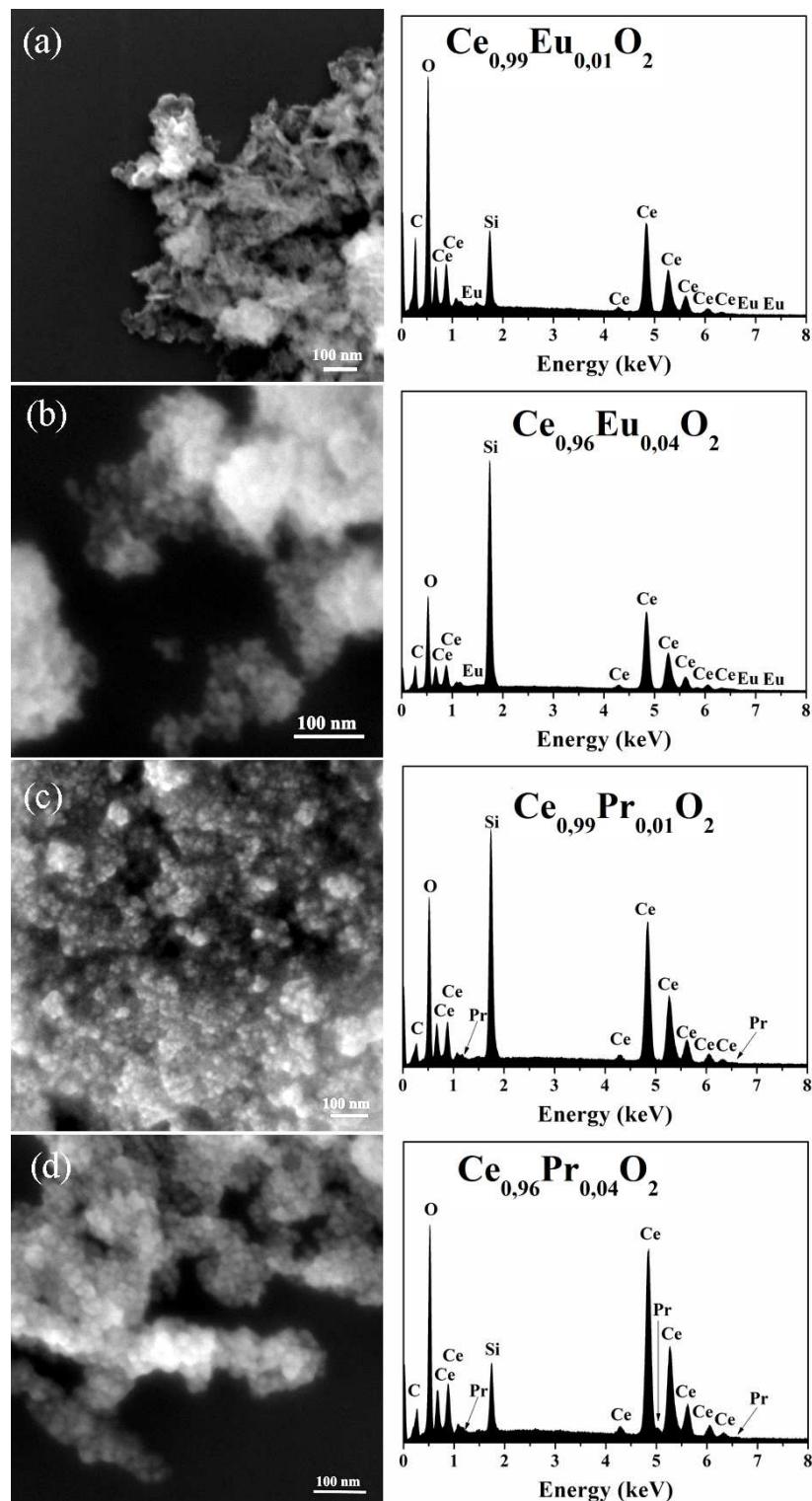
As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) revelaram que as amostras de CeO_2 puro e dopado com íons TR³⁺ apresentaram partículas aglomeradas com tamanho menor que 20 nm e, devido ao pequeno tamanho das partículas, não foi possível observar diferenças significativas na forma e no tamanho das amostras dopadas em relação à amostra pura.

Figura 22. Imagens de MEV-FEG e os respectivos espectros de EDX das amostras de CeO_2 puro (a), dopado com 1,0% em mol de íons Er^{3+} (b) e 4,0% em mol de íons Er^{3+} (c).



Fonte: A autora (2019).

Figura 23. Imagens de MEV-FEG e os respectivos espectros de EDX das amostras de CeO_2 dopado com 1,0% em mol de íons Eu^{3+} (a), 4,0% em mol de íons Eu^{3+} (b), 1,0% em mol de íons Pr^{3+} (c) e 4,0% em mol de íons Pr^{3+} (d).



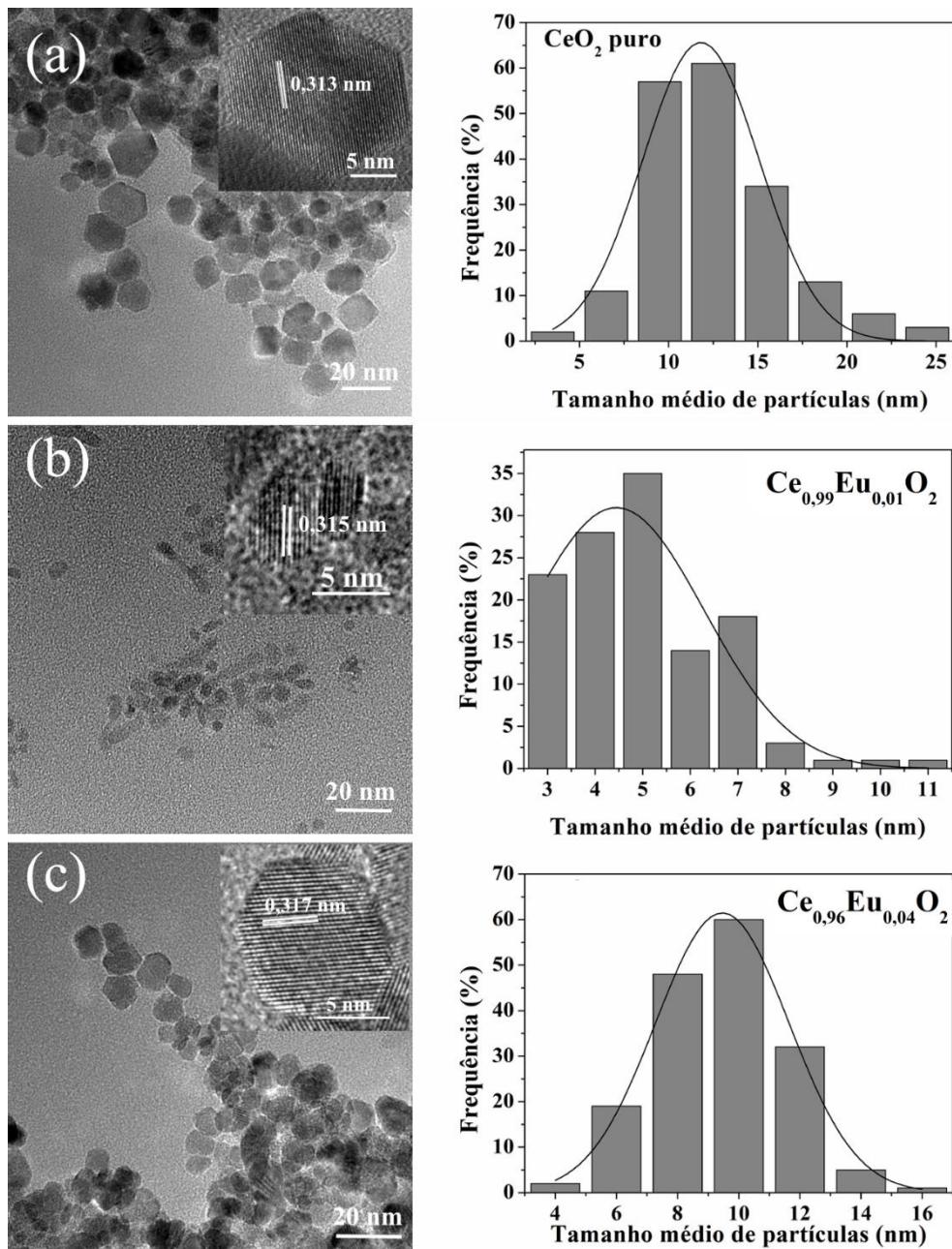
Fonte: A autora (2019).

De acordo com as imagens de MET (Figura 24) das amostras de CeO₂ puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Eu³⁺, observa-se a presença de nanopartículas de morfologia predominantemente hexagonal e com significativo nível de aglomeração. O tamanho médio das nanopartículas pode ser observado nos histogramas obtidos a partir da contagem de aproximadamente 100 partículas apresentados com as imagens de MET. Observa-se que todas as amostras exibiram boa uniformidade de distribuição de tamanho, e que a inserção do íon dopante levou a variações no tamanho da partícula em relação à amostra pura. As amostras de CeO₂ puro, dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Eu³⁺ são constituídas por partículas com tamanho médio em torno de 12, 5 e 10 nm, respectivamente. Estes resultados encontram-se próximos aos valores calculados por meio da Equação de Scherrer para o tamanho médio de cristalitos.

Para as amostras dopadas com íons Eu³⁺ também são observadas partículas hexagonais, no entanto, observa-se também uma certa tendência à formação de bastões para a amostra dopada com apenas 1,0% em mol do dopante. A amostra dopada com 1,0% em mol de Eu³⁺ apresentou uma menor aglomeração em relação a amostra pura, com partículas hexagonais de tamanho médio em torno de 5 nm e alguns bastões com comprimento médio de 25 nm. A adição de 4,0% em mol de íons Eu³⁺ levou a formação de partículas menores (10 nm) e com formato menos definido em comparação ao CeO₂ puro.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) apresentam planos cristalográficos bem definidos e orientados, indicando a formação do material policristalino. A distância interplanar foi calculada a partir das imagens de HR-TEM, sendo o valor encontrado próximo a 0,31 nm, o que caracteriza o plano cristalino (111) da fase cúbica do CeO₂ e corresponde à direção preferencial de crescimento das partículas, em conformidade com os dados de DRX (ARAÚJO, V D *et al.*, 2012).

Figura 24. Imagens de MET, alta resolução e os respectivos histogramas das amostras de CeO_2 puro (a) e dopado com 1,0% (b) e 4,0% (c) em mol de íons Eu^{3+} .



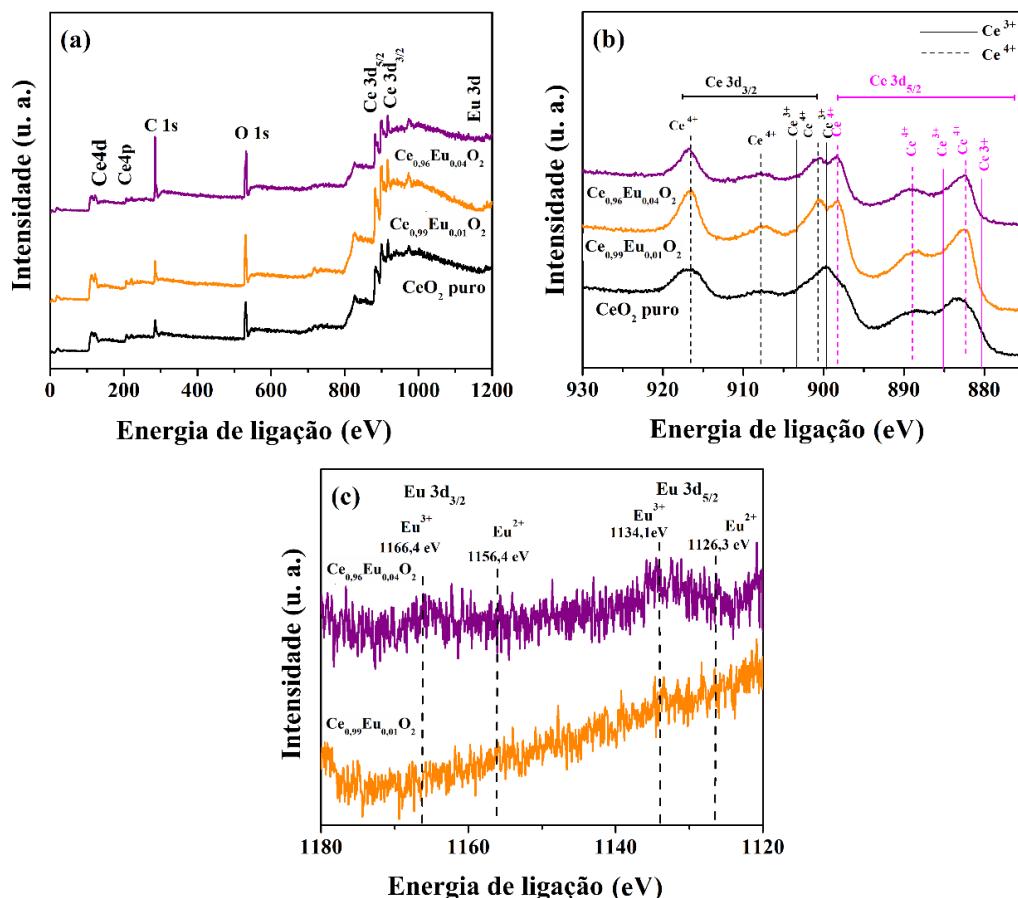
Fonte: A autora (2019).

4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Com o objetivo de se obter informações sobre as espécies químicas presentes na superfície das nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com íons TR^{3+} , foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrrons excitados por raios X (XPS).

A Figura 25 (a) mostra os espectros de inspeção obtidos por medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para o CeO_2 puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Eu^{3+} . Essas medidas foram realizadas com o objetivo de determinar a composição elementar e os estados de oxidação das espécies químicas presentes nas amostras. Os picos observados nestes espectros foram atribuídos e revelaram a presença dos elementos Ce, O e C, no entanto, não foi possível observar a presença de európio nas amostras de CeO_2 dopado, devido à baixa concentração deste elemento nestas amostras. A presença do európio na rede do óxido de cério foi confirmada por meio da análise de espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX) apresentadas nas Figuras 23 (a) e (b). O elemento carbono (C) é advindo da linha fotoelétrica C 1s utilizada como referência de energia de ligação, conforme descrito no procedimento experimental.

Figura 25. Espectros de XPS (a), espectros de alta resolução de Ce 3d (b) e espectros de alta resolução de Eu 3d (c) das amostras de CeO_2 puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Eu^{3+} .



Fonte: A autora (2019).

As medidas de XPS de alta resolução para o Ce 3d estão apresentadas na Figura 25 (b). De acordo com os espectros obtidos, foram observados os componentes característicos do desdobramento spin-órbita do elemento cério (Ce 3d_{3/2} e Ce 3d_{5/2}), nos quais cada componente é subdividido em vários multipletos. Como pode ser observado, os espectros Ce 3d contêm três doubletos individuais associados à presença dos cátions Ce⁴⁺ (917, 898; 888, 907 e 901, 882 eV) e dois doubletos associados aos cátions Ce³⁺ (886, 904 e 880, 900 eV), indicando a coexistência das espécies Ce⁴⁺ e Ce³⁺ em todas as amostras analisadas (POLYAK, BASTL, 2015; TSUNEKAWA, FUKUDA, KASUYA, 2000). A comparação entre os espectros das amostras de CeO₂ puro e dopadas com Eu³⁺ mostra que a amostra pura exibe uma maior contribuição dos componentes associados aos cátions Ce³⁺, ao passo que a inserção dos íons Eu³⁺ na rede cristalina do óxido de cério promoveu um aumento na fração de cátions Ce⁴⁺. Neste caso, a dopagem favorece a formação de vacâncias de oxigênio, de forma que as compensações de carga na estrutura são realizadas pelos íons Eu³⁺ e parte dos cátions Ce⁴⁺ não é reduzida a Ce³⁺, em concordância com os dados de espectroscopia Raman, que indicam a formação de uma grande quantidade de defeitos extrínsecos ocasionada pela adição dos íons dopantes na estrutura cristalina do CeO₂. Z. WANG, *et al.*, (2007) relataram esse mesmo comportamento ao estudar as propriedades ópticas do óxido de cério dopado com európio e o atribuíram à substituição dos íons Ce³⁺ por Eu³⁺ na superfície do óxido (WANG, QUAN, LIN, 2007).

Os espectros de XPS de alta resolução para o Eu 3d são apresentados na Figura 25 (c). Pode-se observar a presença de picos de baixa intensidade associados ao doubleto espectral Eu 3d_{3/2} e Eu 3d_{5/2} com energias de ligação em torno de 1166,4 e 1134,1 eV, respectivamente. Estes valores são consistentes com dados relatados anteriormente na literatura para os cátions Eu³⁺ (KIM *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2017). Adicionalmente, a baixa intensidade dos picos observados nos espectros dos íons Eu³⁺ pode ser um indício de que estes íons estão localizados majoritariamente no interior das partículas, o que corrobora com os valores de microdeformação encontrados a partir das medidas de DRX, que indicaram uma maior deformação estrutural para as amostras dopadas com íons Eu³⁺, em relação a amostra pura. Como pode ser observado na Figura 25 (c), os picos Eu 3d_{3/2} e Eu 3d_{5/2} atribuídos aos cátions Eu²⁺ são localizados por volta de 1156,4 e 1136,2 eV, respectivamente, porém, devido à baixa concentração do dopante, não foi possível observar a presença de Eu²⁺ em quantidades significativas (KIM *et al.*, 2015).

4.5. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

Medidas de espectroscopia na região do UV-vis foram realizadas com o intuito de estudar as propriedades ópticas e calcular os valores de energia de *gap* das amostras de CeO₂ puro e dopado sintetizadas.

Os espectros de absorção na região do UV-vis das amostras de óxido de cério puro e dopado com os íons TR³⁺ foram obtidos a partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível utilizando o método de Kubelka-Munk e estão apresentados na Figura 26. A amostra de CeO₂ puro possui bandas de absorção na região do ultravioleta (200 a 400 cm⁻¹), em torno de 270 e 340 nm referentes a transferências de carga da banda de valência 2p do O²⁻ para a banda 4f do Ce⁴⁺ que não foram observadas devido a limitações do próprio equipamento (CHOUDHURY, CHOUDHURY, 2012; GOUBIN *et al.*, 2004). Observa-se que a amostra de CeO₂ puro não apresenta bandas de absorção na região do visível, pois o íon Ce⁴⁺ ([Xe]4d¹⁰ 5s² 5p⁶) possui orbitais 4d completamente preenchidos e os orbitais f vazios (f⁰).

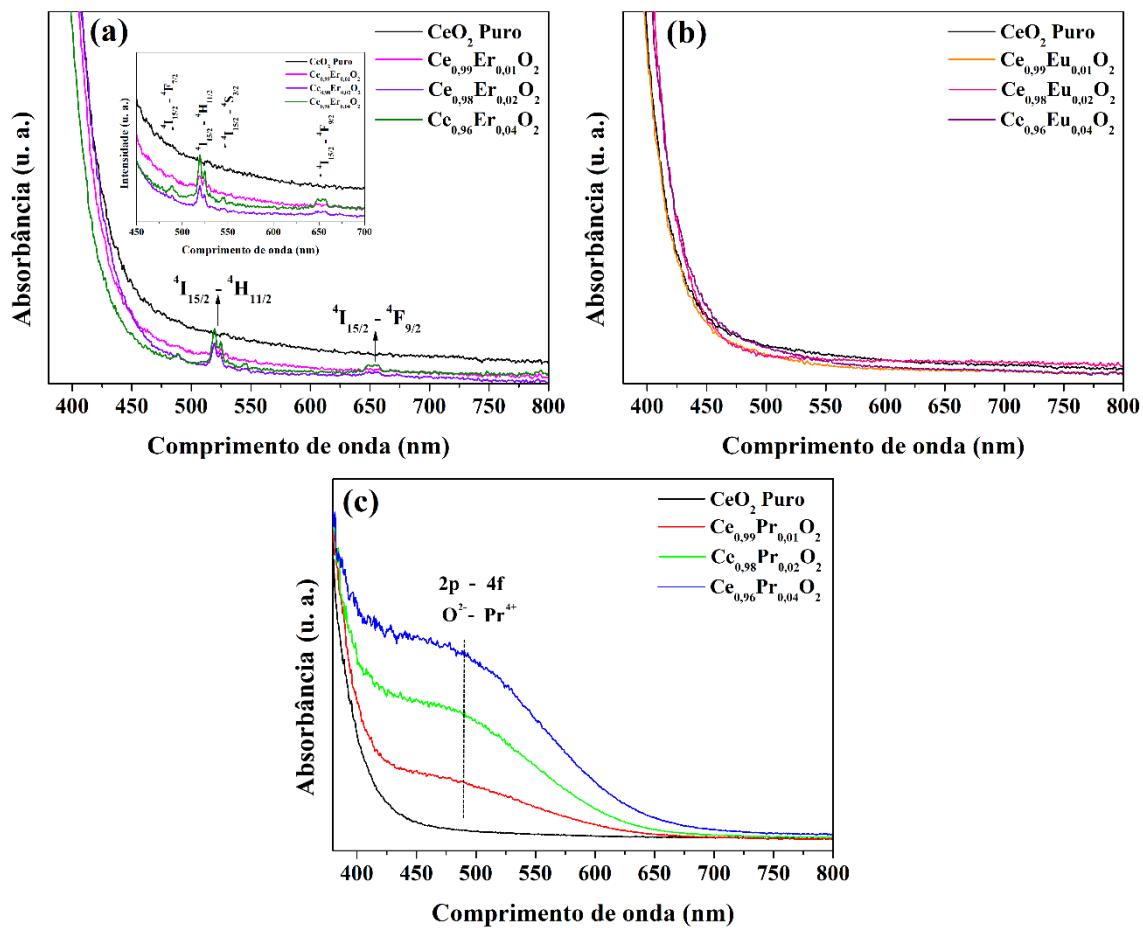
As amostras de CeO₂ dopadas com íons Er³⁺ (Figura 26 (a)) apresentaram bandas de absorção finas e bem definidas na região do visível correspondentes a transições f-f do íon Er³⁺ ([Xe]4f¹¹): $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (490 nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2}$ (520 nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (546 nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (653 nm) e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (792 nm) (POROSNICU *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2014). A intensidade dos picos de absorção aumenta com o aumento da concentração do íon dopante nas amostras analisadas (Inserido da Figura 26 (a)).

Os íons Eu³⁺ possuem 6 elétrons no orbital 4f (configuração eletrônica [Xe]4f⁶) e apresentam bandas de absorção na região do visível, referentes a transições intraconfigucionais, entretanto, estas transições não puderam ser observadas por espectroscopia na região do UV-visível (Figura 26 (b)) (VINODKUMAR *et al.*, 2014).

Os espectros de absorbância das amostras de CeO₂ dopadas com íons praseodímio (Figura 26 (c)) apresentaram uma banda larga entre 500 e 600 nm, ou seja, na região entre as cores azul e verde no espectro eletromagnético. De acordo com trabalhos anteriores relatados na literatura, este comportamento está relacionado à presença de íons Pr⁴⁺ na rede do CeO₂ (BONAMARTINI CORRADI *et al.*, 2006; BONDIOLI *et al.*, 2000; CABRAL, 2015; TISEANU *et al.*, 2014). A banda de absorção é observada devido à transferência de carga de um elétron do orbital ligante do oxigênio para o nível localizado 4f¹ do cátion Pr⁴⁺. Este perfil nos espectros de UV-vis explica a coloração alaranjada observada para as amostras de CeO₂ dopado com íons praseodímio obtidas neste trabalho.

e dá indícios da coexistência de íons Pr^{3+} e Pr^{4+} nas mesmas (TISEANU *et al.*, 2014). Os íons Pr^{3+} possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^2$ e apresentam bandas de absorção interconfiguracionais $4f^2 - 4f^1 5d$ observadas na região do ultravioleta e bandas de baixa intensidade na região do visível referentes a transições intraconfiguracionais $f - f$, no entanto, supõem-se que estas bandas foram mascaradas pelas transições de carga entre os íons Pr^{4+} e O^{2-} e possíveis transições de carga intervalentes entre Pr^{3+} e Pr^{4+} e não puderam ser observadas neste trabalho, apesar dos resultados de difratometria de raios X e espectroscopia Raman indicarem a dopagem com íons Pr^{3+} (CEBIM, 2008). A larga banda de absorção observada para as amostras de CeO_2 dopado com íons Pr^{3+} sugere que estes materiais são possíveis candidatos para estudos e aplicação como filtros ópticos na região do visível (MARTINS, ISOLANI, 2005).

Figura 26. Espectros na região do UV-vis das amostras de CeO_2 puro, dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons Er^{3+} (a), Eu^{3+} (b) e Pr^{3+} (c).



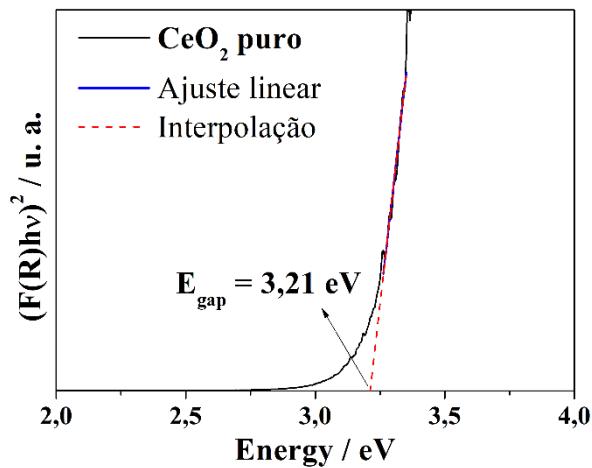
Fonte: A autora (2019).

Para determinação dos valores de energia de *gap* (E_{gap}) das amostras de CeO₂ puro e dopado com TR³⁺ foi utilizado o método de Kubelka-Munk (DEUS *et al.*, 2014; KUBELKA, MUNK, 1931; PATTERSON, SHELDEN, STOCKTON, 1977). Neste método, os dados obtidos nas medidas de reflectância difusa na região do UV-visível são convertidos para $(F(R)hv)^2$, obtendo-se um gráfico de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV). A energia do *band gap* óptico está relacionada à absorbância e à energia do fóton por meio da Equação 14.

$$h\nu\alpha \propto (h^0 - E_g^{\text{opt}})^2 \quad (14)$$

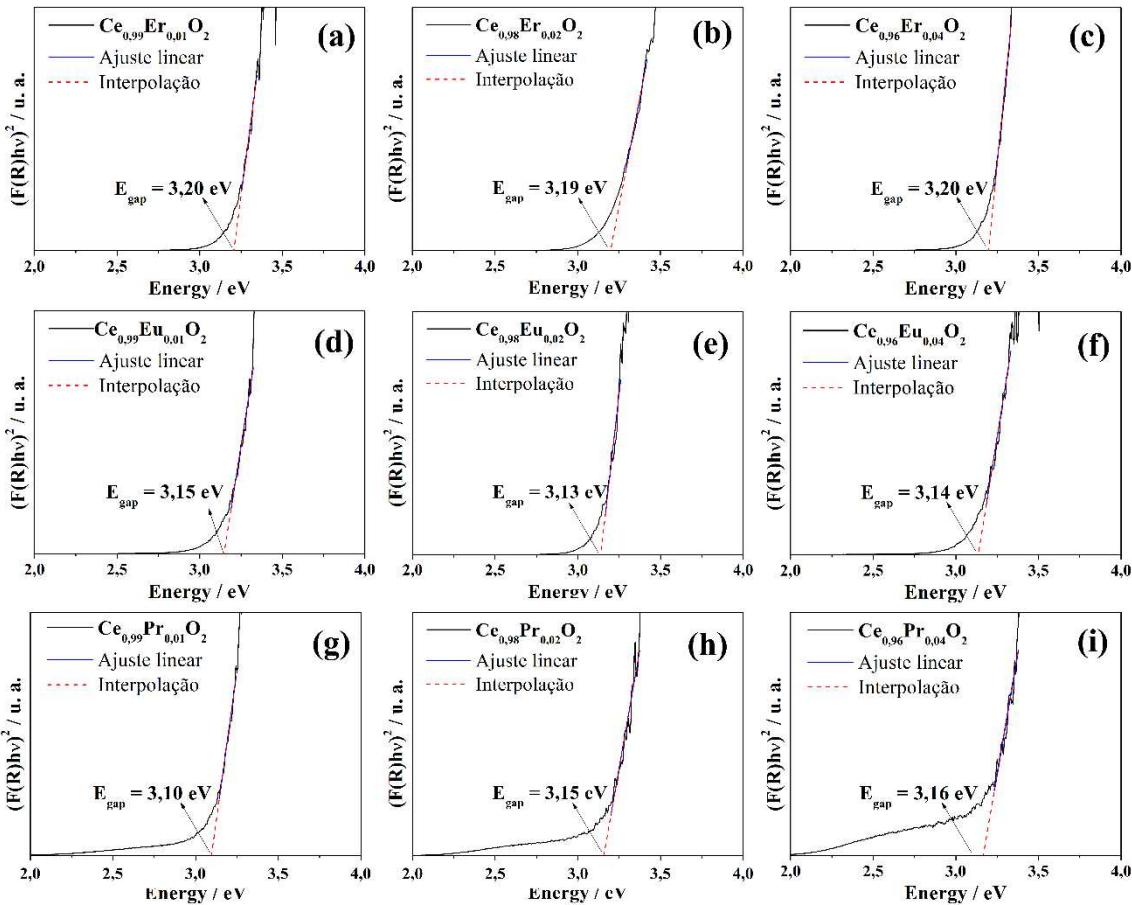
onde, α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência e E_g^{opt} é o *band gap* óptico. Os valores de *band gap* estão apresentados na Tabela 8 e foram estimados por meio de um ajuste linear e extração da parte linear da curva $(F(R)hv)^2$ *versus* energia, como apresentado nas Figuras 27 e 28.

Figura 27. Espectro de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de CeO₂ puro.



Fonte: A autora (2019).

Figura 28. Espectro de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para as amostras de CeO_2 dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de íons Er^{3+} (a – c), Eu^{3+} (d – f) e Pr^{3+} (g – i).



Fonte: A autora (2019).

Os valores de E_{gap} calculados para as amostras estão próximos ao valor encontrado de E_{gap} teórico do CeO_2 (3,20 eV) (ANSARI *et al.*, 2014; GONG *et al.*, 2016). Observa-se que a inserção dos íons Eu^{3+} e Pr^{3+} na estrutura do óxido de cério promoveu modificações nos valores de gap dos materiais. As amostras dopadas apresentaram um aumento na quantidade de defeitos (vacâncias de oxigênio) em comparação com a amostra de CeO_2 puro, em concordância com os espectros Raman, o que pode indicar a formação de níveis eletrônicos intermediários entre a banda de valência e a banda de condução; diminuindo o valor de E_{gap} (DEUS *et al.*, 2015; SAHOO, MOHAPATRA, ANAND, 2013). Ainda que a variação dos valores de E_{gap} das amostras dopadas, em relação a amostra pura, tenha sido discreta, esta modificação é considerável, principalmente para a amostra de CeO_2 dopado com 1,0% em mol de íons Pr^{3+} , uma vez

que, em processos que envolvam a absorção de luz visível, um deslocamento para maiores comprimentos de onda é relevante.

Tabela 8. Valores de E_{gap} para as amostras de CeO_2 dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mol de Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} .

Amostra	E_{gap} / eV	E_{gap} / nm
CeO_2 puro	3,21	386,92
$\text{Ce}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{O}_2$	3,20	388,13
$\text{Ce}_{0,98}\text{Er}_{0,02}\text{O}_2$	3,19	389,34
$\text{Ce}_{0,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_2$	3,20	388,13
$\text{Ce}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{O}_2$	3,15	394,29
$\text{Ce}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{O}_2$	3,13	396,81
$\text{Ce}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{O}_2$	3,14	395,54
$\text{Ce}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_2$	3,10	400,65
$\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$	3,15	394,29
$\text{Ce}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_2$	3,16	393,04

Fonte: A autora (2019).

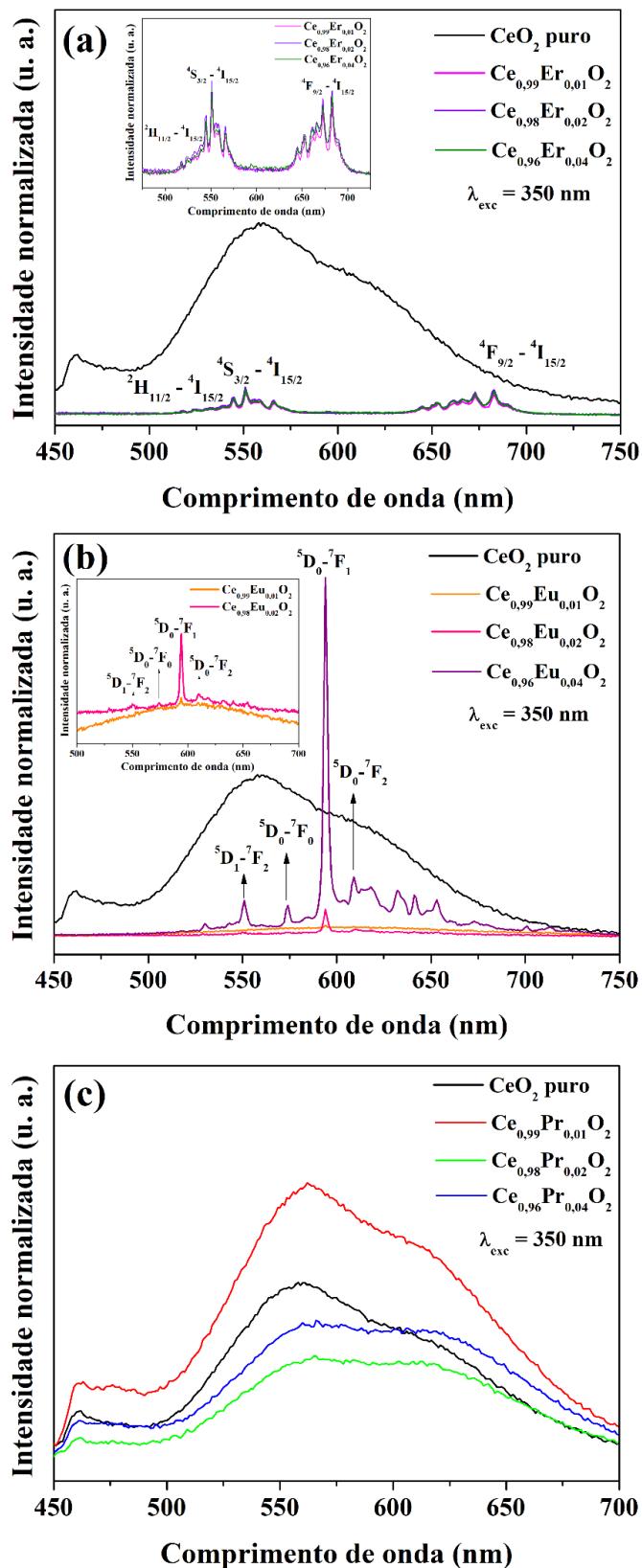
4.6. Propriedades fotoluminescentes

Os espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350$ nm) obtidos à temperatura ambiente para as amostras de CeO_2 puro e dopado com os íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} foram obtidos a fim de investigar o efeito da inserção dos íons dopantes na atividade fotoluminescente do óxido de cério e estão apresentados na Figura 29 (a – c), respectivamente. Observa-se que todas as amostras apresentaram emissão fotoluminescente na região do visível do espectro eletromagnético, sendo que as amostras dopadas apresentaram um perfil de espectro característico do íon TR^{3+} inserido na rede cristalina do óxido de cério, com bandas estreitas e bem resolvidas observadas nos espectros dos íons Er^{3+} e Eu^{3+} , e emissões de banda larga para os espectros de emissão dos íons Pr^{3+} .

A amostra de CeO_2 puro apresentou uma banda larga de emissão centrada em aproximadamente 560 nm e um ombro em torno de 610 nm (emissão no verde), atribuída às transferências de carga entre os íons O^{2-} e Ce^{4+} . A emissão fotoluminescente do óxido

de cério puro ocorre a partir da recombinação direta dos elétrons na banda de condução do Ce ($4f$) com os buracos existentes na banda de valência do O^{2-} ($2p$) (DEUS *et al.*, 2015; MASALOV *et al.*, 2014; SEMINKO *et al.*, 2017). A emissão fotoluminescente observada está relacionada a processos de relaxação multifônicos e estados localizados dentro do *band gap* dos materiais gerados por defeitos ou distorções presentes na estrutura do material, de acordo com o Modelo de Banda Larga (CASALI *et al.*, 2014). A ampla faixa de emissão observada é atribuída a uma grande quantidade de defeitos intrínsecos pontuais, referentes a vacâncias de oxigênio (V_O) e íons Ce^{3+} presentes na estrutura do óxido, e indica um grau de ordem-desordem estrutural, em conformidade com os dados de espectroscopia de espalhamento Raman (DEUS *et al.*, 2015; MALLESHAPPA *et al.*, 2016; MOCHIZUKI, FUJISHIRO, 2009). Observa-se também uma banda em torno de 460 nm referente à emissão na região do azul-verde, associado ao nível de organização estrutural a médio alcance da amostra (CABRAL *et al.*, 2014). Esta banda é comumente atribuída a distorções nos sítios de simetria O_h onde o cério tetravalente se encontra coordenado a oito ânions O^{2-} , $[CeO_8]$, e está relacionada com a grande quantidade de defeitos superficiais e modificações na morfologia das nanopartículas geradas durante a síntese hidrotérmica de micro-ondas empregada para a obtenção da amostra (CABRAL *et al.*, 2014; DEUS *et al.*, 2015).

Figura 29. Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras de CeO_2 puro e dopado com 1,0; 2,0 e 4,0% em mols de íons Er^{3+} (a), Eu^{3+} (b) e Pr^{3+} (c).



Fonte: A autora (2019).

Os espectros de fotoluminescência das amostras de CeO₂ contendo íons érbio apresentam dois conjuntos de bandas finas referentes às transições intraconfiguracionais $f-f$ dos íons Er³⁺, um entre 510 e 590 nm e o outro entre 630 e 710 nm, como pode ser observado na Figura 29 (a). As bandas centradas em 530, 550 (emissão no verde) e 682 nm (emissão no vermelho) são atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}-^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente (Inserido da Figura 29 (a)) (MU *et al.*, 2016).

Observa-se que o aumento na concentração do íon dopante na rede do óxido de cério não afetou de forma significativa a intensidade das emissões referentes às transições $^2\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}-^4\text{I}_{15/2}$. No entanto, percebe-se que as amostras dopadas com 1,0 e 2,0% em mol de íons Er³⁺ apresentam uma maior intensidade nas bandas de emissão fotoluminescente em relação a amostra mais dopada, o que pode indicar que o aumento da concentração de íons Er³⁺ para 4,0% em mol gera uma grande quantidade de defeitos e distorções estruturais a curto e médio alcances que dificultam os processos de recombinação do par elétron-buraco e diminuem a intensidade da emissão fotoluminescente. G. MU *et al.* (2016) observaram um comportamento similar que foi atribuído a um excesso na quantidade de vacâncias de oxigênio gerado com o aumento da concentração do íon dopante, a partir da substituição de um maior número de íons Ce⁴⁺ por cátions Er³⁺. (MU *et al.*, 2016). Na literatura há vários trabalhos que relatam a diminuição da intensidade fotoluminescente pelo denominado efeito de supressão (*quenching*) por concentração dos íons TR³⁺ em diferentes matrizes hospedeiras (ANH *et al.*, 2007; AVRAM *et al.*, 2014; GUO, 2007; POROSNICU *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2014). Por esta razão, neste trabalho, a menor intensidade de emissão fotoluminescente observada para a amostra dopada com 4,0% em mols de íons Er³⁺ foi atribuída ao excesso do íon dopante na rede cristalina do CeO₂.

Os mecanismos da fotoluminescência ($\lambda_{\text{excitação}} = 350,7$ nm) do óxido de cério dopado com íons Er³⁺ envolvem processos de transferência de energia cooperativa (CET), relaxação cruzada (CR), relaxamento multifônico e absorção do estado excitado (ESA) (DUARTE, CASTRO NETO, 1994; MU *et al.*, 2016). A pouca variação na fotoluminescência destes materiais também pode ser atribuída à presença do óxido de érbio em todas as amostras analisadas, o que pode provocar transições eletrônicas cruzadas e modificar os mecanismos de emissão fotoluminescente (GARRIDO PEDROSA *et al.*, 2004).

Os espectros de fotoluminescência das amostras de CeO₂ dopadas com íons Eu³⁺ são apresentados na Figura 29 (b). Observa-se uma diminuição da emissão

fotoluminescente de banda larga característica do óxido de cério atribuída à elevada quantidade de vacâncias de oxigênio extrínsecas e novos níveis de energia criados dentro do *band gap* do CeO₂ gerados com a dopagem e que acrescentam novos caminhos para a recombinação do par elétron-buraco (Inserido da Figura 29 (b)) (CAVALCANTE *et al.*, 2008; MAZZO *et al.*, 2014; SCHLOTTER, SCHMIDT, SCHNEIDER, 1997). T. Mazzo *et al.* (2010) relataram um comportamento semelhante ao estudar as propriedades fotoluminescentes de amostras de titanato de cálcio (CaTiO₃) dopadas com 0,75; 1,5 e 3,0% em mol de íons Eu³⁺ (MAZZO *et al.*, 2010).

Os espectros de fotoluminescência das amostras de CeO₂ dopado com 4,0% em mols de íons Eu³⁺ apresentam uma conjunto de bandas bem resolvidas observadas entre 530 e 720 nm resultantes das transições eletrônicas intraconfiguracionais $f-f$ ($^5D_J - ^7F_{J^*}$ com $J = 0$ e 1 e $J^* = 0, 1, 2, 3$ e 4) dos íons Eu³⁺. As bandas observadas são referentes às transições $^5D_1-^7F_0$ (530 nm), $^5D_1-^7F_2$ (551 nm), $^5D_0-^7F_0$ (573 nm), $^5D_0-^7F_1$ (593 nm), $^5D_0-^7F_2$ (609 e 632 nm), $^5D_0-^7F_3$ (642 e 653 nm) e $^5D_0-^7F_4$ (700 e 713 nm) como pode ser observado na Figura 29 (b). (BINNEMANS, 2015; KREMENOVIC *et al.*, 2012; LIU, CHEN, WANG, 2007; MAYRINCK *et al.*, 2015; MAZZO *et al.*, 2010). As amostras dopadas com 1,0 e 2,0% em mol de íons Eu³⁺ apresentam bandas menos intensas e definidas em relação à amostra com maior concentração de dopante. A intensidade da emissão fotoluminescente aumenta com o aumento da concentração do dopante na estrutura cristalina do CeO₂ e em todas as amostras a banda mais intensa é atribuída à transição $^5D_0-^7F_1$ centrada em 593 nm condizente com a emissão na cor laranja.

O íon Eu³⁺ é hipersensível ao ambiente químico no qual está inserido e, por esta razão, é utilizado como uma sonda espectroscópica, de forma que o perfil do espectro de emissão fotoluminescente observado fornece informações específicas sobre a estrutura da matriz hospedeira de acordo com a simetria dos sítios que o íon ocupa (CARNALL *et al.*, 1989; KAUR *et al.*, 2015; RAJ *et al.*, 2017). Geralmente, as transições mais importantes para a determinação do sítio de ocupação dos íons Eu³⁺ em uma estrutura cristalina são as transições $^5D_0-^7F_2$ e $^5D_0-^7F_1$, de maior intensidade. A transição $^5D_0-^7F_1$, gerada por dipolo magnético (DM) é muito pouco afetada pelo ambiente químico, entretanto, a transição $^5D_0-^7F_2$, gerada por um dipolo elétrico (DE) resultante de acoplamentos spin-órbita, é hipersensível ao campo ligante e sua intensidade depende estritamente do sítio de simetria onde os íons európio trivalentes estão inseridos (PAULA, 2011). Além destas transições, a observação da transição $^5D_0-^7F_0$, encontrada em torno de 580 nm, é comumente utilizada como um bom indicador da presença de diferentes espécies de íons

Eu^{3+} na rede de um material. De forma semelhante, as transições ${}^5\text{D}_1 - {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1$ e 2) são sensíveis ao ambiente químico dos íons Eu^{3+} e também fornecem indícios acerca dos sítios de simetria encontrados para estes íons. O desdobramento destas transições em múltiplas bandas indica a presença de diferentes ambientes químicos para os íons európio e, portanto, devem ser analisadas juntamente às transições ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ (FU *et al.*, 2014; TISEANU *et al.*, 2014).

De acordo com K. BINNEMANS (2015), a baixa intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ em comparação com a transição ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ observada nos espectros das amostras dopadas permite afirmar que os íons Eu^{3+} foram inseridos à rede cristalina do óxido de cério substituindo os cátions Ce^{4+} octacoordenados ($\text{NC} = 8$) em sítios de simetria O_h (BINNEMANS, 2015). Adicionalmente, de acordo com teoria de Judd-Ofelt, as transições ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ são estritamente proibidas quando os íons Eu^{3+} estão localizados em sítios de elevada simetria e que possuam centro de inversão, tal como os sítios O_h no CeO_2 (JUDD, 1962; OFELT, 1962). Desta forma, a ocorrência desta transição é resultante de fortes distorções dos sítios O_h altamente simétricos provocadas pela inserção do íon dopante, em concordância com os dados de DRX, refinamento Rietveld, espectroscopia Raman e medidas de espectroscopia no UV-visível (BINNEMANS, 2015; KAUR *et al.*, 2015). Por fim, outras duas bandas de média intensidade, bem definidas e simétricas, observadas em 551 e 573 nm, referentes às transições ${}^5\text{D}_1 - {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$, respectivamente, indicam que os íons Eu^{3+} estão presentes na estrutura do CeO_2 ocupando um único sítio de simetria, sugerindo mais uma vez a ausência de fases secundárias de íons Eu^{3+} e a preferência destes íons pela posição dos íons Ce^{4+} na rede do óxido de cério, de simetria O_h (BINNEMANS, 2015; KODAIRA, 2003; MATOS *et al.*, 2018).

As amostras dopadas com íons praseodísmio apresentaram fotoluminescência de banda larga semelhante ao obtido para o CeO_2 puro (Figura 29 (c)) com emissões no azul-verde. As transições intraconfiguracionais $f - f$ dos íons Pr^{3+} não puderam ser observadas apesar das análises de difratometria de raios X e espectroscopia Raman indicarem distorções na rede cristalina do óxido de cério a longo e curto alcances, ocasionadas pela substituição de cátions Ce^{4+} por cátions trivalentes de praseodísmio de maior raio iônico. Os espectros de emissão observados para estas amostras corroboram com os resultados obtidos nas medidas de espectroscopia UV-Vis que indicaram que possíveis transferências de carga intervalentes entre os íons Pr^{3+} e Pr^{4+} e as transições de carga entre Pr^{4+} e O^{2-} podem estar impedindo a observação das bandas de emissão referentes à presença dos íons Pr^{3+} (BHABU *et al.*, 2016; CABRAL, 2015; TISEANU *et al.*, 2014).

A amostra dopada com 1,0% em mol de íons Pr^{3+} apresentou maior intensidade de emissão fotoluminescente, indicando um grau ótimo de ordem-desordem local, o que está de acordo com as medidas de espectroscopia Raman que indicaram uma maior organização estrutural a curto alcance para esta amostra. A. C. CABRAL *et al.* (2014) também observaram uma emissão mais intensa para a amostra de CeO_2 com menor concentração de íons Pr^{3+} e atribuíram este comportamento ao menor tamanho das partículas em relação às demais amostras (CABRAL *et al.*, 2014).

O CeO_2 dopado com 2,0% em mol de íons Pr^{3+} exibiu a menor intensidade de emissão fotoluminescente; este fato pode estar associado ao maior tamanho de cristalito observado para esta amostra. O perfil observado para as amostras mais dopadas indica que a intensidade das bandas de emissão pode ser influenciada por transferências de carga entre os íons Ce^{4+} , Pr^{4+} e O^{2-} ocasionadas por uma maior concentração de íons Pr^{4+} na rede do CeO_2 , em concordância com as medidas de UV-vis (MASALOV *et al.*, 2014). Trabalhos relatados anteriormente na literatura indicam que fotoluminescência do óxido de cério dopado com praseodímio é dependente da morfologia, aglomeração e método de síntese das nanopartículas (BALESTRIERI *et al.*, 2015; CABRAL, 2015; MUÑOZ *et al.*, 2015; YAGOUB *et al.*, 2016).

4.7. Área superficial específica

Com o objetivo de obter informações que possam auxiliar na compreensão das propriedades eletroquímicas dos materiais sintetizados, medidas de área superficial específica foram realizadas para as amostras de CeO_2 puro e dopado com íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} . A área superficial específica das amostras foi estimada a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (N_2) utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) (BARRETT, JOYNER, HALEND, 1951). As isotermas estão apresentadas na Figura 30.

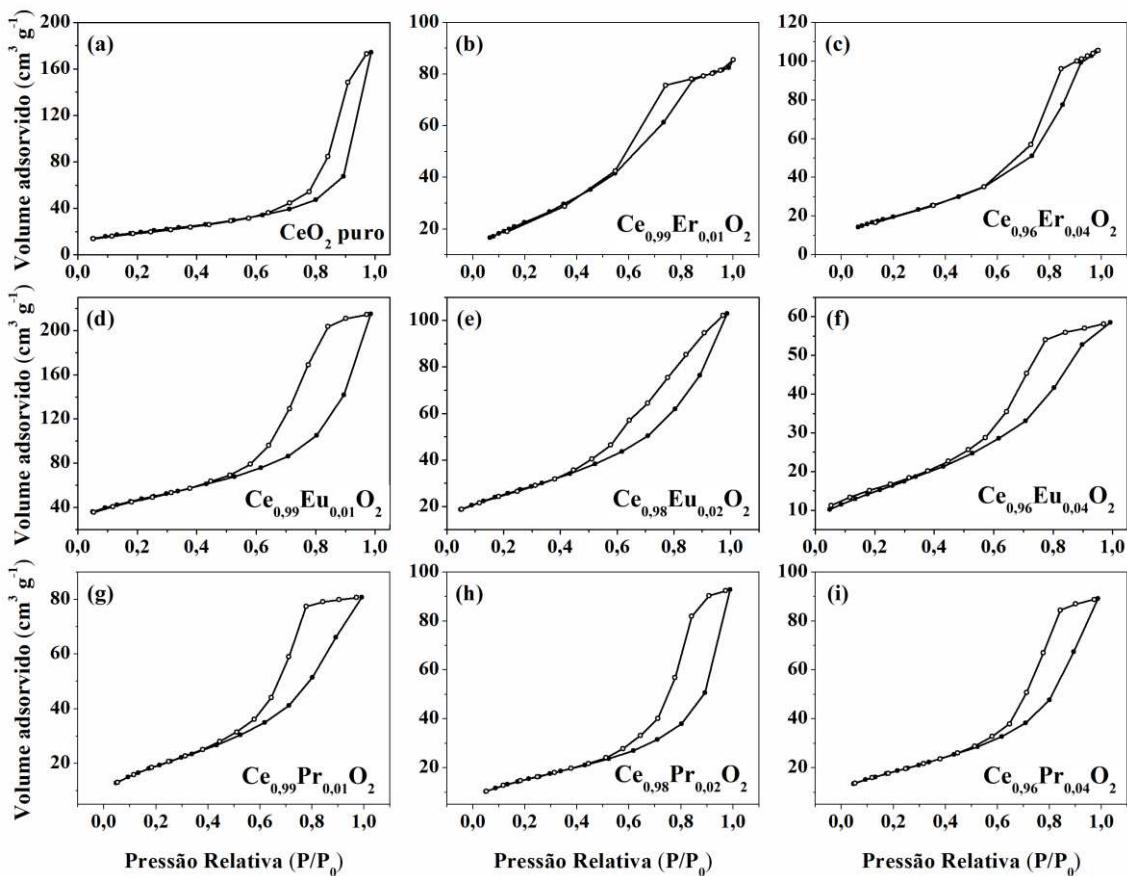
As isotermas obtidas foram classificadas como tipo IV com curva de histerese do tipo H1, de acordo com a classificação da IUPAC. Este tipo de isoterma está correlacionado a partículas mesoporosas, ou seja, com diâmetros de poro variando entre 2 e 50 nm e distribuição uniforme no tamanho de poros (AMGARTEN, 2006; GREEG, SING, 1984; HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; KRUK, JARONIEC, 2001; MANDAL *et al.*, 2016). A porosidade das amostras foi estimada com base na distribuição de poros obtida a partir das isotermas de adsorção/dessorção e seguindo o método BJH (Barret-Joyner-

Halenda) (BARRETT, JOYNER, HALENDA, 1951; LI *et al.*, 2009). Para comparação, os valores de área superficial teórica ($AS_{Teórica}$) dos materiais também foram calculados a partir da Equação 15,

$$S = \frac{6}{D\rho} \quad (15)$$

onde S é a área superficial específica, D é o tamanho de cristalito médio calculado a partir dos dados de DRX utilizando a Equação de Scherrer e ρ é a densidade teórica do CeO_2 puro ($7,26 \text{ g cm}^{-3}$) (BONAMARTINI CORRADI *et al.*, 2006; FERREIRA, 2011; LIU, LIU, 2016).

Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas para as amostras de CeO_2 puro e dopado com íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} .



Fonte: A autora (2019).

A área superficial específica, diâmetro médio de poros e volume total dos poros estão apresentados na Tabela 9. Os valores de área superficial (AS_{BET}) estimados pelo método BET variaram de $55,53$ a $163,51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e estão condizentes com os valores

descritos anteriormente na literatura para o CeO₂ (CELARDO *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2009; LIU, LIU, 2016; MANDAL *et al.*, 2016). Nota-se que os valores de área superficial calculados utilizando a Equação 15 (AS_{Teórica}) estão próximos aos valores experimentais encontrados, o que indica que os valores de tamanho de cristalito calculados nas medidas de DRX.

Tabela 9. Área superficial específica (AS), diâmetro e volume de poro obtidos para as amostras de CeO₂ puro e dopado com íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺.

Amostras	AS _{Teórica} (m ² g ⁻¹)	AS _{BET} (m ² g ⁻¹)	D _{poro} (nm)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)
CeO ₂ Puro	70,52	69,24	11,48	0,274
Ce _{0,99} Er _{0,01} O ₂	79,87	85,81	8,04	0,129
Ce _{0,96} Er _{0,04} O ₂	77,08	74,65	11,84	0,165
Ce _{0,99} Eu _{0,01} O ₂	166,52	163,51	6,64	0,333
Ce _{0,98} Eu _{0,02} O ₂	96,66	89,75	5,40	0,160
Ce _{0,96} Eu _{0,04} O ₂	79,87	55,53	6,64	0,093
Ce _{0,99} Pr _{0,01} O ₂	79,86	70,54	6,64	0,133
Ce _{0,98} Pr _{0,02} O ₂	64,11	56,14	8,47	0,150
Ce _{0,96} Pr _{0,04} O ₂	66,05	66,27	6,68	0,140

Fonte: A autora (2019).

Geralmente, materiais que apresentam tamanho de poro pequeno e altos volumes de poro apresentam elevada área superficial específica (SZABÓ *et al.*, 2005). Além disso, quanto menores forem o tamanho de cristalito e o tamanho da partícula observados, maior será a área superficial da amostra, uma vez que o tamanho cristalito reduzido está relacionado a uma maior quantidade de defeitos enquanto o menor tamanho de partícula aumenta a superfície de contato (AKBARI-FAKHRAKADI *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2011; JAMPAIAH *et al.*, 2016; KHAN, KHAN, CHO, 2017). Este comportamento corrobora com os dados encontrados para as amostras de CeO₂ sintetizadas neste trabalho. Em conformidade com os dados de difração de raios X (Tabela 4), a amostra dopada com 1,0% em mol de Eu³⁺ apresenta o menor valor de tamanho de cristalito e, consequentemente, maior valor de área superficial (163,51 m² g⁻¹).

De acordo com a Tabela 9, as amostras apresentaram diâmetro médio de poros variando entre 5,40 e 11,84 nm. Observa-se que a inserção dos íons dopantes na rede

cristalina do CeO₂ levou a uma diminuição no diâmetro de poros independente da natureza do íon dopante inserido. O volume total dos poros também foi estimado e se encontra em uma faixa de 0,093 a 0,333 cm³ g⁻¹. Os valores encontrados estão dentro do esperado para materiais de óxido de cério nanoestruturados (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; MANDAL *et al.*, 2016).

Em relação à concentração dos íons dopantes, nota-se que a inserção dos íons terras raras na rede do CeO₂, independente do íon dopante, elevou a área superficial específica, entretanto, percebe-se também que, para todas as amostras analisadas, os maiores valores de AS_{BET} são encontrados para as amostras com menor concentração de dopante, o que condiz com dados relatados na literatura (HERNÁNDEZ *et al.*, 2009; HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; LI, WU, LI, 2016; RIVAS, DE *et al.*, 2012). Este comportamento pode ser devido ao aumento do tamanho e uma maior aglomeração das partículas observadas quando se aumenta a concentração dos íons TR³⁺ de 1,0 para 4,0 % em mol, em concordância com as imagens de microscopia eletrônica discutidas anteriormente. Outra possível razão está nas amostras com maiores concentrações de dopante (com exceção da amostra contendo íons Pr³⁺) por apresentarem menores volumes de poro em relação à amostra com menor quantidade de dopante. C. GUOXING *et al.* (2013) observaram o mesmo perfil ao estudar amostras de CeO₂ dopado com cobre e níquel e inferiram este comportamento à alta concentração de íons níquel na rede do óxido (GUOXING *et al.*, 2013). Os autores relataram que a adição de pequenas quantidades de íons Ni²⁺ resultava em altos valores de volume de poro e AS_{BET}, no entanto, a presença do dopante em maiores concentrações pode bloquear os poros na superfície do óxido de cério, o que diminui o volume de poro e, em consequência, a capacidade adsorptiva do material (GUOXING *et al.*, 2013).

Muitos estudos relatados na literatura indicam uma correlação entre diferentes tipos de morfologias e os distintos valores de área superficial específica encontrados para o CeO₂.

H. PANG e C. CHEN (2014), obtiveram CeO₂ com duas diferentes morfologias, microplacas e nanotijolos, com área superficial de 8,6 e 66,7 m² g⁻¹, respectivamente. Os autores observaram que as partículas semelhantes a nanotijolos apresentavam diâmetro de poros uniforme (3 a 5 nm) enquanto as amostras em forma de placa não possuíam poros uniformemente distribuídos, o que diminuía a área superficial e dificultava a aplicação deste último material como eletrodo em baterias de íons Li⁺ (PANG, CHEN, 2014).

G. LI *et al.* (2016) sintetizaram o CeO₂ via método hidrotérmico com diferentes morfologias, tais como nanobastões, nanocubos e às nanopartículas sem formato definido, e observaram que os nanobastões apresentaram maior área superficial (73 m² g⁻¹) em relação aos nanocubos (31 m² g⁻¹) e as nanopartículas (40 m² g⁻¹) (LI, WU, LI, 2016).

4.8. Medidas eletroquímicas

O CeO₂ é amplamente utilizado como catalisador de reações de oxirredução em processos eletroquímicos, por esta razão, com o objetivo de investigar sua aplicação como componente de baterias a base de íons manganês, estudos eletroquímicos foram realizados a partir de filmes das amostras de CeO₂ puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol dos íons TR³⁺ depositados em substratos de grafite. As amostras com menor e maior concentração dos íons dopantes foram escolhidas para avaliar o efeito da concentração dos íons dopantes nas propriedades eletroquímicas dos materiais.

A atividade eletroquímica dos materiais foi investigada por meio de medidas de voltametria cíclica em solução eletrolítica contendo 0,3 mol L⁻¹ de MnSO₄ em meio ácido, utilizando-se uma velocidade de varredura de 5,0 mV s⁻¹ em uma faixa de potencial entre 0,4 e 1,5 V *versus* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq). As voltametrias cíclicas do substrato de grafite também foram estudadas a fim de avaliar o efeito da deposição do óxido de cério no substrato.

A aplicação de íons manganês como eletrólitos em baterias é limitada pela reação de desproporcionamento sofrida pelos íons Mn³⁺ em meio aquoso, de acordo com a Equação 16 (XUE *et al.*, 2008):

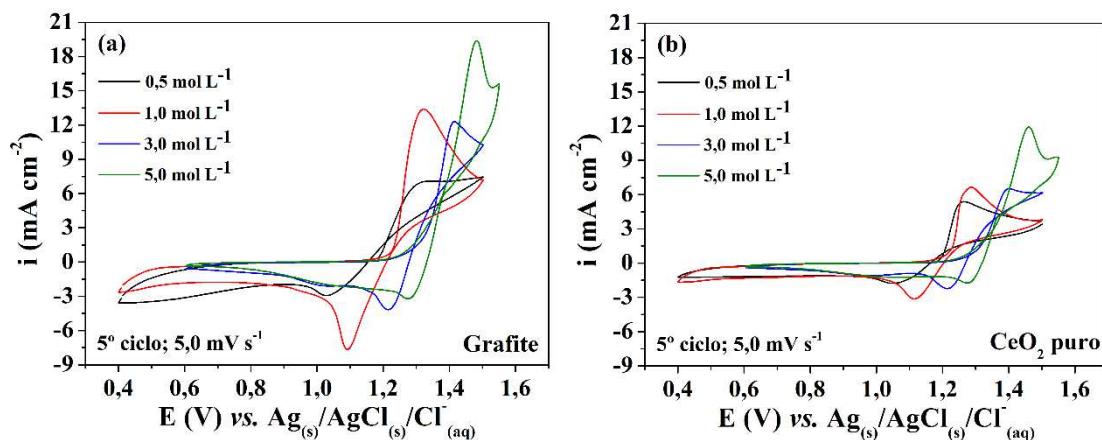


Em solução aquosa, os íons Mn³⁺ são convertidos espontaneamente em íons Mn²⁺ e dióxido de manganês, o que diminui a eficiência da bateria. Para solucionar este problema, altas concentrações de ácido sulfúrico (H₂SO₄) são adicionadas ao sistema a fim de direcionar o equilíbrio da reação para a formação de íons Mn³⁺ evitando o desproporcionamento (HE *et al.*, 2014). Por esta razão, primeiramente foi avaliado o perfil eletroquímico dos filmes de CeO₂ puro e do substrato de grafite em diferentes

concentrações de ácido sulfúrico: 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mol L⁻¹. Os voltamogramas cíclicos obtidos estão apresentados na Figura 31.

Os voltamogramas apresentam picos de oxidação e redução característicos do par redox Mn²⁺/Mn³⁺. Ressalta-se que as medidas realizadas em solução eletrolítica contendo 5,0 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico foram realizadas em um intervalo de potencial de 0,4 a 1,55 V *versus* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq) devido à alta viscosidade desta solução, que deslocou os picos do oxidação e redução para maiores valores de potencial. Observa-se os voltamogramas cíclicos referentes ao substrato de grafite sem filme apresentam picos mais intensos que os observados para o filme de CeO₂ puro. Este fato está em consonância com a literatura, pois o grafite é um material semicondutor cuja energia de *gap* é próxima de zero, sendo, portanto, melhor condutor que o óxido de cério (BASKEY, SAHA, 2012; BUTKUS *et al.*, 1982).

Figura 31. Voltamogramas cíclicos para o substrato de grafite (a) e para os filmes de CeO₂ puro (b) em solução eletrolítica de MnSO₄ 0,3 mol L⁻¹ em diferentes concentrações de H₂SO₄.



Fonte: A autora (2019).

De acordo com os resultados obtidos nas voltametrias cíclicas em diferentes concentrações de ácido (Tabela 10), tanto o grafite quanto o óxido de cério puro apresentaram boa reversibilidade redox, com valores de ΔE_p entre 159 e 221 mV. Os valores de ΔE_p não apresentaram grandes variações com o aumento da concentração de ácido para uma mesma amostra. Entretanto, é possível observar que a deposição do filme de CeO₂ puro sobre a superfície do substrato de grafite levou a um aumento na reversibilidade do processo redox em uma mesma concentração de ácido. Desta maneira,

propõe-se que o óxido de cério atua como um catalisador das reações de oxirredução, auxiliando nos processos de transferência eletrônica e adsorção/dessorção reversível dos íons Mn^{3+} e Mn^{2+} na superfície do eletrodo (MAITI, PRAMANIK, MAHANTY, 2014).

A presença de defeitos intrínsecos na estrutura do CeO_2 , como vacâncias de oxigênio, observadas por espectroscopia Raman, e a coexistência de íons Ce^{4+} e Ce^{3+} , confirmados por medidas de XPS, proporcionaram um aumento na cinética do processo redox Mn^{3+}/Mn^{2+} , o que está de acordo com os dados de voltametria cíclica. H. ZHOU *et al.* (2014) relataram um comportamento semelhante ao estudar a adição de CeO_2 sobre filtro de grafite como eletrodo para baterias de fluxo redox de íons vanádio (ZHOU *et al.*, 2014). Os autores observaram que a adição de CeO_2 ao filtro de grafite aumentou a reversibilidade do processo redox do par VO^{2+}/VO_2^+ e atribuíram este comportamento à ação catalítica do par redox Ce^{4+}/Ce^{3+} , junto à elevada capacidade da estrutura do CeO_2 depositada na superfície do filtro em armazenar e transportar oxigênio (ZHANG *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2014).

Tabela 10. Dados de voltametria cíclica do substrato de grafite e do filme de CeO_2 puro em solução eletrolítica de $MnSO_4$ 0,3 mol L⁻¹ em diferentes concentrações de H_2SO_4 .

Amostras	H ₂ SO ₄ (mol L ⁻¹)				
	0,5	1,0	3,0	5,0	
Grafite	* ΔE_p	204	221	181	181
	i_{pa}	4,8	10,1	5,3	7,7
	i_{pc}	2,4	6,1	5,0	4,5
	i_{pa}/i_{pc}	2,0	1,6	1,4	1,7
CeO_2 puro	* ΔE_p	186	168	159	164
	i_{pa}	3,8	4,2	2,0	4,8
	i_{pc}	1,0	2,4	3,0	2,6
	i_{pa}/i_{pc}	3,8	1,8	0,7	1,8

*Valores de ΔE_p em mV e i_{pa} e i_{pc} em mA cm⁻².

Fonte: A autora (2019).

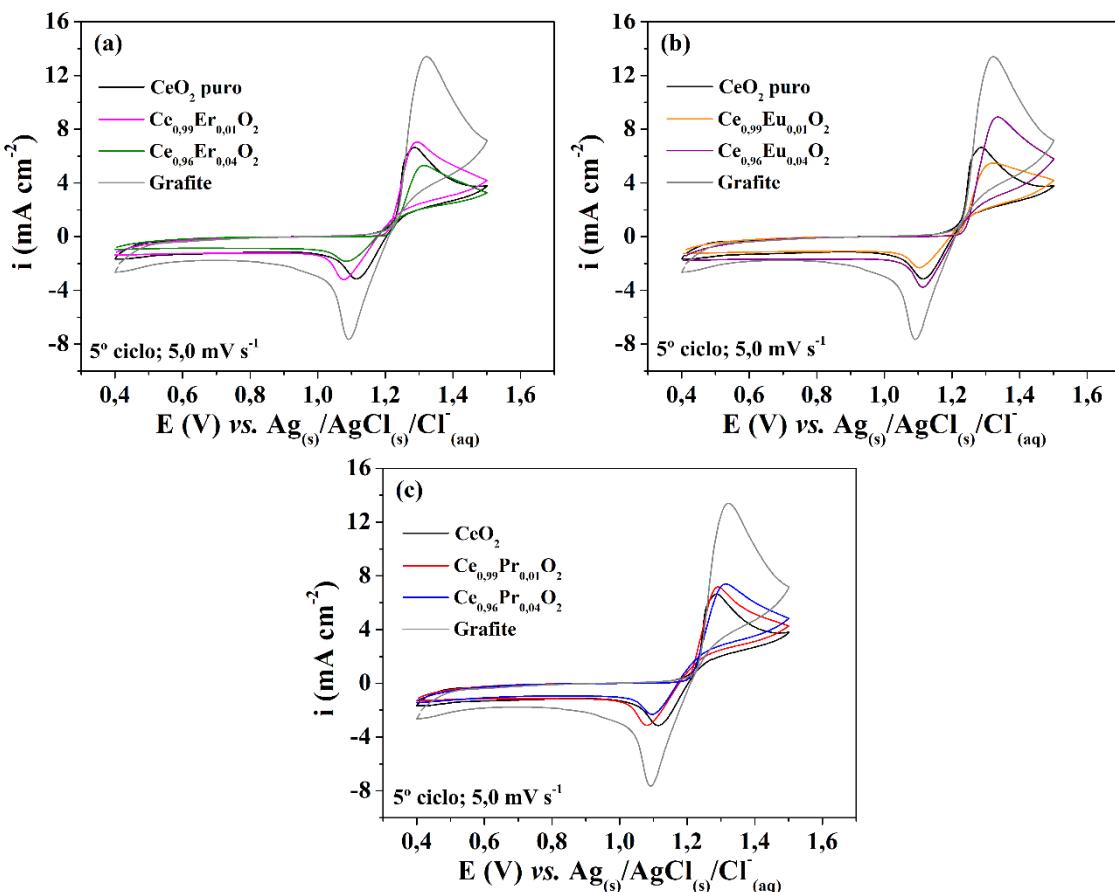
Os valores da razão entre as intensidades dos picos das correntes anódica e catódica (i_{pa}/i_{pc}) indicam que o processo redox é quase reversível para as amostras analisadas. Sendo assim, de acordo com os valores de ΔE_p , as intensidades de corrente

dos picos analisados, o perfil dos voltamogramas e considerando que a utilização de uma menor concentração de ácido é vantajosa pois diminui a viscosidade do meio, foi escolhida como eletrólito a solução de sulfato de manganês ($0,3\text{ mol L}^{-1}$) contendo $1,0\text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico para analisar a influência da inserção dos íons TR^{3+} na atividade eletroquímica do CeO_2 . Adicionalmente, em concordância com F. Q. XUE *et al.* (2008), a ausência de um pico catódico em aproximadamente $0,76\text{ V}$, relativo à presença e formação do dióxido de manganês (MnO_2), indica mais uma vez que a deposição dos filmes de CeO_2 puro sobre o grafite, nesta concentração de ácido, proporcionou um equilíbrio nas reações características dos íons manganês em meio aquoso e evitou o desproporcionamento dos íons Mn^{3+} (XUE *et al.*, 2008).

Os voltamogramas cíclicos e os dados obtidos para as amostras de óxido de cério dopadas com $1,0$ e $4,0\%$ em mol de íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} estão apresentados na Figura 32 e na Tabela 11, respectivamente.

A análise das medidas de voltametria cíclica das amostras dopadas indica que a inserção dos dopantes na rede do óxido não provocou mudanças no perfil dos voltamogramas e todos os picos observados apresentaram formato semelhante, como era esperado. Percebe-se que, assim como ocorreu com o CeO_2 puro, a deposição dos filmes de CeO_2 dopado com íons TR^{3+} sobre a superfície do substrato de grafite também levou a uma maior reversibilidade do processo redox em relação ao substrato de grafite sem filme, como pode ser verificado na Tabela 11.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos para o substrato dos filmes de CeO_2 puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons TR^{3+} em MnSO_4 0,3 mol L^{-1} e H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .



Fonte: A autora (2019).

Em comparação com o óxido de cério puro, as amostras dopadas apresentaram uma diferença de potencial um pouco mais elevada. Nota-se também que as amostras dopadas com apenas 1,0% em mol dos íons dopantes apresentaram menores valores de ΔE_p em comparação com as amostras mais dopadas, sugerindo que a adição de baixas quantidades dos íons terras raras na rede do CeO_2 favorecem os processos de oxirredução envolvidos no sistema estudado. Este fato pode estar relacionado aos menores valores de área superficial encontrados para as amostras dopadas com 4,0% em mol dos íons dopantes.

Tabela 11. Dados de voltametria cíclica para o substrato de grafite e os filmes de CeO₂ puro e dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons TR³⁺ em MnSO₄ 0,3 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Amostra	* ΔE_p	i_{pa}	i_{pc}	i_{pa}/i_{pc}
Grafite	221	10,2	6,1	1,7
CeO ₂ puro	168	4,2	2,4	1,8
Ce _{0,99} Er _{0,01} O ₂	205	5,6	2,9	1,9
Ce _{0,96} Er _{0,04} O ₂	210	3,7	1,9	2,0
Ce _{0,99} Eu _{0,01} O ₂	195	3,2	1,6	2,0
Ce _{0,96} Eu _{0,04} O ₂	208	5,4	2,4	2,2
Ce _{0,99} Pr _{0,01} O ₂	200	5,3	2,9	2,9
Ce _{0,96} Pr _{0,04} O ₂	205	2,7	1,9	1,9

*Valores de ΔE_p em mV e i_{pa} e i_{pc} em mA cm⁻².

Fonte: A autora (2019).

Testes galvanostáticos de carga e descarga (GCD), foram realizados a fim de avaliar a aplicação dos filmes de CeO₂ puro e dopado como eletrodos para baterias de íons manganês. Para este estudo, o comportamento eletroquímico de cada filme foi avaliado em diferentes valores de densidade de corrente (1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2 e 3,6 mA cm⁻²) em uma faixa de potencial entre 0,9 e 1,5 V *versus* Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq), que abrange o intervalo dos picos de oxidação e redução observados nas medidas de voltametria cíclica.

Os resultados apresentados na Figura 33 mostram que, para valores mais baixos de corrente, o substrato de grafite apresenta melhor desempenho. No entanto, quando maiores valores de densidade de corrente são aplicadas ($\geq 3,2$ mA cm⁻²), os filmes de CeO₂ puro e dopado com 1,0% de íons Eu³⁺ passam a atuar como catalisadores do processo redox dos íons Mn²⁺/Mn³⁺ e o desempenho da bateria aumenta consideravelmente em relação ao uso do substrato de grafite sem o filme. Estes resultados estão em conformidade com os dados de voltametria cíclica obtidos, que indicaram que para estas amostras os processos de oxirredução são mais reversíveis. Entretanto, as amostras de CeO₂ dopado com os outros íons (Er³⁺ e Pr³⁺) e com 4,0% em mol de íons Eu³⁺ não apresentaram o mesmo desempenho eletroquímico nos valores de densidade de corrente estudados. Uma possível explicação para este comportamento pode estar associada a um excesso de reações químicas paralelas na superfície do eletrodo geradas

pela maior quantidade de defeitos existentes nessas amostras, de acordo com os resultados de espectroscopia de espalhamento Raman. A ocorrência de processos irreversíveis de adsorção na superfície dos filmes dessas amostras também não deve ser descartada. A grande diferença nos valores de tempo encontrados nos testes galvanostáticos de carga e descarga para amostras dopadas com íons 1,0% em mol de íons Er^{3+} e Pr^{3+} em comparação com o CeO_2 dopado com 1,0% em mol de íons Eu^{3+} indicam que as propriedades eletroquímicas do óxido de cério dopado dependem tanto da natureza quanto da concentração do íon dopante na rede cristalina do CeO_2 e o tamanho de cristalito das amostras obtidas nesse trabalho.

A Tabela 12 apresenta os valores de capacidade específica de descarga (C_{esp} , mAh g^{-1}) calculados para as diferentes densidades de corrente analisadas. A capacidade específica de cada material foi calculada utilizando a Equação 17 e considerando o tempo de descarga referente ao 3º ciclo dos testes GCD.

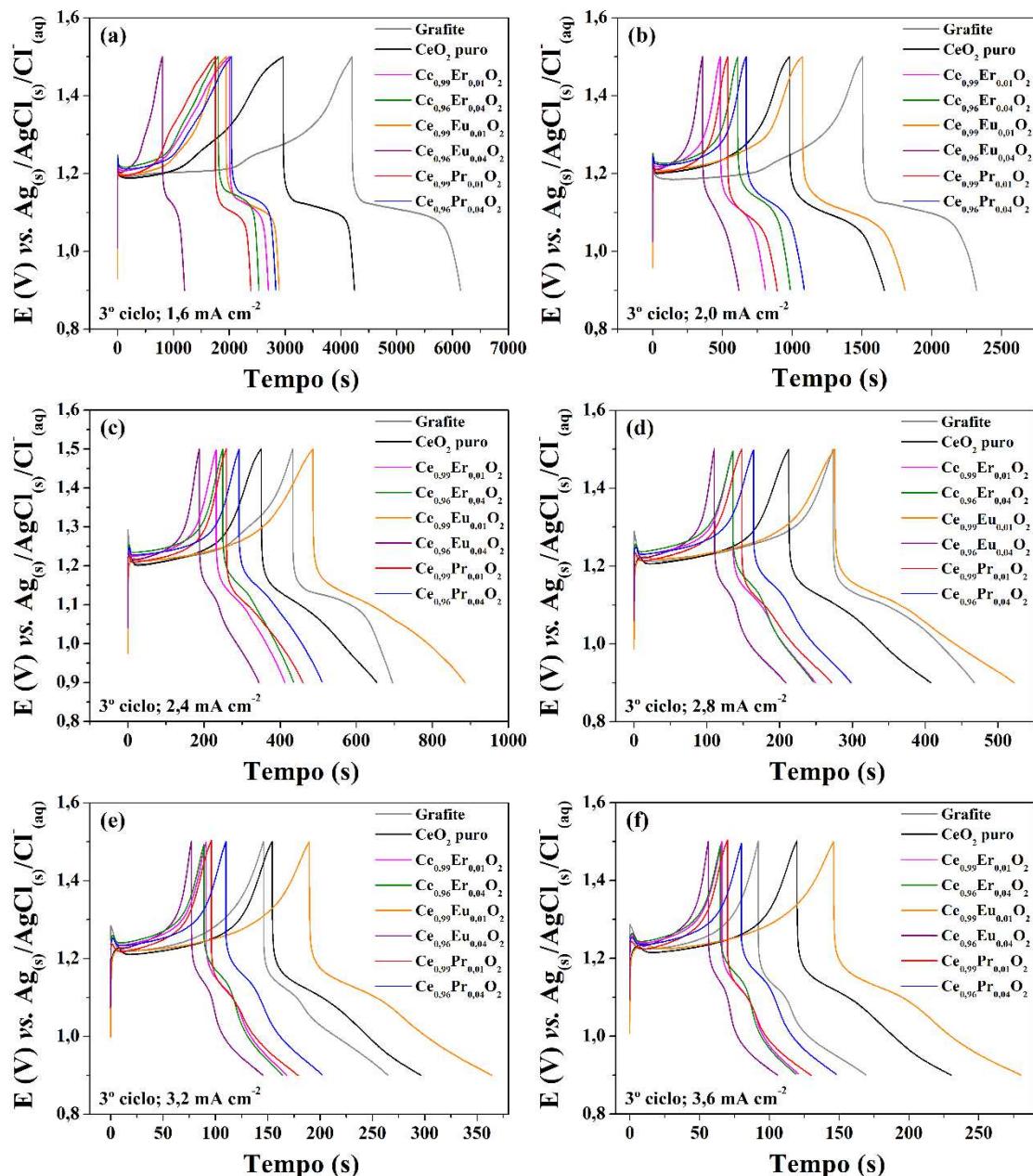
$$C_{\text{esp}} = \frac{i \times \Delta t_{\text{descarga}}}{m} \quad (17)$$

Onde C_{esp} é a capacidade específica de descarga do material (mAh g^{-1}), i é a corrente aplicada (V), $\Delta t_{\text{descarga}}$ corresponde ao tempo de descarga (h) e m é a massa do filme (g).

De acordo com os resultados observados, os valores de C_{esp} para todas as amostras diminuem conforme a densidade de corrente aplicada aumenta, o que é esperado. No maior valor de densidade de corrente analisado ($3,6 \text{ mA cm}^{-2}$) os valores calculados de C_{esp} são comparáveis aos descritos na literatura e os maiores valores foram obtidos para o CeO_2 puro e dopado com 1,0% em mol de Eu^{3+} , de 334,84 e $372,49 \text{ mAh g}^{-1}$, respectivamente. C. CHENG *et al.* (2017) relatam que a aplicação de eletrodos compostos de uma mistura de 80% CeO_2 , 12% de negro de acetileno e 8% de politetrafluoroetileno (PTFT) como anodos de baterias de íons lítio melhora a eficiência das mesmas e obtiveram um valor de C_{esp} de $319,5 \text{ mAh g}^{-1}$. Em seu trabalho também foram referenciados vários trabalhos a respeito de estudos referentes à eficiência de diferentes tipos de baterias à base de óxido cério. Na maior parte dos casos, os autores apresentaram dados que indicam que os valores de C_{esp} , capacidade de retenção (C_{ret}) e as propriedades eletroquímicas destas baterias dependem da morfologia e do tamanho das

partículas obtidas, como pode ser observado na Tabela 13 (CHENG *et al.*, 2017; LIU, LIU, 2016; PANG, CHEN, 2014; WU *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2015).

Figura 33. Curvas galvanostáticas de carga e descarga para o substrato de grafite e as amostras de CeO_2 dopado com 1,0 e 4,0% em mol de íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} em MnSO_4 0,3 mol L⁻¹ e H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹, *cut off* = 0,9 a 1,5 V *versus* $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{(aq)}$.



Fonte: A autora (2019).

Tabela 12. Valores de capacidade específica (mAh g^{-1}) e as respectivas massas dos filmes de CeO_2 puro e dopado com íons TR^{3+} obtidos a partir do 3º ciclo dos testes GCD desempenhados em diferentes valores de densidade de corrente.

Filme	Massa (mg)	Densidade de corrente (mA cm^{-2})					
		1,6	2,0	2,4	2,8	3,2	3,6
CeO_2 Puro	0,17	1719,46	1144,78	613,94	460,30	382,76	334,84
$\text{Ce}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{O}_2$	0,20	774,44	447,22	300,00	219,72	171,11	137,50
$\text{Ce}_{0,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_2$	0,22	734,34	474,75	281,82	194,44	151,52	125,00
$\text{Ce}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{O}_2$	0,18	1174,07	1135,80	739,81	531,69	429,87	372,49
$\text{Ce}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{O}_2$	0,33	266,46	219,19	158,18	115,72	91,85	75,15
$\text{Ce}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_2$	0,43	327,65	228,68	155,81	112,14	99,22	69,77
$\text{Ce}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_2$	0,42	420,63	275,13	173,02	124,07	97,35	80,95

Fonte: A autora (2019).

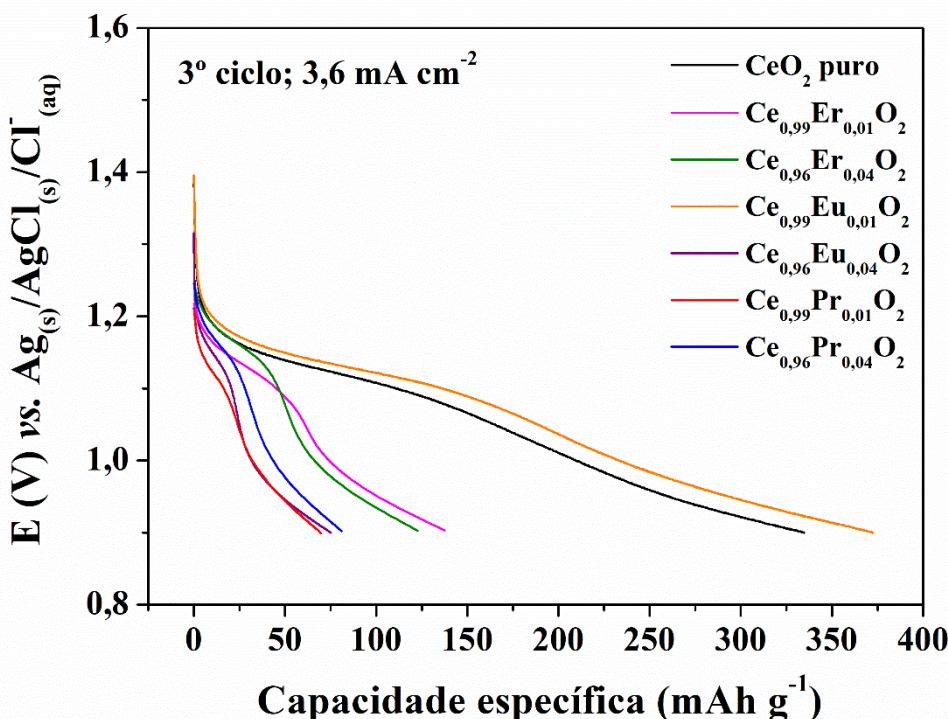
Tabela 13. Desempenho eletroquímico de anodos de baterias baseados em CeO_2 .

Morfologia	Tamanho (nm)	C_{esp} (mAh g^{-1})	C_{ret} (%)	Referência
Halteres	25–50 x 300–500	590	43,1	(LIU, LIU, 2016)
Tijolos	2000	460	33,45	(PANG, CHEN, 2014)
Placas	8000	290	26,36	(PANG, CHEN, 2014)
Esférica	50	60 – 70	31,5	(XU <i>et al.</i> , 2014)
Esférica	500 – 600	430	93	(WU <i>et al.</i> , 2014)
Esferas ocas	28	296	30,96	(SU <i>et al.</i> , 2013)

Fonte: (CHENG *et al.*, 2017).

A Figura 34 apresenta as curvas galvanostáticas de descarga em função dos valores de capacidade específica para as amostras de CeO_2 puro e dopado com TR^{3+} na densidade de corrente de $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$. O perfil observado é coerente com as condições de preparo dos filmes. Como pode-se observar na Tabela 12, as amostras dopadas com íons Pr^{3+} dispersam pouco em água e formam filmes de maior massa (mais espessos), e em virtude disso, apesar de apresentarem maiores tempos de carga e descarga em relação às amostras dopadas com íons Er^{3+} , apresentam menores valores de C_{esp} .

Figura 34. Curvas galvanostáticas de descarga para as amostras de CeO_2 puro e dopado com íons TR^{3+} em função da capacidade específica.



Fonte: A autora (2019).

Os bons resultados obtidos para o CeO_2 puro e com 1,0% em mol de íons Eu^{3+} podem ser atribuídos às excelentes propriedades de armazenamento e transporte de íons do CeO_2 e, portanto, maiores valores de densidade de corrente podem estar associados a um aumento na cinética da reação redox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$). As propriedades eletroquímicas superiores da amostra contendo 1,0% em mol de Eu^{3+} podem ser atribuídas ao menor tamanho das partículas observado e a seu maior valor de área superficial em relação às demais amostras.

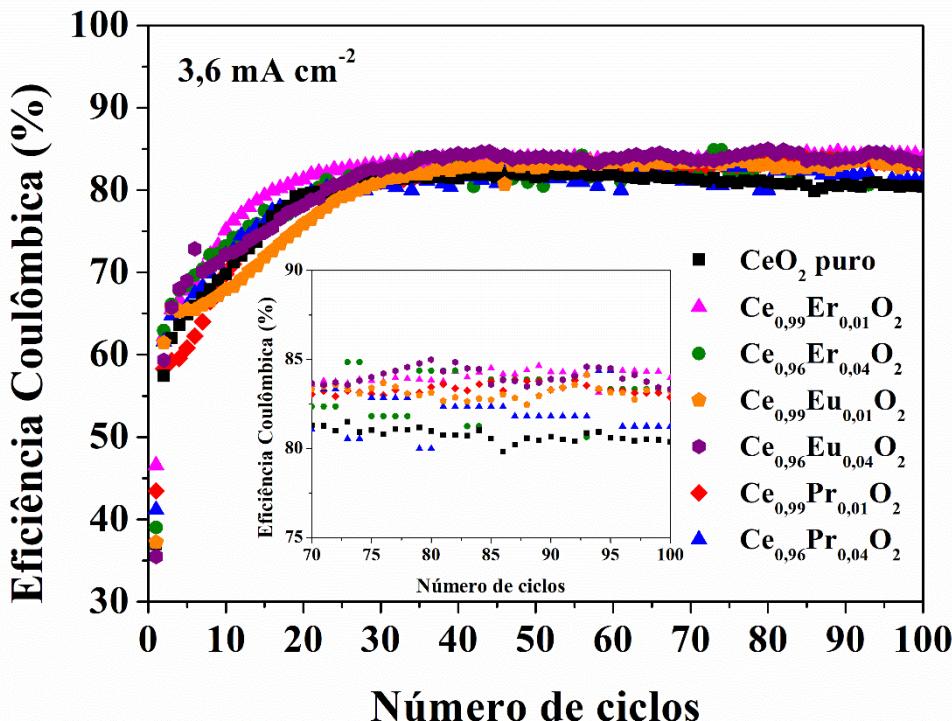
De acordo com trabalhos relatados na literatura, o CeO_2 exibe um comportamento eletroquímico de pseudocapacitor, isto é, possui a capacidade de armazenar energia por meio de reações rápidas e reversíveis que ocorrem na superfície ou próximo à superfície das nanopartículas depositadas no eletrodo (AUGUSTYN, SIMON, DUNN, 2014; GUO *et al.*, 2013; MAITI, PRAMANIK, MAHANTY, 2014; MURUGAN *et al.*, 2017; ZHENG *et al.*, 2017). O mecanismo de armazenamento de energia destes materiais está relacionado à processos químicos faradaicos, seja por transferência de elétrons ou transporte de íons. Por outro lado, materiais carbonáceos, como o grafite, armazenam energia pelo acúmulo de cargas eletrostáticas na interface eletrodo/eletrólito durante a

formação da dupla camada elétrica, constituindo um processo não-faradaico (GUO *et al.*, 2017; MEYENDORF *et al.*, 2015). Sendo assim, a deposição dos filmes de CeO₂ puro e dopado com 1,0% de íons Eu³⁺ sobre a superfície do grafite promove um efeito sinérgico entre os mecanismos de armazenamento de energia dos dois materiais, de maneira que a formação da dupla camada elétrica e a transferência iônica entre o eletrodo e a solução eletrolítica ocorrem simultaneamente e aumentam a eficiência da bateria (ENTERRÍA *et al.*, 2016; JING, ZHANG, *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2014).

A inserção de espécies carregadas na estrutura do CeO₂ pode acelerar ainda mais o carregamento da dupla camada elétrica e as trocas iônicas entre a superfície do eletrodo e o eletrólito durante os processos de carga-descarga (ENTERRÍA *et al.*, 2016). Além disso, a imobilização das nanopartículas de CeO₂ sob a forma de um filme bidimensional favorece o acúmulo de uma alta densidade de defeitos na superfície do eletrodo e, consequentemente, uma grande quantidade de sítios ativos para condução iônica é formada, o que proporciona um transporte iônico rápido e dinâmico (ZHU *et al.*, 2001).

Testes de estabilidade para o processo de carga/descarga foram realizados usando a densidade de corrente de 3,6 mA cm⁻² durante 100 ciclos e estão apresentados na Figura 35. Todos os filmes apresentaram eficiência coulômbica superior a 75% após 100 ciclos de testes GCD, como observado no inserido da Figura 35. É notável que os valores de eficiência coulômbica aumentaram durante os ciclos iniciais, o que indica que os filmes passam por um processo inicial de reorganização da superfície antes de uma operação eficiente. Conforme relatado por M. MA *et al.* (2017), essa reorganização está relacionada à processos de adsorção irreversível de íons na superfície dos óxidos nos primeiros ciclos, no entanto, esses processos diminuem durante os ciclos galvanostáticos de carga e descarga devido à redução da resistência de transferência de carga (MA *et al.*, 2017).

Figura 35. Eficiência coulômbica (%) para as amostras de CeO_2 dopado com íons TR^{3+} . Inserido segue a ampliação da eficiência coulômbica para os últimos ciclos dos testes GCD.



Fonte: A autora (2019).

Os resultados obtidos são encorajadores, e os filmes de CeO_2 puro e dopado com 1,0% em mol de íons Eu^{3+} são promissores para a aplicação em baterias baseadas em íons de manganês. Para as amostras dopadas com íons Er^{3+} e Eu^{3+} , observou-se que os valores de capacidade específica diminuem com o aumento da concentração do íon dopante devido a diminuição da área superficial específica em relação à amostra menos dopada. Este fato pode ser atribuído ao excesso de íons érbio e európio nos filmes, o que pode levar a uma diminuição da mobilidade de oxigênio na estrutura (KRISHNA, K *et al.*, 2007; SHUK, GREENBLATT, CROFT, 2000). K. KRISHNA *et al.* (2007) relataram que uma maior capacidade de armazenamento e transporte de íons durante o processo redox pode estar associado a um volume elevado de poros e, consequentemente, uma estrutura mais aberta das partículas de CeO_2 . X. LI *et al.* (2017) também relataram que menores diâmetros de mesoporos e altos valores de área superficial facilitam a difusão e o transporte de massa e íons, o que pode explicar a maior atividade eletroquímica da amostra de CeO_2 com 1,0% em mol de íons Eu^{3+} (LI, XUE, PANG, 2017).

4.9. Espetroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A fim de investigar os processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução dos filmes de CeO₂ puro e dopado com íons TR³⁺, depositados sobre a superfície dos substratos de grafite, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

As Figuras 36 e 37 (a – c) apresentam os espectros de EIE do substrato de grafite e dos filmes de CeO₂ puro e dopado com íons Er³⁺, Eu³⁺ e Pr³⁺, respectivamente

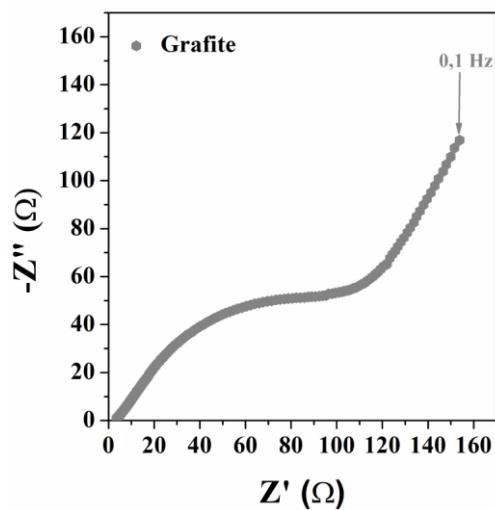
Os diagramas de Nyquist (-Z" versus Z') do substrato de grafite e dos filmes de CeO₂ puro e dopado com íons TR³⁺ apresentaram um semicírculo na região de altas frequências e, a partir da extrapolação em direção ao eixo real de impedância (Z') foi possível obter os valores de resistência à transferência de carga das amostras analisadas. Todas as amostras apresentaram curvas com inclinação de aproximadamente 45° na região de médias a baixas frequências, indicando a difusão das espécies iônicas da solução eletrolítica em direção à superfície dos filmes de CeO₂, puro e dopado, ou substrato de grafite (SILVA *et al.*, 2019; XAVIER *et al.*, 2019).

De acordo com os dados de impedância observados na Tabela 14, percebe-se que o substrato de grafite apresenta maior resistência à transferência de carga (R_{tc}) que as demais amostras, portanto, apresenta menor taxa de transferência de carga, em concordância com os resultados obtidos anteriormente nas medidas de voltametria cíclica (Tabela 11), que indicaram maiores valores de ΔE_p para o substrato sem filme. O filme de CeO₂ puro apresentou menor resistência a transferência de carga (R_{tc}) que os demais filmes de CeO₂ dopado com íons TR³⁺, o que justifica o bom desempenho desta amostra nos testes galvanostáticos de carga e descarga (GCD) e corrobora com as medidas de voltametria cíclica.

Observa-se também que, para os filmes de CeO₂ dopado com os íons Er³⁺ e Eu³⁺ (Figura 37 (a) e (b)), foram obtidos menores valores de impedância para os filmes contendo 1,0% em mol do íon dopante, o que corrobora com os testes GCD, que indicaram que estas amostras apresentaram maiores valores de capacidade específica (C_{esp}) em comparação com as amostras dopadas com 4,0% em mol de íons Er³⁺ ou Eu³⁺. Por outro lado, de acordo com a Figura 37 (c), a amostra dopada com 4,0% em mol de íons Pr³⁺ apresentou menor resistência a transferência de carga que a amostra contendo 1,0% em mol deste íon dopante, em conformidade com os resultados dos testes GCD. Este comportamento para a amostra contendo 4,0% em mol de íons Pr³⁺ pode estar

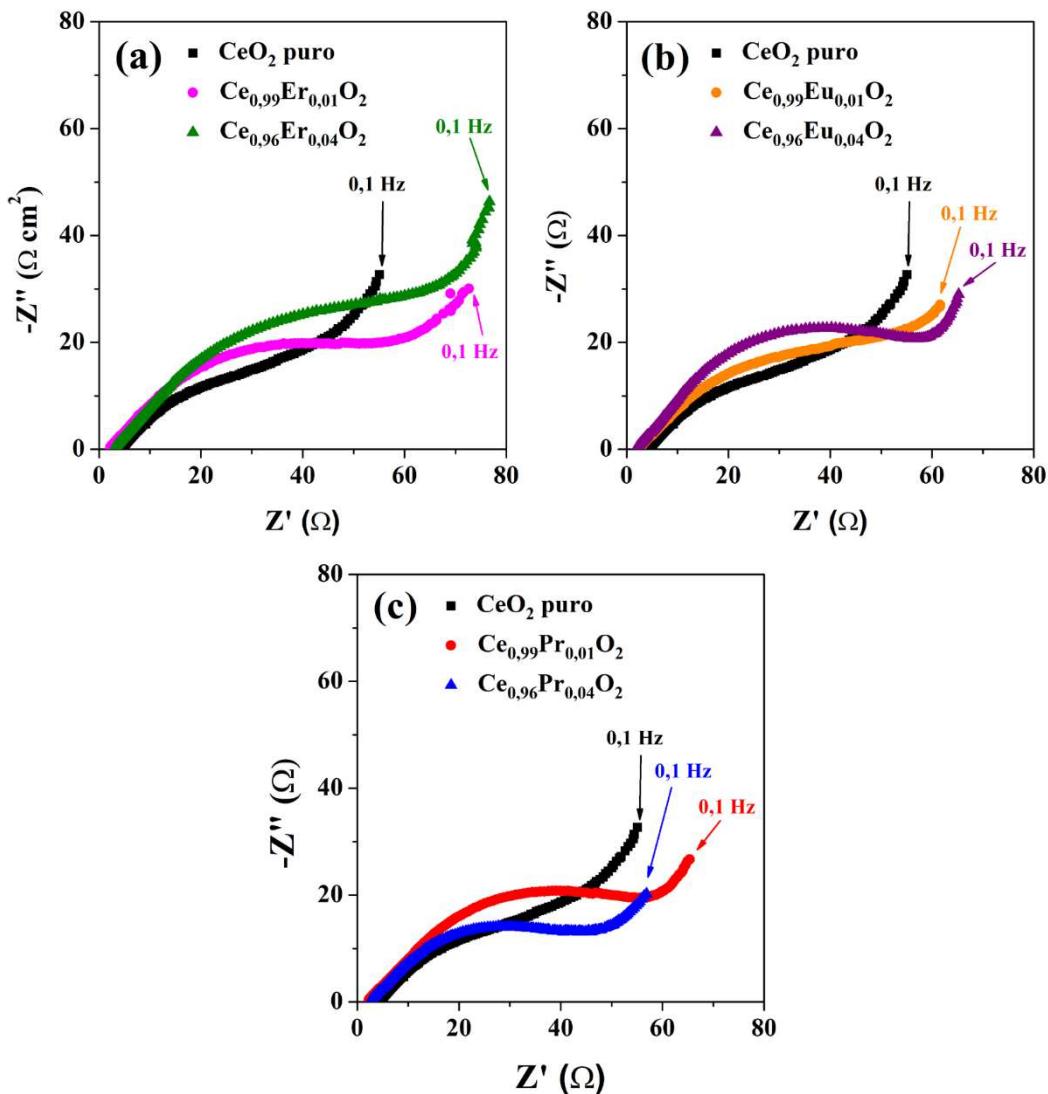
relacionado com a presença de uma maior quantidade de íons Pr^{4+} em relação a amostra menos dopada, o que condiz com os resultados de espectroscopia na região do UV-vis. O par redox $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ também pode estar atuando como um catalisador do processo redox dos íons manganês, juntamente com o par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Figura 36. Diagrama de Nyquist do substrato de grafite.



Fonte: A autora (2019).

Figura 37. Diagramas de Nyquist dos filmes de CeO_2 puro e dopado com íons TR^{3+} depositados em substrato de grafite.



Fonte: A autora (2019).

O comportamento eletroquímico observado nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica está em conformidade com as medidas de área superficial, de forma que os menores valores de R_{tc} estão associados à amostras que apresentaram maiores valores de área superficial ou maior volume de poros, como pode ser observado, principalmente, para a amostra de CeO_2 dopado com 1,0% em mol de íons Eu^{3+} , que apresentou os melhores resultados nos testes GDC e valores de área superficial específica e volume de poros superior que as outras amostras de CeO_2 puro e dopado com íons TR^{3+} . Outro fator a ser considerado é a morfologia e tamanho das nanopartículas. Por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), nota-se que a amostra de CeO_2 contendo

1,0% em mol de íons Eu^{3+} é composta de nanopartículas de formato hexagonal e tamanho em torno de 5,0 nm, o que indica que o menor tamanho de nanopartículas observado para esta amostra, em comparação com as demais, pode estar relacionado com seu melhor desempenho eletroquímico.

Tabela 14. Valores de impedância obtidos por meio dos diagramas de Nyquist dos filmes de CeO_2 dopado com íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} .

Amostra	R_s (Ω)	R_{tc} (Ω)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)
Grafite	4,2	167,1	334,2
CeO_2 Puro	4,2	57,4	114,9
$\text{Ce}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{O}_2$	4,1	63,3	126,5
$\text{Ce}_{0,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_2$	4,2	92,8	185,7
$\text{Ce}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{O}_2$	4,1	61,4	122,8
$\text{Ce}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{O}_2$	3,9	70,0	140,0
$\text{Ce}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_2$	3,9	70,3	140,7
$\text{Ce}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_2$	4,1	48,8	97,7

Fonte: A autora (2019).

5. CONCLUSÕES

Nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com os íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} foram obtidas com sucesso utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas em uma temperatura de 100 °C durante 4 minutos.

Uma expansão da cela unitária e um aumento nos parâmetros de rede foram observados com a inserção dos íons TR^{3+} e maiores valores de microdeformação obtidos para as amostras dopadas em relação a amostra pura indicaram que a incorporação dos íons dopantes distorceram a estrutura cristalina do óxido de cério. Pela análise dos espectros de espalhamento Raman observou-se que as amostras dopadas apresentaram um maior grau de desordem estrutural a curto alcance devido a formação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina do CeO_2 a partir da substituição de cátions Ce^{4+} por íons TR^{3+} .

Todas as amostras obtidas apresentaram propriedades fotoluminescentes que foram influenciadas pelo grau de desordem estrutural a curto e médio alcances que variou com o aumento da concentração e a natureza dos íons dopantes na matriz de CeO_2 . Os espectros de emissão fotoluminescente das amostras de CeO_2 puro e dopado com íons

Pr^{3+} apresentaram emissão de banda larga característica das transições eletrônicas de transferência de carga entre os íons O^{2-} e Ce^{4+} , enquanto as amostras dopadas com íons Er^{3+} e Eu^{3+} apresentaram bandas estreitas e bem definidas referentes às transições intraconfigucionais $f-f$. O perfil característico dos espectros dos íons Eu^{3+} confirmou a dopagem substitucional na rede do CeO_2 para estes íons e também indicaram que estes ocupam um único sítio de simetria dentro da estrutura do óxido de cério.

Os dados de voltametria cíclica e os testes galvanostáticos de carga e descarga realizados indicaram que as amostras sintetizadas apresentaram propriedades eletroquímicas relevantes que dependem da concentração e da natureza do íon dopante inserido na rede cristalina, do tamanho de partícula, bem como da quantidade de defeitos e distorções estruturais gerados com a dopagem e dos valores de área superficial encontrados para amostras analisadas. Os valores de impedância encontrados indicaram que a deposição de filmes de CeO_2 puro e dopado com íons TR^{3+} sobre o substrato de grafite diminuiu os valores de resistência a transferência de carga (R_{tc}) favorecendo os processos eletroquímicos envolvidos nas baterias a base de íons manganês.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o método hidrotérmico de micro-ondas foi eficiente para a obtenção de partículas nanométricas que apresentaram propriedades eletroquímicas e fotoluminescentes. Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho reforçam que o estudo da dopagem de matrizes semicondutoras com íons terras raras é de grande importância científica e tecnológica, pois possibilita o desenvolvimento e a obtenção de materiais com propriedades químicas e físicas aprimoradas mesmo com a inserção de pequenas quantidades dos íons dopantes, o que é economicamente interessante.

6. PERSPECTIVAS

- Estudar o efeito dos íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} nas propriedades fotoluminescentes do CeO_2 em diferentes comprimentos de excitação.
- Obter amostras de CeO_2 co-dopado com íons TR^{3+} utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas e investigar as propriedades eletroquímicas e ópticas destes materiais.
- Sintetizar amostras de CeO_2 co-dopado com íons TR^{3+} e metais de transição utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas a fim de investigar as propriedades photocatalíticas e magnéticas destes materiais.

7. REFERÊNCIAS

ABAZARI, R.; MAHJOUB, A. R.; SANATI, S. A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination. **RSC Adv.**, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA10018B>

ABI-AAD, E.; BECHARA, R.; GRIMBLOT, J.; ABOUKAIS, A. Preparation and Characterization of CeO₂ under an Oxidizing Atmosphere. Thermal Analysis, XPS, and EPR Study. v. 2, n. 15, p. 793–797, 1993. <https://doi.org/10.1021/cm00030a013>

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. 1^a Ed. ed. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral - CNPq, 1994. 212p.

ACKLAND, K.; COEY, J. M. D. Room temperature magnetism in CeO₂—A review. **Physics Reports**, v. 746, p. 1–39, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2018.04.002>

ADACHI, G.; IMANAKA, N. The Binary Rare Earth Oxides. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 4, p. 1479–1514, 1998. <https://doi.org/10.1021/cr940055h>

ADACHI, G.; IMANAKA, N.; KANG, Z. C. **Binary Rare Earth Oxides**. v. 4, Springer Science & Business Media, 2004.

AKBARI-FAKHRABADI, A.; SARAVANAN, R.; JAMSHIDIJAM, M.; MANGALARAJA, R. V; GRACIA, M. A. Preparation of nanosized yttrium doped CeO₂ catalyst used for photocatalytic application. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 505–510, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.06.003>

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. Campinas, 2006. 80p. (Dissertação de mestrado).

ANEGGI, E.; BOARO, M.; COLUSSI, S.; LEITENBURG, C. DE; TROVARELLI, A. **Ceria-Based Materials in Catalysis: Historical Perspective and Future Trends**. 1st.

Ed. Elsevier, 2016. p. 209 – 242. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.05.002>

ANEGGI, E.; BOARO, M.; LEITENBURG, C. DE; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 1096–1102, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.113>

ANH, T.; BENALLOUL, P.; BARTHOU, C.; GIANG, L. THIKIEU; VU, N.; MINH, L. Luminescence, Energy Transfer, and Upconversion Mechanisms of Y_2O_3 Nanomaterials Doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+} Ions. **Journal of Nanomaterials**, v. 2007, p. 1–10, 2007. <https://doi.org/10.1155/2007/48247>

ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A. DE; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; LONGO, E. Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO_4 . **Physical Review B**, v. 75, n. 16, p. 165105, 11 abr. 2007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165105>

ANSARI, S. A.; KHAN, M. M.; ANSARI, M. O.; KALATHIL, S.; LEE, J.; CHO, M. H. Band gap engineering of CeO_2 nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. **RSC Adv.**, v. 4, n. 32, p. 16782–16791, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA00861H>

ARAÚJO, V. D.; AVANSI, W.; CARVALHO, H. B. DE; MOREIRA, M. L.; LONGO, E.; RIBEIRO, C.; BERNARDI, M. I. B. CeO_2 nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 1150–1154, 2012. <https://doi.org/10.1039/c1ce06188g>

ARNDT, B.; NOEI, H.; KELLER, T. F.; MÜLLER, P.; VONK, V.; NENNING, A.; OPITZ, A. K.; FLEIG, J.; RÜTT, U.; STIERLE, A. Structure and stability of Gd-doped CeO_2 thin films on yttria-stabilized zirconia. **Thin Solid Films**, v. 603, p. 56–61, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.043>

ASSUN, O. Modelagem matemática de baterias redox de vanádio.

São Carlos, 2015. 71p. (Dissertação de mestrado).

ASSUNÇÃO, F. C. R. *et al.* **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030.** Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013. 254p.

AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1597, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>

AVILA, H. J. C. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras raras.** Rio de Janeiro, 2012. 139p. (Dissertação de mestrado).

AVRAM, D.; COJOCARU, B.; URDA, A.; TISEANU, I.; FLOREA, M.; TISEANU, C. Pure and almost pure NIR emission of Tm and Tm₃Yb₂CeO₂ under UV, X-ray and NIR up-conversion excitation: Key roles of level selective antenna sensitization and charge-compensation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 46, p. 30988–30992, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5cp03458b>

AVRAM, D.; GHEORGHE, C.; ROTARU, C.; COJOCARU, B.; FLOREA, M.; PARVULESCU, V.; TISEANU, C. Lanthanide-lanthanide and lanthanide-defect interactions in co-doped ceria revealed by luminescence spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 535–541, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.059>

BAGANHA, C. C. **Considerações sobre a Origem da Emissão Luminosa de Nanocristais de Si em Matriz de SiO₂.** Curitiba, 2009. 78p. (Dissertação de mestrado).

BALAKRISHNAN, G.; RAGHAVAN, C. M.; GHOSH, C.; DIVAKAR, R.; MOHANDAS, E.; SONG, J. IL; BAE, S. I.; GYU KIM, T. X-ray diffraction, Raman and photoluminescence studies of nanocrystalline cerium oxide thin films. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 8327–8333, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.103>

BALESTRIERI, M.; COLIS, S.; GALLART, M.; SCHMERBER, G.; ZIEGLER, M.; GILLIOT, P.; DINIA, A. Photoluminescence properties of rare earth (Nd, Yb, Sm, Pr)-doped CeO₂ pellets prepared by solid-state reaction. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 27, p. 7014–7021, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5tc00075k>

BARNARD, R.; BAUGH, L. M.; RANDELL, C. F. The impedance of alkaline manganese cells and their relationship to cell performance. III. Correlation with high-rate pulse discharge capacity. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 17, n. 1, p. 185–195, 1987. <https://doi.org/10.1007/BF01009145>

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALEND, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BASKEY, M.; SAHA, S. K. A graphite-like zero gap semiconductor with an interlayer separation of 2.8?? **Advanced Materials**, v. 24, n. 12, p. 1589–1593, 2012. <https://doi.org/10.1002/adma.201104717>

BASSETT, H. *et al.* Nomenclature of Inorganic Chemistry: Definitive Rules for Nomenclature of Inorganic Chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 21, p. 5523–5544, 1960. <https://doi.org/10.1021/ja01506a002>

BELLIO, P.; LUZI, C.; MANCINI, A.; CRACCHIOLO, S.; PASSACANTANDO, M.; PIETRO, L. DI; PERILLI, M.; AMICOSANTE, G.; SANTUCCI, S.; CELENZA, G. Cerium oxide nanoparticles as potential antibiotic adjuvant. Effects of CeO₂ nanoparticles on bacterial outer membrane permeability. **Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes**, v. 1860, n. 11, p. 2428–2435, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2018.07.002>

BEZKROVNYI, O. S.; LISIECKI, R.; KEPINSKI, L. Relationship between morphology and structure of shape-controlled CeO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Crystal Research and Technology**, v. 51, n. 10, p. 554–560, 2016. <https://doi.org/10.1002/crat.201600053>

BHABU, K. A.; THEERTHAGIRI, J.; MADHAVAN, J.; BALU, T.; RAJASEKARAN, T. R.; AROF, A. K. Investigations on acceptor (Pr^{3+}) and donor (Nb^{5+}) doped cerium oxide for the suitability of solid oxide fuel cell electrolytes. **Ionics**, v. 22, n. 12, p. 2461–2470, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1780-4>

BHARATHI, R. N.; SANKAR, S. Structural, optical and magnetic properties of Pr doped CeO_2 nanoparticles synthesized by citrate–nitrate auto combustion method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 8, p. 6679–6691, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8654-7>

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. v. 295, p. 1–45, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**, Berlin, Springer-Verlag, p. 1-77, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>

BONAMARTINI CORRADI, A.; BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; MANFREDINI, T. Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 1, p. 38–44, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.07.044>

BONDIOLI, F.; CORRADI, A. B.; MANFREDINI, T.; LEONELLI, C.; BERTONCELLO, R. Nonconventional synthesis of praseodymium-doped ceria by flux method. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 2, p. 324–330, 2000. <https://doi.org/10.1021/cm990128j>

BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; LUSVARGHI, L.; MANFREDINI, T.; NANNARONE, S.; PASQUALI, L.; SELVAGGI, G. Synthesis and characterization of praseodymium-doped ceria powders by a microwave-assisted hydrothermal (MH) route. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 1061, 2005. <https://doi.org/10.1039/b415628e>

BRACKMANN, R. **Nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e ferro para a redução de NO por CO**. Rio de Janeiro, 2016. 253p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layersa. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.
<https://doi.org/citeulike-article-id:4074706>

BUTKUS, A. M.; YANG, C. Y.; TSANG, Y. W.; FONG, C. Y. Model studies of oxygen-intercalated graphite. **Physical Review B**, v. 26, n. 12, p. 6853–6861, 1982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.6853>

CABRAL, A. C.; CAVALCANTE, L. S.; DEUS, R. C.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z.; MOURA, F. Photoluminescence properties of praseodymium doped cerium oxide nanocrystals. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4445–4453, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.117>

CABRAL, A. C. T. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de cério dopado com praseodímio**. Itabira, 2015. 92p. (Dissertação de mestrado).

CAI, G.; YANG, Y.; GUO, R.; ZHANG, C.; WU, C.; GUO, W.; LIU, Z.; WAN, Y.; JIANG, H. Synthesis and low temperature electrochemical properties of CeO₂ and C co-modified Li₃V₂(PO₄)₃ cathode materials for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 1131–1140, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.097>

CAMPBELL, C. T.; PEDEN, C. H. F. Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. **Science**, v. 309, n. 5735, p. 713–714, 2005. <https://doi.org/10.1126/science.1113955>

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; WYBOURNE, B. G. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, and Yb³⁺. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 11, p. 3797–3806, 1965.
<https://doi.org/10.1063/1.1695840>

CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1 abr. 1989.
<https://doi.org/10.1063/1.455853>

CARVALHO, L. G. A.; ROCHA, L. A.; BUARQUE, J. M. M.; GONÇALVES, R. R.; NASCIMENTO, C. S.; SCHIAVON, M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; FERRARI, J. L. Color tunability in green, red and infra-red upconversion emission in $Tm^{3+}/Yb^{3+}/Ho^{3+}$ co-doped CeO_2 with potential application for improvement of efficiency in solar cells. **Journal of Luminescence**, v. 159, p. 223–228, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.027>

CASALI, G. P.; MAZZO, T.; LONGO, E.; MUCCILLO, R. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 371–378, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000300008>

CASTRO, R. H. R.; HIDALGO, P.; GOUVEA, D.; NAVROTSKY, A. Determinação das energias de superfície do SnO_2 puro e dopado. **Cerâmica**, v. 55, n. 336, p. 342–348, dez. 2009. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000400002>

CAVALCANTE, L. S.; GURGEL, M. F. C.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S. Intense visible photoluminescence in $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 1, p. 410, 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2425013>

CAVALCANTE, L. S.; MARQUES, V. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ESCOTE, M. T.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. Synthesis, structural refinement and optical behavior of $CaTiO_3$ powders: A comparative study of processing in different furnaces. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1–3, p. 299–307, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.017>

CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $Gd_2O_2S:Ce^{3+},Pr^{3+}$** . Araraquara, 2008. 256p. (Tese de doutorado).

CELARDO, I.; NICOLA, M. DE; MANDOLI, C.; PEDERSEN, J. Z.; TRAVERSA, E.; GHIBELLI, L. Ce^{3+} Ions Determine Redox-Dependent Anti-apoptotic Effect of Cerium Oxide Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 5, n. 6, p. 4537–4549, 2011. <https://doi.org/10.1021/nn200126a>

CHARALAMPIDES, G.; VATALIS, K. I.; APOSTOPOLOS, B.; PLOUTARCH-

NIKOLAS, B. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, v. 24, n. 15, p. 126–135, 2015. [https://doi.org/10.1016/S2212-5671\(15\)00630-9](https://doi.org/10.1016/S2212-5671(15)00630-9)

CHEN, P. L.; CHEN, I. W. **Grain growth in CeO₂: Dopant effects, defect mechanism, and solute drag** *Journal of the American Ceramic Society*, 1996. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07997.x>

CHEN, S. Y.; CHEN, R. J.; LEE, W.; DONG, C. L.; GLOTER, A. Spectromicroscopic evidence of interstitial and substitutional dopants in association with oxygen vacancies in Sm-doped ceria nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 7, p. 3274–3281, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3cp54613f>

CHENG, C.; CHEN, F.; YI, H.; LAI, G. Large-scale synthesis of highly crystalline rectangular prism-like CeO₂ microrods with excellent lithium storage behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 276–281, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.295>

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, n. 3, p. 666–671, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.032>

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Lattice distortion and corresponding changes in optical properties of CeO₂ nanoparticles on Nd doping. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 1, p. 217–223, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.07.014>

CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2005.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. John Wiley & Sons, 2013. <https://doi.org/10.1002/0470010088>

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vergad's law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161–3164, 1991. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>

DESHPANDE, S.; PATIL, S.; KUCHIBHATLA, S. V.; SEAL, S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 13, p. 1–3, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.2061873>

DEUS, R. C.; CORTÉS, J. A.; RAMIREZ, M. A.; PONCE, M. A.; ANDRES, J.; ROCHA, L. S. R.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 416–423, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.006>

DEUS, R. C.; FOSCHINI, C. R.; SPITOVA, B.; MOURA, F.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, n. 1 PART A, p. 1–9, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.043>

DING, C.; ZHANG, H.; LI, X.; LIU, T.; XING, F. Vanadium Flow Battery for Energy Storage: Prospects and Challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 8, p. 1281–1294, 2013. <https://doi.org/10.1021/jz4001032>

DREELE, R. B. VON. Quantitative texture analysis by Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, 1997. <https://doi.org/10.1107/S0021889897005918>

DUARTE, H. A. Carga nuclear efetiva e sua consequênciia para a compreensão da estrutura eletrônica dos átomos. **Química Nova na Escola**, 2003.

DUARTE, J. L.; CASTRO NETO, J. C. Processos de transferência de energia em sólidos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 14/16, n. 4, p. 377–382, 1994.

ENSAFI, A. A.; NOROOZI, R.; ZANDI--ATASHBAR, N.; REZAEI, B. Cerium(IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 245, p. 980–987, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.186>

ENTERRÍA, M.; GONÇALVES, A. G.; PEREIRA, M. F. R.; MARTINS, J. I.; FIGUEIREDO, J. L. Electrochemical storage mechanisms in non-stoichiometric cerium oxide/multiwalled carbon nanotube composites. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 25–35, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.036>

EVSTROPIEV, S. K.; KARAVAEVA, A. V.; DUKELSKII, K. V.; KISELEV, V. M.; EVSTROPYEV, K. S.; NIKONOROV, N. V.; KOLOBKOVÁ, E. V. Transparent bactericidal coatings based on zinc and cerium oxides. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14504–14510, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.093>

FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 4063–4104, 2004. <https://doi.org/10.1021/cr030032f>

FERNÁNDEZ-ROPERO, A. J.; SAUREL, D.; ACEBEDO, B.; ROJO, T.; CASAS-CABANAS, M. Electrochemical characterization of NaFePO₄ as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 291, p. 40–45, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.006>

FERRARI, J. L.; OLIVEIRA LIMA, K. DE; PECORARO, E.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; GONÇALVES, R. R. Color tunability of intense upconversion emission from Er³⁺–Yb³⁺ co-doped SiO₂–Ta₂O₅ glass ceramic planar waveguides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 19, p. 9901, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2jm30456b>

FERREIRA, D. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica**. Belo Horizonte, 2013. 131p. (Dissertação de mestrado).

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. DO C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700033>

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. Curitiba, 2011. 65p. (Dissertação de mestrado).

FISHER, T. J.; WANG, M.; IBRAHIM, Y.; STEFFENSMEIER, B.; CHEUNG, C. L. Effect of sodium nitrate on microwave-assisted synthesis of ceria nanocubes. **Materials Letters**, v. 178, p. 71–74, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.186>

FU, J.; XIE, W.; HU, W.; ZOU, L.; QIN, N.; BAO, D. Structure and photoluminescent properties of (200)-oriented Eu-doped CeO_2 thin films fabricated on fused silica substrates by chemical solution deposition. **Thin Solid Films**, v. 573, p. 100–106, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.105>

GANGULI, R.; COOK, D. R. Rare earths: A review of the landscape. **MRS Energy & Sustainability**, v. 5, n. i, p. E9, 2018. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>

GARRIDO PEDROSA, A. M.; SILVA, J. E. C. DA; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; E SILVA, F. R. G. Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, n. 1–2, p. 223–225, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.133>

GODINHO, M. J. **Síntese e caracterização da céria dopada com gadolínio para uso em células combustíveis**. São Carlos, 2007. 102p. (Tese de doutorado).

GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Crystal Growth & Design**, v. 8, p. 384–386, 2008.

GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influence of Microwave Heating on the Growth of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanorods. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 2, p. 384–386, fev. 2008. <https://doi.org/10.1021/cg700872b>

GOMES, T. **Síntese, caracterização estrutural e óptica de filmes de CeO_2 obtidos por pirólise de sais de cério**. Curitib, 2016. 116p. (Tese de doutorado).

GONÇALVES, R. F.; MOURA, A. P.; GODINHO, M. J.; LONGO, E.; MACHADO, M. A. C.; CASTRO, D. A. DE; SIU LI, M.; MARQUES, A. P. A. Crystal growth and photoluminescence of europium-doped strontium titanate prepared by a microwave

hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3549–3554, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.018>

GONG, J.; MENG, F.; YANG, X.; FAN, Z.; LI, H. Controlled hydrothermal synthesis of triangular CeO₂ nanosheets and their formation mechanism and optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 689, p. 606–616, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.030>

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⁺ (f⁰) Ions. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 4, p. 662–669, 2004. <https://doi.org/10.1021/cm034618u>

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area, and Porosity. **Academic Press, London**, 1984. https://doi.org/10.1524/zpch.1969.63.1_4.220

GUO, H. Green and red upconversion luminescence in CeO₂:Er³⁺ powders produced by 785 nm laser. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 1, p. 127–131, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.003>

GUO, M.; LU, J.; WU, Y.; WANG, Y.; LUO, M. UV and visible Raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria. **Langmuir**, v. 27, n. 7, p. 3872–3877, 2011. <https://doi.org/10.1021/la200292f>

GUO, X.; ZHENG, S.; ZHANG, G.; XIAO, X.; LI, X.; XU, Y.; XUE, H.; PANG, H. Nanostructured graphene-based materials for flexible energy storage. **Energy Storage Materials**, v. 9, p. 150–169, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.07.006>

GUO, Y.; TIAN, Y.; ZHANG, L.; HU, L.; ZHANG, J. Erbium doped heavy metal oxide glasses for mid-infrared laser materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 377, p. 119–123, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.001>

GUOXING, C.; QIAOLING, L. I.; YUCAI, W. E. I.; WEIPING, F.; YIQUAN, Y. Low temperature CO oxidation on Ni - promoted CuO - CeO₂ catalysts. **Chinese Journal of**

Catalysis, v. 34, n. 2, p. 322–329, 2013. <https://doi.org/10.1016/S1872>

GUPTA, A.; DAS, S.; NEAL, C. J.; SEAL, S. Controlling the surface chemistry of cerium oxide nanoparticles for biological applications. **J. Mater. Chem. B**, v. 4, n. 19, p. 3195–3202, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6TB00396F>

HAILSTONE, R. K.; DIFRANCESCO, A. G.; LEONG, J. G.; ALLSTON, T. D.; REED, K. J. A study of lattice expansion in CeO₂ Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 34, p. 15155–15159, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp903468m>

HE, H.; YANG, P.; LI, J.; SHI, R.; CHEN, L.; ZHANG, A.; ZHU, Y. Controllable synthesis, characterization, and CO oxidation activity of CeO₂ nanostructures with various morphologies. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7810–7818, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.005>

HE, L.; SU, Y.; LANHONG, J.; SHI, S. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 8, p. 791–799, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60486-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60486-5)

HE, Z.; JIN, G.; GAO, C.; CHEN, Y.; HAN, H.; LIU, J. A new redox flow battery of high energy density with V/Mn hybrid redox couples. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 6, n. 5, p. 53124, 2014. <https://doi.org/10.1063/1.4898368>

HERNÁNDEZ, W. Y.; CENTENO, M. A.; ROMERO-SARRIA, F.; ODRIEZOLA, J. A. Synthesis and Characterization of Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2} Mixed Oxides and Their Catalytic Activities for CO Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 14, p. 5629–5635, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp8092989>

HERNÁNDEZ, W. Y.; LAGUNA, O. H.; CENTENO, M. A.; ODRIEZOLA, J. A. Structural and catalytic properties of lanthanide (La, Eu, Gd) doped ceria. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 11, p. 3014–3020, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.018>

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry, 4th Edition**. England: Pearson. 2005.

HU, H.; NIU, X. Novel controlled hydrothermal synthesis of three different CeO₂ nanostructures and their morphology-dependent optical and magnetic properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 20, p. 17178–17186, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9809-2>

HUANG, C.; WU, X.; REN, W.; SHI, P. Preparation of CeO₂ micro/nanostructure and their photocatalytic properties in glow discharge electrolysis. **Ceramics International**, v. 41, p. 1–4, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.241>

JAMPAIAH, D.; SRINIVASA REDDY, T.; KANDJANI, A. E.; SELVAKANNAN, P. R.; SABRI, Y. M.; COYLE, V. E.; SHUKLA, R.; BHARGAVA, S. K. Fe-doped CeO₂ nanorods for enhanced peroxidase-like activity and their application towards glucose detection. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, n. 22, p. 3874–3885, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6tb00422a>

JHA, S. K.; KUMAR, C. N.; RAJ, R. P.; JHA, N. S.; MOHAN, S. Synthesis of 3D porous CeO₂/reduced graphene oxide xerogel composite and low level detection of H₂O₂. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 308–313, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.051>

JING, M.; WEI, Z.; SU, W.; HE, H.; FAN, X.; QIN, Y.; LIU, J.; YAN, C. Improved electrochemical performance for vanadium flow battery by optimizing the concentration of the electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 324, p. 215–223, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.099>

JING, M.; ZHANG, X.; FAN, X.; ZHAO, L.; LIU, J.; YAN, C. CeO₂ embedded electrospun carbon nanofibers as the advanced electrode with high effective surface area for vanadium flow battery. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 57–65, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.095>

JOHNSON JEYAKUMAR, S.; DHANUSHKODI, T.; KARTHARINAL

PUNITHAVATHY, I.; JOTHIBAS, M. A facile route to synthesis of hexagonal shaped CeO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 4, p. 3740–3745, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5982-3>

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>

KALKREUTH, W.; LOURENZI, P.; OSÓRIO, E. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro. Acaemia Brasileira de Ciências. (2016).

KARL CHINNU, M.; VIJAI ANAND, K.; MOHAN KUMAR, R.; ALAGESAN, T.; JAYAVEL, R. Synthesis and enhanced electrochemical properties of Sm:CeO₂ nanostructure by hydrothermal route. **Materials Letters**, v. 113, p. 170–173, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.036>

KAUR, J.; CHANDRAKAR, D.; DUBEY, V.; PARGANIHA, Y.; SURYANARAYANA, N. S. Structural and photoluminescence study of CeO₂:Eu³⁺ phosphors. **Optics and Spectroscopy**, v. 118, n. 5, p. 742–747, 2015. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15050070>

KHAN, M. A. M.; KHAN, W.; AHAMED, M.; ALHAZAA, A. N. Microstructural properties and enhanced photocatalytic performance of Zn doped CeO₂ nanocrystals. **Sci Rep**, v. 7, n. 1, p. 12560, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11074-7>

KHAN, M. E.; KHAN, M. M.; CHO, M. H. Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–17, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06139-6>

KIM, D.; JIN, Y.H.; JEON, K.W.; KIM, S.; KIM, S.J.; HAN, O. H.; SEO, D.K.; PARK, J.C. Blue-silica by Eu²⁺ -activator occupied in interstitial sites. **RSC Advances**, v. 5, n. 91, p. 74790–74801, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA15641F>

KODAIRA, C. A. **Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstatos e íons**

Terras Raras. São Paulo, 2003. 177p. (Tese de doutorado).
<https://doi.org/10.11606/T.46.2003.tde-06032007-145553>

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90004-J)

KORZHIK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M.; PEIGNEUX, J. P. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO₄ single crystals. **Physica Status Solidi (A) Applied Research**, 1996.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2211540231>

KREMENOVIC, A.; BOZANIC, D. K.; WELSCH, A. M.; JANCAR, B.; NIKOLIC, A. S.; BOSKOVIC, M.; COLOMBAN, P.; FABIAN, M.; ANTIC, B. Effects of Eu³⁺ Concentration on Structural, Optical and Vibrational Properties of Multifunctional Ce_{1-x}Eu_xO_{2-δ} Nanoparticles Synthesized by Thermolysis of 2,4-Pentanedione Complexes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 12, p. 8893–8899, 2012. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6797>

KRISHNA, K.; BUENO-LÓPEZ, A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation part II: Characterisation and catalytic activity with NO + O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3–4, p. 201–209, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.007>

KRISHNA, K.; BUENO-LÓPEZ, A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3–4, p. 210–220, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.009>

KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid State Physics - Advances in Research and Applications**, 1956.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas adsorption characterization of ordered organic-

inorganic nanocomposite materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3169–3183, 1 out. 2001. <https://doi.org/10.1021/cm0101069>

KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift für technische Physik**, v. 12, p. 8, 1931. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.28004>

KUMAR, A.; BABU, S.; KARAKOTI, A. S.; SCHULTE, A.; SEAL, S. Luminescence properties of europium-doped cerium oxide nanoparticles: role of vacancy and oxidation states. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10998–11007, 2009. <https://doi.org/10.1021/la901298q>

KURIAN, M.; KUNJACHAN, C. Investigation of size dependency on lattice strain of nanoceria particles synthesised by wet chemical methods. **International Nano Letters**, v. 4, n. 4, p. 73–80, 2014. <https://doi.org/10.1007/s40089-014-0122-7>

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro. 206p. 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. VON. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report, EUA: p86-748. 2001.

LAVANYA, N.; NIZEYIMANA CLAUDE, J.; SEKAR, C. Electrochemical determination of purine and pyrimidine bases using copper doped cerium oxide nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 530, p. 202–211, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.046>

LEMOS, S. C. DA S. **Preparação e estudo das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas de In_2O_3 puro e dopado com íons La^{3+} e Er^{3+}** . Uberlândia, 2015. 81p. (Dissertação de mestrado).

LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. **Physical Review B**, 1986. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8649>

LI, G.; WU, B.; LI, L. Surface-structure effect of nano-crystalline CeO_2 support on low

temperature CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 424, p. 304–310, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.035>

LI, H.; LU, G.; WANG, Y.; GUO, Y.; GUO, Y. Synthesis of flower-like la or Pr-doped mesoporous ceria microspheres and their catalytic activities for methane combustion. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 11, p. 946–950, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.04.006>

LI, L.; HU, G. S.; LU, J. Q.; LUO, M. F. Review of Oxygen Vacancies in CeO₂-Doped Solid Solutions as Characterized by Raman Spectroscopy. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 28, n. 5, p. 1012–1020, 2012. <https://doi.org/10.3866/Pku.Whxb201203052>

LI, X.; CHEN, F.; LU, X.; NI, C.; CHEN, Z. Modified-EISA synthesis of mesoporous high surface area CeO₂ and catalytic property for CO oxidation. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 6, p. 943–947, 2009. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60367-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60367-1)

LI, X.; XUE, H.; PANG, H. Facile synthesis and shape evolution of well-defined phosphotungstic acid potassium nanocrystals as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst. **Nanoscale**, v. 9, n. 1, p. 216–222, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6nr07680g>

LI, Y.; HAN, J.; XIE, B.; LI, Y.; ZHAN, S.; TIAN, Y. Synergistic degradation of antimicrobial agent ciprofloxacin in water by using 3D CeO₂/RGO composite as cathode in electro-Fenton system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 784, p. 6–12, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.057>

LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. **Sumário Mineral 2016**. Departamento Nacional da Produção Mineral – DNPM. Brasília, 2016.

LIPKA, S. M.; SWARTZ, C. R. **“Hybrid Flow Battery and Mn/Mn Electrolyte System”** (C. for A. E. R. F. Patents., Ed.) United States The University of Kentucky Research Foundation, Lexington, KY (US), 2016.

LIU, H.; LE, Q. Synthesis and performance of cerium oxide as anode materials for lithium

ion batteries by a chemical precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 669, n. 3, p. 1–7, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.235>

LIU, H.; LIU, H. Preparing micro/nano dumbbell-shaped CeO₂ for high performance electrode materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 681, p. 342–349, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.207>

LIU, X.; CHEN, S.; WANG, X. Synthesis and photoluminescence of CeO₂:Eu³⁺ phosphor powders. **Journal of Luminescence**, v. 127, n. 2, p. 650–654, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.03.014>

LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; FIGUEIREDO, A. T. DE; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; PASKOCIMAS, C. A.; VICENTE, F. S. DE; HERNANDES, A. C. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 9, p. 091906, 26 fev. 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2709992>

LÓPEZ, J. M.; GILBANK, A. L.; GARCÍA, T.; SOLSONA, B.; AGOURAM, S.; TORRENTE-MURCIANO, L. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 403–412, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.017>

LOUIE, S. M.; MA, R.; LOWRY, G. V. Transformations of Nanomaterials in the Environment. **Frontiers of Nanoscience**, v. 7, n. 13, p. 55–87, 3 jul. 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099408-6.00002-5>

LOWRY, G. V.; GREGORY, KELVIN B.; APTE, S. C.; LEAD, J. R. Transformations of Nanomaterials in the Environment. **Environmental Sience & Technology**, v. 46, p. 6893–6899, 2012. <https://doi.org/1dx.doi.org/10.1021/es300839e>

LUCENA, P. R. DE; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; IZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. DOS. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, p. 138–144, 2004.

<https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000200011>

MA, L.; WANG, D.; LI, J.; BAI, B.; FU, L.; LI, Y. Ag/CeO₂ nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 36–43, 27 abr. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.039>

MA, M.; WANG, H.; LIANG, S.; GUO, S.; ZHANG, Y.; DU, X. Porous carbon-wrapped cerium oxide hollow spheres synthesized via microwave hydrothermal for long-cycle and high-rate lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 256, p. 110–118, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.041>

MACARIO, L. R. **Efeito das terras raras nas propriedades ópticas do BaMO₃ (M = Zr, Ti)**. Araraquara, 2010. 85p. (Dissertação de mestrado).

MACHIDA, M.; MURATA, Y.; KISHIKAWA, K.; ZHANG, D.; IKEUE, K. On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 13, p. 4489–4494, 2008. <https://doi.org/10.1021/cm800832w>

MAHESWARI, N.; MURALIDHARAN, G. Hexagonal CeO₂ nanostructures: an efficient electrode material for supercapacitors. **Dalton Trans**, v. 45, n. 36, p. 14352–14362, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6dt03032g>

MAITI, S.; PRAMANIK, A.; MAHANTY, S. Extraordinarily high pseudocapacitance of metal organic framework derived nanostructured cerium oxide. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 79, p. 11717–11720, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4CC05363J>

MALLESHAPPA, J.; NAGABHUSHANA, H.; PRASAD, B. D.; SHARMA, S. C.; VIDYA, Y. S.; ANANTHARAJU, K. S. Structural, photoluminescence and thermoluminescence properties of CeO₂ nanoparticles. **Optik**, v. 127, n. 2, p. 855–861, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.114>

MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, n. 1–3, p. 52–58, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.052>

MANDAL, B.; MONDAL, A.; RAY, S. S.; KUNDU, A. Sm doped mesoporous CeO₂ nanocrystals: aqueous solution-based surfactant assisted low temperature synthesis, characterization and their improved autocatalytic activity. **Dalton Trans.**, v. 45, n. 4, p. 1679–1692, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5DT03688G>

MANDAL, B. P.; ROY, M.; GROVER, V.; TYAGI, A. K. X-ray diffraction, μ -Raman spectroscopic studies on CeO₂–RE₂O₃ (RE=Ho, Er) systems: Observation of parasitic phases. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 3, p. 033506, 2008. <https://doi.org/10.1063/1.2837042>

MANJUNATHA, H.; SURESH, G. S.; VENKATESHA, T. V. Electrode materials for aqueous rechargeable lithium batteries. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 3, p. 431–445, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1117-6>

MARIA MAGDALANE, C.; KAVIYARASU, K.; RAJA, A.; ARULARASU, M. V.; MOLA, G. T.; ISAEV, A. B.; AL-DHABI, N. A.; ARASU, M. V.; JEYARAJ, B.; KENNEDY, J.; MAAZA, M. Photocatalytic decomposition effect of erbium doped cerium oxide nanostructures driven by visible light irradiation: Investigation of cytotoxicity, antibacterial growth inhibition using catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 185, n. June, p. 275–282, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.06.011>

MARINHO, J. Z. **Influência dos íons Ce⁴⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco**. Uberlândia, 2017. 160p. (Tese de doutorado).

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800035>

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>

MASALOV, A.; VIAGIN, O.; MAKSIMCHUK, P.; SEMINKO, V.; BESPALOVA, I.; ASLANOV, A.; MALYUKIN, Y.; ZORENKO, Y. Formation of luminescent centers in CeO₂ nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 61–64, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.020>

MATOS, M. G.; FARIA, E. H. DE; CIUFFIA, K. J.; ROCHA, L. A.; NASSAR, E. J.; VERELST, M. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Eu³⁺ E Bi³⁺ NAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTE DA MATRIZ DE YVO₄. v. 41, n. 8, p. 849–856, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170251>

MAYRINCK, C.; SCHIAVON, M. A.; NASCIMENTO, C. S.; GUIMARÃES, L.; DAVOLOS, M. R.; SOUSA GÓES, M. DE; GONÇALVES, R. R.; PIRES, A. M.; RIBEIRO, S. J. L.; FERRARI, J. L. Spherical-shaped Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles with intense photoluminescence emission. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1189–1195, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.047>

MAZZO, T. M.; MENDONÇA DA ROCHA OLIVEIRA, L.; MACARIO, L. R.; AVANSI, W.; SILVEIRA ANDRÉ, R. DA; VIANA ROSA, I. L.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence properties of CaTiO₃:Eu³⁺ nanophosphor obtained by the polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 145, n. 1–2, p. 141–150, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.01.051>

MAZZO, T. M.; MOREIRA, M. L.; PINATTI, I. M.; PICON, F. C.; LEITE, E. R.; ROSA, I. L. V.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A.; LONGO, E. CaTiO₃:Eu³⁺ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 990–997, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.039>

MCBRIDE, J. R.; HASS, K. C.; POINDEXTER, B. D.; WEBER, W. H. Raman and x-ray studies of Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 4, p. 2435–2441, 1994. <https://doi.org/10.1063/1.357593>

MENDIUK, O.; KEPINSKI, L. Synthesis of Ce_{1-x}Er_xO_{2-y} nanoparticles by the hydrothermal method: Effect of microwave radiation on morphology and phase composition. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART B, p. 14833–14843,

2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.077>

MENG, F.; FAN, Z.; ZHANG, C.; HU, Y.; GUAN, T.; LI, A. Morphology-Controlled Synthesis of CeO₂ Microstructures and Their Room Temperature Ferromagnetism. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 444–451, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.06.018>

MEYENDORF, N. G.; SHUVO, M. A. I.; KARIM, H.; ISLAM, M. T.; RODRIGUEZ, G.; NANDASIRI, M. I.; SCHWARZ, A. M.; DEVARAJ, A.; NOVERON, J. C.; VIJAYAKUMAR, M.; LIN, Y. High-performance porous carbon/CeO₂ nanoparticles hybrid super-capacitors for energy storage. v. 9439, p. 94390H, 2015. <https://doi.org/10.1111/12.2084267>

MICHA, D. N.; PENELLO, G. M.; KAWABATA, R. M. S.; CAMAROTTI, T. “Vendo o invisível”: experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, n. 1, p. 01–06, 2011. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172011000100015>

MICHALSKA, M.; HAMANKIEWICZ, B.; ZIÓŁKOWSKA, D.; KRAJEWSKI, M.; LIPIŃSKA, L.; ANDRZEJCZUK, M.; CZERWIŃSKI, A. Influence of LiMn₂O₄ modification with CeO₂ on electrode performance. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 286–291, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.108>

MOCHIZUKI, S.; FUJISHIRO, F. The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 246, n. 10, p. 2320–2328, 2009. <https://doi.org/10.1002/pssb.200844419>

MOELLER, T. The Chemistry of the Lanthanides. In: **Comprehensive Inorganic Chemistry**. Elsevier, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018878-2.50005-2>

MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v. 129, n. 1, p. 63–94, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00318-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00318-5)

MU, G.; WANG, S.; LI, L.; YIN, X.; WAN, G.; TANG, Y.; YI, L. Structural characteristics, luminescent properties and energy transfer processes of CeO₂:Er³⁺ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 690–694, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.020>

MUNOZ, F. F. *et al.* Redox properties of nanostructured lanthanide-doped ceria spheres prepared by microwave assisted hydrothermal homogeneous co-precipitation. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 271–281, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4NR05630B>

MURUGAN, R.; RAVI, G.; VIJAYAPRASATH, G.; RAJENDRAN, S.; THAIYAN, M.; NALLAPPAN, M.; GOPALAN, M.; HAYAKAWA, Y. Ni-CeO₂ spherical nanostructures for magnetic and electrochemical supercapacitor applications. **Phys Chem Chem Phys**, v. 19, n. 6, p. 4396–4404, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6cp08281e>

NAKAJIMA, A.; YOSHIHARA, A.; ISHIGAME, M. Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂. **Physical Review B**, v. 50, n. 18, p. 13297–13307, 1994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.13297>

NAUMOV, A. Review of the World Market of Rare-Earth Metals. **Metallurgy of rare and noble metals**, v. 49, n. 1, p. 14–22, 2008. <https://doi.org/10.3103/S1067821208010045>

NAVA-AVENDAÑO, J.; ARROYO-DE DOMPABLO, M. E.; FRONTERA, C.; AYLLÓN, J. A.; PALACÍN, M. R. Study of sodium manganese fluorides as positive electrodes for Na-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 278, p. 106–113, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.05.023>

NIRUBAN BHARATHI, R.; SANKAR, S. Effects of transition metal element (Co, Fe, Ni) codoping on structural, optical and magnetic properties of CeO₂:Er nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.12.048>

NOLAN, M. Charge compensation and Ce³⁺ formation in trivalent doping of the CeO₂ (110) surface: The key role of dopant ionic radius. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6671–6681, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp112112u>

OFELET, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2009.02424.x>

OLIVEIRA, L. H. DE. **Influência dos íons Cu²⁺ nas propriedades ópticas dos pós de (Ca_{1-x} Cu_x)TiO₃ preparados por métodos químicos**. São Carlos, 2012. 116p (Tese de doutorado).

ORDOÑEZ, J.; GAGO, E. J.; GIRARD, A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 195–205, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>

PADMANATHAN, N.; SELLADURAI, S. Shape controlled synthesis of CeO₂ nanostructures for high performance supercapacitor electrodes. **RSC Advances**, v. 4, n. 13, p. 6527, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3ra43339k>

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld**. Araraquara, 2001. 50p (Tese de livre docência).

PALARD, M.; BALENCIE, J.; MAGUER, A.; HOCHEPIED, J.-F. Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pure and doped cerium oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 79–88, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.10.025>

PANG, H.; CHEN, C. Facile synthesis of cerium oxide nanostructures for rechargeable lithium battery electrode materials. **RSC Advances**, v. 4, n. 29, p. 14872, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4ra00632a>

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Applied optics**, v. 16, n. 3, p. 729–32, 1977. <https://doi.org/10.1364/AO.16.000729>

PAULA, J. S. S. DE. **Síntese e caracterização de materiais à base de Al₂O₃-SiO₂ contendo Eu³⁺ e Prata**. São João Del Rey, 2017. 87p. (Dissertação de mestrado).

PHOKHA, S.; PINITSOONTORN, S.; MAENSIRI, S. Room-temperature ferromagnetism in Co-doped CeO₂ nanospheres prepared by the polyvinylpyrrolidone-assisted hydrothermal method. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 11, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.4766273>

PIKALOVA, E. Y.; MURASHKINA, A. A.; MARAGOU, V. I.; DEMIN, A. K.; STREKALOVSKY, V. N.; TSIAKARAS, P. E. CeO₂ based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 6175–6183, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.132>

PISTOIA, G.; ANTONINI, A.; ROSATI, R.; BELLITTO, C.; INGO, G. M. Doped Li - Mn Spinels: Physical/Chemical Characteristics and Electrochemical Performance in Li Batteries. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 6, p. 1443–1450, 1997. <https://doi.org/10.1021/cm970049c>

POLYAK, Y.; BASTL, Z. XPS and factor analysis study of initial stages of cerium oxide growth on polycrystalline tungsten. **Surface and Interface Analysis**, v. 47, n. 6, p. 663–671, 2015. <https://doi.org/10.1002/sia.5762>

POROSNICU, I.; AVRAM, D.; COJOCARU, B.; FLOREA, M.; TISEANU, C. Up-conversion luminescence of Er(Yb)-CeO₂: Status and new results. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 627–636, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.043>

QU, X. M.; YOU, L. X.; TIAN, X. C.; ZHANG, B. W.; MAHADEVAN, G. D.; JIANG, Y. X.; SUN, S. G. CeO₂ nanorods with high energy surfaces as electrocatalytical supports for methanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 1078–1084, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.025>

RAJ, A. K. V.; RAO, P. P.; SREENA, T. S.; THARA, T. R. A. Influence of local structure on photoluminescence properties of Eu³⁺ doped CeO₂ red phosphors through induced oxygen vacancies by contrasting rare earth substitutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 30, p. 20110–20120, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7cp02741a>

RANGASWAMY, A.; SUDARSANAM, P.; REDDY, B. M. Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 11, p. 1162–1169, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60541-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60541-X)

REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S.; PAULO, S. Fluorita : Estudo Da Solução Sólida Céria-Ítria. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, 2002.

RICCARDI, C. S.; LIMA, R. C.; SANTOS, M. L. DOS; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Preparation of CeO₂ by a simple microwave-hydrothermal method. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 2–3, p. 288–291, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.016>

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, 1969. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

RIVAS, B. DE; GUILLÉN-HURTADO, N.; LÓPEZ-FONSECA, R.; COLOMA-PASCUAL, F.; GARCÍA-GARCÍA, A.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I.; BUENO-LÓPEZ, A. Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO₂ for chlorinated VOCs catalytic combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 121–122, p. 162–170, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.029>

ROMEIRO, F. C. **Controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas de nanocompósitos de óxidos semicondutores obtidos por aquecimento com micro-ondas.** Uberlândia, 2018. 137. (Tese de doutorado). <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2018.787>

ROMEIRO, F. C.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, L. A. J.; CATTO, A. C.; SILVA, L. F. DA; LONGO, E.; NOSSOL, E.; LIMA, R. C. rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 743–751, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.221>

ROVIRA, L. G.; DELGADO, J. J.; ELAMRANI, K.; RIO, E. DEL; CHEN, X.;

CALVINO, J. J.; BOTANA, F. J. Synthesis of ceria-praseodimia nanotubes with high catalytic activity for CO oxidation. **Catalysis Today**, v. 180, n. 1, p. 167–173, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.05.006>

SAHOO, S. K.; MOHAPATRA, M.; ANAND, S. Characterization and optical properties of Eu-doped cubic nano ceria synthesized by using the co-precipitation-hydrothermal route. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 62, n. 2, p. 297–304, 2013. <https://doi.org/10.3938/jkps.62.297>

SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, 1979. <https://doi.org/10.1107/S002188987901325X>

SALUM, D. C. **Marcadores à base de terras raras para detecção de estrogênios sinalizadores em fluídos biológicos**. São Paulo, 2014. 336p. (Tese de doutorado).

SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010. <https://doi.org/10.1021/cm1012153>

SANTOS, M. L. DOS; LIMA, R. C.; RICCARDI, C. S.; TRANQUILIN, R. L.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 30, p. 4509–4511, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.08.011>

SANTOS, R. M. S.; SANTOS, M. F. Quimioluminescência e bioluminescência. **Química Nova**, v. 16, n. 3, p. 200–209, 1993.

SARANYA, J.; RANJITH, K. S.; SARAVANAN, P.; MANGALARAJ, D.; RAJENDRA KUMAR, R. T. Cobalt-doped cerium oxide nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, n. 1, p. 218–224, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.054>

SARAVANAN, T.; SHANMUGAM, M.; ANANDAN, P.; AZHAGURAJAN, M.;

PAZHANIVEL, K.; ARIVANANDHAN, M.; HAYAKAWA, Y.; JAYAVEL, R. Facile synthesis of graphene-CeO₂ nanocomposites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 21, p. 9901–9908, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5DT01235J>

SASTRI, V. S.; BÜNZLI, J. C.; RAO, V. R.; RAYUDU, G. V. S.; PERUMAREDDI, J. R. **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. 2003. p. 1-995 <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51010-5.X5014-7>

SCHLÖTTER, P.; SCHMIDT, R.; SCHNEIDER, J. Luminescence conversion of blue light emitting diodes. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 64, n. 4, p. 417–418, 1997. <https://doi.org/10.1007/s003390050498>

SEMINKO, V.; MAKSIMCHUK, P.; BESPALOVA, I.; MASALOV, A.; VIAGIN, O.; OKRUSHKO, E.; KONONETS, N.; MALYUKIN, Y. Defect and intrinsic luminescence of CeO₂ nanocrystals. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 254, n. 4, p. 2–7, 2017. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600488>

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; SOUSA FILHO, P. C. A luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 242–266, 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150012>

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

SHAPOREV, A. S.; IVANOV, V. K.; BARANCHIKOV, A. E.; TRET'YAKOV, Y. D. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of highly dispersed ZnO powders. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 10, p. 1523–1527, 2006. <https://doi.org/10.1134/S0036023606100019>

SHARMA, A.; VARSHNEY, M.; PARK, J.; HA, T. K.; CHAE, K. H.; SHIN, H. J. Bifunctional Ce_{1-x}Eu_x (0 ≤ x ≤ 0.3) nanoparticles for photoluminescence and photocatalyst applications: an X-ray absorption spectroscopy study. **Phys. Chem. Chem.**

Phys., v. 17, n. 44, p. 30065–30075, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5CP05251C>

SHEHATA, N.; KANDAS, I.; SAMIR, E.; MEEHAN, K.; ALDACHER, M. Parametric study of up-conversion efficiency in Er-doped ceria nanoparticles under 780 nm excitation. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 372–380, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.013>

SHI, S.; HOSSU, M.; HALL, R.; CHEN, W. Solution combustion synthesis, photoluminescence and X-ray luminescence of Eu-doped nanoceria CeO₂:Eu. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 44, p. 23461, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2jm34950g>

SHIRLEY, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. **Physical Review B**, v. 5, n. 12, p. 4709–4714, 15 jun. 1972. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>

SHRIVER, D. F. ; ATKINS, P. W. ; OVERTON, T. L. ; ROURKE, J. P. ; WELLER, M. T. ; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. McGraw-Hill, 2008.

SHUK, P.; GREENBLATT, M.; CROFT, M. **Hydrothermal Synthesis and Properties of Mixed Conducting Ce_{1- x} Tb _{x} O_{2- δ} Solid Solutions**. v. 11, p. 473–479, 2002. <https://doi.org/10.1021/cm980682d>

SILVA, I. DE C. **Investigação in situ da influência reversível da não-estequiometria sobre o perfil da banda Raman do óxido de cério(IV)**. Campinas, 2015. 115p. (Tese de doutorado)

SILVA, J. P. “**Síntese assistida por micro-ondas e caracterização de óxidos de manganês para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia**”. São Carlos, 2008. 260p. (Tese de doutorado).

SILVA, W.; FELIPE, F.; XAVIER, S.; KALITA, L.; EZEQUIEL, M. PAni-coated LiFePO₄ Synthesized by a Low Temperature Solvothermal Method. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p. 1–10, 2019. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-05666>

SINGH, V.; RATHAIAH, M.; VENKATRAMU, V.; HAASE, M.; KIM, S. H. Intense up-conversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CeO_2 powders. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 122, p. 704–710, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.056>

SIQUEIRA JÚNIOR, J. M.; BRUM MALTA, L. F.; GARRIDO, F. M. S.; OGASAWARA, T.; MEDEIROS, M. E. Raman and Rietveld structural characterization of sintered alkaline earth doped ceria. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2–3, p. 957–964, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.084>

SLEIGHTHOLME, A. E. S.; SHINKLE, A. A.; LIU, Q.; LI, Y.; MONROE, C. W.; THOMPSON, L. T. Non-aqueous manganese acetylacetone electrolyte for redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 13, p. 5742–5745, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.020>

SONG, X.; MA, Y.; GE, X.; ZHOU, H.; WANG, G.; ZHANG, H.; TANG, X.; ZHANG, Y. Europium-based infinite coordination polymer nanospheres as an effective fluorescence probe for phosphate sensing. **RSC Advances**, v. 7, n. 14, p. 8661–8669, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6RA27819A>

SONI, S.; KUMAR, S.; DALELA, B.; KUMAR, S.; ALVI, P. A.; DALELA, S. Defects and oxygen vacancies tailored structural and optical properties in CeO_2 nanoparticles doped with Sm^{3+} -cation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 752, p. 520–531, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.157>

SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production, and Perspectives. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>

SOUZA, V. H. R.; HUSMANN, S.; NEIVA, E. G. C.; LISBOA, F. S.; LOPES, L. C.; SALVATIERRA, R. V.; ZARBIN, A. J. G. Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 200–209, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.077>

SPANIER, J. E.; ROBINSON, R. D.; ZHANG, F.; CHAN, S.-W.; HERMAN, I. P. Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering. **Physical Review B**, v. 64, n. 24, 2001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.245407>

SU, Q.; CHANG, L.; ZHANG, J.; DU, G.; XU, B. In situ TEM observation of the electrochemical process of individual CeO_2 /graphene anode for lithium ion battery. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 8, p. 4292–4298, 2013. <https://doi.org/10.1021/jp312169j>

SUN, C.; LI, H.; CHEN, L. Nanostructured ceria-based materials: Synthesis, properties, and applications. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 9, p. 8475–8505, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ee22310d>

SUN, J.; LI, J.; ZHOU, T.; YANG, K.; WEI, S.; TANG, N.; DANG, N.; LI, H.; QIU, X.; CHEN, L. Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery. **Nano Energy**, v. 27, p. 313–319, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.031>

SURESH, R.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R. Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO_2 nanoparticles by chemical precipitation method. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 457–464, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.062>

SZABÓ, Z.; OHMACHT, R.; HUCK, C. W.; STÖGGL, W. M.; BONN, G. K. Influence of the pore structure on the properties of silica based reversed phase packings for LC. **Journal of Separation Science**, v. 28, n. 4, p. 313–324, 1 mar. 2005. <https://doi.org/10.1002/jssc.200401876>

TADOKORO, S. K. **Obtenção e caracterização de cerâmicas de céria com dupla dopagem sandra kiyoko tadokoro**. São Paulo, 2014. 183p. (Tese de doutorado).

TANG, W. X.; GAO, P. X. Nanostructured cerium oxide: Preparation, characterization, and application in energy and environmental catalysis. **MRS Communications**, v. 6, n. 4, p. 311–329, 2016. <https://doi.org/10.1557/mrc.2016.52>

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, n. 3, p. 973–976, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.018>

TAO, Y.; WANG, H.; XIA, Y.; ZHANG, G.; WU, H.; TAO, G. Preparation of shape-controlled CeO_2 nanocrystals via microwave-assisted method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 541–546, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.007>

TATAR, B.; GÖKDEMİR, F. P.; PEHLIVAN, E.; URGÜN, M. The influence of Er^{3+} doping on the structural and optical properties of CeO_2 thin films grown by PED. **Applied Surface Science**, v. 285, n. PARTB, p. 409–416, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.068>

THAKUR, S.; PATIL, P. Rapid synthesis of cerium oxide nanoparticles with superior humidity-sensing performance. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 194, p. 260–268, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.067>

TISEANU, C.; PARVULESCU, V.; AVRAM, D.; COJOCARU, B.; APOSTOL, N.; VELA-GONZALEZ, A. V.; SANCHEZ-DOMINGUEZ, M. Structural, down- and phase selective up-conversion emission properties of mixed valent Pr doped into oxides with tetravalent cations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 12, p. 5793–5802, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3cp54899f>

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, 2001. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>

TOK, A. I. Y.; DU, S. W.; BOEY, F. Y. C.; CHONG, W. K. Hydrothermal synthesis and characterization of rare earth doped ceria nanoparticles. **Materials Science and Engineering A**, v. 466, n. 1–2, p. 223–229, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.083>

TOMAR, R.; KUMAR, P.; KUMAR, A.; KUMAR, A.; KUMAR, P.; PANT, R. P.; ASOKAN, K. Investigations on structural and magnetic properties of Mn doped Er_2O_3 .

Solid State Sciences, v. 67, p. 8–12, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.03.003>

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C. DE; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 353–367, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00515-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00515-X)

TSUNEKAWA, S.; FUKUDA, T.; KASUYA, A. X-ray photoelectron spectroscopy of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. **Surface Science**, v. 457, n. 3, p. 437–440, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00470-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00470-2)

VIMAL, G.; MANI, K. P.; ALEXANDER, D.; BIJU, P. R.; UNNIKRISHNAN, N. V.; ITTYACHEN, M. A.; JOSEPH, C. Facile synthesis of $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped CeO_2 ultrafine nanocrystals and oxygen vacancy site dependent photoluminescence. **Optical Materials**, v. 50, p. 220–228, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.031>

VINODKUMAR, T.; NAGA DURGASRI, D.; REDDY, B. M.; ALXNEIT, I. Synthesis and Structural Characterization of Eu_2O_3 Doped CeO_2 : Influence of Oxygen Defects on CO Oxidation. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 12, p. 2033–2042, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1367-5>

VINODKUMAR, T.; RAO, B. G.; REDDY, B. M. Influence of isovalent and aliovalent dopants on the reactivity of cerium oxide for catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 253, p. 57–64, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.044>

VINOTHKUMAR, G.; AMALRAJ, R.; BABU, K. S. Fuel-oxidizer ratio tuned luminescence properties of combustion synthesized Europium doped cerium oxide nanoparticles and its effect on antioxidant properties. **Ceramics International**, v. 43, n. 7, p. 5457–5466, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.053>

VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; MOURA, A. P.; MACARIO, L. R.; MOREIRA, M. L.; GODINHO, M. J.; E, L.; VARELA, A. J. Materiais Nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 352–357, 2007.

WANG, Z.; QUAN, Z.; LIN, J. Remarkable changes in the optical properties of CeO₂ nanocrystals induced by lanthanide ions doping. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 13, p. 5237–5242, 2007. <https://doi.org/10.1021/ic0701256>

WEBER, W. H.; HASS, K. C.; MCBRIDE, J. R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, v. 48, n. 1, p. 178–185, 1993. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.178>

WU, M.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; FANG, Q.; LIU, X. Hydrothermal preparation of fractal dendrites: Cerium carbonate hydroxide and cerium oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 6, p. 1437–1440, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.020>

WU, X.; NIU, H.; FU, S.; SONG, J.; MAO, C.; ZHANG, S.; ZHANG, D.; CHEN, C. Core–shell CeO₂@C nanospheres as enhanced anode materials for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 19, p. 6790, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3ta15420c>

XAVIER, F. F. S.; BRUZIQUESI, C. G. O.; FAGUNDES, W. S.; MATSUBARA, E. Y.; ROSOLEN, J. M.; ADILSON C. SILVA, B.; CANOBREA, S. C.; AMARAL, F. A. New Synthesis Method for a Core-Shell Composite Based on α -Bi₂O₃ @PPy and its Electrochemical Behavior as Supercapacitor Electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 00, p. 1–9, 2019. <https://doi.org/10.1180/0026461056950293>

XU, B.; ZHANG, Q.; YUAN, S.; ZHANG, M.; OHNO, T. Morphology control and characterization of broom-like porous CeO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 126–132, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.001>

XU, B.; ZHANG, Q.; YUAN, S.; ZHANG, M.; OHNO, T. Synthesis and photocatalytic performance of yttrium-doped CeO₂ with a porous broom-like hierarchical structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 361–370, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.021>

XUE, C.; LI, Q. **Anisotropic gold nanoparticles: Preparation, properties, and applications**. NanoScience and Technology. v. 100. 2015.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-18293-3_3

XUE, F. Q.; WANG, Y. L.; WANG, W. H.; WANG, X. D. Investigation on the electrode process of the Mn(II)/Mn(III) couple in redox flow battery. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6636–6642, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.040>

YAGOUB, M. Y. A.; SWART, H. C.; BERGMAN, P.; COETSEE, E. Enhanced Pr^{3+} photoluminescence by energy transfer in SrF_2 : Eu^{2+} , Pr^{3+} phosphor. **AIP Advances**, v. 6, n. 2, 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4941833>

YAN, M.; WEI, W.; ZUOREN, N. Influence of pH on Morphology and Formation Mechanism of CeO_2 Nanocrystalline. **Journal of Rare Earths**, v. 25, n. 1, p. 53–57, 2007. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60044-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60044-1)

YANO, M.; FUJITANI, S.; NISHIO, K.; AKAI, Y.; KURIMURA, M. Storage characteristics of mercury-free alkaline manganese batteries. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 11, p. 1221–1225, 1998. <https://doi.org/10.1023/A:1003437322233>

YU, J.; CUI, L.; HE, H.; YAN, S.; HU, Y.; WU, H. Raman spectra of RE_2O_3 ($\text{RE}=\text{Eu}$, Gd , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , Sc and Y): Laser-excited luminescence and trace impurity analysis. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 1, p. 1–4, 2014. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60025-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60025-9)

YUAN, Z.; XUEHANG, W.; WENWEI, W.; KAITUO, W. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a cathode material for Na-ion battery. **Ceramics International**, v. 40, n. 8 PART B, p. 13679–13682, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.126>

ZAMPIVA, R. Y. S. **Síntese e dopagem com érbio de forsterita nanoestruturada e sua caracterização microestrutural e de propriedades óticas**. Porto Alegre, 2017. 143p. (Tese de doutorado).

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479,

dez. 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016>

ZAWADZKI, M. Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, n. 1–2, p. 347–351, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.078>

ZHANG, L.; SHEN, Y. One-Pot Synthesis of Platinum-Ceria/Graphene Nanosheet as Advanced Electrocatalysts for Alcohol Oxidation. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 6, p. 887–895, 2015. <https://doi.org/10.1002/celc.201402432>

ZHANG, Z.; LIU, J.; GU, J.; SU, L.; CHENG, L. An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 8, p. 2535–2558, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3EE43886D>

ZHANG, Z.; WANG, Y.; LU, J.; ZHANG, J.; LI, M.; LIU, X.; WANG, F. Pr-Doped CeO₂ Catalyst in the Prins Condensation-Hydrolysis Reaction: Are All of the Defect Sites Catalytically Active? **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 2635–2644, 2018. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04500>

ZHAO, L.; PERRY, N. H.; SASAKI, K.; BISHOP, S. R. Electronic and ionic conductivity of Eu_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ}. **Solid State Ionics**, v. 263, p. 75–79, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.05.010>

ZHENG, S.; LI, X.; YAN, B.; HU, Q.; XU, Y.; XIAO, X.; XUE, H.; PANG, H. Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 18, p. 1602733, 2017. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602733>

ZHOU, H.; XI, J.; LI, Z.; ZHANG, Z.; YU, L.; LIU, L.; QIU, X.; CHEN, L. CeO₂ decorated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries. **RSC Adv.**, v. 4, n. 106, p. 61912–61918, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA12339E>

ZHU, B.; XIA, C.; LUO, X.; NIKLASSON, G. Transparent two-phase composite oxide

thin films with high conductivity. **Thin Solid Films**, v. 385, n. 1–2, p. 209–214, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01874-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01874-5)