



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

EMANOEL JOSÉ FERREIRA DA CONCEIÇÃO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DE
NANOPARTICULAS DE $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$**

BRASÍLIA – DF

2019

EMANOEL JOSÉ FERREIRA DA CONCEIÇÃO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTRUTURAL DE
NANOPARTICULAS DE $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

BRASÍLIA – DF

2019

Dedico esta dissertação aos meus pais Edvaldo e Edinar e minha amada esposa Yessica pelo apoio, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar força, sabedoria e perseverança por estar sempre seguindo em frente e nunca desistindo de alcançar meus objetivos.

Aos meus pais Edvaldo José e Edinar Maria pela educação, amor e apoio que me deram, por estar sempre sustentando e aconselhando para sempre seguir em frente e de nunca se abater dos obstáculos que a vida nos empoeira.

A minha esposa Yessica Acosta Ferreira pelo amor, carinho e apoio, por estar sempre do meu lado ajudando com seus conselhos, por ter paciência em me ouvir e ajudar a sanar minhas dúvidas na pesquisa. E por ser essa pessoa tão grandiosa, amável, nobre e companheira de toda minha vida. Te amo!

Ao meu orientador professor Sebastião William da Silva pela orientação e seus ensinamentos, cuja orientação me fez crescer como profissional pois não teria chegado a esse ponto sem seu valioso apoio.

Ao professor Fermin Aragon pela colaboração na parte experimental e análise de dados.

Aos meus amigos pessoais e de trabalho pela suas amizades e companheirismo.

A agência de fomento CNPq pelo apoio financeiro.

A UnB por me receber como aluno da instituição.

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo, só depende de nossa vontade e perseverança”.

Albert Einstein

RESUMO

Nesse trabalho, nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$), sintetizadas pelo método de precursores poliméricos foram investigadas quanto às suas propriedades estruturais e ópticas por meio das técnicas de Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de transmissão (MET), Absorção óptica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e espectroscopia Raman. Os dados de DRX e MET revelaram que tanto as propriedades estruturais (parâmetro de rede e microdeformação) quanto às morfológicas (tamanho médio e forma) são dependentes do teor de Gd^{3+} presente nas amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Os dados de absorção UV-Vis e de espectroscopia Raman mostraram que a substituição crescente dos íons de Ce^{4+} por Gd^{3+} induz a uma crescente formação de íons de Ce^{3+} e de vacâncias de oxigênio. Verificou-se que a presença de íons Ce^{3+} e de vacâncias de oxigênio são responsáveis pelo comportamento observado tanto para a absorção óptica na região do UV e quanto para razão entre as intensidades integradas dos picos Raman em torno de 550 cm^{-1} (associadas a vacinas intrínsecas de oxigênio) e 600 cm^{-1} (associado a vacâncias extrínsecas de oxigênio) devido à substituição de Ce^{4+} por Gd^{3+} . Por último, as variações espectrais observadas para modo vibracional Raman ativo F_{2g} , como função do teor de Gd^{3+} , descritas por meio do Modelo de Confinamentos de Fônons, permitiram estimar que a densidade de vacâncias de oxigênio presentes na estrutura cristalina das nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ cresce linearmente de $1,5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ para $9 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, quando x varia de 0,00 para 0,20.

ABSTRACT

In this work, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) nanoparticles, synthesized by the polymer precursor method were investigated for their structural and optical properties using X-ray diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Optical Absorption in Ultraviolet and Visible radiation (UV-Vis) region and Raman spectroscopy. The XRD and TEM data revealed that both the structural (lattice parameter and structural microdeformation) and morphological (average size and shape) properties are dependent on the Gd^{3+} content present in the $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ samples. The UV-Vis absorption and Raman spectroscopy data showed that the increasing substitution of Ce^{4+} ions by Gd^{3+} induces the increasing formation of Ce^{3+} ions and oxygen vacancies. It was verified that the presence of Ce^{3+} ions and oxygen vacancies are responsible for the observed behavior both for the optical absorption in the UV region and for the ratio between the integrated intensities of the Raman peaks around 550 cm^{-1} (associated with vacancies intrinsic oxygen) and 600 cm^{-1} (associated with extrinsic oxygen vacancies) due to the substitution of Ce^{4+} by Gd^{3+} . Finally, the spectral variations observed for the Raman active F_{2g} vibrational mode, as a function of the Gd^{3+} content, described by means of the Phonon Constraints Model, allowed us to estimate that the density of oxygen vacancies present in the crystalline structure of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ increases linearly from $1,5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ to $9 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, when x ranges from 0.00 to 0,20

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A estrutura ideal do CeO ₂ vista nas direções (a) [001], (b) [011] e (c) [111]. Círculos brancos e círculos pretos estão representando átomos de Ce e O, respectivamente.	18
Figura 2: O processo de formação de vacância de oxigênio em céria. Um átomo de oxigênio se afasta de sua posição reticulada, deixando para trás dois elétrons, que se localizam em dois átomos de cério, transformando Ce (4+) em Ce (3+).	20
Figura 3: Formação de vacância de oxigênio com dois elétrons. Extraído da referência [14].	21
Figura 4: Ligantes mais utilizados no complexos de Gd ³⁺ . Retirados da referência [25]	25
Figura 5: Esquema de uma CCOS planar[29].	28
Figura 6: Reação do método dos precursores poliméricos	30
Figura 7: Estrutura do Ácido Cítrico	31
Figura 8: Esquema da síntese das NPs de Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ}	38
Figura 9: Ciclos de tratamento térmico utilizados para preparação das nanopartículas de Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ} em forma de pó.	39
Figura 10: (a) Padrões de DRX da fase pura das amostras Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ} (x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2). (b) Ampliações dos padrões de DRX mostrando detalhes da região em torno do pico (111).	41
Figura 11: Padrões de DRX obtidos para as amostras de Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ} (x = 0, 0,01, 0,10 e 0,20 e os resultados dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld usando a fase cristalográfica do tipo cubica fluorita Fm-3m – linhas vermelhas contínuas.	42
Figura 12: Evolução dos parâmetros de rede (a) em função do teor de Gd, comparadas com os resultados encontrados na literatura [36, 38 e 54]	44
Figura 13: Gráficos de Williamson hall obtidos para as amostras Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ} (x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2).	45
Figura 14: (a) Microdeformação (ε) e (b) diâmetro meios <D> em função do teor de Gd nas amostras de Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ}	46
Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o sistema de nanopartículas Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ} , para (a) x = 0,00 (a) e x = 0,20 (b). Os histogramas mostrando distribuição de tamanho das nanopartículas são mostrados nos respectivos painéis. Ampliações mostrando os planos cristalinos (200) (c) e (111) (d) e (d).	49
Figura 16: Espectros de absorção UV-Vis das amostras de Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ}	51
Figura 17: Absorbância em função do teor de Gd (x) das amostras Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ}	52

Figura 18: Espectros Raman, realizados com a linha 405 nm, das amostras $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. A inserção mostra o espectro Raman da amostra com $x = 0,20$ ajustada com curvas lorentzianas.54

Figura 19: O gráfico (a) ilustra a intensidade integrada em função do teor de Gd das regiões 550 e 600 cm^{-1} do espectro Raman das amostras $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. E o (b) ilustra a razão das intensidades das regiões 550 e 600 cm^{-1} em função do teor de Gd.55

Figura 20: Espectro Raman das amostras $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ para $x = 0,00, 0,05$ e $0,20$ como crescidas (linhas em preto) e tratadas termicamente a 1000°C (linhas vermelhas).58

Figura 21: Deslocamento Raman e a largura total a meia altura (FWHM) do modo vibracional F_{2g} ($\sim 465 cm^{-1}$) em função do teor de Gd.59

Figura 22: Ajustes do modo vibracional F_{2g} das amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ usando a modelo de confinamento de fônon (Eq. 12). Os ajustes em torno de 475 cm^{-1} foram obtidos por meio de curvas lorentzianas.61

Figura 23: Concentração de vacâncias de oxigênio como função do teor de Gd obtidos para as amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$63

Figura 24: (a) Padrões de DRX obtidos para a amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,20$ tratada termicamente a 1000°C. Padroes JCPDS para as fases CeO_2 e Gd_2O_3 cúbicas (JCPDS 34-0394 e JCPDS 86-2477, respectivamente) (b) $Gd(OH)_3$ hexagonal (JCPDS 83-2037) (c).65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diâmetros médios obtidos por difração de raios X $\langle D_{DRX} \rangle$, microscopia eletrônica de transmissão $\langle D_{MET} \rangle$ e comprimento de correlação (L) obtidos para as amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

T_c – *Tamanho crítico*

Ce – *Cerio*

Gd – *Gadolinio*

CeO₂ – *Oxido de cério*

CVT – *Catalisadores de três vias*

FCC – *Cúbica de face centrada*

RMN – *Ressonância magnética nuclear*

ACs – *Agentes de contrastes*

NPs – *Nanopartículas*

SOFC – *Células de combustível de oxido sólido*

COG - *Geradores de oxigênio cerâmico*

CGO – *Cério – Gadolínio - Oxigênio*

UV-Vis – *Ultravioleta – Visível*

MET – *Microscopia eletrônica de transmissão*

DRX – *Difração de raios – X*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Óxido de Cério	16
2.2 Gadolínio.....	23
2.3 CeO ₂ dopado com Gd	26
2.4 Precursor Polimérico.....	30
2.5 Método de Rietveld.....	32
2.6 – Modelo de confinamento de fônons.....	33
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	35
3.1 Difração de Raios-X.....	35
3.2 Espectroscopia Raman	35
3.3 Absorção no Ultravioleta – Visível (UV-Vis)	36
3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	36
3.5 Sínteses das Nanopartículas	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 Caracterizações Estrutural e Morfológica.....	40
4.2 Caracterização Óptica	49
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	66
Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	67
6 Referências	68
7 APÊNDICE	73
7.1 Método de Sturges	73
7.2 Propagação do erro.....	73
7.3 Equação de Williamson-Hall plot.....	74
7.4 Forma de calcular a distância interplanar	74

1. INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia envolvem processos, materiais e produtos na escala que varia entre 1 e 100 nm e têm proporcionado aplicações nas indústrias eletrônicas e biotecnológicas entre outras [1]. O estudo destes materiais ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área de conhecimento. Essa área de conhecimento está baseada no fato de que as propriedades físico/químicas estarem fortemente ligadas às dimensões e à forma das partículas que compõem esses materiais ou sistemas. Ou seja, partículas abaixo de um tamanho crítico (T_c) podem apresentar propriedades diferentes daquelas encontradas no material *bulk*. Por exemplo: pode-se variar a energia de emissão de luz de uma nanopartícula semicondutora ou as propriedades magnéticas de uma nanopartícula de óxido de ferro simplesmente variando seu tamanho ou sua forma. Portanto, a pequena dimensão das nanopartículas proporciona propriedades únicas decorrentes da alta relação superfície/volume e da capacidade de obter o confinamento de portadores de cargas. Deste modo, todas as classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, compósitos) podem ter suas propriedades manipuladas sem que se altere sua composição química e/ou estrutural, mas única e tão somente pelo controle do tamanho e formato das partículas [2].

Nos últimos anos, considerável esforço de pesquisa tem sido dedicado ao desenvolvimento de materiais mais eficientes e econômicos para o tratamento de poluentes e para processo de remediação ambiental. Os materiais nanoestruturados de óxido de metal desempenharam um papel importante nesse empreendimento, porque possuem uma excelente combinação de atividade fotoquímica, estabilidade térmica e mecânica. Nesse sentido

nanopartículas óxido de cério (CeO_2) têm se destacado devido ao seu grande *band gap* ($E_g = 3,19$ eV), alta constante dielétrica ($\epsilon = 24,5$) e por apresentarem superfícies altamente reativas em função de defeito na rede cristalina, as quais proporcionam um grande potencial para reações de oxidação-redução, mostrando-se promissor para aplicações em catalisadores, armazenadores de oxigênio e aplicações relacionadas ao meio ambiente e energia como células de combustível de óxido sólida [4].

Assim, o presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar as propriedades estruturais e ópticas de nanopartículas de CeO_2 dopadas com diferentes teores de Gd ($0,00 < x < 0,20$). Para tal, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia Raman.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxido de Cério

Um grande interesse no estudo de óxidos de lantanídeos, em especial no óxido de cério (CeO_2), se deve ao seu vasto potencial de aplicação tecnológica como: armazenamento de oxigênio em conversores catalíticos de três vias para limpeza de gases de escape de motores a combustão, memórias de acesso aleatório (Re-Ram), sensores de gás e oxidação direta de hidrocarbonetos em cédulas de combustíveis de óxido sólido para obtenção de energia elétrica, entre outros [3,4].

Dentre os elementos de C^{4+} , o óxido de cério é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica do tipo fluorita (grupo espacial Fm-3m). O CeO_2 pode ser obtido, a partir de precursores, por calcinação em ar ou atmosfera que contenha oxigênio. O óxido de cério não estequiométrico CeO_{2-x} (sendo x acima de 0,3) também pode ser obtido e neste caso utilizam-se dopantes, tais como metais de transição e outras terras raras, como por exemplo, ferro (Fe), ítrio (Y) ou lantânio (La) [4]. Nesse trabalho foi utilizado o gadolínio (Gd).

A introdução destes elementos na rede cristalina do CeO_2 pode induzir a uma compensação de cargas, gerando vacância de oxigênio, sendo que a mobilidade de oxigênio depende do tipo de dopante empregado. Os compostos de cério têm um enorme potencial para aplicação em diversas tecnologias, principalmente devido a algumas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por composto contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre [4].

Uma outra aplicação para os compostos à base de cério é em processos metalúrgicos, onde estes compostos são adicionados ao aço para eliminar impurezas,

principalmente oxigênio e enxofre, devido à sua alta afinidade para formar ligações com estes elementos, contribuindo para a melhoria significativa da qualidade do aço, aumentando assim sua resistência e ductibilidade. Com estas mesmas finalidades, estes compostos também podem ser adicionados a outras ligas metálicas, tais como ligas à base de cobalto ou níquel, os são utilizadas, por exemplo, em turbinas de aviões. O CeO_2 na forma de sais, cloretos e nitratos, também é utilizado para evitar corrosão de utensílios de alumínio (e suas ligas) substituindo os íons cromatos, que são ambientalmente nocivos [4].

As propriedades catalíticas dos compostos de cério têm sido exploradas em uma ampla gama de aplicações. Uma destas aplicações é o uso de composto a base de cério em sistemas para depuração de emissões de gasosas automotivas (comumente conhecida como “catalisadores”). Um dos maiores problemas ambientais nas grandes cidades é a poluição do ar, sendo que a queima de combustíveis fósseis durante as atividades de transportes é uma das principais causas destas poluições. E os catalisadores mais empregados atualmente são os catalisadores do tipo de três vias (CVT), este tipo de catalisador é composto por vários componentes, dentre os quais se destacam metais nobres [exemplo: platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh)] que atuam como sítios ativos durante as reações de redução. Duas das principais funções dos catalisadores CVT são de oxidar hidrocarbonetos e CO a CO_2 e reduzir os NO_x a N_2 . Nestes processos o CeO_2 atua como armazenador de oxigênio e como estabilizador térmico/estrutural [4].

O CeO_2 é um terra rara não magnético, isolante, e cristaliza na estrutura fluorita cúbica de face centrada (FCC), onde cada cátion Ce^{4+} está cercados por oito ânions O^{2-} formando um cubo. Por sua vez, cada ânion O^{2-} está rodado por um tetraedro formado por quatro íons de Ce, como mostra a figura 1, visto de diferentes orientações. Desta maneira, a célula unitária contém quatro átomos de cério e oito átomos de oxigênio e tem no parâmetro de rede 0,54 nm [5,6].

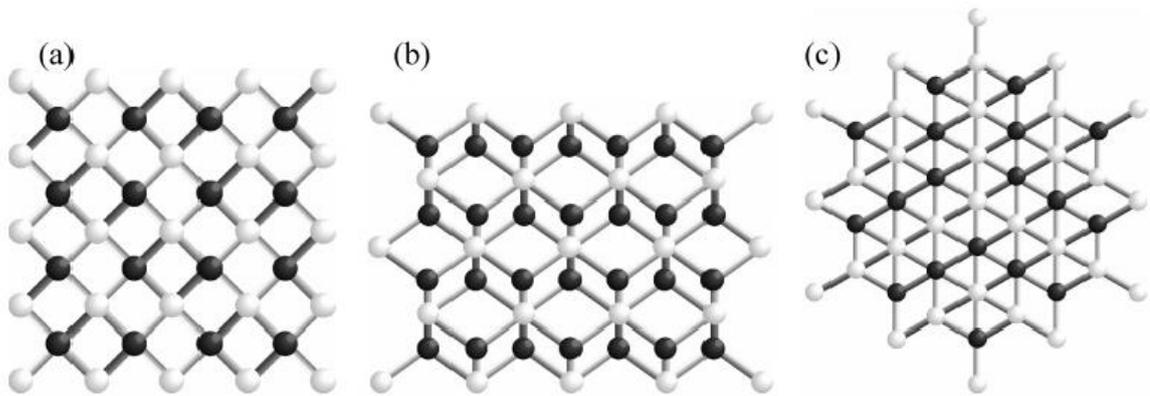


Figura 1: A estrutura ideal do CeO_2 vista nas direções (a) [001], (b) [011] e (c) [111]. Círculos brancos e círculos pretos estão representando átomos de Ce e O, respectivamente.

Os óxidos de cério são compostos refratários porque são opticamente transparentes na região espectral visível e altamente absorventes na região ultravioleta. E a existência de Ce^{3+} trivalente é considerada para reduzir o *band gap* [7].

As energias de formação de vacância de oxigênio se mostra ser um preditor simples e poderoso das atividades de reações catalíticas na céria. Estudo prevê que os catalisadores de céria, com oxigênio superficial de baixa coordenação, são mais ativos em relação a oxidação (por exemplo, de CO a CO_2). Em particular, a energia necessária para extrair oxigênio de uma nanopartículas de céria foi calculada como sendo: $+623\text{KJmol}^{-1}$ (céria – *bulk*) [8].

As aplicações do CeO_2 estão principalmente em reações de oxidação. Uma das características importantes do CeO_2 para os processos catalíticos reside na grande mobilidade de oxigênio em sua rede, possibilitando a mudança do estado de oxidação entre Ce^{3+} e Ce^{4+} (pois este íon tem um alto poder oxidativo), sendo possível alterar o comportamento desse óxido pela introdução de dopantes na estrutura da matriz [9].

A tensão de tração é um fator previsto para produzir a energia necessária para extrair o oxigênio da superfície. Lawrence (2011) e colaboradores mostram que atividade catalítica da céria pode ser projetada através da criação de vacância de oxigênio. Além do defeito, o tamanho

do diâmetro da partícula e nanoestruturação são os principais impulsionadores da atividade catalítica [8].

As vacâncias de oxigênio são defeitos dominantes na estrutura do CeO_2 , e esta formação de defeitos ocorre com a diminuição da quantidade de oxigênio em sua estrutura. Como o oxigênio possui valência (-2) no CeO_2 estequiométrico, este tipo de defeito tende a aumentar a proporção de íons Ce^{3+} em sua matriz tornando-o eletricamente neutro [10].

O processo de formação de vacância de oxigênio ocorre por meio da remoção de um átomo de oxigênio de sua posição na rede, deixando os elétrons que irão localizar-se em dois átomos de Ce, assim sendo, reduzidos: $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Além do mais, segundo Skoroduma e colaboradores [11] a densidade de estados do CeO_2 mostra uma banda estreita e vazia ($4f$) proveniente dos átomos de Ce, entre a banda de valência e condução. Em conformidade com os cálculos realizados por estes autores a energia necessária para a formação de vacância de oxigênio no CeO_2 puro é de 4,55 eV e apenas 0,26 eV quando próxima a um par de íons Ce^{3+} . No modelo em que trata todos os átomos de Ce com valência (+3), a energia de formação de vacância é de 0,84 eV, o que mostra a instabilidade deste composto na forma Ce^{3+}O_2 . Podemos inferir que a formação de vacância é beneficiada pela presença de íons Ce^{3+} e, por conseguinte, a posição mais favorável para os dois íons Ce^{3+} é próxima a vacância de oxigênio. Os autores relatam que o processo de localização/deslocalização dos elétrons pertencentes ao orbital $4f$ dos átomos de Ce está estreitamente relacionado à formação de vacância, sendo esta a base para capacidade de armazenar oxigênio deste material. Este processo pode ser visto na Figura 2 [11].

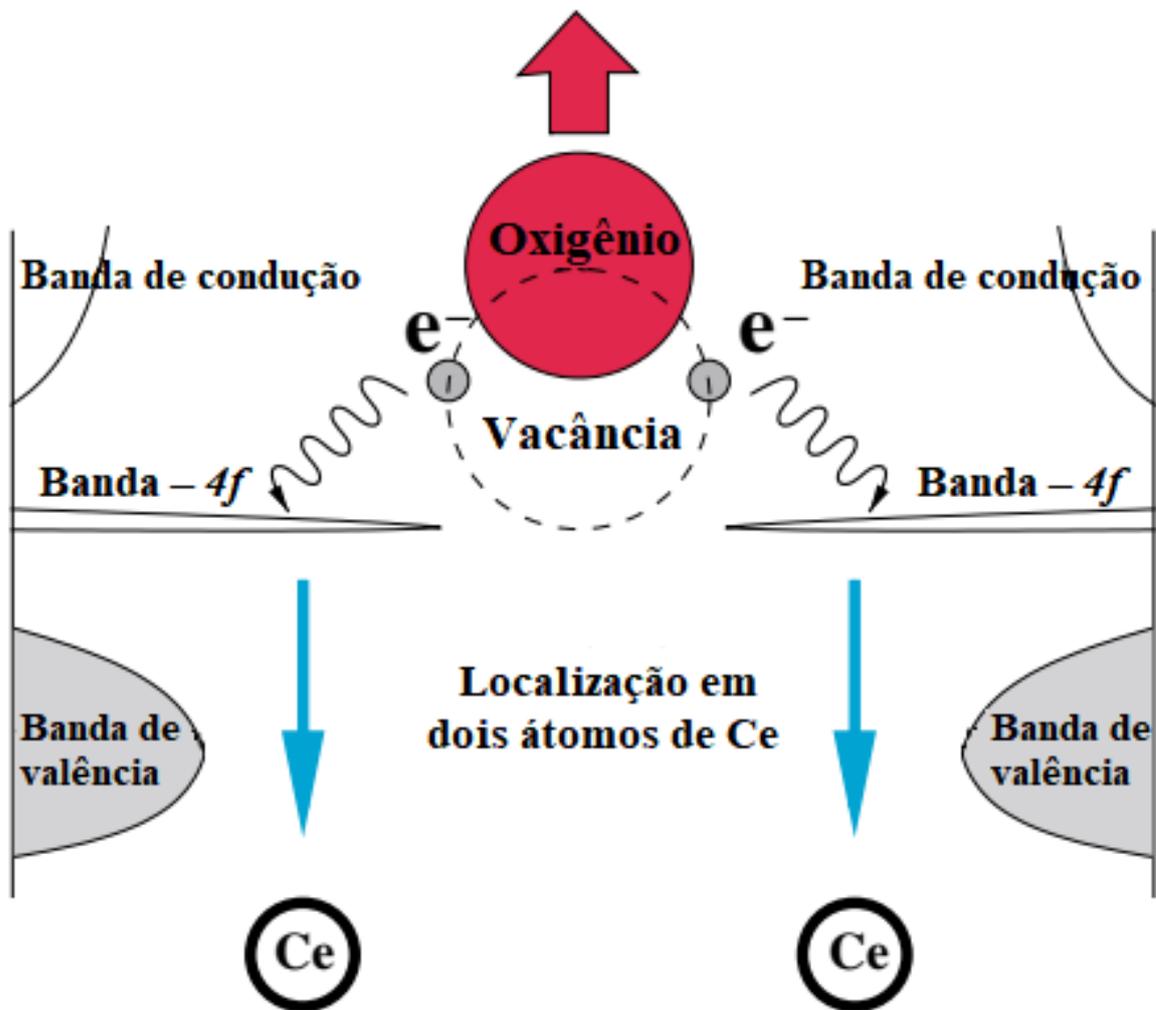


Figura 2: O processo de formação de vacância de oxigênio em céria. Um átomo de oxigênio se afasta de sua posição reticulada, deixando para trás dois elétrons, que se localizam em dois átomos de cério, transformando Ce (4+) em Ce (3+).

Eganami e colaboradores [13], analisaram a formação de outro tipo de defeito: as vacâncias de oxigênio criadas por átomos de oxigênio em posições intersticiais. Estes defeitos desaparecem após tratamentos em temperaturas superiores a 800°C. Um pressuposto possível é que estes íons intersticiais de oxigênio estejam na forma O^{2-} e sejam as espécies ativas responsáveis pela mobilidade de oxigênio que permite a utilização do CeO_2 como base para zircônia (ZrO_2). O defeito causado pela extração desta vacância não possui elétrons aprisionados. Os autores pressupõem que a diminuição na concentração deste tipo de defeito a

altas temperaturas contribuem para degeneração da propriedade de armazenar oxigênio, característica do CeO_2 .

Pushkarev e colaboradores [14] reafirmam que defeitos do tipo vacâncias de oxigênio podem carregar um ou dois elétrons. A vacância de oxigênio com dois elétrons é explicada por um modelo de interação do CeO_2 com o monóxido de carbono (CO), considerando a formação de uma vacância adjacente a dois átomos de Ce, veja a Figura 3.

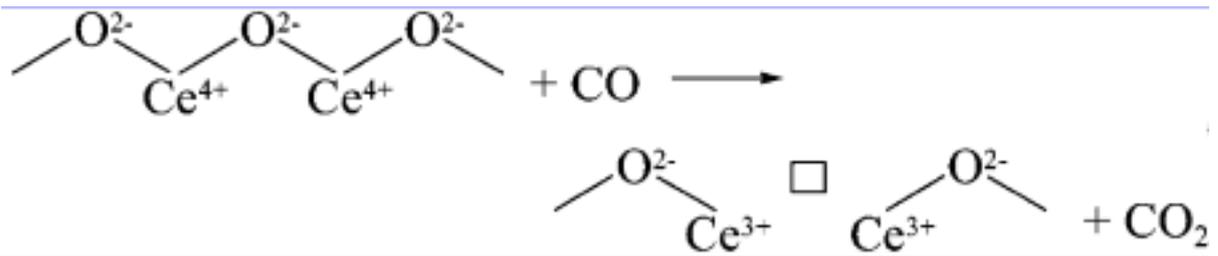


Figura 3: Formação de vacância de oxigênio com dois elétrons. Extraído da referência [14].

Com relação à dopagem, Hu e Metiu [15] estudaram o efeito da inserção de dopantes com valência menor na estrutura do CeO_2 . De acordo com estes autores, a inserção de cátions com valência menor (por exemplo, La^{3+} , Y^{3+} e Gd^{3+}) diminui a energia de formação de vacância gerada tanto nas proximidades dos dopantes quanto distantes dele. Isso ocorre porque o cátion substituinte, por possuir menor valência, cria deficiência de elétron na matriz, portanto, um buraco é criado no topo da banda de valência, diminuindo o nível de Fermi. Quando há a extração de um átomo de oxigênio na rede, um dos dois elétrons deixados pelo oxigênio ocupa o buraco na banda de valência enquanto o outro reduz o estado de oxidação do íon Ce^{4+} . A energia do buraco é menor que a energia do estado (criado pela contenção do Ce) dentro do *band gap*, o que diminui a energia de ativação. Os autores propõem que esses dopantes agem, por consequência, como reservatório aceitadores de elétrons.

Na literatura há um grande número de trabalhos publicados relacionados à estrutura e propriedades do CeO_2 . Podemos ressaltar os trabalhos de Deshpande et al. [16] onde os autores exibem uma correlação entre a variação do parâmetro de rede do CeO_2 e o estado de

valência do Ce. Neste artigo os autores constataam a dependência entre esses parâmetros. Também, a redução no tamanho da partícula (D) leva a um aumento no parâmetro de rede (a) de acordo com a Equação 1.

$$\Delta a = 0,0031D^{-0,4763} \quad (1)$$

Esse feito pode ser entendido levando-se em conta que com a redução de D , o estado de oxidação dos íons de Ce^{4+} são reduzidos para íons Ce^{3+} . Esses íons possuem raio iônico maior (1,034 Å) que os íons Ce^{4+} (0,92 Å). Deste modo a geração de vacância de oxigênio com formação de íons Ce^{3+} leva a uma distorção na simetria local, ocasionando uma mudança no comprimento de ligação Ce – O e, portanto, no parâmetro de rede. Há a dilatação da rede a fim de aliviar a tensão causada pela deformação da estrutura em consequência dos defeitos [16]. Deve-se atentar que para o caso de cristalitos grandes os autores mencionam que a perda de alguns átomos de oxigênio não é suficiente para gerar grandes deformações na estrutura, mas para partículas com cristalitos de ~3nm a perda de um átomo de oxigênio (O) já é suficiente para criar deformação considerável na rede. Além do mais, Deshpande e colaboradores certificam que a concentração de íons Ce^{3+} é inversamente proporcional ao tamanho da partícula e diretamente proporcional ao aumento do parâmetro de rede (a). Para cristalitos pequenos (~3nm), grandes concentrações de vacâncias de oxigênio provocam grandes deformações na estrutura, que por sua vez geram um aumento na concentração de íons Ce^{3+} e por consequência um aumento no parâmetro de rede. Os autores inferiram que para partículas com tamanhos menores haverá uma dilatação no parâmetro de rede (~7%) correspondente ao aumento significativo de íons Ce^{3+} e, por conseguinte, vacância de oxigênio.

De acordo com Tsunekawa et. al. [17] a absorção na região do UV do CeO_2 não é provocada por transições internas entre as bandas Ce $4f$ e Ce $5d$, mas sim por uma transferência de carga entre as bandas (O) $2p$ e (Ce) $4f$. Os autores propõem que o desvio para azul, que corresponde a uma absorção na região UV-A (~310 – 400 nm) é resultado da mudança de

valência dos íons de Ce^{+4} para Ce^{+3} , o que diminui o *band gap* com transferência de carga entre as bandas (O) $2p$ e (Ce) $4f$. Esses resultados apontam que o CeO_2 é um material útil para absorção da luz na região UV-A.

Com base na teoria de grupos a estrutura do CeO_2 possui 9 modos vibracionais representados por $2F_{1u}+F_{2g}$ que são triplamente degenerados. Destes, os modos F_{2g} é Raman ativo e um modo F_{1u} é infravermelho ativo. O outro modo F_{1u} é o modo acústico. No CeO_2 *bulk* a frequência correspondente ao modo Raman ativo está em torno de 465 cm^{-1} , enquanto que a frequência para o modo infravermelho ativo fica em torno de 430 cm^{-1} [50,52].

2.2 Gadolínio

O gadolínio ($Z = 64$ e $M = 157, 25 \text{ u}$) é um metal de transição interna pertencente a família dos lantanídeos com propriedades ferromagnéticas. Juntamente com os outros 16 elementos encontrado na natureza são conhecidos como elementos terras-raras. Eles encontram-se na forma de óxidos, carbonatos, silicatos e fosfatos e são encontrados em toda crosta terrestre em minerais como monazita, bastnaesite e apatita. O óxido de gadolínio correspondente de 0,7% a 4,0% das terras – raras presentes no mineral [18]. O Gd é um elemento de difícil extração do mineral que o contém e apresenta-se como um cristal branco prateado, tem aplicações em componentes eletrônicos e em medicina, é utilizado na forma de quelatos em soluções compostas para realce em exames de imagem [19].

Gadolínio (Gd) é utilizado tanto por seu momento magnético elevado quanto por sua fosforescência. Esta terra rara apresenta um comportamento magnético muito peculiar, o qual permite formar a base da tecnologia de gravação magneto-ótica utilizado para o tratamento de dados de computador. E também é utilizado com ítrio para formar granadas que têm

aplicações em micro-ondas. Esta terra rara pode ser misturada a certos metais, como ferro e cromo para melhorar a sua manipulação e resistência a altas temperaturas e à oxidação [20]. Na área médica é usado como agente de contraste injetável em pacientes submetidos a ressonância magnética nuclear (RMN). Com seu alto momento magnético, o gadolínio (Gd) pode diminuir tempos de relaxação e, portanto, aumentar a intensidade do sinal lido pelo equipamento para aprimorar as imagens criadas. O preenchimento parcial dos orbitais $4f$, singularmente estável, viabiliza aplicações como hospedeiro inerte de materiais luminescentes[21].

Por ser um metal, o Gd deve estar na forma iônica (Gd^{3+}) para se dissolver na água e funcionar como meio de contraste, no entanto, o Gd^{3+} livre é muito tóxico e pode precipitar em vários tecidos[22]. Dessa forma, todos os meios de contraste contendo Gd possuem quelantes na sua composição, existindo duas categorias estruturais: as macrocíclicas, que apresentem o Gd^{3+} localizado no interior da molécula, dificultando sua liberação e conferindo maior proteção, e as lineares, mais estáveis. Quanto à carga, podem ser iônicas e não iônicas.

O íon Gd^{3+} tem maior número possível de elétrons desemparelhados (configuração eletrônica de valência $4f^7$), fato que o torna o mais paramagnético entre os íons estáveis dos metais. Além do mais, a relaxação lenta do spin eletrônico do Gd^{3+} é um fator favorável adicional, como também a alta estabilidade termodinâmica e cinética que esses íons Gd^{3+} manifestam possibilita menor dissociação entre o ligante e o metal no interior do corpo[23,24].

O Gd tornou-se o centro metálico mais utilizado para a produção de agentes de contrastes (ACs). Os setes elétrons desemparelhados do Gd combinados com o tempo de relaxação relativamente longo, torna este lantanídeo um ACs eficaz. O Gd vem sendo utilizado como ACs desde o final da década de 1980. Esses ACs alteram tanto o tempo de relaxação longitudinal (T_1) como o transversal (T_2), no entanto estudos mostram que são mais eficazes em T_1 . O Gd só tem um estado de oxidação disponível em potenciais acessíveis biologicamente

(Gd^{3+}). Os íons Gd^{3+} , quando livres na circulação, são bastante tóxico com meia-vida biológica de algumas semanas. Portanto, para diminuir sua toxicidade, o Gd^{3+} é complexado com ligantes quelatos reduzindo sua meia vida no organismo por volta de 1,5 hora. O íon Gd^{3+} , quando complexado a uma molécula, tem sua farmacocinética alterada, acelerando sua depuração e, assim, diminuindo acentuadamente sua toxicidade relativa. A figura 4 exibe os ligantes mais utilizados nos complexos de Gd^{3+} [25].

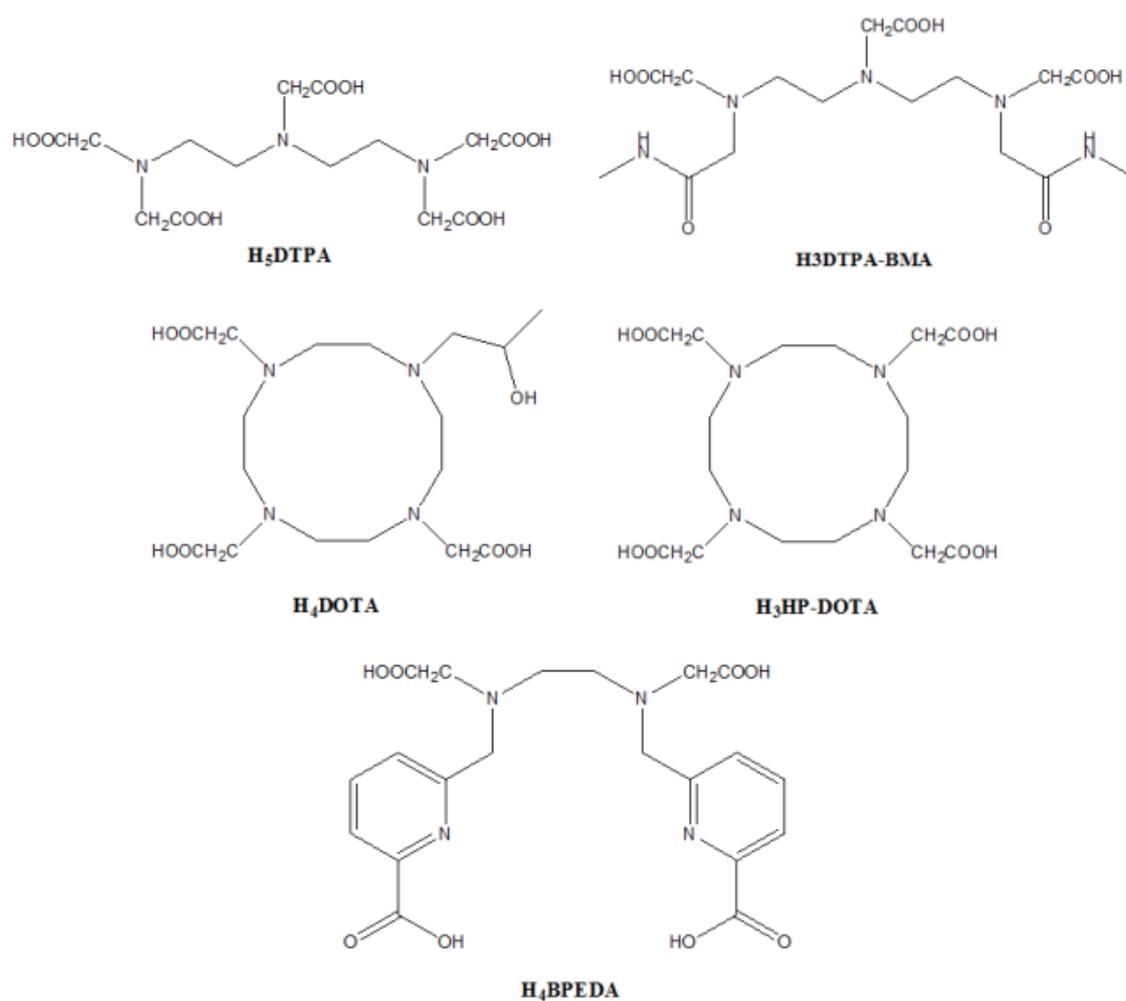


Figura 4: Ligantes mais utilizados no complexos de Gd^{3+} . Retirados da referência [25]

Os ACs baseados em complexos de Gd^{3+} mais utilizados atualmente são Gd-DTPA e Gd-DOTA. O Gd-DOTA (figura 4) foi o primeiro complexo a ser utilizado como ACs oral

negativo, é muito utilizado em exames para o tratamento gastrointestinal. Além de ser o ACs mais utilizado devido sua alta estabilidade, esse composto reduz, tempo de relaxação T_1 (e até certo ponto dos tempos de relaxação T_2 e T_2^*), é frequentemente utilizado durante a visualização de lesões intracraniais com vascularização anormal ou anomalias na barreira hematoencefálica[25].

2.3 CeO₂ dopado com Gd

O CeO₂ puro não é um bom condutor iônico, entretanto, sua condutividade iônica a 700°C aumenta com a substituição de Ce⁴⁺ por íons metálicos de menor valência, sendo o mais empregado o Gd³⁺. Especificamente, quando for dopado com esse material causa a redução do Ce⁴⁺ para Ce³⁺, fazendo que na rede cristalina do CeO₂ surja vacância de oxigênio (O)[26].

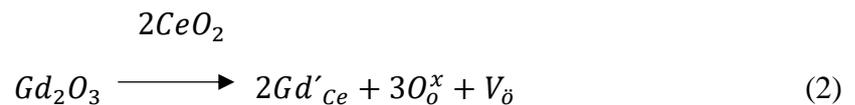
O CeO₂ dopados com Gd tem uma vasta aplicação em células a combustível no cenário atual, e estas células se destacam como dispositivo para geração de energia devido a sua alta eficiência na conversão de energia e redução no impacto ambiental e por sua elevada eficiência na conversão direta da energia química em eletricidade, além da flexibilidade de combustível[27].

O CeO₂ dopados com Gd é um material usado em células de combustível de óxido sólido (SOFCs – Solid Oxide Fuel Cell) e geradores de oxigênio cerâmico (COGs – Ceramic Oxygen Generation), tem um grande potencial para substituir a zircônia estabilizada com ítrio mais comum como eletrólito e também operar a temperaturas mais baixas devido à sua condutividade iônica muito mais alta. Já que o CeO₂ não dopado tem um potencial de uso nos ânodos da SOFC e COG, pois em pressão parcial de oxigênio (PO₂) apresenta baixa condutividade eletrônica iônica e atua como catalizador para oxidação de combustível. O CeO₂

quanto não dopado tornam-se deficientes em oxigênio por meio da formação de vacância a altas temperaturas e em baixo PO_2 , mantendo a estrutura fluorita[27]. A presença de Gd no CeO_2 conserva sua estrutura cristalina, além disso, adição do Gd favorece na formação de vacâncias intrínsecas e extrínsecas no CeO_2 , levando o aumento da condutividade iônica do sólido[28].

O CeO_2 dopadas com metais terras raras constitui um material promissor, devido a elevada condutividade iônico do sólido. A dopagem do CeO_2 com teor de Gd inferior a 30% em mol de acordo com a literatura garante a formação da solução sólida entre os óxidos, sem a segregação de uma segunda fase[28]

O óxido de gadolínio possui estrutura cúbica e sua introdução na estrutura cristalina do CeO_2 ocorre de acordo com a equação:



Portanto, de acordo com a notação de Kröger e Vink, Gd'_{ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon Gd^{3+} , O_o^x representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e V_o é a vacância de oxigênio duplamente ionizada.

Nota-se que os materiais terras raras são promissores em combustíveis de óxido sólido (CCOS), e existem vários tipos destes dispositivos: planares, cilíndricas, tubulares, etc. e os principais componentes são: catodo, eletrólito, anodo e interconectores (ou placa separadora) como descrito na Figura 5.

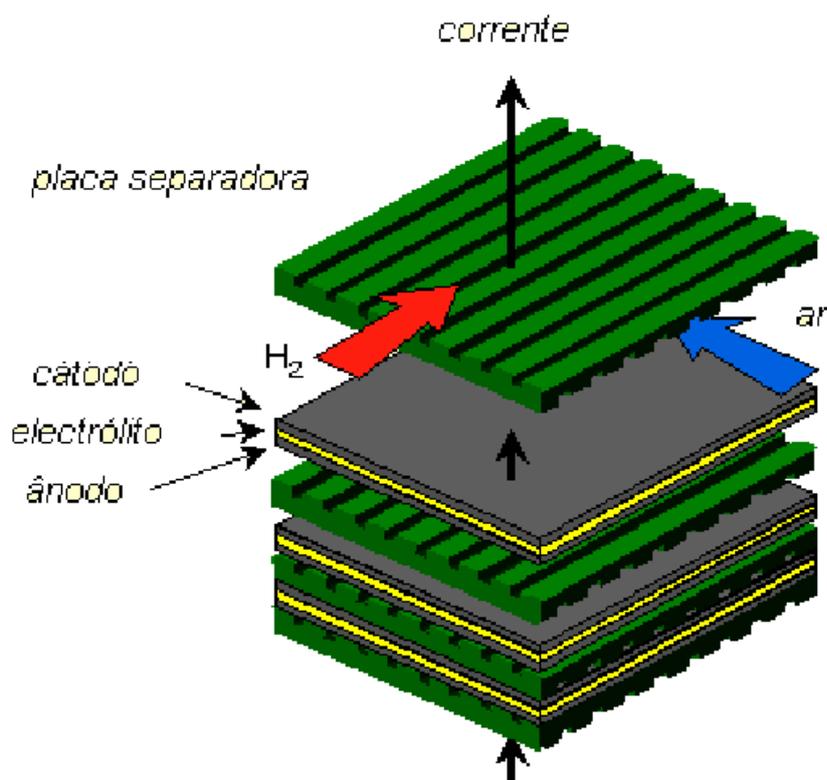


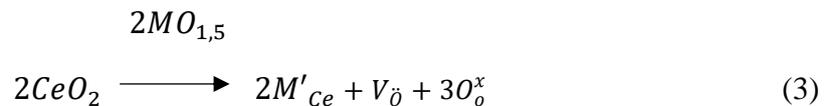
Figura 5: Esquema de uma CCOS planar[29].

Os eletrólitos sólidos à base de CeO_2 tem chamado a atenção devido à possibilidade de ser usado em células combustíveis para operação em temperaturas intermediárias (450°C - 600°C). A vantagem na utilização de temperatura mais baixa de operação é considerada como aumento na vida útil e também redução dos custos do sistema. A substituição do íon Ce^{4+} por íons trivalentes das terras raras, promove a criação de vacâncias aniônicas para manter o equilíbrio das cargas.

Os eletrólitos sólidos utilizados em células de combustíveis são membranas altamente densas e exclusivamente condutoras de íons de oxigênio. A condutividade iônica, a estabilidade de fases e outras propriedades dos condutores de íons oxigênio são dependentes das características físico-químicas tanto dos materiais de partida quanto do produto sintetizado. Numa estrutura tipo fluorita os números de coordenação do íon oxigênio e do cátion da matriz (Ce, Zr, Hf ou Th) são respectivamente 4 e 8[29]. A dopagem da matriz com cátions de menor

valência induz à criação de vacâncias de oxigênio, para efeito de compensação de carga, por essa razão a condutividade pode variar de acordo com o tipo de dopante. Já para as soluções sólidas, ocorre com a frequência que a célula unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança da composição.

A literatura argumenta que a condutividade iônica, bem como a estabilidade térmica são muito dependentes do tipo de concentração do dopante[12,55]. A condução é dada pela existência de vacâncias de oxigênio provocada por defeitos nesse material. A inserção de dopantes com valência próxima (M_{1-x}) a do íon a ser substituído e assim como com o raio iônico próximo ($\pm 15\%$ do íon substituído) produz um certo número de vacâncias que vão contribuir para uma maior condução iônica no material comparado ao mesmo material sem dopante, como por exemplo na equação abaixo:



O CeO_2 dopada com gadolínio (CGO) é uma alternativa de eletrólito sólido possibilitando uma menor temperatura de trabalho entre 500-600°C, o que representa uma diminuição nos custos de operação[30].

A substituição parcial do dopante gadolínio por óxidos trivalentes (co-dopagem) no CeO_2 com Gd vem demonstrando um aumento na condutividade iônica dos CGO, como no caso do $Ce_{0,8}Gd_{0,2-x}Sm_xO_{1,9}$ através da associação de vacâncias.

2.4 Precursor Polimérico

O método dos precursores poliméricos trata-se da formação de uma rede polimérica a partir de um poliálcool carboxílico com cátions de interesse distribuídos homogeneamente ao longo desta cadeia polimérica e que, quando calcinada, obtém-se um óxido estequiométrico. A fonte dos cátions é variada, podendo ser carbonatos, hidróxido, alcóxidos, nitratos ou cloretos, ou qualquer outro sal que assegure pureza, solubilidade em solução e fácil eliminação do ânion. A reação de poliesterificação ocorre entre o quelato citrato metálico e o etileno glicol quando da eliminação do solvente aquoso como esquematizado na figura 6.

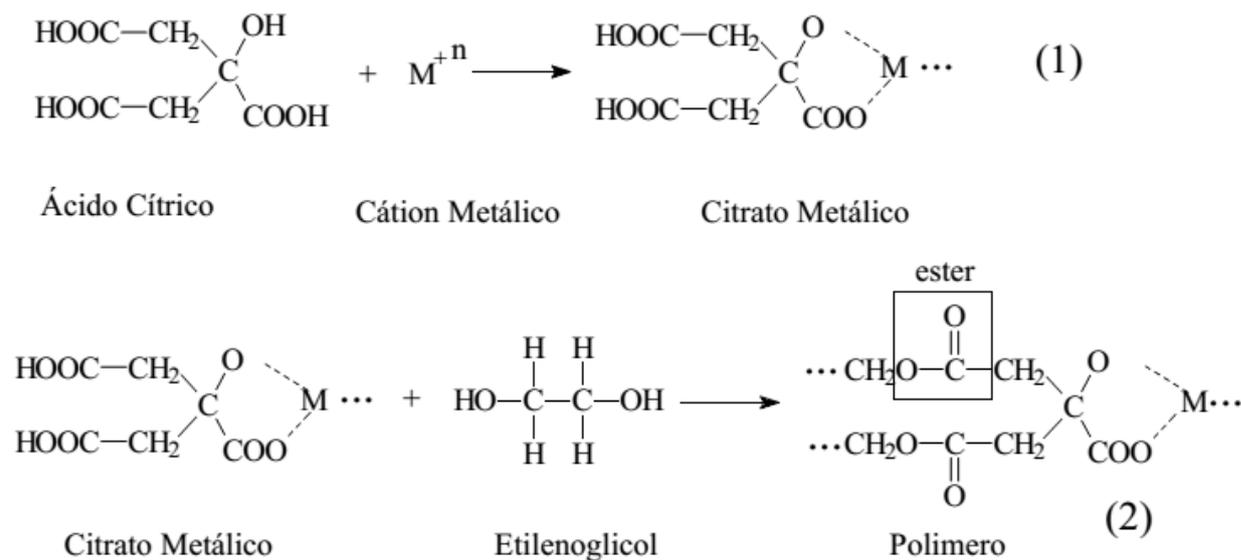


Figura 6: Reação do método dos precursores poliméricos

Primeiro forma-se o citrato metálico em meio aquoso entre o ácido cítrico e o cátion metálico, como na equação (1) da figura 6.

A estrutura do ácido é apresentada na figura 7, para cada três moléculas de ácido cítrico presentes na solução inicial, uma permanece sem combinar com nenhum elemento e pode ser removida da mistura por evaporação ou decomposição. A formação dos complexos libera NO_3^- que fica livre para produzir ácido nítrico e vários óxidos de nitrogênio[31].

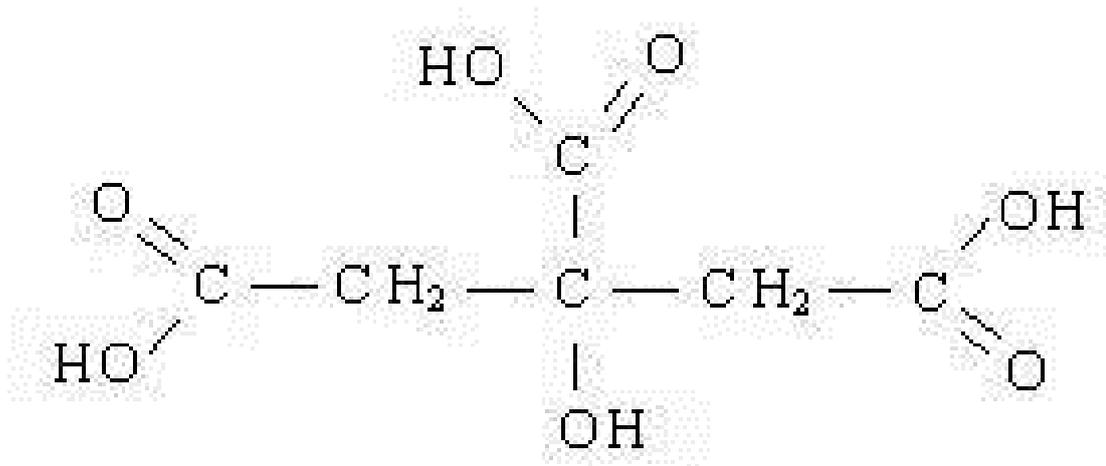


Figura 7: Estrutura do Ácido Cítrico

A técnica de complexação de cátions, quando comparada a outras técnicas de sínteses similares, é simples, introduz menor quantidade de material orgânico, resultando em pequenas quantidades de carbono residual, e é adequada para a obtenção de cerâmicas densas.

O método de Precursores Poliméricos é um procedimento empregado para a síntese de diversos materiais. Esse método é baseado na quelação ou complexação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico. O processo de quelação ocorre quando os metais de interesse e o ácido cítrico, que faz a função do ácido hidroxicarboxílico, são misturados em água. O ácido cítrico coordena-se aos metais respeitando o número de ligantes que o metal aceita. A função do ácido cítrico na solução é manter a distribuição homogênea e aleatória dos cátions na solução, evitando qualquer segregação ou perda estequiometria. No entanto, essa é uma das principais vantagens do método dos precursores poliméricos em relação aos outros métodos existentes na literatura: a possibilidade de autocontrole estequiométrico em nível molecular.

O método dos precursores poliméricos apresenta ainda outras vantagens, tais como alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais manométricos, facilidade para inserção de dopantes desejados. Outra vantagem, provavelmente a maior, é que as temperaturas

requeridas para a obtenção dos materiais são mais baixas comparadas a de mistura convencional de óxidos.

Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico, resíduos dos precursores com esqueleto de carbônico utilizados durante a síntese, no material obtido. Tem – se nesse caso, uma fase inorgânica de interesse e uma fase orgânica que não interessa. Essa desvantagem do método pode ser facilmente circundada, uma vez para eliminar a matéria orgânica pode-se submeter o pó obtido a um tratamento térmico à baixa temperatura (400°C/3h).

2.5 Método de Rietveld

O método de Rietveld usa um algoritmo que otimiza uma curva teórica para minimizar a soma ponderada das diferenças ao quadrado dos valores das intensidades observadas e calculadas ($\sum_{i=1}^n \omega_i (Y_{Ci} - Y_{Oi})^2$), onde a função de peso é $\omega_i = 1/Y_{Oi}$, Y_{Oi} refere – se à intensidade observada e Y_{Ci} indica a intensidade calculada na posição $2\theta_i$. Valores que quantificam a qualidade do refinamento são importantes para o mesmo, pois estes parâmetros são chamados de fatores – R.

O Método de Rietveld é bastante utilizado em diferentes tipos de análise e foi uma técnica desenvolvida na década de 60 por H.M. Rietveld, em que enfrentava dificuldades no estudo de alguns tipos de estruturas cristalinas devido á sobreposição dos picos de reflexão obtidos nos estudos de difração de nêutrons. E foi a partir da década de 70 que esse método passou a ser aplicado para o refinamento de dados de difração de raios – X.

Diferente de outras abordagens, o método de Rietveld não busca medir intensidades integradas de picos individuais, mas sim, de todo padrão de difração. A medida da intensidade em cada passo de 2θ constitui um ponto e o conjunto inteiro de dados que é comparado com os

calculados. Isto inclui as modificações do perfil devido a efeitos experimentais tais como a forma do pico, absorção, correções de polarização, fator de Debye – Waller, geometria da amostra, *background*, e entre outros parâmetros.

Um padrão de difração em um pó cristalino pode ser pensado como uma coleção de perfis individuais de reflexão, cada um dos quais com um peso, uma posição de pico, uma largura, caudas que decaem gradualmente com a distância de uma posição de pico, e uma área integrada que é proporcional a intensidade de Bragg, I_K , onde K refere – se aos índices de Miller, h , k e l .

Onde y_{ci} é dado por:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 H(\Delta T) P_k A + y_{bi} \quad (4)$$

em que s é um fator de escala, K representa os índices de Miller para uma dada reflexão, L_K contém o fator de polarização de Lorentz e fator de multiplicidade, $H(\Delta T)$ é o perfil de reflexão, P_K é uma função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_K é o fator de estrutura para K – ésima reflexão de Bragg e y_{bi} é a intensidade do *background* para o i – ésimo passo.

Algumas condições teóricas e experimentais precisam ser observadas para obter bons resultados no uso do Refinamento de Rietveld. Primeiro, as informações estruturais de “entrada” (dimensões da célula unitária, posições atômicas, ocupação de sítios atômicos, entre outros) carecem de ser próximas àquelas que serão determinadas pelo refinamento. Em termos experimentais, é importante assegurar um alinhamento apurado do difratômetro, posicionamento correto da amostra, escolha correta da fenda Soller (a qual limita a divergência lateral do feixe no difratômetro), eliminação dos efeitos de orientação preferencial, etc.

2.6 – Modelo de confinamento de fônons

Modelo de confinamento de fônons (Phonon Confinement Model – PCM)

No modelo sugerido por Richter (RICHTER, 1981), na qual considera que a função de onda de um fônon está parcialmente confinada no volume de um cristalito pode – se escrever a função de onda para um fônon com vetor de onda \vec{q}_0 em um cristal infinito como sendo:

$$\Phi(\vec{q}, \vec{r}) = u(\vec{q}, \vec{r}) \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) \quad (5)$$

em que $u(\vec{q}, \vec{r})$ tem a periodicidade da rede. Então:

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(\vec{r}, \vec{L}) \Phi(\vec{q}, \vec{r}) = \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) u(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad (6)$$

Assim, $W(\vec{r}, \vec{L})$ é a fração de ponderação. Richter et al. adotou $W(\vec{r}, \vec{L})$ como uma função gaussiana, $\exp\left(-\frac{2r^2}{L}\right)$, com amplitude de fônons de $\frac{1}{e}$ na fronteira do microcristal.

Para calcular o efeito no espectro Raman, expande Ψ' em séries de Fourier:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int C(\vec{q}_0, \vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (7)$$

com coeficientes de Fourier $C(\vec{q}_0, \vec{q})$ dados por:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) d^3r \quad (8)$$

A função de onda do fônon do micro cristal é a superposição das autofunções com os vetores \vec{q} centrados em \vec{q}_0 . Para um cristal esférico, podemos escrever:

$$|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2 \cong \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \quad (9)$$

em que foi negligenciado o fator de escala. Assumindo que $\vec{q}_0 = 0$, o qual é adequado para um espalhamento de fônon.

O espectro Raman de primeira ordem $I(w)$ será:

$$I(w) \cong \int \frac{|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma^2/2)^2} d^3q \quad (10)$$

onde $\omega(q)$ é a curva de dispersão do fônon e Γ_0 é a largura natural de linha. Para simplificar o cálculo, foi usado uma zona de Brillouin esférica e considerado uma curva de dispersão de fônons isotrópica.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo será apresentadas as técnicas de caracterização e o método de síntese para NPs de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

3.1 Difração de Raios-X

As medidas de difração de Raios x (DRX) foram realizadas no Laboratório de Raios x do Instituto de Geociências UnB. Utilizou-se um difratômetro *Rigaku*, modelo Ultima IV na configuração $\theta - 2\theta$, no intervalo angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, operando com velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ e passo de $0,05^\circ$. A radiação utilizada foi a Cu-K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

Os dados de difração de raios x foram refinados por meio do Método de Rietveld. Para isso, uma amostra de silício cristalino foi utilizada com padrão (NIST 640d). Para o refinamento foi utilizado o software GSAS e a interface EXPOGUI [33, 34]. Para o ajuste do background, utilizou-se a função polinomial de primeiro tipo Chebyshev. A função de perfil utilizada foi a de número 1. Foram refinados os parâmetros de rede, shift, LX, LY e Uiso.

3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro modelo HORIBA modelo Labram HR Evolution (RAMAN SPECTROMETER – HORIBA Scientific) do Laboratório de Espectroscopia Raman do Instituto de Física – UnB. As medidas Raman foram realizadas a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas com a linha 405 nm O feixe de laser com

potencia de 2 mW foi focalizado amostra por meio de uma objetiva 50x. O sinal Raman foi detectado utilizando o detector CCD (Charge - Coupled Device).

3.3 Absorção no Ultravioleta – Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram realizados e um espectrômetro SHIMADZU modelo UV-600, Laboratório de Espectroscopia Óptica do Instituto de Física – UnB. As análises foram realizadas no intervalo de 200 – 1400 nm. Foi utilizado uma esferas integradoras.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JSM-6610, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

3.5 Sínteses das Nanopartículas

- *Preparação das Nanopartículas*

As nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ foram sintetizadas pelo método de precursores poliméricos, derivado do método de Pechini. A preparação é dividida em etapas. (i) Utilização do nitrato de cério, que é usado como precursor das nanopartículas, (ii) Preparação da resina, (iii) Processo de dopagem e (iv) Tratamentos térmicos.

- *Materiais e reagentes*

Os materiais utilizados para a preparação de nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ foram kitasato, papel filtro, béquers de diferentes tamanhos, agitador magnético com aquecimento, barra magnética, termômetro. Os reagentes químicos foram etileno glicol $HOCH_2OH$; ácido cítrico $HOC(CH_2CO_2H)_2CO_2H$; nitrato de cério $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; nitrato de gadolínio $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e água destilada preferencialmente deionizada.

- *A preparação do precursor polimérico (resina)*

O ácido cítrico foi introduzido lentamente no etileno glicol, previamente aquecido à aproximadamente $70^\circ C$. A dissolução deve ser completa, mas sem o início de reação de polimerização a qual é evitada mantendo a solução a temperatura inferiores a $70^\circ C$. O nitrato de cério foi então introduzido lentamente (adição de água com uma pisseta, se for necessário para ajudar a dissolução e evitar transbordamento na reação) na solução em quantidade de 20,6% em massa, sendo dissolvido em uma mistura de 47,7% em massa de ácido cítrico e 31,7% em massa de etileno glicol. Quando necessário, pequenas quantidades de água foram adicionadas devido a reação exotérmica. As porcentagens dos reagentes para síntese das nanopartículas foi baseado no artigo da ref.[3].

A temperatura foi mantida a aproximadamente $180^\circ C$ durante a dissolução formando um polímero viscoso, quanto maior o tempo mais viscoso fica o polímero, então deve verificar – se quando ocorreu a polimerização (a polimerização ocorre quando existe muita eliminação de gases). Armazenar em uma embalagem plástica, pois pode ocorrer contaminações de silício se ficar muito tempo em béquer de vidro. O rendimento pode ser verificado através de um tratamento térmico de $500^\circ C$ a uma taxa de $5^\circ /mim$ por 15h. A Fig.10 mostra o esquema da síntese das NPs de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

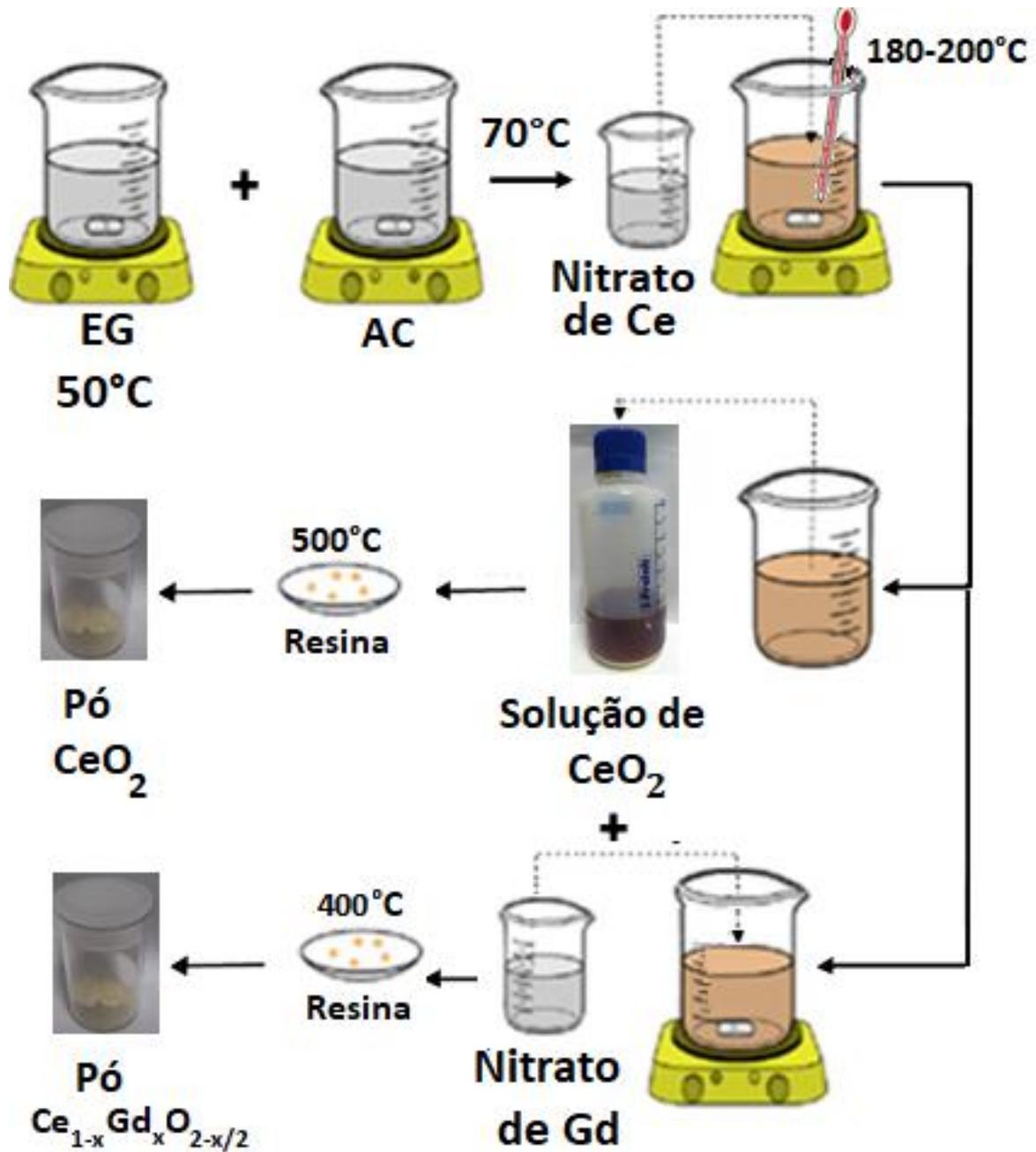


Figura 8: Esquema da síntese das NPs de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

- *Processo de dopagem*

Uma vez feito o cálculo molar requerida do dopante e do precursor polimérico. A porcentagem de dopante (na forma de nitrato) é dissolvida em água destilada. Esta solução é adicionada à resina. A mistura é colocada no agitador por 15min, para a total homogeneização da solução. Finalmente, a solução é levada ao forno para realizar o tratamento térmico da

transformação do precursor polimérico líquido em pós de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ foi realizado em duas etapas: (i) Tratamento prévio a 400°C por 3h para pirólise do polímero; imediatamente o pó foi desaglomerado num almofariz de ágata. (ii) Em seguida o produto foi submetido a calcinação de 500°C por 15h, A figura 13 mostra o tratamento descrito.

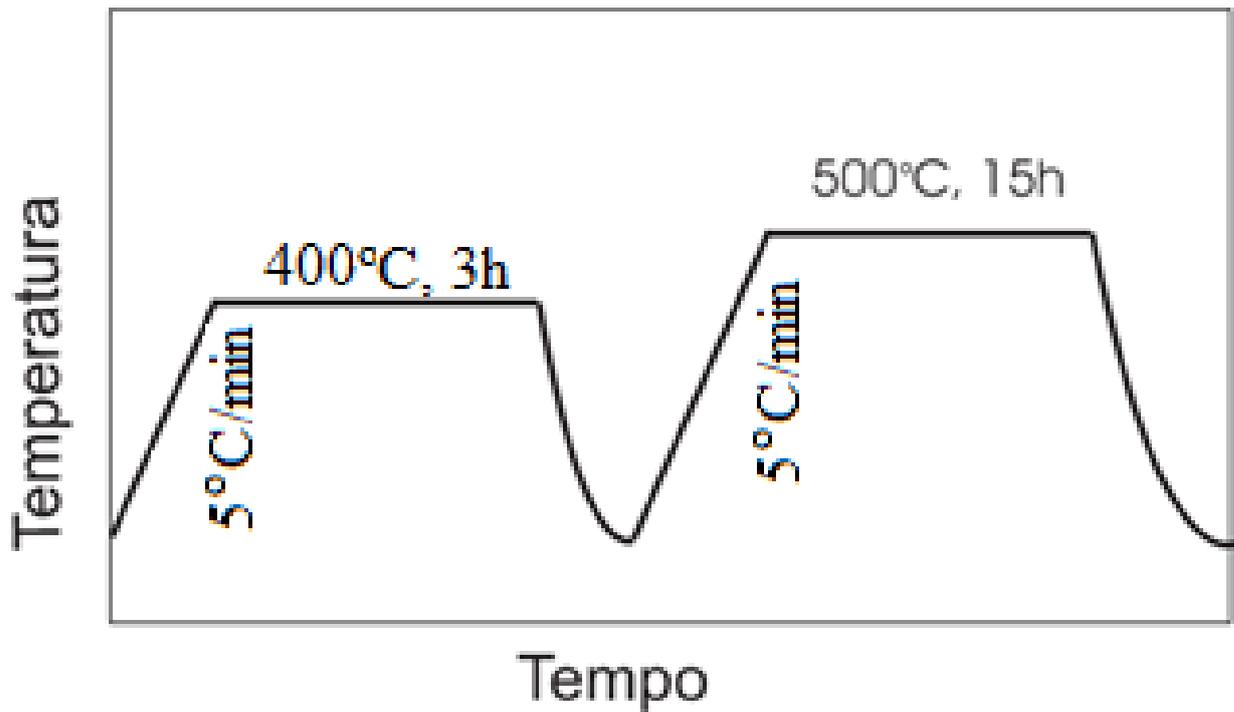


Figura 9: Ciclos de tratamento térmico utilizados para preparação das nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ em forma de pó.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações Estrutural e Morfológica

Padrões de difração de raios X (DRX) das amostras contendo nanopartículas (NPs) de óxido de cério dopadas com diferentes teores de gadolínio ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) são mostrados na Fig. 10. As reflexões observadas são bem indexadas como uma estrutura cristalina do tipo fluorita cúbica, com grupo espacial ($Fm - 3m$), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 34-0394, para o $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Não foi detectada a presença de fases cristalinas secundárias, demonstrando que todos os íons de Gd^{3+} foram incorporados na estrutura cristalina.

Podem-se observar na Fig. 10 pequenas variações nas intensidades relativas bem como nas posições angulares dos picos de difração com o aumento do teor de Gd^{3+} . Contudo, a mais pronunciada mudança verificada é o alargamento dos picos de difração com o aumento de x (ver Fig 10 (b)).

A fim de entender melhor o efeito da substituição dos íons de Ce^{4+} pelos íons de Gd^{3+} nos padrões de difração de raios-X das amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ os difratogramas foram analisados usando o método de Rietveld. Para isso foi utilizado o programa GSAS [33] e a interface EXPGUI [34]. A Fig. 11 mostra em detalhes os resultados dos ajustes para as amostras com $x = 0,01, 0,10, e 0,20$.

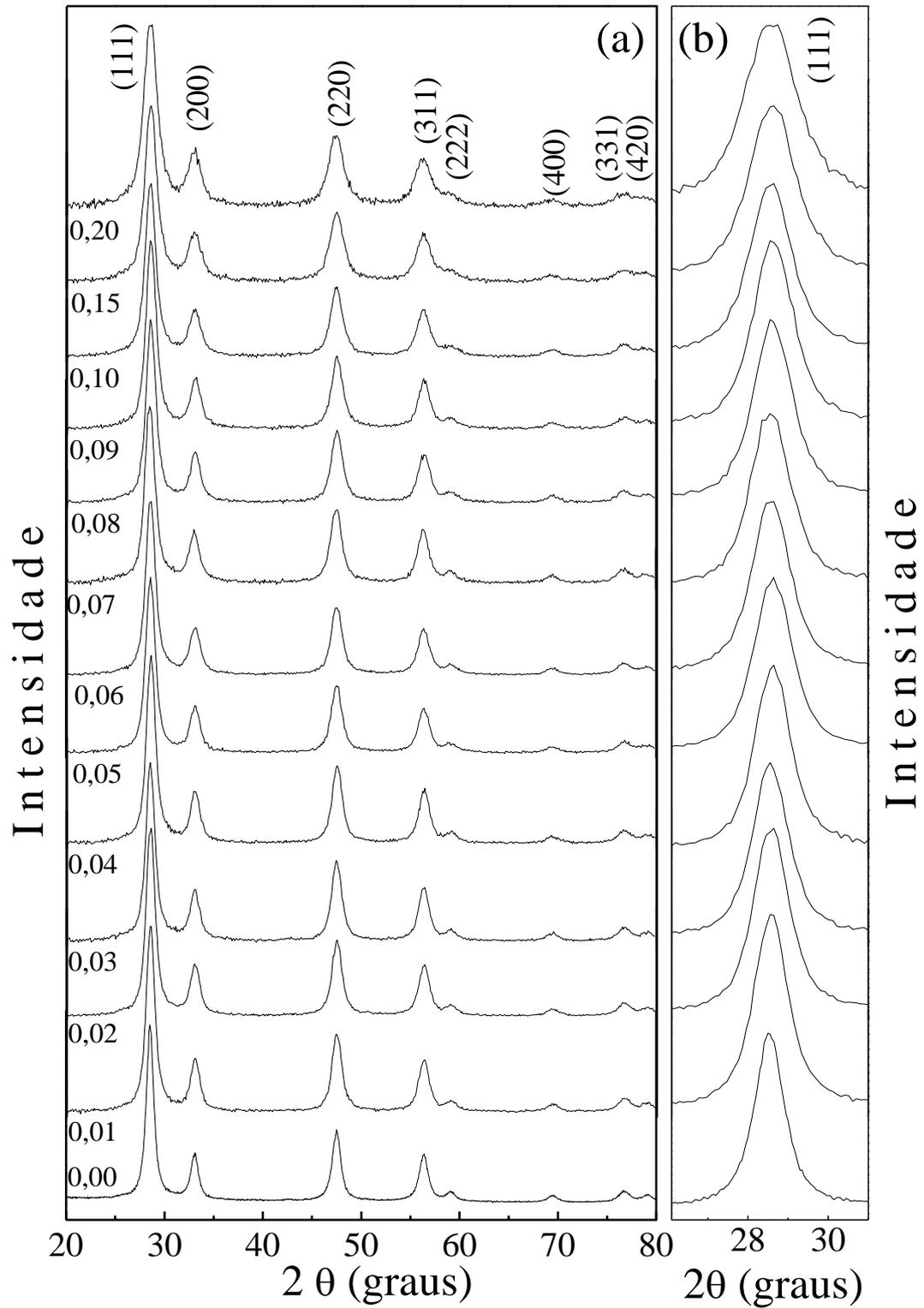


Figura 10: (a) Padrões de DRX da fase pura das amostras $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2$). (b) Ampliações dos padrões de DRX mostrando detalhes da região em torno do pico (111).

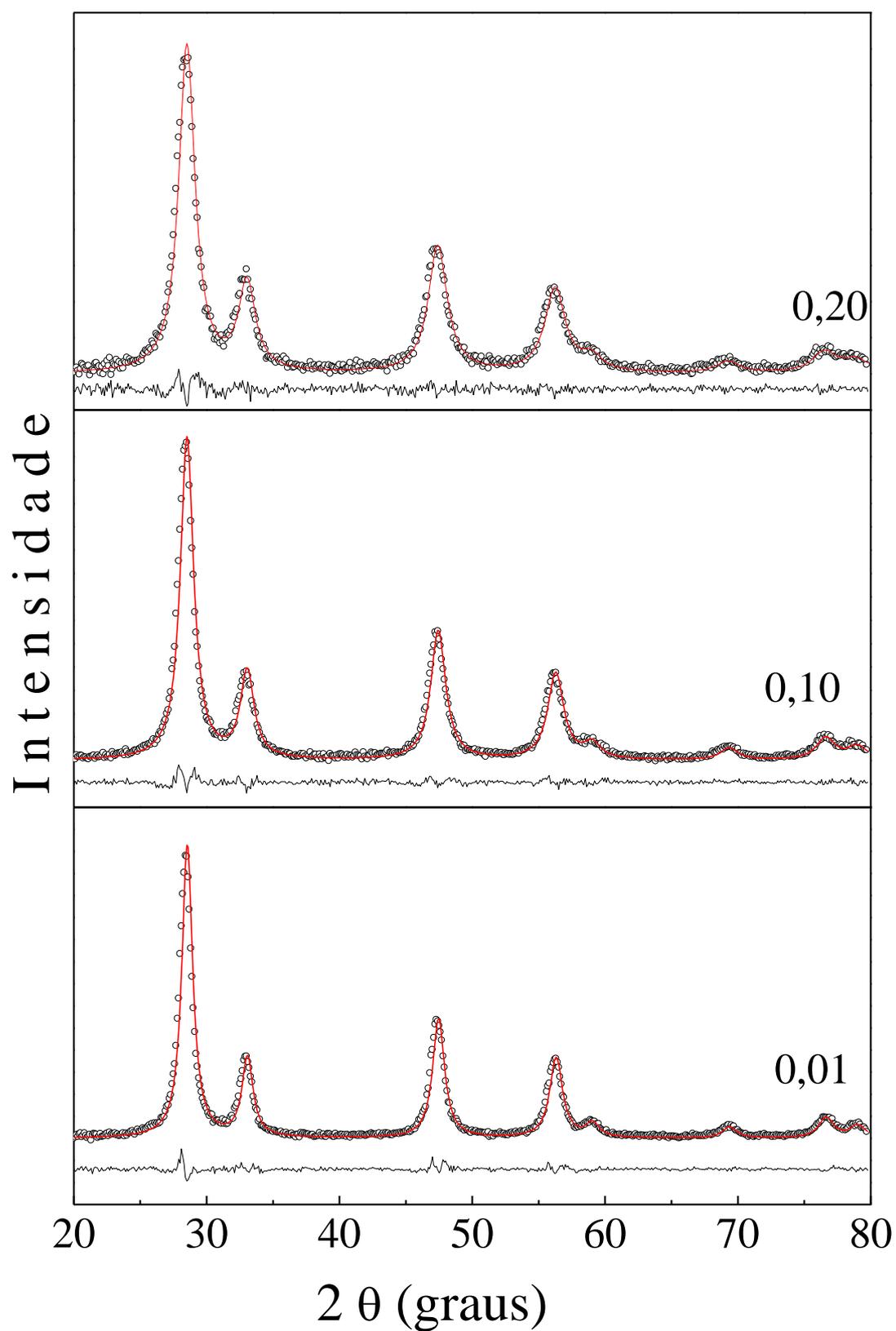


Figura 11: Padrões de DRX obtidos para as amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x = 0, 0,01, 0,10$ e $0,20$ e os resultados dos refinamentos obtidos pelo método de Rietveld usando a fase cristalográfica do tipo cubica fluorita Fm-3m – linhas vermelhas contínuas.

Por meio do refinamento de Rietveld, observou-se um aumento contínuo (e linear) do parâmetro de rede (a) com o aumento do teor de Gd (x) (Fig. 12). O aumento do parâmetro de rede sugere que os íons de gadolínio estão completamente inseridos na estrutura cristalina do composto $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, uma vez que o raio iônico do Gd^{3+} (1,053 Å) é maior que o do Ce^{4+} (0,97 Å) [35]. Este resultado está de acordo com dados da literatura[36,38,53], os quais mostram que o parâmetro de rede cresce linearmente até $x = 0,30$ e então permanece constante. Kudo e Obayashi [36] argumentam que a saturação do parâmetro de rede com o aumento do teor de Gd não necessariamente significa que a solubilidade do Gd se limita a valores de $x < 0,40$. Na verdade, a saturação está relacionada à forte interação entre os íons de Gd^{3+} e as vacâncias de oxigênio geradas, limitando assim o crescimento do parâmetro de rede. Outro fato interessante a ser notado é que, apesar dos valores de a , aqui obtidos serem levemente superiores aos encontrados para o composto $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ na forma *bulk* (símbolos estrela e triângulo na Fig 12)[36,53], eles são muito próximos dos valores obtidos para o mesmo composto na forma nanoparticulada (círculos abertos na Fig. 12)[38]. Portanto, esse comportamento provavelmente está associado ao caráter nanoparticulado do sistema aqui estudado.

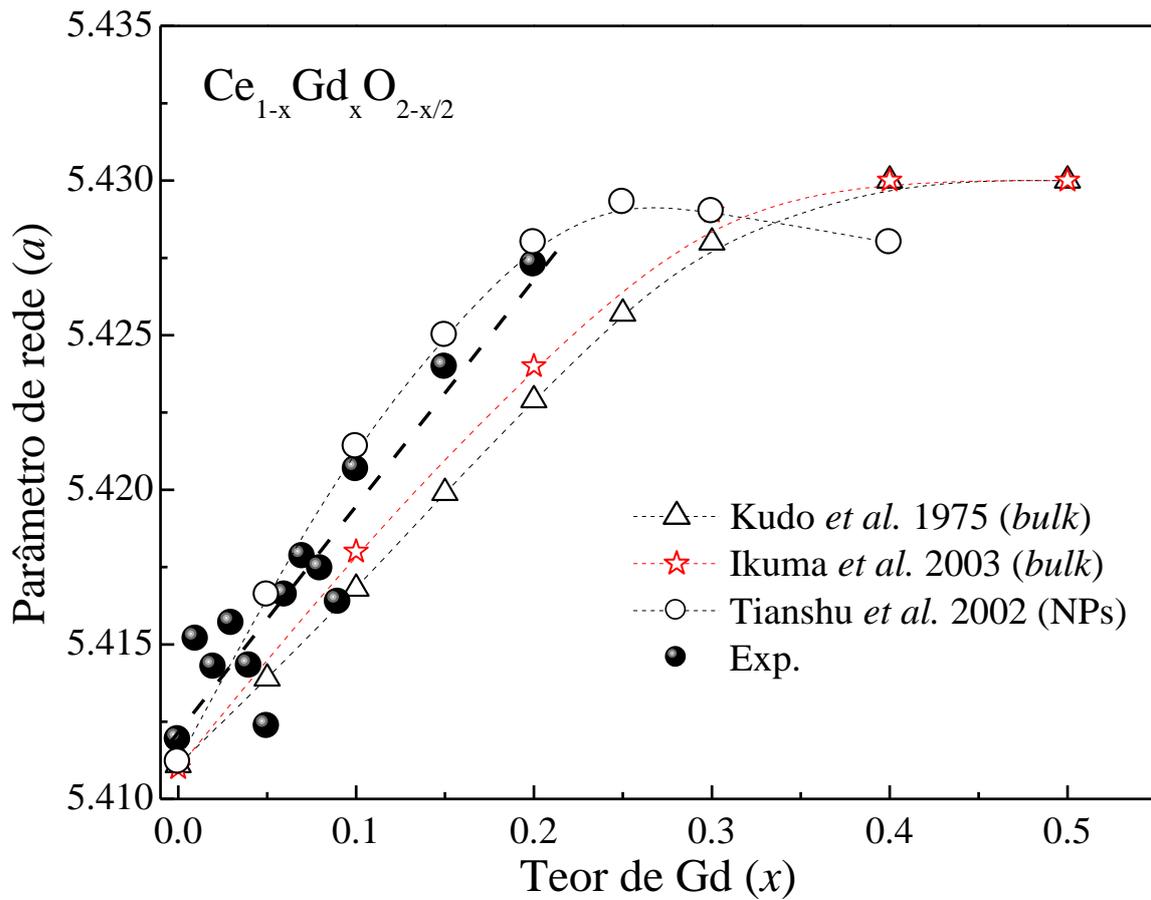


Figura 12: Evolução dos parâmetros de rede (a) em função do teor de Gd, comparadas com os resultados encontrados na literatura [36, 38 e 54]

A substituição dos íons de Ce^{4+} pelos íons de Gd^{3+} leva a uma expansão da rede cristalina e conseqüentemente a uma deformação tensiva. Assim, a fim de avaliar a relação entre a deformação da rede e o teor de Gd^{3+} introduzido, gráficos de Williamson – Hall foram obtidos (ver Fig 13). De acordo com esse modelo, as larguras das linhas das reflexões relacionam-se com o diâmetro médio (D) e com as microdeformações da rede cristalina (ϵ) por meio da seguinte relação

$$\beta \cos(\theta) = \frac{\lambda K}{D} + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (11)$$

onde λ , β e K são o comprimento de onda dos raios X, as larguras das linhas de difração (corrigida com relação a uma amostra padrão) e o fator de forma, respectivamente. Nesse trabalho foi usado $K = 0,9$. Dessa forma, o tamanho médio dos cristalitos é dado pelo ponto de intercepção com o eixo das ordenadas ao graficar $(\beta/\lambda)\cos(\theta)$ versus $\text{sen}(\theta)$ (ver Fig. 13). Os resultados dessa análise são apresentados nas Figs. 14(a) e 14(b).

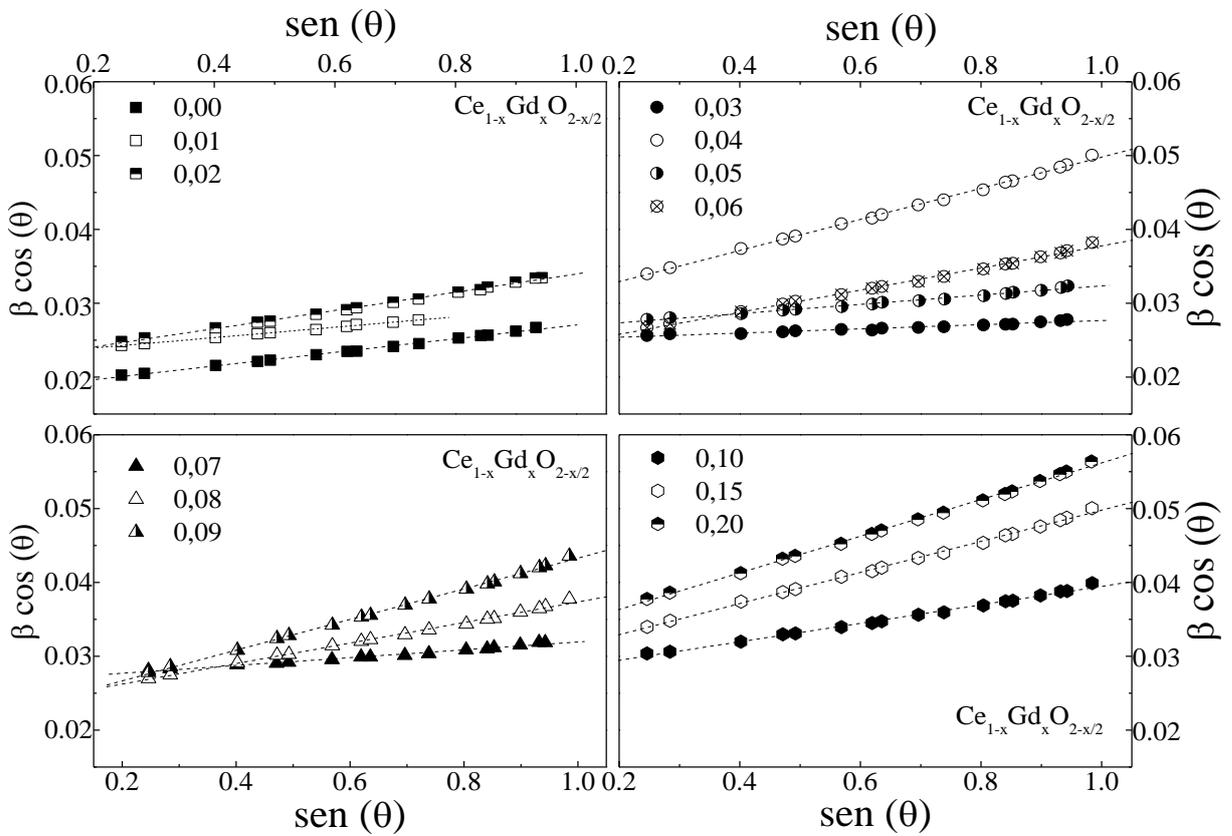


Figura 13: Gráficos de Williamson hall obtidos para as amostras $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2$).

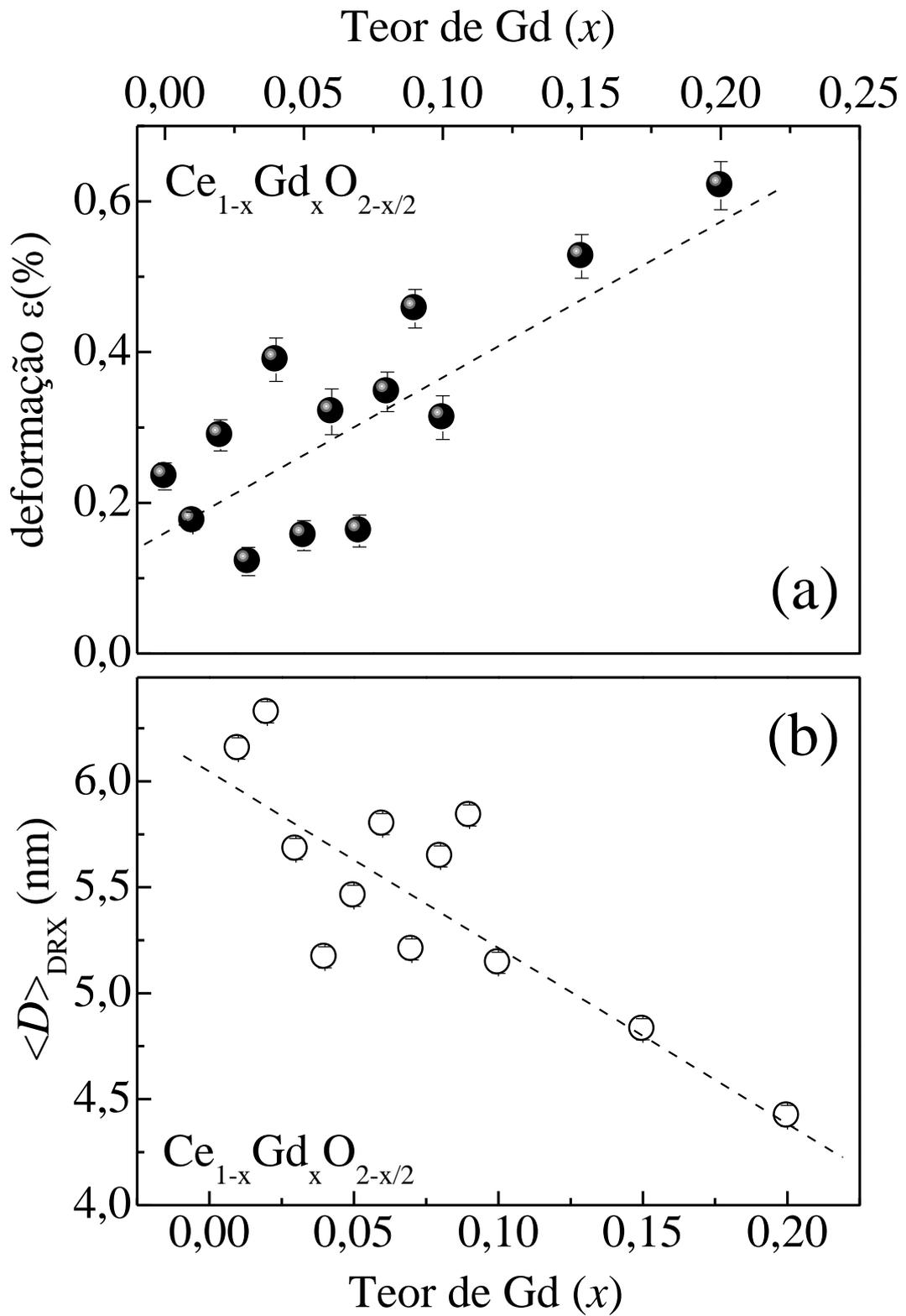


Figura 14: (a) Microdeformação (ϵ) e (b) diâmetro meios $\langle D \rangle$ em função do teor de Gd nas amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$

Note da Fig 14 que a microdeformação e o diâmetro médio das nanopartículas apresentam comportamentos opostos. Verifica-se que enquanto as microdeformações tendem a aumentar à medida que o teor de Gd aumenta, os diâmetros médios das nanopartículas diminuem. Além do mais, o fato dos valores de ε serem positivos indica a presença de tensão expansiva na estrutura cristalina do material. Explicando assim a divergência crescente entre os parâmetros de rede do composto $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ na forma *bulk* e nanoparticulado.

Os dados de Williamson – Hall mostraram que o diâmetro médio das nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, para $x = 0,00$, é da ordem de $6,15 \pm 0,05$ nm e decresce para $4,42 \pm 0,05$ nm, quando $x = 0,20$. Esse comportamento geralmente é explicado em termos da redução da energia livre da superfície decorrente do excesso do dopante na superfície da nanopartículas. Isso porque, a criação de uma superfície requer trabalho, e esse trabalho é sempre acompanhado por uma mudança positiva da energia livre. Assim, a fim de minimizar a energia livre da superfície, a mesma será enriquecida pelo constituinte que tem a menor energia livre de superfície, levando a um desequilíbrio entre a composição da superfície e do volume da nanopartícula[39].

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, para $x = 0,00$ e $0,10$ são mostradas nas Fig. 15 (a) e (b). Inserções nas mesmas imagens mostram histogramas das distribuições de tamanho correspondentes às respectivas nanopartículas. Ampliações mostrando detalhes dos planos cristalográficos (200) (para $x = 0,00$) e (111) (para $x = 0,10$), bem como padrões de difração de elétrons mostrando as reflexões dos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (311) são mostradas nas Figs. 15 (c) e (d). As imagens mostram que as nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ estão aglomeradas, são claramente bem cristalizadas e não possuem morfologia uniforme. As medidas do diâmetro médio (polidispersão) obtidos por MET ($\langle D \rangle_{MET}$) revelaram que as NPs com $x = 0,00, 0,01, 0,05$ e $0,10$ são de $5,16 (0,27), 5,12 (0,21), 5,08 (0,14)$ e $4,40 (0,20)$, respetivamente. Note que

$\langle D \rangle_{\text{MET}}$ é ligeiramente inferior aos diâmetros médios obtidos por DRX ($\langle D \rangle_{\text{DRX}}$) (ver Fig 14 e Tabela 1). Essa discrepância pode ser atribuída ao fato de que no cálculo de $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ foi admitido que as NPs são esféricas (ou seja foi utilizado $K = 0,9$), contudo se as mesmas fossem cúbicas, K seria da ordem 0,8, e o valor de $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ seria 12 % menor).

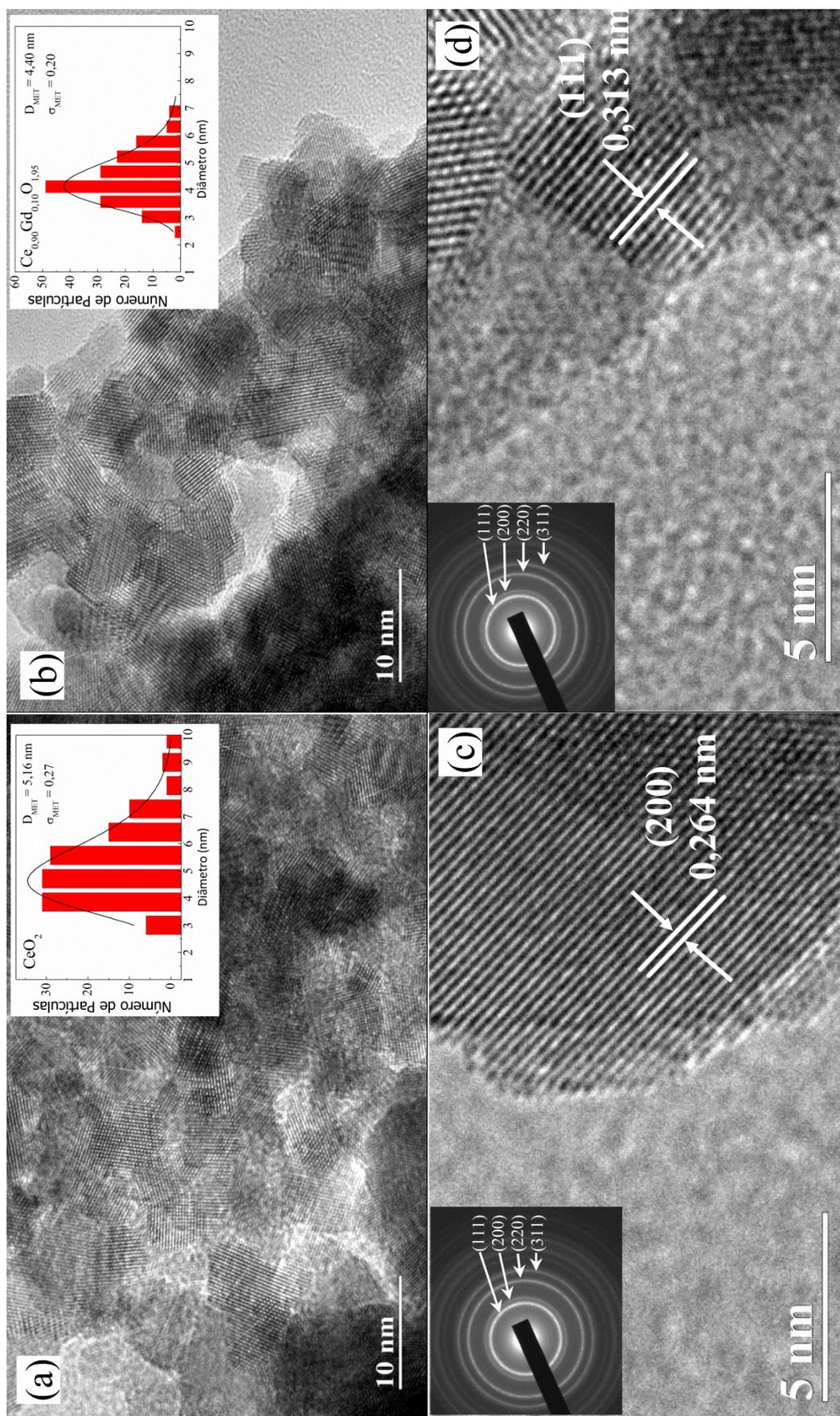


Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para o sistema de nanopartículas $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, para (a) $x = 0,00$ (a) e $x = 0,20$ (b). Os histogramas mostrando distribuição de tamanho das nanopartículas são mostrados nos respectivos painéis. Ampliações mostrando os planos cristalinos (200) (c) e (111) (d) e (d).

4.2 Caracterização Óptica

Espectros de absorção UV-Vis têm sido usados para estudar vários óxidos metálicos e obter informações sobre a coordenação da superfície e diferentes estados de oxidação dos íons metálicos. É relatado na literatura que o CeO_2 exibe três máximos de absorção centrados em ~255, 285 e 340 nm. Desses máximos, os dois últimos são atribuídos como sendo transferência de carga do $\text{O}^{2-}(2p)$ para $\text{Ce}^{4+}(4f)$ e transições inter-banda, respectivamente[40,41]. A banda de mais alta energia é atribuída a transição dos íons do $\text{O}^{2-}(2p)$ para $\text{Ce}^{3+}(4f)$. Assim, o teor de íons de cério está diretamente relacionado a intensidade da banda de absorção na região do UV. A Fig. 16 mostra os espectros de absorbância das amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $0 < x < 0,20$, na região do UV-Vis. Note que as amostras de óxido de cério dopadas com diferentes teores de Gd se mostram transparente para toda região compreendida entre 500 – 800 nm, enquanto uma forte absorção pode ser observada na região abaixo de 400 nm. É também possível verificar que a absorbância na região do UV ($\lambda_{\text{exc}} < 400$ nm) é diferente para diferentes valores de x . Ao se graficar o valor da absorbância, por exemplo, em 255 nm, como função do teor de Gd introduzido (ver Fig. 17) observa-se que a absorbância cresce atingido um máximo em torno de $x = 0,06$ e então decresce para valores próximos dos encontrados para $x = 0,00$. Esse comportamento pode ser explicado considerando que a substituição dos íons de Ce^{4+} por íons de Gd^{3+} promove a formação de íons de Ce^{3+} (em detrimento ao Ce^{4+}) o que reforça a transferências de carga dos íons de $\text{O}^{2-}(2p)$ para $\text{Ce}^{3+}(4f)$ e conseqüentemente aumentando a absorção na região de mais alta energia. Contudo, a introdução dos íons de Gd^{3+} promove a formação de vacâncias de oxigênio, de modo que a partir de determinada concentração de vacâncias um menor número de íons de oxigênio fica $\text{O}^{2-}(2p)$ para $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ e conseqüentemente reduz a absorbância na região do UV. Esse efeito é reforçado pela presença

dos íons de Gd^{3+} , pois sua presença também contribui para a diminuição do número de transições dos O^{2-} ($2p$) para Ce^{4+}/Ce^{3+} ($4f$).

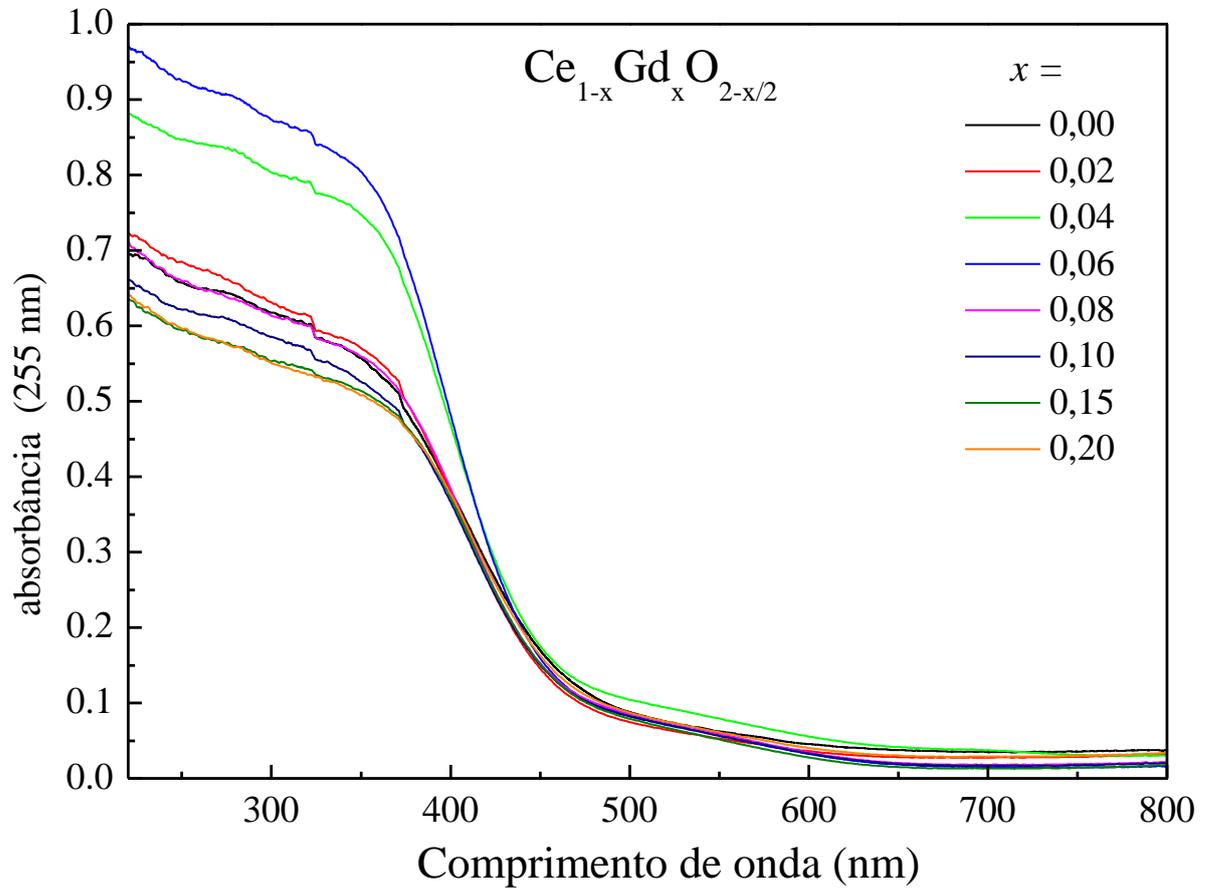


Figura 16: Espectros de absorção UV-Vis das amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$.

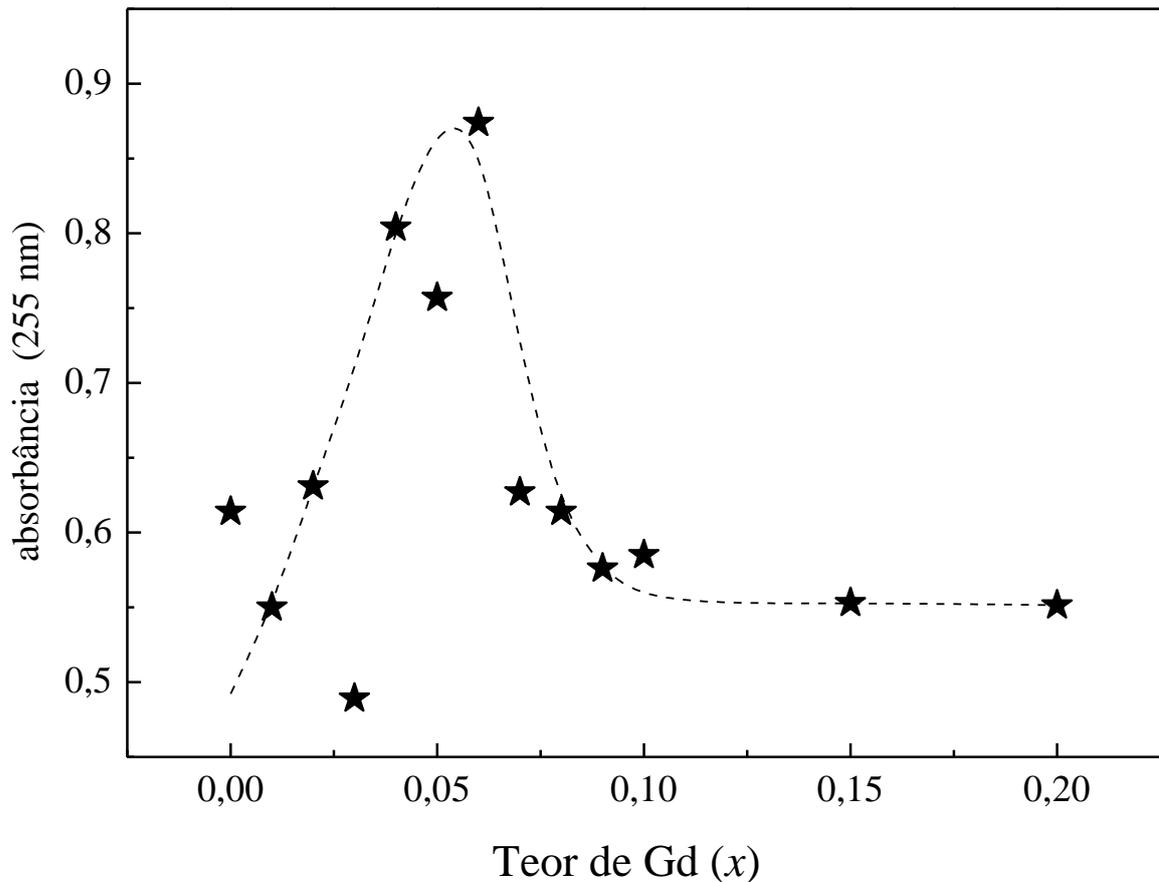


Figura 17: Absorvância em função do teor de Gd (x) das amostras $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

Espectros Raman das amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ com $0 < x < 0,20$ são mostrados na Fig. 18. O espectro do óxido de cério puro ($x = 0,00$) apresenta picos em aproximadamente $465, 550, 600, 970$ e 1175 cm^{-1} . As duas bandas de mais alta energia são atribuídas o fônons de segunda ordem (2TO e 2LO) da estrutura cristalina do tipo fluorita[42]. O pico em 465 cm^{-1} , por sua vez, é atribuído ao modo vibracional Raman ativo com simetria F_{2g} . Esse modo é devido a uma vibração simétrica de alongamento dos átomos de oxigênio em torno dos íons de cério[43]. As bandas em 550 e 600 cm^{-1} são atribuídas a vacâncias de oxigênio. A primeira devido a vacâncias de oxigênio introduzidas na estrutura do CeO_2 para manter a neutralidade de carga quando os íons Ce^{4+} são substituídos por cátions trivalentes (de agora em

diante denominadas vacâncias de oxigênio extrínsecas), enquanto a segunda é atribuída às vacâncias intrínsecas de oxigênio devido à presença de Ce^{3+} no CeO_2 [43].

A fim de investigar o efeito da presença dos íons de Gd^{3+} nos espectros Raman das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ os referidos espectros foram ajustados por meio de curvas lorentzianas. Um exemplo desse ajuste é mostrado na inserção da Fig.18. Tendo em mente que as bandas em torno de 550 e 600 cm^{-1} são atribuídas a vacâncias de oxigênio provenientes de duas diferentes origens, é mostrado na Fig.19 a evolução das intensidades integradas dessas bandas com relação ao aumento do teor de Gd. Como pode ser observado na Fig.19 (a) a intensidade integrada da banda em $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ (vacâncias intrínsecas) aumenta até $x = 0,06$ e então permanece constante enquanto a intensidade integrada da banda em $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ (vacâncias extrínsecas) cresce linearmente em todo intervalo de dopagem.

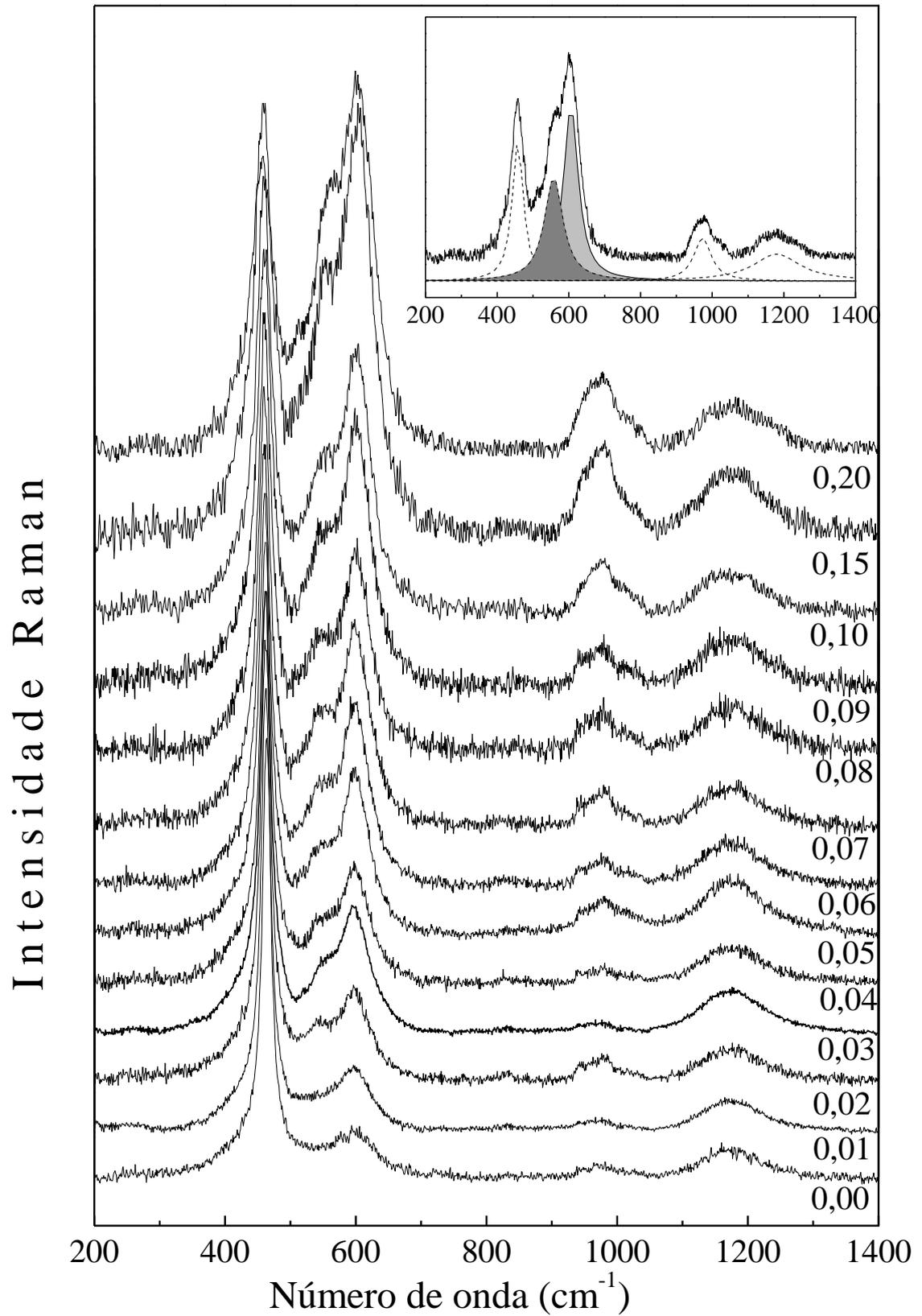


Figura 18: Espectros Raman, realizados com a linha 405 nm, das amostras $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. A inserção mostra o espectro Raman da amostra com $x = 0,20$ ajustada com curvas lorentzianas.

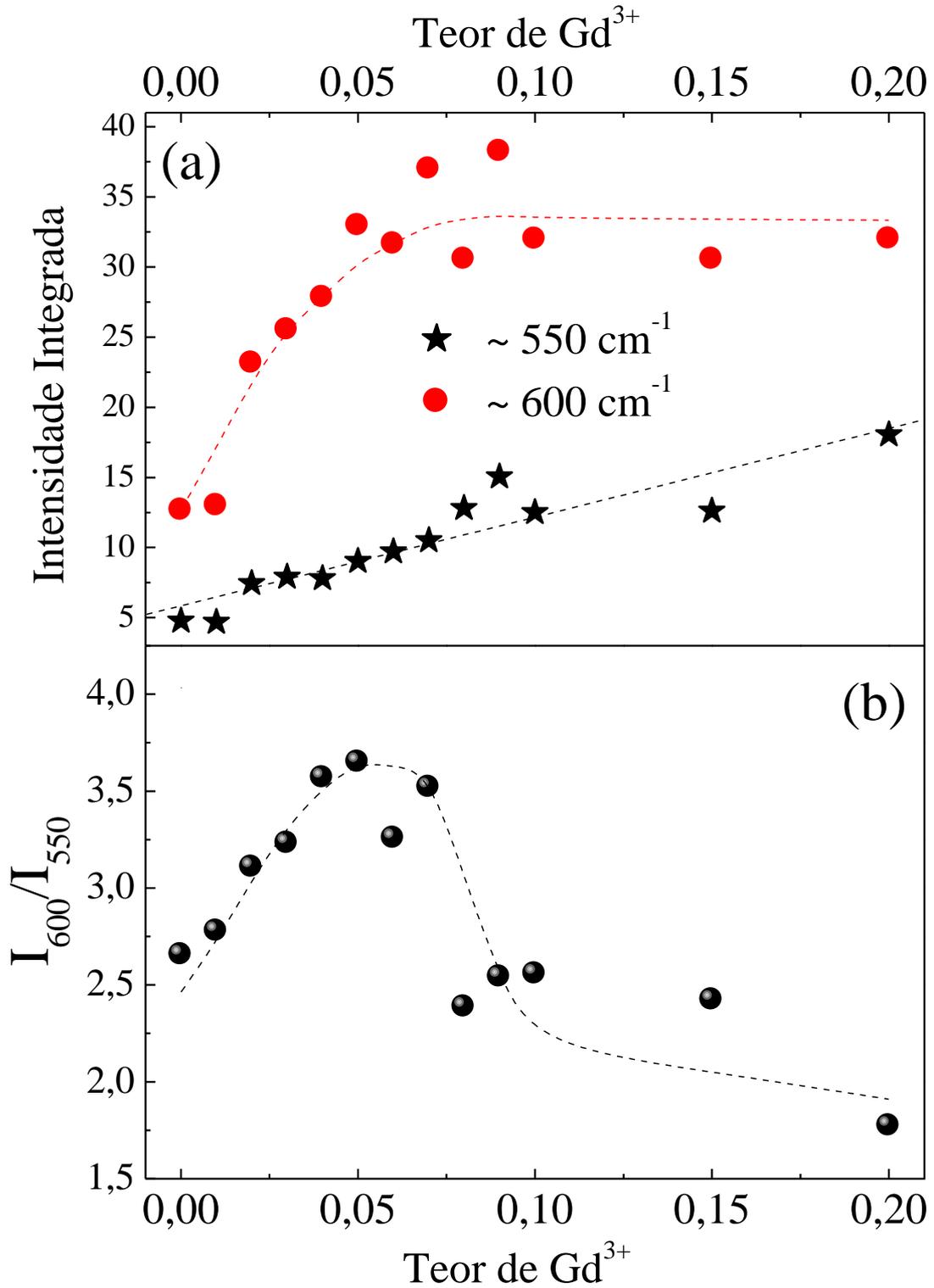


Figura 19: O gráfico (a) ilustra a intensidade integrada em função do teor de Gd das regiões 550 e 600 cm⁻¹ do espectro Raman das amostras $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. E o (b) ilustra a razão das intensidades das regiões 550 e 600 cm⁻¹ em função do teor de Gd.

Os resultados mostrados na Fig.19 (a) sugerem que a introdução do Gd na matriz do CeO₂ induz ao aumento do teor de vacâncias devido tanto a presença dos íons Gd³⁺ (banda em ~ 550 cm⁻¹) quanto da redução do estado de oxidação dos íons de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ (banda em ~600 cm⁻¹), induzida pelos íons trivalentes introduzidos. Contudo, o comportamento da razão entre as intensidades integradas das bandas 600 e 550 cm⁻¹ (I_{600}/I_{550}) (ver Fig.19 (b)), evidencia que o teor de vacâncias oxigênio intrínsecas cresce mais rapidamente que o teor de vacâncias extrínsecas até $x = 0,06$. A partir desse ponto a taxa de crescimento da formação de vacâncias extrínseca domina sobre as de vacância intrínsecas. O comportamento mostrado na Fig.19 (b) sugere que, para pequenos teores de Gd a probabilidade de se encontrar ligações do tipo Ce³⁺ – V_{Ox} – Ce³⁺ (pico em 550 cm⁻¹) é maior que a de se encontrar ligações do tipo Ce³⁺ – V_{Ox} – Gd³⁺. (pico em 600 cm⁻¹). Contudo, essa probabilidade se inverte para $x > 0,06$. Note que esse comportamento é similar ao observado na Fig. 17, onde foi analisado a relação entre a absorvância na região do UV com relação ao teor de Gd introduzido nas amostras de Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}. Esse comportamento está diretamente relacionado ao fato de que para cada dois íons de Gd³⁺ introduzidos uma vacância de oxigênio é pode ser formada.

Com o objetivo de investigar o estado de oxidação dos íons de cério, as amostras com $x = 0,00, 0,05$ e $0,20$ foram tratadas termicamente a 1000°C por 3 horas, tendo ar como atmosfera. Comparações entre os espectros Raman obtidos para as amostras como crescidas e tratadas termicamente a 1000°C são mostradas na Fig. 20 (linhas pretas e vermelhas, respectivamente). Note que, além de tornar os modos Raman F_{2g} (~ 465 cm⁻¹) mais estreitos e deslocados para mais altas energias, o tratamento térmico induz um acentuado decréscimo na intensidade relativa das bandas em 550 e 600 cm⁻¹, em todas as amostras tratadas termicamente. Entretanto, verifica-se que o decréscimo da intensidade relativa da banda de mais alta energia (~600 cm⁻¹) é muito mais pronunciado que o observado para a banda em 550 cm⁻¹. Esse

resultado demonstra que o tratamento térmico favorece a oxidação dos íons de Ce^{3+} para Ce^{4+} , reduzindo assim o teor de vacâncias de oxigênio intrínsecas. Para a amostra com $x = 0,00$ é verificado que o teor de vacâncias tende a zero. Contudo, note que embora as intensidades relativas das bandas em torno de 550 e 600 cm^{-1} , observadas nos espectros obtidos para a amostra com $x = 0,05$ e $0,20$, também tenham sido fortemente reduzidas, suas intensidades relativas ainda são relevantes. Esse comportamento demonstra que, embora tenha seu teor reduzido, as vacâncias de oxigênio tanto intrínsecas quanto induzidas pela presença do Gd^{3+} (extrínseca) ainda estão presentes.

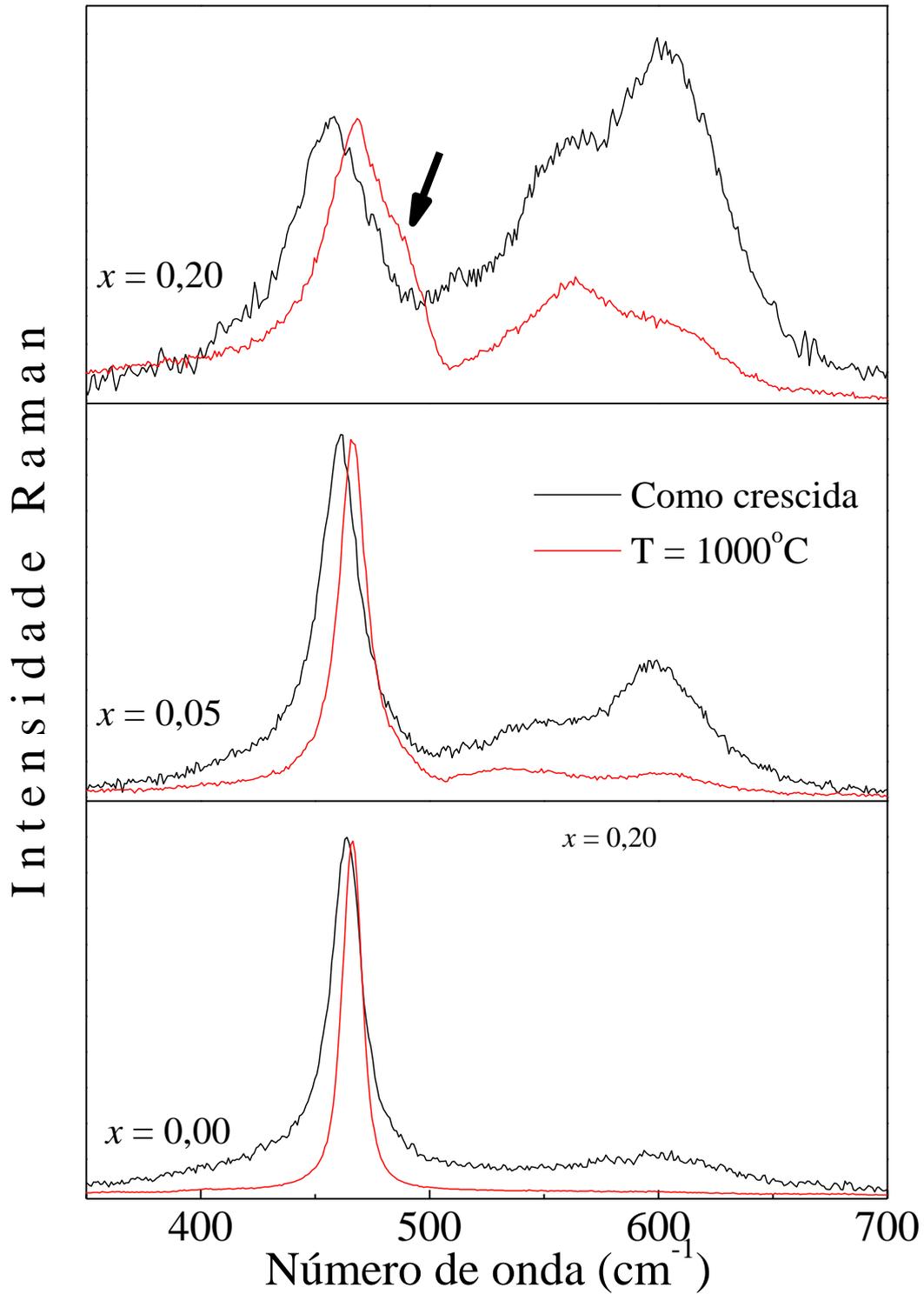


Figura 20: Espectro Raman das amostras $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ para $x = 0,00, 0,05$ e $0,20$ como crescidas (linhas em preto) e tratadas termicamente a 1000°C (linhas vermelhas).

É possível observar na Fig.18 que a introdução do Gd também influencia as características espectrais do modo vibracional F_{2g} ($\sim 465 \text{ cm}^{-1}$). Assim, com base nos ajustes dos espectros com as curvas lorentzianas é possível analisar essas mudanças espectrais. A Fig.21 mostra as dependências do deslocamento Raman (símbolos preto – lado esquerdo do painel) e da largura total à meia altura (FWHM) (símbolos em azul – lado direito do painel) do modo F_{2g} ($\sim 465 \text{ cm}^{-1}$) como função do teor de Gd^{3+} .

Observe que com o aumento do teor de Gd^{3+} a energia vibracional do modo F_{2g} diminui linearmente enquanto sua largura a meia altura aumenta. Observe ainda que o aumento de FWHM segue duas taxas distintas. A primeira ($x < 0,5$) com inclinação $k = 65$, e uma segundo ($x > 0,10$) com inclinação $k = 120$.

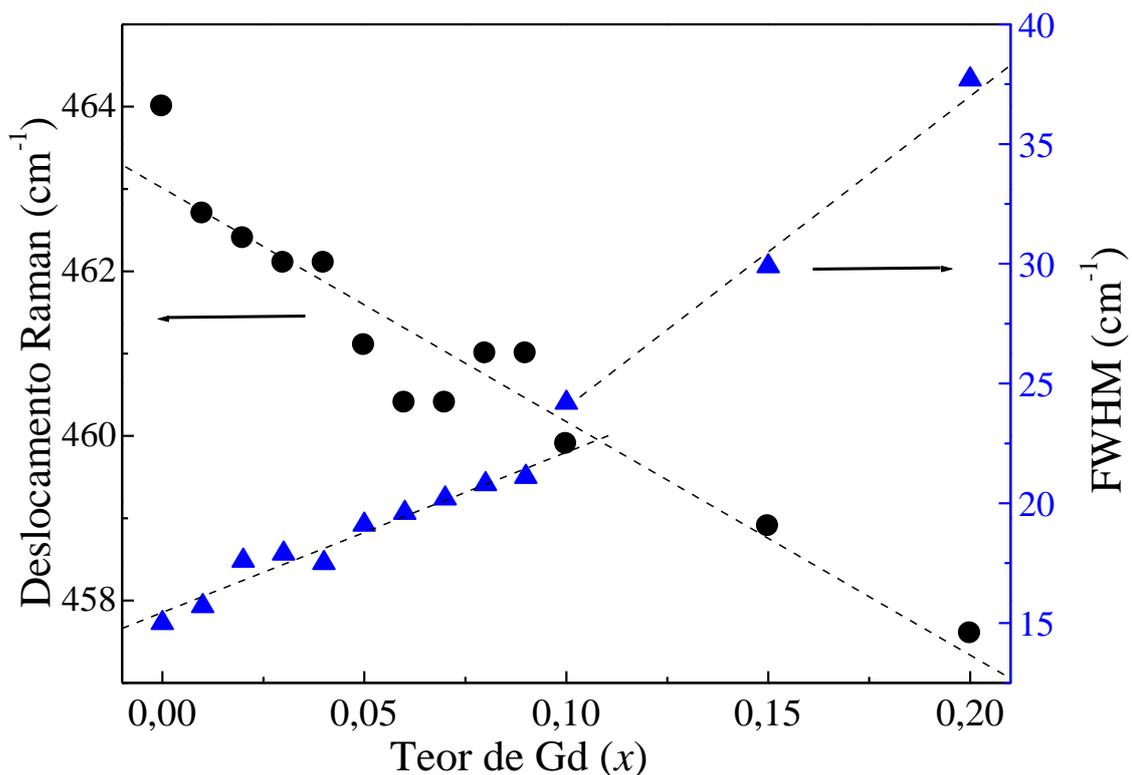


Figura 21: Deslocamento Raman e a largura total a meia altura (FWHM) do modo vibracional F_{2g} ($\sim 465 \text{ cm}^{-1}$) em função do teor de Gd.

Vários fatores podem contribuir para as mudanças espectrais mostradas nas Fig.21. Esses incluem tensão na rede cristalina, alargamento associado à distribuição de

tamanho, confinamento de fônons e variações no relaxamento do fônion devido às pequenas dimensões das nanopartículas. A literatura tem modelado essas contribuições utilizando o modelo de confinamento de fônion, proposta inicialmente por Richter e colaboradores [32] (ver seção 2.6). Mais recentemente, esse modelo foi adaptado para descrever as mudanças espectrais no óxido de cério dopado com Y e Nd[44]. De acordo com esse trabalho a forma da linha Raman pode ser calculada como:

$$I(\omega) = \sum_1^3 \int_0^\infty f(L) dL \int_{ZB} \frac{\exp\left(-\left(\frac{qL}{4}\right)^2\right) dq}{[\omega - \omega(q) + \Delta\omega(q, L)]^2 + (\Gamma_o/2)^2} \quad (12)$$

onde $f(L)$ é a distribuição de tamanho das partículas, q é o vetor de onda expresso em unidades de π/a (onde a é o parâmetro de rede). A expressão $\exp\left(-\left(\frac{qL}{4}\right)^2\right)$ representa função de correlação espacial onde o parâmetro L é o comprimento de coerência do fônion e Γ_o é a largura total a meia altura intrínseca do modo Raman F_{2g} do cristal de CeO_2 na forma *bulk*. No presente cálculo foi usado $L = 10 \text{ cm}^{-1}$ [45]. Em complemento, a dispersão do fônion F_{2g} na primeira Zona de Brillouin, $\omega(q)$, pode ser representada por uma função parabólica dada por $64\omega^2$ [43]. Por fim, o deslocamento Raman $\Delta\omega$ produzido pela variação do parâmetro de rede Δa pode ser escrito em termos do parâmetro Grünsneisen:

$$\Delta\omega = -3\gamma\omega_o\Delta a/a_o \quad (13)$$

onde ω_o e a_o são a frequência Raman e a constante de rede do CeO_2 puro na forma *bulk*. γ é a constante de Grünsneisen, que de acordo com o trabalho de McBride colaboradores é igual a 1,24[46]. Assim, se for considerado os resultados obtidos pelos dados de DRX, como a

variação do parâmetro de rede (Fig. 12) e o fato de que a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ segue uma função log-normal (inserções da Fig. 15), pode ajustar o modo vibracional Raman F_{2g} (pico em 465 cm^{-1}) por meio da Eq. 12. Os resultados desses ajustes são mostrados na Fig. 22.

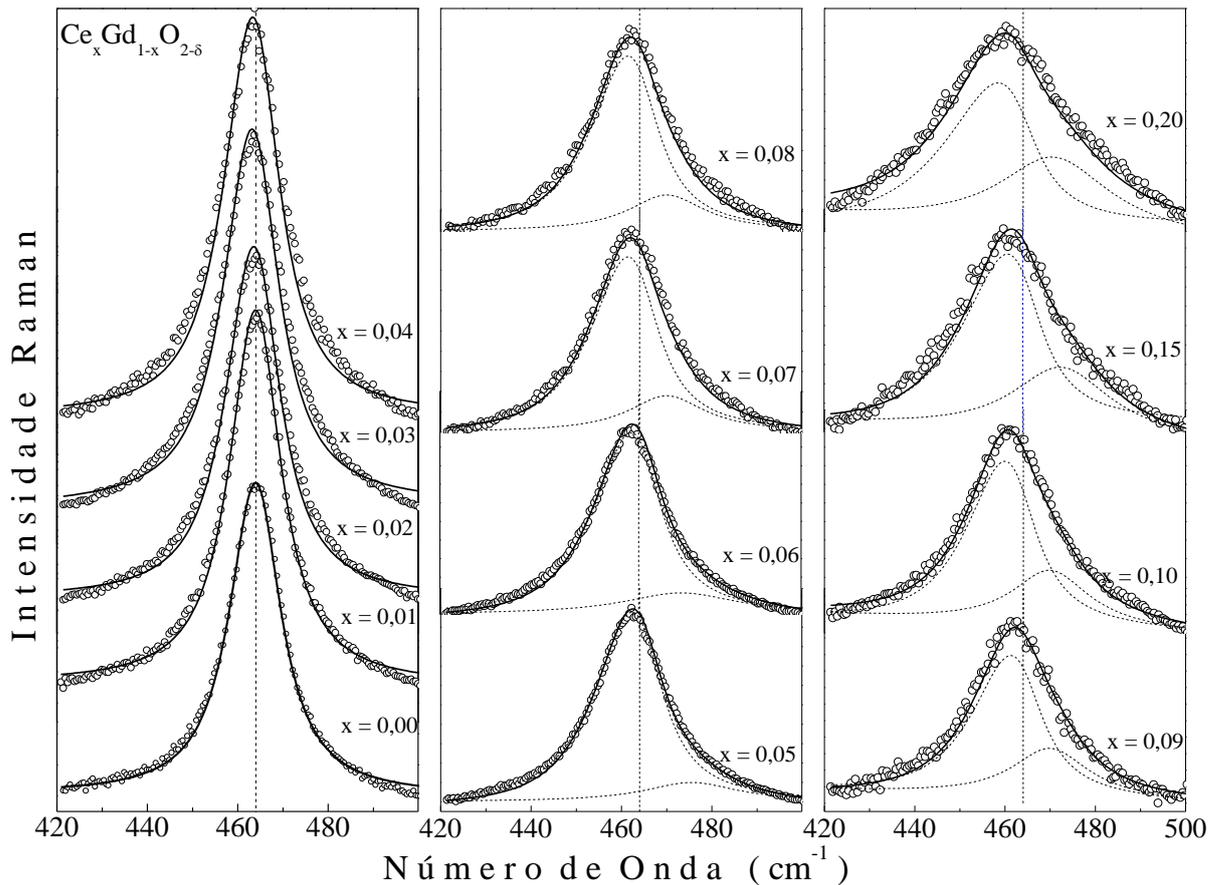


Figura 22: Ajustes do modo vibracional F_{2g} das amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ usando o modelo de confinamento de fônon (Eq. 12). Os ajustes em torno de 475 cm^{-1} foram obtidos por meio de curvas lorentzianas.

Note da Fig. 22 que o pico em $\sim 465\text{ cm}^{-1}$ é relativamente bem ajustado por meio da Eq.12 até valores de $x < 0,04$. Para $x > 0,04$ um bom ajuste somente é possível com a adição de um novo pico em $\sim 475\text{ cm}^{-1}$, o qual tem sua intensidade integrada aumentando linearmente com o aumento de x . Um resumo dos valores do comprimento de correlação L , obtido por meio da Eq.12 e comparados com os valores dos diâmetros médios obtidos por DRX e MET são

mostrados na Tabela 1. Note que os comprimentos de correlação estão correlacionados com o teor de Gd e, conseqüentemente, com o teor de vacâncias nas nanopartículas. Como o comprimento de correlação está correlacionado a desordem estrutural de curto alcance induzida pela introdução dos íons de Gd^{3+} , ele pode ser usado para estimar a concentração de defeitos no volume das nanopartículas. Se for considerado que a concentração de defeitos (N) na sub rede está correlacionado com o comprimento de correlação L por meio da equação

$$N = \frac{3}{4\pi L^3} \quad (14)$$

Essa concentração de defeitos corresponde a uma esfera com diâmetro igual à distância média entre dois defeitos vizinhos mais próximos que por sua vez deve estar correlacionado com a concentração de vacâncias de oxigênio. A Fig.23 mostra a concentração de defeitos determinada para as amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ como uma função do teor de Gd. Note que, como esperado a concentração de defeitos na rede cresce com aumento do teor de Gd. O valor estimado para a concentração de defeitos para a amostra com $x = 0,20$ está bem próximo ao valor obtido por obtido Kosacki e colaboradores ao estudar nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ com $x = 0,20$ [47].

Tabela 1: Diâmetros médios obtidos por difração de raios X $\langle D_{DRX} \rangle$, microscopia eletrônica de transmissão $\langle D_{MET} \rangle$ e comprimento de correlação (L) obtidos para as amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

Amostras (x)	L (Å)	$\langle D_{DRX} \rangle$ (nm)	$\langle D_{MET} \rangle$ (nm)
0,00	11,7	6,2	5,16
0,01	11,5	6,2	
0,02	9,5	6,3	
0,03	9,0	5,7	
0,04	8,8	5,2	
0,05	8,8	5,4	5,12
0,06	8,5	5,8	
0,07	8,7	5,2	
0,08	8,6	5,6	
0,09	8,5	5,8	
0,10	8,3	5,1	4,40
0,15	6,8	4,8	
0,20	6,5	4,4	

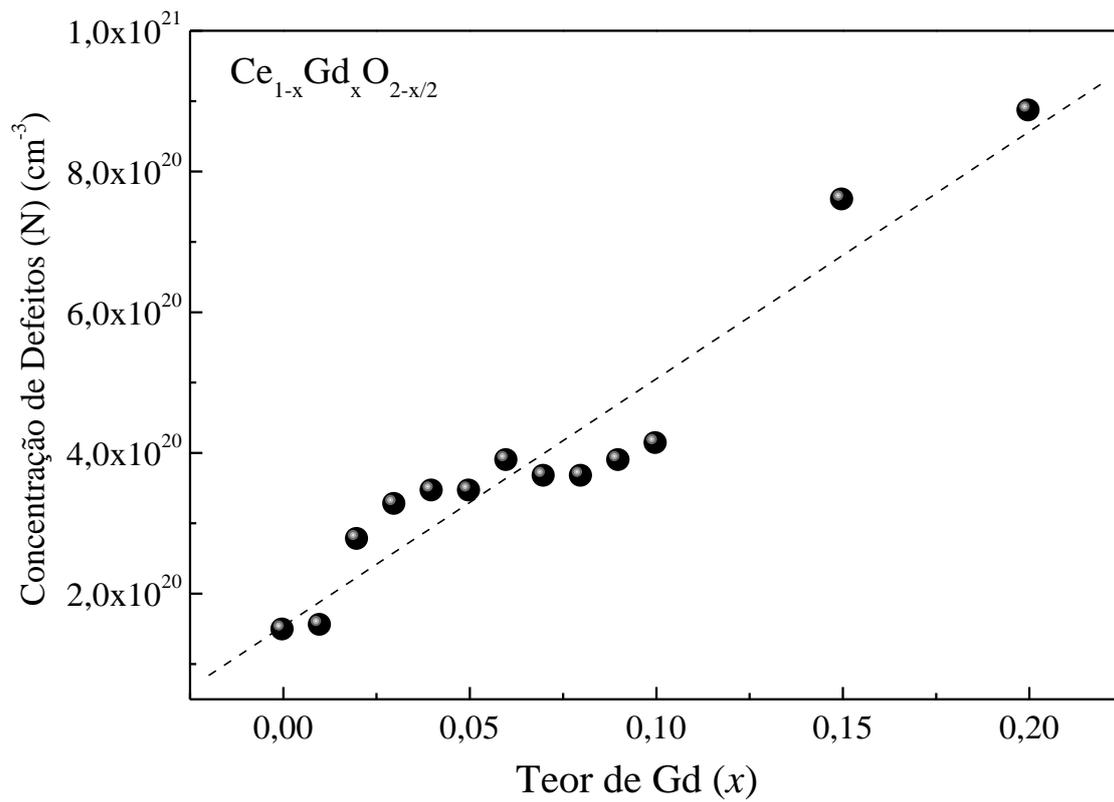


Figura 23: Concentração de vacâncias de oxigênio como função do teor de Gd obtidos para as amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.

A fim de investigar a origem do pico em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$ é importante estudar os dados de DRX e Raman obtidos para a amostra com $x = 0,20$ tratada termicamente a 1000°C (ver Figs.18 e 24). Note que o espectro Raman da amostra tratada termicamente (linha vermelha no painel superior da Fig.20) desloca-se para maiores energias e torna-se mais estreito e assimétrico, quando comparada com a amostra como crescida (linha preta). Além do mais, verifica-se claramente a presença de um ombro centrado em $\sim 487 \text{ cm}^{-1}$. Resultado similar foi obtido por Popovic e colaboradores ao estudar o composto $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_2$ [45]. De acordo com esse trabalho o pico em 487 cm^{-1} pertence à fase Gd_2O_3 . De fato, o espectro Raman do Gd_2O_3 cúbico possui um fraco pico em 481 cm^{-1} . Porém, o pico mais intenso está em torno de 361 cm^{-1} . Contudo, os resultados aqui apresentados não evidenciam o surgimento de um pico nessa região. Por outro lado, óxido de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$ cristalizado na fase hexagonal e apresenta um pico intenso em 488 cm^{-1} , muito próximo do pico observado no espectro Raman da amostra com $x = 0,20$ e tratada termicamente a 1000°C [48]. Contudo, ao se comparar o padrão de difração de DRX obtido para a amostra tratada termicamente com os padrões de DRX das fases CeO_2 e Gd_2O_3 cúbicas (JCPDS 34-0394 e JCPDS 86-2477, respectivamente) e $\text{Gd}(\text{OH})_3$ hexagonal (JCPDS 83-2037) (ver Fig. 24), verifica-se que tanto o padrão da fase CeO_2 quanto da fase Gd_2O_3 é muito diferente do padrão de difração da fase $\text{Gd}(\text{OH})_3$ hexagonal. Com base nessa comparação é possível descartar a presença da fase $\text{Gd}(\text{OH})_3$ hexagonal. Contudo, não é possível separar, no padrão de DRX, a fase CeO_2 da fase Gd_2O_3 , demonstrando assim que técnica de DRX não é uma técnica muito apropriada para investigar a presença da fase Gd_2O_3 no composto $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ [45].

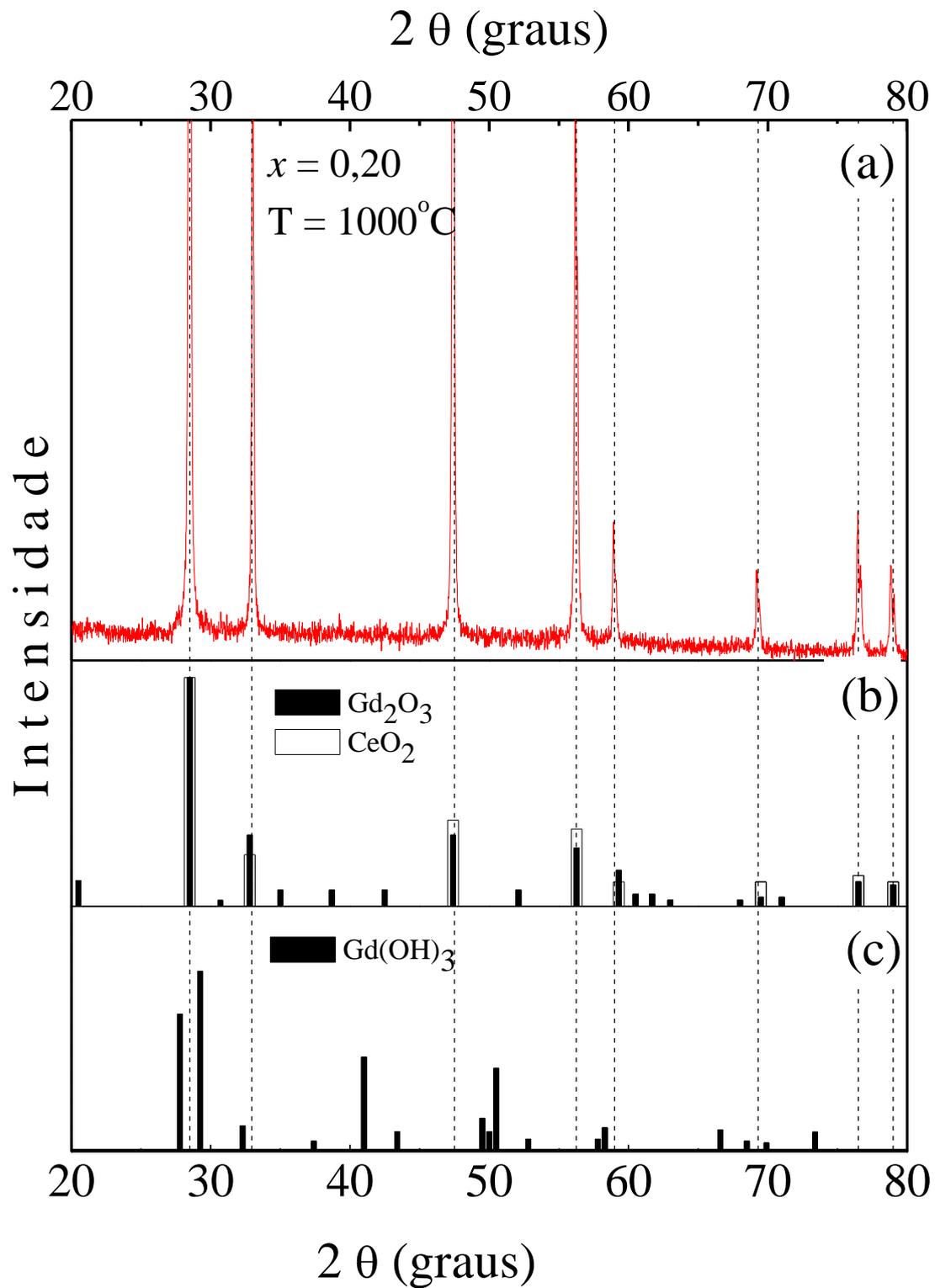


Figura 24: (a) Padrões de DRX obtidos para a amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,20$ tratada termicamente a 1000°C . Padrões JCPDS para as fases CeO_2 e Gd_2O_3 cúbicas (JCPDS 34-0394 e JCPDS 86-2477, respectivamente) (b) $\text{Gd}(\text{OH})_3$ hexagonal (JCPDS 83-2037) (c).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho, os efeitos da variação do teor de íons de Gd^{3+} nas propriedades estruturais e ópticas de nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ foram estudados. Para isso, foram empregadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), Absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia Raman. As amostras de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,20$) foram sintetizadas preparadas pelo método de precursores poliméricos (método de Pechini) e tratadas termicamente. O método de Rietveld foi utilizado para refinar os dados de DRX. Os resultados desses refinamentos mostraram que os padrões de DRX são bem indexados como uma estrutura cristalina do tipo fluorita cúbica, com grupo espacial $Fm - 3m$. Verificou-se ainda que a substituição crescente dos íons de Ce^{4+} por Gd^{3+} leva a um aumento linear do parâmetro de rede e da microdeformação da estrutura cristalina e um contínuo decréscimo dos diâmetros médios das nanopartículas $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$. Os resultados de MET confirmaram o decréscimo das dimensões das NPs de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ e evidenciaram que as mesmas são bem cristalizadas e não possuem morfologia uniforme. Os dados de UV-Vis mostraram que a absorvância na região do UV cresce atingido um máximo em torno de $x = 0,06$ e decresce então para valores próximos dos encontrados para $x = 0,00$. Esse comportamento foi explicado considerando a competição entre o reforço na transferência de carga dos íons de $O^{2-}(2p)$ para $Ce^{3+}(4f)$, devido a transformação de Ce^{4+} em Ce^{3+} (aumento da absorção na região de mais alta energia - para $x < 0,06$) e o decréscimo da absorção, na mesma região energética, devido a redução do número de ligações $O^{2-} - Ce^{4+}/Ce^{3+}$ em virtude do crescente aumento do teor de vacâncias (para $x > 0,06$). Os dados de espectroscopia Raman mostraram que no intervalo de $x < 0,06$, o teor de vacâncias oxigênio intrínsecas (devido à presença de Ce^{3+}) cresce mais rapidamente que o teor de vacâncias extrínsecas (devido à substituição de Ce^{4+} por Gd^{3+}). A partir $x = 0,06$ foi verificado que a taxa de crescimento da

formação de vacâncias extrínseca domina sobre as de vacância intrínsecas. Em complemento, as variações espectrais observadas para modo vibracional Raman F_{2g} , como função do teor de Gd^{3+} , foram descritas por meio do Modelo de Confinamentos de Fônons, o qual mostrou que o comprimento de correlação L (região no qual o fônon está confinado) decresce com o aumento do teor de Gd^{3+} . Como esse parâmetro está relacionado às distâncias entre defeitos na rede cristalina foi possível estimar que a densidade de vacâncias de oxigênio presentes na estrutura cristalina das nanopartículas de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ cresce linearmente de $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para 9×10^{20} quando x varia de 0,00 para 0,20.

Perspectivas de Trabalhos Futuros

Como perspectivas para trabalhos futuros, pretende-se complementar a caracterização do sistema $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ por meio das técnicas de FTIR, magnetização e XPS,

Pretende-se ainda produzir e caracterizar coloides a base de CeO_2 dopados com Gd visando a aplicação desse sistema como agentes de contrastes (ACs) para obtenção de imagens por ressonância magnética. Por último, pretende-se testar o referido sistema quanto a sua eficiência na obtenção das imagens por ressonância magnética

6 REFERÊNCIAS

- [1] Paschoalino, P.; Marcone, P. S.; Jardim, F. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Quim. Nova*, Campinas - SP, Brasil, v. 33, p. 421-430, 2010.
- [2] Zarbin, A. J. G. Química de (nano) materiais. *Quim. Nova*, Curitiba - PR, Brasil, v. 30, p. 1469-1479, 2007.
- [3] F. H. Aragón, et al. Fe-doping effects on the structural, vibrational, magnetic, and electronic properties. *Journal of Applied Physics*, Brasília, DF, Brazil, v. 122, 2017.
- [4] Dalmaschio, C. J.; Leite, E. R. Processo de síntese de nanobastões de óxido de cério e óxido de cério dopado com gadolínio de alta área superficial, p. 1-6, 2018.
- [5] Florea, et al. Three-Dimensional Tomographic Analyses of CeO₂ Nanoparticles. American Chemical Society, 2013.
- [6] Kaneko, et al. Structural and Morphological. *Nano Letters*, v. 7, p. 421-425, 2007.
- [7] Patsalas, et al. Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. *Physical review*, v. 68, 2003.
- [8] Sayle, et al. Structure-Activity Map of Ceria Nanoparticle, Nanocubes and Mesoporous Architectures. *Chemistry Of Materials*, 2016.
- [9] Trovarelli, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing. *Catalysis Reviews*, 2006.
- [10] Lawrence, N. et al. Defect Engineering in Cubic Cerium Oxide Nanostructures. *Nano Letters*, p. 2666-2671, 2011.
- [11] Skorodumova, et al. Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria. *Physical Review Letters*, 2002.
- [12] Araujo, H. et al. Condutividade elétrica de CeO₂-10 mol% Gd₂O₃ - x mol% Sm₂O₃ ($0 \leq x \leq 2$). *Cerâmica* 59, 235-241, 2013.4
- [13] Egami, T.; Mamontov, E. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia. American Chemical Society, v. 104, 2000.

- [14] Pushkarev, V. et al. Probing Defect Sites on the CeO₂ Surface with Dioxygen. American Chemical Society, v. 108, p. 5341-5348, 2004.
- [15] Metiu, H. Effect of Dopants on the Energy of Oxygen-Vacancy Formation at the Surface of Ceria: Local or Global? The Journal of Physical Chemistry, v. 115, p. 17898-17909, 2011.
- [16] Deshpande, et al. Size dependency variation in lattice parameter and valency states. Applied physics Letters, v. 87, 2005.
- [17] Tsunekawa, S. et al. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. Journal of Applied Physics, v. 87, 2000.
- [18] McGill, I.; Johnson M. Rare Earth Elements. Technology centre, reading, england. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. 31, 2012.
- [19] Junior, J. et al. Complicações do uso intravenoso de agentes de contraste à base de gadolínio para ressonância magnética. Artigos e Materiais de Revistas Científicas - FMRP/RCM, São Paulo - SP, v. 41, Agosto 2008.
- [20] Hurst, C. China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn Institute for the Analysis of Global Security (IAGS), p. 42, March 2010.
- [21] Krishnamurthy; G. et al. Extractive metallurgy of rare earths. International Materials Reviews, v. 37, 1992.
- [22] Schieda, et al. Gadolinium-Based Contrast Agents in Kidney Disease: A Comprehensive Review and Clinical Practice Guideline Issued by the Canadian Association of Radiologists. Canadian Journal of Kidney Health and Disease, v. 5, p. 1-7, 2018.
- [23] Tóth, et al. Equilibrium and kinetic studies on complexes of 10-[2,3-dihydroxy-(1-hydroxymethyl) -propyl] - 1,4,7,10-tetraazacyclododecane- 1,4,7-triacetate. Inorganica Chimica Acta, v. 249, p. 191-199, 1995.
- [24] Yang, J. et al. Rational Design of Protein-Based MRI Contrast Agents. JACS ARTICLES, v. 130, 2008.
- [25] Gonçalves, M.; Ramalho, C. Agentes de Contraste para Imagem por Ressonância Magnética: Uma Revisão. Revista virtual química, Lavras-MG, Brasil, p. 1511-1524, 2017.

- [26] Rocha, R. et al. Efeito de óxidos de níquel na sinterização de óxido de cério dopado com samário (SDC) para aplicação em pilhas a combustivel. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, v. 20, p. 491-500, 2015.
- [27] Bishop, S. et al. Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 1436-1443, 2009.
- [28] Da Silva, M. et al. Caracterização de compósitos cerâmica-metal de níquel e óxido de cério dopado com gadolínio, p. 2–5, 2016.
- [29] Rey, E. et al. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-íttria. *Cerâmica*, v. 48, 2002.
- [30] Oishi, et al. Fabrication of an Anode-Supported Gadolinium-Doped Ceria Solid Oxide Fuel Cell and Its Operation at 550C. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, 2005.
- [31] Baythoun, M.; Sale, F. R. Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process. *Journal of materials science*, v. 17, p. 2757-2769, 1982.
- [32] Richter, H. The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon.. *Solid State Communication*, v. 39, p. 625-629, 1981.
- [33] Larson, A.; Von, R. General Structure Analysis System (GSAS). Report LAUR, Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, p. 86-748, 2000.
- [34] Toby, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of applied crystallography*, v. 34, p. 210-213, 2001.
- [35] Grünbacher, M. et al. H₂ reduction of Gd- and Sm-doped ceria compared to pure CeO₂ at high temperatures: effect on structure, oxygen nonstoichiometry, hydrogen solubility and hydroxyl chemistry. *Phys.Chem.Chem.Phys*, v. 20, p. 22099, 2018.
- [36] Kudo, T. et al. Oxygen Ion Conduction of the Fluorite-Type Ce_{1-x} LnO_xO_{2-x/2} (Ln = Lanthanoid Element), v. 22, p. 143-147, 1975.
- [37] Yasuro, K. et al. X-ray study of cerium oxide doped with gadolinium oxide fired at low Temperatures, *Materials Science and Engineering* , p. 48 – 51, 2003.

- [38] Tianshu, Z. et al. Ionic conductivity in the $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system (0.05VGd/CeV0.4) prepared by oxalate coprecipitation, *Solid State Ionics*, v. 148, p. 567–573, 2002.
- [39] Overbury, S. H. et al. The Surface Composition of Binary Systems. Prediction of Surface Phase Diagrams of Solid Solutions. *Chemical Reviews*, v. 75, p. 547-580, 1975.
- [40] Bensalem, A. et al. From Bulk CeO, to Supported Cerium-Oxygen Clusters: A Diffuse Reflectance Approach. *J. Chem. Soc. Faraday trans*, v. 88(1), p. 153-154, 1992.
- [41] Guo, J. et al. UV and Visible Raman Studies of Oxygen Vacancies in Rare-Earth Doped Ceria. *Langmuir*, v. 27, p. 3872–3877, 2011.
- [42] Weber, K.; McBride, J. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical review B*, v. 48, p. 178, 1993.
- [43] Nakajima, A. et al. Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂. *Physical review B*, v. 50, p. 13297, 1994.
- [44] Dohcevic, Z. et al. Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_{2-δ} nanopowders: potential materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 18, p. S2061-S2068, 2006.
- [45] Popovic, Z. et al. Raman scattering characterization of nanopowders and nanowires (rods). *J. Raman Spectrosc*, v. 38, p. 750–755, 2007.
- [46] McBride, K. et al. Raman and x-ray studies of Ce, +REXO_z+ where RE=La, Pr, Nci, Eu, Gd, and Tb. *J. Appl. Phys.*, v. 76, p. 2435 - 2441, 1994.
- [47] Kosacki, I. et al. Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Ceria and Zirconia Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85 [11], p. 2646–50, 2002.
- [48] Dhananjaya, N. et al. Hydrothermal synthesis of Gd₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors: Effect of surfactant on structural and luminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 587, p. 755–762, 2014.
- [49] Rey, J.; Muccillo, E. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria. *Cerâmica*. vol.48, n.307, pp.157-162, 2002.
- [50] Trovarelli, A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, v. 38, n. 4, p. 439–520, 1996.

- [51] Jacobs, A. et al. Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen. *Science Direct Journal of Catalysis*, v. 245, p. 326-337, 2006.
- [52] Mazali, I. O. et al. Structural and vibrational properties of CeO₂ nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, n. 4, p. 622–627, 2007
- [53] Muccillo, E. Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão. *Cerâmica* 54, 129-14, 2008.
- [54] Ikuma, Y. et al. X-ray study of cerium oxide doped with gadolinium oxide fired at low Temperatures, *Materials Science and Engineering*, p. 48 – 51, 2003.

7 APÊNDICE

7.1 Método de Sturges

O método de Sturges consiste em uma estatística, na qual utilizaremos os dados a serem analisados para montar um gráfico conhecido como histograma. E esse método é dado pela fórmula matemática:

$$k = 1 + 3,322(\log_{10}N)$$

O tamanho w de cada intervalo é obtido pela divisão do valor da diferença entre o maior e o menor valor, R , pelo número de intervalos k . Onde:

$$w = R/k$$

e

$$R = \text{Valor maior} - \text{Valor menor}$$

Assim temos o que é necessário para montar o gráfico de histograma.

Do gráfico do histograma obteremos os seguintes dados, a polidispersão σ e o diâmetro, com esses dados encontraremos o diâmetro médio $\langle D \rangle$, que é dado pela fórmula matemática:

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right)$$

7.2 Propagação do erro

É uma forma de verificar a confiabilidade dos dados de certa amostra ou medida. Ela define como as incertezas ou erros das variáveis estão relacionadas e fornece a melhor estimativa para aquele conjunto de dados. E para este trabalho fizemos uso da fórmula matemática:

$$f = \frac{A}{B}$$

$$\left(\frac{\sigma_f}{f}\right) = \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2}$$

Com esse método foram encontradas as energias do *gap* óptico (E_{op}).

7.3 Equação de Williamson-Hall plot

Por meio do gráfico de Williamson-Hall Plot pode se expressar o comportamento linear das amostras utilizando a equação:

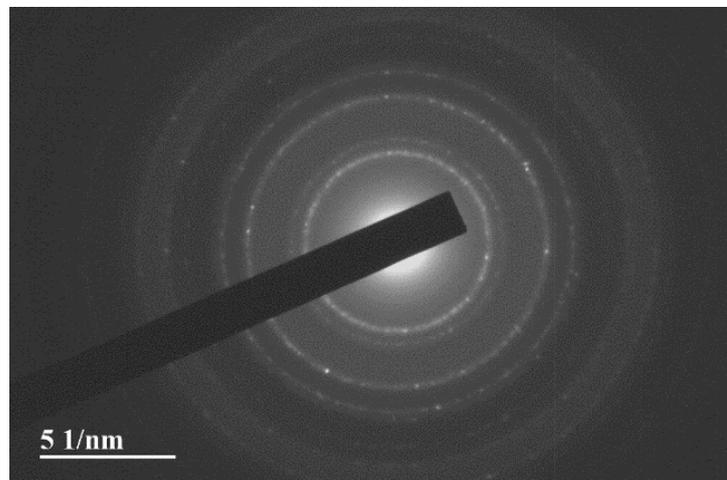
$$\beta \cos(\theta) = \frac{\lambda K}{D} + 4\varepsilon \sin(\theta)$$

Onde β é a largura a meia altura do pico (FWHM), λ é o comprimento de onda do raio X que corresponde 1,54Å e K é a constante que depende da simetria do material. O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico $\beta \cos(\theta)$ em função $\sin(\theta)$, será aproximada por uma reta regressão linear (regressão linear: $y = b + ax$), fornecendo um valor aproximado para microdeformação e o tamanho médio do cristalito, respectivamente. O coeficiente linear b é igual a $1/D$ onde D é o diâmetro médio do tamanho do cristalito e o coeficiente angular a é igual 4ε onde ε é a microdeformação.

7.4 Forma de calcular a distância interplanar

Com as imagens obtida pelo MET, podemos calcular a distância dos parâmetro de rede através de dois método:

Método 1 – das imagens de difração de elétrons.

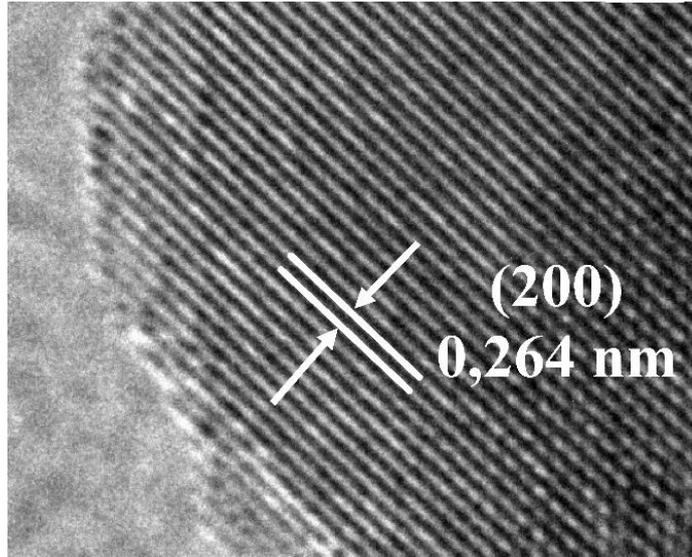


Utilizando a formula matemática:

$$d = 10/\sqrt{A/\pi}$$

onde A é a área da circunferência e d é a distância interplanar que é dado em angstrom Å.

Método 2 – das imagens do MET



Por meio da expressão:

$$d = \bar{d} + \Delta d$$

$$d_t = \sum \frac{d}{n}$$

onde d é a distância de cada parâmetro de rede e n é o número de partículas. Assim temos esses dois métodos de calcular a distância interplanar.