

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOYCE DE MATTOS LEÃO

MANIPULAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE NANOFIOS DE CeO_2
FABRICADOS POR ELECTROSPINNING

CURITIBA

2024

JOYCE DE MATTOS LEÃO

MANIPULAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE NANOFIOS DE CeO_2
FABRICADOS POR ELECTROSPINNING

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro (UFPR)
Coorientador: Prof. Dr. Emilson Viana Ribeiro (UTFPR-CT)
Coorientador: Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul (UFPR)

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Leão, Joyce de Mattos

Manipulação do diâmetro médio de nanofios de CeO₂ fabricados por electrospinning / Joyce de Mattos Leão. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Evaldo Ribeiro

Coorientadores: Emilson Ribeiro Viana Junior ; Cyro Ketzer Saul

1. Nanofios. 2. Cristais de óxido de cério. 3. Electrospinning. 4. Fotoluminescência. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais. III. Ribeiro, Evaldo. IV. Viana Junior, Emilson Ribeiro. V. Saul, Cyro Ketzer. VI. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JOYCE DE MATTOS LEÃO** intitulada: **MANIPULAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE NANOFIOS DE CoO_2 FABRICADOS POR ELECTROSPINNING**", sob orientação do Prof. Dr. **IVALDO RIBEIRO**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 14 de Junho de 2024.

Assinatura Eletrônica
18/06/2024 12:43:09.0

IVALDO RIBEIRO
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
18/06/2024 15:19:20.0

MARCIO PERON FRANCO DE GODOY
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica
18/06/2024 09:56:42.0

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
18/06/2024 09:00:27.0

RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
19/06/2024 18:00:55.0

MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
21/06/2024 18:11:35.0

CYRO KETZER SAUL
Coordenador(a)

Assinatura Eletrônica
21/06/2024 11:09:19.0

EMILSON RIBEIRO VIANA JUNIOR
Coordenador(a) (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico essa tese à minha mãe e irmã, com todo o meu amor e gratidão, por tudo que fizeram ao longo da minha vida.

As minhas amigas, pelo apoio incondicional.

Ao meu orientador e co-orientador, pela paciência demonstrada ao longo dessa pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Obrigado ao Programa de Pós-Graduação Engenharia e Ciências dos Materiais(PIPE) e também à UFPR pela oportunidade de fazer este curso.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao meu Orientador, Evaldo Ribeiro, pela sua incansável disponibilidade, por todos os valiosos ensinamentos e pela sua habilidosa condução neste trabalho. Fico eternamente agradecida!

Agradeço imensamente ao Professor Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior por sua coorientação, paciência, incentivos, conselhos e valiosas contribuições. Sou profundamente grata por tudo isso.

Ao Prof.Dr. Cyro Ketzer Saul pela co-orientação e os ensinamentos que transmitiu. Grata.

Ao Prof.Dr. Fabiano Yokaichiya pela contribuição nesse trabalho e também por trocas de conhecimento, muito obrigada.

Ao Prof.Dr. Ney Mattoso por disponibilizar o laboratório para a pesquisa deste trabalho e também pelas conversas.

A excelente secretaria do pipe Maria Neiva Rodrigues Fedechem, sempre é atenciosa. Sou muito grata a você.

Gostaria de expressar minha gratidão especial à minha querida mãe (Inoema) e minha adorável irmã (Suzan). São elas as pessoas que me motivam a jamais desistir de perseguir meus sonhos.

Em memória ao meu avô, João Cordeiro dos Santos (Seu Jango), que sempre me aconselhou e apoiou nos meus objetivos.

Às minhas queridas amigas, Lia Doubrawa, Gretchen Abreu Saenz Yamakawa, Alessandra Alves, Tallyta Santos, Renata Pinho Moraes, Micheli Trindade Moura e todas as outras amigas, agradeço pelas conversas animadas, risos compartilhados e pelo enriquecimento mútuo do conhecimento. Além disso, agradeço profundamente por estarem sempre ao meu lado durante esta etapa, mostrando companheirismo, força e apoio incondicional.

Ao meu amigo, Will Coutinho, pelas conversas, pela força, incentivo e ao apoio incondicional.

Agradecimento ao CME-UFPR, CMCM-UTFPR, LAMAQ-UTFPR, LCPNANO-UFMG, pela caracterização dos materiais pelas técnicas, DRX, SEM, MET, RAMAN. TGA-

DSC.

A CAPES, CNPQ E Fundação Araucária pelo financiamento do projeto.

"A vida escorre entre os dedos. É preciso
escolher se ela escapa como areia ou se
entregamos como sementes."

Yúri Pellanda.

RESUMO

Nesta pesquisa, nanofibras de polímero de acetato de cério são fabricadas por deposição de *electrospinning* sobre um alvo metálico. As nanofibras foram transformadas em nanofios CeO_2 por tratamento térmico. Diferentes temperaturas de tratamento térmico (de 350 °C a 950 °C) foram usadas para garantir a total conversão do precursor em CeO_2 . Diferentes proporções de massa de acetato de cério foram utilizadas, a fim de controlar o diâmetro do nanofio. Resultado da espectroscopia Raman e da Difração de Raios-x demonstraram a conversão completa das nanofibras depositadas em dióxido de cério para todas as proporções de massa. Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura revelam que os nanofios são independentes, mecanicamente estáveis, com diâmetros variando progressivamente de (200 ± 10) nm a (81 ± 5) nm para concentrações de acetato de cério de 3%, 5%, 10% e 15%. Resultado da Microscopia Eletrônica de Transmissão mostra que a morfologia dos nanofios é policristalina e seus tamanhos são compatíveis com os resultados obtidos do refinamento Rietveld dos dados de difração de raio-x. Foi demonstrado que o principal parâmetro de controle para este método de fabricação é a diminuição da concentração do precursor acetato de cério (AC). E com os resultados da fotoluminescência dos nanofios, demonstrou-se que existe a influência da diminuição do diâmetro dos fios sobre as propriedades ópticas do CeO_2 nanoestruturadas.

Palavras-chave: Nanofio. Óxido de Cério. Electrospinning. Fotoluminescência .

ABSTRACT

In this research, cerium acetate polymer nanofibers are manufactured by electrospinning deposition on a metallic target. The nanofibers were transformed into CeO_2 nanowires by thermal treatment. Different heat treatment temperatures (from 350 °C to 950 °C) were used to ensure complete conversion of the precursor into CeO_2 . Different mass proportions of cerium acetate were used in order to control the diameter of the nanowire. Results of Raman spectroscopy and X-ray diffraction demonstrated the complete conversion of the nanofibers deposited in cerium dioxide for all mass proportions. Scanning Electron Microscopy results reveal that the nanowires are independent, mechanically stable, with diameters progressively varying from (200 ± 10) nm to (81 ± 5) nm for cerium acetate concentrations of 3% , 5%, 10% and 15%. Transmission Electron Microscopy results show that the morphology of the nanowires is polycrystalline and their sizes are compatible with the results obtained from Rietveld refinement of x-ray diffraction data. It was demonstrated that the main control parameter for this manufacturing method is the decrease in precursor concentration (AC). And with the results of the photoluminescence of the nanowires, it was demonstrated that there is an influence of the reduction in the diameter of the wires on the optical properties of the nanostructured CeO_2 .

Keywords: Nanowire. Cerium Oxide. Electrospinning. Photoluminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura de CeO_2 . As esferas amarelas são Ce e as esferas vermelhas são O	20
Figura 2 – Esquema de um sistema de <i>Electrospinning</i>	23
Figura 3 – Imagem de MEV dos fios com <i>beads</i>	25
Figura 4 – Diagrama esquemático de uma termobalança típica.	27
Figura 5 – Diagrama de níveis de energia mostrando os estados envolvidos nos espectros Raman.	28
Figura 6 – Representação da difração em arranjo cristalinos conforme a Lei de <i>Bragg</i> .	30
Figura 7 – Sinais de interações de elétrons com a amostra	31
Figura 8 – Diagrama esquemático de raios de um MET, equipado com dispositivos espectroscópicos EDS e EELS.	33
Figura 9 – Fotoluminescência em um semiconductor	34
Figura 10 – Imagem (a) equipamento <i>electrospinning</i> , com os componentes: Fonte de Tensão para a bomba, Multímetro, Fio Terra, dois Eletrodos, Bomba de seringa, Seringa, Aparato metálico.(b) Agulha da seringa, tela de aço de inox (mesh 200) - fixada com fita de cobre sobre a placa de alumínio. (Laboratório Lits, <i>electrospinning</i> desenvolvido pelo Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul).	36
Figura 11 – Fluxograma do procedimento Experimental.	38
Figura 12 – Soluções com diferentes proporções de massa do precursor AC (3%, 5%, 10%, 15%). Note a variação na intensidades das dispersões, tornando-se mais amareladas com o aumento do AC.	41
Figura 13 – (a) amostra depositada sobre a tela de aço inox, (b) tela de aço inox sem a deposição da membrana polimérica.	42
Figura 14 – Imagens de MEV: a) Somente a tela, magnificação em 100x, Fibras polimericas precursoras dos nanofios CeO_2 b) magnificação de 10.000 vezes, c)magnificação de 20.000 vezes.	43
Figura 15 – Imagens de MEV com magnificação de 10.000 vezes para as fibras produzidas com concentrações de AC de (a) 3%; (b) 5%; (c) 10%.	45
Figura 16 – Espectro Raman das amostras (15%, 10%, 5% e 3%) sem tratamento térmico indicando os componentes orgânicos que correspondem à composição química das fibras.Os espectros Raman dos componentes das dispersões foram medidos separadamente para comparação.	46
Figura 17 – Difratomogramas DRX medidos na geometria de Bragg-Brentano das amostras de LSS, PVA e AC.	47
Figura 18 – Difratomogramas DRX medidos na geometria de Bragg-Bretano das amostras de 3%, 5%, 10% e 15% de AC sem tratamento térmico. A seta indica a quantidade de material amorfo (região de 10° a 20°).	48
Figura 19 – Análise térmica (DTG)- linha vermelha e Massa (%)-linha preta das amostras (a) 3%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% AC.	49
Figura 20 – Espectros Raman para as amostras de nanofios de CeO_2 para concentrações de: (a)3%, (b)5%, (c) 10% e (d) 15% de AC produzidas em temperaturas de 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C. Todas as curvas foram normalizadas.	52

Figura 21 – Largura das linhas Raman de todas as amostras de nanofios de CeO_2 . A diminuição progressiva da largura de linha pode estar associada a um melhor grau de cristalinidade do material com o aumento da temperatura.	53
Figura 22 – Posições dos Picos do Raman para as amostras de 3%, 5%, 10% e 15% de CeO_2 em função das temperaturas de 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C. Os dados experimentais são consistentes com uma possível melhora da cristalinidade dos nanofios com o aumento da temperatura de tratamento térmico.	54
Figura 23 – Análise de DRX para as amostras de nanofios de CeO_2 para concentrações de: (a) 3%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de AC produzidas em temperaturas de 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C.	55
Figura 24 – Largura de linha para (111) em função das temperaturas dos tratamentos térmicos com a rampa de aquecimento de 10 °C/min	56
Figura 25 – Difrátogramas de raios-x das amostras (a) 3T7, (b) 5T7, (c) 10T7 e (d) 15T7 CeO_2 , (círculos) e curva sólida de encaixe correspondente utilizando Refinamento Rietveld . Este procedimento foi realizado para todos os tratamentos das amostras neste trabalho.	57
Figura 26 – Comprimento de coerência cristalina para todas as amostras de nanofios de CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico, extraída dos cálculos do Refinamento de Rietveld. Esse comprimento aumenta progressivamente com o aumento da temperatura.	58
Figura 27 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T3, (b) 5T3, (c) 10T3 e (d) 15T3, com magnificação de 10 Kx.	60
Figura 28 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T4, (b) 5T4, (c) 10T4 e (d) 15T4, com magnificação de 10 Kx.	60
Figura 29 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T5, (b) 5T5, (c) 10T5 e (d) 15T5, com magnificação de 10 Kx.	61
Figura 30 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T6, (b) 5T6, (c) 10T6 e (d) 15T6, com magnificação de 10 Kx.	61
Figura 31 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T7, (b) 5T7, (c) 10T7 e (d) 15T7, com magnificação de 10 Kx.	62
Figura 32 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T8, (b) 5T8, (c) 10T8 e (d) 15T8, com magnificação de 10 Kx.	62
Figura 33 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T9, (b) 5T9, (c) 10T9 e (d) 15T9, com magnificação de 10 Kx.	63
Figura 34 – Diâmetro médio dos nanofios de CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico. As barras de erro representam o desvio padrão para cada amostra.	64
Figura 35 – Imagens MET de amostras de nanofios de CeO_2 (a) 3T7, (b) 5T7, (c) 10T7 e (d) 15T7. Todas tiradas com ampliação de 50 kX. (Todas as amostras analisadas no campo claro.)	66
Figura 36 – Espectros de PL das amostras a 3% e 5% obtidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico. À esquerda, a parte <i>a</i> ; à direita, a parte <i>b</i>	68
Figura 37 – Espectros de PL das amostras a 10% e 15% obtidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico. À esquerda, a parte <i>a</i> ; à direita, a parte <i>b</i>	69
Figura 38 – Espectros de PL das amostras 3T3, 5T3, 10T3, 15T3. (À esquerda, a parte <i>a</i> , à direita parte <i>b</i>).	70

Figura 39 – Espectros de PL das amostras 3T5, 5T5, 10T5, 15T5. (À esquerda, a parte <i>a</i> , à direita parte <i>b</i>).	71
Figura 40 – Espectros de PL das amostras 3T7, 5T7, 10T7, 15T7. (À esquerda, a parte <i>a</i> , à direita parte <i>b</i>).	71
Figura 41 – Espectro de PL da amostra 5T5 mostrando o resultado dos ajustes com 5 bandas gaussianas. A curva vermelha é o resultado dos ajustes e as curvas individuais são as componentes em separado, identificadas como picos P1 a P5. Este procedimento foi realizado para todas as amostras deste trabalho . . .	72
Figura 42 – Energia do picos de PL identificados na figura 41 versus concentração de AC (%).	74
Figura 43 – Imagem ilustrativa da evolução dos nanocristais internos dos nanofios em função da temperatura de tratamento térmico. Para uma mesma concentração de AC, os nanofios possuem mesmo diâmetro externo, porém quanto mais baixa a temperatura de tratamento térmico, menor o diâmetro dos nanocristais internos. Autoria própria.	75
Figura 44 – Energias dos picos de PL P1 versus a concentração de AC (%). Os quadrados sólidos são os dados das amostras a 350 °C, os círculos abertos representam as amostras tratadas a 550 °C e os triângulos sólidos descrevem a evolução do pico P1 para as amostras tratadas a 750 °C. Note que dois pontos experimentais estão praticamente coincidentes em 15%. As linhas sólidas são ajustes lineares aos dados experimentais de cada temperatura: preto para 350 °C, vermelho para 550 °C e azul para 750 °C. Os ajustes lineares foram realizados apenas para observar a tendência dos pontos experimentais . . .	76
Figura 45 – Imagem ilustrativa do laser de PL sobre as amostras (a) 3%; (b) 5%; (c) 10% e (d) 15% dos nanofios de CeO_2 . A área transversal do nanofio representa a diferença de volume entre as amostras.	77
Figura 46 – A intensidade máxima da luminescência versus o diâmetro ao quadrado das amostras 3T3, 5T3, 10T3 e 15T3. Figuras (a) P1/P2, (b) P3/P2, (c) P4/P2, (d) P5/P2.	79
Figura 47 – A intensidade máxima da luminescência versus o diâmetro ao quadrado das amostras 3T5, 5T5, 10T5 e 15T5. Figuras (a) P1/P2, (b) P3/P2, (c) P4/P2, (d) P5/P2.	79
Figura 48 – A intensidade máxima da luminescência versus o diâmetro ao quadrado das amostras 3T7, 5T7, 10T7 e 15T7. Figuras (a) P1/P2, (b) P3/P2, (c) P4/P2, (d) P5/P2.	80
Figura 49 – Esquema do modelo sugerido para descrever os comportamentos da emissão óptica dos nanofios de CeO_2 que foram identificados nas Figuras. 45 a 47. Nas colunas, representa-se o efeito da concentração de AC (levando a diâmetros progressivamente maiores). Nas linhas, representa-se a criação de vacâncias de oxigênio adicionais como efeito do tempo de tratamento térmico nas diferentes temperaturas. Em cinza, a região do nanofio onde os defeitos foram criados. A profundidade dessa região aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos de nanofios de CeO_2 e valores dos diâmetros relatados da literatura	17
Tabela 2 – Proporções de diferentes massas para AC.	35
Tabela 3 – Denominação das amostras de acordo com concentração de AC (%) e temperatura de tratamento térmico ($^{\circ}C$).	37
Tabela 4 – As larguras à meia altura das linhas Raman de todas as amostras de nanofios de CeO_2 neste trabalho em função das temperaturas de tratamento térmico para diferentes concentrações de AC. A diminuição na largura da linha é uma indicação do aumento da cristalinidade dos nanofios de CeO_2 à medida que a temperatura aumenta. Todos os valores em cm^{-1}	53

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

SIGLAS

AC	<i>Acetato de Cério.</i>
CeO_2	<i>Óxido de Cério.</i>
Ce^{3+}	<i>Cério (III).</i>
Ce^{4+}	<i>Cério (IV).</i>
Ce_2O_3	<i>Sesquióxido de cério.</i>
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	<i>Nitrato de Cério.</i>
cm	<i>Centímetros.</i>
°C	<i>Graus Celsius.</i>
DRX	<i>Difração de Raio – x.</i>
EDS	<i>Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x.</i>
h	<i>Horas.</i>
H_2O	<i>Água bi-destilada.</i>
kV	<i>Quilo volt.</i>
LSS	<i>Lauril sulfato de sódio.</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.</i>
MET	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão.</i>
μL	<i>Microlitros.</i>
min	<i>Minutos.</i>
nm	<i>Nanômetros.</i>
PVA	<i>Polivinil Álcool.</i>
PVP	<i>Polyvinyl pyrrolidone.</i>
PL	<i>Fotoluminescência (Photoluminescence).</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	MOTIVAÇÃO	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.3	OBJETIVOS GERAIS	19
1.4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1	ÓXIDO DE CÉRIO	20
2.2	<i>ELECTROSPINNING</i>	22
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	27
2.4	TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	27
2.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	28
2.6	DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	29
2.7	REFINAMENTO DE RIETVELD	30
2.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	31
2.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	32
2.10	FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	AMOSTRAS	35
3.2	CARACTERIZAÇÃO	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	SOLUÇÕES PARA DEPOSIÇÃO POR <i>ELECTROSPINNING</i>	40
4.2	MEMBRANAS POLIMÉRICAS	41
4.3	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DOS NANOFIOS DE CeO_2 - TRATAMENTO TÉRMICO	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE NANOFIOS DE CeO_2	50
4.5	FOTOLUMINESCÊNCIA DOS NANOFIOS DE CeO_2	66
5	CONCLUSÕES	83
6	PROPOSTAS DE CONTINUIDADE	84
7	TRABALHOS APRESENTADOS	85
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

Os materiais da classe dos óxidos, em especial, os óxidos metálicos de transição, despertam grande interesse científico e tecnológico devido às suas ricas e intrigantes propriedades físicas, que incluem magnetismo, ferroeletricidade, supercondutividade, comportamento semicondutor, isolante até comportamento metálico [1, 2]. Quase toda essa fenomenologia é resultado de comportamento eletrônico e da sensibilidade a campos magnéticos e elétricos externos.

Os semicondutores de óxido de metal de transição, como o dióxido de cério CeO_2 , tem sido amplamente estudado por apresentar várias propriedades interessantes que tornam os filmes finos deste material em uma boa escolha para aplicações em óptica, eletro e magneto-óptica, microeletrônica e optoeletrônica [3, 4, 5]. Na forma de filmes finos são interessantes devido ao seu alto índice de refração (1,6 a 2,4), sua transparência na região ultravioleta [6], o que faz com que sejam utilizados como revestimento óptico [7], aditivo de vidro para proteção de materiais sensíveis à luz, e em cosméticos como protetor solar [8]. Em sua forma estequiométrica CeO_2 tem a estrutura cristalina tipo fluorita cúbica de face centrada, com espaçamento interplanar próximo do silício (0,543 nm) [8, 9] e a constante dielétrica relativamente alta (~ 26), o que também é interessante para integração de óxidos funcionais em Si [10]. O CeO_2 é amplamente estudado para aplicações em catálise, principalmente devido a algumas de suas propriedades como faixa redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio [11, 12], bem como para nitrogênio e enxofre [13]. Além disso, o cério está presente na composição de catalisadores utilizados na indústria automotiva, além de aplicações em células combustíveis [14]. Estas células têm grande importância atualmente, principalmente na busca de alternativas para gerar energia elétrica de forma limpa e eficiente [15]. Por fim, CeO_2 , mesmo sem adição de nenhum dopante, apresenta ferromagnetismo à temperatura ambiente [16, 17].

Em relação ao CeO_2 nanoestruturado, existem relatos de síntese e aplicações, como, por exemplo: em rotas químicas eficazes que utiliza o método sol-gel ou processamento hidrotérmico, para obtenção de nanopartículas [18, 19] e eventualmente nanofios [20], mas para geometria de fio uma das técnicas de fabricação mais simples e escaláveis industrialmente é o processo por *Electrospinning* [21].

Normalmente é utilizado um precursor de Cério inserido em uma dispersão de polímero e depositado em fibras longas (μm a mm de comprimento), que são posteriormente tratadas

termicamente para que dessa forma possa se obter nanofios de CeO_2 . Existem alguns relatos na literatura sobre a influência dos parâmetros de sínteses nos nanofios de CeO_2 como, por exemplo: Luepong *et al.* [22] usaram nitrato de cério ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) e polímero PVA, e obtiveram nanofios de 600 nm após o recozimento a 450°C. Em outra pesquisa, Li. J.Y *et al.* [23] utilizaram cério e polímero PVP, o que permitiu a obtenção de nanofios de diâmetros de aproximadamente de 1 a 5 μm apenas em temperaturas altas (1000 °C a 1400 °C).

Além dessas pesquisas descritas acima, a Tabela 1 também resume pesquisas recentes contendo CeO_2 com diferentes polímero.

Tabela 1 – Trabalhos de nanofios de CeO_2 e valores dos diâmetros relatados da literatura

Precursor e Polímero	Temperatura (°C)	Diâmetro (nm)	Ref.
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e PVA	500	50-100	[24]
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e PVP	600 a 800	300	[25]
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e PVP	603 e 903	54 e 47	[26]
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e PVP	500	200	[27]
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e PVP	500,600,700 e 800	95	[28]

Estes trabalhos mencionados chegaram a conclusões com uma ou duas temperaturas de calcinação e às vezes com apenas uma amostra. Portanto, há muita divergência entre os autores sobre o parâmetro que controlaria o diâmetro do fio. Os resultados desses trabalhos apontaram que a estabilidade mecânica era um problema, assim como a falta de metodologia mais controlada em termos, por exemplo, a temperatura utilizada no tratamento térmico. Recentemente, foi demonstrado que, ao utilizar Acetato de Cério (AC) como precursor para obtenção de filmes de CeO_2 , isso se mostrou vantajoso em termos de homogeneidade e propriedades ópticas [4, 29, 30, 31]. A utilização com precursor específico também levou à fabricação de nanofios de CeO_2 fabricado por *electrospinning*, técnica desenvolvida na UFPR pelo Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul [32]. O estudo inicial revelou a obtenção de nanofios mecanicamente estáveis, com diâmetros uniformes, independentemente da temperatura empregada no tratamento térmico [33].

No atual trabalho, o objetivo foi otimizar o processo de produção de nanofios para encontrar o menor diâmetro possível que pode ser obtido com a técnica de *Electrospinning*, e também modificar as propriedades ópticas desse material por meio de inserção de outros componentes (compósitos).

1.1 MOTIVAÇÃO

Os óxidos de metais em transição atraem um interesse crescente tanto na comunidade científica quanto na tecnológica, devido às suas diversas propriedades físicas de destaque. Entre essas propriedades, pode-se citar a catalítica, a fotoeletroquímica, a condutividade elétrica, além de comportamentos magnéticos e outras características ópticas. Dentro dessa ampla variedade de materiais, o óxido de cério se destaca, despertando uma atenção especial e sendo objeto de estudo e aplicação em diversos campos. Uma abordagem particularmente promissora envolve o controle do diâmetro do nanofio de óxido por meio da técnica de *electrospinning*, pois com aumento da razão superfície/volume proporcionado pelas estruturas nanométricas pode amplificar a eficiência de aplicações em catálise e outras áreas. Existem muitos trabalhos em nanopartículas de CeO_2 , mas poucos em nanofios. Os nanofios, por terem uma dimensão da ordem de micrometros, podem ser de interesse para dispositivos como sensores, onde contatos elétricos podem ser feitos nos nanofios. Sendo assim, não só a fabricação de nanofios com reprodutibilidade, mas também a possibilidade de modificação do diâmetro desses fios, é de interesse para a comunidade, seja em termos de pesquisa básica ou em eventuais aplicações.

1.2 OBJETIVOS

1.3 OBJETIVOS GERAIS

Neste trabalho o objetivo foi manipular de maneira sistemática os principais parâmetros de fabricação dos nanofios por *electrospinning*, usando a variação da concentração de precursores para controlar as dimensões da nanoestrutura, a fim de obter o menor diâmetro possível para um nanofio de CeO_2 mecanicamente estável. Em seguida, realizar a caracterização do material obtido para poder ser avaliada a qualidade dessas nanoestruturas e analisar a composição química das amostras.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fabricar nanofios de óxido de cério por *electrospinning* e controlar o diâmetro dessas nanoestruturas;
- Realizar caracterização morfológica por meios de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Realizar análise da estrutura e composição química das amostras por espalhamento Raman e Difração de raio-x (DRX) ;
- Realizar caracterização óptica por fotoluminescência dos nanofios em função do diâmetro e das temperaturas de tratamento térmico, para entender as propriedades ópticas do CeO_2 .

Nos próximos capítulos serão apresentados: Fundamentos Teóricos e Revisão da Literatura (capítulo 2), Metodologia (capítulo 3), Resultados (capítulo 4). Por fim, apresentam-se as Conclusões e Referências Bibliográficas.

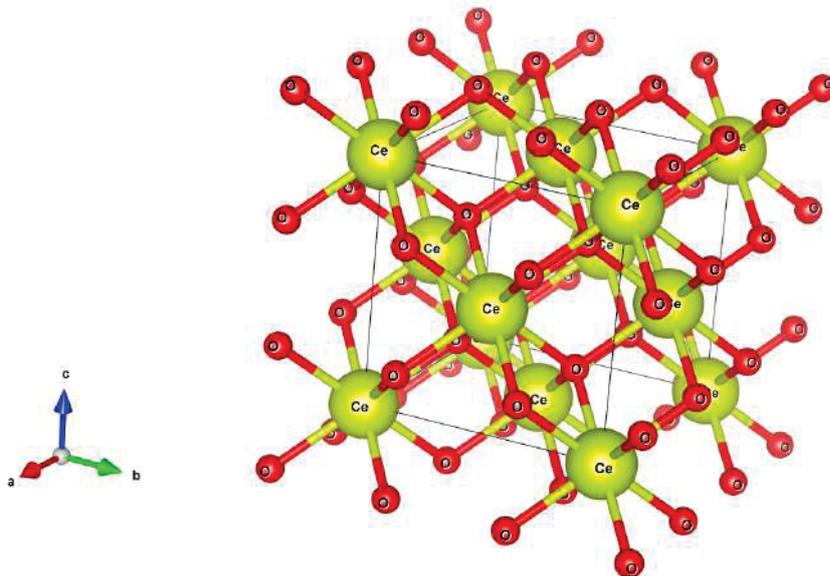
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ÓXIDO DE CÉRIO

O Cério é um membro do grupo dos lantanídeos e é o elemento mais abundante entre as terras raras [34]. O cério apresenta dupla oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} , e isso é possível devido à presença do elétron no estado fundamental no orbital 4f ($[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$) que permite exibir propriedades redox [34].

O CeO_2 tem uma estrutura do tipo fluorita (CFC) com o grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e consiste em uma sub-rede cúbica simples de oxigênio com os íons de cério ocupando centros de cubos alternados, como mostrado na Figura 1: a estrutura do CeO_2 estequiométrico apresenta quatro Ce coordenados (estão representados por esferas amarelas) e oito oxigênios por células unitárias (esferas vermelhas). O cério está no centro de um tetraedro, cujos cantos são ocupados por átomos de oxigênios [35, 36, 37, 38, 39].

Figura 1 – Estrutura de CeO_2 . As esferas amarelas são Ce e as esferas vermelhas são O



Fonte: autoria própria.

O óxido de cério demonstra propriedades únicas que envolvem um band gap de 3,0 até 3,3 eV [33], alto valor de constante dielétrica de $\kappa = 23$ até 26 [40], alto índice de refração de $n=2,2$ até 2,8 e alta rigidez dielétrica alcançada até $2,6 \text{ MV cm}^{-1}$ [41]. Essas propriedades qualificam materiais à base de CeO_2 para serem empregados em diversas aplicações, principalmente quando já estão na forma nanométrica [42, 43, 44]. Materiais ou nanomateriais de CeO_2 são

aplicados em diversos campos, incluindo catálise, fotocatálise, detecção, células combustíveis, dispositivos semicondutores, e também em usos na biomedicina [33, 45, 46, 47, 48, 49].

O uso de CeO_2 são adequados em filmes finos para aplicações em óptica, microeletrônica, dispositivos optoeletrônicos e eletro-ópticos [2, 34, 29, 50]. São utilizados como camada isolante de porta em transistores de silício (Si) devido às suas propriedades físicas como, por exemplo, *gap* de 3,3 eV, alta constante dielétrica e parâmetro de rede que ajusta com o Si [51, 52]. E também esses filmes finos apresentam magnetismo sem que se tenha íons magnéticos, é atribuído à presença de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, que induzem um ordenamento magnético [53, 54]. Além disso, CeO_2 também é um sistema interessante para analisar o papel de defeitos pontuais, ao menos vacâncias de oxigênio, no ferromagnetismo de sistemas óxidos [16, 30, 55, 56, 57, 58].

O óxido de cério ganhou grande interesse na catálise devido às suas propriedades redox excepcionais impulsionadas pela alta mobilidade do oxigênio e rápida interação entre Ce^{3+} e Ce^{4+} e demonstra ter compatibilidade com os compostos que contêm oxigênio, nitrogênio e enxofre [14, 59]. O óxido de cério é utilizado em processos metalúrgicos, adicionado em aço para eliminar impurezas como oxigênio e enxofre; por demonstrar semelhança com alguns compostos como oxigênio e enxofre, consegue trazer uma melhoria considerável na qualidade do aço, e dessa forma aumentando, por exemplo, a resistência e durabilidade [13].

O CeO_2 é amplamente utilizado para catalisadores automotivos como um componente de armazenamento de oxigênio. Esse material demonstra a capacidade de armazenamento de oxigênio devido ao seu comportamento redox entre Ce^{3+} e Ce^{4+} que consegue armazenar oxigênio em atmosfera oxidante e liberá-lo em atmosfera redutora [60]. Esses catalisadores são aplicados em células combustíveis por demonstrar grande potencial no fornecimento de energia limpa e eficaz [61, 62].

Por fim, vale ressaltar também o uso de nanopartículas de CeO_2 que são aplicadas na área biológica; são utilizados principalmente para eliminar espécies reativas de oxigênio (ROS) excedentes e espécies de nitrogênio (RNS) geradas em células humanas, imitando enzimas antioxidantes naturais, como superóxido dismutase (SOD) e catalase [63, 64], bem como eliminação de radicais hidroxila e óxido nítrico [65, 66, 67], desta forma, proporciona-se assim a proteção contra trauma e envelhecimento [68, 69], doença de Alzheimer [70]. Uma das maneiras de se controlar a morfologia de materiais baseados em CeO_2 é: através da rota de síntese escolhida. Neste trabalho, utilizou-se a técnica *electrospinning* para produzir nanofios de CeO_2 , pois com

essa técnica é fácil de obter nanofibras.

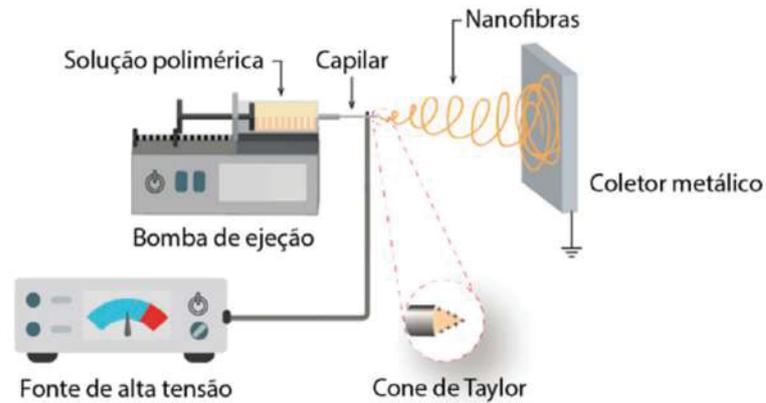
2.2 ELECTROSPINNING

O *Electrospinning* foi observado pela primeira vez em 1882 por Rayleigh [71], o qual estudou e relatou a interação do líquido e campos elétricos. Rayleigh observou em seus experimentos que a interação das cargas induzidas ou injetadas nos líquidos com um campo elétrico externo poderia fazer o líquido se mover, ou poderia quebrá-lo em pequenas gotas, o que daria origem ao fio ou *spray* [71]. Em 1902 Cooley e Morton patentearam a técnica do *Electrospinning*; nessa patente ficaram estabelecidas as condições para formação das fibras (em vez de gotículas) por *Electrospinning*. São elas (I) A solução deve ter a viscosidade alta o suficiente. (II) O solvente deve ser suficientemente volátil para permitir a geração de polímeros sólidos. (III) A intensidade do campo elétrico deve estar em uma certa faixa que evite que a fibra se fragmente[72].

John Zeleny (1914) iniciou a tentativa de modelar matematicamente o comportamento de fluidos sob condições das forças eletrostáticas [73]. Em 1969, *Taylor* observou que fluidos condutores viscosos formam jatos finos no formato de cone, conhecido como *cone de Taylor* quando sujeitos a força elétrica e uma diferença de potencial [74]. Formahals (1934-1939) descreveu uma configuração experimental para produção de filamentos poliméricos utilizando forças de repulsão eletrostática [75]. Reneker e Rutledge (1990) propuseram que muitos polímeros orgânicos poderiam ser eletrofiados em nanofibras por *Electrospinning* [76]. Depois disso, o número de publicações sobre essa técnica aumentou exponencialmente.

O *electrospinning* é realizado à temperatura ambiente em condições atmosféricas. A configuração típica dessa técnica é mostrada na Figura 2. Basicamente, o sistema consiste em três componentes principais: uma fonte de alta tensão em corrente contínua (CC) conectada a um polímero diluído, e uma bomba injetora que faz sair o fluido armazenado na seringa de vidro por uma agulha, cuja ponta é cortada perpendicularmente ao comprimento. Esse fluxo de fluido é direcionado a um coletor metálico (alumínio ou cobre).

Figura 2 – Esquema de um sistema de *Electrospinning*



Fonte: Adaptado de [73].

A solução polimérica é mantida pela sua tensão superficial na forma de gota na ponta da agulha (fieira). Quando um potencial elétrico é aplicado entre a agulha da seringa e o coletor, e é aumentada a tensão elétrica, cargas induzidas na superfície do fluido da gota (pendente da solução polimérica na ponta da agulha) deforma a gota em um formato cônico, conhecido como cone de *Taylor* [77, 78, 79, 80]. Isso ocorre devido ao equilíbrio entre as forças elétricas e tensão superficial da solução polimérica [81]. Quando a intensidade do campo elétrico excede um valor crítico, as forças eletrostáticas aumentam a repulsão elétrica entre as cargas trocadas na superfície da gota. Portanto, a força eletrostática supera a tensão superficial da solução polimérica e emite um fino feixe do material a partir da superfície do cone de *Taylor* [79, 80].

A instabilidade de flexão ocorre na região onde o jato se curva devido às altas forças eletrostáticas sobre a superfície do jato na ponta do cone de *Taylor*. Quando a gota pendente na ponta da agulha é eletricamente carregada pela aplicação do campo elétrico entre a gota e um coletor aterrado, a gota adquire uma forma estável somente se o campo elétrico não for muito alto. Esta forma estável ocorre apenas devido ao equilíbrio entre a força elétrica e a tensão superficial da gota [82, 83, 83, 84, 85, 86].

Existem três diferentes tipos de instabilidades: a instabilidade de *Rayleigh*, cujo jato se quebra em gotículas do tamanho de microns, na instabilidade de condução axissimétrica, o jato resulta em uma estrutura de cordão (*beads*)¹, e a instabilidade de flexão (*chicoteamento*) [82] essa é considerada a mais importante no processo, é responsável por alongar o jato e formar as fibras [87].

¹ *beads* são partículas esféricas ou esferoidais, geralmente em escala micro ou nanométrica, compostas de diversos materiais e com propriedades customizáveis, amplamente utilizadas em aplicações científicas e tecnológicas, como separação, purificação, imobilização de biomoléculas e liberação controlada de fármacos.

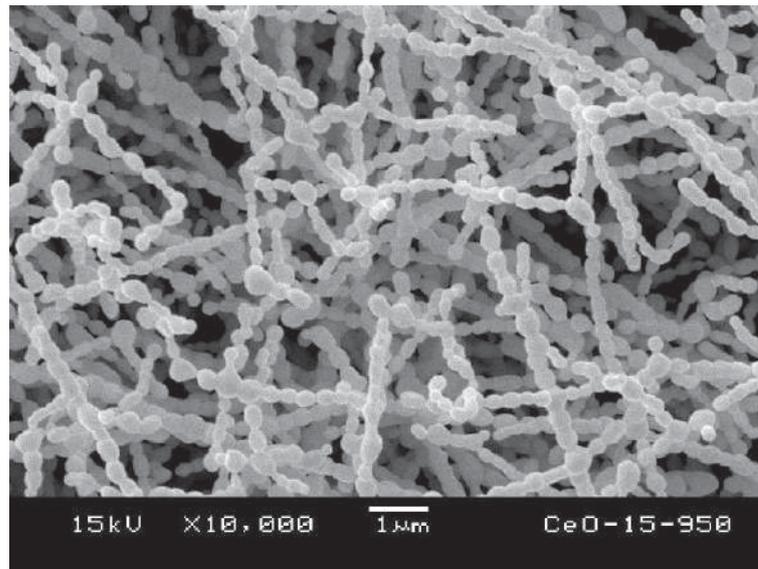
A instabilidade de flexão do jato carregado é devida às forças repulsivas mútuas das cargas elétricas transportadas pelo jato. Pode ser definida como a região onde o jato se curva e ocorre alongamento devido às altas forças eletrostáticas na superfície do jato [82].

O processo de *electrospinning* é controlado por muitos parâmetros, os quais são classificados de maneira geral em parâmetros da solução, parâmetros de processo e parâmetros ambientais. Os parâmetros de solução incluem viscosidade, condutividade elétrica, massa molecular e tensão superficial. Os parâmetros de processo incluem o campo elétrico aplicado, distância da agulha ao coletor e parâmetros de solução como viscosidade e condutividade. Cada um destes parâmetros afeta significativamente a morfologia das fibras obtidas como resultado do *electrospinning* e com a manipulação adequada destes parâmetros é possível obter nanofibras de morfologia e diâmetros desejados [88]. Além dessas variáveis, os parâmetros ambientais abrangem a umidade relativa do ar e a temperatura do ambiente e desempenham um papel significativo na determinação da morfologia e do diâmetro das nanofibras no *electrospinning* [89]. Abaixo encontra-se um resumo dos efeitos dos principais parâmetros utilizados no *electrospinning*.

- Solução polimérica (viscosidade e massa molecular do polímero): uma das condições do *electrospinning* para produzir as fibras é que a solução polimérica tenha a massa molecular e viscosidade suficiente, ou seja, a solução deve conseguir fluir pela agulha continuamente até o anteparo de deposição, e com isso resultará em uma fibra contínua.

Existem algumas condições mínimas para emaranhamentos em cadeias poliméricas e da viscosidade [72, 90, 91], como, por exemplo, se a viscosidade for mais baixa, pode favorecer a formação das fibras, ou seja, obtêm-se fibras mais finas e homogêneas. Se a viscosidade for muito baixa, ou seja, soluções muito diluídas, o resultado será emaranhamento das cadeias poliméricas não sendo o suficiente para formação ou manutenção do jato, isto leva a fibras com defeitos na formação de aglomerados poliméricos conhecidos como *beads* [91, 92], como pode ser visto na Figura 3. Por fim, se a viscosidade for muito alta, as cargas elétricas da superfície da gota não serão o suficiente para gerar a força necessária na formação do jato polimérico [93], e a fiação não acontece.

Figura 3 – Imagem de MEV dos fios com *beads*



Fonte: autoria própria.

- **Condutividade:** Quando há o aumento na condutividade elétrica da solução, mais cargas serão transportadas pelo jato do *electrospinning*, ou seja, favorece a formação do alongamento das fibras. Porém, dependendo da velocidade de deposição poderá também ocorrer a formação das *beads* [77, 94, 95] Portanto, a velocidade de deposição deve ser controlada para evitar defeitos, e desta forma permite que as fibras sequem antes de chegar ao coletor.
- **Tensão superficial:** Para se dar o início da deposição, é essencial que a solução carregada rompa a tensão superficial no cone de *Taylor*. Contudo, se este valor for elevado, pode ocorrer a formação de *beads* durante a deposição. A tensão superficial tem a consequência de diminuir a área da superfície por unidade de massa do fluido. Nessa técnica *electrospinning* é recomendado que se utilize um surfactante que pode ajudar a obter fibras homogêneas [77].
- **Tensão elétrica aplicada:** A diferença de potencial é de suma importância no *Electrospinning*, pois faz com que ocorra a indução de cargas da solução pela aplicação de alta tensão elétrica e com isso forma-se o cone de *Taylor* e também se iniciará o processo de deposição. A aplicação de tensão normalmente é de 6 kV, para se dar o início ao processo [96], mas dependendo do percentual de deposição é necessário um aumento da tensão. E com essa variação poderá ocorrer o aumento da quantidade de material depositado, ou seja, ocorrerá o aumento da taxa de vazão da solução polimérica através da agulha. Todavia, quando há aumento da tensão elétrica, poderá ocorrer a formação de *beads* [97].

- Distância entre a ponta da agulha e o alvo: Esse parâmetro, conhecido como distância de trabalho, é outra abordagem para controlar o diâmetro médio e na morfologia das fibras. Verificou-se que existe uma distância ideal para cada sistema de trabalho, é necessária para dar o tempo suficiente do solvente utilizado para o preparo da solução polimérica evaporar, antes das fibras chegarem ao coletor. No entanto, distâncias menores ou maiores do que o necessário podem facilitar na formação de *beads* [98, 99, 100].
- Vazão da bomba: A vazão afeta o diâmetro e a morfologia dos nanofios. O diâmetro dos nanofios aumenta com o aumento da taxa do fluxo de massa [101, 102, 103, 104]. Se a vazão for muito alta, o solvente poderá não evaporar completamente antes de chegar ao alvo, o que levará à formação de *beads* [105]. Portanto, quando a vazão é moderada, o cone de Taylor é mais estável e é mais fácil de gerar nanofios lisos e uniformes [106].
- Umidade relativa do ar: A umidade relativa do ar tem grande importância sobre a solução de polímero ao longo do processo de deposição, pois se essa estiver muito alta, poderá ocorrer a formação de condensação na superfície do nanofio que pode prejudicar na qualidade e na morfologia do material depositado. A umidade relativa também determina a eficiência de evaporação do solvente na solução [71].
- Temperatura: A temperatura possui o efeito de aumentar a evaporação do solvente e consequentemente de diminuir a viscosidade de soluções poliméricas. Portanto, ao aumentar a temperatura, formam-se fios mais longos e mais finos [107].

Esses parâmetros ambientais mencionados são controlados parcialmente, como, por exemplo, se no laboratório tiver um ar condicionado e um Relógio Termo-Higrômetro. Percebe-se que um controle processo dos parâmetros de solução é fundamental para obtenção de fibras reprodutíveis.

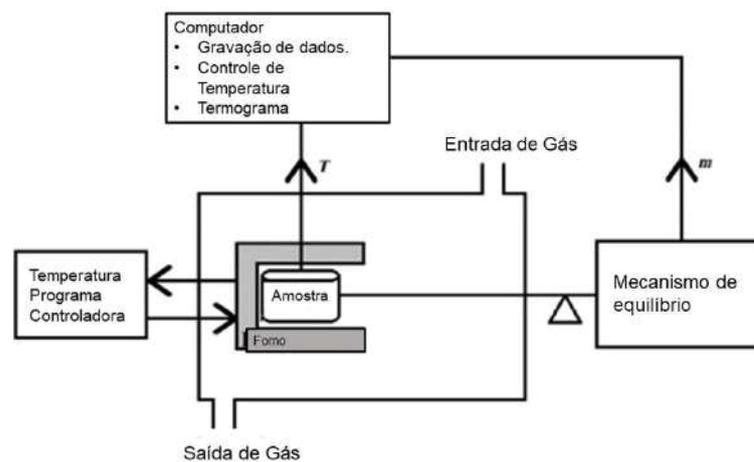
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.4 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Na Termogravimetria (TGA), a massa de uma substância é medida em função da temperatura durante um período predeterminado em uma atmosfera controlada. A variação da temperatura pode ser uniforme ou variável porque o objetivo principal do método da TGA é medir a massa das amostras à medida que aquece, esfria ou é mantida a uma temperatura constante. A variação da temperatura com o tempo pode ser zero (isotérmica, $T(t) = \text{constante}$) ou variável (não isotérmico $\partial T / \partial t = \text{constante}$), em que a taxa de mudança de temperatura em relação ao tempo é mantida constante [108].

A análise da TGA é feita em um sistema de termobalança [108]. É composto por um forno de aquecimento, uma balança de pesagem, portas de entrada e saída do gás inerte e um computador receptor de dados. A variação de massa ao longo do aquecimento indica a propriedade de degradação do material em diversas temperaturas [109]. Os fornos especialmente projetados para os sistemas de termobalança (TGA) permitem o aquecimento das amostras até aproximadamente 1100°C , com taxas de aquecimento e resfriamento rápidas e controle preciso de temperatura, com flutuações de apenas $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Figura 4 – Diagrama esquemático de uma termobalança típica.



Fonte: Adaptado de [109].

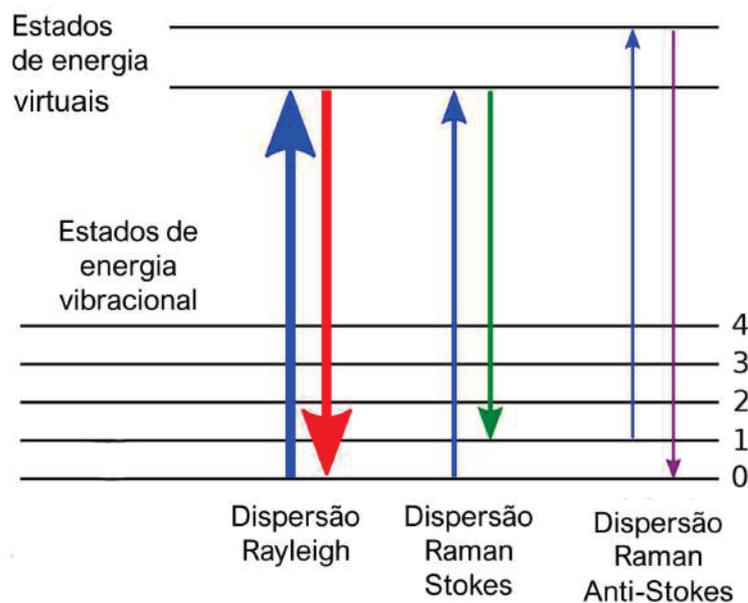
É possível obter saídas integrais ou diferenciais (DTG) de uma TGA. Um termograma integral representa graficamente a mudança de massa do material da amostra em função da temperatura, enquanto uma representação alternativa DTG mostra como a temperatura e o tempo afetam os pesos e os picos da curva descendentes e ascendentes indicam perda e ganho de massa

correspondentemente.

2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento de luz. É baseado no efeito Raman, ou seja, a frequência de uma pequena parte da luz espalhada difere da luz incidente monocromática. Esse fenômeno baseia-se no espalhamento inelástico da luz incidente através de sua interação com a estrutura da amostra [110, 111]. Na espectroscopia Raman, a amostra é iluminada com feixe de laser monocromático que interage com a amostra e origina uma luz espalhada. Essa luz espalhada geralmente tem uma frequência diferente da luz incidente (espalhamento inelástico). Quando uma luz monocromática atinge a amostra, ela se espalha em todas as direções após sua interação com a amostra. Grande parte dessa luz espalhada tem uma frequência que é igual à frequência da luz incidente e constitui o chamado espalhamento Rayleigh. Apenas uma pequena fração da luz espalhada tem uma frequência diferente da frequência luz incidente, conhecida como Espalhamento Raman. Quando a energia da luz incidente é maior que a luz espalhada, as linhas Stokes aparecem no espectro Raman, mas quando a energia da luz incidente é menor que a luz espalhada, são linhas anti-Stokes que aparecem no espectro Raman [112, 113, 114], conforme é visto na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama de níveis de energia mostrando os estados envolvidos nos espectros Raman.



Fonte: Adaptado de [108].

Dessa forma, se houver o aumento ou a diminuição da energia do feixe espalhado, isso

significa que houve interação para absorver (ou fornecer) energia para os estados vibracionais das amostras. Desta forma, o deslocamento Raman Stokes e anti-Stokes são medidas diretas desses modos vibracionais [112, 113, 114].

No caso de uma rede cristalina, a transferência de energia cria um quantum de vibração na rede conhecida como fônon (uma quase-partícula). A mudança de frequência angular da luz espalhada pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\omega_{scat} = \omega_p \pm \omega_{osc} \quad (1)$$

onde o subscrito *osc* denota a rede ou vibração da molécula, *p* denota o fóton incidente e *scat* denota a luz espalhada [115]. O operador binário (\pm) é determinado pela conservação de energia. O processo Raman também deve conservar o momento, expresso na forma de vetor de onda como:

$$\vec{k}_{scat} = \vec{k}_p \pm \vec{q} \quad (2)$$

onde $\vec{k}_{scat} = \vec{k}_p \pm \vec{q}$ são os vetores de onda da luz espalhada, da luz incidente e do fônon ou vibração molecular, respectivamente. Os modos vibracionais, sejam moleculares ou do sólido, são considerados uma assinatura do material. Cada sólido tem sua estrutura cristalina própria, com parâmetros de rede diferentes. Esses detalhes influenciam na posição e no número de linhas Stokes (ou Anti-Stokes) que vão aparecer no espectro Raman. Variações na posição dos picos Raman ou em suas larguras de linha podem estar relacionadas com tensões elásticas (*strain*) ou inomogeneidades de composição, respectivamente. No âmbito molecular, a técnica apresenta a mesma seletividade, pois arranjos diferentes de átomos vão apresentar modos vibracionais diferentes; a vizinhança química também influencia na posição dos picos do espectro Raman, tornando a técnica de grande valor para estudo de materiais.

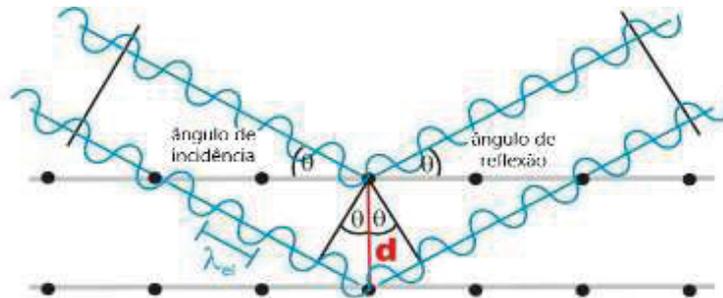
2.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Difração de raios-x é uma técnica utilizada para fornecer informações detalhadas sobre a estrutura cristalina, composição química e propriedades físicas de um material [116]. Essa técnica resulta em processo de espalhamento, no qual os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos presentes na amostra sem alterar o comprimento de onda. Os raios-x são gerados pela desaceleração de um feixe de elétrons que atinge um alvo metálico, filtrado para ser

obtida uma radiação monocromática, colimada e direcionada para uma amostra, interage com a mesma e produz um feixe difratado, sendo então detectado e processado [117]. Essa técnica usa comprimentos de onda entre 0,2 e 10 nm, comparáveis ao espaçamento interatômico para monocristais; a amplitude do espalhamento elástico desses fótons está relacionada diretamente com a densidade eletrônica por uma célula unitária do cristal. O feixe de raios-x incidente é difratado em direções específicas previstas pela lei de *Bragg* [118, 119, 120], equação 3, onde d é a distância interplanar, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda característico dos raios-x, como estão representados na Figura 6.

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

Figura 6 – Representação da difração em arranjo cristalinos conforme a Lei de *Bragg*.



Fonte: Adaptado de [118].

O padrão de difração resultante, dado pelas posições e intensidades dos picos de difração, é uma propriedade física fundamental do material, proporcionando não só a identificação como também a completa elucidação de sua estrutura [121].

2.7 REFINAMENTO DE RIETVELD

O refinamento Rietveld consiste no ajuste do padrão teórico de difração, o qual é calculado a partir de informações cristalográficas, para que dessa forma possa ser ajustado com o padrão experimental medido [122, 123].

Este ajuste é feito por meio da minimização da soma dos quadrados entre as diferenças das intensidades de difração calculadas e observadas [123], para este cálculo é utilizada a seguinte equação:

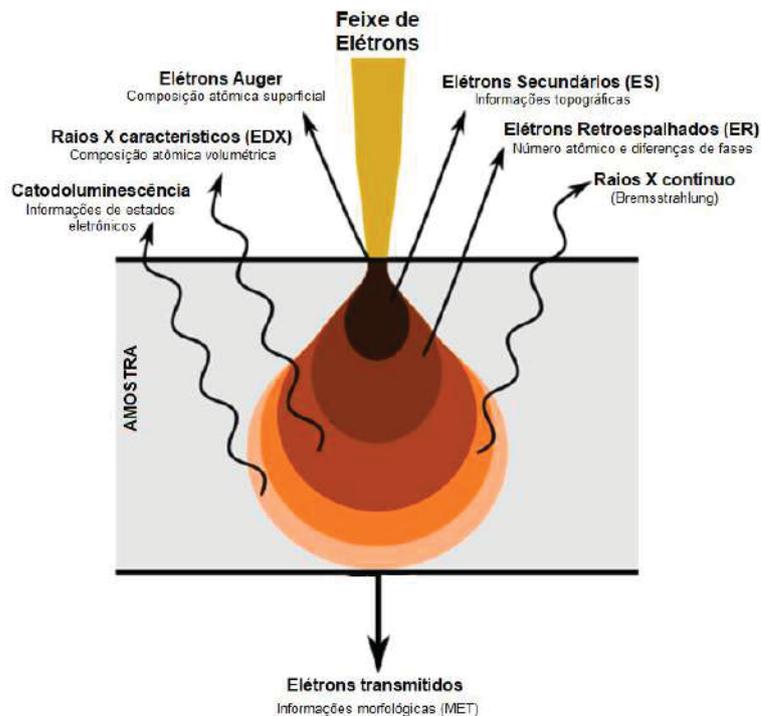
$$S_y = \sum_i w_i (y_{abs} - y_{calc})^2 \quad (4)$$

onde, $1/w_i$ é a função peso, y_{abs} é a função medida e y_{calc} é o calculo da intensidade no i -ésimo passo.

2.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica é utilizada para fazer análise da morfologia e pode ser usada para identificar os elementos químicos de amostras sólidas [124]. Esse equipamento utiliza feixe de elétrons que faz uma varredura sobre a amostra. Ao incidir o feixe primário (EP) na amostra, ocorre a interação com os átomos (núcleo ou elétrons), que acaba gerando diferentes processos de espalhamento. Quando essa interação não interfere com a energia cinética, a velocidade desse elétron e sua trajetória são determinadas. Porém se no processo houver a perda da energia, são denominadas como inelásticas. Por meio desses sinais é possível obter informações sobre a topografia, composição e outros tipos de propriedades. Os sinais que podem ser recebidos são: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raios-x e catodoluminescência [125][126][127]. A Figura 7 mostra que os sinais são gerados pela interação do feixe primário com a superfície da amostra por MEV e também mostra o local da penetração do feixe.

Figura 7 – Sinais de interações de elétrons com a amostra



Fonte: [124].

No MEV é possível utilizar a espectroscopia de raio-x por dispersão de energia (EDS).

Essa técnica é utilizada para analisar amostras sob um microscópio eletrônico [128]. Essa técnica funciona medindo a energia e a intensidade dos raios-x emitidos por uma amostra quando exposta a um feixe de elétrons. O EDS pode ser usado em conjunto com microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou microscopia eletrônica de transmissão (MET) que serve para criar mapas elementares das amostras, permitindo que se possa visualizar as distribuições dos elementos em uma amostra [129]. O EDS é uma ferramenta poderosa para analisar a composição elementar de materiais e é amplamente utilizada em vários campos por sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a composição e estrutura da amostra [130].

2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A MET consegue formar imagens de arranjos atômicos em regiões localizadas nas amostras. Essa técnica pode fornecer informações microestruturais, cristalográficas, composicionais e eletrônicas das regiões de tamanho micrométrico a subnanométrico das amostras. [131]. Essa técnica utiliza interações de feixes de elétrons de alta energia em uma amostra; o feixe é gerado, é focado por lentes eletromagnéticas na amostra e depois passa através dela, como pode ser visto na Figura 8. Os elétrons transmitidos e difratados que saem da amostra passam por outras lentes e forma a imagem da mesma. Isso permite que a investigação da morfologia e estrutura da amostra em escala nanométrica seja realizada. Além disso, sinais secundários que surgem na amostra têm como consequência a interação com o feixe de elétrons, que podem ser usadas para obter informações sobre a sua composição, também neste caso, até a escala nanométrica [132].

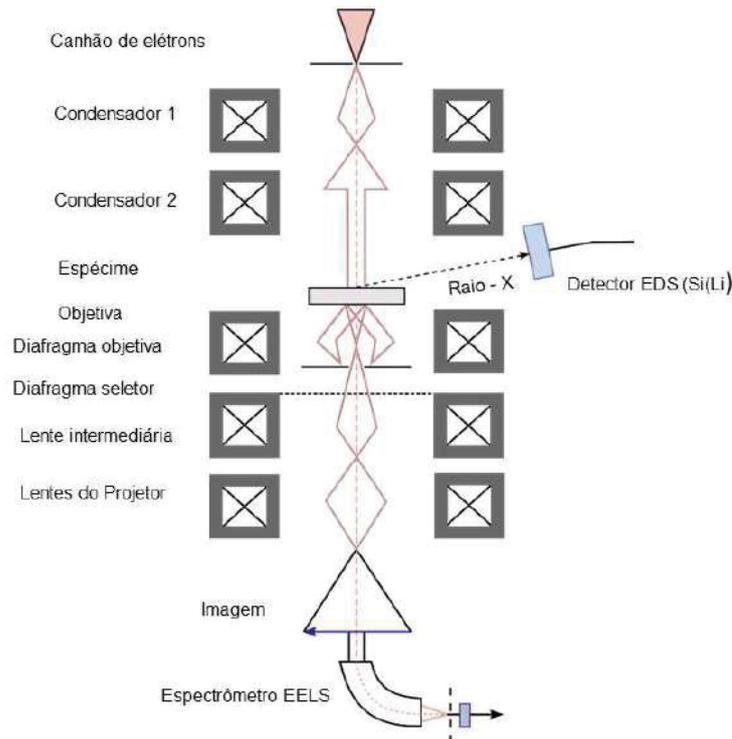
A técnica MET é geralmente dividida por duas categorias gerais, e também com uma terceira composta combinação das duas:

1° Técnica de imagem MET convencional, a qual tem o modo de campo claro ou modo de campo escuro (ou *dark field*, que gera imagem de contraste de fase); MET de alta resolução; tomografia eletrônica; holografia eletrônica.

2.10 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A luminescência é o processo de emissão de luz por um material após excitação. Uma vez que a excitação externa é necessária, a luminescência não é um processo de equilíbrio. Se a fonte de excitação for uma injeção de elétrons, esta luminescência específica é designada

Figura 8 – Diagrama esquemático de raios de um MET, equipado com dispositivos espectroscópicos EDS e EELS.



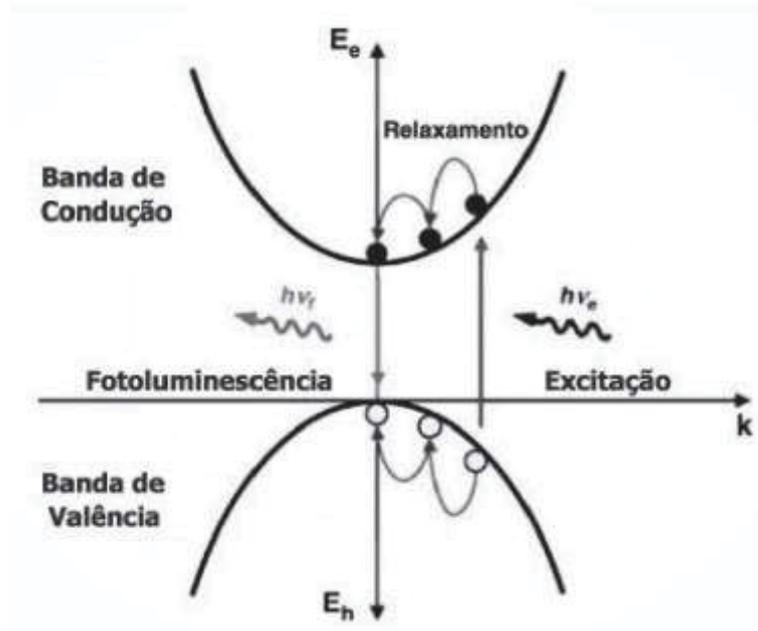
Fonte: Adaptado de [121]

por eletroluminescência. Se a fonte de excitação for óptica, a luminescência é designada por fotoluminescência (PL). A figura 9 mostra um processo simplificado e típico de PL em um semicondutor. Os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução. Depois decaem não radiativamente para o fundo da banda. Finalmente, uma transição radiativa ocorre quando os elétrons se recombinam com os buracos na banda de valência. A energia do fóton emitido é igual à diferença das energias do elétron e do buraco antes da recombinação. Como podemos ver, os fótons emitidos podem fornecer informações de grande interesse sobre a estrutura de bandas dos materiais [133, 134].

Devido ao decaimento não radiativo, faz com que os elétrons excitados percam parte da sua energia antes de emitir fótons. Como resultado, os fótons emitidos têm energias menores (comprimentos de onda maiores) em comparação com os fótons absorvidos, levando a diferenças entre os espectros de absorção e emissão. Essa diferença é observada em diversos fenômenos, como a fluorescência em lâmpadas fluorescentes. [135].

A pesquisa atual tem se concentrado em diversas abordagens, e minha proposta se insere em uma linha ainda não explorada de maneira sistemática. A reprodutibilidade do método de crescimento desenvolvido anteriormente certamente proporcionará informações de qualidade

Figura 9 – Fotoluminescência em um semiconductor



Fonte: [134].

para avaliar quais parâmetros são mais relevantes no controle do diâmetro dos nanofios.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os processos de fabricação de amostras (preparo das soluções, deposição das fibras, tratamento térmico) e as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

3.1 AMOSTRAS

Inicialmente, foi realizada a dispersão dos reagentes: Água bidestilada, Álcool Polivinílico (PVA) (Vetec®), AC (Sigma-Aldrich®) e Lauril Sulfato de Sódio (LSS) (Vetec®), todos na forma de pó. Os reagentes foram pesados na balança analítica (marca Shimadzu AW220) e colocados em vial transparente de 50 mL e permaneceram em agitação magnética por 24 h, em uma temperatura de 50 °C. As proporções de massa utilizadas para AC foram 15%, 10%, 5% e 3%. Para o preparo da primeira solução (15%), foram utilizadas as mesmas proporções de massa definida da Dissertação de Renato Fernando Caron [12], porque demonstrou a possibilidade de obter nanofios de óxido de cério com excelente qualidade morfológica e reprodutibilidade. Como pode ser visto na Tabela 2 foram realizadas outras três soluções com diferentes proporções de massa para AC.

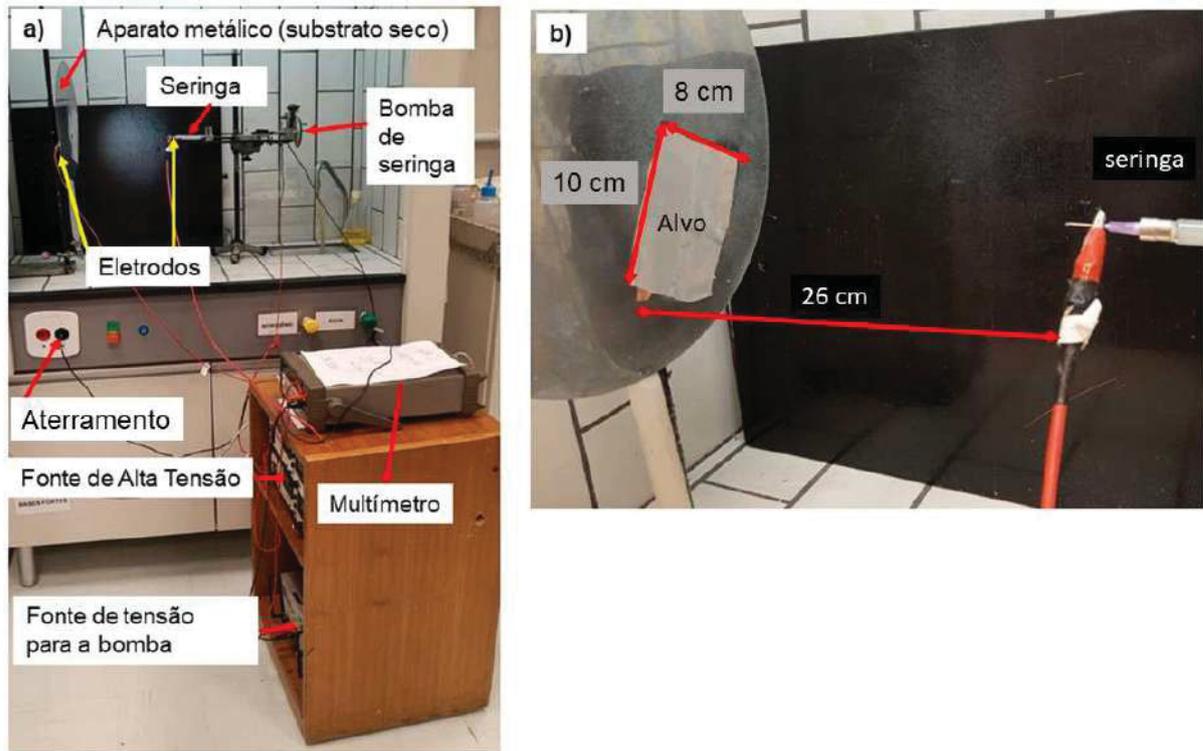
Tabela 2 – Proporções de diferentes massas para AC.

H2O [%]	PVA [%]	AC [%]	LSS [%]
77,8	7,0	15	0,2
82,8	7,0	10	0,2
87,8	7,0	5	0,2
89,8	7,0	3	0,2

Fonte: autoria própria

Todas as soluções prontas foram depositadas por *electrospinning* que consiste em conectar o fio positivo no terminal de uma fonte de alimentação (0-40 kV) em uma agulha cirúrgica de 0,5 mm, a qual funcionava como capilar metálico. A ligação terra é colocada em uma placa circular de alumínio, como pode ser visto na figura 10.

Figura 10 – Imagem (a) equipamento *electrospinning*, com os componentes: Fonte de Tensão para a bomba, Multímetro, Fio Terra, dois Eletrodos, Bomba de seringa, Seringa, Aparato metálico.(b) Agulha da seringa, tela de aço de inox (mesh 200) - fixada com fita de cobre sobre a placa de alumínio. (Laboratório Lits, *electrospinning* desenvolvido pelo Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul).



Fonte: autoria própria.

Para todas as deposições, as soluções foram carregadas em uma seringa Hamilton de 2,5 mL e as deposições foram realizadas com os seguintes parâmetros:

- Fonte de Alta Tensão = 12 kV
- Vazão da seringa = 2,8 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Distância = 26 cm
- Umidade relativa do ar = 52 %
- Tempo = 6 h

Esses parâmetros (tensão, taxa de fluxo e distância entre a ponta e o colector) foram devidamente ajustados para se obter um cone de *Taylor* estável durante a deposição por *electrospinning*. A fim de obter nanofios mecanicamente estáveis, foi utilizada uma tela de aço de inox (mesh 200) - fixada com fita de cobre sobre a placa de alumínio (Figura 10). Esses parâmetros otimizados foram mantidos para todas as deposições. Para o monitoramento da umidade relativa do ar, foi utilizado um relógio Termo-Higrômetro Minipa- Mt-241.

Depois da deposição, foi realizada nas amostras (3%, 5%, 10% e 15%) a análise de Termogravimetria (TGA) ², utilizando o equipamento Shimadzu 449F3 DTG - 60H, na temperatura ambiente a 950°C, com a rampa de 5 °C em Atmosfera de nitrogênio comprimido: Fluxo de 20mL/min.

Foi realizado tratamento térmico para que dessa forma pudesse transformar as fibras poliméricas em nanofios de CeO_2 . As amostras foram colocadas dentro do cadinho, tampadas e inseridas em um forno MET em temperatura ambiente. O forno foi aquecido a uma taxa de 10 °C /min até atingir a temperatura estabelecida, permanecendo nessa temperatura durante 60 minutos. Depois, o mesmo foi deixado resfriar livremente até chegar à temperatura ambiente para que os nanofios pudessem ser removidos do forno. Para avaliar a importância da temperatura de tratamento térmico na síntese dos nanofios, foram preparadas as amostras nas seguintes temperaturas 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C. Esse forno de modelo Forno MET 1800 da GP Científica ³. Após o tratamento térmico, as amostras foram rotuladas de 3T3 até 15T9, onde o primeiro número corresponde à proporção de AC (3%, 5%, 10%, 15%) e o segundo número refere-se à temperatura de tratamento térmico (3 para 350 °C e assim por diante), conforme indicado na tabela 3.

Tabela 3 – Denominação das amostras de acordo com concentração de AC (%) e temperatura de tratamento térmico (°C).

Concentração (% AC)	350 °C	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C	850 °C	950 °C
3	3T3	3T4	3T5	3T6	3T7	3T8	3T9
5	5T3	5T4	5T5	5T6	5T7	5T8	5T9
10	10T3	10T4	10T5	10T6	10T7	10T8	10T9
15	15T3	15T4	15T5	15T6	15T7	15T8	15T9

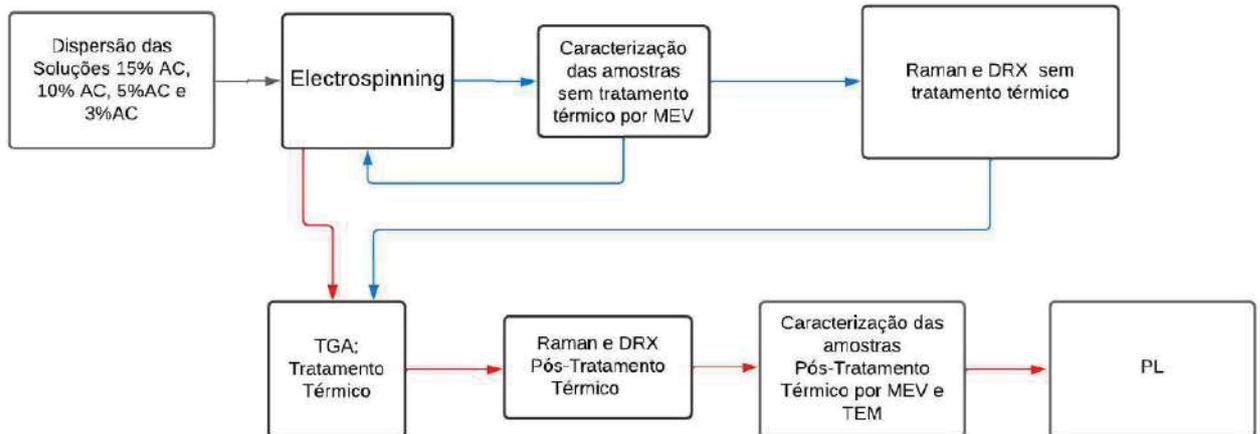
Fonte: autoria própria

Para essa pesquisa foi realizado a dispersão da solução de 15% de AC, caracterizado no MEV para verificação se de fato havia formado as fibras, após a confirmação das fibras, foram realizadas as dispersões das soluções 3% de AC, 5% de AC e 10% de AC, e sequencialmente essas soluções foram depositados no *electrospinning*, essas amostras foram caracterizados no MEV, analisados no DRX e RAMAN. Também foi realizado TGA e tratamento térmico dessas amostras, variando a temperatura de 350 °C a 950 °C, e dessa forma foi analisado por RAMAN, DRX, caracterizado no MEV, TEM e por PL, conforme pode ser visto na Fig 11.

² Técnica Loudiana Mosqueira Antônio, do laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano) - UFMG.

³ Grupo de pesquisa do Prof. Dr. Ney Mattoso (LAbNano), está disponível para uso mediante colaboração científica.

Figura 11 – Fluxograma do procedimento Experimental.



Fonte: autoria própria

3.2 CARACTERIZAÇÃO

A análise química dessas amostras foi realizada por espalhamento Raman à temperatura ambiente em um Microscópio Confocal Raman Witec Alpha 300 com excitação em 532 nm e lente objetiva de 50X, e está disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME), o qual foi operado pelo Prof. Dr. Evaldo Ribeiro.

A natureza cristalina foi registrada pelo difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000 (40 kV, 20 mA) com radiação Cu- $K\alpha$ monocromática. As medições foram realizadas com uma configuração teta - 2teta à temperatura ambiente. O método de Refinamento Rietveld [136] foi usado para ajustar os dados e extrair os parâmetros relevantes para este estudo. O equipamento de DRX encontra-se no laboratório multiusuário (LORXI) da UFPR, o qual foi operado pelo Prof. Dr. Fabiano Yokaichiya e realizou o refinamento utilizando o software Topas [137].

A morfologia dos nanofios de CeO_2 foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizada em um microscópio modelo JEOL JSM 6360-LV operando a 15 kV, onde as amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro. Todas as imagens são apresentadas com uma ampliação de 10.000 vezes. Esse equipamento se encontra no CME da UFPR e foi operado pelos Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul e Prof. Dr. Ney Mattoso. Cabe destacar que as primeiras caracterizações de MEV foram realizadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR, mediante colaboração científica, de modo a dar andamento ao projeto de doutorado durante a pandemia.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) também foi utilizada para obter mais detalhes estruturais dos nanofios, utilizando o JEOL JEM 1200EX-II operando a 120 kV. Este

equipamento encontra-se no CME-UFPR e foi operado pelo Prof. Dr. Ney Mattoso. Para obter os diâmetros dos nanofios a partir dos resultados de MEV e MET, foi utilizado o software ImageJ.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas em temperatura ambiente. A fonte de excitação foi um LED ultravioleta (UV) com banda de emissão em 280 nm, é o comprimento de onda e 45 é a largura de banda FWHM, focalizado por lentes de quartzo. Outro sistema de lentes de quartzo foi utilizado para coletar a luz emitida, que foi direcionada para um espectrômetro Andor de 30 cm (f/4) com CCD IDUs acoplado. A coleta dos espectros de PL são controladas por um microcomputador. Conforme padrão na área, os espectros foram ajustados com formas de linha gaussianas para extrair as principais informações, utilizando o software Origin. As medidas foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas sob supervisão do Prof. Dr. Evaldo Ribeiro do Departamento de Física. Como a excitação é em alta energia, podemos medir desde 300 nm até 1100 nm (o limite superior do CCD). No entanto, o equipamento disponível possui redes de difração para a região do UV e outra para a região de visível e infravermelho. Assim, não é possível, instrumentalmente, fazer a medida do espectro completo em uma única vez. Os espectros de PL que serão mostrados no capítulo seguinte estão divididos em duas partes: de 300 nm a 600 nm (rede de difração holográfica de 2400 l/mm, filtro de corte em 305 nm); de 550 nm a 1100 nm (rede convencional de 600 l/mm e blaze para 1000 nm, filtro de corte em 495 nm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

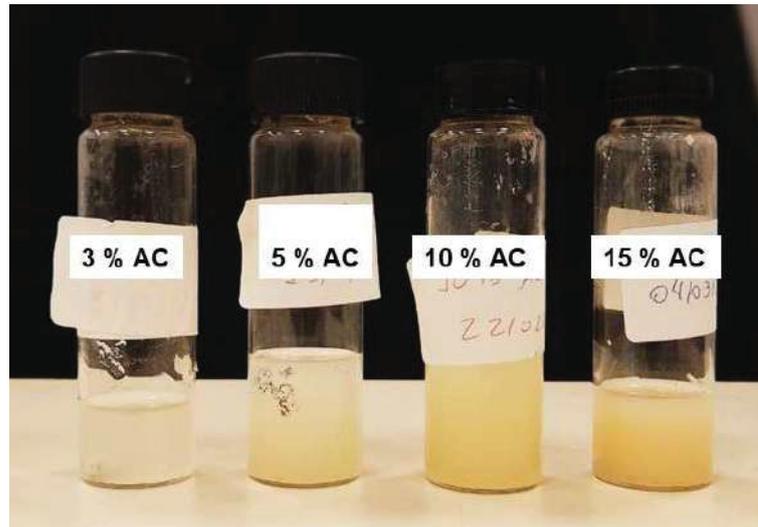
Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões. Primeiramente serão apresentados os resultados de Raman, DRX, MEV e PL das membranas com diferentes proporções de massa do precursor (3%, 5%, 10% e 15% de AC) antes do tratamento térmico. Após serão abordados os resultados das membranas com tratamento térmico necessário para obter nanofios de CeO_2 e dessa forma determinar qual foi o limite de proporção de massa do precursor (AC) que possibilitou obter os nanofios com menor diâmetro possível. Por fim, apresentamos as medidas de fotoluminescência dos nanofios e como a variação dos diâmetros parece influenciar as propriedades ópticas.

4.1 SOLUÇÕES PARA DEPOSIÇÃO POR *ELECTROSPINNING*

Como foi mencionado anteriormente, foi realizado o preparo de quatro soluções, e pode-se notar que houve mudança na viscosidade⁴ das soluções devido à diminuição da proporção de massa do AC. Isso pode ter ocorrido porque conforme foi diminuindo a proporção de massa do precursor (AC) menos viscosa a solução ficava e, ao mesmo tempo, houve na intensidade da cor da mesma, ou seja, quanto mais AC mais amarelada é a solução e quanto menos AC menos amarelada, como pode ser visto na figura 12.

⁴ No *Electrospinning*, o ajuste da viscosidade da solução polimérica é muito relevante. Se a solução ficar muito viscosa, há o risco de entupir a agulha. Por outro lado, se a solução ficar menos viscosa, a eletrofiação pode não ocorrer de forma adequada.

Figura 12 – Soluções com diferentes proporções de massa do precursor AC (3%, 5%, 10%, 15%). Note a variação na intensidades das dispersões, tornando-se mais amareladas com o aumento do AC.



Fonte: autoria própria

4.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Mencionado anteriormente no capítulo 2, a técnica de *electrospinning* é adequada para formação das membranas poliméricas. Porém, esta técnica depende de alguns parâmetros para obter boas membranas, tais parâmetros são: a temperatura, a umidade relativa do ambiente, a distância da agulha até o aparato e a aplicação da tensão. Ao se manter esses parâmetros fixados, é possível obter uma alta reprodutibilidade na formação das fibras. Para a execução bem-sucedida desta técnica, é crucial respeitar condições ambientais específicas. É aconselhável evitar a realização do procedimento em dias chuvosos e manter um ambiente controlado e com umidade relativa de 47% a 57%. Qualquer desvio desta faixa pode prejudicar a produção de fibras de alta qualidade[33].

Conforme descrito no capítulo 3, para as primeiras deposições foram utilizadas as mesmas proporções de massa do AC (15%) da Dissertação do Renato Fernando Caron, o qual realizou trabalho sobre Fabricação e Caracterização de Óxido de Cério e obteve nanofios mecanicamente estáveis e reprodutíveis [33]. Nesta pesquisa, o objetivo foi diminuir o diâmetro das fibras, por esse motivo foram preparadas soluções com proporções de massas diferentes do precursor AC, como descrito na seção 3.2. Todas as soluções preparadas foram depositadas sobre uma tela de aço inox com mesh 200 (200 malhas por polegadas linear) , como pode ser visto na Fig.13. Nessa figura 13 (a) pode-se notar uma boa homogeneidade visual em termos da qualidade da cobertura do aparato de deposição. Com o uso da tela, a retirada da amostra é

feita de maneira muito simples, pois apenas retiramos a tela do alvo. Essa tela, como vista na figura 13 (a), pode ser recortada em espécimes de aproximadamente 2 cm x 2 cm, levadas ao forno para tratamento térmico. Após o tratamento, a amostra de nanofios sai da tela, mantendo sua integridade morfológica, e é então levada para as análises. Para comparação, Figura 13 (b) mostra apenas a tela, sem a amostra sobre a mesma.

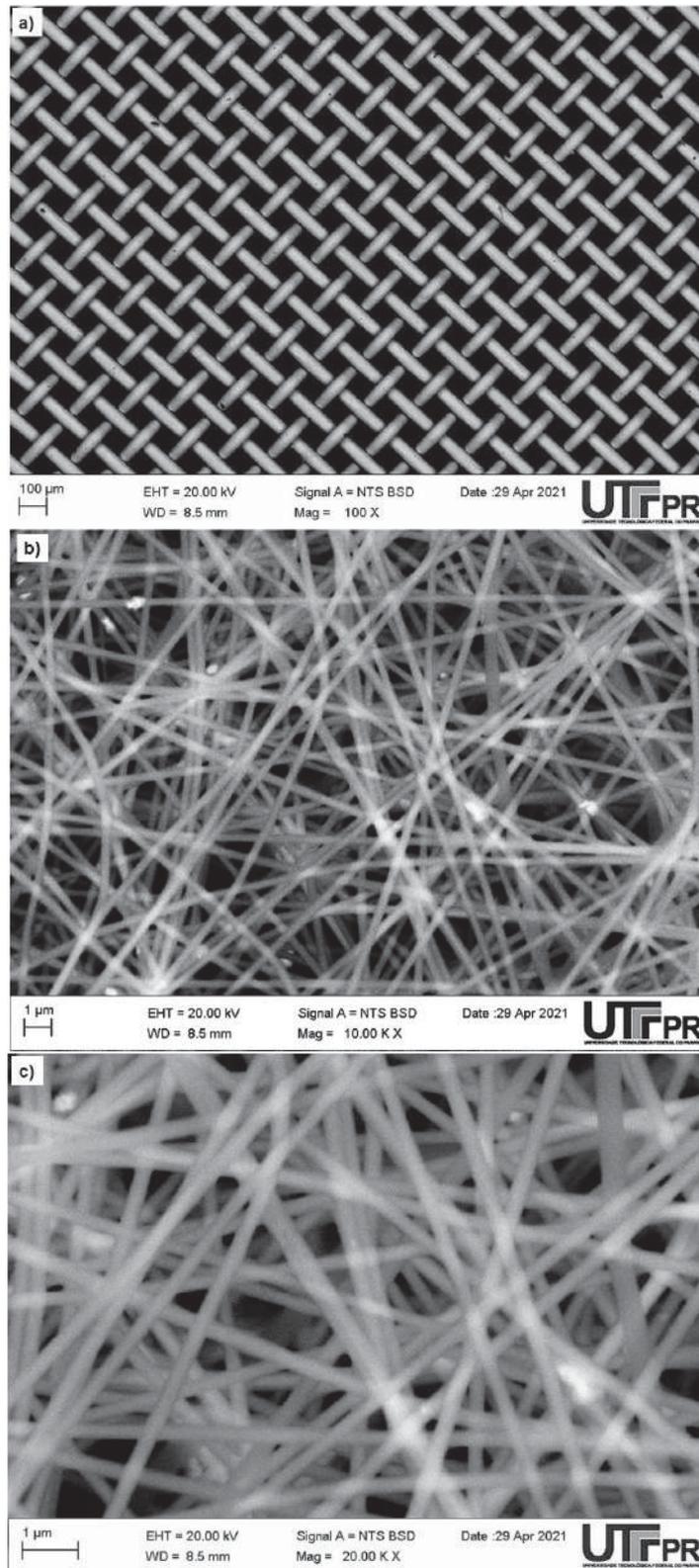
Figura 13 – (a) amostra depositada sobre a tela de aço inox, (b) tela de aço inox sem a deposição da membrana polimérica.



Fonte: autoria própria.

Para verificação da formação das fibras, foram feitas caracterizações por MEV, no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) na UTFPR. Essa caracterização foi realizada na UTFPR, porque o Centro de Microscopia (CME) da UFPR ainda não estava em funcionamento na época devido à Covid-19. A caracterização foi realizada para amostra de 15% AC para verificação se houve mesmo a formação das fibras. Como pode ser visto nessa figura 13 (a), a olho nu as fibras formam um tecido liso e homogêneo. Na Figura 14 vemos a tela mesh 200 sem deposição e a Figura 14 (b) e (c) fibra depositada sobre a mesma (em duas ampliações diferentes). Verificou-se que as fibras estão presentes, bem formadas, com alta razão de aspecto e sem "soldas" nos cruzamentos, o que significa que o material estava praticamente seco quando atingia a tela de aço inox. Essa foi uma comprovação de que os parâmetros para a deposição por *electrospinning* estavam otimizados. Na sequência, iniciou-se a preparação das soluções com menor concentração de acetato de cério, conforme a tabela 2.

Figura 14 – Imagens de MEV: a) Somente a tela, magnificação em 100x, Fibras polimericas precursoras dos nanofios CeO_2 b) magnificação de 10.000 vezes, c) magnificação de 20.000 vezes.



As amostras de 3%, 5% e 10% AC foram caracterizadas no CME da UFPR, como pode ser visto na Figura 15. As Figuras 15 (a) e (b) (para 3% e 5%) mostraram morfologia diferente em relação à de 15%, ou seja, para a amostra de 3% a morfologia é de fibras irregulares e grossas,

já para a amostra de 5% de fibras irregulares e finas. Por outro lado, a amostra de 10% AC tem a mesma morfologia que a de 15%, ou seja, fibras mais homogêneas e lineares.

As fibras da amostra de 3% possuem diâmetro menor e outras maiores se comparadas com a de 15%, além de fibras ramificadas. Na amostra de 5%, elas parecem mais homogêneas em diâmetros, mas com bastante curvatura, enquanto nas de 10% são mais homogêneas e lineares.

Após a confirmação da obtenção de fibras com homogeneidade e reprodutibilidade para todas as amostras, foram realizadas análises de espectro de Raman para a verificação da composição química das mesmas. O espectro Raman mostrado na Figura 16 apresenta modos vibracionais C-H em torno de 3000 cm^{-1} , e também com presença de carbono (CH₃, C-H, C-C) que estão em torno de 1500 cm^{-1} e C-O-C em 500 e 1000 cm^{-1} . A análise dos resultados da espectroscopia Raman indica que todas as amostras (15%, 10%, 5% e 3%) apresentam bandas Raman relacionadas ao AC, ao PVA e ao LSS, como esperado.

Figura 15 – Imagens de MEV com magnificação de 10.000 vezes para as fibras produzidas com concentrações de AC de (a) 3%; (b) 5%; (c) 10%.

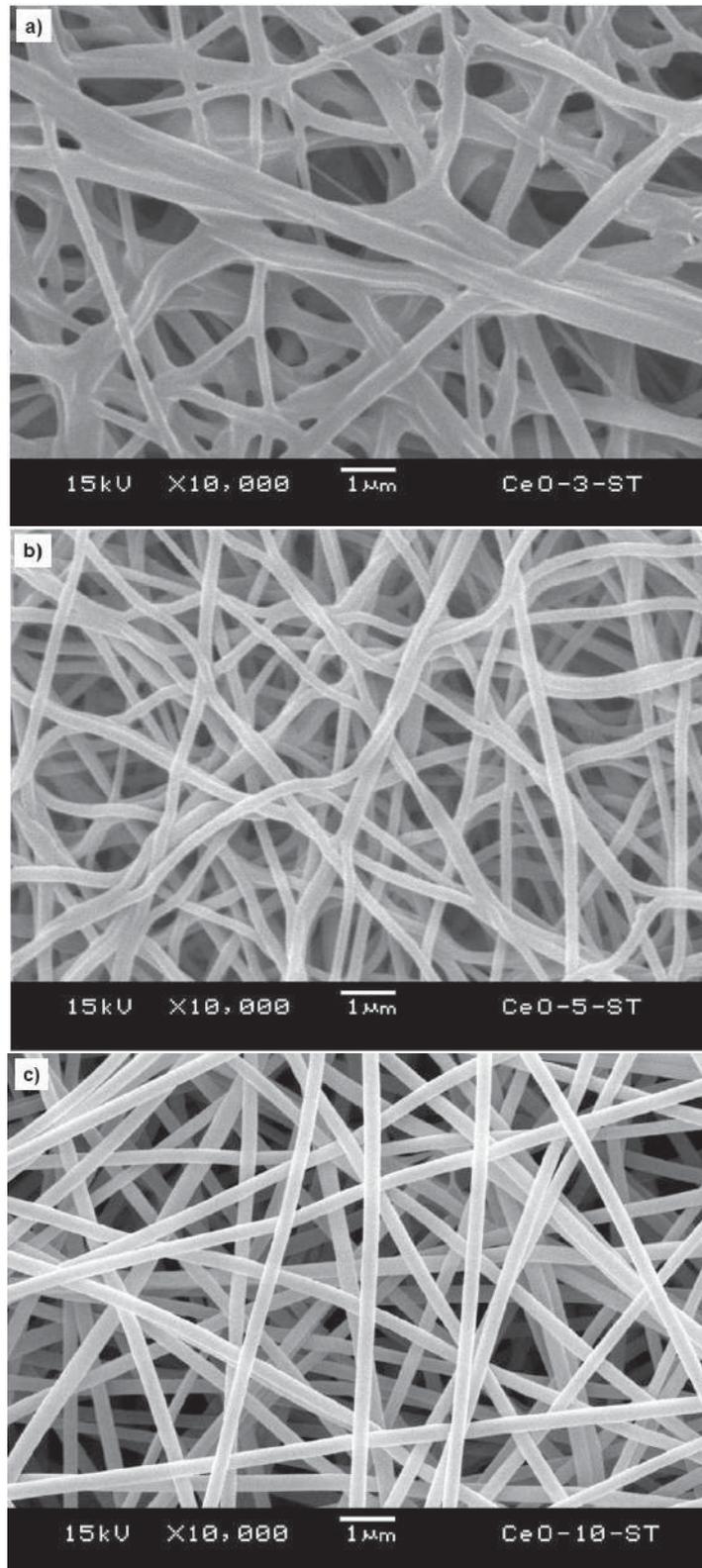
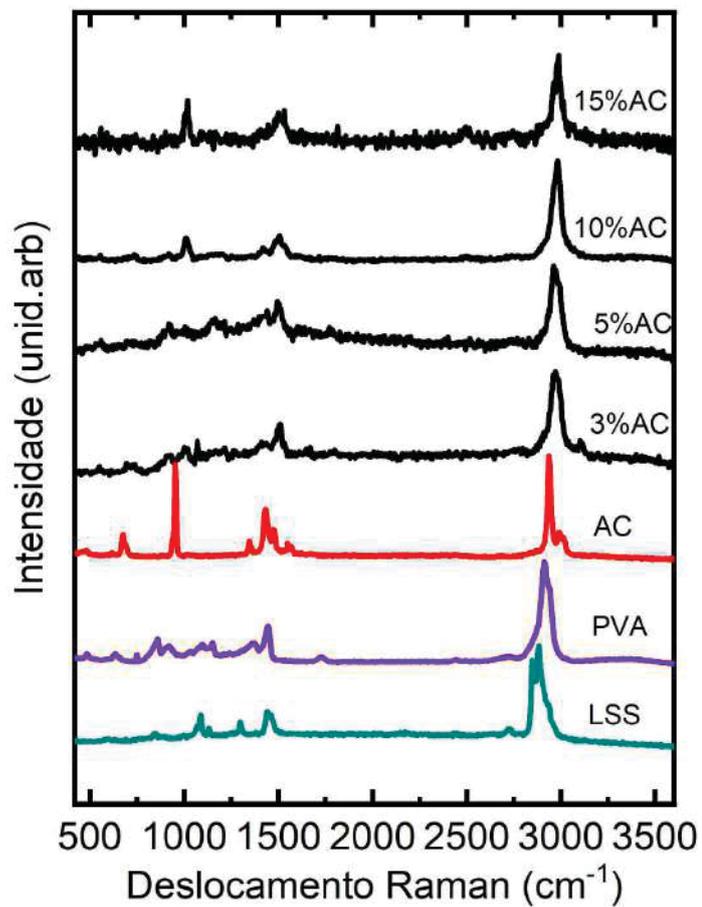
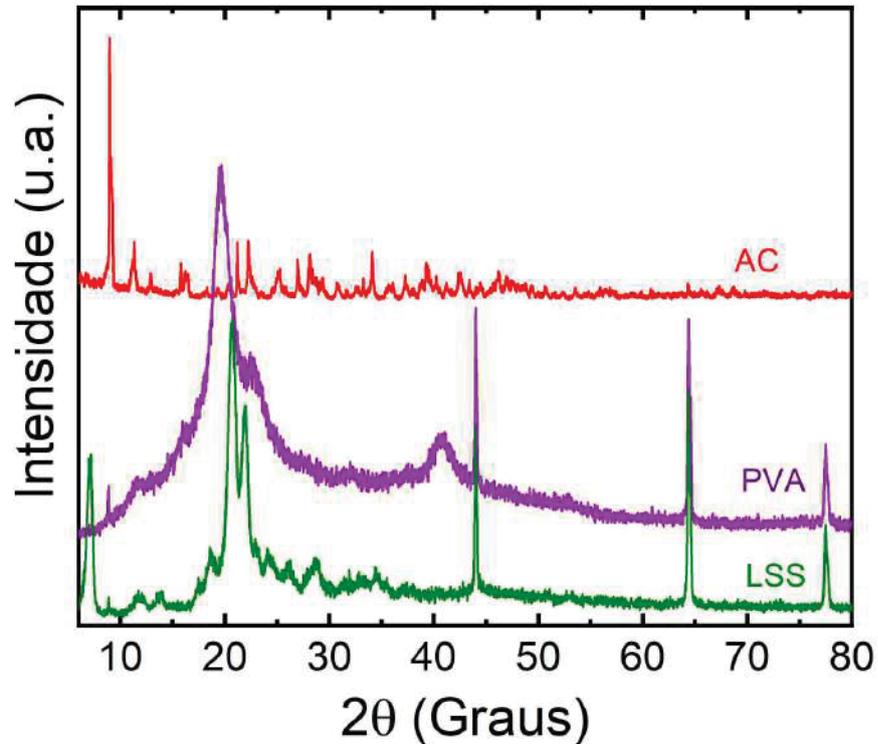


Figura 16 – Espectro Raman das amostras (15%, 10%, 5% e 3%) sem tratamento térmico indicando os componentes orgânicos que correspondem à composição química das fibras. Os espectros Raman dos componentes das dispersões foram medidos separadamente para comparação.



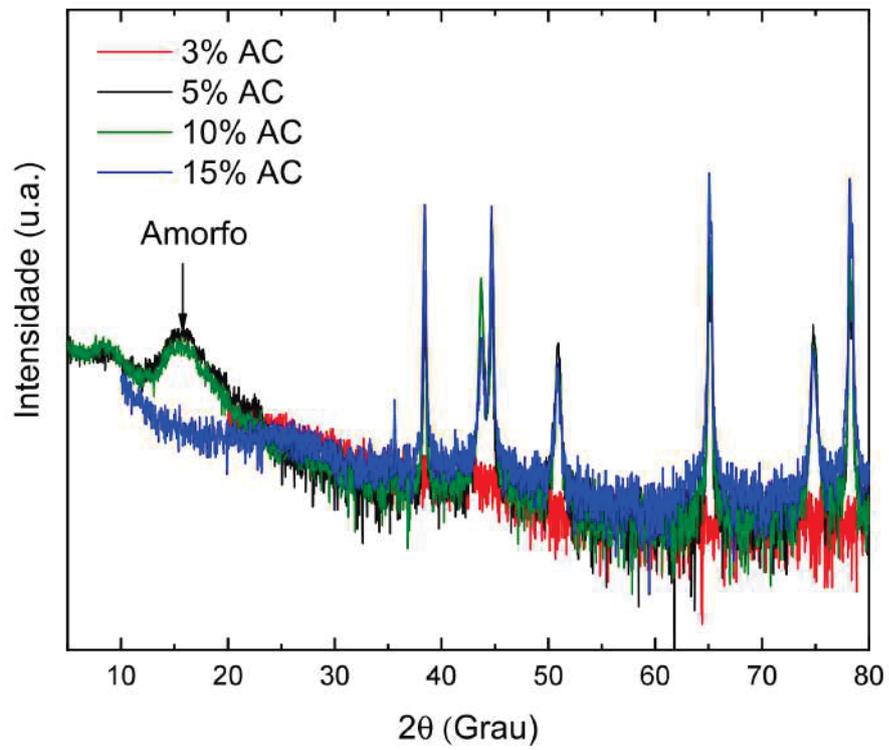
A análise estrutural foi realizada mediante análise de DRX sobre os precursores (LSS, PVA e Acetato de cério) a fim de realizar uma comparação com as amostras depositadas, como pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 – Difratomogramas DRX medidos na geometria de Bragg-Brentano das amostras de LSS, PVA e AC.



Estas análises DRX foram realizadas para mostrar que os picos diferem das fibras de 3%, 5%, 10% e 15%, cujos difratogramas podem ser vistos na Figura 18. Da Figura 18 verificou-se também a presença de estruturas amorfas, consistente com o caráter polimérico do material. Sinais similares foram obtidos por Yang *et al.*[24], que utilizou o precursor nitrato de cério.

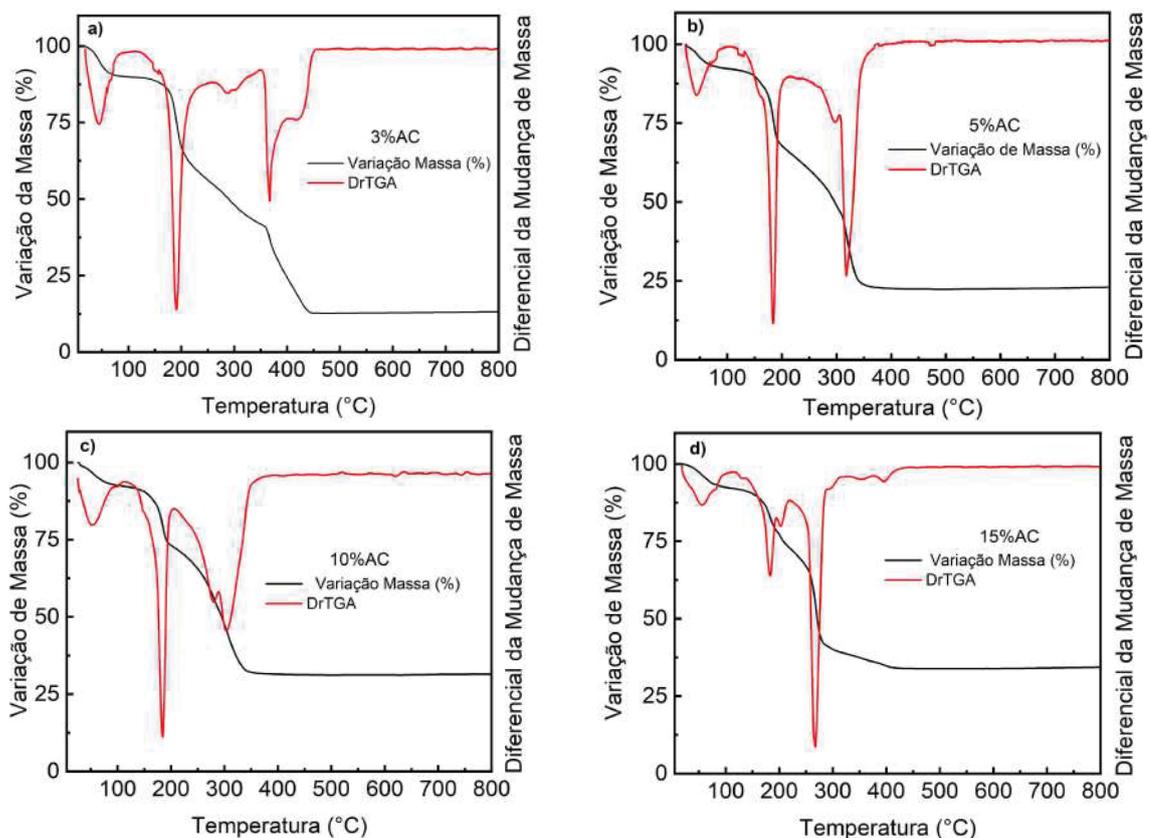
Figura 18 – Difratomogramas DRX medidos na geometria de Bragg-Bretano das amostras de 3%, 5%, 10% e 15% de AC sem tratamento térmico. A seta indica a quantidade de material amorfo (região de 10° a 20°).



4.3 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÕES DOS NANOFIOS DE CeO_2 -TRATAMENTO TÉRMICO

Como o interesse é obter fios de CeO_2 e eliminar o polímero (PVA) e outros elementos contidos nas membranas, foi realizado tratamento térmico nas amostras, como já foi mencionado anteriormente. Nos trabalhos anteriores do nosso Grupo de Propriedades Opto-Eletrônicas e Fotônica em filmes finos [4, 138, 139], observaram que o acetato de cério muda para CeO_2 a partir de 350 °C, esse resultado está de acordo com a pesquisa apresentada por Ariei *et al.* [140]. Essa referência menciona que as fibras analisadas não eram apenas de acetato de cério, mas também continham PVA, porém não foram realizadas análises do material após o tratamento térmico. Recentemente, Renato Fernando Caron [33] observou que o acetato de cério se transformava em CeO_2 a partir de 300 °C. Deste modo, para avaliar quais seriam as temperaturas adequadas para o tratamento térmico das soluções que foram preparadas, conforme mencionado anteriormente, foi realizada análise de TGA em todas as membranas poliméricas (3%,5%,10% e 15% AC),cujos resultados podem ser vistos na Figura 19.

Figura 19 – Análise térmica (DTG)- linha vermelha e Massa (%)-linha preta das amostras (a) 3%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% AC.



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 19 mostra gráficos TGA (linha preta) e a derivada da TGA (linha vermelha) das amostras (a) 3%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% AC. Pode-se observar que a água contida nas nanofibras evaporou-se ao longo do intervalo da temperatura ambiente a 100 °C, isso ocorre para as quatro proporções de massa de AC. Segue-se então aos eventos de perda de massa, associada à degradação das cadeias poliméricas do PVA, ocorrendo aproximadamente entre 130 °C e 250 °C e entre 273 °C a 448 °C [141]. É possível observar na fig.19 (d) que os picos de degradação do PVA tiveram a sua intensidade reduzida em comparação com as outras amostras que continham menor quantidade de AC.

Foi notado nas curvas de TGA/DTG que a presença de CeO_2 afetou a estabilidade térmica das nanofibras conforme se aumenta a quantidade percentual (%) de AC (fig.19 (d)). Observa-se o deslocamento da temperatura de degradação do PVA para temperaturas menores, esse comportamento foi observado no trabalho de Namdev More *et al.* onde nanofibras de PVA com CeO_2 também foram depositadas por *electrospinning* [142].

Nesta sequência pós-tratamento térmico foram realizadas análises de DRX e Raman, para confirmação da obtenção do CeO_2 e as suas características. E por fim, a caracterização por MEV que permitiu observar os nanofios, de onde foi possível obter os diâmetros médios utilizando o software Image-J, e também foi caracterizado por MET, permitiu observar os contornos de grão.

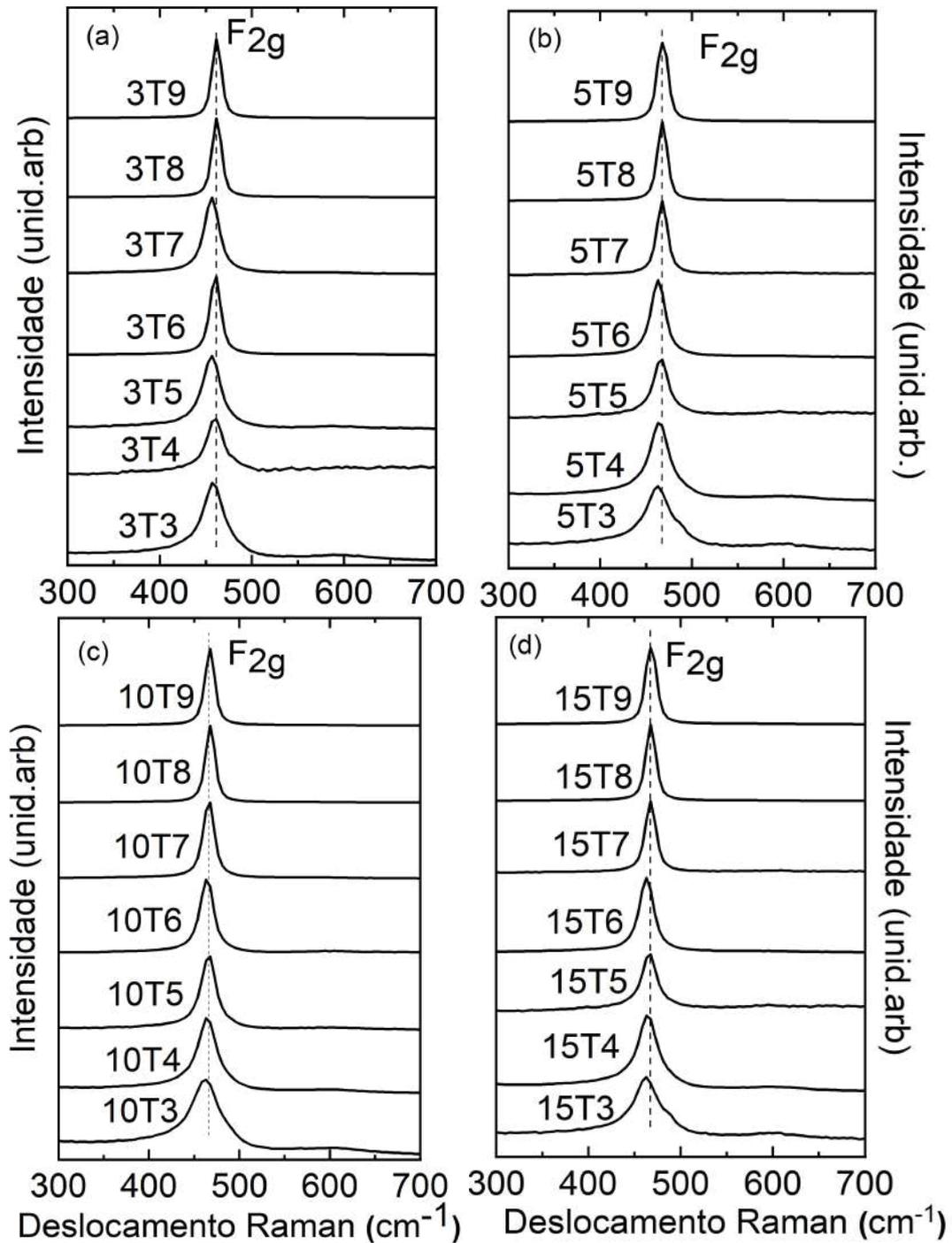
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE NANOFIOS DE CeO_2

O uso do *electrospinning* para fabricação de nanofios de CeO_2 a partir do precursor AC foi relatado por Caron *et al.*[33]. Nesse estudo, os pesquisadores conseguiram obter nanofios mecanicamente estáveis de CeO_2 por meio dessa técnica. Naquele trabalho, temperaturas de tratamento térmico diferentes levaram a diâmetros de nanofios semelhantes a (190 ± 60) nm, mostrando que aquele parâmetro é de pouca relevância para a formação de CeO_2 . Por conseguinte, nesse trabalho, a deposição de nanofibras foi realizada utilizando soluções que variam entre 15% de concentração de AC até 3% de AC para tentar modificar o diâmetro médio da nanoestrutura. Como já foi mencionado na seção de metodologia, todas as amostras foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas para avaliar se de fato esse parâmetro também pode ser relevante para concentrações menores de precursor (AC).

A Espectroscopia de Raman foi realizada em todas as amostras a fim de avaliar a formação de CeO_2 . A Figura 20 mostra os espectros para todas as amostras obtidas a partir de

uma dispersão das concentrações de 3%, 5%, 10% e 15% de AC. Um único pico é observado em todos os casos, em torno de 465 cm^{-1} , sendo identificado como modo vibracional F_{2g} triplamente degenerado de vibrações de alongamento simétrico dos íons de oxigênio em torno dos íons Ce^{4+} em CeO_8 octaedro (no grupo pontual O_h) [143, 144, 145]. A figura 20 também mostra que para temperaturas mais baixas (350 °C a 550 °C), o pico Raman é deslocado do valor de 465 cm^{-1} e encontrado em números de onda ligeiramente menores. Isso pode ter ocorrido devido à diminuição do comprimento de coerência cristalino a baixas temperaturas [146], ou seja, há uma mudança na posição do pico e, ao mesmo tempo, há um aumento na largura de linha do F_{2g} . Nas outras temperaturas, pode-se ver a predominância do modo fônon do CeO_2 em 465 cm^{-1} e torna-se progressivamente mais estreito e simétrico [4, 46, 146, 147, 18]. A Figura 20, portanto, é compatível com o resultado obtido da TGA [33].

Figura 20 – Espectros Raman para as amostras de nanofios de CeO_2 para concentrações de: (a) 3%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de AC produzidas em temperaturas de 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C. Todas as curvas foram normalizadas.



Pode-se notar da Figura 20 que em todas as concentrações o pico Raman vai ficando mais estreito e centrado em 465 cm^{-1} à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta 350 °C a 950 °C. Vamos avaliar esses parâmetros. Utilizando as larguras de linhas de todas as amostras, listadas na Tabela 4, foi possível construir a Figura 21.

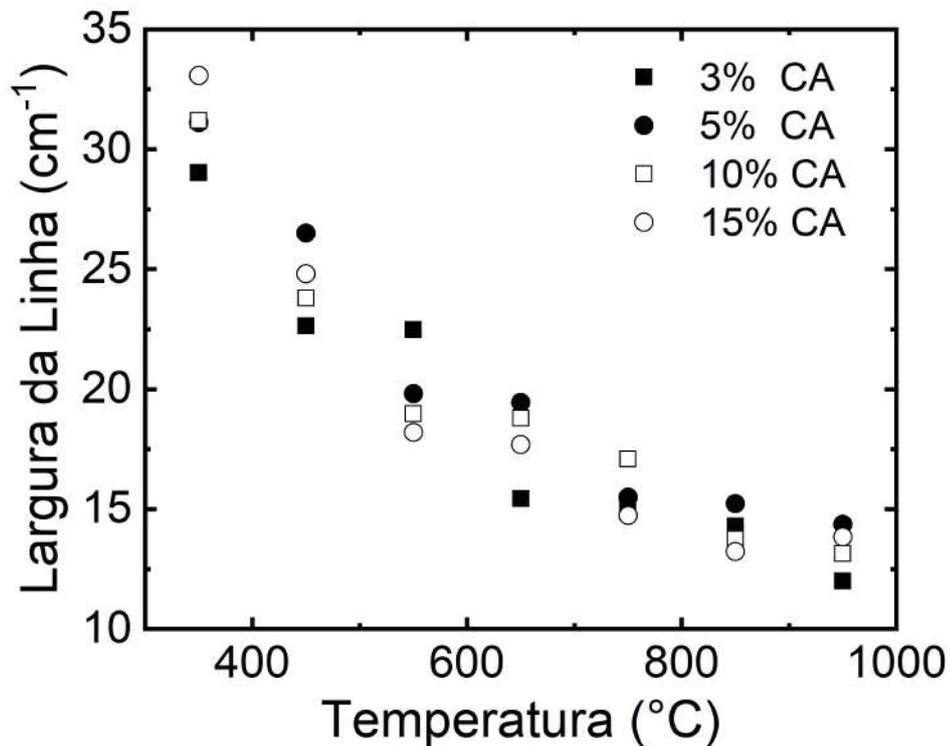
Tabela 4 – As larguras à meia altura das linhas Raman de todas as amostras de nanofios de CeO_2 neste trabalho em função das temperaturas de tratamento térmico para diferentes concentrações de AC. A diminuição na largura da linha é uma indicação do aumento da cristalinidade dos nanofios de CeO_2 à medida que a temperatura aumenta. Todos os valores em cm^{-1} .

Temperatura (°C)	3%	5%	10%	15%
350	29,02	31,11	31,20	33,07
450	22,64	26,50	23,79	24,81
550	22,48	19,81	18,97	18,20
650	15,43	19,44	18,78	17,69
750	15,20	15,50	17,08	14,73
850	14,28	15,23	13,75	13,23
950	11,99	14,36	13,14	13,84

Fonte: autoria própria

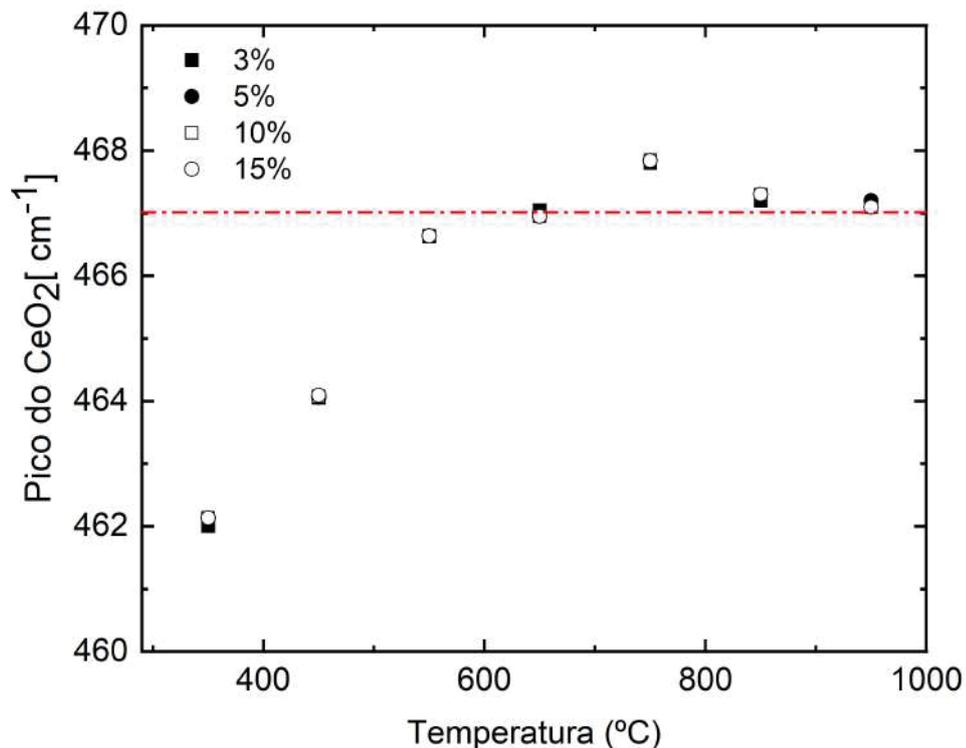
Na Figura 21 notou-se que houve uma diminuição progressiva da largura da linha do pico Raman com o aumento da temperatura no tratamento térmico, como também visto na Figura 20. Isto ocorre em paralelo com o aumento progressivo no número de onda para o pico Raman à medida que as temperaturas de tratamento térmico aumenta, ou seja, é um forte indicativo de que o CeO_2 está melhorando sua qualidade cristalina para as temperaturas mais altas de tratamento térmico.

Figura 21 – Largura das linhas Raman de todas as amostras de nanofios de CeO_2 . A diminuição progressiva da largura de linha pode estar associada a um melhor grau de cristalinidade do material com o aumento da temperatura.



Na Figura 22, é possível ver que para todas as amostras em baixas temperaturas (350 °C a 550 °C) o pico Raman se encontra em valor abaixo do valor encontrado na literatura para o CeO_2 cristalino bulk, a partir de 650 °C pode-se notar uma tendência da aproximação a este valor, acima de 466 cm^{-1} para o CeO_2 [148] cristalino, conforme foi visto no resultado Raman na Figura 20.

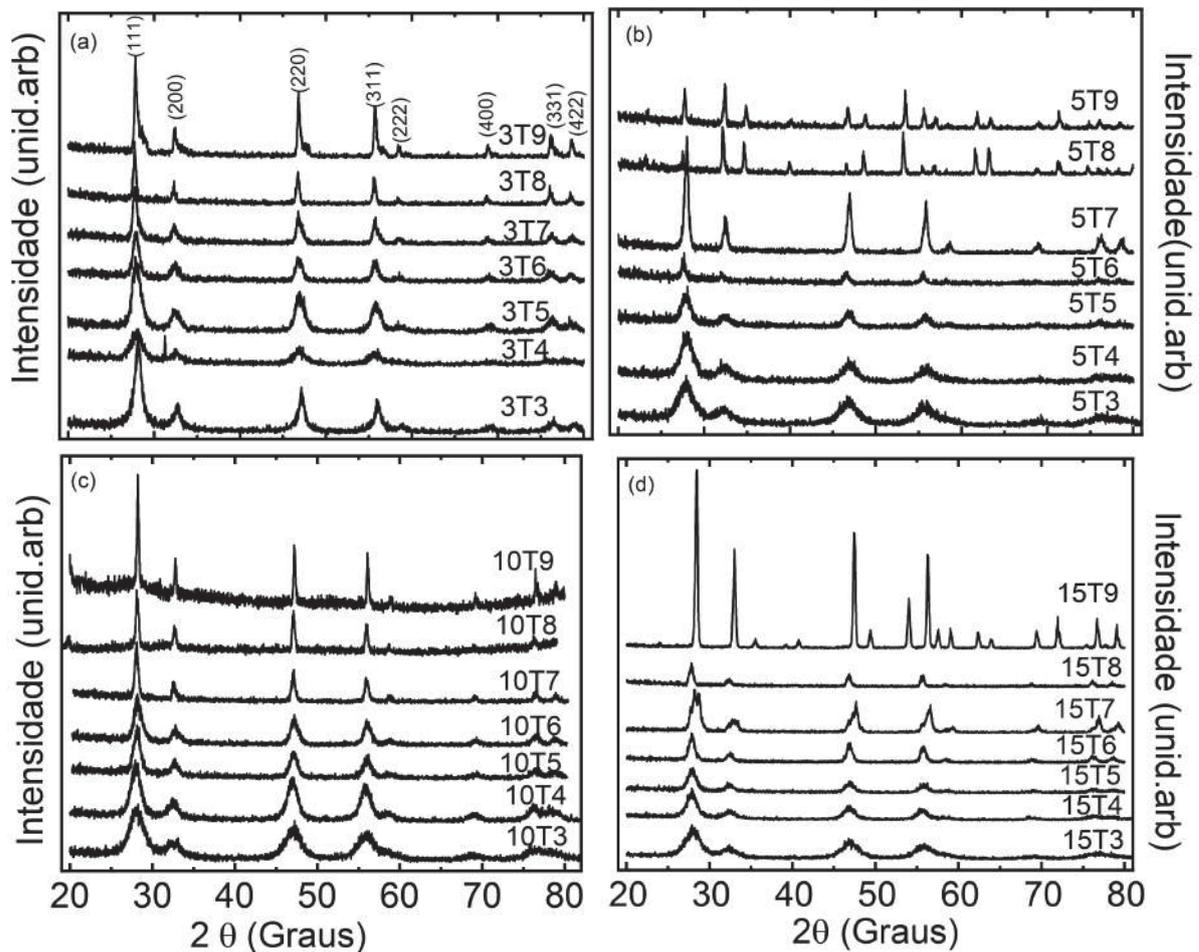
Figura 22 – Posições dos Picos do Raman para as amostras de 3%, 5%, 10% e 15% de CeO_2 em função das temperaturas de 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C. Os dados experimentais são consistentes com uma possível melhora da cristalinidade dos nanofios com o aumento da temperatura de tratamento térmico.



Ao contrário das informações coletadas pelo espalhamento micro-Raman, o DRX permite uma avaliação da estrutura cristalina das amostras após tratamento térmico para diferentes proporções de AC. A Figura 23 exibe difratogramas de DRX para todas as amostras de 3%, 5%, 10% e 15% de AC, para comparação com a Figura 20.

Primeiro, para todas as temperaturas, pôde-se encontrar as reflexões de Bragg que correspondem à ficha cristalográfica do CeO_2 , ficha de Difração de Pó (Power Diffraction File) PDF 04-0593 (*Turne Cell*) [149]. As posições de pico estão de acordo com o padrão de difração em pó CeO_2 obtido do Centro Internacional de Dados de Difracção (ICDD, anteriormente JCPDS34-0394) card [150, 151]. Pode-se observar que mesmo em baixas temperaturas de tratamento térmico há a presença do CeO_2 , consistente com o que foi visto por espalhamento Raman (Figura 20).

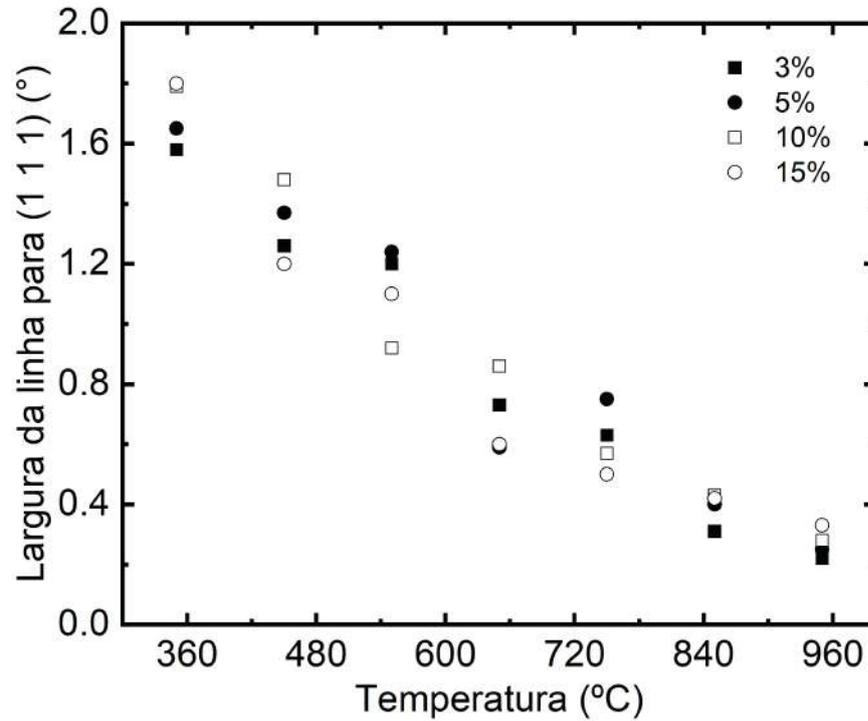
Figura 23 – Análise de DRX para as amostras de nanofios de CeO_2 para concentrações de: (a) 3%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 15% de AC produzidas em temperaturas de 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C.



Isto é uma indicação clara de que o atual método de fabricação leva a nanoestruturas de CeO_2 em uma grande variedade de temperaturas de tratamento térmico. Conforme discutido no capítulo 1. A maioria dos trabalhos sobre CeO_2 relata que apenas em temperaturas mais altas (normalmente 600 °C) é possível verificar a formação do material CeO_2 [25].

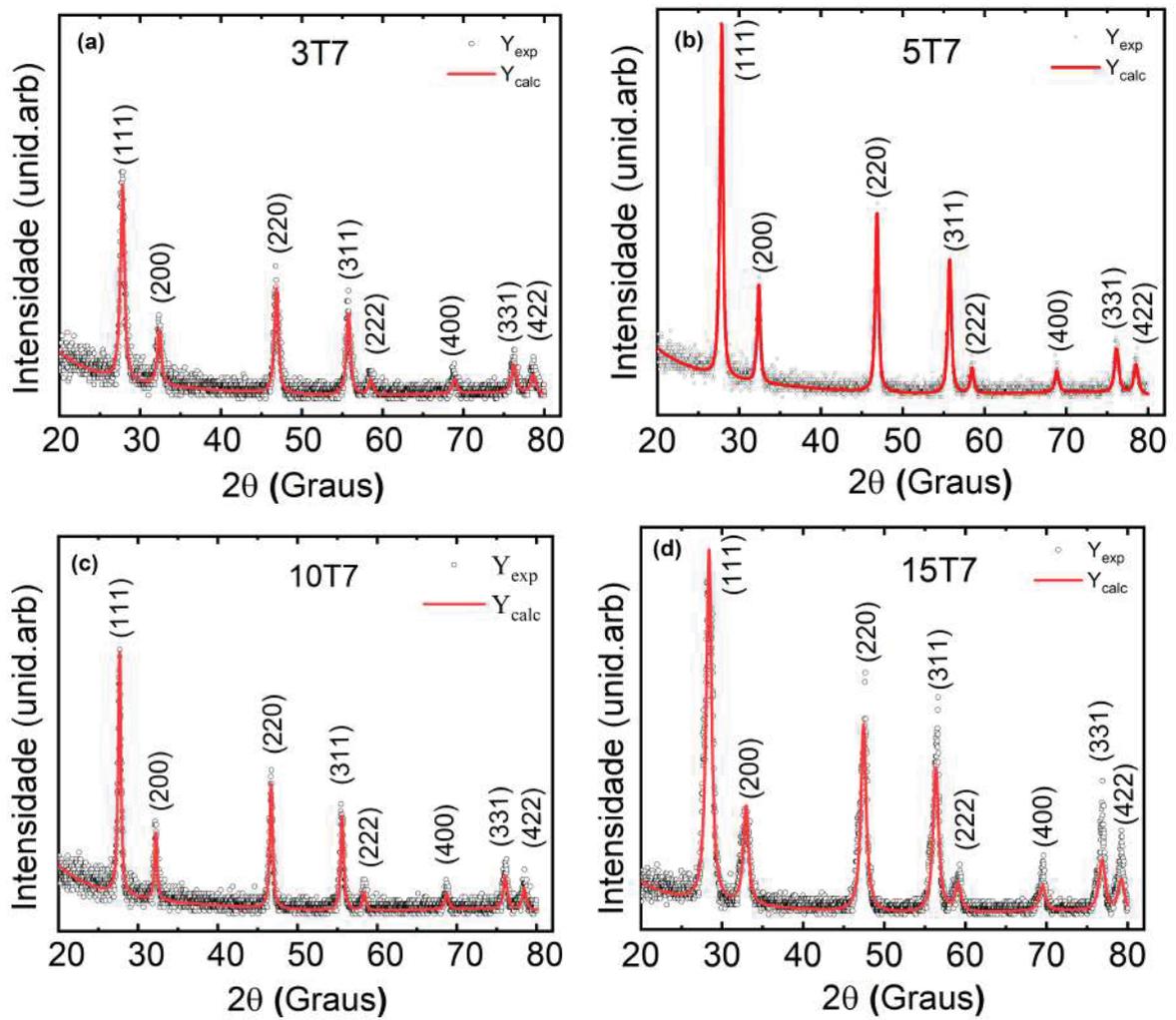
Outra característica importante vista na Figura 23 é o estreitamento progressivo de todos os picos de DRX ao aumentarmos a temperatura de recozimento. Esta tendência é consistente com o que também foi encontrado pelo espalhamento Raman, mas visualmente mais notável. A Figura 24 mostra que, à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, a largura de linha do pico (1 1 1) de DRX fica menor, indicando um maior comprimento de coerência cristalino do CeO_2 que forma os nanofios.

Figura 24 – Largura de linha para (111) em função das temperaturas dos tratamentos térmicos com a rampa de aquecimento de 10 °C/min



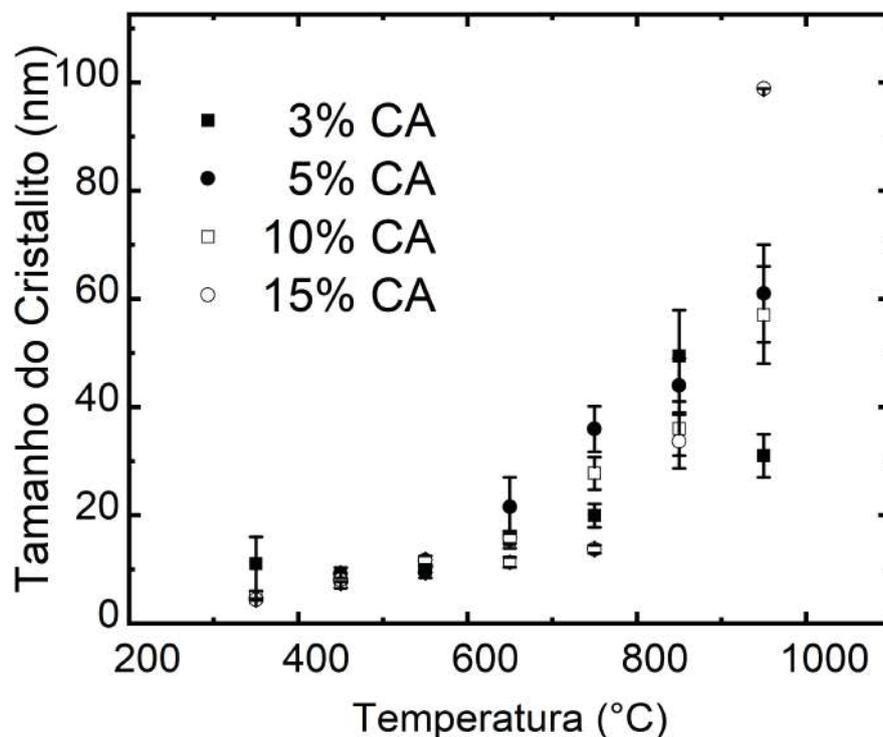
Para coletar informações das curvas de DRX, o método de refinamento de Rietveld [152] foi aplicado para todas as amostras em todas as temperaturas (350 °C a 950 °C), e um exemplo pode ser visto na Figura 25. Nesta figura, os resultados do modelo (curva contínua) ajustam-se perfeitamente aos dados experimentais (círculos) e confirmam a identificação dos picos como (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (422), que corresponde à fase tipo fluorita cúbica do grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [153]. A partir do ajuste, foi possível extrair o tamanho do cristalito em função da temperatura para todas as concentrações de AC, que está plotado na Figura 26.

Figura 25 – Difratoigramas de raios-x das amostras (a)3T7, (b) 5T7, (c) 10T7 e (d) 15T7 CeO_2 , (círculos) e curva sólida de encaixe correspondente utilizando Refinamento Rietveld . Este procedimento foi realizado para todos os tratamentos das amostras neste trabalho.



Pode-se verificar que o comprimento de coerência cristalina aumenta progressivamente de 10 nm a 350 °C até 50 nm para 750 °C, superior aos 4 a 5 nm previamente relatados na literatura [154, 155]. Esse aumento da coerência cristalina é consistente com o esperado para um aumento da temperatura de tratamento térmico. Realizar o processo de tratamento térmico em temperaturas maiores favorece a mobilidade dos átomos e assim a probabilidade do crescimento de cristais. Os dados Raman e DRX são consistentes com o esperado para o crescimento do CeO_2 para temperaturas que vão de 350 °C a 950 °C. Essa consistência entre Raman e DRX indicando formação de CeO_2 a partir de 350 °C vai de encontro aos dados da Figura 19 (TGA).

Figura 26 – Comprimento de coerência cristalina para todas as amostras de nanofios de CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico, extraída dos cálculos do Refinamento de Rietveld. Esse comprimento aumenta progressivamente com o aumento da temperatura.



A morfologia das amostras foi caracterizada por MEV. As Figura 27 a Figura 33 apresentam micrografias MEV para todas as amostras. Pode-se observar que, para todas as temperaturas, as amostras mostram uma grande quantidade de nanoestruturas. As imagens de MEV de menor ampliação demonstram que os nanofios fabricados são homogêneos para todas as amostras neste trabalho. Os nanofios têm milímetros de comprimento e seu diâmetro médio aumenta claramente com o aumento da proporção da massa de AC, como pode ser visto nas figuras 27 a 31.

Para a amostra de 3% de AC, o aspecto morfológico das nanoestruturas é de uma rede

interconectada, com aparente fusão dos fios consecutivos de material depositado, não resultando em nanofios isolados. Isso acontece para todas as temperaturas de recozimento em amostras com concentração de 3% de AC. Diante disso, é coerente afirmar que os menores diâmetros que podem ser obtidos para nanofios de CeO_2 isolados (com esta técnica de fabricação) são em torno de 86 nm, utilizando 5% de concentração de AC na solução para deposição. Uma comparação entre as concentrações de 3% a 5% de AC para as temperaturas de 350 °C a 750 °C, revela que, embora o diâmetro médio dos nanofios seja basicamente o mesmo, a morfologia não é. Porque, para a concentração de 5% de AC, os fios são isolados, as camadas de nanofios não apresentam conexões nos pontos de cruzamento do material depositado.

Por outro lado, foi observado pelo MEV que para temperaturas de tratamento térmico de 850 °C e 950 °C os nanofios apresentam outro tipo de morfologia radial. Nas amostras de 850 °C (Figura 32), a geometria cilíndrica mostra uma ligeira modulação no diâmetro, que aumenta para 950 °C (Figura 33) dando origem a uma estrutura do tipo *beads* [33]. Isto é verificado para todas as concentrações de AC para temperaturas superiores a 750°C.

Como essa geometria não é o objetivo principal do presente trabalho, é possível afirmar que nosso método de fabricação leva à formação real de nanofios para concentração de AC igual ou maiores a 5% para temperaturas entre 350 °C e 750 °C. Os resultados são reprodutíveis e o método é robusto dentro da faixa de temperatura testada.

Figura 27 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T3, (b) 5T3, (c) 10T3 e (d) 15T3, com magnificação de 10 Kx.

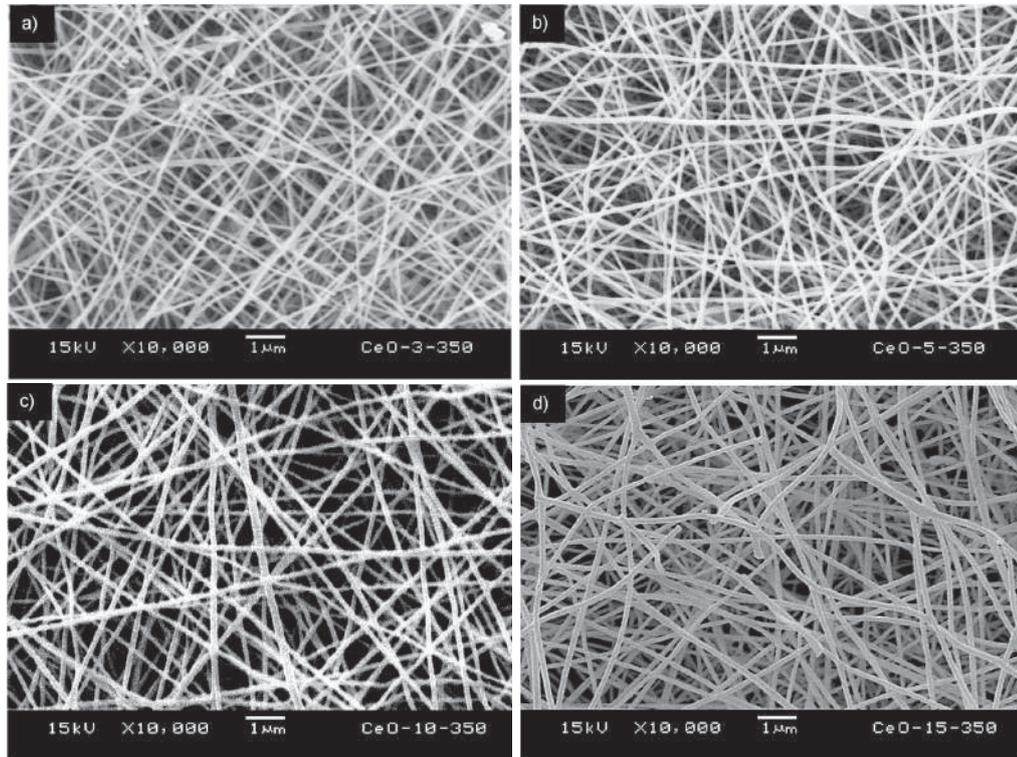


Figura 28 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T4, (b) 5T4, (c) 10T4 e (d) 15T4, com magnificação de 10 Kx.

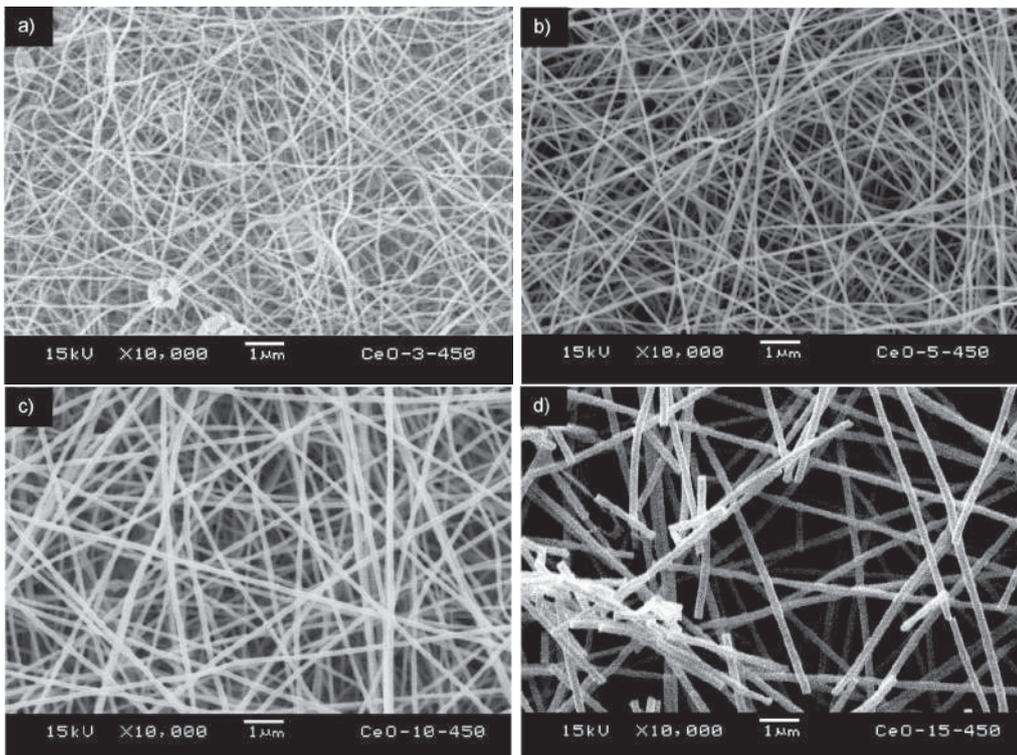


Figura 29 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T5, (b) 5T5, (c) 10T5 e (d) 15T5, com magnificação de 10 Kx.

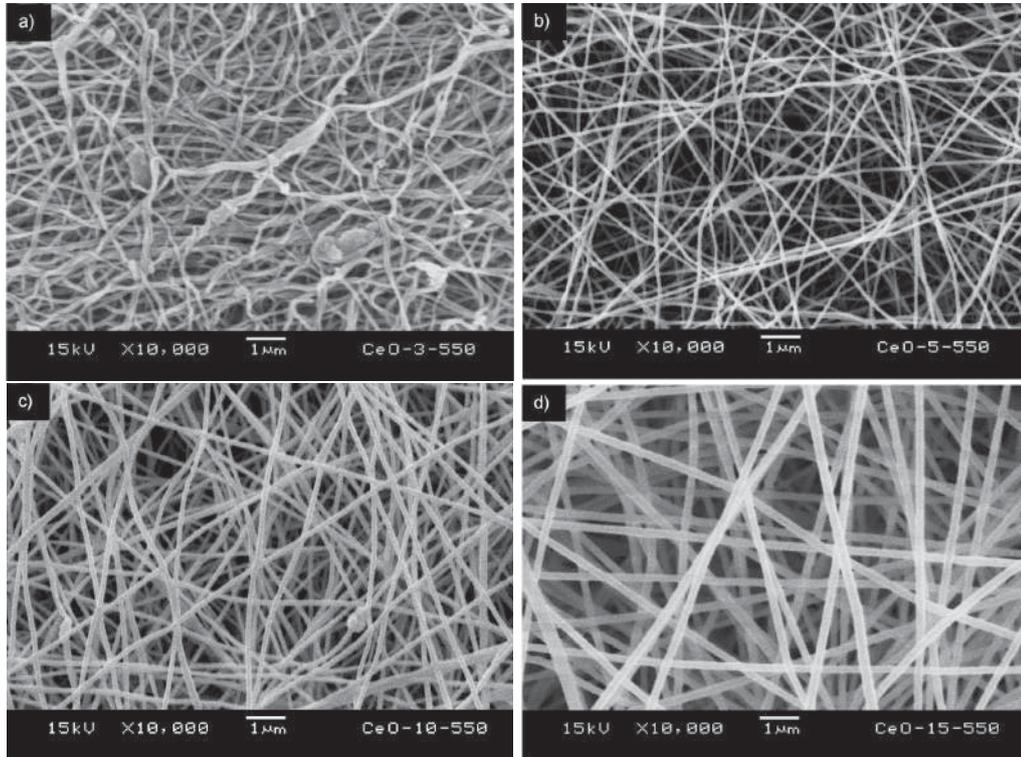


Figura 30 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T6, (b) 5T6, (c) 10T6 e (d) 15T6, com magnificação de 10 Kx.

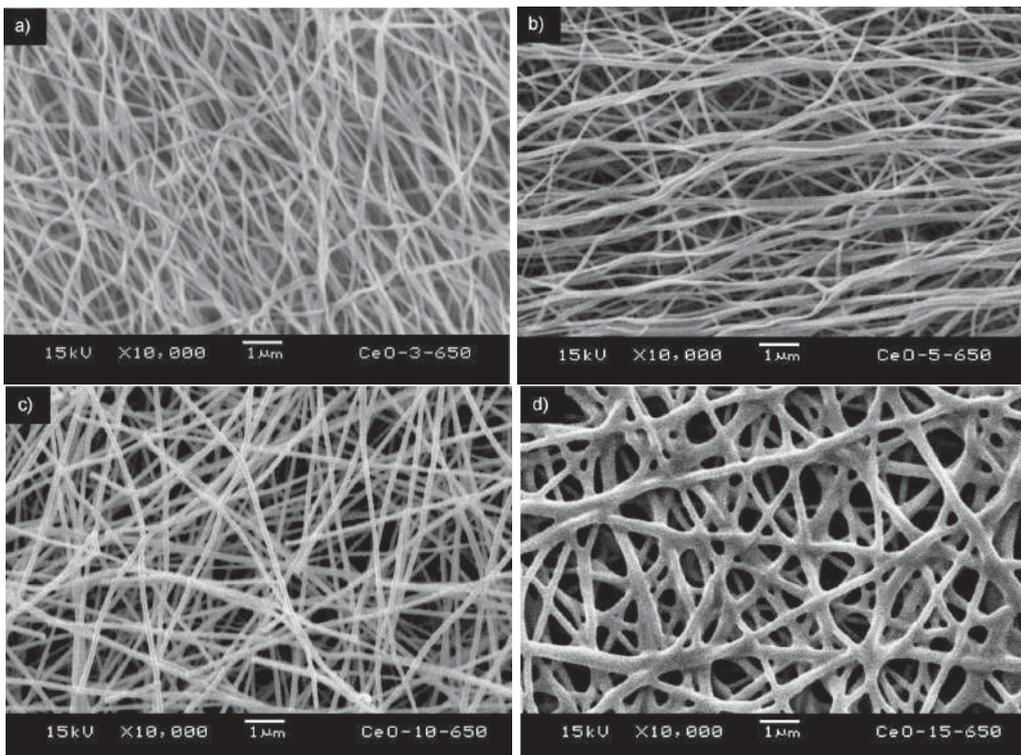


Figura 31 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T7, (b) 5T7, (c) 10T7 e (d) 15T7, com magnificação de 10 Kx.

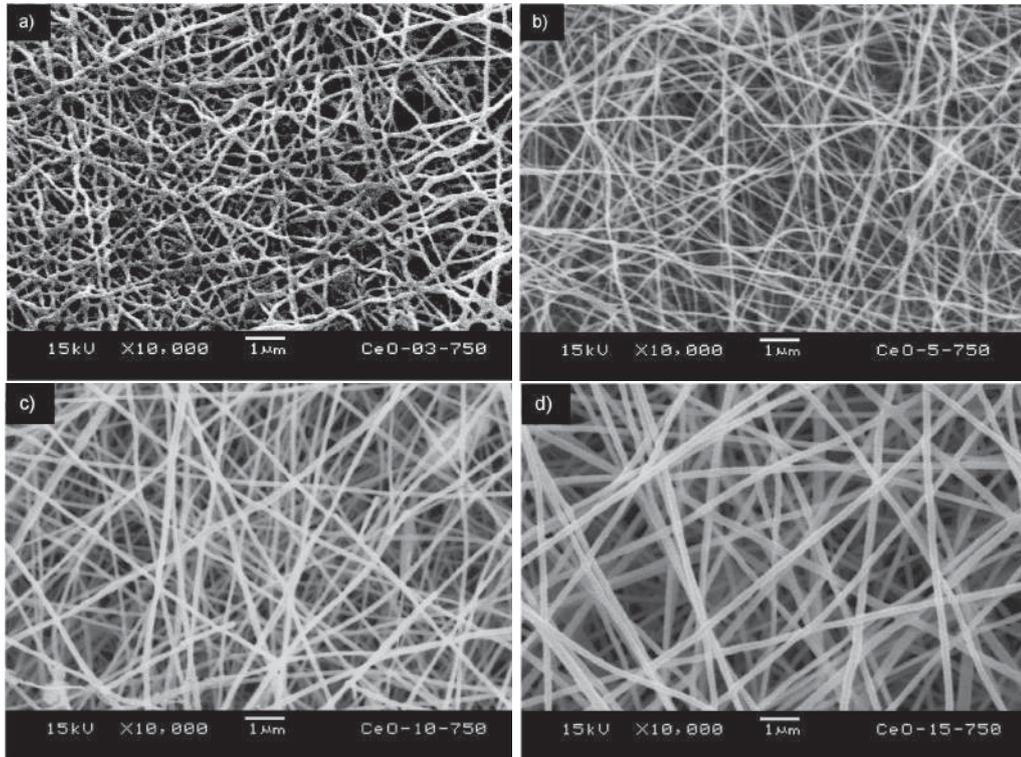


Figura 32 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T8, (b) 5T8, (c) 10T8 e (d) 15T8, com magnificação de 10 Kx.

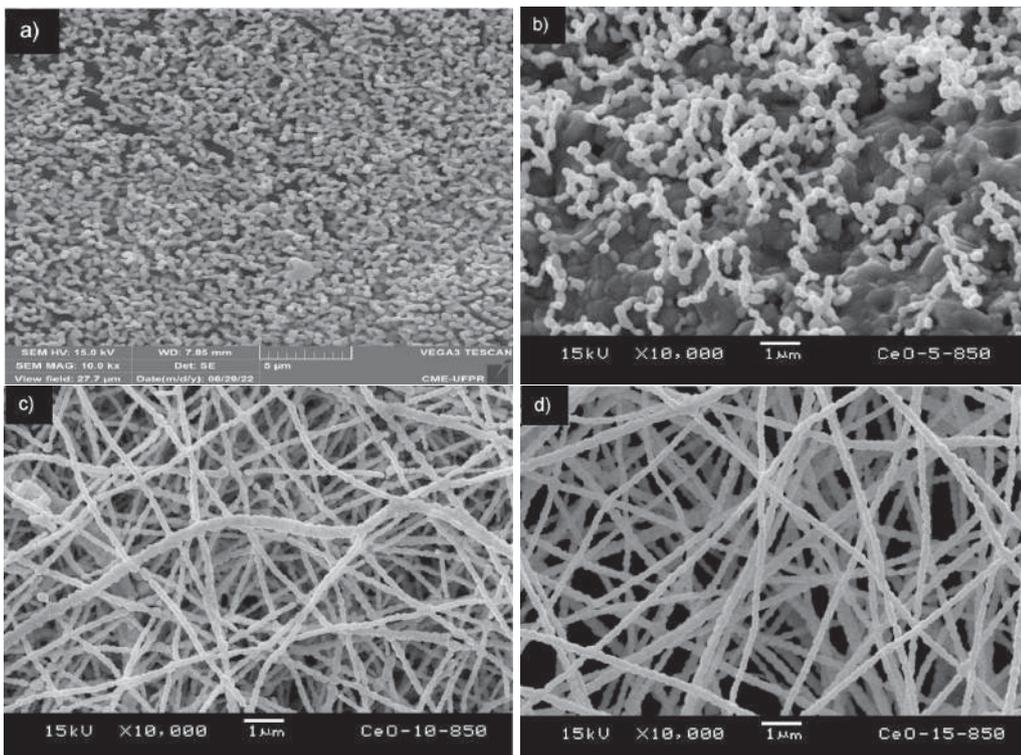
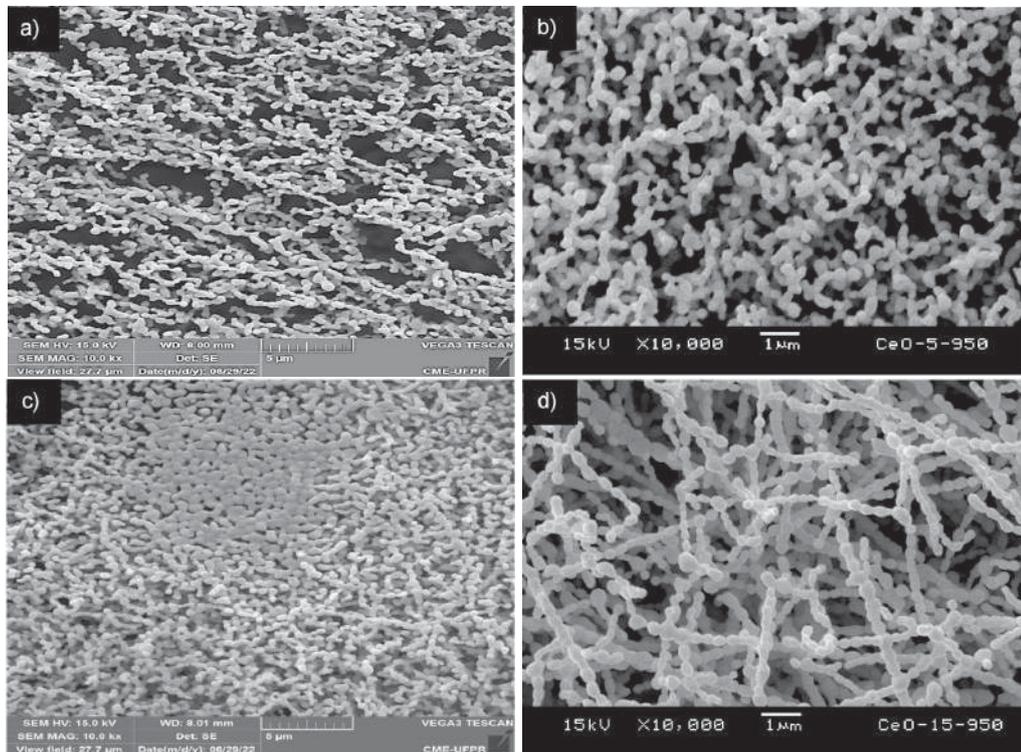
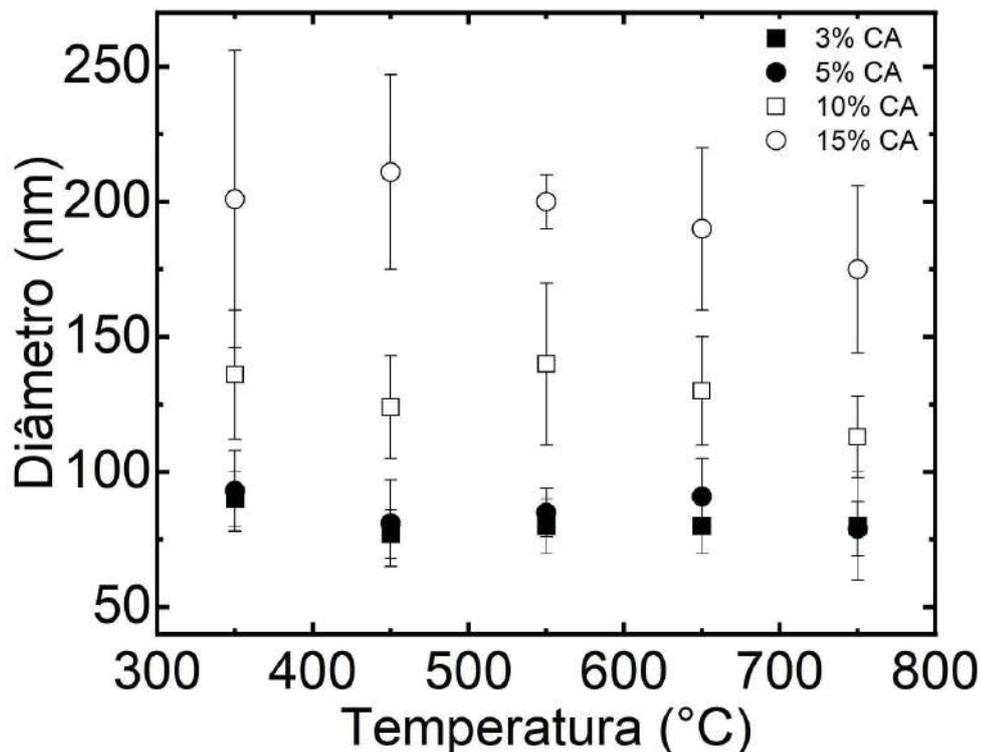


Figura 33 – Imagens de MEV das amostras de (a) 3T9, (b) 5T9, (c) 10T9 e (d) 15T9, com magnificação de 10 Kx.



Em segundo lugar, o diâmetro médio do nanofio depende majoritariamente da concentração de AC na solução de deposição. A temperatura de recozimento para a formação dos nanofios CeO_2 parece ter pouca influência no diâmetro médio do fio. Isso pode ser visto na Figura 34, onde o diâmetro médio do nanofio para todas as amostras é exibido, para cada concentração de AC. Para o aumento da temperatura de tratamento térmico, os diâmetros parecem apresentar uma pequena redução, porém, devido às incertezas, pode-se inferir que este parâmetro não é o principal efeito no diâmetro dos nanofios. Ao diminuir a concentração de 15% para 3% AC, o diâmetro médio do nanofio passa de 200 nm para 81 nm [(200 ± 10) nm, (130 ± 10) nm, (86 ± 6) nm, (81 ± 5) nm], indicando que a concentração de precursor é o parâmetro mais importante em nosso método de fabricação de nanofios por *electrospinning*.

Figura 34 – Diâmetro médio dos nanofios de CeO_2 em função da temperatura de tratamento térmico. As barras de erro representam o desvio padrão para cada amostra.



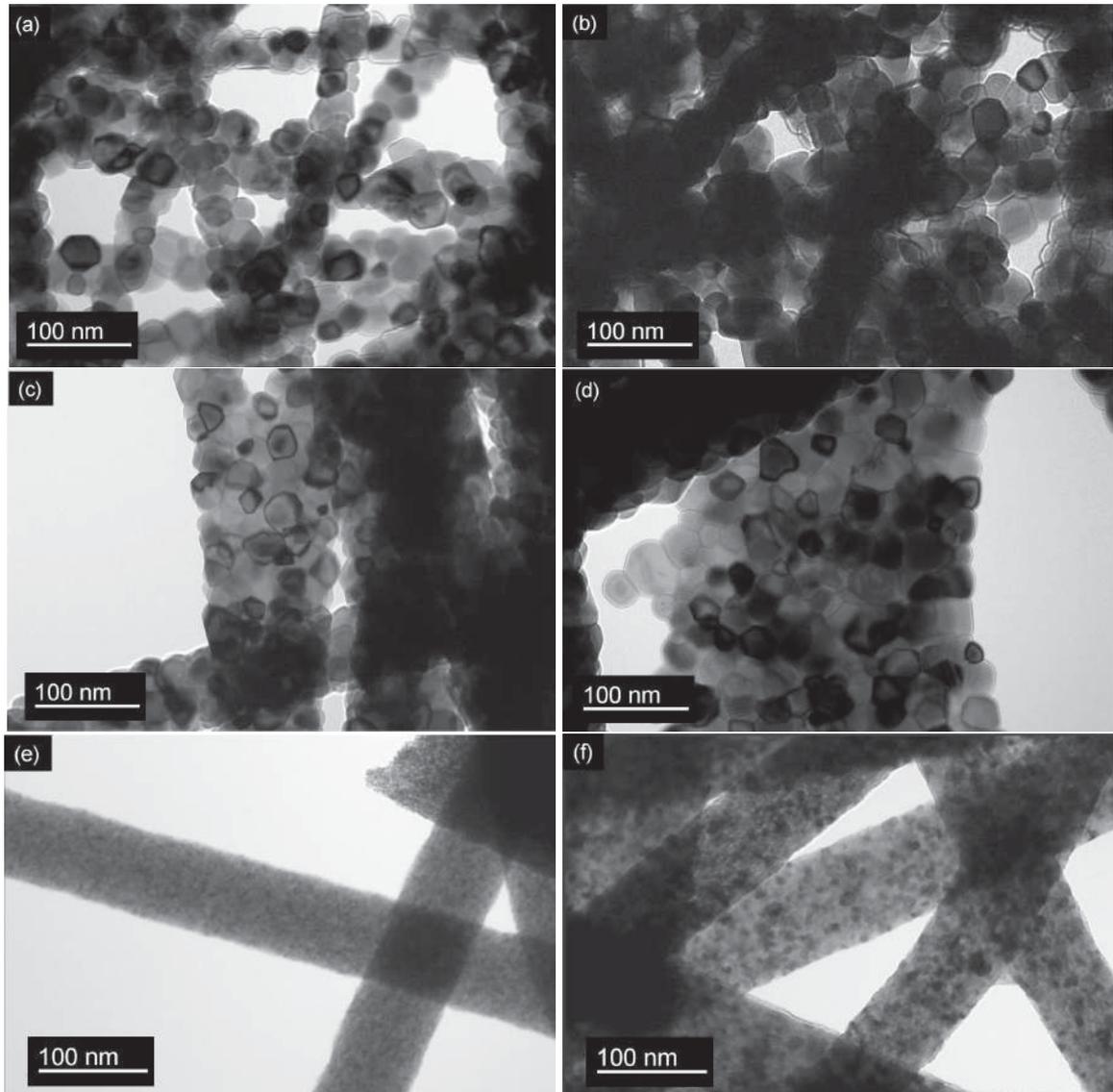
Para melhor avaliar a qualidade dos nanofios, foram realizadas análises de MET. A Figura 35, mostra micrografias MET para as amostras 3T7, 5T7, 10T7 e 15T7. Pode-se observar que os nanofios são de natureza policristalina, compostos basicamente por nanocristais de CeO_2 . Aqui, todas as amostras (tratadas a 750 $^{\circ}C$) mostram diâmetros médios de cristal de (20 ± 2) nm, e os diferentes diâmetros de nanofios (vistos nas Figuras 27 a 33) se desenvolvem a partir de diferentes quantidades de nanocristais para cada concentração inicial de AC. Isto é consistente com cálculos de Rietveld a partir de dados de DRX, como foi demonstrado na Figura 26.

De fato os valores na Figura 26 pareciam ser menores do que os diâmetros reais dos nanofios medidos por MEV (Figuras 27 e 34), mas no comprimento de coerência cristalina extraído dos dados de DRX é totalmente compatível com a morfologia interna real do nanofio revelada pelo MET. Por outro lado, as figuras 35 (e) e (f) mostram micrografias de MET para as amostras 10T3 e 10T5, obtidas com temperaturas menores. O que se observa é que os diâmetros médios desses nanofios é compatível com o da amostra 10T7 [Figura 35(c), também visto na Figura 34], mas esses nanofios são compostos por nanopartículas de (3 ± 6) nm e (12 ± 4) nm de diâmetro em vez de partículas da ordem de 20 nm como seria o caso da amostra 10T7. Esta análise de MET mostra que a morfologia interna dos nanofios passa a ser consistente com os resultados de comprimento de coerência cristalina (obtidos por refinamento de Rietveld dos dados de DRX) da Figura 26. Pode-se notar que os nanocristais possuem tamanho homogêneo para uma dada temperatura de tratamento térmico, indicando que o processo de tratamento térmico é reproduzível.

Dessa forma, a soma desses resultados aponta que concentração de precursor e temperatura de tratamento térmico apresentam influências diferentes sobre a formação dos nanofios de CeO_2 . A concentração de AC é o parâmetro principal que define o diâmetro físico dos nanofios obtidos por essa síntese. Enquanto a temperatura influencia a estrutura interna dos nanofios, aumenta o tamanho dos nanocristais que compõem o nanofio policristalino.

A hipótese que se pode levantar para o presente método de fabricação é a seguinte. Primeiro, as fibras de polímero/precursor são formadas por *electrospinning*, sendo seus diâmetros de crescimento dependentes da concentração de AC. Durante o processo de tratamento térmico, os compostos à base de carbono são progressivamente expelidos da fibra, mas um resíduo de Carbono pode ter ficado no material ao mesmo tempo, em que ocorre o processo de oxidação do Ce, dando origem aos nanofios CeO_2 e mantendo a morfologia cilíndrica das fibras originais. Como a formação de CeO_2 ocorre em todo o fio ao mesmo tempo, os nanocristais aumentam de tamanho e eventualmente param ao atingir um tamanho limite (que pode ser diferente para diferentes temperaturas, com base nos resultados da Figura 26). Apesar de possuírem essa natureza policristalina, os nanofios de CeO_2 formados são mecanicamente estáveis, no sentido de que o material tratado resulta em uma montagem semelhante a uma membrana que pode ser manipulada por uma pinça sem que essa danifique os fios. Essa soma de resultados consistentes entre si pode resolver as discrepâncias verificadas na literatura da área sobre os efeitos de temperatura sobre o diâmetro dos nanofios de CeO_2 .

Figura 35 – Imagens MET de amostras de nanofios de CeO_2 (a) 3T7, (b) 5T7, (c) 10T7 e (d) 15T7. Todas tiradas com ampliação de 50 kX. (Todas as amostras analisadas no campo claro.)



4.5 FOTOLUMINESCÊNCIA DOS NANOFIOS DE CeO_2

Os espectros de fotoluminescência PL dos nanofios de CeO_2 foram obtidos com intuito de avaliar se a redução do diâmetro dos nanofios, poderia influenciar as propriedades ópticas dessas nanoestruturas. Como o *gap* de energia do CeO_2 (em filme policristalino) é da ordem de 3,3 eV, é necessário utilizar uma fonte de excitação no UV.

Conforme a literatura, para filmes e nanopartículas, os espectros de emissão geralmente mostram contribuições da banda de defeitos na região de baixa energia de 2,5 eV (cerca de 500 nm). Também os relatos do *gap*, conforme comentado anteriormente, oscilam entre 3,0 e 3,2 eV (cerca de 385 a 415 nm). O material possui um *gap* largo, por esse motivo as análises foram realizadas em temperatura ambiente. Pode-se perceber que o sinal das amostras de nanofios de

CeO_2 é pouco intenso, principalmente na região do UV.

As Figuras 36 e 37 mostram os espectros de PL obtidos de todas as amostras calcinadas para cada temperatura. Os espectros das amostras foram realizados em duas partes devido às condições do equipamento da PL que dispomos em nosso laboratório, como comentado no capítulo 3.

Todos os espectros da PL foram normalizados, uma vez que na PL as intensidades absolutas de emissão não devem ser comparadas, sendo mais relevantes considerar as relativas. E não foi possível fazer a união dos gráficos, pois as eficiências das redes de difração utilizadas para medir nas duas regiões são diferentes, conforme descrito no Capítulo 3.

Por convenção, os espectros obtidos ficaram denominados da seguinte forma: primeiro espectro obtido (300 a 600 nm) para cada medida como parte *a*, e o segundo espectro obtido (550 a 1100 nm) como parte *b*.

As Figuras 36 e 37 mostram os espectros de PL de todas as amostras fabricadas neste trabalho. Na parte *a* (UV é visível, coluna esquerda das duas figuras) pode-se observar que o sinal de PL das amostras é complexo. Aparentemente, poderia se atribuir duas bandas largas, porém a literatura de óxidos semicondutores diversos (filmes e nanopartículas) já indica que várias bandas de defeitos estarão presentes no espectro de emissão desses materiais [156]. A forma dessas duas bandas se modifica, embora de maneira muito tênue, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A primeira delas, entre 360 nm e 480 nm, é atribuída ao *gap* do material, em torno de 380 nm (3,2 eV). No entanto, junto com o *gap* há o relato de bandas de defeitos no azul e verde, o que pode ser atribuído a uma segunda banda, entre 480 e 570 nm. Nota-se que há uma cauda decrescente em todos os espectros na região de 300 nm a 350 nm; sua origem é de parte da cauda da banda de emissão do LED UV utilizado como excitação, que o filtro disponível ainda deixa passar. Já a parte *b* desses espectros (os quadros à direita nas figuras 36 e 37) mostra a presença de uma banda larga centrada em 660 nm (vermelho), região onde também há relatos de bandas de defeito na literatura de óxidos semicondutores.

Todos os espectros da parte *b* apresentam aumento de sinal de PL acima de 990 nm; sua origem é a segunda ordem de difração da luz que passa pelo filtro de 495 nm utilizado na medidas dessa faixa espectral (Capítulo 3). Essa contribuição deve ser desprezada. Finalmente, dignas de nota são as presenças de um conjunto de linhas estreitas e intensas em torno de 880 nm a 910 nm. Esta contribuição pode estar relacionada com excitação de um elétron da banda de valência para o estado F^{++} e subsequente a recombinação radiativa. Segundo a notação de

Kroger-Vink, no CeO_2 pode existir alguma porcentagem de Ce^{3+} . Essa presença do Ce^{3+} age como armadilha de buraco e a vacância de oxigênio como armadilha de elétrons [157, 158].

Figura 36 – Espectros de PL das amostras a 3% e 5% obtidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico. À esquerda, a parte *a*; à direita, a parte *b*.

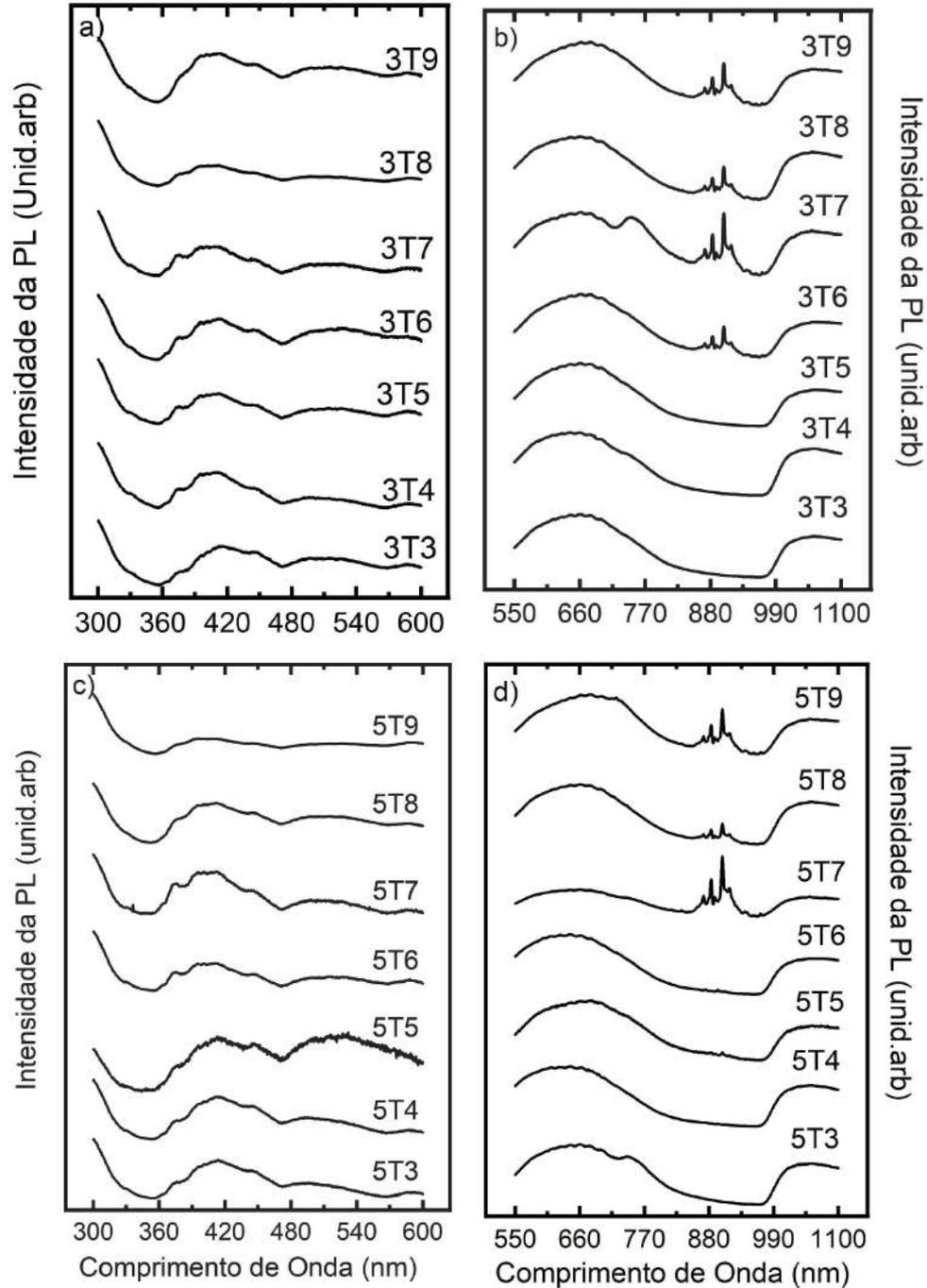
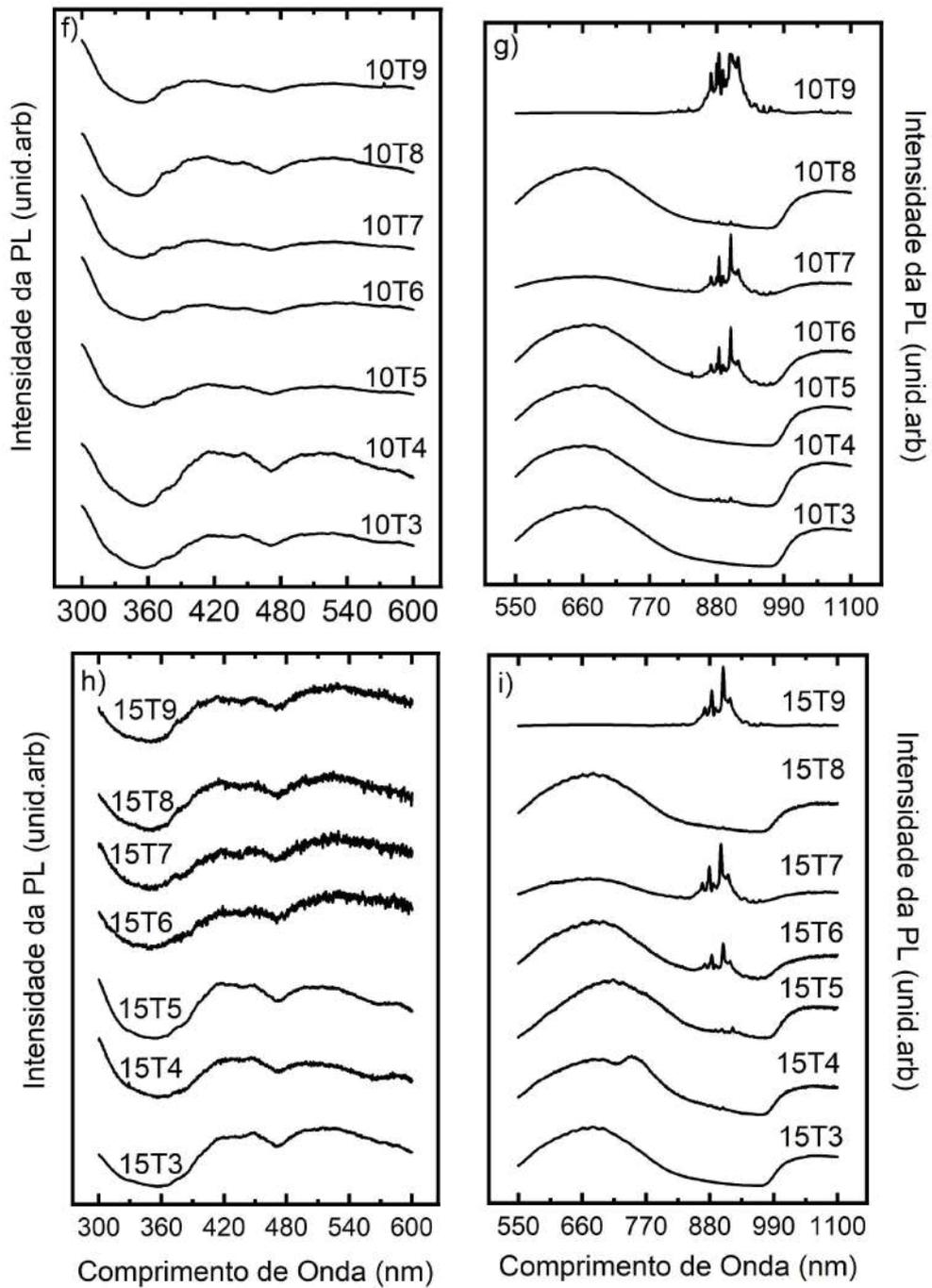


Figura 37 – Espectros de PL das amostras a 10% e 15% obtidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico. À esquerda, a parte *a*; à direita, a parte *b*.



De fato, observando as Figuras 36 e 37, percebe-se que essas linhas finas devidas ao Ce^{3+} (que se relaciona com a presença de vacâncias de oxigênio [159, 30]) aparecem majoritariamente para as amostras tratadas com temperaturas mais altas. Já discutiu-se anteriormente que a influência da temperatura de tratamento térmico é pequena sobre o diâmetro de nossos nanofios policristalinos, porém afeta a cristalinidade porque temperaturas mais altas de *annealing* induzem uma mobilidade maior dos átomos, permitindo o crescimento de nanocristais com maior diâmetro de comprimento cristalino. Esse mesmo efeito térmico favorece a criação de vacâncias de oxigênio, pois o ânion é leve e pode sair do material em temperaturas mais altas. Para verificar esse comportamento e auxiliar a análise do efeito do diâmetro dos nanofios sobre suas propriedades ópticas, foram criadas as Figuras 38 a 40.

Figura 38 – Espectros de PL das amostras 3T3, 5T3, 10T3, 15T3. (À esquerda, a parte *a*, à direita parte *b*).

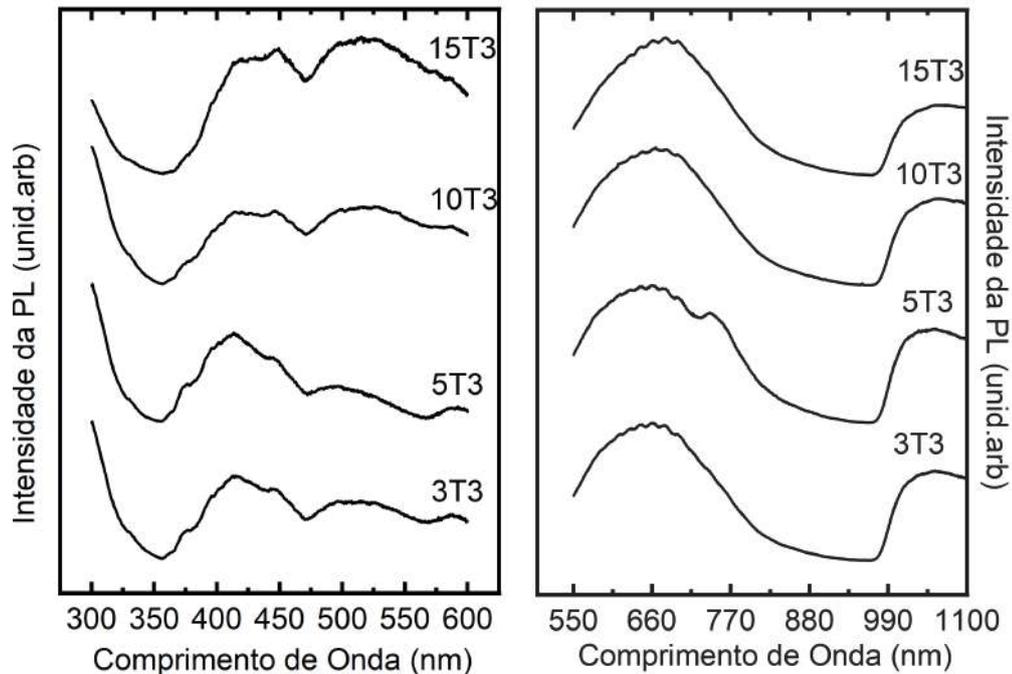


Figura 39 – Espectros de PL das amostras 3T5, 5T5, 10T5, 15T5. (À esquerda, a parte a, à direita parte b).

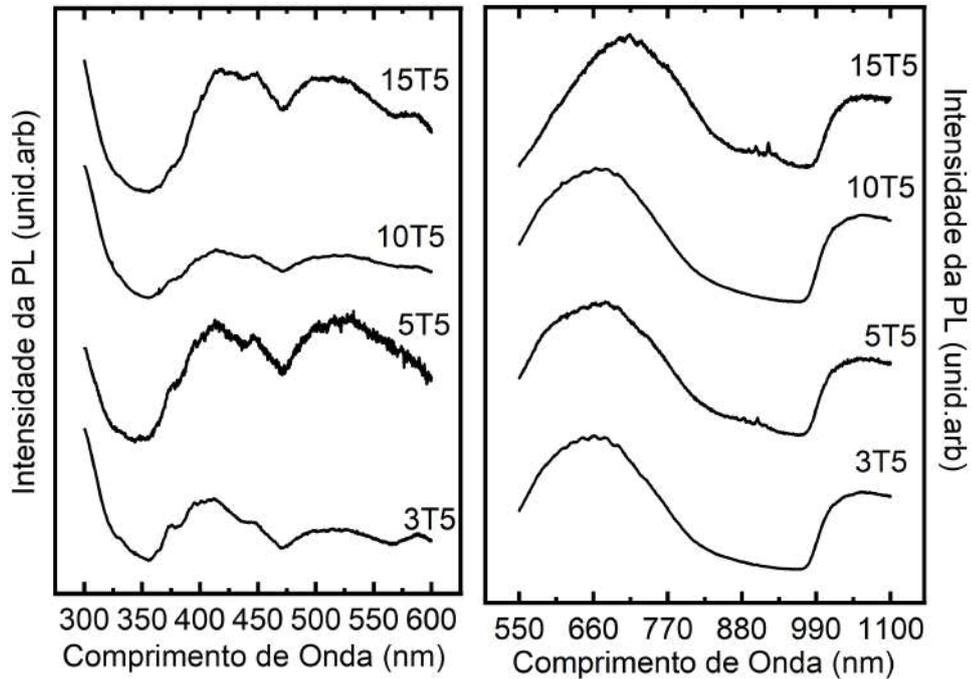
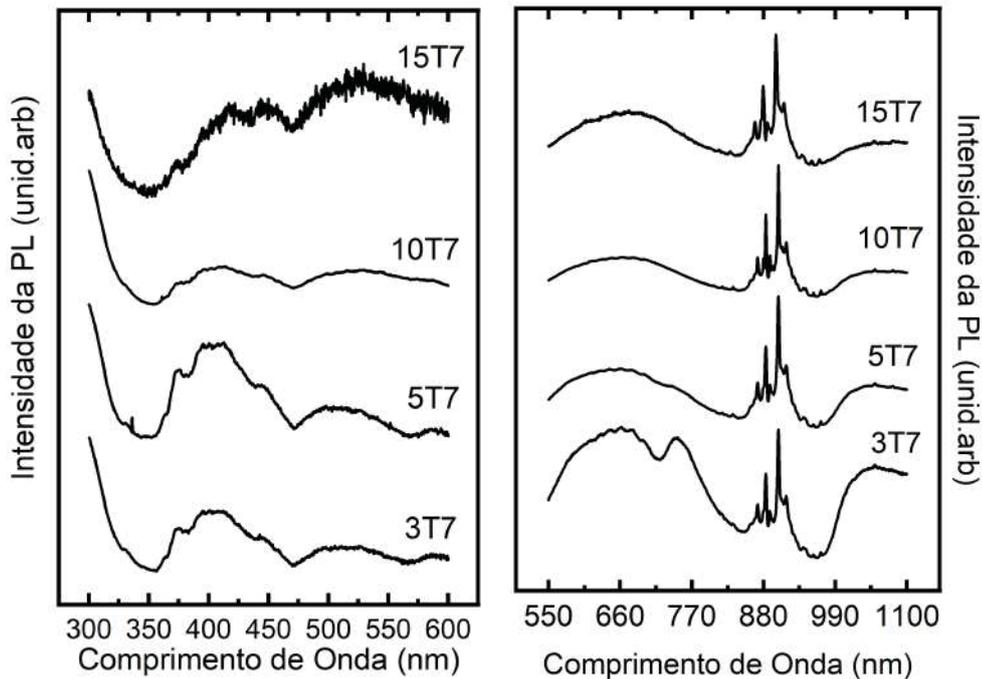


Figura 40 – Espectros de PL das amostras 3T7, 5T7, 10T7, 15T7. (À esquerda, a parte a, à direita parte b).

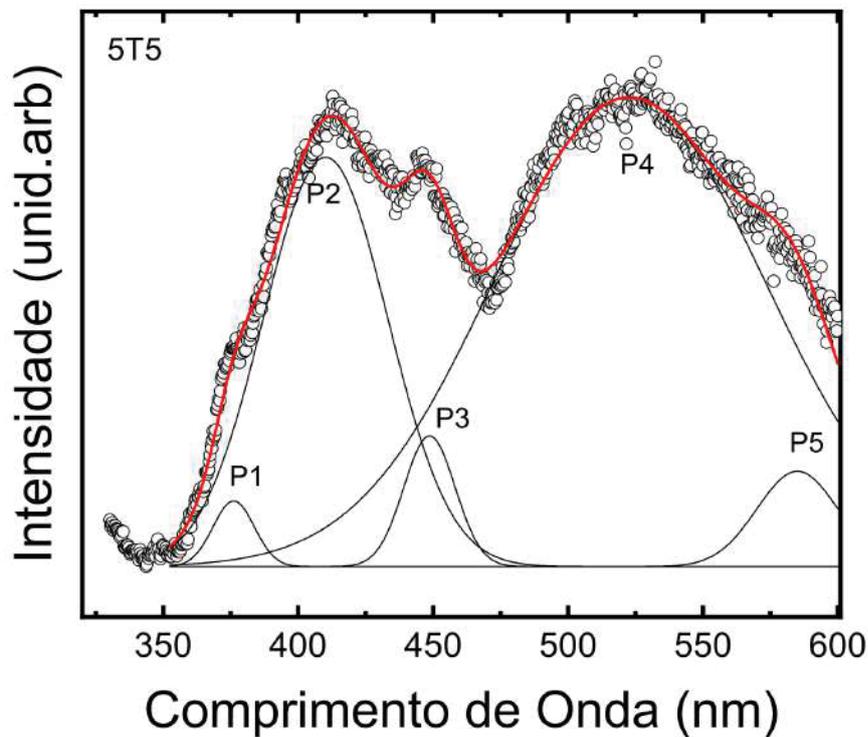


Com respeito às linhas estreitas de emissão do Ce^{3+} , comentadas anteriormente, nota-se que suas presenças são claramente dependentes da temperatura de tratamento térmico para a formação dos fios. Na Figura 38, a região entre 870 nm e 910 nm dos espectros mostrados para todas as amostras tratadas a 350 °C não apresentam nenhuma contribuição dessas estruturas finas. Na Figura 39, onde os espectros são de amostras tratadas a 550 °C, já se vê uma pequena contribuição. Já na Figura 40 fica claro que, para todas as concentrações de AC, a presença das

linhas estreitas atribuídas ao Ce^{3+} é praticamente dominante para todos os diâmetros. Assim, há uma indicação clara por técnica óptica da presença de vacâncias de oxigênio no CeO_2 .

Foram realizados ajustes das curvas na parte *a* para todas as amostras em todas as temperaturas (não representadas aqui). O procedimento padrão na área é utilizar o menor número possível de formas de linha gaussianas para fazer o ajuste dos dados experimentais de PL. Em nosso caso, os espectros da parte *a* de todas as amostras requereram cinco gaussianas com os seus respectivos picos identificados, como pode ser visto na Figura 41 para a amostra 5T5.

Figura 41 – Espectro de PL da amostra 5T5 mostrando o resultado dos ajustes com 5 bandas gaussianas. A curva vermelha é o resultado dos ajustes e as curvas individuais são as componentes em separado, identificadas como picos P1 a P5. Este procedimento foi realizado para todas as amostras deste trabalho



A Figura 41 mostra um exemplo do processo de ajuste dos dados experimentais de PL das amostras de nanofios de CeO_2 . As 5 estruturas ocorrem basicamente nos mesmos comprimentos de onda (com pequena variação aparentemente aleatória de ± 2 nm, que acreditamos ser devida ao processo automático de ajuste do software): P1 em 378 nm (3,28 eV), P2 em 410 nm (3,02 eV), P3 em 448 nm (2,76 eV), P4 em 520 nm (2,38 eV) e P5 em 588 nm (2,10 eV). A estrutura P1 pode ser atribuída à transição de transferência de carga de um nível 2p do O^{2-} para o 4f do Ce^{4+} [160, 161], o que é frequentemente identificado como *gap* do material na literatura de óxido de cério.

Conforme a literatura, o cálculo teórico dos valores do *gap* de energia para o CeO_2 e

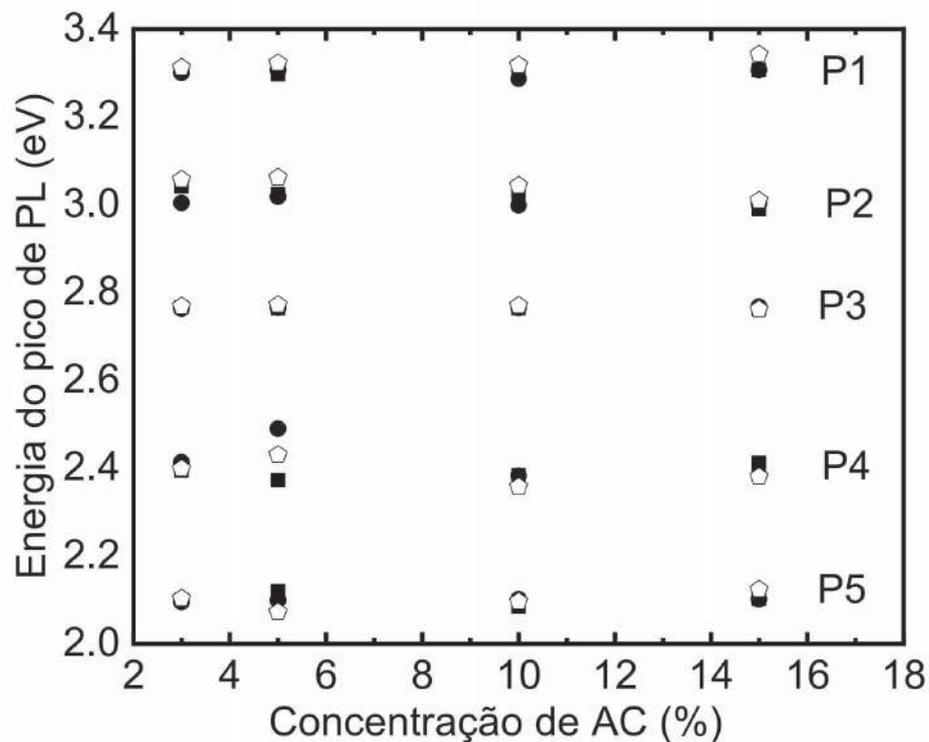
Ce_2O_3 é em torno de 6 eV que corresponde a uma transição entre uma banda ocupada 2p do oxigênio e uma banda desocupada para 5d ou 6s do cério [35]. No entanto, os dados experimentais mostram um *gap* de energia de 3 eV para esse material, correspondendo à transição comentada no parágrafo anterior [35, 160, 161].

Já as estruturas P2, P3, P4 e P5 são identificadas como transições relacionadas com vacâncias de oxigênio com elétrons de armadilha, como F^+ (vacância de oxigênio com um elétron armadilhado), F^{2+} (vacância de oxigênio com dois elétrons presos) e F^0 (vacância de oxigênio sem nenhum elétron) [162, 163, 160, 164]. Segundo o autor Mochizuki, *et al.* [165] vários óxidos metálicos demonstram amplas faixas de luminescência devido às vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio formam níveis localizados na região proibida, dando origem a bandas de emissão relacionadas a esses defeitos, em energias mais baixas, conforme já relatado na literatura [166, 167, 168].

A presença de vacância de oxigênio no CeO_2 indica a existência de sítios vazios na sua estrutura cristalina, onde geralmente os átomos de oxigênio estariam posicionados. Essas vacâncias de oxigênio podem surgir de diferentes causas, como, por exemplo: na difusão de oxigênio para fora do material, na falta de oxigênio durante a síntese do CeO_2 [169, 170, 171, 172]. Nas nanopartículas de CeO_2 há predominância de material superficial relativamente ao volume. Além disso, as vacâncias de oxigênio tendem a se acumular nas três últimas camadas atômicas com predominância do processo de difusão de oxigênio anisotrópico na estrutura cristalina, acompanhado pela migração de vacâncias de oxigênio [159, 173]. Simultaneamente, a criação de uma vacância intrínseca de oxigênio neutro na céria está associada à formação de dois polarons próximos (Ce^{3+} ou Ce_{ce} na notação Kroger-Vink), ou seja, esses polarons surgem pela transferência de dois elétrons localizados em estados 2p do íon de oxigênio para estados 4f de dois cátions [174].

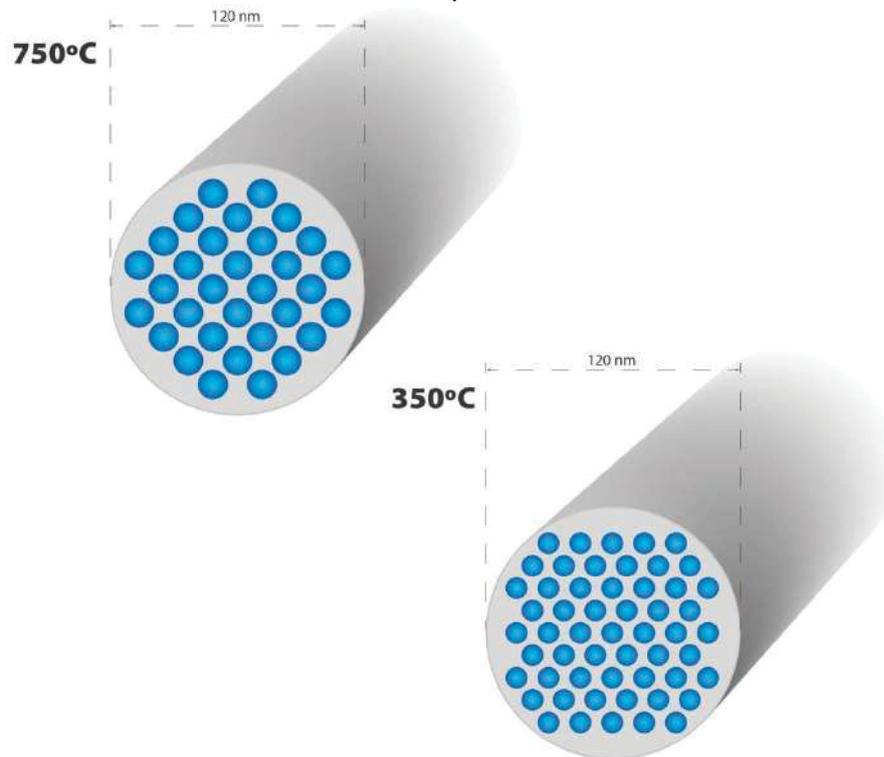
Continuando a análise, a próxima abordagem é olhar para a posição de picos da PL em função do diâmetro do nanofio. A figura 42 mostra as energias dos P1 até P5 em função da concentração do AC (diâmetro). Pode-se notar que as 4 últimas linhas não se movem muito por serem relacionadas com defeitos (estados localizados, energia supostamente constante) e a primeira não demonstra dependência clara com o diâmetro, provavelmente porque a extensão espacial da função de onda do par elétron-buraco é menor que o diâmetro dos fios. Portanto, efeitos de confinamento quântico não parecem ser evidentes para esse material.

Figura 42 – Energia do picos de PL identificados na figura 41 versus concentração de AC (%).



Como os nossos fios são policristalinos, visto isso na figura do MET (Figura 35), uma pergunta lógica seria: O diâmetro das nanopartículas seria mais importante que o diâmetro externo dos nanofios? A figura 43 apresenta a evolução do diâmetro das nanopartículas em função da temperatura de tratamento térmico. Observou-se que, à medida que aumenta a temperatura, ocorre um acréscimo no tamanho dos cristalitos; conseqüentemente, os efeitos de confinamento quântico seriam mais evidentes nas amostras tratadas em baixas temperaturas (menores diâmetros das nanopartículas constituintes, figura 35).

Figura 43 – Imagem ilustrativa da evolução dos nanocristais internos dos nanofios em função da temperatura de tratamento térmico. Para uma mesma concentração de AC, os nanofios possuem mesmo diâmetro externo, porém quanto mais baixa a temperatura de tratamento térmico, menor o diâmetro dos nanocristais internos. Autoria própria.

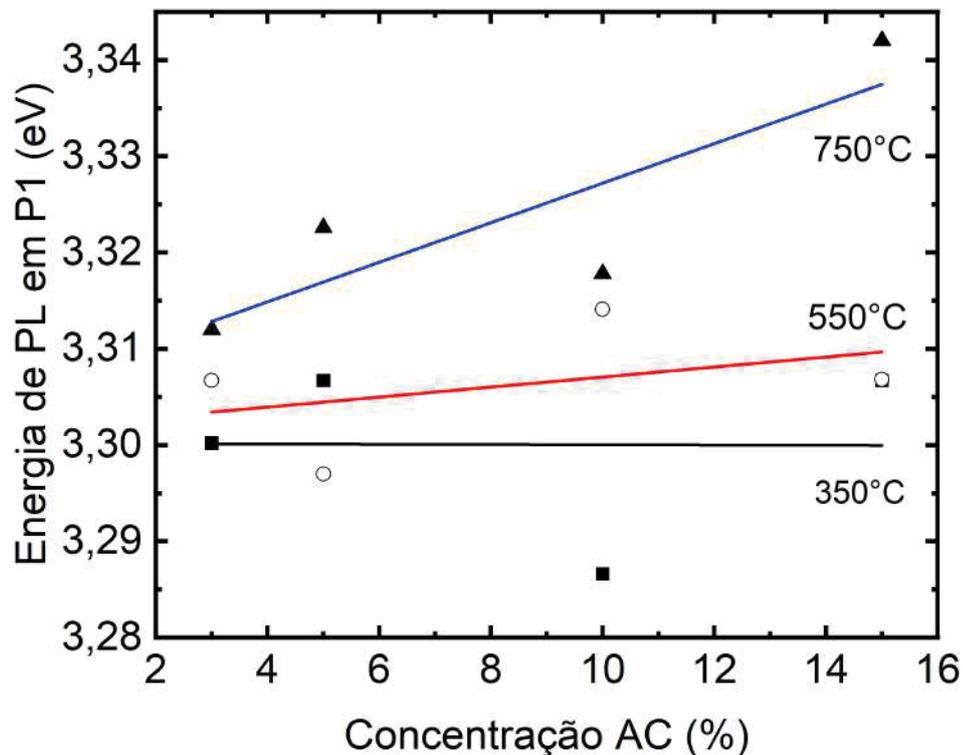


Com isso em mente, se há alguma influência do diâmetro das nanopartículas nas propriedades eletrônicas dos nanofios isso seria mais visível na transição do *gap* (os níveis de defeito não deveriam sofrer mudanças nas energias por serem estados localizados). A Figura 44 mostra com mais detalhes a energia de PL dos P1. Viu-se que há uma dispersão razoável nos valores de energia do pico P1 para as várias amostras.

Nota-se que, em 350 °C (os quadrados sólidos), a energia média é aparentemente constante. Já para 550 °C (os círculos abertos) parece haver um pequeno aumento da energia em função do diâmetro. Finalmente, as amostras tratadas em 750 °C (os triângulos sólidos) demonstram um aumento mais pronunciado com o aumento do diâmetro dos fios. As linhas na figura representam a regressão linear dos dados das energias para as amostras nas diferentes temperaturas. Percebe-se que a energia média do P1 aumenta com o aumento da temperatura no tratamento térmico. Isso vai na direção oposta do que se espera para o confinamento quântico conforme discutido na Figura 43. Assim, nossos dados indicam que não há evidência de efeito de confinamento quântico para os nanofios de CeO_2 . Isso está conforme os resultados de Natasha W. *et al.* [175] que indicam não haver efeito de confinamento no espectro óptico de nanopartículas de CeO_2 maiores que 3 nm. De fato, a possibilidade desse material apresentar a formação de um

éxciton de Frenkel é grande, já que possui *gap* e constante dielétrica altos. Como o éxciton de Frenkel é extremamente localizado, a ausência de efeitos de confinamento quântico poderia ser um indício da formação deste tipo de excitação em nosso material [176].

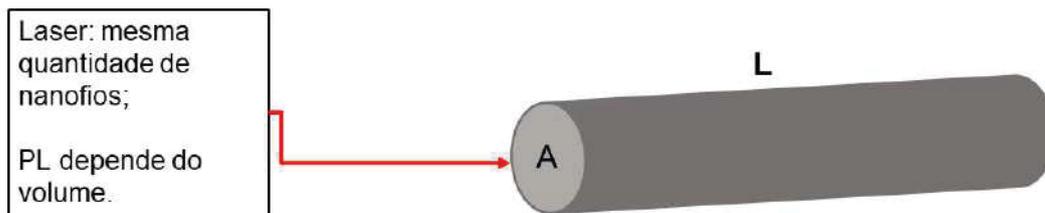
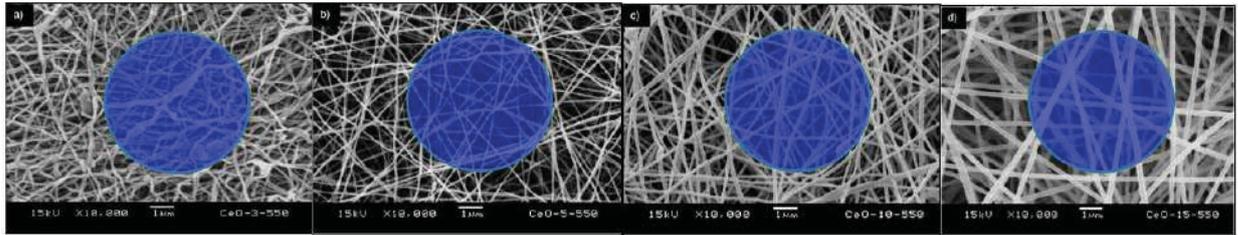
Figura 44 – Energias dos picos de PL P1 versus a concentração de AC (%). Os quadrados sólidos são os dados das amostras a 350 °C, os círculos abertos representam as amostras tratadas a 550 °C e os triângulos sólidos descrevem a evolução do pico P1 para as amostras tratadas a 750 °C. Note que dois pontos experimentais estão praticamente coincidentes em 15%. As linhas sólidas são ajustes lineares aos dados experimentais de cada temperatura: preto para 350 °C, vermelho para 550 °C e azul para 750 °C. Os ajustes lineares foram realizados apenas para observar a tendência dos pontos experimentais



O próximo passo é analisar as intensidades relativas dos picos de PL de todas as amostras. Conforme a figura 41, a estrutura P2 é um nível de defeito, porém é muito bem definida em todos os espectros de PL das nossas amostras, então será usada como referência. As figura 46 a 47 mostram as razões P1/P2, P3/P2, P4/P2 e P5/P2 para as amostras tratadas a 350 °C, 550 °C e 750°C, em função do diâmetro ao quadrado (D^2). A contribuição do sinal de PL depende do volume material iluminado. Como as amostras de nanofios são bastante homogêneas e seus comprimentos são ordens de grandeza maiores que seus diâmetros, essa variação de volume pode ser traduzida como a variação da área da seção transversal dos fios, conforme indicado na figura 45. Assim, foi escolhido graficar as razões da intensidade em função do diâmetro ao quadrado.

Nas Figuras 46 até 48 razões P3/P2, P4/P2 e P5/P2 apresentam crescimentos aproximadamente monotônicos para todas as temperaturas. Isto significa que as bandas P3, P4 e P5

Figura 45 – Imagem ilustrativa do laser de PL sobre as amostras (a) 3%; (b) 5%; (c) 10% e (d) 15% dos nanofios de CeO_2 . A área transversal do nanofio representa a diferença de volume entre as amostras.



Fonte: autoria própria.

apresentam aumento progressivo de amplitude em relação à banda P2 com o aumento do volume. Esse comportamento vai ao encontro do que foi discutido acima: com o aumento do diâmetro do nanofio há mais material; pensando numa distribuição aproximadamente homogênea dos defeitos associados às bandas P3, P4 e P5, suas amplitudes aumentariam com o aumento da área de seção transversal dos fios, porque a densidade de estados desses defeitos aumenta. Como a PL é mais sensível aos defeitos, que são estados que geram transições eletrônicas de energia mais baixa, sua contribuição para os espectros de PL aumenta progressivamente. O comportamento aparentemente linear das razões P3/P2, P4/P2 e P5/P2 com o diâmetro reflete essa hipótese. Apenas a razão P5/P2 em 550 °C foge desse comportamento aproximadamente linear, e não sabemos se poderia ser um efeito dos ajustes de gaussianas (como comentado anteriormente).

Já para P1/P2 há comportamento crescente para temperaturas mais baixas (Figuras 46 a 47), mas esse comportamento se inverte para 750 °C (Figura 48). Isso pode significar que essa banda de defeito P2 depende tanto do volume como da temperatura do tratamento térmico. Este comportamento pode ser usado para sugerir um mecanismo de formação para este defeito. É razoável pensar que o efeito de criar vacâncias de oxigênio é dependente da temperatura, o que é confirmado pela literatura e pelo nosso trabalho (bandas P3, P4 e P5 discutidas acima).

A figura 49 mostra um esquema do mecanismo proposto para o defeito P2. Vimos que os nanocristais que formam os nanofios aumentam progressivamente seus diâmetros conforme a

temperatura de tratamento térmico aumenta (Figura 35), influenciando o comportamento dos defeitos volumétricos descritos acima.

Os diagramas da Figura 49 baseiam-se num modelo onde os nanocristais são formados nos primeiros minutos do tratamento térmico, enquanto todo o carbono dos elementos da dispersão é retirado. O nanofio já tem seu diâmetro fixo após a retirada dos carbonos e fica o restante do tempo de tratamento térmico exposto àquela temperatura, onde mais oxigênio pode ser retirado. O efeito da temperatura é promover a retirada de mais átomos de oxigênio desde a superfície do nanofio até uma certa profundidade; quanto maior a energia térmica, ânions são retirados de camadas mais profundas do material. Por exemplo, tomemos a linha inferior da Figura 49, com a concentração de AC garantindo a formação de nanofios de mesmo diâmetro. Ao realizar o tratamento térmico em 350 °C, o efeito é produzir mais vacâncias de oxigênio da superfície até uma profundidade pequena. Ao aumentar a temperatura (550 °C), vacâncias são criadas em regiões mais profundas. Mas com o aumento do diâmetro, novamente teríamos uma situação onde as áreas cinza (defeitos) e branca (menos defeitos) aumentam, e, ao mesmo tempo, mantém-se a predominância da área branca sobre a cinza; desta maneira, P1/P2 deve crescer em função do aumento do diâmetro, o que é verificado na Figura 48(a).

Para finalizar, lembrando que os processos envolvendo temperatura frequentemente apresentam dependência exponencial com esse parâmetro, a criação de defeitos a 750 °C pode ser muito intensa. Para os diâmetros pequenos (5%), todo o material já sofreu o processo de extração de oxigênio e a razão P1/P2 apresenta um certo valor inicial, similar para o caso de 3%. Ao aumentar o diâmetro (10%) a temperatura também foi suficiente para criar vacâncias extras por todo o volume do nanofio. Mas como essa área do fio aumentou, a contribuição de P2 torna-se maior que no caso de 5%, levando a uma redução de P1/P2. Supondo que para o maior diâmetro dos fios ainda possa existir uma área interna livre dessa criação de defeitos adicionais, o crescimento da área cinza em comparação com a área branca levaria a uma redução ainda maior na razão P1/P2. Esse comportamento é consistente com o que foi visto na Figura 48(a), de forma que o modelo proposto parece representar bem o que foi observado nas medidas de PL dos nanofios deste trabalho.

Figura 46 – A intensidade máxima da luminescência versus o diâmetro ao quadrado das amostras 3T3, 5T3, 10T3 e 15T3. Figuras (a) P1/P2, (b) P3/P2, (c) P4/P2, (d) P5/P2.

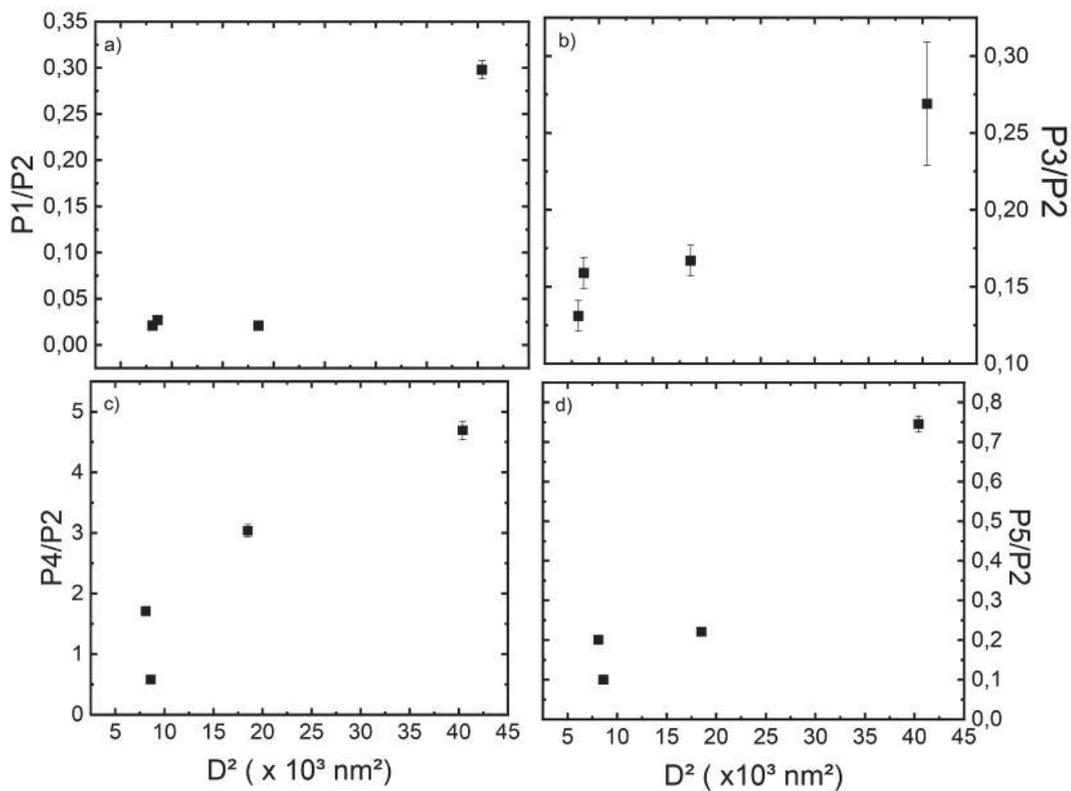


Figura 47 – A intensidade máxima da luminescência versus o diâmetro ao quadrado das amostras 3T5, 5T5, 10T5 e 15T5. Figuras (a) P1/P2, (b) P3/P2, (c) P4/P2, (d) P5/P2.

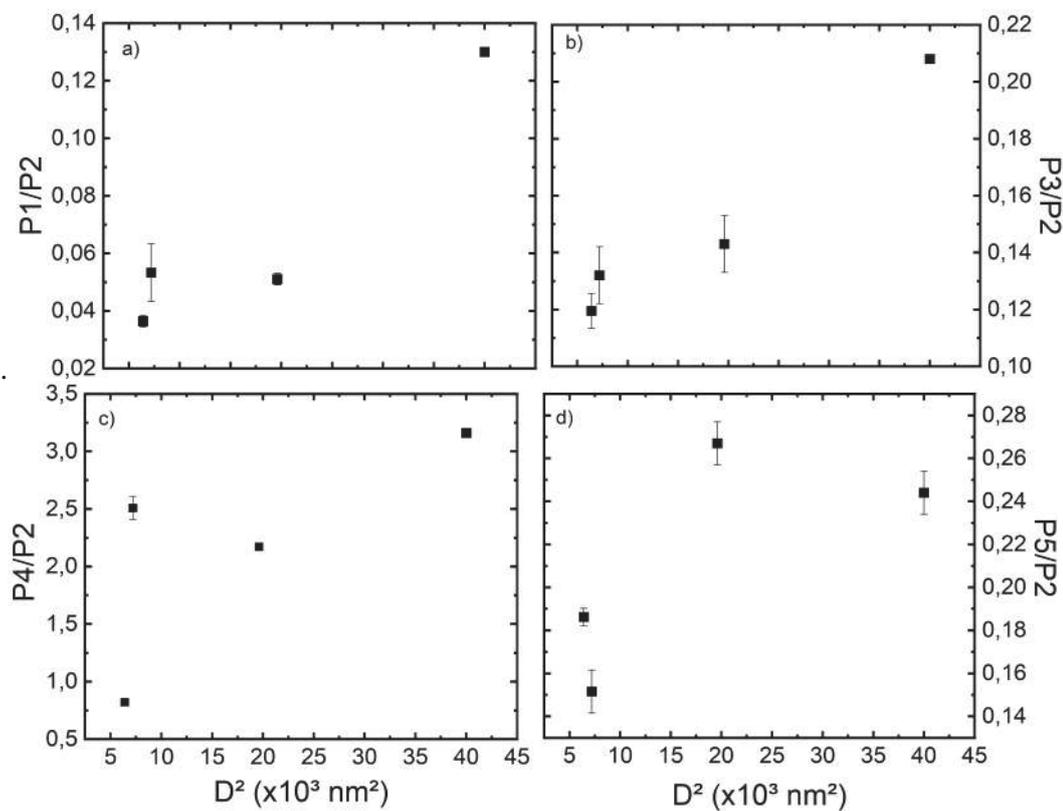


Figura 48 – A intensidade máxima da luminescência versus o diâmetro ao quadrado das amostras 3T7, 5T7, 10T7 e 15T7. Figuras (a) P1/P2, (b) P3/P2, (c) P4/P2, (d) P5/P2.

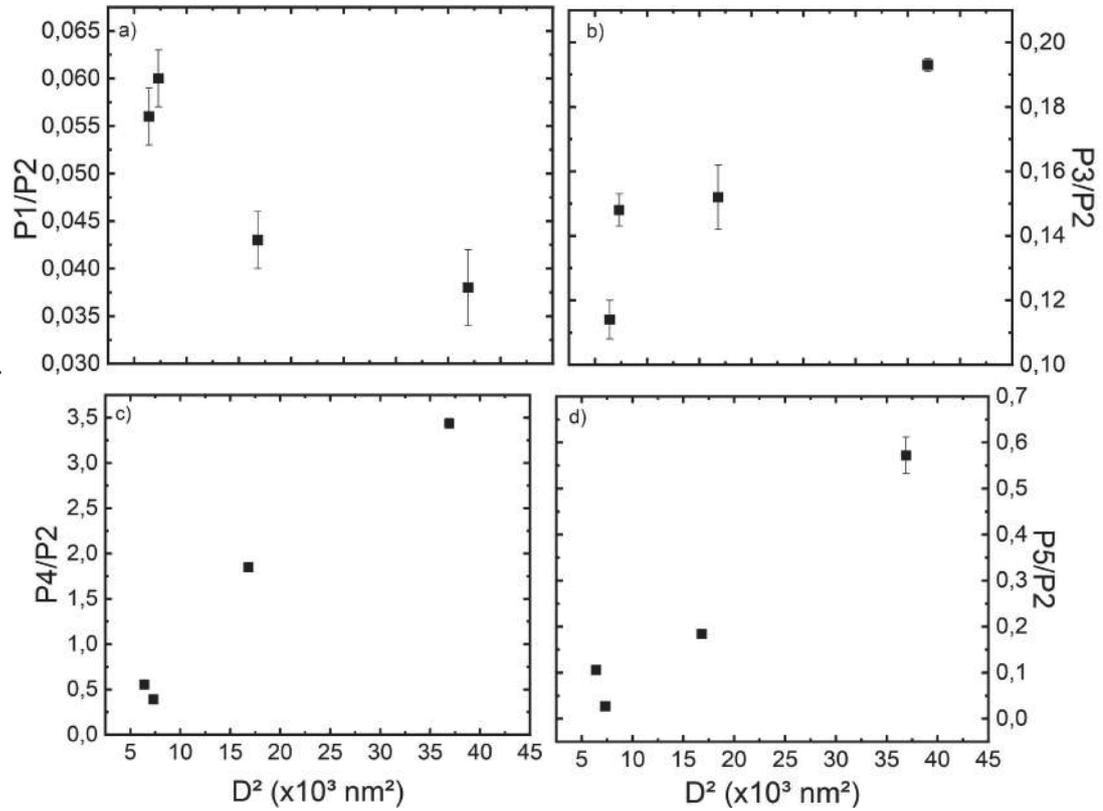
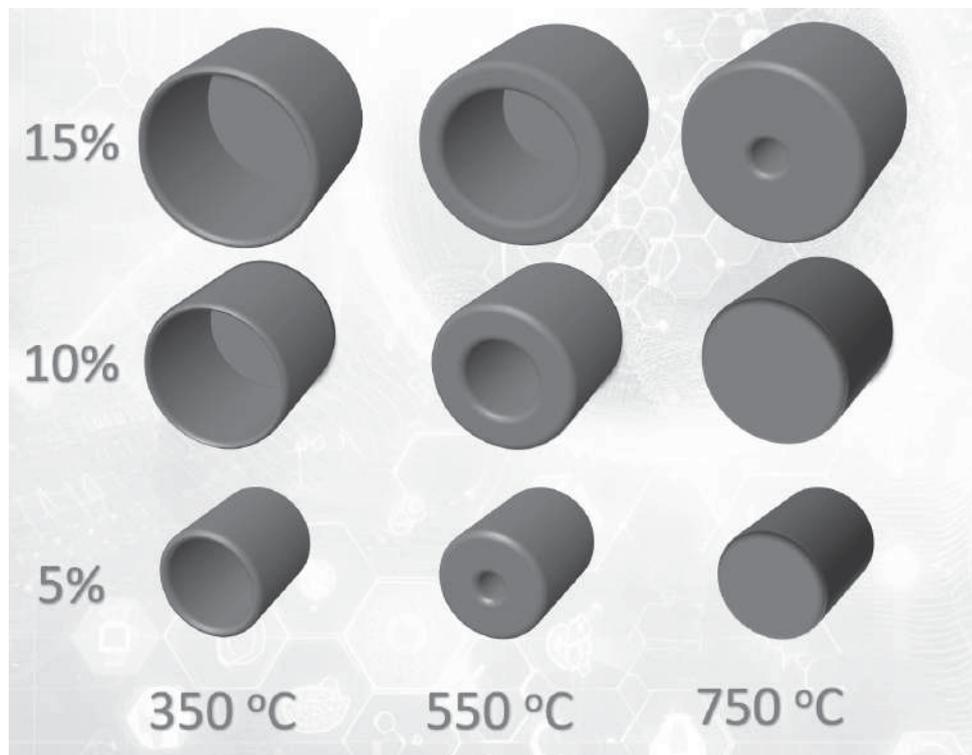


Figura 49 – Esquema do modelo sugerido para descrever os comportamentos da emissão óptica dos nanofios de CeO_2 que foram identificados nas Figuras. 45 a 47. Nas colunas, representa-se o efeito da concentração de AC (levando a diâmetros progressivamente maiores). Nas linhas, representa-se a criação de vacâncias de oxigênio adicionais como efeito do tempo de tratamento térmico nas diferentes temperaturas. Em cinza, a região do nanofio onde os defeitos foram criados. A profundidade dessa região aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.



Após observar as figuras 46 a 48 pode-se concluir que há um efeito do diâmetro do nanofio sobre a emissão luminosa do material, mas no sentido em que observamos o aumento da densidade de estados dos níveis de defeito, como seria esperado com o aumento do diâmetro dos nanofios (aumento do volume, mais defeitos, maior a contribuição deles para a PL). Contudo, é necessário relembrar que na PL o sinal dos níveis de defeito aparece bem mais forte do que as transições banda a banda. Assim, mesmo que haja um aumento da densidade de estados da transição do gap (P1), por exemplo, sua contribuição para a PL ainda vai ser menos relevante que os diversos níveis de defeito presentes (Figura 41).

Em resumo, baseado no modelo apresentado nessa seção para explicar os espectros de emissão luminosa dos nanofios de CeO_2 , identificamos as bandas P3, P4 e P5 como defeitos criados durante a formação dos nanocristais internos que compõem os nanofios (que seria um processo rápido). Sua característica é volumétrica e depende do diâmetro dos nanocristais, que depende exclusivamente da temperatura, como mostrado por MET. Já a banda P2 pode ser associada a um processo que ocorre depois da formação dos nanocristais (e do nanofio na totalidade), em que o tempo adicional de tratamento térmico para completar os 60 min utilizados

cria vacâncias de oxigênio a partir da superfície do nanofio para seu interior, de forma que um segundo efeito do diâmetro dos nanofios (diferente do anterior) aparece nas propriedades ópticas dessas nanoestruturas.

Para obter informações mais detalhadas a respeito dos processos de emissão luminosa dos nanofios de CeO_2 seria necessário realizar medidas de PL em função da temperatura e da potência de excitação. Essa análise será realizada futuramente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanofios de CeO_2 foram fabricados a partir do precursor de acetato de cério usando deposição por *electrospinning* seguida de tratamento térmico. Espalhamento Raman e Difração de raios-x confirmam a formação de CeO_2 . A Microscopia Eletrônica de Varredura atesta a formação de nanofios reais, e seus diâmetros médios mostraram-se manipuláveis ao se controlar a concentração do precursor dentro da solução de deposição. Para concentrações de AC de 5%, 10% e 15%, os diâmetros médios dos nanofios foram ($86, \pm 6$ nm), (130 ± 10) nm e (200 ± 10) nm. A Microscopia Eletrônica de Transmissão revelou que os nanocristais internos aos nanofios são policristalinas, e que os diâmetros dos nanocristais são consistentes com o comprimento de coerência cristalina extraído da análise de DRX. O material é mecanicamente estável, o método de fabricação é robusto e reprodutível e, finalmente, permite a manipulação dos diâmetros dos nanofios CeO_2 alterando apenas um parâmetro de crescimento: a concentração de acetato de cério na solução de deposição. Por fim, observou-se uma dependência dos espectros de emissão luminosa em função do diâmetro dos nanofios. Bandas relacionadas com defeitos apresentam amplitude que aumenta com o diâmetro do nanofio, o que é consistente com o aumento da densidade de estados desses níveis pelo aumento da quantidade de material que forma o nanofio. Um modelo apresentado de criação de defeitos progressivas ao longo do diâmetro do nanofio explica um segundo comportamento dos dados experimentais em função de seu diâmetro.

6 PROPOSTAS DE CONTINUIDADE

Uma possível expansão deste trabalho de pesquisa seria inserir nanoestruturas ou outros materiais para modificar as propriedades ópticas dos nanofios (que apresentam baixa emissão luminosa), por exemplo: a inserção de outras terras raras também poderia alterar as propriedades de emissão luminosa dessas nanoestruturas. Outra linha de ação seria utilizar nanoestruturas para modificar as propriedades elétricas dos nanofios.

7 TRABALHOS APRESENTADOS

Ao longo do período, os resultados desta pesquisa foram expostos em diferentes estágios de desenvolvimento, nos seguintes congressos:

- "Controlling diameter of cerium oxide nanowires grown by electrospinning" by Joyce de Mattos Leão, Cyro Ketzer Saul, Evaldo Ribeiro, Emilson Ribeiro Viana, Fabiano Yokaichiya was presented in the session NANOWIRES of the Encontro de Outono da SBF 2022, which took place in São Paulo, SP from April 10 to 14, 2022.
- "Synthesis and characterization of cerium oxide nanowires with controlled diameter obtained by electrospinning." by Joyce de Mattos leão, Cyro Ketzer Saul, Fabiano Yokaichiya, Emilson Ribeiro Viana, Ney Mattoso, Evaldo Ribeiro was presented in the session NANOSCOPIC MATERIALS III of the Brazilian Physics Society Autumn Meeting, which took place in Ouro Preto, MG from May 21 to 25, 2023.
- "Dependence of the emission spectrum on the diameter of CeO_2 fabricated by electrospinning" by Joyce de Mattos leão, Luís. F. Gil, Fabiano Yokaichiya, Ney Mattoso, Emilson Ribeiro Viana, Cyro Ketzer Saul, Evaldo Ribeiro was present in the session NANOMATERIALS of the Encontro de outono 2024, which took place Florianópolis-SC, from May 19 to 23, 2024.

As participações foram apenas em 2022, 2023 e 2024 por causa da pandemia de Covid-19. Em 2020 e 2021 o acesso às universidades e aos laboratórios estava muito comprometido e assim houve certo atraso no desenvolvimento deste trabalho experimental.

Além disso, trabalha-se com pelo menos dois artigos para revistas internacionais:

Controlling diameter in Cerium oxide nanowires obtained by electrospinning. Authors Joyce de M. Leão, Fabiano Yokaichiya, Ney Mattoso, Emilson R. Viana, Cyro K. Saul and Evaldo Ribeiro.

Publicado na revista Applied Physics A.

The influence of diameter on the light emission properties of cerium oxide nanowires obtained by electrospinning, Authors Joyce de M. Leão, Luis Felipe Gil, Fabiano Yokaichiya, Ney Mattoso, Emilson R. Viana, Cyro K. Saul and Evaldo Ribeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 HAGHIRI-GOSNET, AM; RENARD, JP. Cmr manganites: physics, thin films and devices. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 36, n. 8, p. R127, 2003.
- 2 MANSILLA, Catalina. Structure, microstructure and optical properties of cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation assisted with ion beams. **Solid State Sciences**, Elsevier, v. 11, n. 8, p. 1456–1464, 2009.
- 3 SHARMA, Bharat; SHARMA, Ashutosh; KIM, Jung-Sik. Recent advances on h2 sensor technologies based on mox and fet devices: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 262, p. 758–770, 2018.
- 4 SILVA, TG; FERREIRA, AL; RIBEIRO, E; SILVEIRA, E; MATTOSO, N. Low-defect ceo2 films synthesis by combined spray pyrolysis using different precursors. **Applied Physics A**, Springer, v. 118, n. 4, p. 1489–1494, 2015.
- 5 LOGOTHETIDIS, Stergios; PATSALAS, P; EVANGELOU, EK; KONOFAS, N; TSIAOISSIS, I; FRANGIS, Nikolaos. Dielectric properties and electronic transitions of porous and nanostructured cerium oxide films. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 109, n. 1-3, p. 69–73, 2004.
- 6 HAGHIRI-GOSNET, AM; RENARD, JP. Cmr manganites: physics, thin films and devices. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 36, n. 8, p. R127, 2003.
- 7 DEBNATH, S; ISLAM, MR; KHAN, MSR. Optical properties of ceo 2 thin films. **Bulletin of Materials Science**, Springer, v. 30, n. 4, p. 315–319, 2007.
- 8 YABE, Shinryo; SATO, Tsugio. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 171, n. 1-2, p. 7–11, 2003.
- 9 WANG, Shengyue; WANG, Wei; ZUO, Jian; QIAN, Yitai. Study of the raman spectrum of ceo2 nanometer thin films. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 68, n. 1-3, p. 246–248, 2001.
- 10 TURNER, Stuart; LAZAR, Sorin; FREITAG, Bert; EGOAVIL, Ricardo; VERBEECK, Johan; PUT, Stijn; STRAUVEN, Yvan; TENDELOO, Gustaaf Van. High resolution mapping of surface reduction in ceria nanoparticles. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 8, p. 3385–3390, 2011.

- 11 WANG, Yan-Jie; DONG, Hao; LYU, Guang-Ming; ZHANG, Huai-Yuan; KE, Jun; KANG, Li-Qun; TENG, Jia-Li; SUN, Ling-Dong; SI, Rui; ZHANG, Jing *et al.* Engineering the defect state and reducibility of ceria based nanoparticles for improved anti-oxidation performance. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 33, p. 13981–13990, 2015.
- 12 ZHANG, Yu; HOU, Fei; TAN, Yiwei. CeO₂ nanoplates with a hexagonal structure and their catalytic applications in highly selective hydrogenation of substituted nitroaromatics. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 18, p. 2391–2393, 2012.
- 13 MARTINS, Tereza S; HEWER, Thiago LR; FREIRE, Renato S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 30, p. 2001–2006, 2007.
- 14 ZHENG, Y; VODUNGBO, Boris; VIDAL, F; SELMANE, M; DEMAILLE, Dominique. Growth and structural analysis of diluted magnetic oxide co-doped CeO₂- δ films deposited on Si and SrTiO₃ (1 0 0). **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 310, n. 14, p. 3380–3385, 2008.
- 15 SAITZEK, S; BLACH, J-F; VILLAIN, S; GAVARRI, J-R. Nanostructured ceria: a comparative study from x-ray diffraction, raman spectroscopy and BET specific surface measurements. **Physica Status Solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 205, n. 7, p. 1534–1539, 2008.
- 16 TIWARI, Ashutosh; BHOSLE, VM; RAMACHANDRAN, S; SUDHAKAR, N; NARAYAN, J; BUDAK, S; GUPTA, A. Ferromagnetism in co doped CeO₂: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 88, n. 14, p. 142511, 2006.
- 17 STEELE, Brian CH; HEINZEL, Angelika. Materials for fuel-cell technologies. *In: Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group. [S.l.]*: World Scientific, 2011. p. 224–231.
- 18 YOUNIS, Adnan; SHIRSATH, Sagar E; SHABBIR, Babar; LI, Sean. Controllable dynamics of oxygen vacancies through extrinsic doping for superior catalytic activities. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 39, p. 18576–18585, 2018.
- 19 LIU, Qingshan; SHI, Guangyou; YANG, Lu; LI, Wu; YANG, Wang; WU, Qianqian; ZOU, Ling; ZHANG, Anwei; CAO, Jiang; HE, Jian *et al.* Length-controlled construction of ceria nanowires with ultrafine diameter and stable morphology for targeted acute lung injury therapy. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, p. 2300013, 2023.
- 20 RANA, Aditi; HASAN, Imran; KOO, Bon Heun; KHAN, Rais Ahmad. Green synthesized CeO₂ nanowires immobilized with alginate-ascorbic acid biopolymer for advanced oxidative degradation of crystal violet. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 637, p. 128225, 2022.

- 21 HUANG, Zheng-Ming; ZHANG, Y-Z; KOTAKI, Masaya; RAMAKRISHNA, Seeram. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, Elsevier, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.
- 22 LUEPONG, Kanchana; KOOMBHONGSE, Piyawit; KONGKACHUICHAY, Paisan. Ceria fibers via electrospinning process: The effect of co-solvent. **Chiang Mai J. Sci**, v. 37, n. 1, p. 85–91, 2010.
- 23 LI, JY; DAI, Hui; ZHONG, XH; ZHANG, YF; CAO, XQ. Hollow fibers of lanthanum cerium oxide prepared by electrospinning. **Advanced Engineering Materials**, Wiley Online Library, v. 9, n. 3, p. 205–207, 2007.
- 24 YANG, Xinghua; SHAO, Changlu; LIU, Yichun; MU, Rixiang; GUAN, Hongyu. Nanofibers of ceo2 via an electrospinning technique. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 478, n. 1-2, p. 228–231, 2005.
- 25 QIZHENG, CUI; XIANGTING, Dong; JINXIAN, Wang; MEI, LI. Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning. **Journal of Rare earths**, Elsevier, v. 26, n. 5, p. 664–669, 2008.
- 26 HWANG, Ah-Reum; PARK, Ju-Yun; KANG, Yong-Cheol. Structural and spectroscopic investigation of ceria nanofibers fabricated by electrospinning process. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Korean Chemical Society, v. 32, n. 9, p. 3338–3342, 2011.
- 27 LI, Meng-Meng; LONG, Yun-Ze; YIN, Hong-Xing; ZHANG, Zhi-Ming. Electrospun cerium nitrate/polymer composite fibres: synthesis, characterization and fibre-division model. **Chinese Physics B**, IOP Publishing, v. 20, n. 4, p. 048101, 2011.
- 28 YANG, Xiaojiao; LIU, Ying; LI, Jun; ZHANG, Yuliang. Effects of calcination temperature on morphology and structure of ceo2 nanofibers and their photocatalytic activity. **Materials Letters**, Elsevier, v. 241, p. 76–79, 2019.
- 29 FERREIRA, Ana Lucia. Propriedades ópticas e magnéticas de materiais de interesse para spintrônica. 2012.
- 30 FERNANDES, V; SCHIO, P; OLIVEIRA, AJA De; ORTIZ, WA; FICHTNER, P; AMARAL, L; GRAFF, IL; VARALDA, J; MATTOSO, N; SCHREINER, WH; MOSCA., DH. Ferromagnetism induced by oxygen and cerium vacancies above the percolation limit in ceo2. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 22, n. 21, p. 216004, 2010.
- 31 FIGUEIREDO-PRESTES, Nicholas; OLIVEIRA, Ronei C; TAVARES, Mariana AB; COSTA, Daniel S; MAZZARO, Irineu; JURCA, Hugo F; ZARPELLON, Juliana; MARTINS, Maximiliano D; DERANLOT, Cyrile; GEORGE, Jean-Marie; MOSCA., Dante H. Stabilization

and tuning of perpendicular magnetic anisotropy in room-temperature ferromagnetic transparent ceo₂ films. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing LLC, v. 126, n. 18, p. 183903, 2019.

32 SERAFIM, BM; LEITOLIS, A; CRESTANI, S; MARCON, BH; FOTI, L; PETZHOLD, CL; RADTKE, C; KRIEGER, MA; SAUL, CK. Electrospinning induced surface activation (eisa) of highly porous pmma microfiber mats for hiv diagnosis. **Journal of Materials Chemistry B**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 36, p. 6004–6011, 2016.

33 CARON, Renato Fernando. Fabricação e caracterização de nanofios de óxido de cério. **Fabrication and characterization of Cerium oxide nanowires, Master's thesis in Engineering and Materials Science, UFPR**, 2017, 2017.

34 SINGH, Kshitij RB; NAYAK, Vanya; SARKAR, Tanushri; SINGH, Ravindra Pratap. Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 45, p. 27194–27214, 2020.

35 SKORODUMOVA, NV; AHUJA, Rajeev; SIMAK, SI; ABRİKOSOV, IA; JOHANSSON, Börje; LUNDQVIST, BI. Electronic, bonding, and optical properties of ceo₂ and ce₂o₃ from first principles. **Physical Review B**, APS, v. 64, n. 11, p. 115108, 2001.

36 SUN, Chunwen; LI, Hong; CHEN, Liquan. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 9, p. 8475–8505, 2012.

37 ACKLAND, Karl; COEY, JMD. Room temperature magnetism in ceo₂—a review. **Physics Reports**, Elsevier, v. 746, p. 1–39, 2018.

38 DHALL, Atul; SELF, William. Cerium oxide nanoparticles: a brief review of their synthesis methods and biomedical applications. **Antioxidants**, MDPI, v. 7, n. 8, p. 97, 2018.

39 DAHLE, Jessica T; ARAI, Yuji. Environmental geochemistry of cerium: applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles. **International journal of environmental research and public health**, MDPI, v. 12, n. 2, p. 1253–1278, 2015.

40 WANG, Shengyue; WANG, Wei; ZUO, Jian; QIAN, Yitai. Study of the raman spectrum of ceo₂ nanometer thin films. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 68, n. 1-3, p. 246–248, 2001.

41 PRABAHARAN, Devadoss Mangalam Durai Manoharadoss; SADAIYANDI, Karuppasamy; MAHENDRAN, Manickam; SAGADEVAN, Suresh. Structural, optical, morphological and dielectric properties of cerium oxide nanoparticles. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 19, p. 478–482, 2016.

- 42 SUN, Chunwen; LI, Hong; ZHANG, Huairuo; WANG, Zhaoxiang; CHEN, Liquan. Controlled synthesis of ceo₂ nanorods by a solvothermal method. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 16, n. 9, p. 1454, 2005.
- 43 HO, Chunman; YU, Jimmy C; KWONG, Tszyan; MAK, Angelo C; LAI, Sukyin. Morphology-controllable synthesis of mesoporous ceo₂ nano-and microstructures. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 17, n. 17, p. 4514–4522, 2005.
- 44 TANG, Bo; ZHUO, Linhai; GE, Jiechao; WANG, Guangli; SHI, Zhiqiang; NIU, Jinye. A surfactant-free route to single-crystalline ceo₂ nanowires. **Chemical communications**, Royal Society of Chemistry, n. 28, p. 3565–3567, 2005.
- 45 GUO, Zhiyan; JIAN, Fangfang; DU, Fanglin. A simple method to controlled synthesis of ceo₂ hollow microspheres. **Scripta Materialia**, Elsevier, v. 61, n. 1, p. 48–51, 2009.
- 46 GOHARSHADI, Elaheh K; SAMIEE, Sara; NANCARROW, Paul. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. **Journal of colloid and interface science**, Elsevier, v. 356, n. 2, p. 473–480, 2011.
- 47 SAMIEE, Sara; GOHARSHADI, Elaheh K. Effects of different precursors on size and optical properties of ceria nanoparticles prepared by microwave-assisted method. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 47, n. 4, p. 1089–1095, 2012.
- 48 KAMRUDDIN, M; AJIKUMAR, PK; NITHYA, R; TYAGI, AK; RAJ, Baldev. Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods. **Scripta materialia**, Elsevier, v. 50, n. 4, p. 417–422, 2004.
- 49 FU, Qi; SALTSBURG, Howard; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, Maria. Active nonmetallic au and pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 301, n. 5635, p. 935–938, 2003.
- 50 DEBNATH, S; ISLAM, MR; KHAN, MSR. Optical properties of ceo₂ thin films. **Bulletin of Materials Science**, Springer, v. 30, n. 4, p. 315–319, 2007.
- 51 FERNANDES, V; KLEIN, JJ; MATTOSO, o N; MOSCA, DH; SILVEIRA, E; RIBEIRO, E; SCHREINER, WH; VARALDA, J; OLIVEIRA, AJA de. Room temperature ferromagnetism in co-doped ce o₂ films on si (001). **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 12, p. 121304, 2007.
- 52 SHAH, Lubna R; ALI, Bakhtyar; ZHU, Hao; WANG, WG; SONG, YQ; ZHANG, HW; SHAH, SI; XIAO, John Q. Detailed study on the role of oxygen vacancies in structural, magnetic and transport behavior of magnetic insulator: Co–ceo₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 48, p. 486004, 2009.

- 53 YABE, Shinryo; SATO, Tsugio. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 171, n. 1-2, p. 7–11, 2003.
- 54 MUEEN, Rafid; MORLANDO, Alexander; QUTAISH, Hamzeh; LERCH, Michael; CHENG, Zhenxiang; KONSTANTINOV, Konstantin. ZnO/CeO₂ nanocomposite with low photocatalytic activity as efficient UV filters. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 55, n. 16, p. 6834–6847, 2020.
- 55 WANG, Leini; MENG, Fanming; LI, Kangkang; LU, Fei. Characterization and optical properties of pole-like nano-CeO₂ synthesized by a facile hydrothermal method. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 286, p. 269–274, 2013.
- 56 VODUNGBO, B; ZHENG, Y; VIDAL, Franck; DEMAILLE, D; ETGENS, Victor H; MOSCA, DH. Room temperature ferromagnetism of Co doped CeO_{2-δ} diluted magnetic oxide: Effect of oxygen and anisotropy. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 90, n. 6, p. 062510, 2007.
- 57 FRONZI, Marco; SOON, Aloysius; DELLEY, Bernard; TRAVERSA, Enrico; STAMPFL, Catherine. Stability and morphology of cerium oxide surfaces in an oxidizing environment: a first-principles investigation. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 131, n. 10, p. 104701, 2009.
- 58 JUNIOR, Silveira; HERON, Márcio. Propriedades ópticas de nanofios de óxido de cério.
- 59 MARTINS, Tereza S; HEWER, Thiago LR; FREIRE, Renato S. Cerium: catalytic properties, technological and environmental applications. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 30, p. 2001–2006, 2007.
- 60 MACHIDA, Masato; MURATA, Yuichiro; KISHIKAWA, Kouji; ZHANG, Dongjie; IKEUE, Keita. On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 20, n. 13, p. 4489–4494, 2008.
- 61 OLIVEIRA, Bruno Surdi *et al.* Atividade catalítica de sistemas baseados em química supramolecular e efeito de nucleófilos alfa na degradação de ésteres de fosfato. Florianópolis, SC, 2017.
- 62 BITTENCOURT, Catiunaiara Rosa *et al.* Catalisadores supramoleculares nanoestruturados baseados em poliácido acrílico e surfactante para reações de desfosforilação. 2019.
- 63 PULIDO-REYES, Gerardo; RODEA-PALOMARES, Ismael; DAS, Soumen; SAKTHIVEL, Tamil Selvan; LEGANES, Francisco; ROSAL, Roberto; SEAL, Sudipta; FERNÁNDEZ-PIÑAS, Francisca. Untangling the biological effects of cerium oxide nanoparticles: the role of surface

valence states. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 15613, 2015.

64 PIRMOHAMED, Talib; DOWDING, Janet M; SINGH, Sanjay; WASSERMAN, Brian; HECKERT, Eric; KARAKOTI, Ajay S; KING, Jessica ES; SEAL, Sudipta; SELF, William T. Nanoceria exhibit redox state-dependent catalase mimetic activity. **Chemical communications**, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 16, p. 2736–2738, 2010.

65 CHEN, Bing-Huei; INBARAJ, Baskaran Stephen. Various physicochemical and surface properties controlling the bioactivity of cerium oxide nanoparticles. **Critical reviews in biotechnology**, Taylor & Francis, v. 38, n. 7, p. 1003–1024, 2018.

66 XUE, Ying; LUAN, Qingfen; YANG, Dan; YAO, Xin; ZHOU, Kebin. Direct evidence for hydroxyl radical scavenging activity of cerium oxide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 11, p. 4433–4438, 2011.

67 DOWDING, Janet M; DOSANI, Talib; KUMAR, Amit; SEAL, Sudipta; SELF, William T. Cerium oxide nanoparticles scavenge nitric oxide radical (\cdot no). **Chemical communications**, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 40, p. 4896–4898, 2012.

68 SINGH, Neeraj; COHEN, Courtney A; RZIGALINSKI, Beverly A. Treatment of neurodegenerative disorders with radical nanomedicine. **Annals of the New York Academy of Sciences**, Wiley Online Library, v. 1122, n. 1, p. 219–230, 2007.

69 RZIGALINSKI, Beverly A; CARFAGNA, Charles S; EHRICH, Marion. Cerium oxide nanoparticles in neuroprotection and considerations for efficacy and safety. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, Wiley Online Library, v. 9, n. 4, p. e1444, 2017.

70 D'ANGELO, Barbara; SANTUCCI, Sandro; BENEDETTI, Elisabetta; LORETO, Silvia Di; PHANI, RA; FALONE, Stefano; AMICARELLI, Fernanda; CERU, Maria P; CIMINI, Annamaria. Cerium oxide nanoparticles trigger neuronal survival in a human alzheimer disease model by modulating bdnf pathway. **Current Nanoscience**, Bentham Science Publishers, v. 5, n. 2, p. 167–176, 2009.

71 KLEIVAITĖ, Virginija; MILAŠIUS, Rimvydas. Electrospinning–100 years of investigations and still open questions of web structure estimation. **AUTEX Research Journal**, Sciendo, v. 18, n. 4, p. 398–404, 2018.

72 BHARDWAJ, Nandana; KUNDU, Subhas C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology advances**, Elsevier, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.

- 73 TUCKER, Nick; STANGER, Jonathan J; STAIGER, Mark P; RAZZAQ, Hussam; HOFMAN, Kathleen. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of engineered fibers and fabrics**, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 7, n. 2_suppl, p. 155892501200702S10, 2012.
- 74 SARKAR, Arindam. **Physical principles of electrospinning**. 2009. Tese (Doutorado) — Technická Univerzita v Liberci, 2009.
- 75 LIANG, Tian. **Electrohydrodynamic forming of honeycomb-like polymeric structures**. 2015. Tese (Doutorado) — UCL (University College London), 2015.
- 76 RUTLEDGE, Gregory C; FRIDRIKH, Sergey V. Formation of fibers by electrospinning. **Advanced drug delivery reviews**, Elsevier, v. 59, n. 14, p. 1384–1391, 2007.
- 77 HAGHI, AK; AKBARI, M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. **physica status solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 204, n. 6, p. 1830–1834, 2007.
- 78 LIU, Yaqing; ZHANG, Xinping; XIA, Younan; YANG, Hong. Magnetic-field-assisted electrospinning of aligned straight and wavy polymeric nanofibers. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 22, p. 2454–2457, 2010.
- 79 NAAZ, Farha. **Fabrication of chitosan based nanofibers by electrospinning and their characterisation**. 2013. Tese (Doutorado) — National Institute of Technology Rourkela, 2013.
- 80 YARIN, Alexander L; KOOMBHONGSE, Sureporn; RENEKER, Darrell Hyson. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. **Journal of applied physics**, American Institute of Physics, v. 90, n. 9, p. 4836–4846, 2001.
- 81 HOHMAN, Moses M; SHIN, Michael; RUTLEDGE, Gregory; BRENNER, Michael P. Electrospinning and electrically forced jets. i. stability theory. **Physics of fluids**, American Institute of Physics, v. 13, n. 8, p. 2201–2220, 2001.
- 82 ELSABEE, Maher Z; NAGUIB, Hala F; MORSI, Rania Elsayed. Chitosan based nanofibers, review. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 32, n. 7, p. 1711–1726, 2012.
- 83 TAYLOR, Geoffrey Ingram. Electrically driven jets. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 313, n. 1515, p. 453–475, 1969.
- 84 YARIN, Alexander L; KOOMBHONGSE, Sureporn; RENEKER, Darrell Hyson. Bending instability in electrospinning of nanofibers. **Journal of applied physics**, American Institute of Physics, v. 89, n. 5, p. 3018–3026, 2001.

85 BEACHLEY, Vince; WEN, Xuejun. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 29, n. 3, p. 663–668, 2009.

86 MERCANTE, Luiza A; ANDRE, Rafaela S; MACEDO, Juliana B; PAVINATTO, Adriana; CORREA, Daniel S. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 44, p. 717–736, 2021.

87 SAYED, Abdel; ASRAN, Ashraf Shaban. Electrospinning of polymeric nanofibers and nanocomposite materials-fabrication, physicochemical characterization and medical applications. Universitäts-und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, 2011.

88 CHONG, Ee Jay; PHAN, Than Thang; LIM, Ivor Jiun; ZHANG, YZ; BAY, Boom Huat; RAMAKRISHNA, Seeram; LIM, Chwee Teck. Evaluation of electrospun pcl/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution. **Acta biomaterialia**, Elsevier, v. 3, n. 3, p. 321–330, 2007.

89 LI, Dan; XIA, Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 16, n. 14, p. 1151–1170, 2004.

90 DING, Jianxun; ZHANG, Jin; LI, Jiannan; LI, Di; XIAO, Chunsheng; XIAO, Haihua; YANG, Huanghao; ZHUANG, Xiuli; CHEN, Xuesi. Electrospun polymer biomaterials. **Progress in Polymer Science**, Elsevier, v. 90, p. 1–34, 2019.

91 CHEN, Yun; HUNG, Shih-Ting; CHOU, Emily; WU, Ho-Shing. Review of polyhydroxyalkanoates materials and other biopolymers for medical applications. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, Bentham Science Publishers, v. 15, n. 2, p. 105–121, 2018.

92 LIU, Yong; HE, Ji-Huan; YU, Jian-yong; ZENG, Hong-mei. Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers. **Polymer International**, Wiley Online Library, v. 57, n. 4, p. 632–636, 2008.

93 CHATURVEDI, S; DAVE, PN; GRUMEZESCU, AM; HOLBAN, AM. Nanoengineering in the beverage industry. **Application of Nanotechnology in Foods and Beverages**. Elsevier, p. 137–162, 2020.

94 LI, Xiaoyan; CHEN, Weichen; QIAN, Qingrong; HUANG, Haitao; CHEN, Yuming; WANG, Ziqiang; CHEN, Qinghua; YANG, Jing; LI, Ju; MAI, Yiu-Wing. Electrospinning-based strategies for battery materials. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 11, n. 2, p. 2000845, 2021.

95 CHOI, Jae Shin; LEE, Sung Won; JEONG, Lim; BAE, Su-Hyun; MIN, Bum Chan; YOUK, Ji Ho; PARK, Won Ho. Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure

of electrospun poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **International Journal of Biological Macromolecules**, Elsevier, v. 34, n. 4, p. 249–256, 2004.

96 XUE, Jiajia; WU, Tong; DAI, Yunqian; XIA, Younan. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 119, n. 8, p. 5298–5415, 2019.

97 BOMBIN, Adrian D Juncos; DUNNE, Nicholas J; MCCARTHY, Helen O. Electrospinning of natural polymers for the production of nanofibres for wound healing applications. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 114, p. 110994, 2020.

98 BHATTARAI, Rajan Sharma; BACHU, Rinda Devi; BODDU, Sai HS; BHADURI, Sarit. Biomedical applications of electrospun nanofibers: Drug and nanoparticle delivery. **Pharmaceutics**, MDPI, v. 11, n. 1, p. 5, 2018.

99 LI, Wei; LI, Xueyong; CHEN, Yang; LI, Xiaoxia; DENG, Hongbing; WANG, Ting; HUANG, Rong; FAN, Gang. Poly (vinyl alcohol)/sodium alginate/layered silicate based nanofibrous mats for bacterial inhibition. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 92, n. 2, p. 2232–2238, 2013.

100 GENG, Xinying; KWON, Oh-Hyeong; JANG, Jinho. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. **Biomaterials**, Elsevier, v. 26, n. 27, p. 5427–5432, 2005.

101 GAZQUEZ, Gerard Cadafalch; SMULDERS, Vera; VELDHUIS, Sjoerd A; WIERINGA, Paul; MORONI, Lorenzo; BOUKAMP, Bernard A; ELSHOF, Johan E Ten. Influence of solution properties and process parameters on the formation and morphology of ysz and nio ceramic nanofibers by electrospinning. **Nanomaterials**, MDPI, v. 7, n. 1, p. 16, 2017.

102 PEZESHKI-MODARESS, Mohamad; MIRZADEH, Hamid; ZANDI, Mojgan. Gelatin–gag electrospun nanofibrous scaffold for skin tissue engineering: fabrication and modeling of process parameters. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 48, p. 704–712, 2015.

103 DROSOU, Christina; KROKIDA, Magdalini; BILIADERIS, Costas G. Composite pullulan-whey protein nanofibers made by electrospinning: Impact of process parameters on fiber morphology and physical properties. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, v. 77, p. 726–735, 2018.

104 MEGELSKI, Silke; STEPHENS, Jean S; CHASE, D Bruce; RABOLT, John F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 35, n. 22, p. 8456–8466, 2002.

105 YUAN, Xiaoyan; ZHANG, Yuanyuan; DONG, Cunhai; SHENG, Jing. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer international**, Wiley Online Library, v. 53, n. 11, p. 1704–1710, 2004.

106 LIM, Loong-Tak; MENDES, Ana C; CHRONAKIS, Ioannis S. Electrospinning and electro spraying technologies for food applications. **Advances in food and nutrition research**, Elsevier, v. 88, p. 167–234, 2019.

107 IBRAHIM, Hassan M; KLINGNER, Anke. A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications. **Polymer Testing**, Elsevier, v. 90, p. 106647, 2020.

108 ABBAS, Syed Muhammad Alay-e; MAHMOOD, Khalid; ALI, Adnan; ARSHAD, Muhammad Imran; AMIN, Nasir; HASAN, Muhammad Sajjad. Characterization techniques for bionanocomposites. *In: Bionanocomposites. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 105–144.*

109 HOQUE, Md Enamul; ABUZAR, Ahmed Hasnine; AHMED, Asif. Processing methods and characterization techniques of sustainable polymers: Challenges and emerging technologies. **Advances in Bionanocomposites**, Elsevier, p. 55–90, 2024.

110 SETTLE, FA. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. 1997. **National Science Foundation, Arlington**, 1997.

111 CHALMERS, JOHN M; EDWARDS, HOWELL GM; HARGREAVES, MICHAEL D. Infrared and raman spectroscopy in forensic science. Wiley Online Library, 2012.

112 SKOOG, Douglas A; HOLLER, F James; CROUCH, Stanley R. **Principles of instrumental analysis. [S.l.]: Cengage learning, 2017.**

113 WILLARD, Hobart Hurd; JR, Lynne L Merritt; DEAN, John Aurie; JR, Frank A Settle. Instrumental methods of analysis. Florence, KY (US); Wadsworth Publishing Company, 1988.

114 SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019.**

115 LONG, Derek Albert; LONG, DA. **The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. [S.l.]: Wiley Chichester, 2002. v. 8.**

116 RAJA, Pandian Bothi; MUNUSAMY, Kabilashen Readdy; PERUMAL, Veeradasan; IBRAHIM, Mohamad Nasir Mohamad. Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. *In: Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications. [S.l.]: Elsevier, 2022. p. 57–83.*

- 117 SILVA, Renato F da. A difração de raios x: uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 73–82, 2020.
- 118 GOLDSTEIN, Joseph I; NEWBURY, Dale E; MICHAEL, Joseph R; RITCHIE, Nicholas WM; SCOTT, John Henry J; JOY, David C. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2017.
- 119 WASEDA, Yoshio; MATSUBARA, Eiichiro; SHINODA, Kozo. **X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011.
- 120 GIACOVAZZO, Carmelo; MONACO, Hugo Luis; ARTIOLI, Gilberto; VITERBO, Davide; MILANESIO, Marco; GILLI, Gastone; GILLI, Paola; ZANOTTI, Giuseppe; FERRARIS, Giovanni; CATTI, Michele. **Fundamentals of crystallography**. 2011.
- 121 SELVA, Thiago Matheus Guimarães; SELVA, Jéssica Soares Guimarães; PRATA, Raphael Bacil. **Sensing materials: Diamond-based materials**. Elsevier, 2021.
- 122 BUNACIU, Andrei A; UDRIȘTIOIU, Elena Gabriela; ABOUL-ENEIN, Hassan Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. **Critical reviews in analytical chemistry**, Taylor & Francis, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- 123 MCCUSKER, LB; DREELE, RB Von; COX, DE; LOUËR, D; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.
- 124 HARRIS, Daniel C. **Quantitative chemical analysis**. [S.l.]: Macmillan, 2010.
- 125 SOUSA, Luis Almeida e; CACELA, Constança. 4.1 solid-state characterization techniques: Microscopy. **Solid State Development and Processing of Pharmaceutical Molecules: Salts, Cocrystals, and Polymorphism**, Wiley Online Library, v. 79, p. 91–106, 2021.
- 126 DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdUPUCRS, 2007.
- 127 MOHAMMED, Azad; ABDULLAH, Avin. Scanning electron microscopy (sem): A review. *In: Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. [S.l.: s.n.], 2018. p. 7–9.
- 128 GIRÃO, Ana Violeta; CAPUTO, Gianvito; FERRO, Marta C. Application of scanning electron microscopy–energy dispersive x-ray spectroscopy (sem-eds). *In: Comprehensive analytical chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2017. v. 75, p. 153–168.

129 NURDIYANTO, Muchlis. Applications of scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy (sem-eds) in earth sciences. 2022.

130 URAL, Nazile. The significance of scanning electron microscopy (sem) analysis on the microstructure of improved clay: An overview. **Open Geosciences**, De Gruyter, v. 13, n. 1, p. 197–218, 2021.

131 WINEY, Mark; MEEHL, Janet B; O'TOOLE, Eileen T; JR, Thomas H Giddings. Conventional transmission electron microscopy. **Molecular biology of the cell**, Am Soc Cell Biol, v. 25, n. 3, p. 319–323, 2014.

132 DORFS, D; KRAHNE, R; FALQUI, A; MANNA, L; GIANNINI, C; ZANCHET, D. **1.08-Quantum Dots: Synthesis and Characterization A2-Andrews, David L. [S.l.]**: Academic Press: Amsterdam, 2011. 219–270 p.

133 CAO, Yang. **Photoluminescence Study of Non-Polar III-Nitride Semiconductors**. 2022. Tese (Doutorado) — Purdue University, 2022.

134 MOOS, Rafaela. **Técnicas experimentais de propriedades ópticas: como ideias antigas são aplicadas aos novos sistemas nanoestruturados**. [S.l.]: Curitiba, 2018.

135 SHINDE, Kartik N; DHOBLE, SJ; SWART, HC; PARK, Kyeongsoon; SHINDE, Kartik N; DHOBLE, SJ; SWART, HC; PARK, Kyeongsoon. Current progress in solid-state lighting. **Phosphate phosphors for solid-state lighting**, Springer, p. 249–264, 2012.

136 DINNEBIER, Robert E; LEINEWEBER, Andreas; EVANS, John SO. Rietveld refinement. *In: Rietveld Refinement*. [S.l.]: de Gruyter, 2018.

137 COELHO, Alan A. Topas and topas-academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in c++. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 51, n. 1, p. 210–218, 2018.

138 SILVA, Thiago Gomes da. Síntese, caracterização estrutural e óptica de filmes de ceo2 obtidos por pirólise de sais de cério.

139 SILVA, TG; SILVEIRA, E; RIBEIRO, E; MACHADO, KD; MATTOSO, N; HÜMMELGEN, IA. Structural and optical properties of zno films produced by a modified ultrasonic spray pyrolysis technique. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 551, p. 13–18, 2014.

140 ARII, Tadashi; TAGUCHI, Takeyoshi; KISHI, Akira; OGAWA, Makoto; SAWADA, Yutaka. Thermal decomposition of cerium (iii) acetate studied with sample-controlled thermogravimetric–mass spectrometry (sctg—ms). **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 22, n. 13, p. 2283–2289, 2002.

141 HOLLAND, Barry J; HAY, James N. The thermal degradation of poly (vinyl acetate) measured by thermal analysis–fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, Elsevier, v. 43, n. 8, p. 2207–2211, 2002.

142 MORE, Namdev; RANGLANI, Deepak; KHARCHE, Shubham; KAPUSETTI, Govinda. Electrospun mat of thermal-treatment-induced nanocomposite hydrogel of polyvinyl alcohol and cerium oxide for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley Online Library, v. 137, n. 46, p. 49426, 2020.

143 JAYAKUMAR, G; IRUDAYARAJ, A Albert; RAJ, A Dhayal. A comprehensive investigation on the properties of nanostructured cerium oxide. **Optical and Quantum Electronics**, Springer, v. 51, n. 9, p. 312, 2019.

144 KERAMIDAS, Vassilis G; WHITE, William B. Raman spectra of oxides with the fluorite structure. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 59, n. 3, p. 1561–1562, 1973.

145 ARAÚJO, VD; AVANSI, W; CARVALHO, a HB de; MOREIRA, ML; LONGO, Elson; RIBEIRO, C; BERNARDI, Maria Inês Basso. Ceo 2 nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 3, p. 1150–1154, 2012.

146 ZHANG, Feng; CHAN, Siu-Wai; SPANIER, Jonathan E; APAK, Ebru; JIN, Qiang; ROBINSON, Richard D; HERMAN, Irving P. Cerium oxide nanoparticles: size-selective formation and structure analysis. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 80, n. 1, p. 127–129, 2002.

147 PUSHKAREV, Vladimir V; KOVALCHUK, Vladimir I; D'ITRI, Julie L. Probing defect sites on the ceo2 surface with dioxygen. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 108, n. 17, p. 5341–5348, 2004.

148 KOUROUKLIS, GA; JAYARAMAN, A; ESPINOSA, GP. High-pressure raman study of ceo 2 to 35 gpa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure. **Physical Review B**, APS, v. 37, n. 8, p. 4250, 1988.

149 KABEKKODU, Soorya N; FABER, John; FAWCETT, Tim. New powder diffraction file (pdf-4) in relational database format: advantages and data-mining capabilities. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 58, n. 3, p. 333–337, 2002.

150 MESSICK, Julian. The history of the international centre for diffraction data. **Powder Diffraction**, Cambridge University Press, v. 27, n. 1, p. 36–44, 2012.

151 YOUNIS, Adnan; CHU, Dewei; KANETI, Yusuf Valentino; LI, Sean. Tuning the surface oxygen concentration of {111} surrounded ceria nanocrystals for enhanced photocatalytic activities. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 1, p. 378–387, 2016.

152 RIETVELD, Hugo M. The rietveld method. **Physica Scripta**, IOP Publishing, v. 89, n. 9, p. 098002, 2014.

153 ELIDRISSI, B; ADDOU, M; REGRAGUI, M; MONTY, C; BOUGRINE, Al; KACHOUANE, A. Structural and optical properties of ceo2 thin films prepared by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 379, n. 1-2, p. 23–27, 2000.

154 BALAKRISHNAN, G; RAGHAVAN, CM; GHOSH, C; DIVAKAR, R; MOHANDAS, E; SONG, Jung Il; BAE, SI; KIM, Tae Gyu. X-ray diffraction, raman and photoluminescence studies of nanocrystalline cerium oxide thin films. **Ceramics International**, Elsevier, v. 39, n. 7, p. 8327–8333, 2013.

155 GUERRA-QUE, Z; TORRES-TORRES, G; PÉREZ-VIDAL, H; CUAUHTÉMOC-LÓPEZ, I; MONTEROS, A Espinosa de Los; BELTRAMINI, Jorge N; FRÍAS-MÁRQUEZ, DM. Silver nanoparticles supported on zirconia–ceria for the catalytic wet air oxidation of methyl tert-butyl ether. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 6, p. 3599–3610, 2017.

156 MOCHIZUKI, Shosuke; FUJISHIRO, Fumito; KANO, Satoshi. Photo-induced spectral change in ceo2 and ceo2-based solid solution at room temperature. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 404, n. 23-24, p. 4858–4861, 2009.

157 HEMALATHA, KS; RUKMANI, K. Synthesis, characterization and optical properties of polyvinyl alcohol–cerium oxide nanocomposite films. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 78, p. 74354–74366, 2016.

158 WEBER, WH; HASS, KC; MCBRIDE, JR. Raman study of ceo 2: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 1, p. 178, 1993.

159 VARALDA, J; DARTORA, CA; CAMARGO, PC De; OLIVEIRA, AJA De; MOSCA, DH. Oxygen diffusion and vacancy migration thermally-activated govern high-temperature magnetism in ceria. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 4708, 2019.

160 MAENSIRI, Santi; MASINGBOON, Chivalrat; LAOKUL, Paveena; JAREONBOON, Wirat; PROMARAK, Vinich; ANDERSON, Philip L; SERAPHIN, Supapan. Egg white synthesis and photoluminescence of platelike clusters of ceo2 nanoparticles. **Crystal growth & design**, ACS Publications, v. 7, n. 5, p. 950–955, 2007.

161 FEI, Gao; GUO-HUA, Li; JIAN-HUI, Zhang; FU-GUANG, Qin; ZHEN-YU, Yao; ZHI-KAI, Liu; ZHAN-GUO, Wang; LAN-YING, Lin. Growth and photoluminescence of epitaxial ceo₂ film on si (111) substrate. **Chinese Physics Letters**, IOP Publishing, v. 18, n. 3, p. 443, 2001.

162 FABER, John; FAWCETT, Tim. The powder diffraction file: present and future. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 58, n. 3, p. 325–332, 2002.

163 CHEN, MY; ZU, XT; XIANG, X; ZHANG, HL. Effects of ion irradiation and annealing on optical and structural properties of ceo₂ films on sapphire. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 389, n. 2, p. 263–268, 2007.

164 CHOUDHURY, Biswajit; CHETRI, Pawan; CHOUDHURY, Amarjyoti. Oxygen defects and formation of ce³⁺ affecting the photocatalytic performance of ceo₂ nanoparticles. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 9, p. 4663–4671, 2014.

165 MOCHIZUKI, Shosuke; FUJISHIRO, Fumito. The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of ceo₂ bulk, film and nanocrystals. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 246, n. 10, p. 2320–2328, 2009.

166 MASALOV, A; VIAGIN, O; MAKSIMCHUK, P; SEMINKO, V; BESPALOVA, I; ASLANOV, A; MALYUKIN, Yu; ZORENKO, Yu. Formation of luminescent centers in ceo₂ nanocrystals. **Journal of luminescence**, Elsevier, v. 145, p. 61–64, 2014.

167 SEMINKO, Vladyslav; MAKSIMCHUK, Pavel; BESPALOVA, Irina; MASALOV, Andrey; VIAGIN, Oleg; OKRUSHKO, Elena; KONONETS, Nataliia; MALYUKIN, Yuri. Defect and intrinsic luminescence of ceo₂ nanocrystals. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 254, n. 4, p. 1600488, 2017.

168 CHOUDHURY, Biswajit; CHETRI, Pawan; CHOUDHURY, Amarjyoti. Annealing temperature and oxygen-vacancy-dependent variation of lattice strain, band gap and luminescence properties of ceo₂ nanoparticles. **Journal of Experimental Nanoscience**, Taylor & Francis, v. 10, n. 2, p. 103–114, 2015.

169 JAFFARI, G Hassnain; IMRAN, Ali; BAH, M; ALI, Awais; BHATTI, Arshad S; QURASHI, Umar Saeed; SHAH, S Ismat. Identification and quantification of oxygen vacancies in ceo₂ nanocrystals and their role in formation of f-centers. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 396, p. 547–553, 2017.

170 RICKEN, M; NÖLTING, J; RIESS, I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (ceo_{2-x}). **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 54, n. 1, p. 89–99, 1984.

- 171 KÜMMERLE, EA; HEGER, G. The structures of $c\text{-ce}_2\text{o}_3 + \delta$, ce_7o_{12} , and $\text{ce}_{11}\text{o}_{20}$. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 147, n. 2, p. 485–500, 1999.
- 172 ZHANG, J; KANG, ZC; EYRING, L. The binary higher oxides of the rare earths. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 192, n. 1-2, p. 57–63, 1993.
- 173 MOGENSEN, Mogens; SAMMES, Nigel M; TOMPSETT, Geoff A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid state ionics**, Elsevier, v. 129, n. 1-4, p. 63–94, 2000.
- 174 HAN, Zhong-Kang; ZHANG, Lei; LIU, Meilin; GANDUGLIA-PIROVANO, Maria Verónica; GAO, Yi. The structure of oxygen vacancies in the near-surface of reduced ce_2o_3 (111) under strain. **Frontiers in Chemistry**, Frontiers Media SA, v. 7, p. 436, 2019.
- 175 PETTINGER, Natasha W; EMPEY, Jennifer M; FRÖBEL, Sascha; KOHLER, Bern. Photoreductive dissolution of cerium oxide nanoparticles and their size-dependent absorption properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 10, p. 5756–5764, 2020.
- 176 EGOROV, Vladimir Valentinovich; ALFIMOV, Mikhail V. Theory of the j-band: from the frenkel exciton to charge transfer. **Physics-Uspexhi**, IOP Publishing, v. 50, n. 10, p. 985, 2007.