

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

HERICK EMATNE DA SILVA BARROS

Crescimento de cristais nanoestruturados baseados em óxidos de antimônio

Guaratinguetá

2019

Barros, Herick Ematne da Silva
B277c Crescimento de cristais nanoestruturados baseados em óxidos de antimônio /
Herick Ematne da Silva Barros – Guaratinguetá, 2019.
59 f : il.
Bibliografia: f. 55-54

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2019.
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Olívia Maria Berengue

1. Nanoestruturas. 2. Semicondutores. 3. Microscopia eletrônica de
varredura. 4. Espectroscopia Raman. I. Título.

CDU 621.382(043)

Pâmella Benevides Gonçalves
Bibliotecária/CRB-8 9203

Herick Ematne da Silva Barros

Crescimento de cristais nanoestruturados baseados em óxidos de antimônio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Conselho de Pós-Graduação em Física da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Mestre em Física .

Orientadora: Prof^a Dr^a. Olívia Maria Beren-
gue

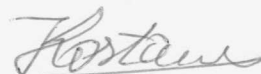
Guaratinguetá
2019

HERICK EMATNE DA SILVA BARROS

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

PROGRAMA: FÍSICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

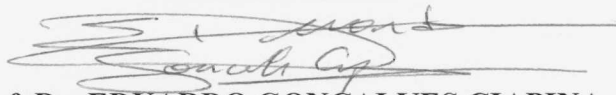


Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov
Coordenador

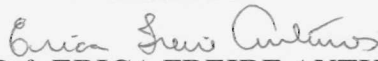
BANCA EXAMINADORA:



Prof.ª Dr.ª OLIVIA MARIA BERENGUE
Orientadora / UNESP/FEG



Prof. Dr. EDUARDO GONÇALVES CIAPINA
UNESP/FEG



Prof.ª Dr.ª ERICA FREIRE ANTUNES
INPE/JSC

Dezembro de 2019

DADOS CURRICULARES

HERICK EMATNE DA SILVA BARROS

NASCIMENTO 18/01/1993 - Cruzeiro / SP

FILIAÇÃO Hailton Ematne de Barros
Rosaura Nazário da Silva

2011 / 2018 Graduação em Física - Bacharelado em Física
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

2018 / 2019 Curso de Pós-Graduação em Física, nível Mestrado
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho- Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - FEG-UNESP

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas rotas de crescimento de micro- e nanoestruturas de Sb_2O_3 e Sb_2O_4 através de métodos de deposição de fase vapor. Para análise das amostras obtidas foram utilizadas técnicas de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. A análise dos resultados obtidos permitiu identificar corretamente as algumas das características estruturais e morfológicas das amostras bem como definir uma rota de crescimento de qualidade e reprodutibilidade. Após a produção e caracterização das amostras dos óxidos de antimônio foi feita a funcionalização e decoração superficial das nanoestruturas de Sb_2O_3 com nanopartículas de paládio. As nanoestruturas funcionalizadas foram devidamente caracterizadas pelas mesmas técnicas aplicadas as amostras puras dos óxidos, com isso foi possível verificar a eficácia do processo de decoração superficial bem como obter informações sobre a estrutura do produto final desse processo. A síntese de Sb_2O_3 gerou amostras com 3 tipos de morfologias diferentes, a primeira possui fase cristalina ortorrômbica e consiste de micro e nanofitas ramificadas, as outras duas morfologias são constituídas por seguimentos de micro octaedros empilhados e aglomerados de microestruturas octaédricas e microesferas, ambas apresentam fase cristalina cúbica. O processo de decoração superficial das amostras de Sb_2O_3 com nanopartículas de paládio se mostrou eficaz, porém levou a uma grande alteração na morfologia das amostras de Sb_2O_3 . A síntese das amostras de Sb_2O_4 produziu micro- e nanofios misturados à micro-fitas ramificadas, ambas as morfologias apresentam fase cristalina ortorrômbica.

PALAVRAS-CHAVE: Crescimento VLS. Sb_2O_3 . Sb_2O_4 . Redução carbotérmica.

ABSTRACT

In this work, Sb_2O_3 and Sb_2O_4 micro- and nanostructures were synthesized by a vapor phase deposition method. Aiming to provide data on the structure of these samples, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy techniques were used. The data analysis allowed to correctly identify the characteristics of the samples as well as to define a good and reproducible growth process. The as-grown Sb_2O_3 was submitted to palladium nanoparticles functionalization and superficial decoration process. The functionalized nanostructures were duly characterized by the same techniques applied to the pure oxide samples, with the purpose of verifying the effectiveness of the surface decoration process as well as obtaining information on the structure. The Sb_2O_3 synthesis provide 3 types of different morphologies, the first one has an orthorhombic crystalline phase and consists of branched micro and nanobelts, the other two morphologies are followed by stacked micro octahedron and agglomerate of octahedrons and sphere microstructures, both morphologies have orthorhombic crystalline phase. The palladium nanoparticles functionalization and superficial decoration process proved to be effective, but led to a great morphology change of the Sb_2O_3 samples. The as-grown Sb_2O_4 are mainly composed by micro- and nanowires mixed with branched micro-belts structures, both morphologies have orthorhombic crystalline phase.

KEYWORDS: VLS growth. Sb_2O_3 . Sb_2O_4 . Carbothermal Reduction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Fases alotrópicas do Sb_2O_3 : (a) fase cúbica e (b) fase ortorrômbica, as linhas pontilhadas indicam ligações de Van der Waals.	5
Figura 2	Representação de um molécula de Sb_4O_6 num estado de mínima energia.	6
Figura 3	Estrutura cristalina (a) ortorrômbica e (b) monoclinica do Sb_2O_4 . Ambas as fases apresentam como característica o intercalamento das fileiras de cátions Sb^{3+} e Sb^{5+} com o oxigênio.	7
Figura 4	Esquema das fases presentes em um processo guiado pelo mecanismo VLS	8
Figura 5	Diagrama de crescimento pelo mecanismo VLS: (a) formação da gota do metal catalizador é formada; (b) adsorção e difusão das moléculas da fase vapor na gota; (c) supersaturação da gota e segregação da fase sólida; (d) crescimento unidirecional realizado, a gota metálica na extremidade é uma característica do mecanismo VLS	11
Figura 6	Nanopartículas de $\alpha - Sb_2O_3$	13
Figura 7	Diferentes estados de agregação dos cristais de Sb_2O_3 (a) aglomerado de cristais, (b) estruturas dendríticas, (c) fractais triangulares e (d) microsferas.	14
Figura 8	Micrografia das amostras de Sb_2O_3 em (a) micro pirâmides e microbastões e em (b) uma ampliação dos microbasões mostrando que são formados por planos paralelos de algumas centenas de nanômetros.	15
Figura 9	Espectro Raman, inicialmente o material apresenta apenas a fase cristalina ortorrômbica do Sb_2O_3 , a transição entre as fases se inicia ao se irradiar o feixe do laser sobre o material. Após 100 minutos todo o material transicionou para fase ortorrômbica do Sb_2O_4	15
Figura 10	Nanobastões de $\alpha - Sb_2O_4$	16
Figura 11	Espectros de raios-X das amostras de Sb_2O_3 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação. Em 800 °C todo o material transicionou para fase $\alpha - Sb_2O_4$	17
Figura 12	Padrões de picos dos espectros Raman das fases cristalinas α e β do Sb_2O_3 e Sb_2O_4 , obtidos em temperatura ambiente e com excitação $\lambda = 488nm$	18
Figura 13	O substrato é submetido a um tratamento que remove impurezas e cria grupos funcionais em sua superfície, tais grupos servirão como pontos de ancoramento durante a etapa de sensibilização.	19

Figura 14	O substrato, já com grupos funcionais em sua superfície, é submergido em uma solução contendo íons de Sn , esses íons se acomodam próximos aos os grupos funcionais formando interações íon-dipolo entre o Sn e o O	20
Figura 15	Moinho confeccionado pela equipe do LCCTNano para moagem de pós precursores das sínteses de nanoestruturas	21
Figura 16	(a) Forno Lindberg Blue M e frasco lavador para controle do fluxo do gás de arraste utilizado na síntese de nanoestruturas (b) esquema da montagem do forno	22
Figura 17	Curva de temperatura no interior do forno para um pico de temperatura em $950\text{ }^{\circ}\text{C}$	23
Figura 18	Substrato de $Si/SiO_2 - Au$ utilizado no processo de síntese das amostras de Sb_2O_4	25
Figura 19	Montagem do forno para síntese de Sb_2O_4 . O cadinho com material precursor esta posicionado na região de maior temperatura da câmara de síntese, o cadinho com os substratos é colocado em uma região ideal para que ocorra o crescimento.	26
Figura 20	Curva de temperatura do forno, o trecho entre as linhas vermelhas indica o intervalo de temperatura da região onde os substratos foram posicionados	26
Figura 21	Diagrama do interior de um FEG em (a) e produtos da interação feixe/amostra em (b)	28
Figura 22	Mapa do gradiente de temperatura da câmara de síntese especificando as regiões de crescimento das amostras de Sb_2O_3 com diferentes morfologias. Regiões 1, 2 e 3 com intervalos de temperatura de $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $630\text{ }^{\circ}\text{C}$, $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.	31
Figura 23	Micrografias obtidas das amostras de Sb_2O_3 coletadas na Região 1. Um bastão principal sofre processos de renucleação em sua superfície dando origem a estruturas ramificadas	32
Figura 24	Micrografias obtidas das amostras de Sb_2O_3 coletadas na Região 2. Micro-octaedros atuam como blocos de crescimento formando estruturas seguímentadas formadas pelo empilhamento dos mesmos.	33
Figura 25	Micrografias obtidas das amostras de Sb_2O_3 coletadas na Região 3. Microesferas e micro-octaedros, ao que parece as esferas são formadas pela aglomeração de octaedros menores	34
Figura 26	Difratograma obtido para a amostra de Sb_2O_3 coletada na Região 1. As fases cristalinas identificadas foram as cúbica e ortorrômbica do Sb_2O_3 , os planos referentes a cada pico estão indicados entre parênteses onde as cores rosa e verde indicam as fases α e β do Sb_2O_3 respectivamente.	35

Figura 27	Difratograma obtido para a amostra de Sb_2O_3 coletada da Região 2, os picos identificados correspondem a fase cristalina cúbica $\alpha - Sb_2O_3$, a alta intensidade do pico referente ao plano (222) pode indicar uma direção preferencial de crescimento.	36
Figura 28	DRX da amostra de Sb_2O_3 coletada na Região 3. O padrão de picos corresponde a fase cúbica do Sb_2O_3 , a alta intensidade do pico referente ao plano (222) pode indicar uma direção preferencial de crescimento.	37
Figura 29	Espectro Raman das amostras coletadas da (a) Região 1, (b) Região 2 e (c) Região 3. As medidas foram feitas no modo micro-Raman com polarização paralela. O padrão apresentado em (a) é assinatura das estrutura ortorrômbica do Sb_2O_3 , já o espectros em (b) e (c) correspondem a fase cúbica.	38
Figura 30	Espectros Raman das amostras da (a) Região 1 e (b) Região 2. O padrão em preto indicam medidas realizadas em polarização paralela, já os em azul indicam polarização cruzada	40
Figura 31	Micrografias obtidas para a amostra de Pd/Sb_2O_3 , é possível observar que ocorreu uma alteração na morfologia em comparação com a amostra pura de Sb_2O_3 , além disso também houve um aumento no tamanho médio das estruturas.	41
Figura 32	Espectro de difração de raios-X obtido para a amostra de Sb_2O_3/Pd . Os picos referentes a fase cúbica do Sb_2O_3 e ao paládio estão identificados nas cores verde e rosa respectivamente	42
Figura 33	Espectro Raman obtido para a amostras de Pd/Sb_2O_3 . Os picos indicam que a amostra se manteve na fase cúbica do Sb_2O_3 . É possível notar o aparecimento de um pico em 598 cm^{-1}	43
Figura 34	Difratograma de raios-X obtidos para amostras de Sb_2O_4 . O padrão de picos correspondem a fase ortorrômbica do Sb_2O_4 . A alta intensidade dos picos referentes aos planos (112) e (004) pode indicar uma possível competição como plano preferencial de crescimento	44
Figura 35	Micrografias obtidas para as amostras de Sb_2O_4 . (a) mostra uma grande região do substrato onde é possível observar estruturas com morfologias de fios, bastões e fita. (b) e (d) apresentam estruturas em forma de fitas em zig-zag. (c) mostra que ocorreu o crescimento de micro e nanofios.	45
Figura 36	Substratos após o procedimento de síntese descrito na seção 3.3. Os substratos indicados por setas vermelhas em (a) e (b) não foram submetidos à deposição de nanopartículas de ouro. (c) mostra um substrato onde ocorreu crescimento de estruturas de Sb_2O_4 , a região destacada corresponde ao local em que a garra da vaporizadora prende o substrato e que não recebeu nanopartículas de ouro.	47

Figura 37	Micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, é possível observar a a difusão de uma nanopartícula ao se variar a temperatura	48
Figura 38	Modelo para o processo de difusão de nanopartículas de ouro através da superfície do SiO_2	49
Figura 39	Nanoporo produzido pela difusão de uma nanopartícula de ouro através da superfície do SiO_2	50
Figura 40	Espectro Raman da amostra de Sb_2O_4 . O padrão de picos indica a fase cristalina ortorrômbica do Sb_2O_4 . A alta intensidade do pico referente ao plano (202) pode indicar um direção preferencial de crescimento. . .	51

PUBLICAÇÕES

A seguir estão apresentados os trabalhos desenvolvidos durante a execução dessa dissertação:

○ **Artigos**

- 1 “Synthesis and structural characterization on VLS grown Sb_2O_4 nanobelts”, R. A. Gonçalves, H. Ematne, O. M. Berengue. (Em andamento)

○ **Congressos e afins**

- 1 XVIII Brazil MRS Meeting: Synthesis of orthorhombic Sb_2O_4 micro- and nanostructures by a vapor-solid process (2019)
- 2 III WorkShop da Pós-Graduação em Física (FEG-UNESP): Uma breve introdução a crescimento de nanofios por mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) (2019)

○ **Cursos**

- 1 Curso de verão IFUSP (2019)
- 2 Redação de Patentes, Além dos guias + oficinas práticas (2019)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros otimizados da síntese de amostras de Sb_2O_3	23
Tabela 2 – Parâmetros otimizados da síntese das amostras de Sb_2O_4	27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difratometria de raios-X
FEG-SEM	Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope
LCCTNano	Laboratório de Crescimento de Cristais e de Transporte Eletrônico em Nanoestruturas
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PID	Proporcional Integral Derivativo
TCO	Transparent Conductive Oxide
VLS	Vapor-Líquido-Sólido
VS	Vapor-Sólido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	2
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	Óxidos de antimônio	5
2.1.1	Trióxido de Antimônio (Sb_2O_3)	5
2.1.2	Tetróxido de antimônio (Sb_2O_4)	6
2.2	Crescimento de Cristais	7
2.2.1	Mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) para o crescimento unidirecional de nanoestruturas	7
2.2.2	Mecanismo Vapor-Sólido (VS) para o crescimento unidirecional de nanoestruturas	12
2.3	Crescimento de micro e nanoestruturas de óxidos de antimônio	12
2.4	Electroless	18
3	EXPERIMENTAL	21
3.1	Síntese das amostras de Sb_2O_3	21
3.2	Decoração superficial das estruturas de Sb_2O_3	23
3.3	Síntese das amostras de Sb_2O_4	24
3.4	Técnicas de caracterização	27
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	27
3.4.2	Difratometria de raios-X	28
3.4.3	Espectroscopia Raman	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1	Análise estrutural e morfológica das amostras de Sb_2O_3	31
4.1.1	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM)	32
4.1.2	Espectro de difração de raios-X das amostras de Sb_2O_3	34
4.1.3	Espectro Raman das amostras de Sb_2O_3	37
4.2	Análise estrutural e morfológica das amostras de Sb_2O_3 decoradas com nanopartículas de paládio (Pd/Sb_2O_3)	41
4.2.1	Análise morfológica através de imagens obtidas em FEG-SEM	41
4.2.2	Espectro de difração de raios-X das amostras de Pd/Sb_2O_3	42
4.2.3	Espectro Raman das amostras de Pd/Sb_2O_3	43
4.3	Análise estrutural e morfológica das amostras de Sb_2O_4	44

4.3.1	Espectro de difração de raios-X das amostras de Sb_2O_4	44
4.3.2	Análise morfológica através de imagens obtidas em FEG-SEM	45
4.3.3	Espectro Raman da amostra de Sb_2O_4	50
5	CONCLUSÕES	53
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados ganharam grande atenção nas últimas décadas devido as alterações física e químicas que podem apresentar quando comparados a sua forma macrométrica. O estudo destes efeitos e suas aplicações gerou um novo ramo da ciência, a nanociência. As novas propriedades dos nanomateriais permitem sua aplicação em diversas áreas, tais como: medicina [1, 2], tecnologia de sensores [3], dispositivos semicondutores [4] e agentes catalíticos [5]. Junto das diversas aplicações possíveis veio o interesse e a necessidade de se entender e controlar a produção de materiais em escala nanométrica, visando obter estruturas de dimensões controladas e boa qualidade cristalina .

Após a descoberta dos nanotubos de carbono feita por S. Iijima em 1991 [6] grande atenção vem sendo dada ao crescimento unidirecional de nanoestruturas, o que levou ao estudo e conseqüentemente a criação de teorias que visam explicar o crescimento de nanofios, *whiskers* e nanotubos. Em especial pode-se citar o trabalho de Wagner, RS e Ellis, WC de 1964 que propõe o mecanismo de crescimento Vapor-Líquido-Sólido para explicar o crescimento de micro e nanofios de silício [7] que apresenta o mecanismo de crescimento Vapor-Líquido-Sólido (VLS). Estruturas como as mencionadas são extremamente atrativas para a aplicações de novos dispositivos pois podem ter características variadas, podem ser semicondutoras ou metálicas, maleáveis ou rígidas, transparentes ou opacas entre outras [8].

Nos últimos anos grande atenção vem sendo dada a nanoestruturas de óxidos semicondutores transparentes ou TCO's¹, a diferença entre esse tipo de material e os semicondutores elementares como silício e germânio é que eles combinam transparência a luz visível e boa condutividade elétrica. Os TCO's são denominados materiais *smart* uma vez que é possível variar suas propriedades de maneira controlada. Existem diversos métodos de síntese utilizados para produção de TCO's, tais como deposição por fase vapor, métodos hidrotermais, biossíntese entre outros [9, 10].

Dentro da categoria dos TCO's existem o óxidos de antimônio que apresentam um grande potencial tecnológico. As fases mais comuns e estáveis de oxidação do antimônio são o Sb_2O_3 e Sb_2O_4 , mas também existem outras como Sb_2O_5 e Sb_6O_{13} . O Sb_2O_3 *bulk* é muito utilizado como retardantes de chamas [11], agente catalítico [12] e em sensores [10, 13]. O Sb_2O_4 é geralmente aplicado em associação com outros elementos como agente catalítico [14] na oxidação seletiva de propeno [15], isobuteno e metacrilato [16] e também se mostra um material interessante para fabricação de anodos para baterias íon-sódio [17, 18].

Com base no exposto acima e objetivando acrescentar novas informações à literatura sobre os óxidos de antimônio essa dissertação apresenta-se da seguinte forma:

O trabalho se distribui em mais 4 capítulos além desse introdutório, no capítulo 2 será apresentada a base teórica necessária para o entendimento do trabalho. Na seção 2.1 serão

¹ Transparent Conductive Oxides

apresentadas as características dos óxidos de antimônio, especificamente os Sb_2O_3 e Sb_2O_4 . A seção 2.2 abordará os métodos de crescimento utilizados nesse trabalho, Vapor-Líquido-Sólido e Vapor-Sólido, seus requisitos, procedimento e características. A seção 2.3 apresentará uma revisão da literatura já disponível sobre crescimento de óxidos de antimônio micro e nanoestruturados. A seção 2.4 finaliza esse capítulo apresentado um breve resumo sobre *Electroless*.

No capítulo 3 será exposto todo o procedimento experimental utilizado nesse trabalho, como foram produzidas as amostras dos óxidos e como foi feita a decoração da superfície do Sb_2O_3 . Serão apresentadas as especificações de materiais e equipamentos utilizados em cada processo. Ainda nesse capítulo também serão comentadas as técnicas de caracterização utilizadas, são elas: difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Também serão especificadas as condições e locais onde foram realizadas as caracterizações.

No capítulo 4 apresentam-se todos os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização especificadas no capítulo 3. Serão feitas as identificações das fases cristalinas da amostras bem como a análise de sua morfologia. Com a discussão desses resultados será possível entender melhor como funciona o processo de crescimento das amostras, em especial o de Sb_2O_4 .

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões obtidas a partir dos resultados obtidos no trabalho.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho podem ser divididos em etapas que contemplam desde a síntese de estruturas de Sb_2O_4 e Sb_2O_3 por mecanismos de fase-vapor, até o ancoramento de nanopartículas de metais nobres na superfície do Sb_2O_3 .

De maneira simples os objetivos podem ser separados nas seguintes etapas:

- a** - Processos de moagem e preparação dos pós precursores
- b** - Síntese de nanoestruturas de Sb_2O_3 e Sb_2O_4 .
- c** - Caracterizações estruturais via difratometria de raios-X, microscopia eletrônica e espectroscopia Raman.
- d** - Desenvolvimento de uma metodologia de funcionalização superficial das nanopartículas oxidadas produzidas.
- e** - Ancoramento de nanopartículas de metais nobres tais como *Pd* em nanoestruturas de Sb_2O_3 .

- f - Caracterizações estruturais dos sistemas funcionalizados/decorados com nanopartículas metálicas via difratometria de raios-X, microscopias eletrônicas e espectroscopia Raman.

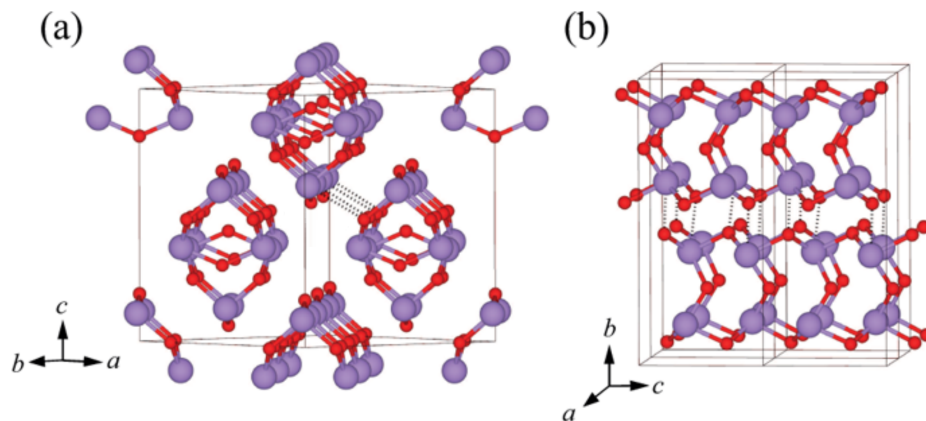
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO

2.1.1 Trióxido de Antimônio (Sb_2O_3)

O trióxido de antimônio possui duas fases estáveis à temperatura ambiente, a cúbica conhecida como senarmonita e a ortorrômbica chamada valentinita, ambas são apresentadas na Figura 1 [19]. Sua fase cúbica ou $\alpha - Sb_2O_3$ é estável até 570 °C enquanto a ortorrômbica ou $\beta - Sb_2O_3$ é metaestável e se forma num intervalo de temperatura entre 570 °C e 650 °C [9].

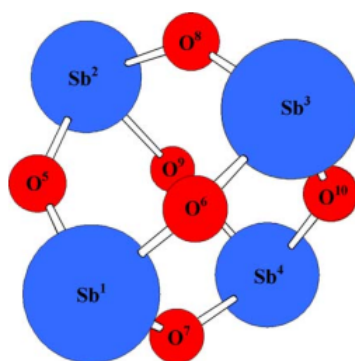
Figura 1 – Fases alotrópicas do Sb_2O_3 : (a) fase cúbica e (b) fase ortorrômbica, as linhas pontilhadas indicam ligações de Van der Waals.



Fonte: Adaptado de [19]

A senarmonita, também conhecida como $\alpha - Sb_2O_3$, pertence ao grupo espacial $Fd3m$ e possui parâmetros de rede $a=b=c=11,152 \text{ \AA}$ e é formada pela junção de unidades moleculares octaédricas de Sb_4O_6 , os oxigênios ficam posicionados um em cada vértice enquanto os 4 átomos de antimônio se posicionam nas faces de modo a formarem um tetraedro como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Representação de um molécula de Sb_4O_6 num estado de mínima energia.



Fonte: Adaptado de [20]

Os átomos de O se ligam a uma distância de $2,937 \text{ \AA}$ enquanto as ligações $Sb - O$ se formam com $1,977 \text{ \AA}$. Um átomo de Sb está ligado a 3 átomos de O e cada oxigênio se liga a dois antimônios, isso faz com as posições tetraédricas fiquem com um par de elétrons desemparelhados. As moléculas de Sb_4O_6 possuem simetria T_d e se unem através dos elétrons $5s^2$ desemparelhados que são atraídos pelos 3 pares de elétrons que pertencem aos cátions Sb^{3+} das moléculas adjacentes, isso forma uma estrutura sólida cúbica covalente muito forte.

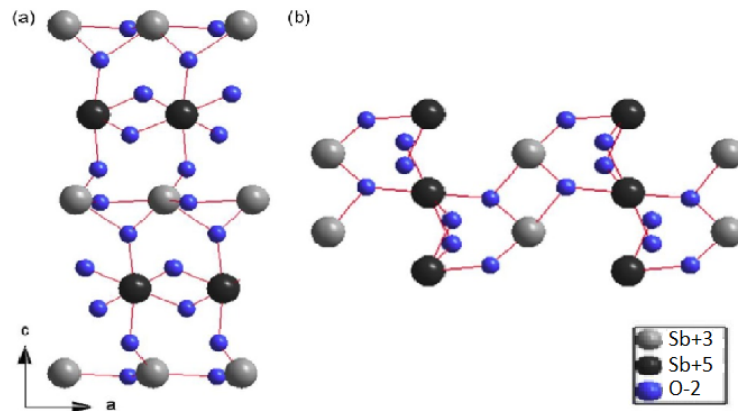
A fase ortorrômbica ou $\beta - Sb_2O_3$, apresentada na Figura 1.b, também é composta por unidades moleculares de Sb_4O_6 , 3 átomos de oxigênio ficam posicionados de um único lado de um átomo de antimônio formando uma estrutura tetraédrica ligeiramente deformada com distâncias de $2,023 \text{ \AA}$, $2,019 \text{ \AA}$ e $1,977 \text{ \AA}$. A estrutura do $\beta - Sb_2O_3$ consiste em cadeias que crescem paralelas ao eixo c . As cadeias permanecem ligadas através de ligações de Van der Waals $O - O$, assim um átomo de antimônio possui dois de seus oxigênios vizinhos pertencentes a própria cadeia e o terceiro preso a cadeia vizinha com distâncias de $2,619 \text{ \AA}$ e $2,518 \text{ \AA}$ respectivamente [21].

Existem várias processos que podem ser utilizados para obtenção tanto de $\alpha - Sb_2O_3$ quanto de $\beta - Sb_2O_3$, tais como microemulsão [22], método hidrotermal [23], redução carbotérmica [24], biossíntese [25] e oxidação por raios- γ [26]. Além de ser possível obter as fases de Sb_2O_3 através de processos diversos, as estruturas cristalinas desse óxido podem ser crescidas com diferentes morfologias, como por exemplo micro e nanofitas [27, 28], nanofios [29], micro e nano bastões [30] entre outras [31, 32].

2.1.2 Tetróxido de antimônio (Sb_2O_4)

Assim como o trióxido de antimônio, o tetróxido também possui duas formas alotrópicas diferentes, ambas apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura cristalina (a) ortorrômbica e (b) monoclínica do Sb_2O_4 . Ambas as fases apresentam como característica o intercalamento das fileiras de cátions Sb^{3+} e Sb^{5+} com o oxigênio.



Fonte: Adaptado de [9]

A Figura 3.a mostra a fase ortorrômbica ($\alpha - Sb_2O_4$) conhecida como cervantita e a Figura 3.b mostra a fase monoclínica ($\beta - Sb_2O_4$) chamada clinocervantita [9]. A fase α apresenta parâmetros de rede $a=5,434 \text{ \AA}$, $b=4,809 \text{ \AA}$ e $c=5,383 \text{ \AA}$ e sua fase β possui parâmetros $a=12,061 \text{ \AA}$, $b=4,836 \text{ \AA}$ e $c=11,779 \text{ \AA}$ [9]. As estruturas de Sb_2O_4 possuem cátions Sb^{3+} e Sb^{5+} em mesma proporção intercalados por um íon de oxigênio O^{2-} . As estruturas do Sb_2O_4 são formadas pela junção de moléculas $Sb^{5+}O_6$ e $Sb^{3+}O_4$.

Sua forma mais comum é a cervantita que pode ser obtida pela oxidação de Sb_2O_3 [33]. É possível notar uma semelhança entre as estruturas cristalinas da cervantita e valentinita uma vez que ambas são formadas pelo empilhamento de camadas de Sb , isso favorece a possibilidade de que ocorra uma transição de fase entre elas.

2.2 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

2.2.1 Mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) para o crescimento unidirecional de nanoestruturas

O mecanismo de crescimento Vapor-Líquido-Sólido (VLS) foi desenvolvido em 1964 [7] e é utilizado para descrever o crescimento de nanoestruturas unidirecionais como *whiskers*, nanotubos e nanofios. De modo geral, qualquer crescimento unidirecional em que a transição de fase vapor/sólido ocorra por intermédio de uma fase líquida é tratado como VLS¹ [34].

De maneira simples o mecanismo VLS pode ser descrito em três etapas:

1 - Preparação da gota líquida sobre o substrato onde a nanoestrutura irá crescer.

¹ Existem também os mecanismos conhecidos como *VLS-like*, esse termo se refere à mecanismos em que o crescimento unidirecional resulta de qualquer sistema trifásico, como por exemplo Solução-Líquido-Sólido (SLS) ou Vapor-Líquido-Sólido (VSS)

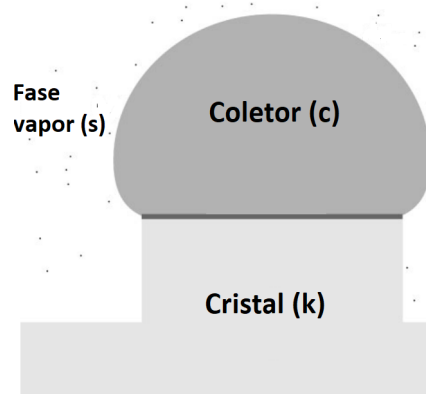
- 2 - Fornecimento da fase vapor da substância que será crescida, adsorção das moléculas de vapor sobre a superfície líquida e adsorção através da gota
- 3 - Supersaturação da gota, nucleação e segregação da fase sólida na interface gota/sólido.

Uma maneira de entender como ocorre o mecanismo VLS é olhar para os potenciais químicos do sistema. Isso deve-se ao fato dos processos que ocorrem nesse mecanismo possuírem forte dependência com a variação da energia livre de Gibbs G . Assim, uma vez que o potencial químico é dado pela taxa de variação de G em relação ao número de moléculas ou átomos do sistema, como apresentado na equação (1), é possível compreender com mais clareza a natureza desse mecanismo [34].

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_{T,P} \quad (1)$$

De modo geral num mecanismo VLS existem 3 potenciais químicos diferentes, o da fase vapor ou fase de suprimento μ_s , da gota coletora μ_c e do cristal μ_k . A Figura 4 apresenta um esquema das regiões existentes em um típico processo de crescimento por VLS.

Figura 4 – Esquema das fases presentes em um processo guiado pelo mecanismo VLS



Fonte: Adaptado de [34]

Para que o processo se inicie é necessário que os potenciais químicos admitam a seguinte condição:

$$\mu_s \geq \mu_c \geq \mu_k \quad (2)$$

A partir da equação (2) é possível definir um termo que será chamado de supersaturação e relaciona o potencial químico de duas fases diferentes $\Delta\mu$. Termodinamicamente a supersaturação é a energia necessária para que ocorra o crescimento. No sistema descrito existem três supersaturações possíveis

$$\Delta\mu_{sk} = \mu_s - \mu_k \quad (3)$$

$$\Delta\mu_{ck} = \mu_c - \mu_k \quad (4)$$

$$\Delta\mu_{sc} = \mu_s - \mu_c \quad (5)$$

Para o caso onde os potenciais químicos são iguais a supersaturação é zero e assim tem-se um caso de equilíbrio termodinâmico onde $\mu_s = \mu_c = \mu_k$. Caso $\Delta\mu$ for negativo é dito que o sistema está insaturado. Também é possível, a partir de (1), obter a relação entre as supersaturações.

$$\Delta\mu_{sk} \geq \Delta\mu_{sc} \quad (6)$$

$$\Delta\mu_{sk} \geq \Delta\mu_{ck} \quad (7)$$

As equações (6) e (7) mostram que aumentar a supersaturação da gota coletora não necessariamente propiciará um crescimento unidirecional. Existe um grau correto de supersaturação no qual a gota deve estar. Ainda sim, isso não explica completamente o crescimento unidirecional pois essas relações justificam o crescimento tanto na interface coletor/cristal quanto na vapor/cristal [34].

Existem casos onde pode ocorrer localmente uma inversão na relação entre as supersaturações apresentadas na (7). Isso pode ocorrer caso algum processo aumente localmente o potencial químico do coletor de modo a superar o do vapor. Essa inversão pode ocorrer em processos onde a gota coletora é um catalisador da transição vapor/sólido do material de suprimento. Um exemplo de processo onde ocorre essa inversão consiste em evaporar um material precursor e transportar esse vapor até a região onde está posicionado o substrato com o material catalisador já no estado de gota. Nesse caso o maior potencial químico do sistema será o do precursor μ_p , mas o maior μ local das espécies envolvidas no crescimento será o da interface vapor/coletor μ_{s-c} , assim teremos as seguintes relações entre os potenciais químicos:

$$\mu_p \geq \mu_{s-c} \quad (8)$$

$$\mu_{s-c} \geq \mu_{s-k} \quad (9)$$

$$\mu_{s-c} \geq \mu_{c-k} \quad (10)$$

onde μ_{s-k} e μ_{c-k} são os potenciais químicos locais das interfaces vapor/cristal e coletor/cristal respectivamente. Assim é possível que ocorra a inversão da equação (7) e a relação passa a ser dada por:

$$\Delta\mu_{s-k} \leq \Delta\mu_{c-k} \quad (11)$$

Esse desvio local ocorre devido a natureza catalítica do coletor, o que aumenta tanto na concentração quanto o potencial das espécies no coletor. Agora, para entender melhor como funciona o crescimento é necessário olhar para a equação que expressa a taxa nucleação (12).

$$J = \omega \Gamma C \exp(-\Delta G/kT) \quad (12)$$

onde Γ é conhecido como fator Zeldovich e depende de ΔG , ω é a frequência com que as moléculas ou átomos se ligam à interface de crescimento, kT é a energia térmica, C é a concentração do material que será crescido. O fator C pode ser escrito como:

$$C = C_{eq} \exp(\Delta\mu/kT) \quad (13)$$

onde C_{eq} é o valor de C para situação de equilíbrio termodinâmico². Ao analisar a equação (12) é possível notar que o termo dominante será a exponencial, portanto em linhas gerais a equação é nominada pela variação da energia livre de Gibbs ΔG . Existem um ΔG para cada região e interface em que se pode formar um núcleo no sistema apresentado na Figura 4 [34]. A interface que possui a menor ΔG necessária para formação de um núcleo é justamente a coletor/cristal e sua expressão é apresentada em (14).

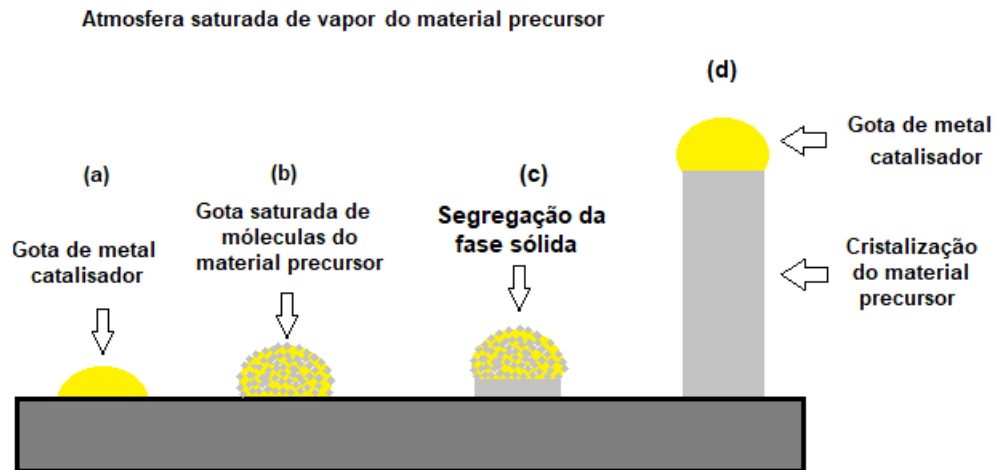
$$\Delta G_{ck} = -n\Delta\mu_{ck} + Ph\sigma_{ck} \quad (14)$$

onde h e P contabilizam a área lateral e o perímetro do núcleo, respectivamente, e σ é a energia superficial da interface em questão. Assim, pelas equações (12),(13), (14) e levando que a maior supersaturação local é $\Delta\mu_{ck}$ é possível concluir que a maior taxa de nucleação ocorrerá na interface coletor/cristal.

A principal característica do mecanismo VLS é que ao final do processo de síntese os nanofios, nanotubos ou *whiskers* sempre apresentam uma gota metálica sólida na extremidade que é composta apenas pelo metal catalisador utilizado na síntese. Em geral os materiais do precursor e do coletor são diferentes, mas existem casos onde tanto precursor quanto o coletor possuem a mesma composição, processos com essa característica são denominados VLS autocatalítico. Um esquema simples de como ocorre o mecanismo VLS é apresentado na Figura 5 [8].

² Potenciais químicos das diferentes fases são iguais

Figura 5 – Diagrama de crescimento pelo mecanismo VLS: (a) formação da gota do metal catalisador é formada; (b) adsorção e difusão das moléculas da fase vapor na gota; (c) supersaturação da gota e segregação da fase sólida; (d) crescimento unidirecional realizado, a gota metálica na extremidade é uma característica do mecanismo VLS



Fonte: Próprio autor

2.2.2 Mecanismo Vapor-Sólido (VS) para o crescimento unidirecional de nanoestruturas

Ao contrário do mecanismo VLS apresentado na seção anterior o VS não necessita de uma fase líquida para realizar a transição da fase vapor para sólida, assim o crescimento ocorre num local que seja termodinamicamente favorável, geralmente nas paredes do forno ou em substrato que, nesse caso, é utilizado somente como superfície preferencial de deposição dos átomos ou moléculas de vapor e não apresenta fase líquida.

Nesse mecanismo as partículas do material a ser crescido se formam diretamente da fase vapor para sólida a partir da adsorção em um plano preferencial das mesmas. Assim as características da superfície que será disponibilizada para o crescimento é de extrema importância para o processo.

Em escala microscópica pode-se dizer, de maneira simples, que existem duas classes de superfícies, as rugosas e as lisas. Um fluxo de vapor interage de forma fraca com superfícies lisas pois ela não oferece locais em que as partículas possam se assentar e a deposição ocorre com intensidade somente em casos em que essas superfícies sejam posicionadas de tal modo que obriguem o vapor a chocar-se com ela. Em superfícies rugosas os átomos não estão dispostos de forma ordenada e devido a isso ela apresenta degraus que são considerados sítios preferenciais de deposição para as partículas da fase vapor. Em processos comandados pelo mecanismo VS o controle do nível de saturação do sistema também é fundamental para o crescimento unidirecional de estrutura [8].

2.3 CRESCIMENTO DE MICRO E NANOESTRUTURAS DE ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO

Junto ao desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia veio a criação de dispositivos em escala nanométrica, para tanto viu-se a necessidade de se estudar maneiras de produzir materiais com alguma de suas dimensões nessas escalas. Assim, diversos trabalhos foram realizados e surgiu uma gama de materiais com essa característica e que foram chamados de nanoestruturas, com morfologias tais como nanofitas, nanobastões, nanofios e nanotubos. Em suma, ao se produzir materiais com estruturas em escala nanométrica foram observadas mudanças ou melhorias em suas propriedades, alguns mostraram otimização para o uso em sensores, outros passaram a apresentar propriedades catalíticas ou até mesmo alta condutividade elétrica.

Um material que apresenta grande potencial tecnológico quando produzido em escala nanométrica é o óxido de antimônio. Recentemente vários estudos foram feitos buscando sintetizar nanoestruturas desse material e muitos métodos foram desenvolvidos bem como várias morfologias diferentes foram obtidas. Z. Zhang et. al. (2001) produziu nanopartículas de $\alpha - Sb_2O_3$ a partir da reação entre $SbCl_3$ e $NaOH$ em solução aquosa [22] (Figura 6).

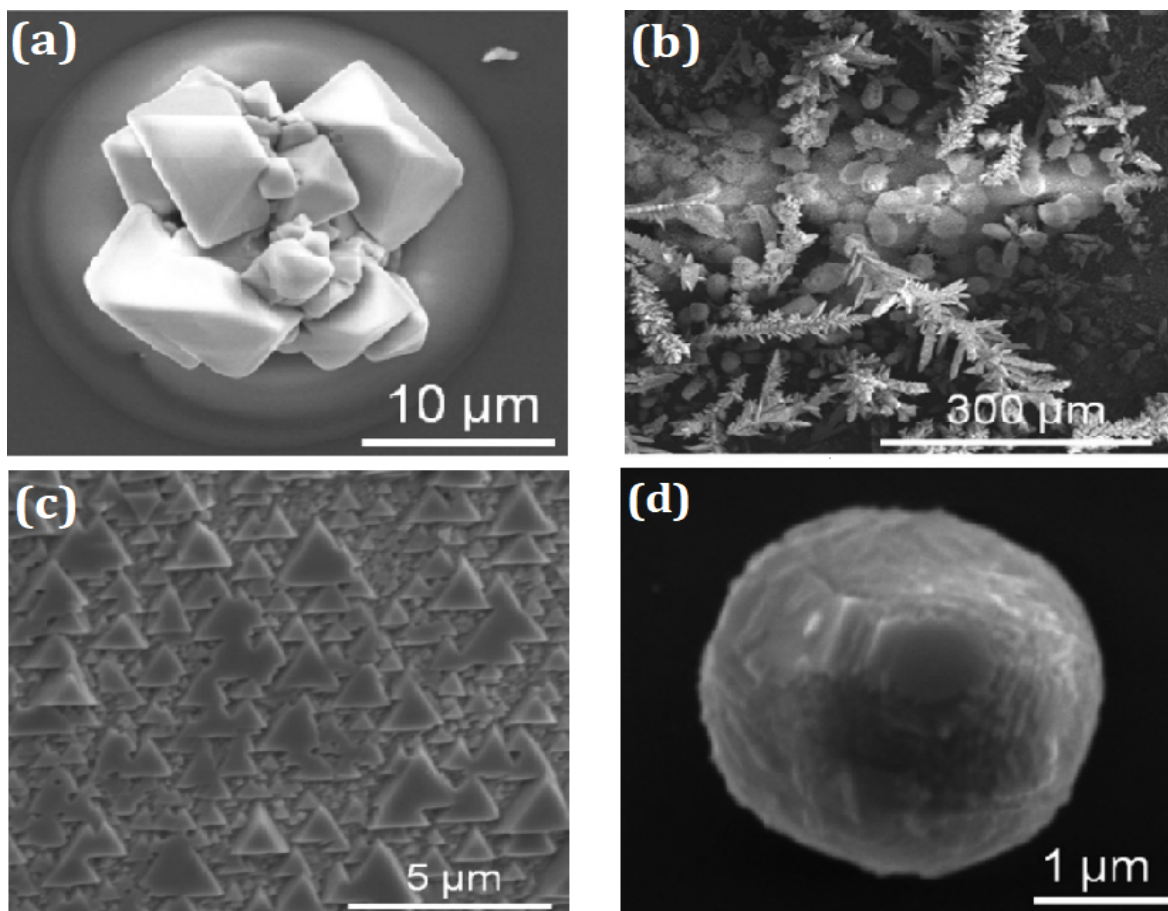
Figura 6 – Nanopartículas de $\alpha - Sb_2O_3$.



Fonte: Adaptado de [35]

Em um trabalho publicado em 2012 por Cebriano et al. foi apresentado o crescimento de micro e nanoestruturas de Sb_2O_3 através de deposição de fase vapor utilizando antimônio metálico em pó como precursor (Figura 7).

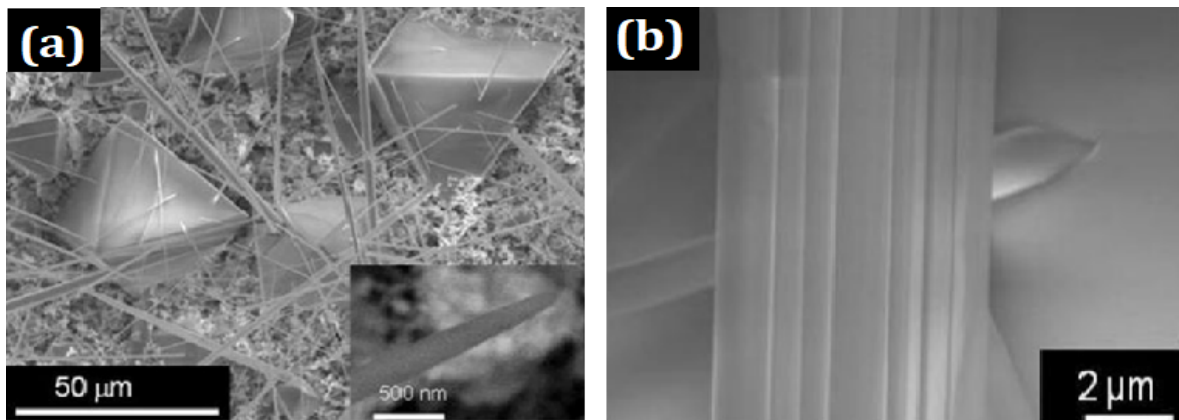
Figura 7 – Diferentes estados de agregação dos cristais de Sb_2O_3 (a) aglomerado de cristais, (b) estruturas dendríticas, (c) fractais triangulares e (d) micros-esferas.



Fonte: Adaptado de [35]

O estudo realizado nesse trabalho revelou que partículas menores atuam como *building blocks* que dão origem a estruturas mais complexas como aglomerados de cristais (Figura 7.a), arranjos dendríticos (Figura 7.b), fractais triangulares (Figura 7.c) e microsferas (Figura 7.d), além disso a morfologia obtida depende da natureza e da temperatura do substrato em que ocorre o crescimento [35]. Em um trabalho posterior, utilizando o mesmo mecanismo de crescimento, T. Cebriano et. al (2013) sintetizou microbastões (Figura 8) de Sb_2O_3 ortorrômbico e também revelou que esses bastões são compostos por pequenas placas (ou fitas) empilhadas paralelamente (Figura 8.b) ao eixo de crescimento e possuem espessuras de algumas centenas de nanômetros [36].

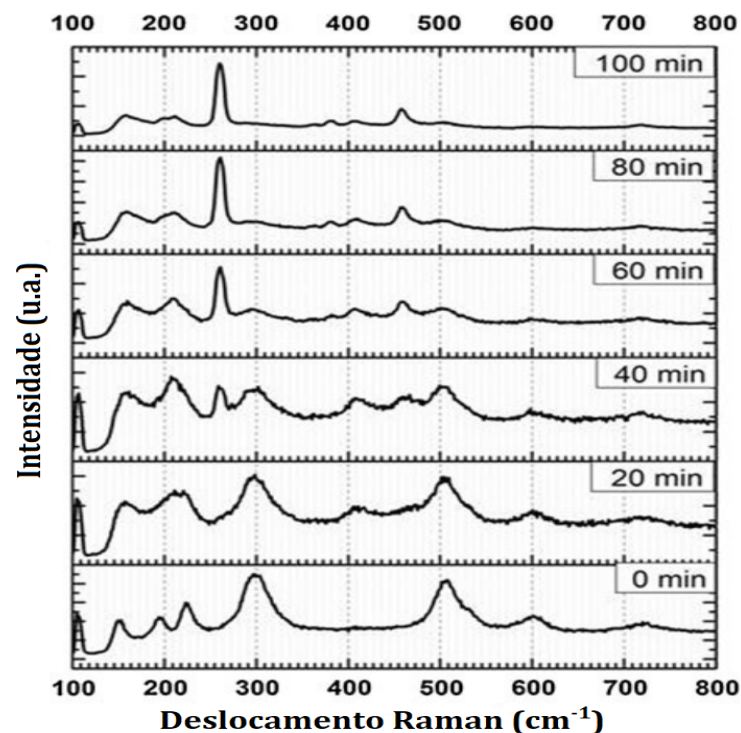
Figura 8 – Micrografia das amostras de Sb_2O_3 em (a) micro pirâmides e microbastões e em (b) uma ampliação dos microbastões mostrando que são formados por planos paralelos de algumas centenas de nanômetros.



Fonte: Adaptado de [36]

Esses mesmos autores também investigaram a evolução temporal do espectro Raman dessas amostras e constataram que a exposição prolongada ao laser de 20 mW de potência (325 nm *He-Cd*) que foi utilizado durante o processo de medida levou a uma transição da fase cristalina ortorrômbica para cúbica do Sb_2O_3 Figura 9 [36].

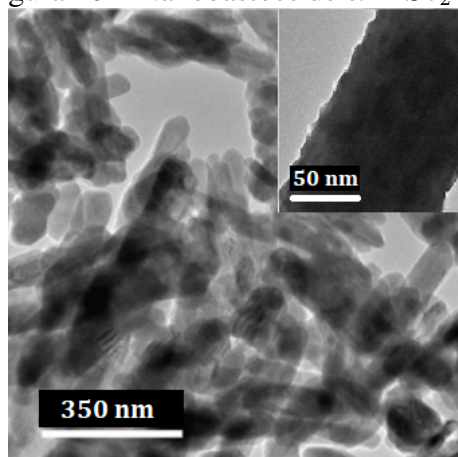
Figura 9 – Espectro Raman, inicialmente o material apresenta apenas a fase cristalina ortorrômbica do Sb_2O_3 , a transição entre as fases se inicia ao se irradiar o feixe do laser sobre o material. Após 100 minutos todo o material transicionou para fase ortorrômbica do Sb_2O_4 .



Fonte: Adaptado de [36]

Nanoestruturas de tetróxido de antimônio também já foram produzidas de diversas maneiras e com diferentes morfologias. G. Ren et. al. (2001) sintetizou nanobastões de $\alpha - Sb_2O_4$ através de um método hidrotermal utilizando $SbCl_3$ e I_2 como precursores (Figura 10) [37].

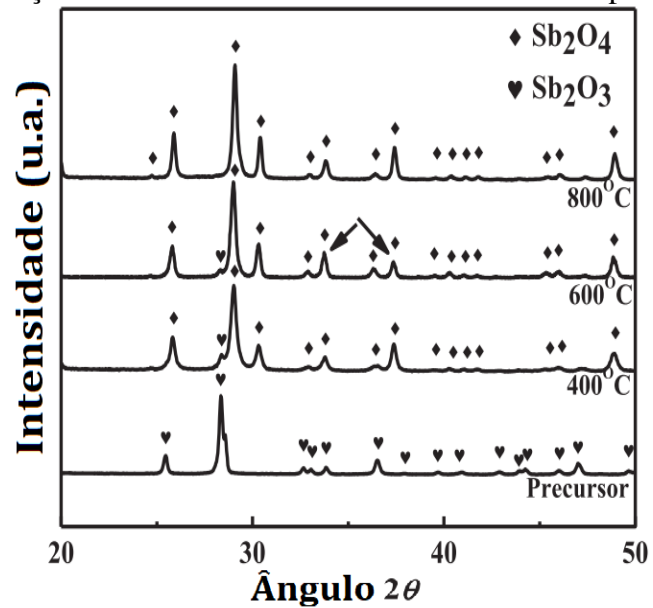
Figura 10 – Nanobastões de $\alpha - Sb_2O_4$.



Fonte: Adaptado de [37]

H. W. Kim et al. (2012) produziu nanofios, também de $\alpha - Sb_2O_4$, através do aquecimento de pó de Sb_2S_3 [38]. S. Liu et al. (2014) produziu micro-cristais de Sb_2O_4 através de um método precipitação química aliado a um processo calcinação e realizou um estudo sobre a influência da temperatura sobre as características morfológicas e estruturais do $\alpha - Sb_2O_4$ [39]. O material precipitado é composto quase que totalmente por Sb_2O_3 e somente após o processo de calcinação que as amostras transicionam para a fase ortorrômbica do Sb_2O_4 . Esse processo de transição foi evidenciado após a caracterização via difratometria de raios-X (Figura 11).

Figura 11 – Espectros de raios-X das amostras de Sb_2O_3 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação. Em 800 °C todo o material transicionou para fase $\alpha - Sb_2O_4$.

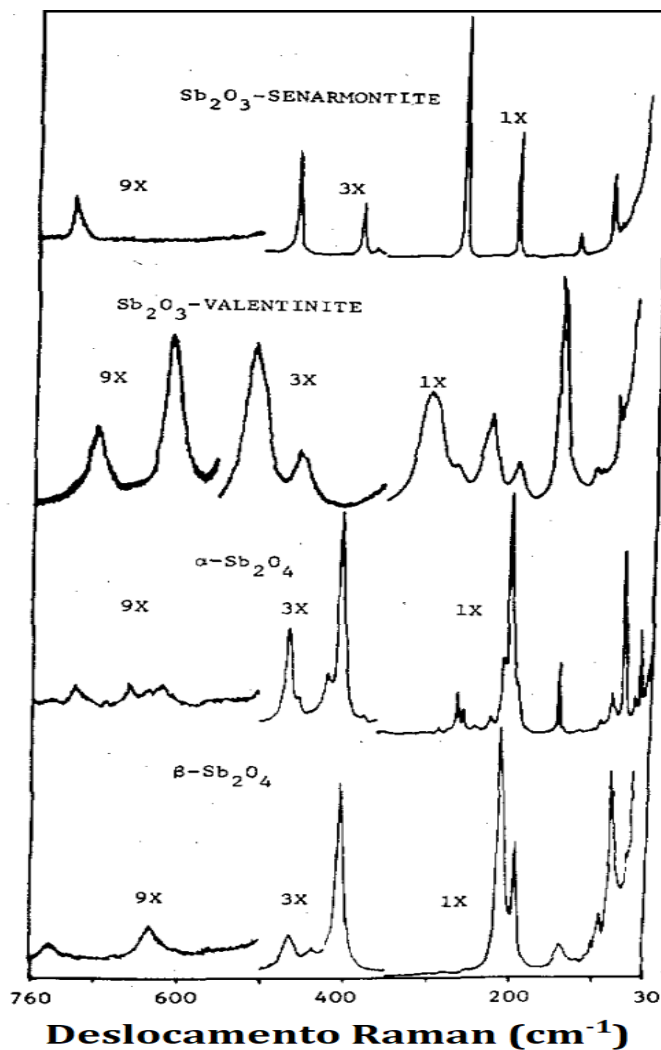


Fonte: Adaptado de [39]

Tal caracterização também mostrou que a transição $\beta - Sb_2O_3 \rightarrow \alpha - Sb_2O_4$ só ocorre completamente quando o processo de calcinação é feito em temperaturas acima de 800 °C.

Cody et al. (1979) obteve os espectros Raman para as fases cristalinas $\alpha - Sb_2O_3$, $\beta - Sb_2O_3$, $\alpha - Sb_2O_4$ e $\beta - Sb_2O_4$ Figura 12 [40].

Figura 12 – Padrões de picos dos espectros Raman das fases cristalinas α e β do Sb_2O_3 e Sb_2O_4 , obtidos em temperatura ambiente e com excitação $\lambda = 488nm$.



Fonte: Adaptado de [40]

Os padrões obtidos por ele foram confirmados posteriormente por diversos trabalhos [41, 42, 35, 38, 36].

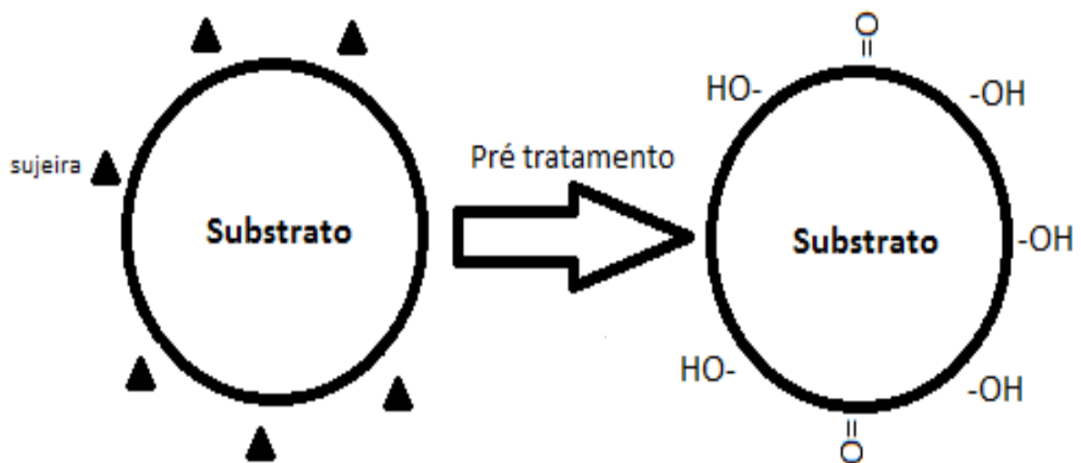
2.4 ELECTROLESS

O electroless é um método químico muito empregado para realizar a deposição de nanopartículas de metais sobre a superfície de óxidos metálicos. Ele nada mais é que um processo espontâneo que ocorre através de uma série de reações de oxirredução. Existem quatro etapas pelas quais o processo de electroless ocorre, são elas: pré-tratamento, sensibilização, ativação e deposição [43, 44].

O pré-tratamento consiste na aplicação de processo superficiais oxidativos afim de se criar grupos funcionais tais como carboxílicos ou hidroxílicos (Figura 13) que servirão como pontos de ancoragem durante o processo de deposição. Essa etapa pode ser realizada a

partir de diversos procedimentos como, por exemplo, tratamento eletroquímico, com agentes oxidantes ou plasmas de oxigênio.

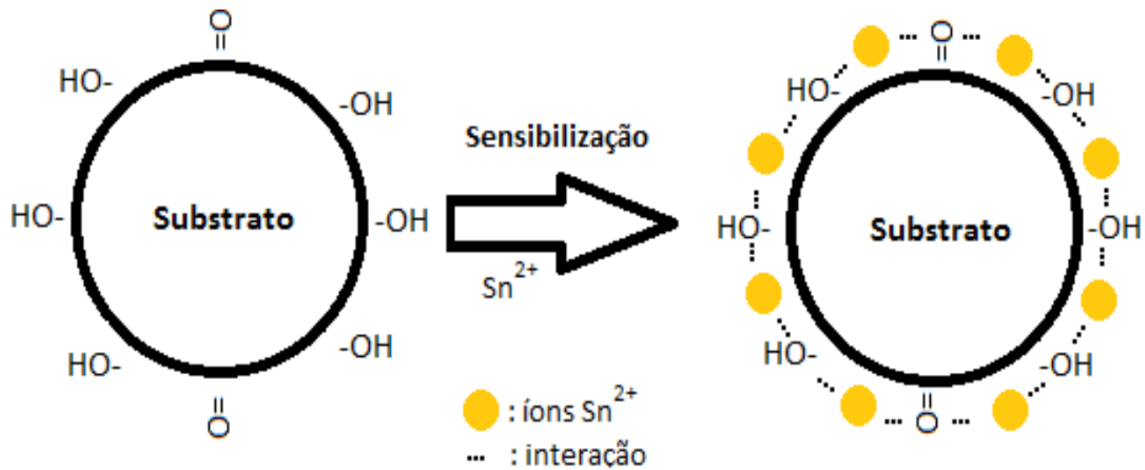
Figura 13 – O substrato é submetido a um tratamento que remove impurezas e cria grupos funcionais em sua superfície, tais grupos servirão como pontos de ancoramento durante a etapa de sensibilização.



Fonte: Adaptado de [43]

Na etapa de sensibilização o suporte é submerso em uma solução, geralmente rica em íons de estanho que se acomodam próximos as terminações dos grupos funcionais formando interações íon-dipolo entre o Sn e O (Figura 14). Após esse procedimento o suporte é lavado com água deionizada e levado para o processo de ativação.

Figura 14 – O substrato, já com grupos funcionais em sua superfície, é submergido em uma solução contendo íons de Sn , esses íons se acomodam próximos aos os grupos funcionais formando interações íon-dipolo entre o Sn e o O .



Fonte: Adaptado de [43]

Na etapa de ativação o suporte é submerso numa solução contendo íons de algum metal nobre, geralmente se usa paládio pois ele possui um menor potencial de redução. Nesse processo ocorre a oxidação dos íons Sn e a redução dos íons Pd , assim eles ocupam o lugar que os íons Sn preenchiam na superfície. A combinação das três etapas até então apresentadas resulta num aumento da taxa de deposição e da quantidade de metal depositado na superfície do suporte. Assim, o material é novamente lavado com água deionizada e finalmente levado para o banho de deposição [43].

Para a etapa de deposição é necessário preparar uma solução contendo íons do metal de interesse, um agente redutor e uma base. O agente redutor é responsável por ceder elétrons para os íons do metal utilizado passando-os para forma metálica e, por possuírem maior afinidade eletrônica, passam a ocupar as posições que o Pd ocupava na superfície do suporte. Após esse procedimento o material é lavado mais uma vez com água deionizada e secado.

As principais vantagens do electroless são: baixo custo, alta taxa de recobrimento, homogeneidade na deposição e a possibilidade de ser realizado à temperatura e pressão ambiente. Esse processo pode ser aplicado para deposição de outros metais tais como Au , Ni , Cu , Ag e Fe [43].

3 EXPERIMENTAL

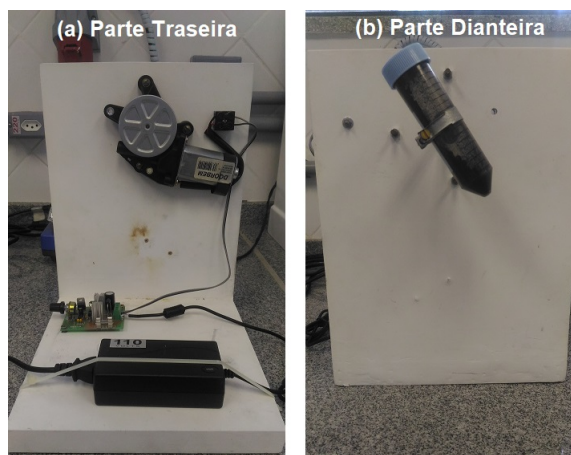
Esse capítulo aborda todo o procedimento experimental realizado para produção das amostras estudadas nesse trabalho. Todas as sínteses foram realizadas no LCCTNano no Departamento de Física e Química (DFQ) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG - UNESP).

3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE Sb_2O_3

De modo geral a síntese das amostras de Sb_2O_3 consiste em evaporar um material precursor em um forno tubular e, com o uso de um gás de arraste, transporta-lo para uma região de menor temperatura do tubo de modo que ele possa transicionar para uma fase sólida.

O primeiro passo para se iniciar a produção das amostras de Sb_2O_3 foi a preparação do pó precursor. Uma mistura de Sb_2O_3 (*Sigma Aldrich, 99,9% de pureza*) e Carbono (*Sigma Aldrich, 99,9% de pureza*) foi preparada numa proporção de 95:5 em massa. Essa mistura, juntamente com pequenas esferas de zircônio, foi colocada em um tubo do tipo Falcon acoplado ao eixo de um moinho que foi construído pela equipe do LCCTNano apresentado na Figura 15.

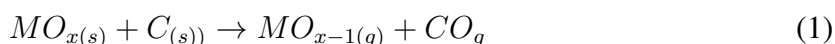
Figura 15 – Moinho confeccionado pela equipe do LCCTNano para moagem de pós precursores das sínteses de nanoestruturas



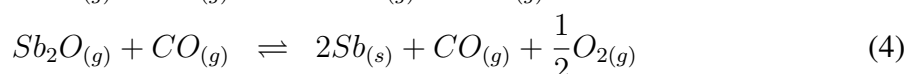
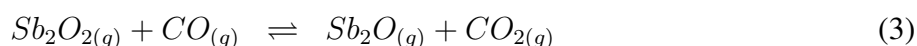
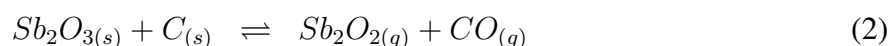
Fonte: Próprio autor

Conforme o moinho realiza rotações as esferas de zircônio colidem com a mistura preparada, esse processo promove uma quebra na estrutura do pó reduzindo seu tamanho de partícula e contribuindo para a formação de uma mistura homogênea. Afim de obter um bom grau de homogeneidade esse procedimento foi realizado durante 80 horas. Esse processo foi feito com o intuito de viabilizar a redução carbotérmica, tal recurso proporciona uma

diminuição na temperatura de evaporação de óxidos metálicos e também proporciona um aumento na pressão de vapor do óxido o que favorece sua redução [45]. Em linhas gerais o processo de redução carbotérmica segue a seguinte equação:

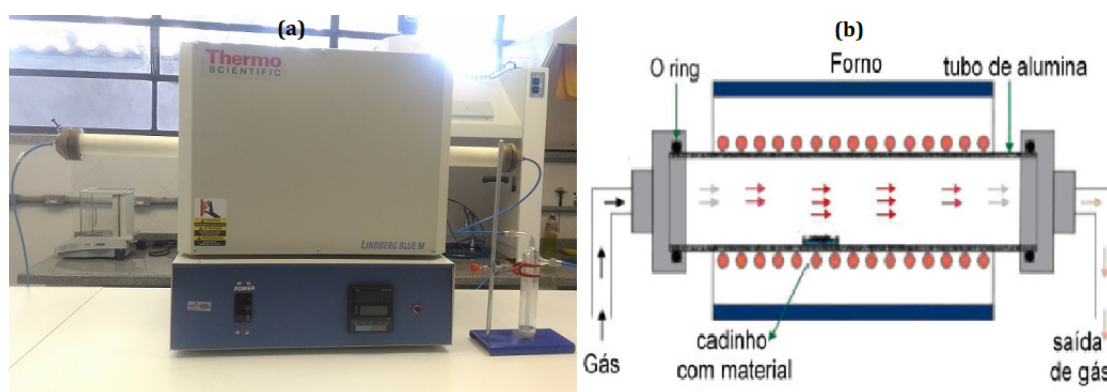


e ao submeter o Sb_2O_3 a esse processo espera-se que seja possível a ocorrência, durante a síntese, das seguintes reações [24]



Após o procedimento de moagem descrito, a mistura é pesada e colocada em um cadinho de alta alumina e este por sua vez é inserido na câmara de síntese em uma posição bem determinada: a de mais alta temperatura. O processo de síntese de nanoestruturas foi realizado em um forno horizontal Lindberg Blue M onde se insere um tubo cilíndrico feito de alta alumina com 110 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro denominado de agora em diante como câmara de síntese, a Figura 16 apresenta o forno utilizado juntamente ao esquema de montagem para se realizar a síntese.

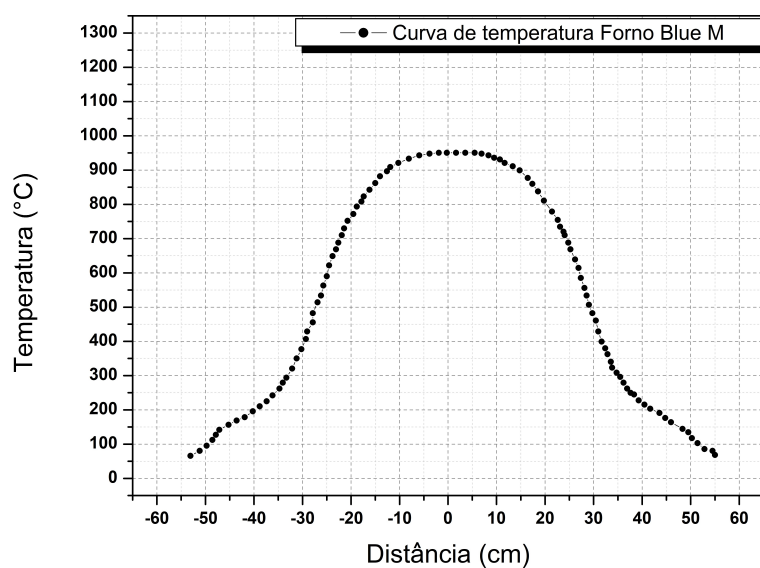
Figura 16 – (a) Forno Lindberg Blue M e frasco lavador para controle do fluxo do gás de arraste utilizado na síntese de nanoestruturas (b) esquema da montagem do forno



Fonte: (a) Próprio autor; (b) [8]

Para que ocorram os processos descritos na seção 2.3 é necessário que o forno apresente uma curva de temperatura (T) por posição (d) em seu interior com formato semelhante a um sino. A câmara de síntese permite que o material precursor seja evaporado na região mais quente e, com o uso de um gás de arraste, seja transportado para uma região mais fria, onde é gerada a fase sólida. Para uma configuração onde a temperatura máxima atingida pelo forno é $950\text{ }^\circ\text{C}$ a curva $T \times d$ no interior do forno possui o formato apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Curva de temperatura no interior do forno para um pico de temperatura em 950 °C



O gás de arraste utilizado deve ser tal que não interaja com os outros materiais precursores, garantindo que não ocorra contaminação das amostras sintetizadas ao final do processo. Assim sendo, utilizou-se o argônio 5.0 (*White Martins*) em todas as sínteses de Sb_2O_3 realizadas nesse trabalho.

Após a inserção do pó precursor à síntese, a câmara de síntese é fechada e devidamente purgada com gás argônio para completa retirada de oxigênio de seu interior. A seguir o fluxo é ajustado e a síntese é programada via controle PID¹ no próprio forno. A tabela 1 apresenta os parâmetros otimizados para síntese das amostras de Sb_2O_3 .

Tabela 1 – Parâmetros otimizados da síntese de amostras de Sb_2O_3

Parâmetros da síntese		Programação do forno	
Massa de Sb_2O_3	0,7 g	Temperatura : 950 °C	
Fluxo de Ar	70 sccm	Tempo de síntese : 3h10	
Purga	10 minutos	Posição do cadinho	
		Precursor	0,0 cm - 8,0 cm

3.2 DECORAÇÃO SUPERFICIAL DAS ESTRUTURAS DE Sb_2O_3

O processo de decoração superficial de óxidos metálicos com nanopartículas de metais nobres tais como *Fe*, *Pt*, *Pd*, *Ag* e *Au* é muito utilizada para melhorar certas propriedades. Hoa, Nguyen Duc [46] et al realizou a decoração de nanofios de SnO_2 com nanopartículas de

¹ Proporcional Integral Derivativo

paládio resultando num aumento em sua performance como sensor de monóxido de carbono, Wei, Yuefan et al [47] decorou nano-bastões de ZnO com nanopartículas de prata levando a uma melhoria nas propriedades fotoeletroquímicas desse material, existem outros estudos que seguem essa linha [48, 49, 50], isso nos leva a pensar que assim como nesses óxidos pode ocorrer melhorias nas propriedades do Sb_2O_3 .

Como será discutido na seção 4.1 o produto final da síntese de Sb_2O_3 apresenta características distintas dependendo da região onde se formou na câmara de síntese, desse modo o material obtido foi separado em 3 lotes. Para o processo de decoração superficial foi escolhido o material coletado na Região 3.

A decoração da superfície das amostras de Sb_2O_3 foi feita com nanopartículas de paládio, esse procedimento pode ser descrito brevemente em três etapas:

1. Síntese de nanopartículas de paládio
2. Suspensão do Sb_2O_3
3. Ancoramento das nanopartículas de Pd sobre a superfície das amostras de Sb_2O_3

As nanopartículas de Pd foram obtidas através de um processo de redução química de íons de paládio por boro-hidreto de sódio ($NaBH_4$). A redução do Pd é feita da seguinte forma: o primeiro passo é diluir 33,2 g de $PdCl_2$ e 0,2 g de citrato de sódio em 2,0 mL de uma solução de alta concentração de HCl , em seguida essa solução é diluída em 50 mL de água deionizada e depois transferida, de forma vagarosa, para um recipiente contendo 1,5 L de água deionizada que é mantida sob agitação contínua e suave. O segundo passo é preparar uma solução de 60,0 mg de $NaBH_4$ e 0,8 g de citrato de sódio diluídos em 50 mL de água deionizada e em seguida adiciona-la à solução já preparada. Quando esse processo é realizado a primeira solução, que possuía uma coloração amarelada, se torna preta instantaneamente, essa mudança de cor indica a formação das nanopartículas de Pd [52].

Num recipiente a parte deve ser preparada a suspensão de partículas de Sb_2O_3 . 80 mg do óxido de e sr adicionado a uma solução de 5,0 mL de álcool isopropílico e 95,0 mL de água deionizada. Essa solução deve ser colocada em uma cuba de ultrassom onde será “sonicada” por 20 minutos. 10 minutos após a preparação das nanopartículas de Pd deve-se adicionar a suspensão de Sb_2O_3 a essa solução, que será mantida por agitação durante 48 horas afim de proporcionar o ancoramento das nanopartículas de Pd na superfície do Sb_2O_3 . Após esse período a solução foi filtrada para se obter apenas a parte sólida. O material filtrado foi lavado com água deionizada e colocado para secar por 8 horas em uma estufa à 60 °C.

3.3 SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE Sb_2O_4

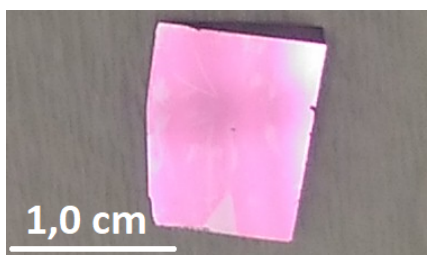
De forma bastante similar ao que se expôs sobre a síntese de Sb_2O_3 , abordaremos a síntese do Sb_2O_4 . Assim sendo, os equipamentos utilizados para essa síntese são os mesmo descritos

na seção 3.1, inclusive a câmara de síntese já que trata-se também de um óxido de antimônio e portanto, garantidamente não se insere contaminantes indesejados à síntese.

A rota escolhida para síntese das amostras de Sb_2O_4 também baseou-se em um processo em que se gera uma fase vapor, porém, nesse caso foi utilizado um processo de oxidação térmica de precursores e o pó precursor é composto apenas de Sb metálico, também para essa síntese utilizou-se Ar 5.0 como gás de arraste. A intenção é realizar o crescimento de micro e nanoestruturas de Sb_2O_4 a partir do mecanismo Vapor-Líquido-Sólido e, como descrito na seção 2.3.1, nesse caso é necessária a presença de uma gota líquida catalisadora para que ocorra o crescimento das nanoestruturas.

Os catalizadores de ouro foram sintetizados através da evaporação térmica de um filme ultrafino de ouro ($\approx 20 \text{ \AA}$ em ambiente de alto vácuo ($\approx 10^{-6}$ torr) em uma metalizadora (Edwards Auto 306) sobre substratos de silício ($\approx 10^{-6}$ m de espessura) recobertos com SiO_2 ($1 \mu m$ de espessura), tal substrato é apresentado na Figura 18.

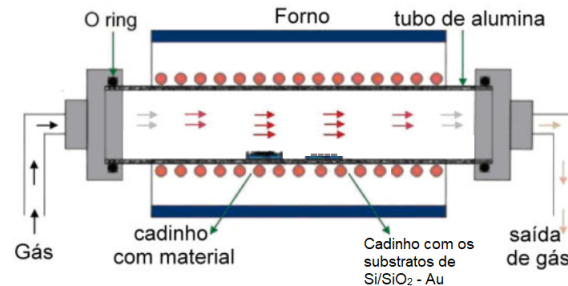
Figura 18 – Substrato de $Si/SiO_2 - Au$ utilizado no processo de síntese das amostras de Sb_2O_4 .



Fonte: Próprio autor

Assim como na síntese de Sb_2O_3 o centro do tubo foi tomado como 0 e o cadinho com o precursor está posicionado entre 0 cm e 8 cm. Com base no diagrama de fase dos óxidos de antimônio, escolheu-se uma região específica do gradiente de temperatura do forno para o posicionamento das “sementes” de ouro. Era necessário uma região em que favorecesse a solidificação da fase Sb_2O_4 , mas que também houvesse a coexistência com a fase líquida do ouro.

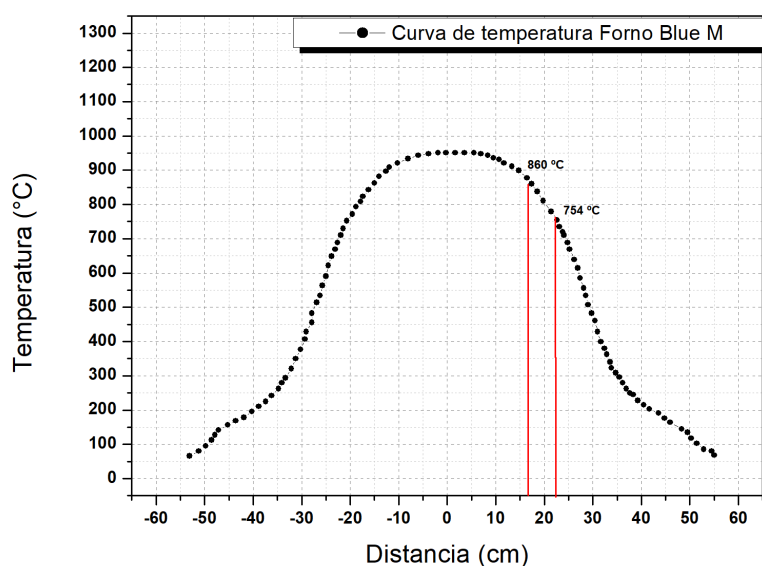
Figura 19 – Montagem do forno para síntese de Sb_2O_4 . O cadinho com material precursor esta posicionado na região de maior temperatura da câmara de síntese, o cadinho com os substratos é colocado em uma região ideal para que ocorra o crescimento.



Fonte: Adaptado de [8]

Entretanto a cinética no interior do forno também influencia no crescimento sendo necessário que o fluxo do gás de arraste seja o mais laminar possível de modo que até mesmo o formato dos cadinhos utilizados podem influenciar no crescimento, assim os cadinhos foram escolhidos e tomados como padrão para as sínteses precedentes e em seguida foram feitas várias sínteses com os substratos em diferentes regiões, a partir desses testes foi possível encontrar uma região ótima de crescimento e para obter o gradiente de temperatura no qual o substrato é submetido foi utilizada a curva Temperatura (T) x Posição (D) do forno. A Figura 20 apresenta essa curva com destaque na região em que os substratos foram posicionados.

Figura 20 – Curva de temperatura do forno, o trecho entre as linhas vermelhas indica o intervalo de temperatura da região onde os substratos foram posicionados



Fonte: Próprio autor

Feito esses testes foi possível definir os parâmetros otimizados para síntese das mostras

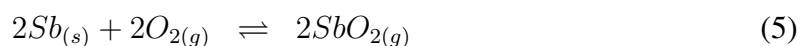
de Sb_2O_4 , que estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros otimizados da síntese das amostras de Sb_2O_4

Parâmetros da síntese		Programação do forno	
Massa de Sb	0,7 g	Temperatura - 950 °C	
Fluxo de Ar	15 bolhas em 10 s	Tempo de síntese - 2h30	
Fluxo de O_2	5 bolhas em 30 s	Posição dos cadinhos	
Purga	10 minutos	Precursor	0,0 cm - 8,0 cm
		Substratos	15,0 cm - 24,0 cm

A oxidação térmica tem início somente quando o forno atinge 950 °C, pois é nesse momento em que o gás O_2 (*White Martins*), responsável pela oxidação, é adicionado a síntese. Essa adição tardia do O_2 é feita afim de evitar uma oxidação precoce do metal, caso isso não fosse feito todo ou grande parte do material se oxidaria formando Sb_2O_3 uma vez que, em processos de oxidação térmica de Sb , sua formação se inicia aproximadamente à 500 °C enquanto o Sb_2O_4 se forma a partir de 600 °C.

Durante processo de oxidação espera-se que ocorra reações semelhantes ou iguais as descritas nas equações (5) e (6).



Após o término da síntese os cadinhos são retirados do forno e os substratos são separados para análises morfológica e estrutural.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

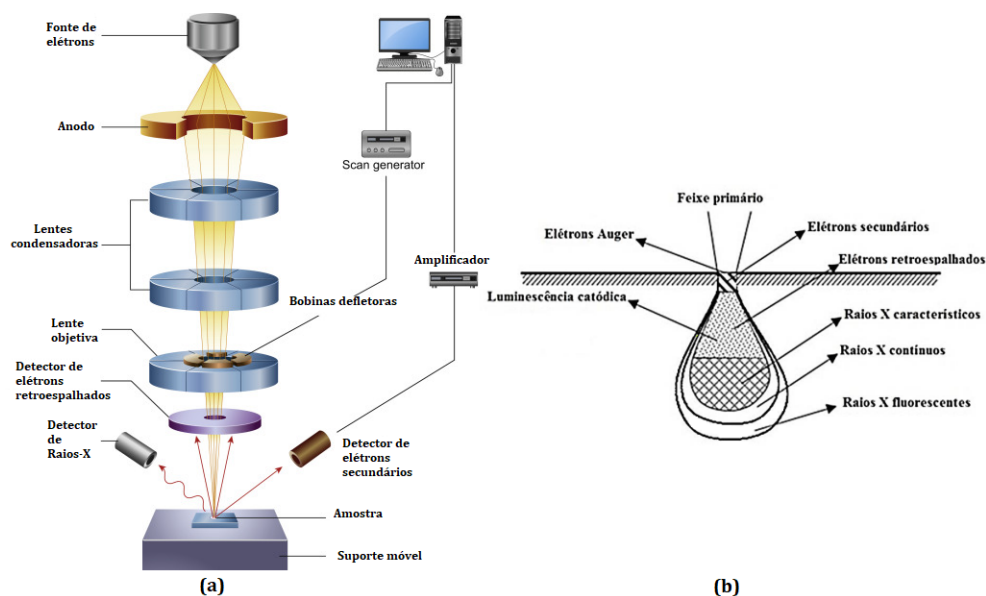
O microscópio eletrônico de varredura ou SEM² é um aparelho capaz de gerar, condensar, focalizar e defletir um feixe de elétrons acelerados sobre uma amostra. Três lentes eletromagnéticas são responsáveis por focalizar o feixe e um par de bobinas deflete o feixe sobre a amostras. O feixe de elétrons pode ser produzido por emissão termiônica ou de campo, para o caso em são emitidos por emissão de campo o aparelho é denominado FEG-SEM³. O sinal detectado é enviado para um tubo de raios catódicos que está sincronizado com as bobinas, cada ponto no monitor corresponde a um ponto da área varrida pelo feixe. No processo de interação do feixe com a amostra são produzidos elétrons e fótons que devem ser coletados

² Acrônimo de *Scanning Electron Microscope*

³ Acrônimo de *Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope*

por um detector apropriado e então convertidos em um sinal de vídeo. Na Figura 21 estão apresentados, em (a), um esquema do interior de um SEM e, em (b), exemplos de produtos da interação feixe/amostra [53, 8, 9].

Figura 21 – Diagrama do interior de um FEG em (a) e produtos da interação feixe/amostra em (b)



Fonte: (a) Adaptado de [54] e (b) adaptado de [53]

O SEM apresenta excelente profundidade de foco e possibilita caracterizar a morfologia do material, homogeneidade e defeitos microscópicos da superfície da amostra. Para as amostras desse trabalho essa técnica foi utilizada para verificação das nanoestruturas produzidas pelos métodos de síntese apresentados no Capítulo 2.3.

As imagens das amostras produzidas nesse trabalho foram obtidas em um FEG-SEM TESCAN modelo MIRA 3 no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em colaboração com o pesquisador Maurício Baldan. Para realizar as medidas das amostras de Sb_2O_3 e Pd/Sb_2O_3 o pó foi espalhado sobre uma fita de carbono condutor que fica necessariamente presa sobre um suporte especial próprio para as análises FEG. Para as amostras de Sb_2O_4 o substrato foi preso à fita de carbono altamente condutor e devido à configuração do substrato, que está descrita na seção 3.3, foi necessário curto-circuitar as bordas da amostra, para isso foi utilizada a própria fita de carbono. A tensão de aceleração aplicada variou entre 5 kV e 20 kV .

3.4.2 Difratomia de raios-X

A técnica de difratometria de raios-X (DRX)⁴ é utilizada para caracterizar a estrutura de materiais cristalinos. Quando um feixe de raios-X é incidido sobre uma amostra cristalina

⁴ Usualmente chamada por XRD - *X-ray Diffraction*

eles são difratados pelos planos da rede do cristal, a técnica de difração de raios-X se baseia na detecção de interferências construtivas entre esses feixes difratados. Conhecendo o comprimento de onda incidente e controlando o ângulo de incidência é possível obter as condições de interferência construtiva a partir da Lei de Bragg, apresentada na equação (7) [9, 53].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda e θ o ângulo de incidência. Como resultados das medidas é obtido um espectro de raios-X difratados pela amostra que, com a devida análise, fornece informações sobre a fase e estrutura cristalina, tensão da rede e tamanho de cristalito. Para esse trabalho o foco é obter informação sobre a fase e qualidade cristalina das amostras produzidas.

A fonte de raios-X mais utilizada atualmente é constituída de um anodo metálico, geralmente cobre. Um feixe de elétrons acelerados é incidido sobre o anodo metálico, nesse processo elétrons de camadas eletrônicas profundas são arrancados do anodo e isso faz com que os que estão em camadas superiores passem para um estado de menor energia, nesse processo fótons de raios-X são emitidos pelo anodo.

Os dados utilizados nesse trabalho foram obtidos em um difractômetro da marca Panalytical X'pert Pro no laboratório PDM3A do Departamento de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE) - INPE de São José dos Campos. A fonte emissora de radiação utilizada foi $\text{Cu } k_{\alpha}$ com comprimento de onda de 1,5418 Å. O passo de escaneamento foi de 0,02 ° com intervalo de 5 s por ponto. Todas as medidas apresentadas foram realizadas em temperatura ambiente. Vale ressaltar que para as amostras de Sb_2O_4 foi necessário realizar medidas de DRX à ângulos rasantes afim de reduzir a distância que os raios-X penetram na amostra, caso contrário as medidas seriam mascaradas pelo substrato de silício, uma vez que a camada de Sb_2O_4 é muito fina.

3.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta de caracterização estrutural que permite obter informações sobre a qualidade cristalina, composição química, transição de fase dentre outras. Além disso ela apresenta a vantagem de não ser uma técnica destrutiva, assim as amostras submetidas a esse tipo de análise podem ser reutilizadas.

A técnica de espectroscopia Raman é baseada no espalhamento Raman que é descrito como um fenômeno onde ocorre o espalhamento inelástico da luz. Ao se incidir luz monocromática em um material uma parte é absorvida e outra é espalhada. No processo de espalhamento a maior parcela de luz permanece com a mesma frequência⁵ e não revela nenhuma informação

⁵ Esse processo é conhecido como espalhamento Rayleigh

relevante sobre o material, entretanto uma pequena parte sofre espalhamento inelástico e apresenta frequência diferente da luz incidente, esse é o espalhamento Raman [9, 53].

Essa diferença acontece devido à interação dos fótons incidentes com os fônons ópticos do material, caso a energia do fóton espalhado seja maior do que a do incidente o espalhamento Raman é denominado do tipo Stokes, caso contrário ele é dito como anti-Stokes. Para o espalhamento tipo Stokes o fóton incidente interage com o átomo e o leva de um estado fundamental para um estado virtual excitado, já o anti-Stokes leva o átomo inicialmente num estado excitado para um virtual no qual ele retorna para o fundamental. Em medidas realizadas à temperatura ambiente o as linhas produzidas pelo espalhamento Raman tipo Stokes são muito mais intensas uma vez que em 300 K existem muito mais elétrons no estado fundamental do que em estados excitados.

A diferença de energia entre os fótons incidentes e espalhados pode ser apresentada em termos do número de onda (cm^{-1}) como mostrado na (8).

$$\nu = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_f} \quad (8)$$

Onde λ_i e λ_f são os comprimentos de onda inicial e final respectivamente e ν é o número de onda. Ao produzir um gráfico do número de onda pela intensidade do sinal detectado obtém-se o espectro Raman do material.

Classicamente o espalhamento Raman pode ser descrito a partir da dependência do dipolo \vec{P} induzido no material com o campo elétrico \vec{E} da luz incidente e a equação que os relaciona é:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (9)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica [53].

A mudança na polarizabilidade da molécula é condição necessária para que ocorra o espalhamento Raman, caso contrário os modos vibracionais da molécula não são ativos para o espalhamento e, assim, nenhum sinal é detectado. A regra de seleção para modos de vibração ativos no espalhamento Raman pode ser descrita pela equação (10)

$$\alpha_1 = \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right]_{Q_i \neq 0} Q_i \quad (10)$$

onde Q_i é a coordenada normal da vibração.

Ao aplicar essa técnica para analisar as amostras desse trabalho é possível obter informações sobre as ligações dos átomos, cristalinidade, composição molecular entre outras [8]. Os espectros Raman das amostras desse trabalho também foram obtidos em colaboração com o pesquisador Maurício Baldan no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) com o uso de um espectrômetro modelo LabRAM HR Evolution configurado com geometria de retroespalhamento. As amostras foram excitadas por um laser de Ar^+ de 514,5 nm em temperatura ambiente e a resolução espectral utilizada foi de 2 cm^{-1} . As medidas foram feitas no modo Micro-Raman.

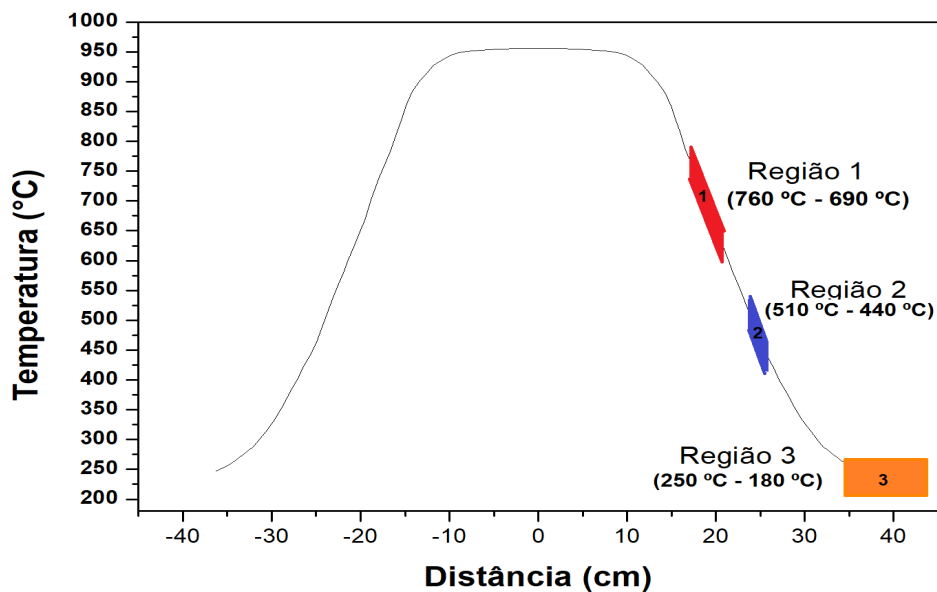
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as caracterizações estruturais e morfológicas das amostras de Sb_2O_3 , Pd/Sb_2O_3 e Sb_2O_4 . Para tanto técnicas experimentais tais como difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e espectroscopia Raman foram utilizadas e dados sobre a estrutura cristalina, morfologia e composição foram obtidos para todas as amostras citadas. É importante ressaltar que os resultados aqui apresentados foram obtidos pelo grupo do laboratório LCCTNano e colaboradores, assim algumas informações aqui apresentadas já podem ter sido divulgadas por outros meios de divulgação científica.

4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE Sb_2O_3

Ao final da síntese descrita na seção 3.1, amostras de diferentes colorações e morfologias foram coletadas em regiões distintas da câmara de síntese. Para uma melhor visualização das regiões de coleta foi feito um mapeamento do gradiente de temperatura do forno em função das distâncias em relação ao centro do forno como apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Mapa do gradiente de temperatura da câmara de síntese especificando as regiões de crescimento das amostras de Sb_2O_3 com diferentes morfologias. Regiões 1, 2 e 3 com intervalos de temperatura de 760 °C a 630 °C, 510 °C a 440 °C e 250 °C a 180 °C, respectivamente.



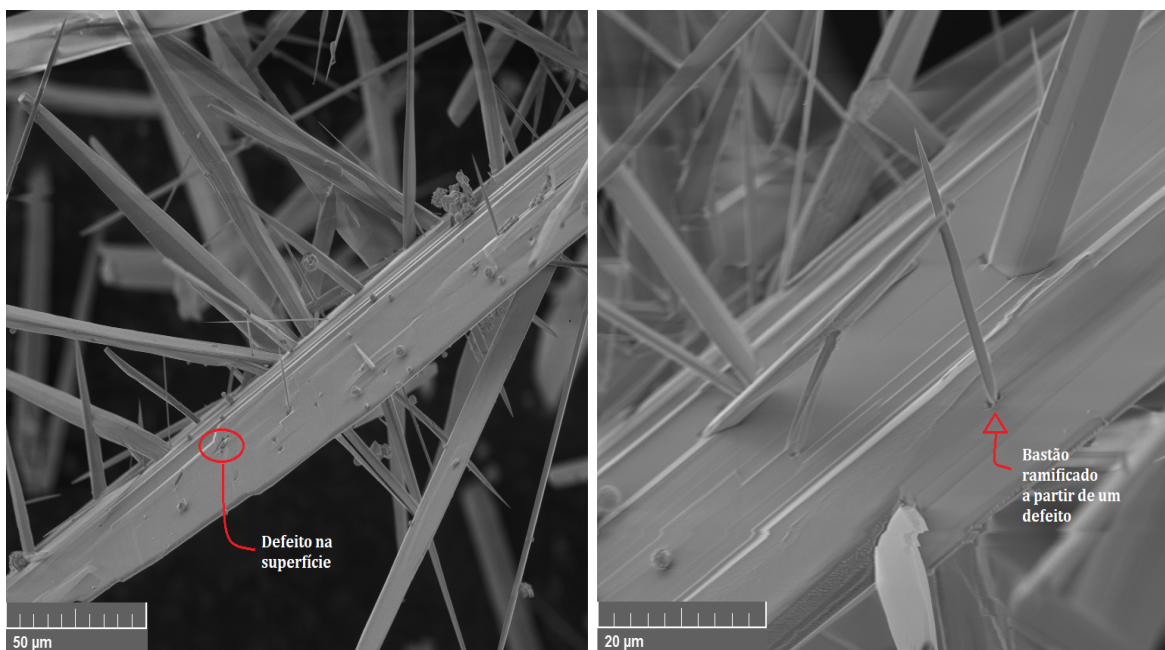
Fonte: Próprio autor

Na Região 3 (em vermelho) formou-se uma material de coloração amarelada de aparência lanosa; na Região 2 (em azul) coletou-se um pó transparente; as condições de temperatura na Região 3 (em laranja) juntamente a presença de carbono deram origem a um pó escuro.

4.1.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM)

Cada uma das amostras obtidas nas diferentes regiões da câmara de síntese foi submetida à microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM). Na Figura 23 observa-se as micrografias obtidas a partir de amostras de Sb_2O_3 coletadas na Região 1, que é a região de maior temperatura da câmara de síntese onde ocorreu crescimento.

Figura 23 – Micrografias obtidas das amostras de Sb_2O_3 coletadas na Região 1. Um bastão principal sofre processos de renucleação em sua superfície dando origem a estruturas ramificadas



Fonte: Próprio autor

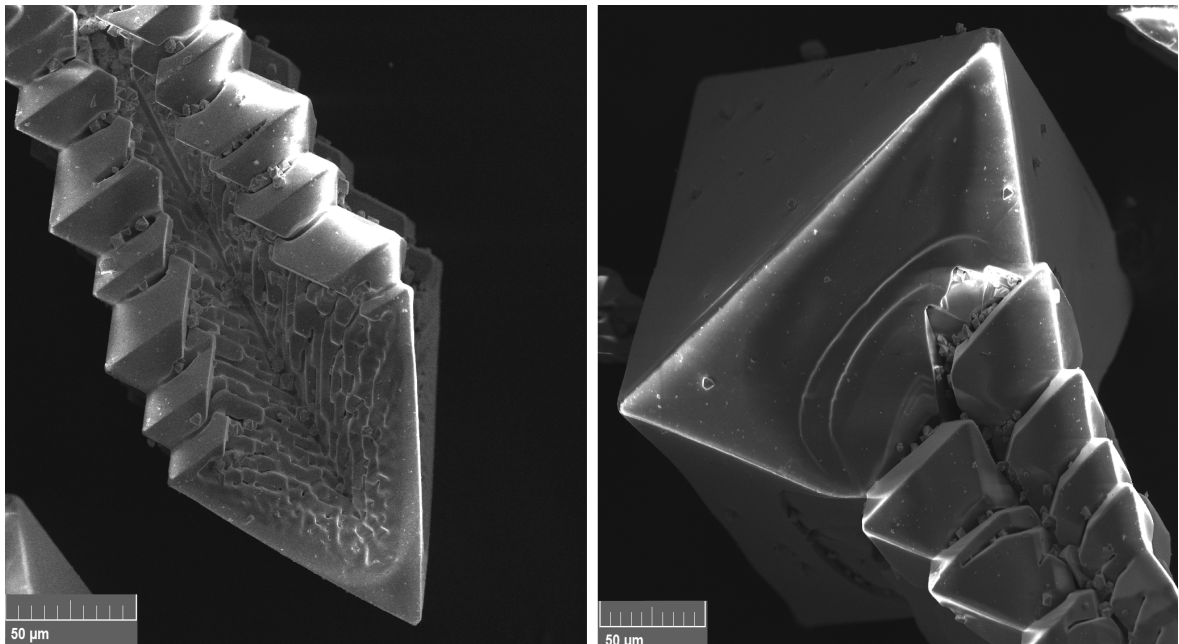
Ambas as micrografias apresentadas na Figura 23 mostram que as amostras crescidas são em sua maioria compostas por micro-bastões ramificados. O bastão principal apresentado na Figura 23.a possui seção reta retangular com pequenos bastões saindo da sua superfície sendo que o tamanho dessas estruturas varia entre um intervalo de 500 nm e 25 μm, esse tipo de morfologia já foi observada em outros óxidos metálicos tais como SnO_2 [55, 56] e ZnO [57, 58], mas essa é a primeira vez em que se observa o crescimento de estruturas de Sb_2O_3 com essa morfologia ¹ [59]. Existem pequenos defeitos na superfície da estrutura principal que atuam como sítios preferenciais para uma nucleação secundária e isso viabiliza

¹ Artigo de Rosana Gonçalves, membro do grupo de pesquisa do laboratório LCCTNano

o crescimento dos ramos. Ambientes supersaturados em que o material possa ser transportado facilmente e com flutuações térmicas possibilitam a formação de camadas com direções aleatórias de crescimento em comparação com a estrutura principal [59], assim, como foi explicado na seção 2.3.1, podem acontecer desvios locais no potencial químico o que acaba por permitir que ocorra uma nucleação acelerada nessa interface e assim dar origem aos ramos.

A Figura 24 mostra as micrografias obtidas para as amostras coletadas na Região 2, com temperatura entre 510 °C e 440 °C.

Figura 24 – Micrografias obtidas das amostras de Sb_2O_3 coletadas na Região 2. Micro-octaedros atuam como blocos de crescimento formando estruturas segmentadas formadas pelo empilhamento dos mesmos.

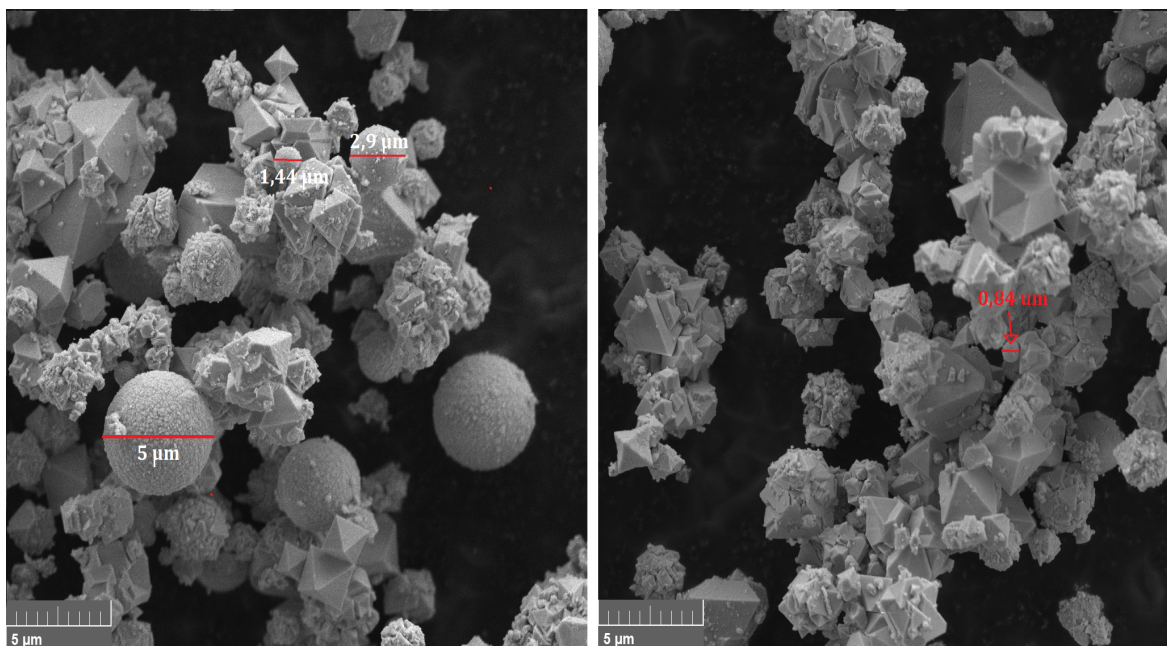


Fonte: Próprio autor

A análise dessas imagens revela que a amostra é formada por micro octaedros que atuam como blocos de construção dando origem a uma estrutura semelhante a um parafuso com comprimentos num intervalo entre 400 μm e 950 μm . É possível observar que octaedros menores crescem a partir de nucleações que ocorre nas faces de um octaedro principal, esse tipo de crescimento já foi observado para o Sb_2O_3 por T. Cebriano et. al [35].

Finalmente, as amostras coletadas na Região 3, 180 °C a 250 °C, foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25 – Micrografias obtidas das amostras de Sb_2O_3 coletadas na Região 3. Microesferas e micro-octaedros, ao que parece as esferas são formadas pela aglomeração de octaedros menores



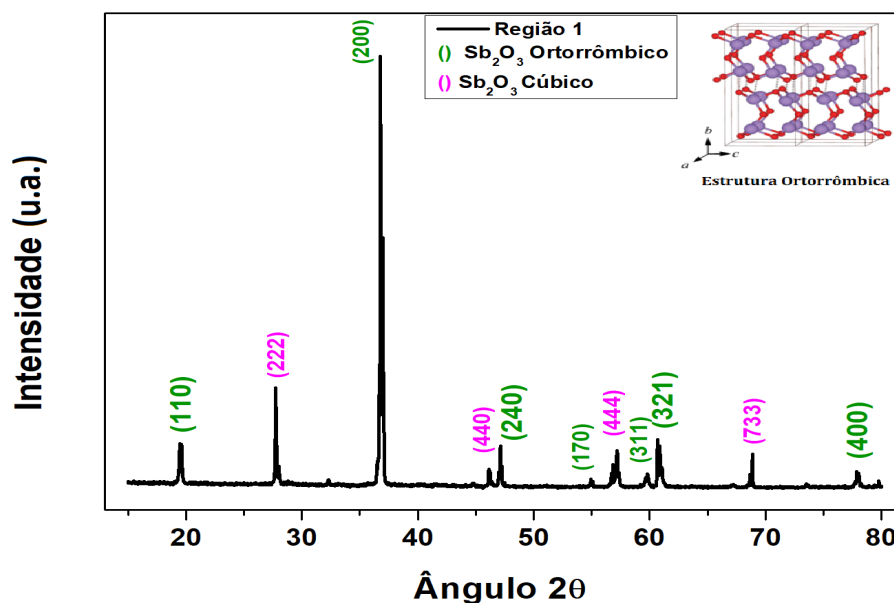
Fonte: Adaptado de [59]

As micrografias apresentadas na Figura 25 mostram que o pó escuro coletado na Região 3 possui morfologia esférica e também octaédrica com distribuição não uniforme, formando aglomerados. Em média, o diâmetro dessas esferas variam entre varia entre $0,45 \mu m$ e $3,8 \mu m$ e as nanopartículas menores apresentam tamanhos entre $0,3$ e $2,4 \mu m$. Esse tipo de crescimento *self assembly* já foi observado anteriormente para o Sb_2O_3 em sua fase cúbica [35], além disso tal morfologia pode torna-lo um candidato para aplicação em sensores de gás, como já foi observado em outros óxidos tais como o ZnO [60], SnO_2 [61] e Cu_2O [62].

4.1.2 Espectro de difração de raios-X das amostras de Sb_2O_3

Após a caracterização morfológica das amostras feita através das micrografias apresentadas na seção anterior, o material coletado nas 3 regiões da câmara de síntese foi submetido a uma caracterização estrutural via difratometria de raios-X. A Figura 26 apresenta o difratograma da amostra coletada na Região 1, cuja morfologia foi apresentada na Figura 23.

Figura 26 – Difratograma obtido para a amostra de Sb_2O_3 coletada na Região 1. As fases cristalinas identificadas foram as cúbica e ortorrômbica do Sb_2O_3 , os planos referentes a cada pico estão indicados entre parenteses onde as cores rosa e verde indicam as fases α e β do Sb_2O_3 respectivamente.

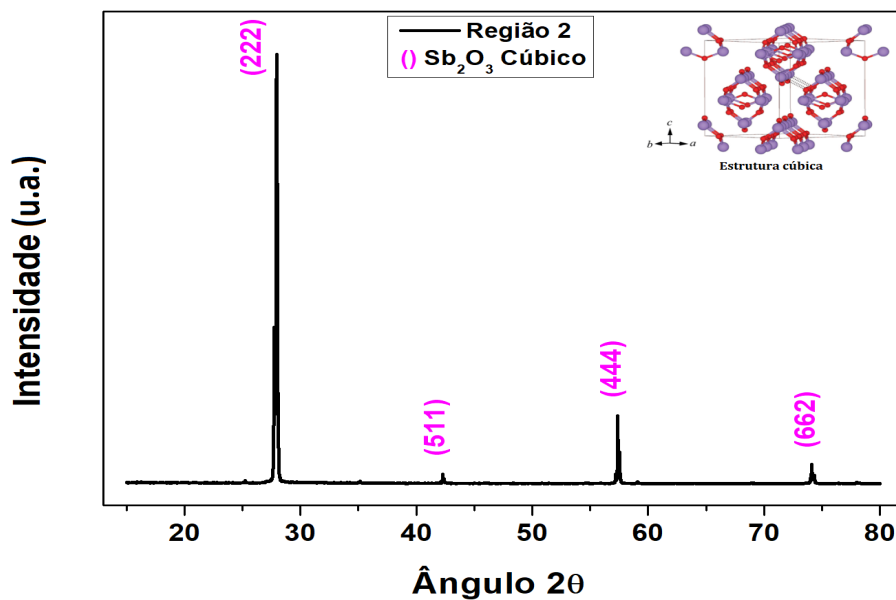


Fonte: Próprio autor

Com base no difratograma apresentado na Figura 26, pode-se dizer que as amostras que cresceram na região 1 possuem boa qualidade cristalina devido a observação de picos estreitos e intensos. Uma análise mais cuidadosa desse difratograma possibilitou a identificação das fases cristalinas a partir da comparação com fichas cristalográficas já existentes, a fase cúbica foi identificada pela ficha JCPDS 01-072/1334 (*ICSD collection code 016851*, grupo espacial $Fd-3m$) e a ortorrômbica pela JCPDS 01-071-0383 (*ICSD collection code 002033*, grupo espacial $Pccn$), isso pode indicar um pequeno grau de mistura de fases. A alta intensidade do pico referente ao plano (200) pode indicar uma direção preferencial de crescimento nessa direção.

O difratograma obtido para a amostra coletada na Região 2 está apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Difratoograma obtido para a amostra de Sb_2O_3 coletada da Região 2, os picos identificados correspondem a fase cristalina cúbica $\alpha - Sb_2O_3$, a alta intensidade do pico referente ao plano (222) pode indicar uma direção preferencial de crescimento.

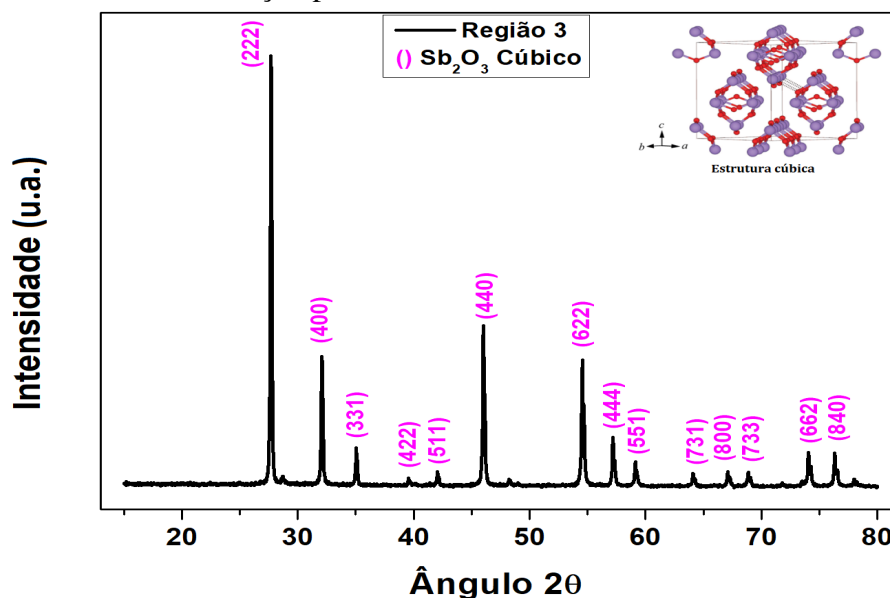


Fonte: Próprio autor

O difratograma dessa amostra também apresenta picos estreitos e bem delineados indicando boa qualidade cristalina. Pode-se dizer que a amostra coletada da Região 2 é monofásica uma vez que os picos observados correspondem todos a fase cúbica do Sb_2O_3 , identificados através da ficha JCPDS 01-072/1334 (*ICSD collection code 016851*, grupo espacial Fd-3m). A alta intensidade do pico referente ao plano (222) indica que pode haver um crescimento preferencial nessa direção.

O espectro de difração de raios-X da amostra coletada da Região 3 produziu o padrão de picos apresentado na Figura 28.

Figura 28 – DRX da amostra de Sb_2O_3 coletada na Região 3. O padrão de picos corresponde a fase cúbica do Sb_2O_3 , a alta intensidade do pico referente ao plano (222) pode indicar uma direção preferencial de crescimento.



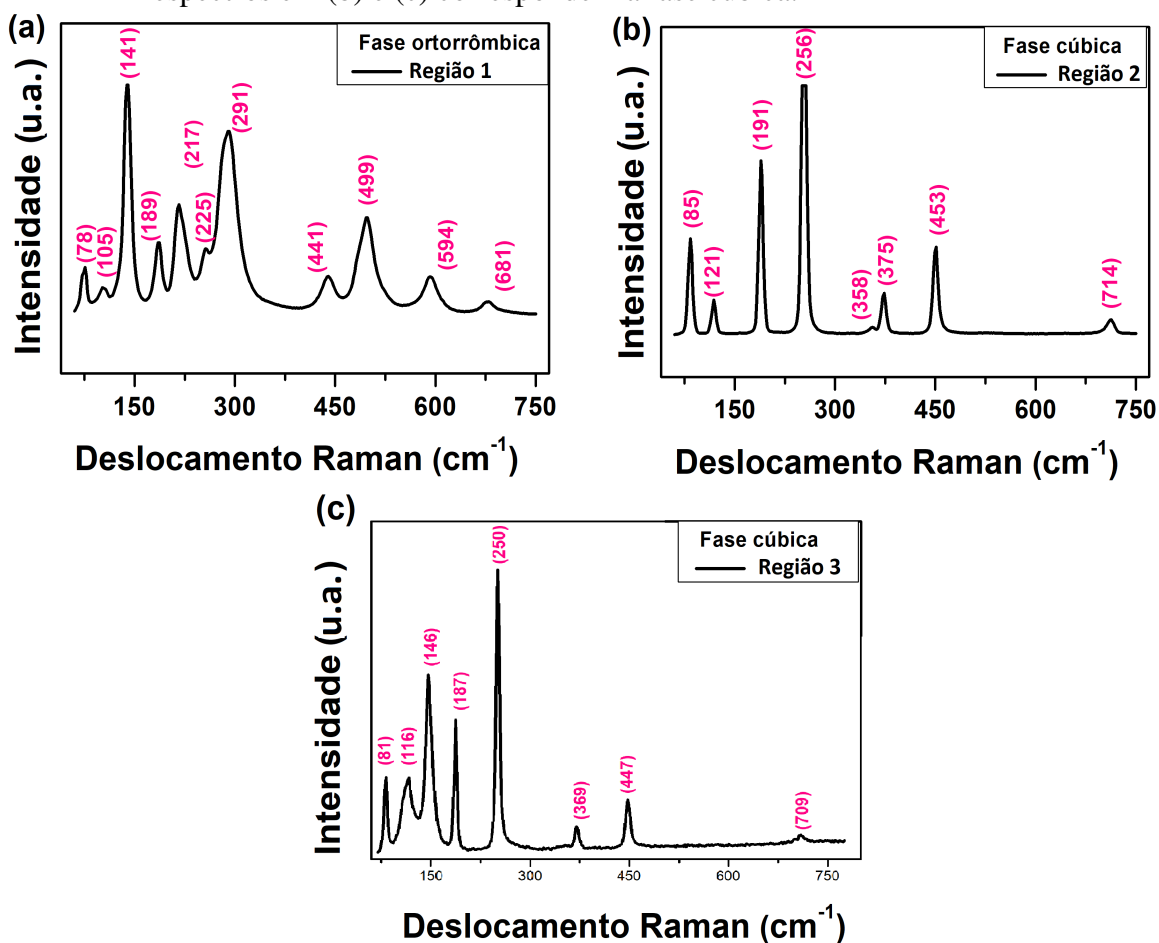
Fonte: Próprio autor

Assim como nas amostras das regiões 1 e 2 o espectro do material coletado na Região 3 apresenta picos estreitos e intensos indicando boa qualidade cristalina. Os picos correspondem a fase $\alpha - Sb_2O_3$ e também foram identificados através da ficha JCPDS 01-072/1334 (ICSD collection code 016851, grupo espacial Fd-3m). O pico mais intenso do difratograma corresponde ao plano (222) que, assim como para amostra da Região 2, pode indicar um crescimento preferencial nessa direção.

4.1.3 Espectro Raman das amostras de Sb_2O_3

Como uma técnica não destrutiva a espectroscopia Raman é uma ótima ferramenta para caracterização tanto da composição quanto da qualidade cristalina de um material, além disso também é possível obter informações sobre os modos normais de vibração dos átomos e moléculas e a qual grupo de simetria as pertencem. Assim, as amostras coletadas das três regiões da câmara de síntese foram avaliadas através dessa ferramenta. Em especial, essa técnica aliada a difratometria de raios-X pode confirmar com maior precisão a fase cristalina da amostra. Os espectros obtidos para cada uma delas está apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Espectro Raman das amostras coletadas da (a) Região 1, (b) Região 2 e (c) Região 3. As medidas foram feitas no modo micro-Raman com polarização paralela. O padrão apresentado em (a) é assinatura das estruturas ortorrômbica do Sb_2O_3 , já os espectros em (b) e (c) correspondem a fase cúbica.



Fonte: Próprio autor

A Figura 29.a mostra o espectro obtido para a amostra coletada da Região 1, nele foi possível identificar os picos em 78, 105, 141, 189, 217, 225, 441, 499, 594 e 681 cm^{-1} . Tais deslocamentos são característicos da fase ortorrômbica do Sb_2O_3 [41, 42, 40]. Os picos identificados são assinatura da fase cristalina ortorrômbica do Sb_2O_3 , isso elimina a possibilidade de mistura de fases apresentada nos resultados do difratograma, uma vez que a técnica de espectroscopia Raman foi feita *in situ*. Desse modo a mistura aparente apresentada na Figura 26 pode ser atribuída ao processo de coleta pois o material passa pelas regiões 2 e 3 durante esse procedimento o que pode acabar “contaminando” a amostra com a fase cúbica do Sb_2O_3 .

Na Figura 29.b está apresentado o espectro Raman da amostra coletada da Região 2, foi possível identificar picos em 85, 121, 191, 256, 358, 375, 453 e 714 cm^{-1} este padrão é a assinatura da estrutura cúbica do Sb_2O_3 . Cada pico representa um modo normal de vibração cujas simetrias são, do menor valor de deslocamento Raman para o maior, F_{2g} -translacional, E_g , F_{2g} , A_{1g} , F_{2g} , F_{2g} , A_{1g} e F_{2g} [63].

O Espectro Raman mostrado na Figura 29.c foi obtido através da análise da amostra coletada da região 3, nele é possível identificar picos em 81, 116, 146, 187, 250, 369, 447 e 709 cm^{-1} que também são característicos da fase cúbica do Sb_2O_3 [41]. Todas as amostras apresentam espectros estreitos e intensos, isso é indicativo de que o material possui ótimo grau de cristalinidade o que concorda com os resultados obtidos com as medidas de DRX.

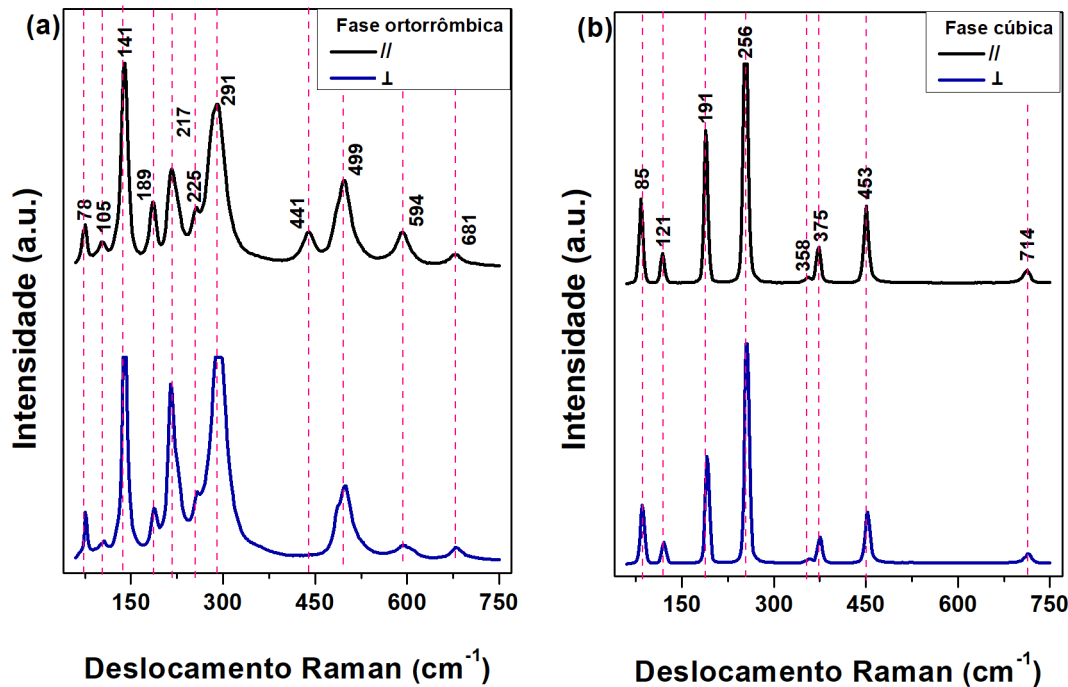
Os picos em um espectro Raman indicam os modos vibracionais de átomos e moléculas e, como apresentado na seção 3.4.3, se originam caso a equação (10) seja satisfeita. Entretanto essa regra de seleção é fortemente afetada por defeitos estruturais presentes na estrutura cristalina da amostra [41, 64]. Esse defeitos podem alterar o espectro Raman de 3 maneiras:

- 1 Quebra das regras de seleção que definem os valores permitidos para o vetor momento na zona de Brillouin.
- 2 Redução da simetria local
- 3 Modos locais de vibração introduzidos a rede cristalina que podem se tornar ativos para o Raman

Assim, testar as regras de seleção Raman é útil para verificar a existência de defeitos na estrutura cristalina da amostra e é por esse motivo que realizou-se medidas em polarização paralela e cruzada.

A Figura 30 mostra uma comparação entre os espectros Raman obtidos em polarização paralela e cruzada para as amostras coletadas nas regiões 1 e 2.

Figura 30 – Espectros Raman das amostras da (a) Região 1 e (b) Região 2. O padrão em preto indicam medidas realizadas em polarização paralela, já os em azul indicam polarização cruzada



Fonte: Próprio autor

A Figura 30.a compara os espectros obtidos em polarização paralela e cruzada para amostra coletada da Região 1, é possível observar no espectro em azul o desaparecimento do pico em 441 cm^{-1} bem como uma ligeira assimetria e diferença de intensidade entre os picos, isso é um indicativo de que ocorre uma quebra nas regras de seleção.

Essa quebra nas regras de seleção pode indicar defeitos na estrutura cristalina do material, além disso é conhecido que materiais pertencentes a classe dos TCO's possuem tendência a apresentar vacâncias de oxigênio [38], além disso um dos processos presentes na síntese das amostras de Sb_2O_3 é a redução carbotérmica que acaba por liberar carbono na atmosfera da câmara de síntese o que pode favorecer a formação dessas vacâncias uma vez que o oxigênio se liga facilmente ao carbono para produzir $CO_{2(g)}$. Assim acreditamos que essa alteração no espectro da amostra ocorra devido a vacâncias de oxigênio nas estruturas de Sb_2O_3 [32, 65, 31].

Os espectros obtidos em polarização paralela e cruzada para a amostra coletada na Região 2 estão apresentados na Figura 30.b. Nenhuma alteração significativa foi identificada ao se comparar os dois espectros, isso indica que essa amostra não possui defeitos suficientes para que ocorra uma quebra nas regras de seleção.

É importante ressaltar que o equipamento utilizado não possuía um polarizador, essa

mudança na polarização foi feita alterando a posição da amostra em si. Esse teste não foi realizado para a amostra da região 3 devido a sua morfologia, que não permite alterar sua posição com precisão.

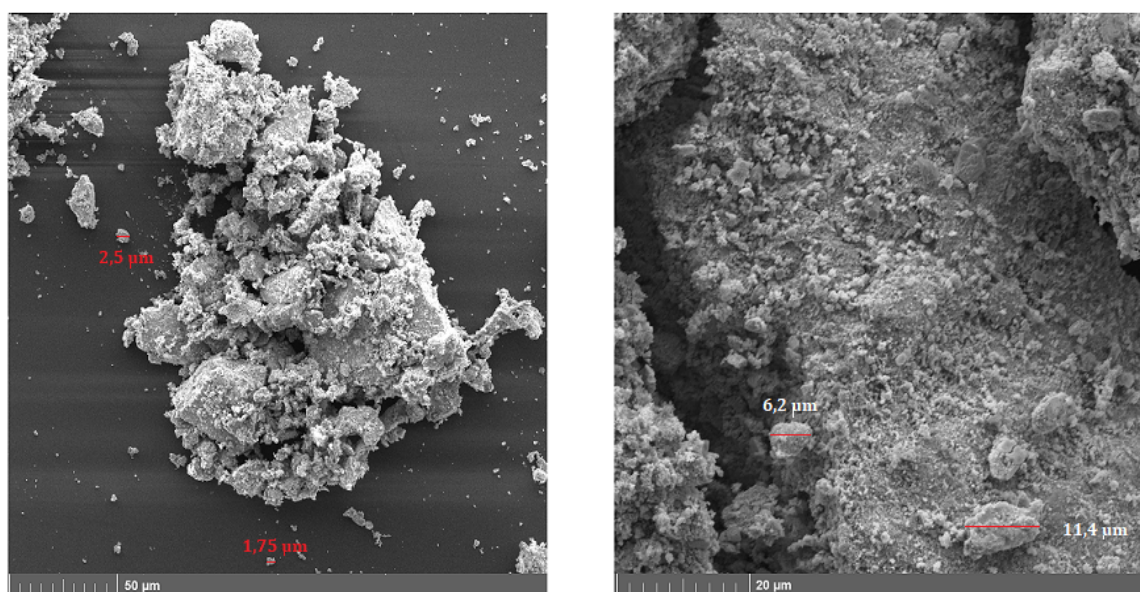
4.2 ANÁLISE ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE Sb_2O_3 DECORADAS COM NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO (Pd/Sb_2O_3)

Uma vez que as amostras de Sb_2O_3 foram caracterizadas o passo seguinte foi realizar a decoração superficial do material. Para esse procedimento foi escolhida a amostra coletada da Região 3, mais fria da câmara de síntese. Uma vez que o processo de decoração foi realizado a amostra obtida foi separada e submetida a análise estrutural e morfológica.

4.2.1 Análise morfológica através de imagens obtidas em FEG-SEM

As micrografias das amostras de Sb_2O_3 decoradas como paládio estão apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Micrografias obtidas para a amostra de Pd/Sb_2O_3 , é possível observar que ocorreu uma alteração na morfologia em comparação com a amostra pura de Sb_2O_3 , além disso também houve um aumento no tamanho médio das estruturas.



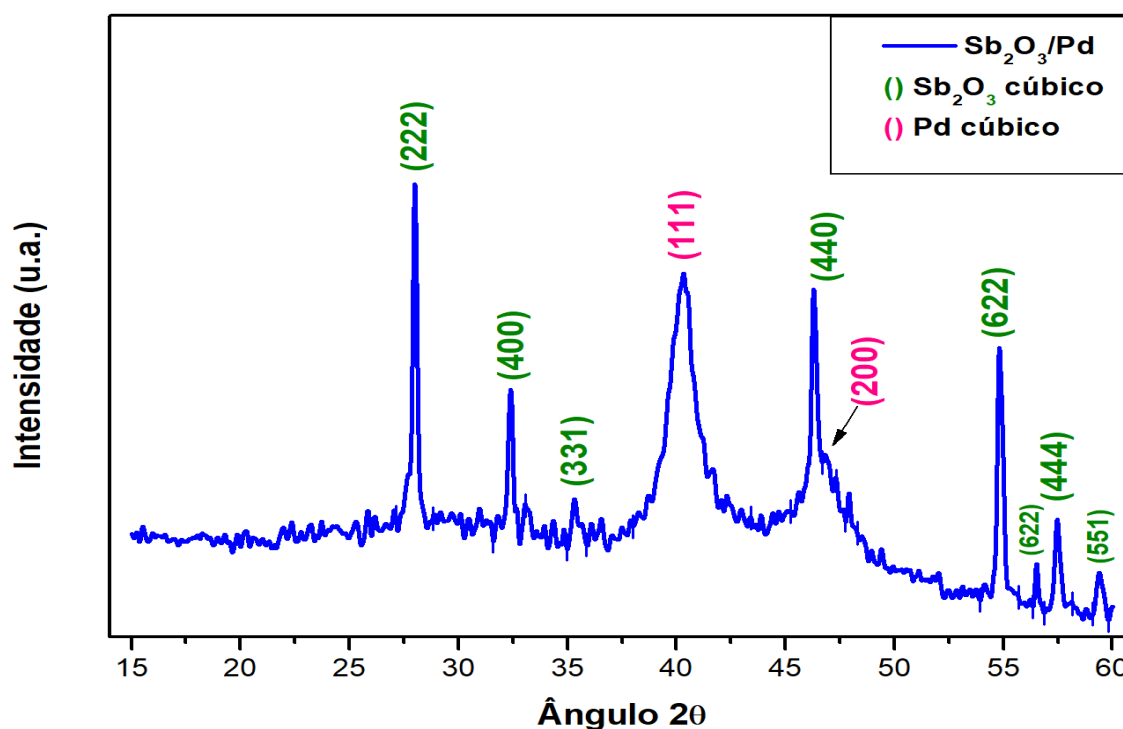
Fonte: Adaptado de [52]

As micrografias apresentadas na Figura 31 mostram que o processo de decoração alterou drasticamente a morfologia que as amostras de Sb_2O_3 apresentavam. O aglomerado de octaedros e microesferas foi substituído por estruturas porosas e sem forma definida com tamanhos variando de $1 \mu m$ a dezenas de microns. Essa alteração morfológica pode contribuir para aplicações eletroquímicas uma vez que porosidade implica em maior área superficial.

4.2.2 Espectro de difração de raios-X das amostras de Pd/Sb_2O_3

Após a análise morfológica, tornou-se importante avaliar eventuais alterações na microestrutura do Sb_2O_3 devido a decoração com as nanopartículas de Pd . Para tanto foi realizada sua caracterização via difratometria de raios-X. A Figura 32 mostra o difratograma obtido para a amostra de Pd/Sb_2O_3 .

Figura 32 – Espectro de difração de raios-X obtido para a amostra de Sb_2O_3/Pd . Os picos referentes a fase cúbica do Sb_2O_3 e ao paládio estão identificados nas cores verde e rosa respectivamente



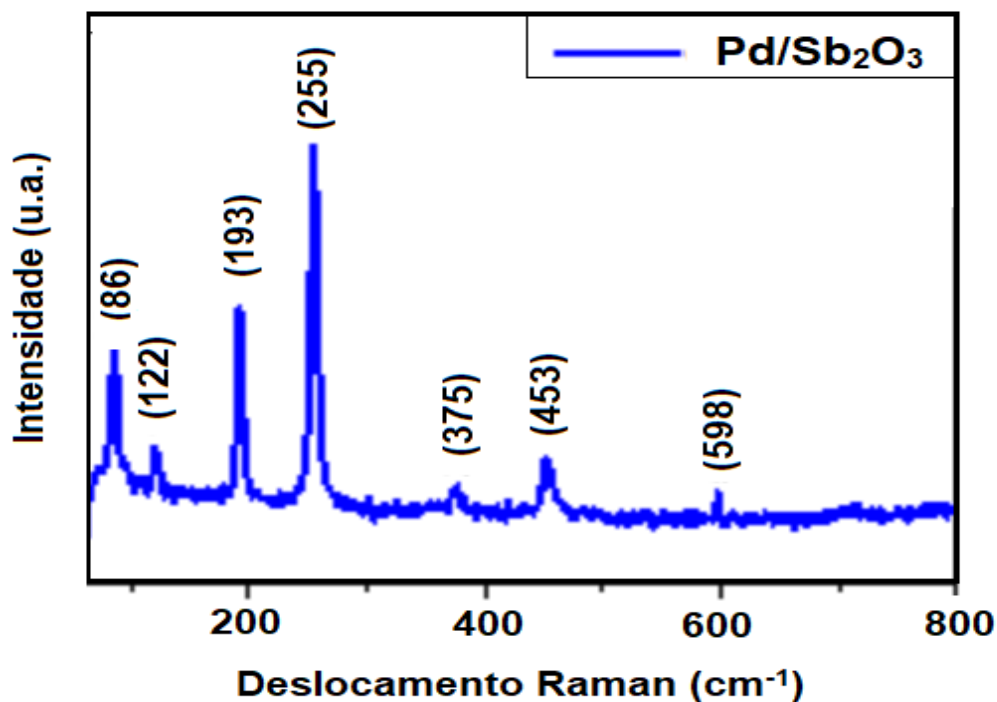
Fonte: Próprio autor

A identificação dos picos foi feita comparando com fichas já registradas na literatura, os picos referentes ao Sb_2O_3 foram identificados utilizando a ficha JCPDS 01-072/1334 (*ICSD collection code 016851*) e os picos do paládio pela ficha JCPDS 01-087/0645 (*ICSD collection code 064922*, grupo espacial Fm-3m e parâmetros de rede $a = b = c = 3,867 \text{ \AA}$). Os picos intensos e estreitos indicam que a amostra decorada possui boa qualidade cristalina assim como foi observado na amostra pura de Sb_2O_3 . A contribuição do paládio é evidenciada pelos picos (111) e (200). O pico (111) é consideravelmente mais largo do que os picos referentes ao Sb_2O_3 , isso deve-se a dimensão nanométrica do paládio, fator que caracteristicamente implica em alargamentos dos picos do difratograma de amostras cristalinas [66, 67]

4.2.3 Espectro Raman das amostras de Pd/Sb_2O_3

Assim como para o Sb_2O_3 , a amostra de Pd/Sb_2O_3 também foi submetida a análise via espectroscopia Raman. O espectro obtido está apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Espectro Raman obtido para a amostras de Pd/Sb_2O_3 . Os picos indicam que a amostra se manteve na fase cúbica do Sb_2O_3 . É possível notar o aparecimento de um pico em 598 cm^{-1}



Fonte: Próprio autor

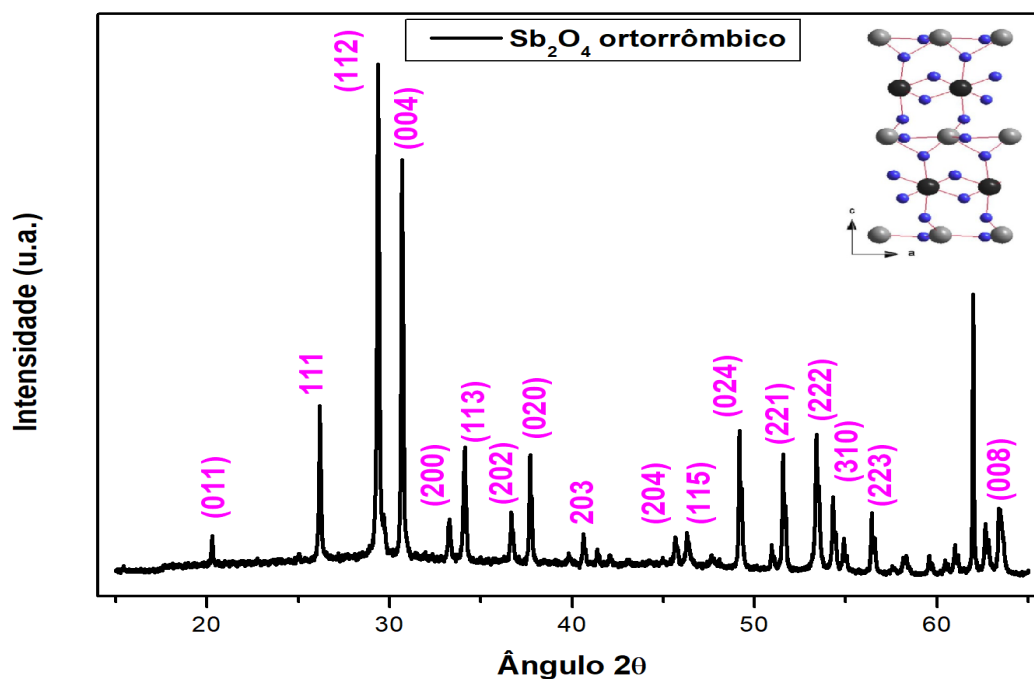
Os picos em 86, 122, 193, 255, 375, 453 cm^{-1} são característicos da estrutura cúbica do Sb_2O_3 pertencente ao grupo espacial Fd-3m e modos normais de vibração de simetria F_{2g} -translacional, E_g , F_{2g} , A_{1g} , F_{2g} e A_{1g} respectivamente [63]. Realizando um comparativo com o espectro Raman da amostra de Sb_2O_3 coletada da região 3 (Figura 29.c) constata-se que ocorreu uma pequena perda na simetria dos picos, também é possível notar o desaparecimento dos picos em 146 e 714 cm^{-1} bem como o surgimento de um pico em 598 cm^{-1} . Acreditamos que a adição de nanopartículas de paládio não seriam suficiente para causar tais alterações, mas sim a possíveis defeitos superficiais e aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio. Para obter maiores informações sobre as mudanças observadas seria necessário submeter a amostra a testes de quebra das regras de seleção, tal teste não foi realizado devido a ausência de polarizador no equipamento e morfologia da amostra.

4.3 ANÁLISE ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE Sb_2O_4

4.3.1 Espectro de difração de raios-X das amostras de Sb_2O_4

Um primeiro passo para a análise estrutural das amostras de Sb_2O_4 sintetizadas foi a caracterização através da técnica de difratometria de raios-X. O espectro de difração obtido para as amostras está apresentado na Figura 34.

Figura 34 – Difratograma de raios-X obtidos para amostras de Sb_2O_4 . O padrão de picos correspondem a fase ortorrômbica do Sb_2O_4 . A alta intensidade dos picos referentes aos planos (112) e (004) pode indicar uma possível competição como plano preferencial de crescimento



Fonte: Próprio autor

Uma análise cuidadosa desse difratograma possibilitou a identificação da fase cristalina da amostra a partir da comparação com a ficha cristalográfica JCPDS 071-0143 (*ICSD collection code: 000919*). De acordo com as referida ficha, as amostras coletadas possuem estrutura cristalina do Sb_2O_4 ortorrômbico com parâmetros de rede $a=5,456 \text{ \AA}$, $b=4,814 \text{ \AA}$ e $c=11,787 \text{ \AA}$ e grupo pontual $Pna2$.

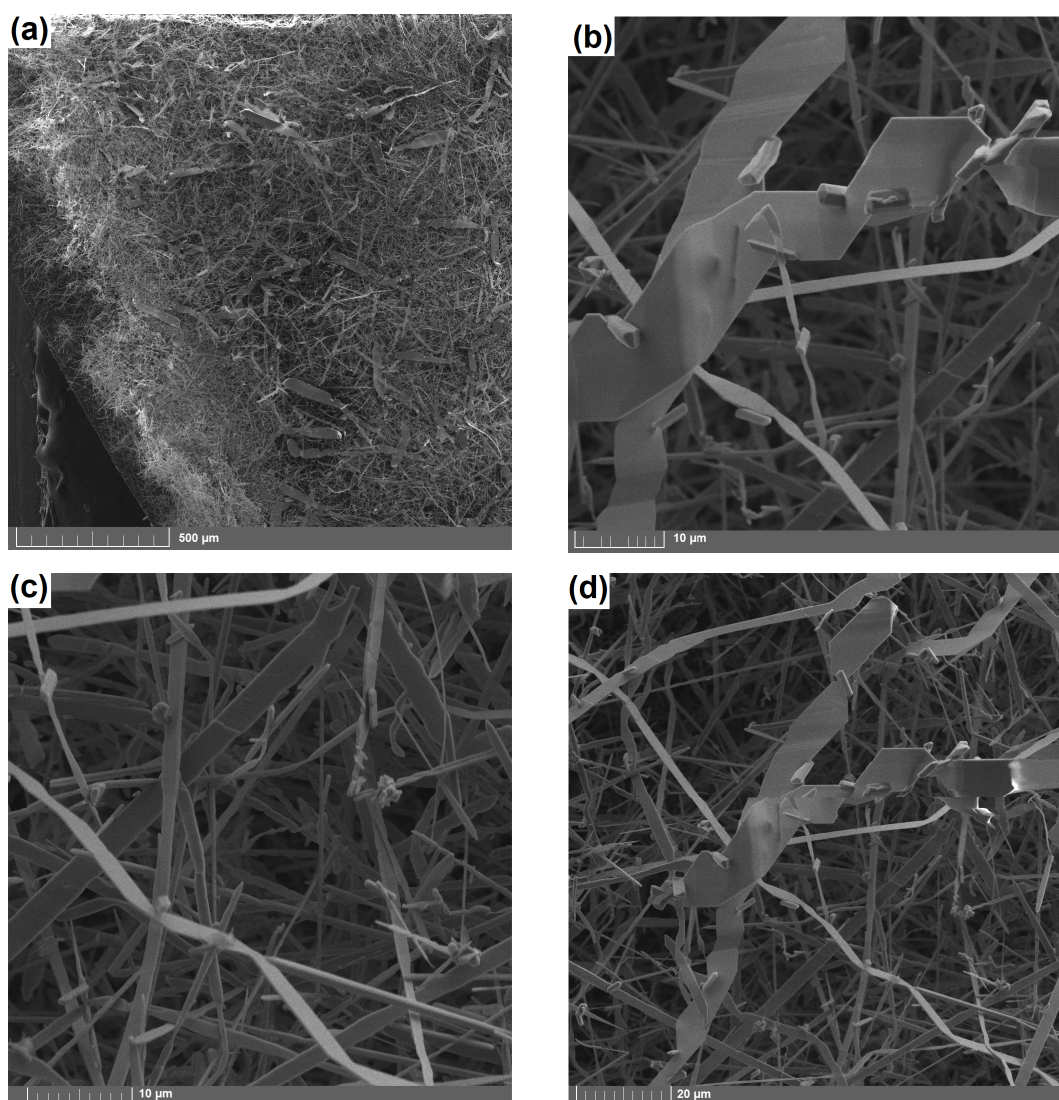
A presença de picos estreitos e bem delineados são uma evidência que as amostras sintetizadas possuem alta cristalinidade. Dois picos, (112) e (004), apresentam uma alta intensidade de sinal, sendo o pico (112) o mais intenso. A razão entre as intensidades desses dois picos é de aproximadamente 1,2, isso nos leva a acreditar que esses dois planos podem competir como plano preferencial de crescimento. Outro aspecto interessante que se pode

observar nesse difratograma é a ausência de picos referentes ao ouro, pois como descrito na seção 2.3.1, o crescimento unidirecional de estruturas cristalinas com o uso de um metal como catalizador possui como característica apresentar esferas desse metal nas extremidades da estrutura final, que no caso desse trabalho seriam esferas de ouro.

4.3.2 Análise morfológica através de imagens obtidas em FEG-SEM

As micrografias obtidas das amostras de Sb_2O_4 estão apresentadas na Figura 35

Figura 35 – Micrografias obtidas para as amostras de Sb_2O_4 . (a) mostra uma grande região do substrato onde é possível observar estruturas com morfologias de fios, bastões e fita. (b) e (d) apresentam estruturas em forma de fitas em zig-zag. (c) mostra que ocorreu o crescimento de micro e nanofios.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 35.(a) é possível notar que o material cresceu sobre todo o substrato e também

é possível notar a formação de mais de um tipo de estrutura: a região mais próxima da borda do substrato apresenta estruturas com morfologias semelhantes a fios e bastões ²; já a região mais afastada da borda apresenta morfologias em forma de fitas e possivelmente nanofios. Na Figura 35.(b) e na Figura 35.(d) é possível observar estruturas em forma de fitas em *zig-zag* com comprimento da ordem de dezenas de microns e larguras que variam num intervalo entre 1 μm e 10 μm . Observa-se ainda ao longo dessas fitas a formação de estruturas semelhantes a bastões que são originados por de um processo de renucleação. Esses bastões apresentam formatos variados com tamanhos entre 0,3 μm e 2,44 μm .

Crescimento de estruturas em *zig-zag* já foram observados em outros óxidos como por exemplo o SnO_2 e o ZnO e revelam que essa formação está relacionada tanto a cinética do crescimento quanto a alterações locais na concentração do precursor [68, 69, 70]. Isso concorda com crescimento por mecanismos *VLS-like* já que eles são extremamente influenciados por alterações locais durante o processo de crescimento. Até onde conhecemos nunca foi observado esse tipo de morfologia para crescimento de estruturas de Sb_2O_4 .

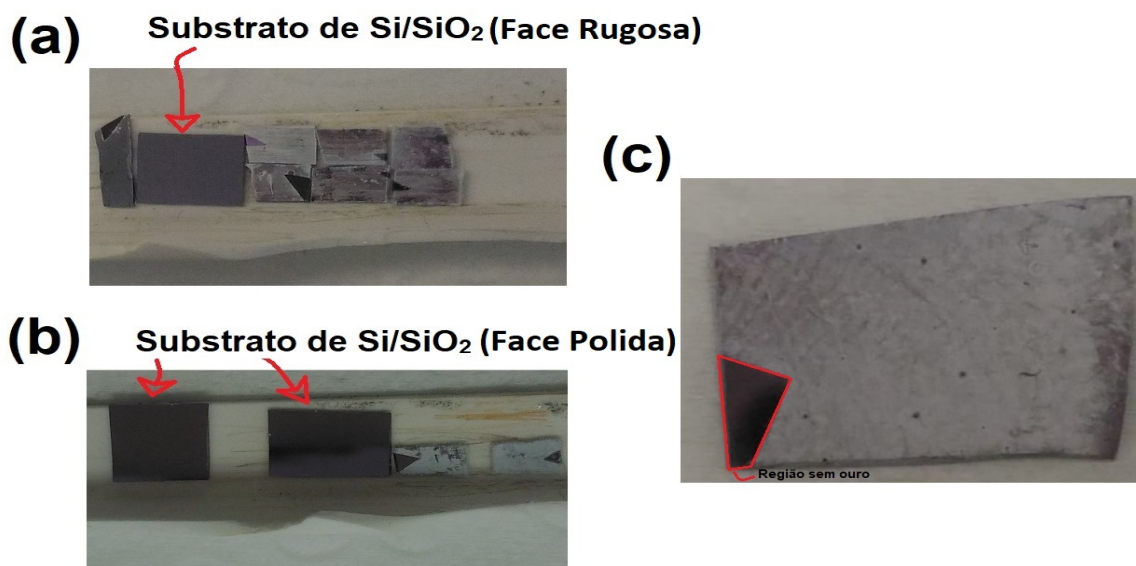
Na Figura 35.(c) e na Figura 35.(d) é possível notar a presença de micro e nano fios com comprimentos entre 0,165 μm e 2,85 μm e espessuras entre 17 nm e 285 nm. Essa parece ser a morfologia predominante sobre o substrato, elas também não possuem estrutura complexa em *zig-zag*, mas apresenta pequeno grau de renucleação.

Um fato importante revelado pelas imagens de microscopia foi que o crescimento das estruturas de Sb_2O_4 ocorre apenas em regiões do substrato onde há ouro, o que era esperado para crescimento via VLS. A característica principal desse processo é a presença de nanopartículas do metal catalizador na extremidade das estruturas obtidas, entretanto, essa característica não foi observada em nossas amostras.

A necessidade de ouro para o crescimento foi investigada realizando-se testes de crescimentos com substratos de Si/SiO_2 sem ouro ou recobertos parcialmente com ouro. Imagens dos substratos estão apresentadas na Figura 35.

² Nanofios assim são denominados por possuírem seção transversal quadrada ou circular e nanofitas possuem seções retangulares

Figura 36 – Substratos após o procedimento de síntese descrito na seção 3.3. Os substratos indicados por setas vermelhas em (a) e (b) não foram submetidos à deposição de nanopartículas de ouro. (c) mostra um substrato onde ocorreu crescimento de estruturas de Sb_2O_4 , a região destacada corresponde ao local em que a garra da vaporizadora prende o substrato e que não recebeu nanopartículas de ouro.

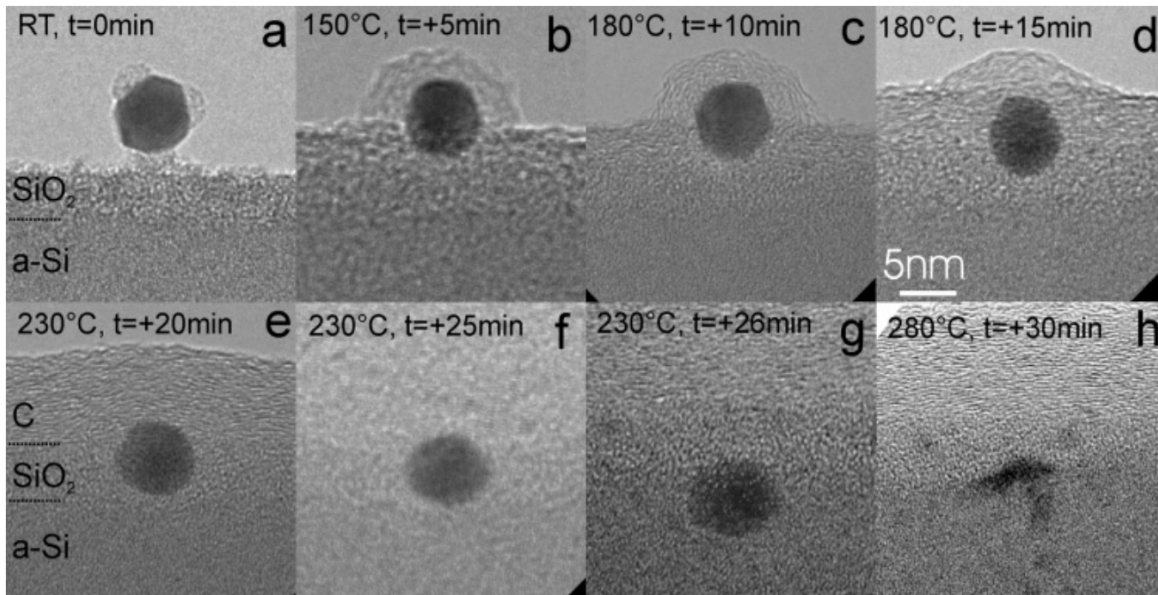


Fonte: Próprio autor

A Figura 36.a apresenta o resultado de um crescimento realizado com um substrato de Si/SiO_2 , a parte rugosa foi posicionada para cima de modo a ser a superfície em contato com o vapor de antimônio, nenhum crescimento foi identificado sobre esse substrato. O mesmo procedimento foi realizado com a parte polida de um substrato de Si/SiO_2 voltada para cima, como mostra a Figura 36.b, e novamente não ocorreu crescimento. Apenas os substratos com ouro em sua superfície apresentaram formação de estruturas de Sb_2O_4 . A Figura 36.c mostra um substrato de $Si/SiO_2 - Au$, a região destacada em vermelho não foi submetida a deposição de ouro.

A temperatura na qual se inicia o processo de oxidação térmica está consideravelmente acima da temperatura de volatilização da camada nanométrica de ouro, portanto, espera-se que praticamente todo ele tenha evaporado do substrato. B. Johannes et al (2008) [71] realizou um estudo que mostra nanopartículas de ouro difundindo através da superfície do SiO_2 já à 150 °C (Figura 37) e também mostra que para uma camada suficientemente fina de SiO_2 essas nanopartículas de ouro podem atravessá-la completamente. Também é possível notar que no início do aquecimento parte da superfície do SiO_2 se move e encapsula a nanopartícula de ouro.

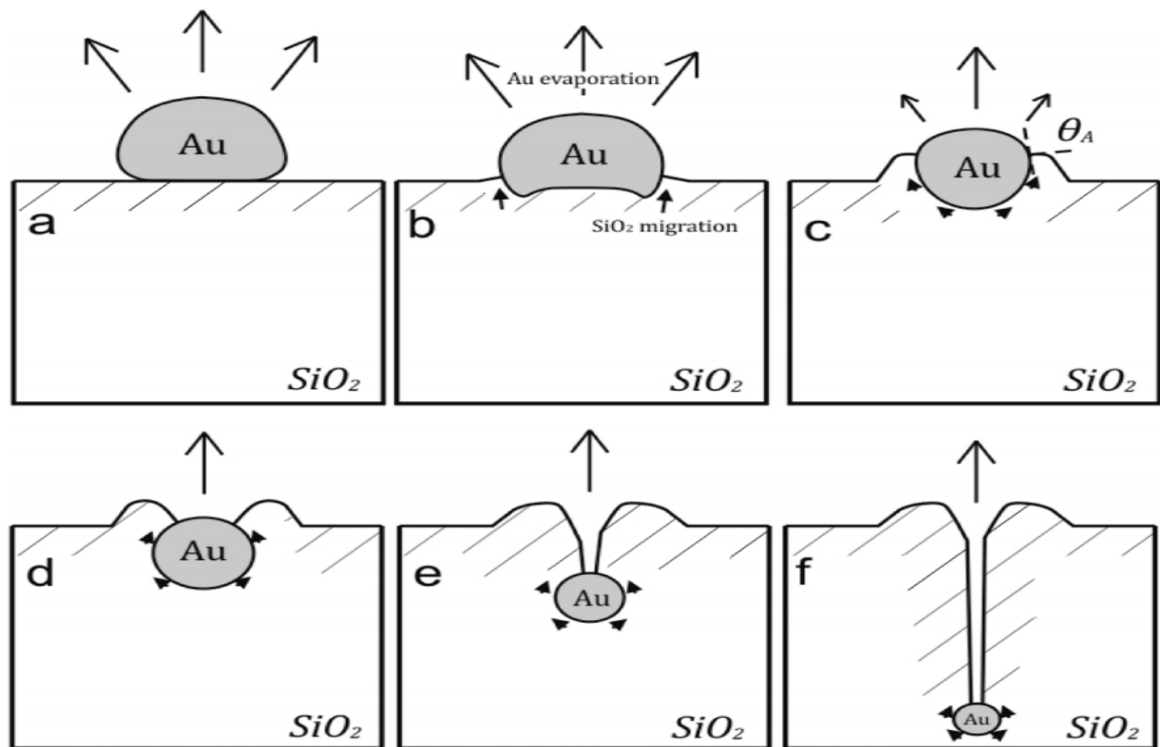
Figura 37 – Micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, é possível observar a a difusão de uma nanopartícula ao se variar a temperatura



Fonte: Adaptado de [71]

Um modelo para esse processo de difusão foi proposto por de Vreede, Lennart J. et al (2015) [72] e está apresentado na Figura 38.

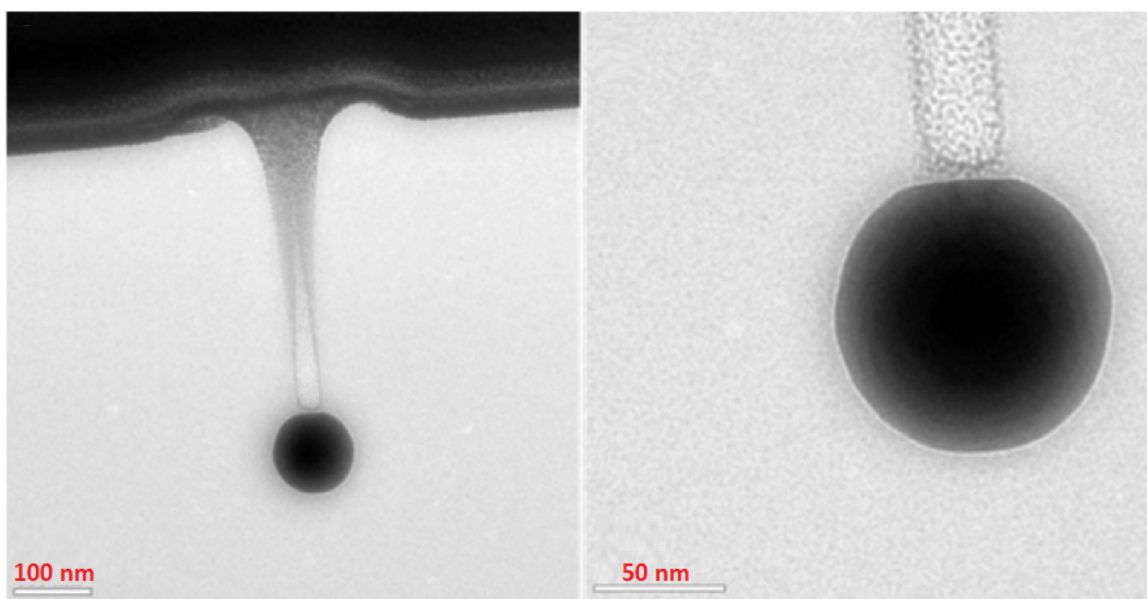
Figura 38 – Modelo para o processo de difusão de nanopartículas de ouro através da superfície do SiO_2



Fonte: Adaptado de [72]

Esse modelo propõe que o ouro se difunde, mas também evapora durante o aquecimento. Ele também considera a migração de parte do SiO_2 como se tentasse encapsular o ouro, mas nesse caso não ocorre o encapsulamento total das nanopartícula. Um exemplo de poro formado durante esse trabalho está apresentado na Figura 39.

Figura 39 – Nanoporo produzido pela difusão de uma nanopartícula de ouro através da superfície do SiO_2



Fonte: Adaptado de [72]

Nesta imagem é possível visualizar a difusão do ouro, a migração do SiO_2 e que o poro não terá necessariamente o diâmetro da nanopartícula. É importante ressaltar que o procedimento para formação desses poros consiste em levar o substrato à 1050 °C, temperatura maior do que a utilizada na síntese apresentada nessa dissertação.

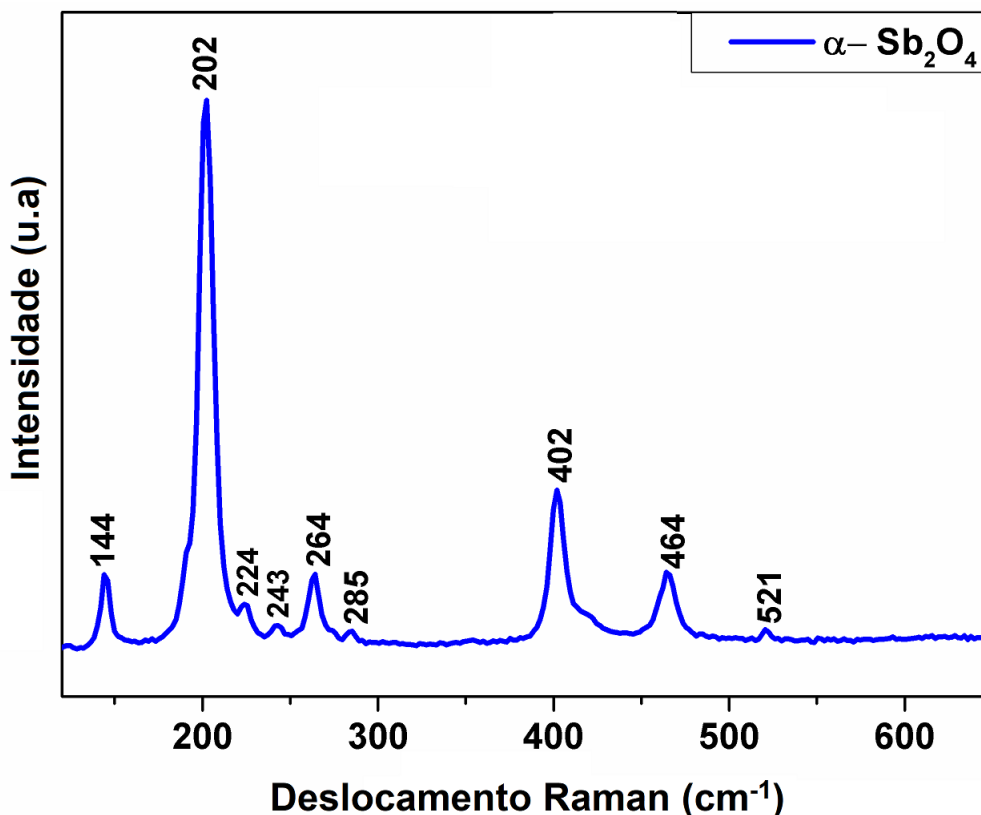
Levando essas dados em conta acreditamos que o ouro presente no substrato evapora, mas também se difunde através do SiO_2 . O fato do ouro não ser detectado em nenhuma das medidas apresentadas nesse trabalho pode ser atribuído justamente ao processo de difusão, pois as técnicas utilizadas não conseguem detectar o ouro que difundiu. Assim, são necessárias medidas mais precisas para o entendimento completo do mecanismo de crescimento dessa síntese.

Ainda sim, levando em conta os resultados apresentados nessa dissertação aliado ao que foi apresentado acima é possível propor um mecanismo de crescimento. Acreditamos que nesse processo ocorra um mecanismo misto (VLS aliado ao VS) onde o ouro atua como catalisador e produz um núcleo inicial de Sb_2O_4 através do mecanismo VLS, mas após a difusão do ouro o mecanismo de crescimento dominante passa a ser o VS.

4.3.3 Espectro Raman da amostra de Sb_2O_4

A Figura 40 apresenta o espectro Raman obtido de uma amostra de Sb_2O_4 .

Figura 40 – Espectro Raman da amostra de Sb_2O_4 . O padrão de picos indica a fase cristalina ortorrômbica do Sb_2O_4 . A alta intensidade do pico referente ao plano (202) pode indicar um direção preferencial de crescimento.



Fonte: Próprio autor

O espectro Raman apresentado na Figura 40 apresenta os principais picos associados à amostra ortorrômbica do Sb_2O_4 [40, 41]. A estrutura molecular do $\alpha-Sb_2O_4$ apresenta três tipo de ligações características, $O - Sb^{3+} - O$, $O - Sb^{5+} - O$ e $Sb^{3+} - O - Sb^{5+}$. Os picos observados 144, 202 e 264 cm^{-1} correspondem a vibração da ligação $O - Sb^{3+} - O$ e os picos em 402 e 464 cm^{-1} correspondem ao alongamento da ligação concordando assim com dados repostados na literatura $Sb^{3+} - O - Sb^{5+}$ [20].

As observações de tais picos evidenciam que as amostra nanoestruturadas sintetizadas são ortorrômbicas além disso, a presença de picos intensos e bem delineados são indicativos de que as amostras sintetizadas possuem alta qualidade cristalina em acordo com os dados obtidos da difração de Raios-X. Novamente, não foi observado nenhum sinal referente as nanopartículas de ouro.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos sobre as estruturas de Sb_2O_3 , Pd/Sb_2O_3 e Sb_2O_4 foi possível chegar a seguintes conclusões.

A morfologia das amostras de Sb_2O_3 possui forte relação com a temperatura da região em que são formadas além disso, para temperaturas abaixo de 600 °C o crescimento das amostras se dá a partir do empilhamento da aglomeração de partículas menores ou *building blocks*. Outro fato evidenciado foi a existência de uma temperatura de transição entre as fases cristalinas α e β do Sb_2O_3 , pois apenas acima de 630 °C ocorre a formação de $\beta - Sb_2O_3$. O método se mostrou eficiente e de boa reprodutibilidade

A técnica utilizada para decoração superficial das microesferas de Sb_2O_3 com nanopartículas de paládio se mostrou viável e eficaz uma vez que não compromete a qualidade cristalina das amostras. A alteração que ocorre na morfologia, passando de microesferas para formas porosas, acaba por aumentar sua área superficial o que pode tornar o material atrativo para aplicações eletroquímicas.

As amostras sintetizadas de Sb_2O_4 apresentam boa qualidade cristalina e dimensões micro e nanométricas. O crescimento de $\alpha - Sb_2O_3$ condiz com o previsto na literatura uma vez que a região onde ocorre o crescimento está numa temperatura maior que a de transição Sb_2O_3/Sb_2O_4 e abaixo da de transição $\alpha - Sb_2O_4/\beta - Sb_2O_4$. O grande diferencial desse crescimento está no fato em que a síntese em si foi preparada visando um processo de crescimento dirigido pelo mecanismo VLS, cujo o uso de um substrato com material catalisador em sua superfície é característico, entretanto não se observa características desse mecanismo no material final. A necessidade de ouro para que ocorra o crescimento junto a sua facilidade de difusão de nanopartículas de ouro através da superfície do SiO_2 nos leva acreditar que o crescimento ocorra através de um mecanismo misto (VLS+VS), entretanto o real entendimento desse crescimento necessita de outras técnicas de caracterização como por exemplo uma micrografia *cross section* com o uso de um microscópio eletrônico de transição de alta resolução.

REFERÊNCIAS

- 1 GILJOHANN, D. A. et al. Gold nanoparticles for biology and medicine. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 49, n. 19, p. 3280–3294, 2010.
- 2 NEUPANE, M. P. et al. Titania nanotubes supported gelatin stabilized gold nanoparticles for medical implants. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 32, p. 12078–12082, 2011.
- 3 XIANG, C. et al. Ammonia sensor based on polypyrrole–graphene nanocomposite decorated with titania nanoparticles. *Ceramics International*, Elsevier, v. 41, n. 5, p. 6432–6438, 2015.
- 4 PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 291, n. 5510, p. 1947–1949, 2001.
- 5 STARK, W. J. et al. Flame aerosol synthesis of vanadia–titania nanoparticles: structural and catalytic properties in the selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 197, n. 1, p. 182–191, 2001.
- 6 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.
- 7 WAGNER, R.; ELLIS, W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied physics letters*, AIP, v. 4, n. 5, p. 89–90, 1964.
- 8 BERENGUE, O. M. et al. Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos. Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- 9 RAMÍREZ, T. C. *Síntesis, caracterización estructural y propiedades físicas de micro y nano estructuras de óxido de antimonio*. [S.l.]: Universidad Complutense de Madrid, 2015.
- 10 CHIN, H. S.; CHEONG, K. Y.; RAZAK, K. A. Review on oxides of antimony nanoparticles: synthesis, properties, and applications. *Journal of materials science*, Springer, v. 45, n. 22, p. 5993–6008, 2010.
- 11 CHAND, N.; VERMA, S. Surface and strength properties of PVC-Sb₂O₃ flame retardant coated sunhemp fiber. *Journal of Fire Sciences*, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 9, n. 4, p. 251–258, 1991.
- 12 SATYANARAYANA, T. et al. Role of titanium valence states in optical and electronic features of PbO–Sb₂O₃–B₂O₃: TiO₂ glass alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 482, n. 1-2, p. 283–297, 2009.
- 13 BADAWY, W.; EL-TAHER, E. Preparation and electrochemical behaviour of some metal oxide films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 158, n. 2, p. 277–284, 1988.
- 14 YAMAZOE, N. et al. Surface state and active surface layer formation of Fe₂O₃-Sb₂O₄ catalyst in propene oxidation. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S.l.]: Elsevier, 1981. v. 7, p. 1239–1253.

- 15 FATTORE, V. et al. Oxidation of propene in the absence of gaseous oxygen: II. bismuth molybdates and iron antimonates. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 37, n. 2, p. 223–231, 1975.
- 16 CARRAZAN, S. et al. Synergetic effects in multiphase catalysts: the role of FeSbO_4 as donor—acceptor of spillover oxygen. *Catalysis today*, Elsevier, v. 32, n. 1-4, p. 311–319, 1996.
- 17 SUN, Q. et al. High capacity Sb_2O_4 thin film electrodes for rechargeable sodium battery. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 13, n. 12, p. 1462–1464, 2011.
- 18 LIU, H. et al. Selective ammoxidation of isobutylene to methacrylonitrile on a new family of crystalline Re–Sb–O catalysts. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 200, n. 1, p. 69–78, 2001.
- 19 ALLEN, J. P. et al. Electronic structures of antimony oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 28, p. 14759–14769, 2013.
- 20 GILLIAM, S. J. et al. A theoretical and experimental study of Sb_4O_6 : vibrational analysis, infrared, and raman spectra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 60, n. 1-2, p. 425–434, 2004.
- 21 SVENSSON, C. The crystal structure of orthorhombic antimony trioxide, Sb_2O_3 . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography, v. 30, n. 2, p. 458–461, 1974.
- 22 ZHANG, Z.; GUO, L.; WANG, W. Synthesis and characterization of antimony oxide nanoparticles. *Journal of materials Research*, Cambridge University Press, v. 16, n. 3, p. 803–805, 2001.
- 23 ZHANG, J.; GAO, L. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by a new hydrothermal method. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 87, n. 1, p. 10–13, 2004.
- 24 PADILLA, R.; CHAMBI, L.; RUIZ, M. Antimony production by carbothermic reduction of stibnite in the presence of lime. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, v. 50, n. 1, p. 5–13, 2014.
- 25 JHA, A. K.; PRASAD, K.; PRASAD, K. A green low-cost biosynthesis of Sb_2O_3 nanoparticles. *Biochemical engineering journal*, Elsevier, v. 43, n. 3, p. 303–306, 2009.
- 26 LIU, Y. et al. Preparation of nanocrystalline antimony oxide powders by use of γ -ray radiation—oxidization route. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 49, n. 1, p. 42–45, 1997.
- 27 PRADEEP, N. et al. Antimony oxide nanobelts: synthesis by chemical vapour deposition and its characterisation. *International Journal of Nanotechnology*, Inderscience Publishers (IEL), v. 14, n. 9-11, p. 752–761, 2017.
- 28 DENG, Z. et al. Synthesis and purple-blue emission of antimony trioxide single-crystalline nanobelts with elliptical cross section. *Nano Research*, Springer, v. 2, n. 2, p. 151–160, 2009.

- 29 LI, K.; LIU, H.; WANG, G. Sb_2O_3 nanowires as anode material for sodium-ion battery. *Arabian Journal for Science and Engineering*, Springer, v. 39, n. 9, p. 6589–6593, 2014.
- 30 FAN, G.; HUANG, Z. Simple carbothermal reduction route for Sb_2O_3 submicron rods. *Micro & Nano Letters*, IET, v. 6, n. 1, p. 55–58, 2011.
- 31 LIU, L. et al. A facile route to the fabrication of morphology-controlled Sb_2O_3 nanostructures. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 12, n. 5, p. 882–886, 2010.
- 32 FAN, G. et al. Synthesis of micro-sized Sb_2O_3 hierarchical structures by carbothermal reduction method. *Materials Letters*, Elsevier, v. 65, n. 8, p. 1141–1144, 2011.
- 33 GOLUNSKI, S. E.; JACKSON, D. Antimony oxides: a guide to phase changes during catalyst preparation. *Applied Catalysis*, Elsevier, v. 48, n. 1, p. 123–135, 1989.
- 34 WACASER, B. A. et al. Preferential interface nucleation: an expansion of the VLS growth mechanism for nanowires. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 2, p. 153–165, 2009.
- 35 CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Micro- and nanostructures of Sb_2O_3 grown by evaporation–deposition: Self assembly phenomena, fractal and dendritic growth. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 135, n. 2-3, p. 1096–1103, 2012.
- 36 CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Sb_2O_3 microrods: self-assembly phenomena, luminescence and phase transition. *Journal of nanoparticle research*, Springer, v. 15, n. 5, p. 1667, 2013.
- 37 REN, G. et al. Synthesis of α - Sb_2O_4 nanorods by a facile hydrothermal route. *Materials Letters*, Elsevier, v. 63, n. 6-7, p. 605–607, 2009.
- 38 KIM, H. W. et al. Synthesis and characterization of orthorhombic Sb_2O_4 nanowire prepared by heating Sb_2S_3 powder. *Electrochemical and Solid-State Letters*, The Electrochemical Society, v. 15, n. 6, p. K49–K52, 2012.
- 39 LIU, S. et al. Influence of calcination temperature on the structure, morphology and composition of micro α - Sb_2O_4 crystals. *Ceramics International*, Elsevier, v. 40, n. 10, p. 15991–15995, 2014.
- 40 CODY, C.; DICARLO, L.; DARLINGTON, R. Vibrational and thermal study of antimony oxides. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 18, n. 6, p. 1572–1576, 1979.
- 41 MESTL, G. et al. $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_4$ in reducing/oxidizing environments: an in situ raman spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 98, n. 44, p. 11276–11282, 1994.
- 42 VOIT, E.; PANASENKO, A.; ZEMNUKHOVA, L. Vibrational spectroscopic and quantum chemical study of antimony (iii) oxide. *Journal of Structural Chemistry*, Springer, v. 50, n. 1, p. 60–66, 2009.
- 43 PEREIRA, C. F. Eletrodos de diamante modificados com cobre por processo electroless aplicados na remoção de nitrato utilizando reator de fluxo.

- 44 AZARNIYA, A.; RASOOLI, A. High-temperature mechanisms of hydrogen evolution in Ni–P coated titanium hydride (TiH₂) powder. *Advanced Powder Technology*, Elsevier, v. 27, n. 1, p. 281–288, 2016.
- 45 SAMSONOV, G. V. *The Oxide Handbook*. [S.l.]: Plenum Press, 1973.
- 46 HOA, N. D. et al. Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO₂ nanowires for enhancement of CO gas-sensing performance. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 265, p. 124–132, 2014.
- 47 WEI, Y. et al. Polydopamine-assisted decoration of ZnO nanorods with Ag nanoparticles: an improved photoelectrochemical anode. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 16, p. 5045–5052, 2013.
- 48 SONG, Y.-Y.; GAO, Z.-D.; SCHMUKI, P. Highly uniform Pt nanoparticle decoration on TiO₂ nanotube arrays: a refreshable platform for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 13, n. 3, p. 290–293, 2011.
- 49 LIN, C.-H.; CHEN, T.-T.; CHEN, Y.-F. Photocurrent enhancement of SnO₂ nanowires through Au-nanoparticles decoration. *Optics express*, Optical Society of America, v. 16, n. 21, p. 16916–16922, 2008.
- 50 ZHANG, Y. et al. Decoration of ZnO nanowires with Pt nanoparticles and their improved gas sensing and photocatalytic performance. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 21, n. 28, p. 285501, 2010.
- 51 CIAPINA, E. et al. Metal loading effects on carbon-supported Pd electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 43, n. 37, p. 17748–17752, 2018.
- 52 GONÇALVES, R. A. et al. Nanostructured pd/sb₂o₃: A new and promising fuel cell electrocatalyst and non-enzymatic amperometric sensor for ethanol. *Applied Surface Science*, Elsevier, 2019.
- 53 GONÇALVES, R. A. Estudo da incorporação de boro em diamante micro-e nano-cristalino por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).
- 54 INKSON, B. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 17–43.
- 55 LIU, J. et al. Secondary facet-selective nucleation and growth: highly oriented straight SnO₂ nanowire arrays on primary microrods. *Crystal Growth and Design*, ACS Publications, v. 9, n. 4, p. 1757–1761, 2009.
- 56 LEE, G.-H. Cactus-like SnO₂ nanostructures grown by thermal evaporation technique. *Materials Transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 54, n. 11, p. 2159–2161, 2013.
- 57 LUPAN, O. et al. Nanofabrication and characterization of ZnO nanorod arrays and branched microrods by aqueous solution route and rapid thermal processing. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 145, n. 1-3, p. 57–66, 2007.
- 58 SOUNART, T. L. et al. Secondary nucleation and growth of ZnO. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 129, n. 51, p. 15786–15793, 2007.

- 59 GONÇALVES, R. A. et al. Synthesis of orthorhombic Sb_2O_3 branched rods by a vapor–solid approach. *Nano-Structures & Nano-Objects*, Elsevier, v. 16, p. 127–133, 2018.
- 60 SHEN, Q. et al. ZnO/CdS hierarchical nanospheres for photoelectrochemical sensing of Cu^{2+} . *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 36, p. 17958–17964, 2011.
- 61 MIAO, Z. et al. Large-scale production of self-assembled SnO_2 nanospheres and their application in high-performance chemiluminescence sensors for hydrogen sulfide gas. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 18, p. 1791–1796, 2007.
- 62 ZHANG, J. et al. Nearly monodisperse Cu_2O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 18, n. 4, p. 867–871, 2006.
- 63 PEREIRA, A. L. et al. Structural and vibrational study of cubic Sb_2O_3 under high pressure. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 17, p. 174108, 2012.
- 64 SANDER, T.; REINDL, C. T.; KLAR, P. J. Breaking of raman selection rules in Cu_2O by intrinsic point defects. *MRS Online Proceedings Library Archive*, Cambridge University Press, v. 1633, p. 81–86, 2014.
- 65 NAIDU, B. et al. Photoluminescence and raman spectroscopic investigations of morphology assisted effects in Sb_2O_3 . *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 474, n. 1-3, p. 180–184, 2009.
- 66 TEIXEIRA, E. M. Refinamento de tamanho de partícula e microdeformação de amostras policristalinas através de perfis de difração de raios-x utilizando as teorias cinemática e dinâmica. *Universidade Federal do Ceará-Centro de Ciências-Departamento de Física, Fortaleza-Ceará*, 2013.
- 67 WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.
- 68 WANG, L.; CHEN, K.; DONG, L. Synthesis of exotic zigzag ZnO nanoribbons and their optical, electrical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 41, p. 17358–17361, 2010.
- 69 YANG, Y. et al. Synthesis and characterization of Sb-Doped ZnO nanobelts with single-side zigzag boundaries. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 46, p. 17916–17919, 2008.
- 70 DUAN, J. et al. Single crystal SnO_2 zigzag nanobelts. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 127, n. 17, p. 6180–6181, 2005.
- 71 BISKUPEK, J.; KAISER, U.; FALK, F. Heat-and electron-beam-induced transport of gold particles into silicon oxide and silicon studied by in situ high-resolution transmission electron microscopy. *Journal of electron microscopy*, Oxford University Press, v. 57, n. 3, p. 83–89, 2008.
- 72 VREEDE, L. J. de; BERG, A. van den; EIJKEL, J. C. Nanopore fabrication by heating Au particles on ceramic substrates. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 1, p. 727–731, 2015.