

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

PEDRO HENRIQUE SUMAN

CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ESTANHO COMO  
SENSORES DE GÁS

Araraquara  
2012

PEDRO HENRIQUE SUMAN

CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ESTANHO COMO  
SENSORES DE GÁS

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Araraquara  
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

S955c Suman, Pedro Henrique  
Caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho como sensores de gás / Pedro Henrique Suman. - Araraquara : [s.n], 2012  
111 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

1. Materiais. 2. Nanotecnologia. 3. Sensores de gás.  
I. Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Odair e Marlene, pelo amor e carinho e  
aos meus irmãos, Paulo e Rodrigo.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por me dar forças todos os dias da minha vida.

Aos meus pais, Odair e Marlene, que são as pessoas mais importantes da minha vida, pelo amor, carinho e compreensão.

Ao Prof. Marcelo Ornaghi Orlandi pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff e à Prof<sup>a</sup> Sonia Maria Zanetti pelas sugestões durante o Exame Geral de Qualificação que ajudaram a enriquecer este trabalho.

Ao Prof. Dr. Harry Tuller por permitir a realização das medidas elétricas no Laboratório de Eletrocerâmicas e Física de Cristais do *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), nos EUA.

À todos os amigos do LIEC/Araraquara (que não citarei todos os nomes) pela amizade e pelos momentos de alegria. Em especial, ao Anderson pelo auxílio nas medidas elétricas e ao Diogo pela ajuda de forma geral.

À Cibele pelo carinho e companheirismo.

Ao POSMAT pela oportunidade de realizar este trabalho.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“A cada nova descoberta da ciência é  
mais uma revelação da ordem que Deus  
incorporou ao Seu Universo”.*

*(Dr. Warren Weaver)*

## RESUMO

Nos últimos anos, o interesse pelos materiais nanoestruturados vem permitindo que esta seja uma das áreas de maior evolução científica. O estudo das propriedades destes materiais caminha em passos largos e os resultados indicam que existem muitas vantagens em se utilizar materiais em escala reduzida. Neste trabalho, nanoestruturas de óxido de estanho foram sintetizadas pelo método de redução carbotérmica a fim de verificar o comportamento desses materiais como sensores de gás. Os materiais coletados após as sínteses foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise de área de superfície específica (BET), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) e medidas elétricas em corrente contínua. Os resultados mostraram que o controle da atmosfera de síntese permite obter nanoestruturas de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ). Pelas análises por MEV-FEG foi possível observar que o material crescido na fase  $\text{SnO}$  é constituído por nanofitas e discos enquanto os materiais crescidos nas fases  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  são constituídos unicamente por nanofitas. As análises por MET mostraram que os materiais sintetizados são monocristalinos e não apresentam defeitos superficiais aparentes. A partir dos resultados das análises por BET, verificou-se que os materiais têm baixa área superficial devido à ausência de poros na superfície das nanoestruturas. Por meio dos espectros de UV-Vis foi observado que os materiais crescidos em diferentes fases apresentam valores distintos de *bandgap*. A caracterização elétrica dos materiais permitiu analisar o comportamento das nanoestruturas como sensor de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  e os resultados mostraram que todos os materiais apresentam comportamento de semicondutor do tipo *n* e uma sensibilidade e tempo de resposta dependentes da concentração de gás e da temperatura de trabalho. Melhores respostas foram alcançadas quando as nanoestruturas (especialmente os discos de  $\text{SnO}$ ) foram expostas a  $\text{NO}_2$  em temperaturas próximas a 200 °C. Por fim, modelos de interação entre as moléculas de gás e a superfície das nanoestruturas foram propostos a fim de elucidar o mecanismo responsável pela resposta dos materiais como sensores de gás.

**Palavras-chave:** Materiais. Nanotecnologia. Sensores de gás.

## ABSTRACT

In recent years the interest in nanostructured materials has permitted it to be an area of great scientific developments. The study of properties of these materials moving in leaps and bounds and results show that there are many advantages in using small-scale materials. In this study were synthesized tin oxide nanostructures by carbothermal reduction method to verify the behavior of these materials as a gas sensor. The materials collected after the synthesis were characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution scanning electron microscopy (FEG-SEM), transmission electron microscopy (TEM), analysis of specific surface area (BET), ultraviolet and visible absorption spectroscopy (UV-Vis) and dc electrical measurements. The results showed that by control synthesis atmosphere it is possible to obtain tin oxide nanomaterials with different oxidation states (SnO, SnO<sub>2</sub> and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). By FEG-SEM analysis it was observed that the material grown on SnO phase consists of nanoribbons and disks while the grown materials in SnO<sub>2</sub> and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phases consist solely of nanoribbons. The TEM analysis showed that the materials synthesized are monocrystalline and show no apparent surface defects. From the results of analyzes by BET, it was found that the materials exhibit low values of surface area due to absence of porous on the surface of nanostructures. Through UV-Vis spectra was observed that the materials grown in different phases have different values of *bandgap*. The electrical characterization of materials enabled to analyze the behavior of the nanostructures as NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO sensors and the results showed that all materials exhibit n-type semiconductor behavior and a sensitivity and response time dependent on the concentration of gas and temperature. The best results were achieved when the nanostructures (especially SnO disks) were exposed to NO<sub>2</sub> at temperatures around 200 °C. Finally, models of interaction between gas molecules and the surface of the nanostructures were proposed to elucidate the mechanism responsible for the response of materials as gas sensors.

**Keywords:** Materials. Nanotechnology. Gas sensors.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina do óxido de estanho	22
Figura 2 – Imagens de MEV de fileiras de nanofios de germânio crescidos a partir de partículas catalisadoras de ouro em 366 °C por 90s	25
Figura 3 – (a) Representação esquemática do princípio de funcionamento de um sensor de gás (b) evolução do estímulo $p'$ (concentração de gás) ao longo do tempo; (c) evolução da resposta do sensor $x'(t)$ ao longo do tempo	27
Figura 4 – Ilustração da configuração do forno tipo tubo utilizado para a síntese de nanoestruturas de óxido de estanho	33
Figura 5 – “Mapa de temperatura” do tubo de alumina utilizado para a síntese das nanoestruturas de óxido de estanho para uma temperatura de 1150 °C	34
Figura 6 – Ilustração das configurações dos dois tipos de síntese realizados. Em (a) foi de interesse manter a atmosfera de síntese inerte e em (b) foi desejada a presença de oxigênio durante o tempo de sublimação do material de partida	36
Figura 7 – Eletrodos interdigitais utilizados para caracterização dos materiais como sensores de gás	40
Figura 8 – Câmara utilizada para a caracterização das nanoestruturas como sensores de gás	42
Figura 9 – Imagens dos materiais coletados após as sínteses em (a-b) atmosfera inerte e em (c-d) atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida	45
Figura 10 – Regiões de crescimento dos materiais sintetizados em (a) atmosfera inerte e em (b) atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida	45
Figura 11 – Difratoograma do material de coloração marrom obtido após a síntese em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera inerte	47
Figura 12 – Difratoograma do material de coloração cinza obtido após a síntese em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera inerte	47
Figura 13 – Difratoograma do material de coloração branca obtido após a síntese em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida	48
Figura 14 – Difratoograma do material de coloração amarela obtido após a síntese em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida	48

Figura 15 – Imagens de MEV-FEG do material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte	50
Figura 16 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas presentes no material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte	51
Figura 17 – Histograma de distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte	51
Figura 18 – Imagens de MEV-FEG dos discos presentes no material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte, que podem apresentar superfícies (a) planas e lisas ou (b) em degraus com uma esfera no seu topo	53
Figura 19 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas presentes no material de coloração cinza obtido após a síntese em atmosfera inerte	54
Figura 20 – Histograma da distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração cinza obtido após a síntese em atmosfera inerte	55
Figura 21 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas presentes no material de coloração branca obtido após a síntese em que foi introduzido oxigênio na atmosfera de síntese	57
Figura 22 – Histograma da distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração branca	57
Figura 23 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas presentes no material de coloração amarela obtido após a síntese em que foi introduzido oxigênio na atmosfera de síntese	59
Figura 24 – Histograma da distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração amarela	60
Figura 25 – (a) Imagem de MET de uma nanofita presente do material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte. (b) Padrão de difração de elétrons e (c) imagem de HRTEM da mesma nanofita	62
Figura 26 – (a) Imagem de MET de um disco presente no material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte. (b) Padrão de difração de elétrons e (c) imagem de HRTEM do mesmo disco	63
Figura 27 – a) Imagem de MET de uma nanofita presente no material de coloração branca obtido após a síntese em atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida. (b) Padrão de difração de elétrons e (c) imagem de HRTEM da mesma nanofita	65

Figura 28 – Imagem de MET de uma nanofita presente no material de coloração amarela obtido após a síntese em atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida. (b) padrão de difração de elétrons e (c) imagem de HRTEM da mesma nanofita	66
Figura 29 – Isotermas de adsorção/dessorção dos materiais de coloração (a) marrom, (b) cinza, (c) branca e (d) amarela	68
Figura 30 – Espectro de UV-Vis do material de coloração marrom	70
Figura 31 – Espectro de UV-Vis do material de coloração cinza	70
Figura 32 – Espectro de UV-Vis do material de coloração branca	71
Figura 33 – Espectro de UV-Vis do material de coloração amarela	71
Figura 34 – Imagens de MEV-FEG das estruturas presentes no material de coloração marrom separadas após o processo de separação. Em (a) as nanofitas encontradas no material sobrenadante e em (b) os discos encontrados no material coletado do fundo do béquer	74
Figura 35 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de NO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de NO <sub>2</sub> é mostrado na parte inferior	75
Figura 36 – Variação da resistência elétrica dos discos de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de NO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de NO <sub>2</sub> é mostrado na parte inferior	75
Figura 37 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO <sub>2</sub> (material cinza) durante exposição cíclica de diferentes concentrações de NO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de NO <sub>2</sub> é mostrado na parte inferior	76
Figura 38 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> durante exposição cíclica de diferentes concentrações de NO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de NO <sub>2</sub> é mostrado na parte inferior	76
Figura 39 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO em função da (a) concentração de NO <sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho	77
Figura 40 – Sinal do sensor e tempo de resposta dos discos de SnO em função da (a) concentração de NO <sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho	78
Figura 41 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO <sub>2</sub> (material cinza) em função da (a) concentração de NO <sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho	78

Figura 42 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em função da (a) concentração de NO <sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho	79
Figura 43 – Modelo do mecanismo de interação que pode ocorrer na superfície das nanoestruturas na presença de NO <sub>2</sub> em uma temperatura de trabalho próxima a (a) 200 °C e (b) 400 °C	81
Figura 44 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de H <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás H <sub>2</sub> é mostrado na parte inferior	83
Figura 45 – Variação da resistência elétrica dos discos de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de H <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás H <sub>2</sub> é mostrado na parte inferior	83
Figura 46 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO <sub>2</sub> (material de cinza) durante exposição cíclica de diferentes concentrações de H <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás H <sub>2</sub> é mostrado na parte inferior	84
Figura 47 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> durante exposição cíclica de diferentes concentrações de H <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás H <sub>2</sub> é mostrado na parte inferior	84
Figura 48 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO em função da (a) concentração de H <sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho	85
Figura 49 – Sinal do sensor e tempo de resposta dos discos de SnO em função da (a) concentração de H <sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho	86
Figura 50 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO <sub>2</sub> (material cinza) em função da (a) concentração de H <sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho	86
Figura 51 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em função da (a) concentração de H <sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho	87
Figura 52 – Modelo do mecanismo de interação que pode ocorrer na superfície das nanoestruturas na presença de H <sub>2</sub> em uma temperatura de trabalho próxima a (a) 200 °C e (b) 400 °C	88
Figura 53 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás CO é mostrado na parte inferior	90

Figura 54 – Variação da resistência elétrica dos discos de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás CO é mostrado na parte inferior	90
Figura 55 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO <sub>2</sub> (material cinza) durante exposição cíclica de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás CO é mostrado na parte inferior	91
Figura 56 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> durante exposição cíclica de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás CO é mostrado na parte inferior	91
Figura 57 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO em função da (a) concentração de CO e da (b) temperatura de trabalho	92
Figura 58 – Sinal do sensor e tempo de resposta dos discos de SnO em função da (a) concentração de CO e da (b) temperatura de trabalho	93
Figura 59 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO <sub>2</sub> (material cinza) em função da (a) concentração de CO e da (b) temperatura de trabalho	93
Figura 60 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em função da (a) concentração de CO e da (b) temperatura de trabalho	94
Figura 61 – Modelo do mecanismo de interação que pode ocorrer na superfície das nanoestruturas na presença de CO em uma temperatura de trabalho próxima a (a) 200 °C e (b) 400 °C	95
Figura 62 – Sinal do sensor das nanoestruturas na presença de 50 ppm de NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e CO na temperatura de trabalho de 200 °C	96
Figura 63 – Sinal do sensor das nanoestruturas na presença de 50 ppm de NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e CO na temperatura de trabalho de 250 °C	97
Figura 64 – Sinal do sensor das nanoestruturas na presença de 50 ppm de NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e CO na temperatura de trabalho de 300 °C	97
Figura 65 – Sinal do sensor das nanoestruturas na presença de 50 ppm de NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e CO na temperatura de trabalho de 350 °C	98
Figura 66 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas de SnO após as medidas elétricas na presença de NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e CO	99
Figura 67 – Imagens de MEV-FEG dos discos de SnO após as medidas elétricas na presença de NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e CO	99
Figura 68 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas de SnO <sub>2</sub> (material cinza) após as medidas elétricas na presença de NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e CO	100

Figura 69 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  após as medidas elétricas na presença de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$

100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos nas sínteses de nanoestruturas de óxido de estanho em diferentes condições da atmosfera de síntese	49
Tabela 2 – Valores de área superficial específica dos reagentes utilizados nas sínteses e dos materiais obtidos pelo método de redução carbotérmica	67
Tabela 3 – Valores de <i>bandgap</i> dos materiais sintetizados	72

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Materiais nanoestruturados unidimensionais</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>Dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>)</b>	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Método de redução carbotérmica</b>	<b>23</b>
<b>2.4</b>	<b>Mecanismos de crescimento de nanoestruturas unidimensionais</b>	<b>24</b>
2.4.1	Mecanismo de crescimento por Vapor-Líquido-Sólido (VLS)	24
2.4.2	Mecanismo de crescimento por Vapor-Sólido (VS)	25
<b>2.5</b>	<b>Sensores de gás</b>	<b>26</b>
2.5.1	Sensores de gás baseados em nanoestruturas semicondutoras	30
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Configurações do sistema utilizado para a síntese das nanoestruturas</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese dos materiais nanoestruturados de óxido de estanho</b>	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização das nanoestruturas</b>	<b>37</b>
3.3.1	Difração de Raios X (DRX)	37
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)	37
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	38
3.3.4	Análise de área superficial específica pelo método BET	39
3.3.5	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	39
3.3.6	Caracterização dos materiais como sensores de gás	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Crescimento dos materiais nanoestruturados de óxido de estanho</b>	<b>44</b>
<b>4.2</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b>	<b>46</b>
<b>4.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)</b>	<b>49</b>
<b>4.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</b>	<b>61</b>
<b>4.5</b>	<b>Análise de área superficial específica (BET)</b>	<b>66</b>
<b>4.6</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</b>	<b>68</b>
<b>4.7</b>	<b>Caracterização das nanoestruturas como sensores de gás</b>	<b>73</b>
4.7.1	Caracterização das nanoestruturas como sensores de NO <sub>2</sub>	74
4.7.2	Caracterização das nanoestruturas como sensores de H <sub>2</sub>	82
4.7.3	Caracterização das nanoestruturas como sensores de CO	89

<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>102</b>
<b>6</b>	<b>ETAPAS FUTURAS</b>	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>105</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a nanociência e a nanotecnologia têm estado entre as áreas científicas mais promissoras em termos de desenvolvimento científico e tecnológico. O prefixo “nano” tem origem do grego *nánnos* e significa “anão” ou algo extremamente pequeno. Um nanômetro ( $10^{-9}$  m) corresponde à bilionésima parte do metro, algo quase 100 mil vezes menor do que a espessura de um fio de cabelo, ou ainda, algo como um grão de areia (de aproximadamente 1 mm) em relação a uma praia de mil quilômetros de extensão.

Geralmente, a nanotecnologia é associada à manipulação de materiais que apresentam ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (entre 1 e 100 nanômetros)<sup>1</sup>. No entanto, de acordo com a *International Organization of Standardization* (Organização Internacional de Padronização - ISO TC 229)<sup>2</sup> a nanotecnologia está relacionada à tecnologias que incluem: 1) Compreensão e controle da matéria e dos processos em nanoescala, tipicamente, mas não exclusivamente abaixo de 100 nanômetros em uma ou mais dimensões, onde o aparecimento de fenômenos dependentes do tamanho geralmente permite novas aplicações; 2) Utilização das propriedades dos materiais em nanoescala que diferem das propriedades dos átomos individuais, moléculas e da matéria em bulk para criar novos materiais, dispositivos e sistemas que exploram essas novas propriedades. Desta forma, a nanotecnologia pode ser melhor definida pela capacidade de manipular materiais que apresentam novas propriedades em escala reduzida, não necessariamente com dimensões abaixo de 100 nm.

Os materiais nanoestruturados são classificados em: 1) materiais nanoestruturados bidimensionais (2D), que são aqueles que possuem uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm (filmes finos, por exemplo); 2) materiais nanoestruturados unidimensionais (1D), que possuem duas de suas dimensões entre 1 e 100 nm (nanofios, nanofitas, nanotubos, etc.); e 3) materiais nanoestruturados zero dimensional (0D), que possuem todas as suas dimensões entre 1 e 100 nm (nanopartículas e pontos quânticos, por exemplo)<sup>3</sup>.

A motivação para o estudo dos materiais na nanoescala se deve às mudanças significativas nas suas propriedades (mecânicas, elétricas, elásticas, químicas, magnéticas e óticas) quando comparadas às propriedades dos mesmos materiais na escala micrométrica ou macrométrica (ou seja, materiais em *bulk*) que ocorrem,

principalmente, pelo fato dos nanomateriais estarem sujeitos à efeitos de confinamento quântico<sup>4</sup>. Devido às novas propriedades, são observadas notáveis vantagens na utilização desses materiais, o que tem atraído grande interesse científico e tecnológico, uma vez que as aplicações da nanotecnologia são esperadas em praticamente todas as áreas da ciência, principalmente no sentido de produzir produtos de alto desempenho que serão mais rápidos, mais sensíveis e mais precisos<sup>5</sup>.

Atualmente, um dos novos desafios no campo das pesquisas em nanociência e nanotecnologia é o desenvolvimento de dispositivos sensores fabricados a partir de nanoestruturas semicondutoras. Nestes materiais, uma grande fração de átomos está presente na sua superfície tornando as suas propriedades superficiais mais evidentes, o que é particularmente atraente tendo em vista a sua aplicação como sensor de gás<sup>6</sup>.

Desta forma, *o objetivo principal deste trabalho é avaliar o comportamento de nanoestruturas de óxido de estanho crescidas pelo método de redução carbotérmica em diferentes estados de oxidação como sensores de gás (NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO) pensando em possíveis aplicações tecnológicas.*

Este trabalho está dividido em quatro partes. Na primeira parte – *Revisão bibliográfica* – é apresentada uma revisão da literatura acerca de temas relacionados à síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais, características do óxido de estanho, método de redução carbotérmica, mecanismo de crescimento de nanoestruturas unidimensionais e sensores de gás. Na segunda parte – *Metodologia* – é descrito com detalhes o procedimento experimental utilizado para as sínteses das nanoestruturas assim como as diferentes configurações de síntese. Também é apresentado um breve resumo de todas as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais. Na terceira parte – *Resultados e Discussão* – são apresentados os principais resultados obtidos a partir das sínteses por redução carbotérmica. No entanto, é dada maior ênfase às medidas elétricas utilizadas para caracterizar as nanoestruturas como sensores de gás. A quarta parte – *Conclusão* – é composta pelas principais conclusões à respeito do trabalho, além de sugestões para trabalhos futuros.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais nanoestruturados unidimensionais

O interesse pelo estudo dos materiais nanoestruturados unidimensionais (1D) teve início em 1991 com a descoberta dos nanotubos de carbono (estruturas geradas a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno) por Iijima<sup>7</sup>. A partir de então, motivados pelas propriedades desses materiais, houve um grande avanço em termos de entendimento dos processos de síntese, caracterização e aplicação desses materiais, e hoje a habilidade em se produzir materiais na escala nanométrica tornou-se fundamental para o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia.

Na literatura é possível encontrar um grande número de trabalhos que relatam a produção de materiais nanoestruturados a partir de uma ampla variedade de matérias-primas como metais<sup>8</sup>, carbetos<sup>9</sup>, nitratos<sup>10</sup>, sulfetos<sup>11</sup> e óxidos<sup>5</sup>. No entanto, dentre estes materiais, certamente os óxidos têm ganhado destaque.

Materiais nanoestruturados unidimensionais com diferentes morfologias, obtidos a partir de óxidos metálicos, têm sido vastamente reportados na literatura. Zhang et al.<sup>12</sup> produziram nanofios de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , nanocabos de  $\text{SiC}$  e nanofios amorfos de  $\text{SiO}_2$  por meio do aquecimento dos materiais de partida em temperaturas desejadas durante 1 hora e sob fluxo constante de gás inerte. Eles verificaram que a temperatura de síntese exerce forte influência no diâmetro desses materiais, sendo que em altas temperaturas o diâmetro dos nanofios chega a ser maior do que 100 nm.

Yan et al.<sup>13</sup> sintetizaram três tipos de nanoestruturas 1D (nanofios, nanofitas e nanotubos) a partir do  $\text{MgO}$  por meio de síntese por CVD (deposição por vapor químico) utilizando uma temperatura de 950 °C durante 1 hora em atmosfera inerte. Para o crescimento dessas estruturas foi utilizado estanho metálico (Sn) como catalisador e, a partir disso, verificou-se a existência de uma esfera metálica na extremidade de cada nanofio ou nanofita. A largura dos nanofios é de aproximadamente 80 nm enquanto a esfera presente em uma de suas extremidade apresenta uma largura de aproximadamente 900 nm. Com base nos resultados, três modelos distintos de crescimento das nanoestruturas foram propostos.

No últimos anos é crescente o número e trabalhos relacionados a síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais com morfologia tipo fita (nanofita). Pan, Dai e Wang<sup>14</sup> foram um dos primeiros pesquisadores a sintetizarem com sucesso nanofitas de óxidos semicondutores como ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO e Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela simples evaporação dos óxidos em altas temperaturas. Eles observaram que as nanofitas são puras, apresentam estrutura uniforme e são monocristalinas, e a maioria delas está livre de defeitos e discordâncias. Além disso, elas apresentam uma seção transversal retangular com a largura variando entre 30 e 300 nm, razão entre a largura e a espessura entre 5 e 10 e comprimentos de até alguns milímetros, o que pode ser um sistema ideal para a compreensão de fenômenos de transporte e para a construção de dispositivos funcionais. Pan, Dai e Wang<sup>15</sup> também reportaram a síntese de nanofitas de PbO<sub>2</sub> sintetizado por evaporação térmica em temperaturas elevadas a partir de pó de PbO. As nanofitas de PbO<sub>2</sub> também apresentam seção transversal retangular com um comprimento entre 10 e 200 nm e largura entre 5 e 30 nm e uma relação entre a espessura e a largura entre 5 e 10.

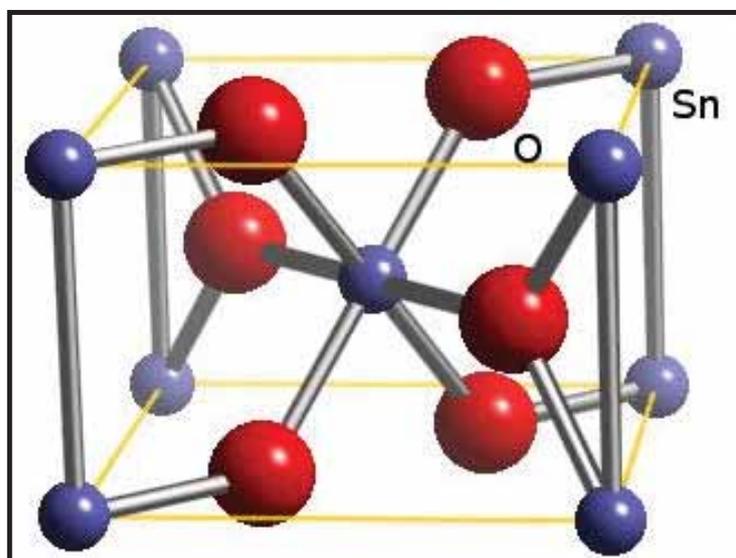
Atualmente grupos de pesquisas do mundo inteiro têm trabalhado na síntese de materiais nanoestruturados, sendo possível encontrar na literatura trabalhos que reportam o crescimento de nanomateriais com diversas morfologias como nanofolhas<sup>16</sup>, nanobastões<sup>17,18</sup> e nanodisquetes<sup>19,20</sup>.

## 2.2 Dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>)

O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é um óxido metálico anfótero<sup>21</sup> obtido a partir do mineral cassiterita e que apresenta uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo<sup>22</sup>. Formado pela combinação dos íons Sn<sup>4+</sup> e O<sup>2-</sup>, sua célula unitária contém 6 átomos, sendo 2 de estanho e 4 de oxigênio, como ilustra a Figura 1. Cada átomo de estanho está localizado no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio tem como vizinhos mais próximos três átomos de estanho.

Em sua forma ideal, o SnO<sub>2</sub> não é um bom condutor, entretanto, devido a presença de defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de Sn) que agem como sítios doadores de carga, este material apresenta características de um semicondutor do tipo *n*<sup>23</sup> com um *bandgap* largo de aproximadamente 3,6 eV à 300 K<sup>24</sup>.

Figura 1 – Estrutura cristalina do óxido de estanho



Fonte: Disponível no site [www.webelements.com](http://www.webelements.com)<sup>25</sup>.

O dióxido de estanho destaca-se por apresentar algumas propriedades tais como alta condutividade elétrica e alta transparência na região do visível<sup>26</sup>, além de alta estabilidade térmica<sup>27</sup> e química<sup>28</sup>. Desta forma, o SnO<sub>2</sub> apresenta-se com um dos materiais industriais mais promissores e com grande potencialidade em termos de possíveis aplicações tecnológicas como sensores de gás<sup>29,30,31</sup>, varistores<sup>32,33</sup>, catalisadores<sup>34,35</sup>, células solares<sup>36</sup> e células combustíveis<sup>37</sup> e, por isso, tem recebido considerável atenção dos pesquisadores nos últimos anos<sup>38</sup>.

Materiais nanoestruturados de SnO<sub>2</sub> incluindo nanofios<sup>31,39</sup>, nanofitas<sup>29</sup>, nanobastões<sup>17</sup> e nanotubos<sup>40</sup> têm sido sintetizados com sucesso. A síntese de nanofitas de SnO<sub>2</sub> é relativamente recente, tendo sido sintetizadas pela primeira vez em 2001 por Pan, Dai e Wang<sup>14</sup>.

Dai et al.<sup>41</sup> sintetizaram nanofios, nanofitas e nanotubos de SnO<sub>2</sub> em altas temperaturas (1050-1150°C) utilizando pó de SnO como material de partida em atmosfera de vácuo (entre 200 e 800 Torr). Um estudo detalhado da microestrutura dessas estruturas foi realizado e, partir deste estudo, os autores verificaram que além da estrutura rutilo os materiais também podem crescer com a estrutura ortorrômbica do SnO<sub>2</sub>.

Nanofitas monocristalinas de SnO<sub>2</sub> também foram sintetizadas por Dai, Pan e Wang<sup>42</sup> a partir da evaporação de pós de SnO<sub>2</sub> e SnO em altas temperaturas. As

análises mostraram que as nanofitas são estruturalmente perfeitas com a largura variando no intervalo de 30 a 200nm e comprimentos de centenas de micrômetros até alguns milímetros. As análises também indicaram que as nanofitas têm a mesma estrutura cristalina e composição química encontrada na forma rutilo do SnO<sub>2</sub> com direção preferencial de crescimento na direção do plano (101).

### 2.3 Método de redução carbotérmica

Nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> têm sido obtidas por vários métodos como sol-gel<sup>43</sup>, precursores poliméricos<sup>44</sup>, hidrotermal<sup>17</sup>, precipitação<sup>45</sup>, condensação de fase gasosa<sup>46</sup>, etc. No entanto, nos últimos anos, um método denominado de redução carbotérmica vem sendo bastante utilizado para a síntese de nanomateriais.

O método de redução carbotérmica é um método de evaporação no qual uma fonte de carbono (grafite, negro de fumo, nanotubos de carbono, etc.) é misturada ao óxido que se deseja estudar com o intuito de auxiliar na sua evaporação. Nesse tipo de síntese, ocorre basicamente o processo de redução-sublimação-transporte-condensação do material, com a vantagem de permitir o crescimento de materiais nanoestruturados utilizando temperaturas de síntese inferiores quando comparadas às temperaturas utilizadas para os processos convencionais de evaporação. Isso ocorre porque a maioria dos óxidos possui uma maior pressão de vapor quanto menor seu estado de oxidação<sup>3</sup>.

O uso do método de redução carbotérmica para a obtenção de materiais requer um controle preciso dos parâmetros de síntese, tais como a temperatura e a atmosfera de síntese. Em baixas temperaturas (em torno de 400 °C), a presença de oxigênio na atmosfera de síntese deve ser evitada, uma vez que o oxigênio pode reagir com o carbono antes que o carbono reaja com o óxido, tornando este método um processo de evaporação convencional e, desta forma, altas temperaturas passaria a ser necessária para a síntese dos materiais.

Utilizando o método de redução carbotérmica Li e Xu<sup>38</sup> sintetizaram nanofios de SnO<sub>2</sub> pelo aquecimento de pós de SnO<sub>2</sub> de alta pureza e grafite a 900°C. Como resultado, foram crescidos nanofios monocristalinos de SnO<sub>2</sub> com estrutura rutilo e com diâmetros variando de 30 a 120 nm e comprimentos de até várias dezenas de micrômetros. Além disso, este método mostrou ser bastante reprodutivo na síntese de uma grande quantidade de nanofios de SnO<sub>2</sub>.

Suman e Orlandi<sup>5</sup> estudaram a influência dos parâmetros de síntese na eficiência da síntese de nanofitas de SnO sintetizadas a partir de pós de SnO<sub>2</sub> e “negro de fumo” utilizando o método de redução carbotérmica. Entre os parâmetros estudados (composição do material de partida, temperatura, tempo de síntese e fluxo de gás) observou-se que a temperatura é o que mais influenciou no rendimento de síntese, com a quantidade de material formado aumentando proporcionalmente com a temperatura. O fluxo de gás foi o parâmetro que menos influenciou. Nesse trabalho foi possível observar o crescimento de nanofitas de SnO a partir de 950 °C o que representa um valor de temperatura inferior do que geralmente é reportado na literatura para sínteses por evaporação convencional.

## **2.4 Mecanismos de crescimento de nanoestruturas unidimensionais**

### **2.4.1 Mecanismo de crescimento por Vapor-Líquido-Sólido (VLS)**

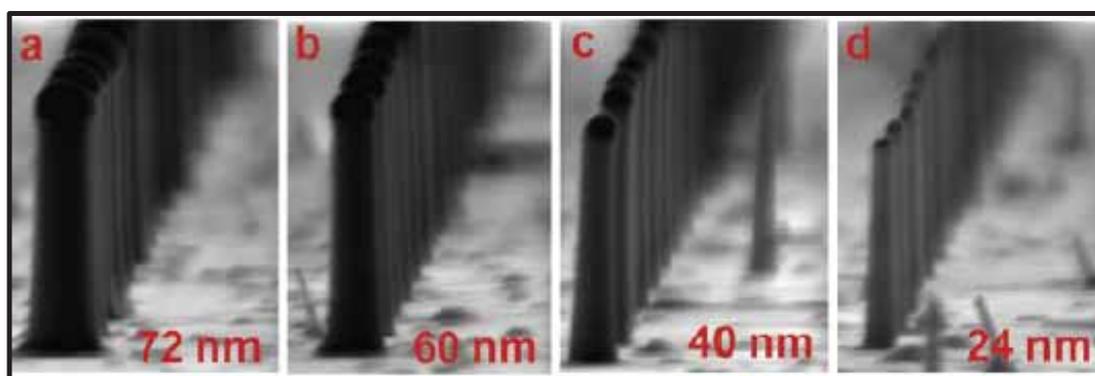
Nas sínteses que envolvem a fase vapor, diferentes tipos de materiais podem ser crescidos a partir de processos baseados na evaporação térmica de um material sólido. Quando um material de partida (geralmente um óxido) é aquecido, o vapor proveniente da sublimação é transportado por um gás de arraste para uma região mais fria onde ocorre o crescimento de estruturas sólidas.

Um dos mecanismos de crescimento dessas estruturas pode seguir um processo por vapor-líquido-sólido (VLS), proposto inicialmente por Wagner e Ellis<sup>47</sup>. Este mecanismo é um método de crescimento de cristais que ocorre devido à adsorção de espécies gasosas por partícula metálicas na forma líquida que atuam como catalisadores. No entanto, o processo de adsorção é limitado, uma vez que em determinado momento as partículas metálicas tornam-se supersaturadas com vapor do óxido dando origem a nucleação. Após a formação de um primeiro núcleo, o crescimento passa a ser orientado por esse núcleo e, desta forma, nanoestruturas monocristalinas são geradas. Neste caso, os materiais apresentam uma esfera em uma de suas extremidades, sendo a largura das estruturas dependente do diâmetro desta esfera, o que permite, na maioria das vezes, obter estruturas com largura homogênea ao longo de todo o seu comprimento.

Quando as partículas catalisadoras são produzidas na própria síntese, o mecanismo de crescimento por VLS é chamado de autocatalítico. A vantagem do

mecanismo de crescimento VLS autocatalítico em relação método VLS convencional é que as partículas catalisadoras possuem a mesma composição das nanoestruturas crescidas, permitindo obter materiais com alto grau de pureza. Na Figura 2 é mostrado um exemplo típico de crescimento de nanoestruturas que seguem um mecanismo VLS. Neste trabalho<sup>48</sup>, nanofios de germânio foram crescidos a partir de partículas catalisadoras de ouro.

Figura 2 – Imagens de MEV de fileiras de nanofios de germânio crescidos a partir de partículas catalisadoras de ouro em 366 °C por 90s



Fonte: Adaptada de Dayeh, S. A. e Picraux, S. T., 2010.<sup>48</sup>

#### 2.4.2 Mecanismo de crescimento por Vapor-Sólido (VS)

Ao contrário do crescimento por VLS, o mecanismo de crescimento por Vapor-Sólido (VS) não envolve a presença de partículas catalisadoras para que ocorra o crescimento das estruturas e, portanto, as estruturas crescidas por este processo não apresentam esferas metálicas nas suas extremidades. Desta forma, uma das vantagens deste método é a possibilidade de crescer estruturas sem contaminação pelos átomos das partículas metálicas catalisadoras.

Um exemplo de crescimento de nanoestruturas por método VS foi a síntese de nanobastões de SnO<sub>2</sub> em baixas temperaturas crescidos sobre substratos de silício a partir da evaporação térmica de uma mistura de cloreto de estanho di-hidratado (SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) e cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>) em 600 °C em atmosfera de ar<sup>49</sup>. Os resultados mostraram que os nanobastões são monocristalinos e crescem ao longo da direção [110] da estrutura tetragonal.

## 2.5 Sensores de gás

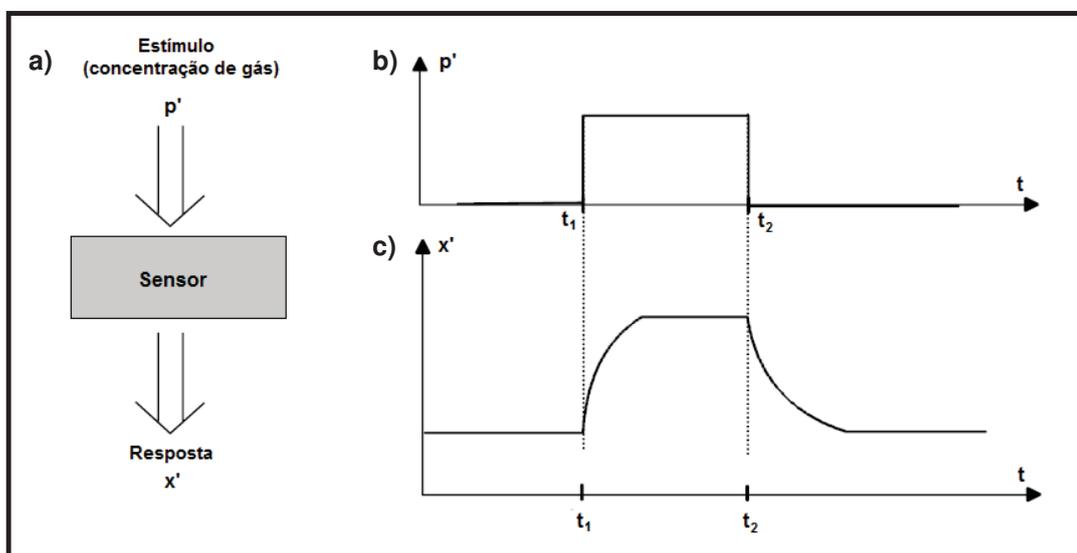
Atualmente vários tipos de sensores estão disponíveis no mercado, cada um com suas especificações e funcionalidades. Entre eles, podem ser citados os sensores de fluxo, sensores de nível, sensores de gás, sensores indutivos, capacitivos e ópticos, sensores de infravermelho, detectores de metal, sensores para aplicações em ambientes extremos de temperatura (baixa e alta) e ambientes corrosivos, etc. Entre essa variedade de sensores, destacam-se os sensores de gás que têm sido objeto de estudo dos pesquisadores no sentido de obter sensores com maior sensibilidade e com baixo tempo de resposta.

Em geral, um sensor de gás pode ser definido como um dispositivo que informa sobre a presença de um analito em uma atmosfera<sup>50</sup>. Isto ocorre mediante a interação entre uma espécie gasosa e o material sensor por meio de processos como adsorção, reação química e de transferência de carga, que altera as propriedades físico-químicas dos materiais como a resistência e a condutância. Estas alterações são traduzidas em um sinal elétrico, tais como frequência, corrente, impedância, tensão e condutância e, a partir de então, é possível analisar o comportamento do sensor por meio da alteração desses sinais. A Figura 3 ilustra, de forma geral, o princípio de funcionamento de um sensor de gás.

Do ponto de vista tecnológico, para um sensor ter aplicabilidade algumas características devem ser cumpridas. Para isso, determinadas medidas são necessárias para avaliar a qualidade de um sensor de gás. Entre essas medidas destacam:

- Sinal do sensor  $S$ ;
- Sensibilidade  $m$ ;
- Menor limite de detecção ( $LDL$ );
- Tempo de resposta  $t_{resposta}$ ;
- Tempo de recuperação  $t_{recuperação}$ ;
- Seletividade  $m_{ij}$ ;
- Estabilidade  $E$ ;
- Reprodutibilidade  $Q$ .

Figura 3 – (a) Representação esquemática do princípio de funcionamento de um sensor de gás (b) evolução do estímulo  $p'$  (concentração de gás) ao longo do tempo; (c) evolução da resposta do sensor  $x'(t)$  ao longo do tempo



Fonte: Adaptada de Gurlo, A.; Barsan, N. e Weimar, U., 2006.<sup>50</sup>

O sinal do sensor  $S$  é usado para criar uma relação entre a resistência elétrica  $R$  do material sensor na presença de uma determinada concentração de um gás analito, e a resistência elétrica  $R_0$  do material sensor na ausência do gás analito (atmosfera com um gás de referência). Desta forma, o sinal do sensor pode ser definido de acordo com as Equações 1 e 2.

$$S_{oxi} = \frac{R}{R_0} \geq 1 \quad (1)$$

$$S_{red} = \frac{R_0}{R} \geq 1 \quad (2)$$

onde  $S_{oxi}$  é o sinal do sensor quando o elemento sensor é exposto a um gás oxidante,  $S_{red}$  é o sinal do sensor quando o elemento sensor é exposto a um gás redutor.  $R$  é a resistência elétrica na presença de um gás analito e  $R_0$  é a resistência elétrica na ausência do gás analito (atmosfera com o gás de referência).

A Equação 1 está relacionada ao sinal do sensor em uma atmosfera oxidante. Assim, para um sensor de gás baseado em óxidos metálicos semicondutores do tipo  $n$  ( $\text{SnO}_2$ , por exemplo), a resistência  $R$  é maior que a resistência  $R_0$ , logo o sinal do sensor é maior que 1. Por outro lado, em uma atmosfera redutora, o sinal do sensor é dado pela Equação 2. Neste caso, para um sensor de gás baseado em óxidos metálicos semicondutores do tipo  $n$  a resistência  $R$  é menor que a resistência  $R_0$ , logo o sinal do sensor é maior que 1.

A sensibilidade  $m$  descreve a mudança na grandeza física responsável pela resposta do sensor (variação da resistência  $R$ , por exemplo) devido a uma mudança específica no estímulo (concentração de gases). Quanto maior o valor da sensibilidade, mais significativa é a mudança na resposta do sensor, iniciada por uma pequena mudança na concentração de gás. Alguns autores definem a sensibilidade de um sensor em atmosfera oxidante e redutora a partir das Equações 1 e 2, respectivamente. Sabe-se que a sensibilidade de um sensor pode ser afetada por diversos fatores como:

- Estrutura cristalina do óxido;
- Morfologia;
- Dopantes;
- Geometrias de contato;
- Temperatura ou modo de operação;
- Ruídos da medição;
- Reprodutibilidade limitada de medição devido a insuficiente estabilidade dos sensores.

Outro fator importante que caracteriza um sensor de gás é o Menor Limite de Detecção (*Lower detection limit* - LDL) que é a concentração mínima de gás que pode ser detectada por um sensor, ou seja, é a mínima concentração de gás para o qual um sensor é sensível.

Dois tipos de medidas são normalmente utilizados para medir a velocidade de resposta do sensor. O primeiro deles é o chamado tempo de resposta ( $t_{resposta}$ ) que se refere ao tempo mínimo necessário para chegar a uma resposta estável após a introdução de uma determinada concentração de gás. A segunda medida, muitas

vezes utilizada, é o tempo de recuperação ou tempo de decaimento ( $t_{recuperação}$ ) e refere-se ao tempo que o sensor necessita para a resposta do sensor retornar ao valor inicial após a remoção do gás, ou seja, o tempo que um sensor precisa voltar exatamente na condição, antes do início do estímulo. O tempo de resposta para um sensor em atmosfera oxidante é definido como:

$$t_{resposta} = t_{90\%}(R_{gás}-R_0) - t_{R_0} \quad (3)$$

Onde  $R_0$  é a resistência elétrica na ausência do gás analito (na presença do gás de referência) e  $R_{gás}$  é a resistência na presença do gás analito. Da mesma forma o tempo de recuperação em atmosfera oxidante pode ser definido como:

$$t_{recuperação} = t_{10\%}(R_{gás}-R_0) - t_{R_{gás}} \quad (4)$$

No caso de uma atmosfera redutora, o tempo de resposta é definido pela Equação 4 e o tempo de recuperação é definido pela Equação 3.

Em geral, os sensores são sensíveis a mais de um tipo de gás e, desta forma, podem apresentar sensibilidades cruzadas. A seletividade é uma medida que avalia a especificidade de um sensor, ou seja, a capacidade de um sensor de distinguir diferentes espécies gasosas presentes no ambiente. Em geral, variando a temperatura de trabalho ou até mesmo adicionando dopantes nos elementos sensores é possível alterar a seletividade de um material.

Além da capacidade de perceber um estímulo de forma rápida e com alta precisão, outra propriedade importante de um sensor é a sua estabilidade, ou seja, a confiabilidade de um sensor, uma vez que as respostas pode apresentar alterações ao longo do tempo. A determinação do desvio-padrão  $\sigma R$  da resposta do sensor de uma série de medidas em um determinado período de tempo é uma maneira de descrever a estabilidade de um sensor. Essa estabilidade representa quantitativamente a variação da resposta (comportamento) do sensor ao longo do tempo. Para um sensor ideal, a estabilidade será de 100, enquanto para todos os outros sensores os valores de estabilidade será entre 0 e 100.

Outra questão importante para a qualidade de um sensor é, naturalmente, à semelhança dos sensores individuais de um mesmo tipo. Essa propriedade dos sensores é chamada de reprodutibilidade  $Q$ . Ela pode ser tratada de forma semelhante à estabilidade. Para comparar a reprodutibilidade de dois lotes de um sensor pode-se calcular o valor médio e o desvio padrão de uma propriedade do sensor para ambos os lotes e compará-los, ou calcular a reprodutibilidade  $Q$  para cada lote. Os valores de reprodutibilidade variam de 0 (sensor completamente irreproduzível) a 100 (sensor perfeitamente reproduzível).

### 2.5.1 Sensores de gás baseados em nanoestruturas semicondutoras

Nos últimos anos, os sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores têm sido a classe de sensores mais investigada dentre os sensores de gás<sup>50</sup>. Esse tipo de sensor pode ser classificado em relação à mudança de sua condutividade elétrica determinada pela natureza dos portadores de carga dominantes na sua superfície (elétrons ou buracos).

Em semicondutores do tipo  $n$  ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ , por exemplo), haverá uma diminuição da condutância elétrica quando o material for exposto a gases oxidantes ( $\text{O}_2$  e  $\text{NO}_x$ , por exemplo) enquanto nos semicondutores do tipo  $p$  ( $\text{CuO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , por exemplo) haverá um aumento da condutância elétrica. Na presença de gases redutores ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e vapores de  $\text{H}_2\text{O}$ , por exemplo), o comportamento dos materiais será o inverso, ou seja, haverá um aumento na condutância elétrica dos semicondutores do tipo  $n$  e uma diminuição da condutância elétrica nos semicondutores do tipo  $p$ .

Vários óxidos metálicos semicondutores têm sido utilizados como sensores de gás entre eles  $\text{WO}_3$ <sup>51</sup>,  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>52</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>53</sup>. No entanto, o  $\text{SnO}_2$  é certamente o material que se tem maior compreensão entre os sensores baseados em óxidos metálicos e, além disso, sabe-se que a utilização desse material como sensor de gás apresenta vantagens como baixo custo e alta sensibilidade para diferentes gases tais como:  $\text{CO}_2$ <sup>54</sup>,  $\text{CO}$ <sup>55</sup>,  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>56</sup>,  $\text{NO}_2$ <sup>31</sup>,  $\text{SO}_2$ <sup>57</sup>,  $\text{O}_2$ <sup>58</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (etanol)<sup>58</sup>,  $\text{H}_2$ <sup>59</sup> entre outros.

Materiais sensores de gases baseados em  $\text{SnO}_2$  foram sintetizados em várias formas, tais como filmes finos<sup>60</sup> ou filmes espessos<sup>61</sup>. No entanto, sensores de gases baseados em nanoestruturas semicondutoras unidimensionais (1D) são de especial interesse, pois podem apresentar melhores desempenhos do que os

sensores baseados em materiais em *bulk* ou em filmes. Isso ocorre porque a medida que os materiais vão diminuindo de tamanho, maior é a sua área superficial, ou seja, maior é a razão entre átomos superficiais e volumétricos. Desta forma, esses materiais são muito mais eficientes do que os materiais em *bulk* devido às reações de superfície, uma vez que, por apresentarem a maior parte dos átomos na superfície, a corrente elétrica flui preferencialmente por esta região e, dessa forma, as propriedades elétricas do material tornam-se altamente dependentes da composição da atmosfera a que o material está sujeito. Isso torna esse materiais excelentes sensores de gases.

É possível encontrar na literatura trabalhos que relatam propriedades sensoras em nanomateriais como nanopartículas 0-dimensional<sup>62</sup>, nanoestruturas unidimensionais (nanotubos<sup>63</sup>, nanobastões<sup>64</sup>, nanofios<sup>31</sup> e nanofitas<sup>65</sup>) e nanoestruturas bidimensionais, como nanofolhas<sup>66</sup>.

Hwang et al.<sup>31</sup> reportam a utilização de nanofios de SnO<sub>2</sub> para a detecção de NO<sub>2</sub> no qual o valor da sensibilidade foi aumentada de 2 a 300 enquanto a concentração de NO<sub>2</sub> aumentou de 0,5 a 20 ppm. Além disso, para a concentração de 20 ppm o tempo de resposta e recuperação foram, respectivamente, 100 e 200 s.

Law et al.<sup>67</sup> mostraram que sensores de gás a partir de nanofitas de SnO<sub>2</sub> podem detectar 3 ppm de NO<sub>2</sub> em temperatura ambiente. Há também trabalhos<sup>29</sup> em que um limite de detecção de 0,5 ppm de NO<sub>2</sub> foi alcançado com sucesso para esse mesmo tipo de estrutura.

Ying et al.<sup>68</sup> estudaram as propriedades sensoras de nanofitas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas por evaporação térmica. O desempenho desses materiais mostrou que essas estruturas possuem alta sensibilidade e seletividade para o gás liquefeito de petróleo (GLP) em 220°C em comparação com C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> além de razoáveis valores de tempo de resposta e de recuperação e boa estabilidade a longo prazo.



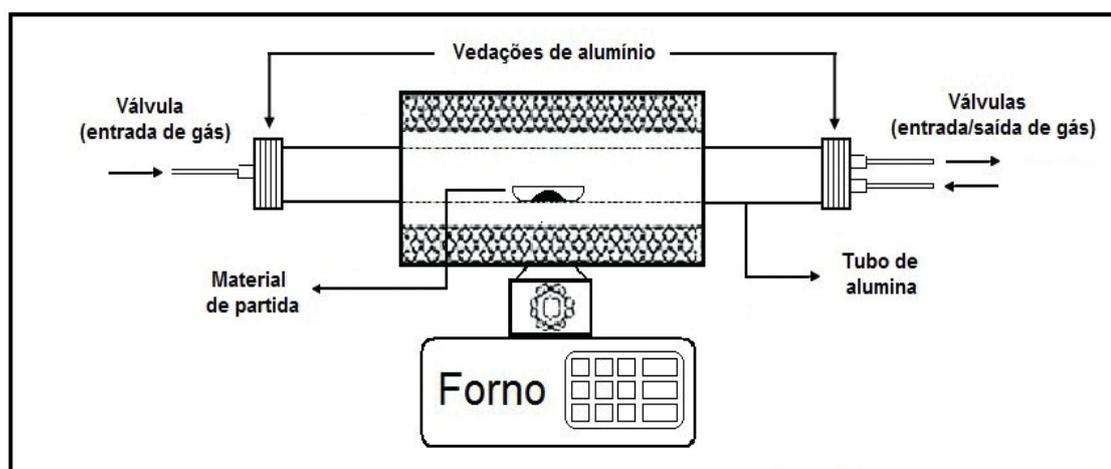
### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Configurações do sistema utilizado para a síntese das nanoestruturas

Neste trabalho, materiais nanoestruturados de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação foram sintetizados utilizando como rota de síntese o método de redução carbotérmica.

As sínteses desses materiais foram realizadas em um forno tipo tubo (EDG Equipamentos, modelo FT-HI/40) utilizando um tubo de alumina de alta densidade (1m de comprimento e 50 mm de diâmetro interno) como local de crescimento das nanoestruturas. Além disso, devido à necessidade de um controle rigoroso da composição da atmosfera de síntese utilizou-se um sistema de vedação nas extremidades do tubo composto por tampas de alumínio e *o-rings* de *viton*. Cada tampa contém uma ou mais aberturas com válvula que permite controlar a entrada e a saída de gases dentro do tubo e com o auxílio de fluxômetros (Fluxômetro Cole-Parmer de 65 mm e Fluxômetro de massa digital MKS modelo 247) conectados nessas aberturas foi possível ajustar a quantidade dos gases inseridos na atmosfera de síntese. A Figura 4 ilustra a configuração do forno tipo tubo utilizada para a síntese das nanoestruturas de óxido de estanho.

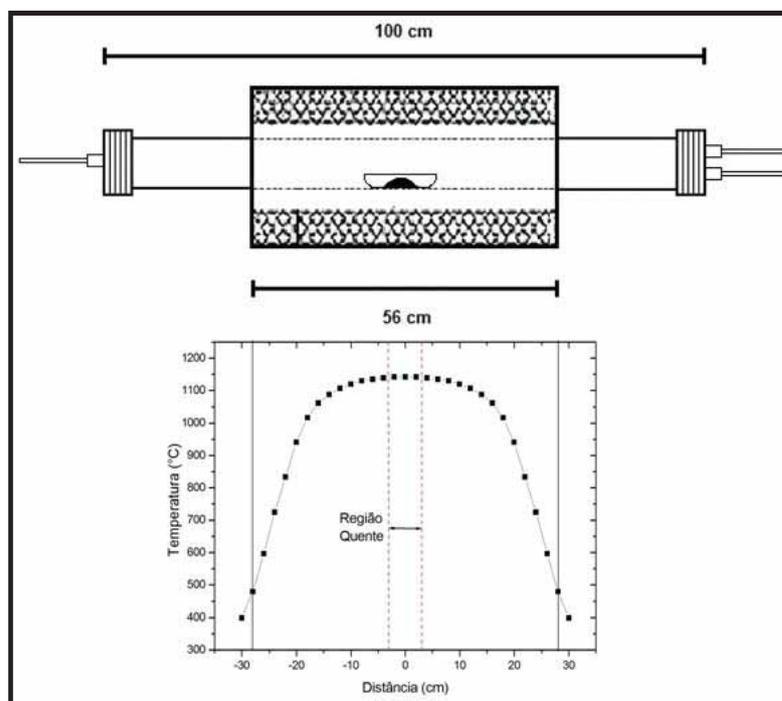
Figura 4 – Ilustração da configuração do forno tipo tubo utilizado para a síntese de nanoestruturas de óxido de estanho



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Nas sínteses por redução carbotérmica o controle da temperatura é extremamente importante para a obtenção das nanoestruturas<sup>5</sup>. Desta forma, o trabalho experimental foi iniciado com a realização da calibração do forno a fim de conhecermos a relação entre a temperatura programada e a temperatura dentro do tubo. Nesse processo de calibração, o forno foi aquecido até 1150 °C e, em seguida, a temperatura ao longo da extensão do tubo foi medida a cada 2,5 cm com auxílio de um termopar externo após a estabilização da temperatura (aproximadamente 30 minutos). Desta forma, um “mapa de temperatura” foi traçado e foi possível saber exatamente qual é a “região quente” do forno e qual é o gradiente de temperatura ao longo do tubo. Esses mapas também permitem saber qual é a temperatura em que os materiais crescidos se formam por meio da posição desses materiais dentro do tubo. A Figura 5 ilustra o “mapa de temperatura” onde podemos observar a existência de uma região central (“região quente”) de aproximadamente 5 cm na qual a variação de temperatura em função da posição é muito pequena e, portanto, essa região foi escolhida para ser o local a ser inserido o material de partida para a realização das sínteses.

Figura 5 – “Mapa de temperatura” do tubo de alumina utilizado para a síntese das nanoestruturas de óxido de estanho para uma temperatura de 1150 °C



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

### 3.2 Síntese dos materiais nanoestruturados de óxido de estanho

Como descrito anteriormente, o método de redução carbotérmica é baseado na reação entre um óxido metálico e um agente redutor (fonte de carbono) e necessita de um controle rigoroso dos parâmetros de síntese, especialmente da temperatura e da composição da atmosfera de síntese. O controle desses parâmetros passa a ser de fundamental importância para a obtenção de materiais nanoestruturados por este método.

Neste trabalho, as sínteses dos materiais nanoestruturados de óxido de estanho foram realizadas a partir de parâmetros pré-determinados em um trabalho anterior<sup>5</sup>, em que buscou-se otimizar tais parâmetros (composição do material de partida, temperatura, tempo de síntese e fluxo de gás de arraste) a fim de obter maior rendimento no crescimento de nanoestruturas de SnO pelo método de redução carbotérmica.

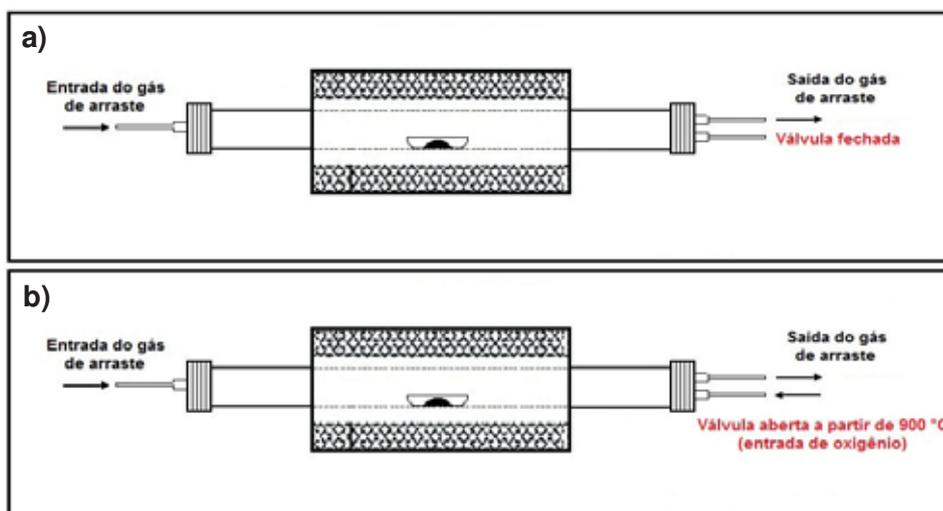
Desta forma, iniciou-se a preparação dos pós que foram utilizados como material de partida. Inicialmente, o SnO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99,9% de pureza) foi mecanicamente misturado com o negro de fumo (Union Carbide, > 99% de pureza) em um almofariz de ágata utilizando a proporção molar SnO<sub>2</sub>:C de 1,5:1 (equivalente a 5% em massa de negro de fumo). Em seguida, 1g dessa mistura foi colocado em uma barquinha de alumina que em seguida foi inserida na parte central do tubo de alumina. As extremidades do tubo foram vedadas com as tampas especialmente fabricadas para este fim e, controlando a temperatura, o tempo de síntese e a atmosfera dentro do tubo, dois tipos de síntese foram realizados. Em ambos os casos, a temperatura utilizada foi de 1132°C com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e tempo de síntese de 75 minutos. No entanto, diferentes composições da atmosfera dentro do tubo foram estabelecidas para cada síntese.

No primeiro tipo de síntese foi de interesse manter a atmosfera de síntese inerte, ou seja, sem a presença de oxigênio. Para isso, um fluxo de nitrogênio de 80 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> foi introduzido em uma das extremidades do tubo e mantido durante toda a síntese para retirar o oxigênio presente no interior do tubo e transportar o vapor proveniente da sublimação para uma região mais fria onde ele pudesse se solidificar e originar o material a ser caracterizado. A extremidade oposta (saída do gás de

arraste) foi conectada a um borbulhador de água para evitar a entrada de oxigênio dentro do tubo pelo contra-fluxo.

No segundo tipo de síntese foi desejada a presença de oxigênio na atmosfera de síntese apenas durante a sublimação do material de partida. Para isso, um fluxo de nitrogênio de  $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  foi introduzido em uma das extremidades do tubo e mantido durante toda a síntese, e a extremidade oposta (saída do gás de arraste) foi conectada a um borbulhador de água para evitar a entrada de oxigênio dentro do tubo de alumina pelo contra-fluxo. Uma quantidade controlada de oxigênio ( $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) foi inserida no tubo pelo contra-fluxo quando a temperatura atingiu  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantido durante o tempo de síntese e retirado em  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  no resfriamento do sistema. A razão pela qual o oxigênio foi inserido na atmosfera de síntese apenas na temperatura de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  é devido a um estudo anterior<sup>5</sup> ter revelado que os materiais começam a se formar em temperaturas entre  $900$  e  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , ou seja, quando se inicia o processo de sublimação do material de partida gerando vapor do óxido. Além disso, a presença de oxigênio na atmosfera de síntese em menores temperaturas (a partir de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) favorece a reação entre o oxigênio e o carbono antes que este reduza o  $\text{SnO}_2$  para vapor de  $\text{SnO}$ . Neste caso, apenas pó de  $\text{SnO}_2$  (o mesmo utilizado como reagente) sobriaria na barquinha de alumina como já foi observado em testes anteriores. A Figura 6 ilustra os dois tipos de síntese realizados.

Figura 6 – Ilustração das configurações dos dois tipos de síntese realizados. Em (a) foi de interesse manter a atmosfera de síntese inerte e em (b) foi desejada a presença de oxigênio durante o tempo de sublimação do material de partida



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

### 3.3 Caracterização das nanoestruturas

Não é objetivo deste trabalho abordar detalhadamente os aspectos práticos e teóricos de todas as técnicas utilizadas para as caracterizações dos materiais. No entanto, serão sugeridas referências que podem ser consultadas para obter mais informações a respeito das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

#### 3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma ferramenta poderosa para o estudo da estrutura cristalina dos materiais, pois permite obter informações a respeito do ordenamento atômico à longa distância. Por meio desta técnica é possível verificar a existência de orientação preferencial de crescimento das estruturas além de conhecer o tamanho de cristalito e verificar a existência de microdeformações na célula unitária.

Desta forma, as fases cristalinas dos materiais obtidos foram analisadas qualitativamente em um equipamento Rigaku, modelo RINT 2000 utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Para as análises, os materiais resultantes retirados após as sínteses foram colocados sobre porta-amostras de vidro. Variando o ângulo de difração no intervalo de  $15$  à  $75^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de integração de 2s por passo foram obtidos difratogramas de raio X, posteriormente comparados com os padrões do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para a identificação das fases dos materiais.

Mais informações sobre a técnica de difração de raios X podem ser obtidas a partir das referências<sup>69, 70</sup>.

#### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite estudar detalhadamente as características morfológicas dos materiais como forma, homogeneidade superficial e a existência de defeitos macroscópicos (por exemplo, trincas, furos, etc.). Neste trabalho, os materiais sintetizados foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons com emissão por campo (MEV-FEG) operando numa tensão de aceleração de 3 kV. O MEV-FEG em

questão (JEOL, modelo JSM-7500F) é um equipamento de última geração que permite obter imagens de alta resolução (resolução de 1nm).

Para as análises de MEV-FEG os materiais obtidos após as sínteses foram dispersos em 50 ml de álcool isopropílico (Quimis; 99,5%). Cada solução foi agitada por dois minutos com o auxílio de uma ponta ultrasônica (Unique, modelo DES 500W) com o intuito de desaglomerar o material presente na solução. Em seguida, algumas gotas do material sobrenadante foram depositadas sobre substratos de silício condutor e secos em temperatura ambiente.

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) associada a outras técnicas como difração de área selecionada (SAD) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) possibilita a caracterização morfológica e cristalográfica dos materiais sintetizados. Operando no modo de baixa resolução é possível analisar a morfologia dos materiais. Com o uso da SAD é possível conhecer a estrutura cristalina e a direção de crescimento das nanoestruturas. Já a HRTEM possibilita uma caracterização detalhada das amostras em escala atômica, permitindo observar os planos atômicos dos materiais além de identificar defeitos como contornos de grão, contornos gêmeos, linhas de discordância e falhas de empilhamento.

Desta forma, os materiais sintetizados foram analisados por MET utilizando um microscópio Philips, modelo CM200 (operando em 200 kV) equipado com EDX e peça polar que permite fazer imagens de alta resolução (da ordem de 0,2 nm). Para as análises por MET foram utilizadas as mesmas soluções preparada para as análises por MEV-FEG. No entanto, neste caso, gotas da solução foram depositadas sobre grades de cobre recobertas com um filme ultrafino de carbono.

Mais informações a respeito das técnicas de MEV e MET podem ser encontradas na referência<sup>71</sup>.

### 3.3.4 Análise de área superficial específica pelo método BET

O conhecimento da superfície dos materiais é, sem dúvida, de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos de superfície, especialmente no caso da aplicação desses materiais como sensores de gás.

O estudo das isotermas de adsorção/dessorção de gases inertes é o método mais utilizado para a obtenção de informações a respeito da textura dos materiais como a área de superfície específica, volume e forma de poros. Desta forma, os materiais sintetizados foram analisados por meio de medidas em ciclo completo das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller)<sup>72</sup>. Os ensaios de BET foram realizados em um equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP2000, utilizando gás nitrogênio para a adsorção, baixas temperaturas de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg. Para estas análises, cerca de 0,1g de cada material obtido após as sínteses foi peneirado em peneira de malha 325 mesh e em seguida todos os materiais foram mantidos sob aquecimento a 100°C por 24 horas em uma estufa para retirar a umidade presente nas amostras.

Mais informações sobre a técnica BET podem ser consultadas na referência<sup>73</sup>.

### 3.3.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os semicondutores são caracterizados por apresentarem um *gap* de energia, ou *bandgap* ( $E_g$ ), entre sua banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A determinação do valor do *bandgap* dos materiais pode ser feita com auxílio da técnica de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) que é uma ferramenta muito útil para o estudo das bandas eletrônicas. Esta técnica é baseada na interação da radiação eletromagnética abrangendo a faixa de comprimentos de onda característicos do ultravioleta (200 a 400 nm) e do visível (400 a 800 nm) com o material a ser analisado.

Neste trabalho, a utilização da técnica de UV-Vis torna-se muito significativa, pois apesar do valor do *bandgap* do SnO<sub>2</sub> ser bastante conhecido, pouco se sabe a respeito do *bandgap* dos materiais de óxido de estanho crescidos em diferentes estados de oxidação como SnO e Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Desta forma, os espectros eletrônicos na região do UV-Vis dos materiais sintetizados foram obtidos utilizando um

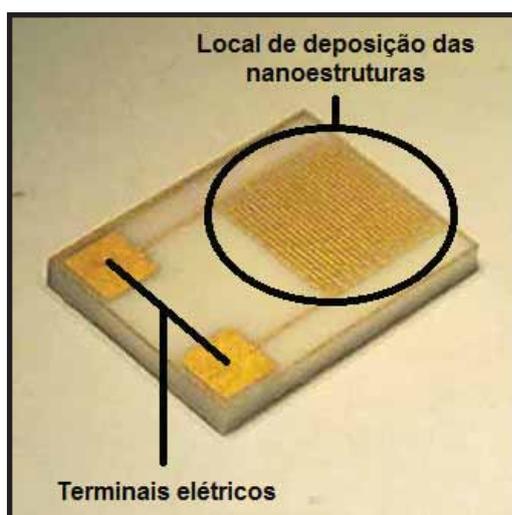
espectrofotômetro UV-Vis da VARIAN modelo CARY SCAN operando no modo de reflectância difusa que permite obter espectros de reflectância (em %) em função do comprimento de onda na região espectral entre 200 e 900 nm.

### 3.3.6 Caracterização dos materiais como sensores de gás

Este trabalho teve como foco principal estudar o comportamento de nanoestruturas de óxido de estanho crescidas em diferentes estados de oxidação pelo método de redução carbotérmica como sensor de gás. A caracterização dos materiais foi realizada no Laboratório de Eletrocerâmicas e Física de Cristais do *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), nos EUA.

Para a realização das medidas, os materiais nanoestruturados obtidos após as sínteses foram dispersos em álcool isopropílico utilizando um ultrassom convencional e em seguida as soluções foram mantidas em repouso por 10 minutos. Várias gotas do material sobrenadante de cada solução foram gotejadas diretamente sobre substratos de alumina contendo eletrodos interdigitais de ouro (trilhas com 200 $\mu$ m de largura com espaçamento de 200  $\mu$ m entre cada trilha) semelhante ao mostrado na Figura 7. Em seguida, os substratos foram aquecidos a 100 $^{\circ}$ C para evaporar o solvente.

Figura 7 – Eletrodos interdigitais utilizados para caracterização dos materiais como sensores de gás



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

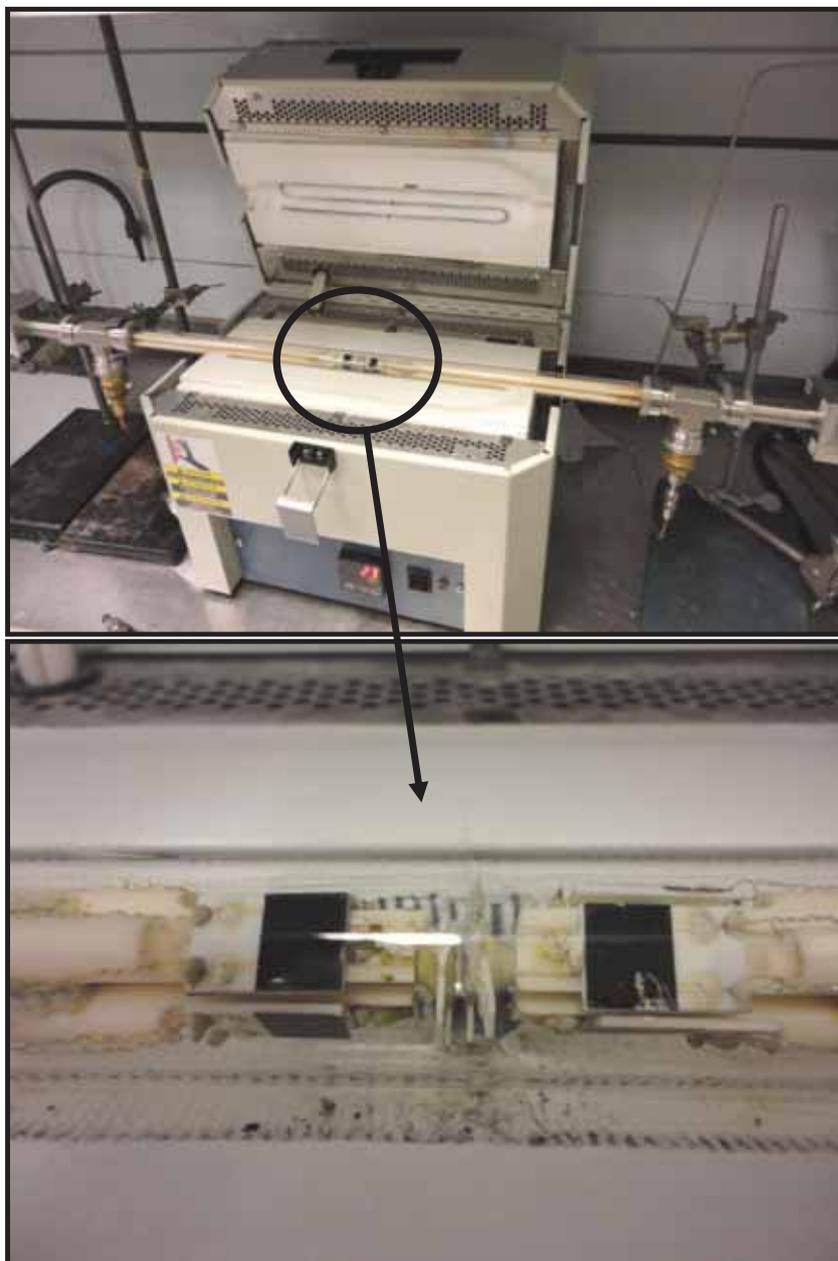
Para avaliar o comportamento das nanoestruturas como sensor de gás, os substratos de alumina contendo as nanoestruturas foram inseridos em uma câmara hermeticamente fechada (Figura 8) que possui 8 canais de medidas com uma entrada e uma saída para gases. Em seguida, contatos elétricos de platina foram posicionados nos terminais elétricos das trilhas interdigitais e com auxílio de um programa em Labview foi possível controlar simultaneamente e remotamente o fluxo de gás e a temperatura além de monitorar a resistência elétrica das amostras em cada canal.

Desta forma, aplicando uma tensão constante de 100 mV em cada canal analisou-se o comportamento dos materiais como sensores de gás por meio do monitoramento da mudança da resistência elétrica quando estes materiais foram submetidos a ciclos de exposição de diferentes gases ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ) em diferentes concentrações (entre 10 a 500 ppm para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  e entre 1 a 50 ppm para  $\text{NO}_2$ ) e em diferentes temperaturas (a cada 50 °C entre 200 e 350 °C) que foi medida *in situ* com o auxílio de termopares de Pt/Pt-Rh (tipo S).

Os ciclos de exposição aos gases testes corresponde a mudança da composição da atmosfera dentro da câmara, que foi alternada entre uma mistura de ar seco com o gás desejado (1000ppm de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  e 100 ppm de  $\text{NO}_2$  diluído em ar seco - BOC GASES) e ar seco puro que foi utilizado como gás de referência. Desta forma, utilizando controladores de fluxo de massa para misturar os gases foi possível obter a concentração desejada, sempre mantendo constante a vazão total de gás (gás de teste diluído mais gás de referência) em  $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  durante as medidas.

É importante destacar que antes do início de cada medida, os materiais nanoestruturados foram mantidos em ar seco por 12 horas para ter uma resistência inicial estável e reprodutível.

Figura 8 – Câmara utilizada para a caracterização das nanoestruturas como sensores de gás



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.



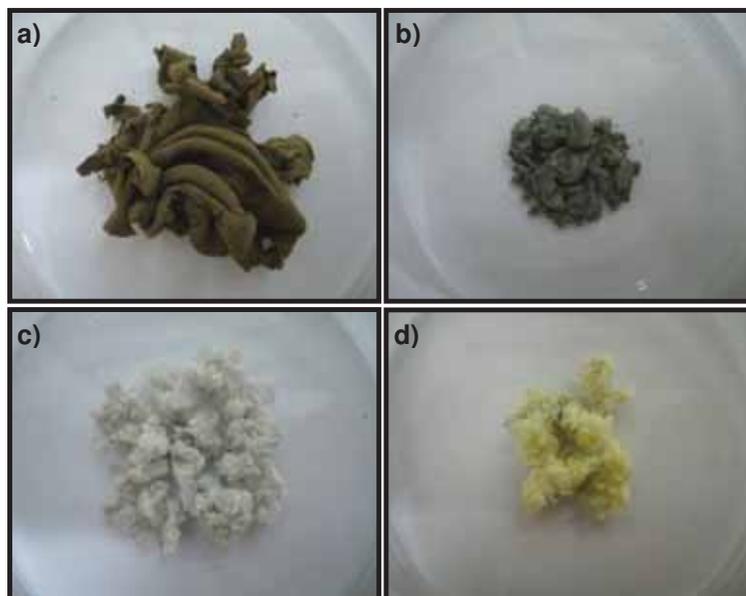
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Crescimento dos materiais nanoestruturados de óxido de estanho

Conforme descrito no procedimental experimental, as sínteses dos materiais foram realizadas pelo método de redução carbotérmica utilizando duas configurações de síntese, ambas com temperatura e tempo de síntese de 1132 °C e 75 minutos, respectivamente. A diferença entre as configurações consistiu na composição da atmosfera dentro do tubo em que ora foi mantida inerte (livre de oxigênio) durante toda a síntese, ora com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida.

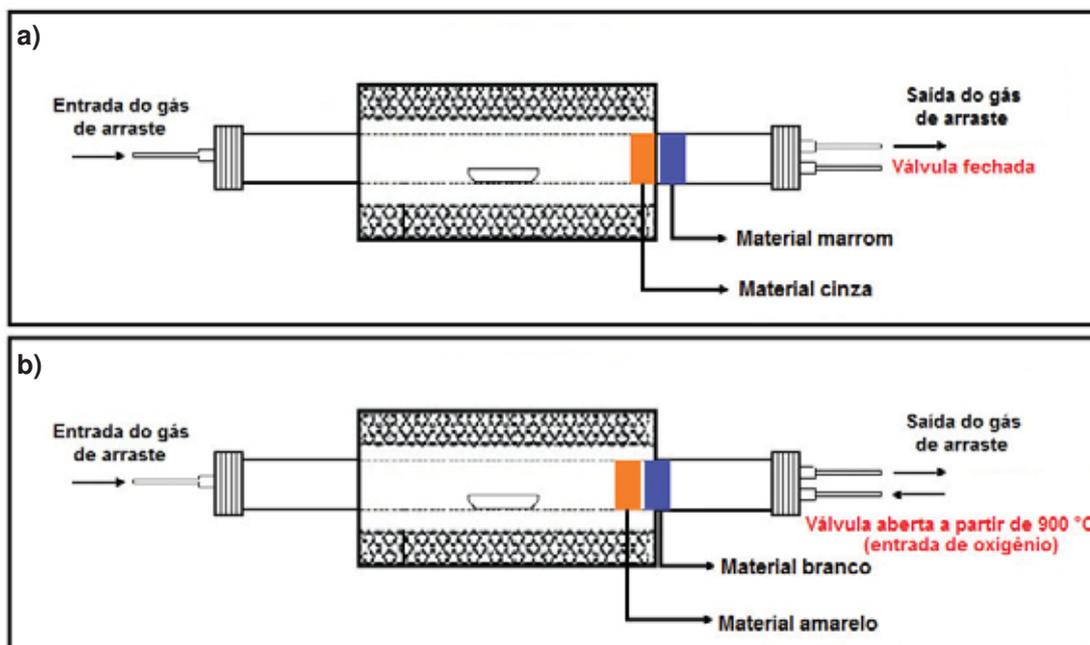
Independentemente da composição da atmosfera de síntese, materiais com aparência de algodão foram retirados das paredes internas do tubo no final de cada síntese. No entanto, foi possível observar que, dependendo da composição da atmosfera de síntese, materiais com diferentes colorações foram crescidos, como mostrado na Figura 9. Nas sínteses realizadas em atmosfera inerte, observou-se a formação de materiais com colorações marrom e cinza (Figura 9a-b). Esses materiais cresceram em regiões diferentes do tubo sendo que o material de coloração marrom cresceu em uma região mais próxima da extremidade do tubo por onde sai o gás de arraste (região de temperatura entre 400 e 450 °C) enquanto o material de coloração cinza cresceu em uma região mais próxima ao centro do tubo (região de temperatura entre 550 e 600 °C). Além disso, notou-se que a quantidade de material marrom é superior a quantidade de material cinza. Por outro lado, nas sínteses realizadas com a presença de oxigênio na atmosfera de síntese, foi observada a formação de materiais com colorações branca e amarela (Figura 9c-d). Esses materiais também cresceram em regiões diferentes do tubo sendo que o material de coloração branca cresceu em uma região mais próxima da extremidade do tubo por onde sai o gás de arraste (região de temperatura entre 500 e 550 °C) que, para esta configuração, corresponde à mesma extremidade por onde entra o oxigênio, enquanto o material de coloração amarela cresceu em uma região mais próxima ao centro do tubo (região de temperatura entre 700 e 750 °C). Além disso, notou-se que a quantidade de material branco é superior a quantidade de material amarelo. A Figura 10 ilustra as regiões de crescimento dos materiais sintetizados nas duas configurações de síntese.

Figura 9 – Imagens dos materiais coletados após as sínteses em (a-b) atmosfera inerte e em (c-d) atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 10 – Regiões de crescimento dos materiais sintetizados em (a) atmosfera inerte e em (b) atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida



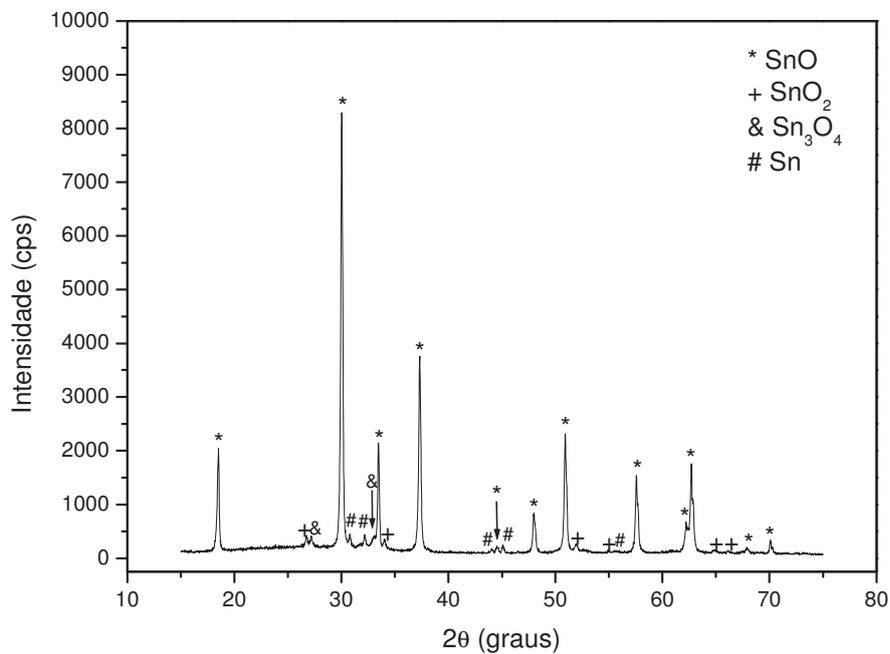
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

## 4.2 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 11 e 12 apresentam os difratogramas do material de coloração marrom e do material de coloração cinza, respectivamente. Em ambos os difratogramas, pode-se observar que tanto o material de coloração marrom quanto o material de coloração cinza não são homogêneos, uma vez que diferentes fases foram indexadas nos difratogramas desses materiais. Na Figura 11 observa-se, pela intensidade relativa dos picos, que o material de coloração marrom é composto, em sua maioria, por estruturas que estão na fase romarchita do SnO (ficha JCPDS #6-395). Além disso, é possível identificar no difratograma deste material picos referentes às fases do SnO<sub>2</sub> (ficha JCPDS #41-1445), Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ficha JCPDS #16-737) e estanho metálico (ficha JCPDS #4-673) porém, todas se encontram em menor quantidade em relação a fase do SnO. Pelo difratograma do material de coloração cinza, mostrado na Figura 12, observa-se que este material é composto, em sua maioria, por estruturas que estão na fase cassiterita do SnO<sub>2</sub> (ficha JCPDS #41-1445). No entanto, nota-se neste material a presença de uma grande quantidade de estanho metálico (ficha JCPDS #4-673) e de pequenas quantidades das fases romarchita do SnO (ficha JCPDS #6-395) e Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ficha JCPDS #16-737).

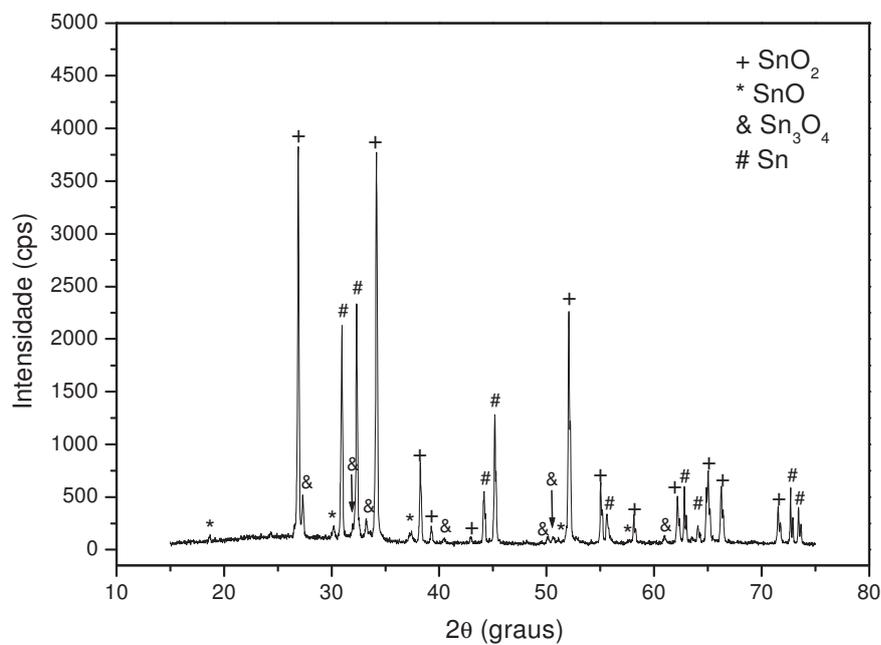
As Figuras 13 e 14 apresentam os difratogramas do material de coloração branca e do material de coloração amarela, respectivamente. Na Figura 13 observa-se que o material de coloração branca é homogêneo, haja vista que esse material é composto exclusivamente pela fase cassiterita do SnO<sub>2</sub> (ficha JCPDS #41-1445). Além disso, por meio das intensidades relativas entre os picos, observa-se a existência de uma orientação preferencial de crescimento na direção do plano (101). Na Figura 14 pode-se observar pelo difratograma que o material de cor amarelo é composto pelas fases SnO<sub>2</sub> (ficha JCPDS #41-1445) e Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ficha JCPDS #16-737).

Figura 11 – Difratoograma do material de coloração marrom obtido após a síntese em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera inerte



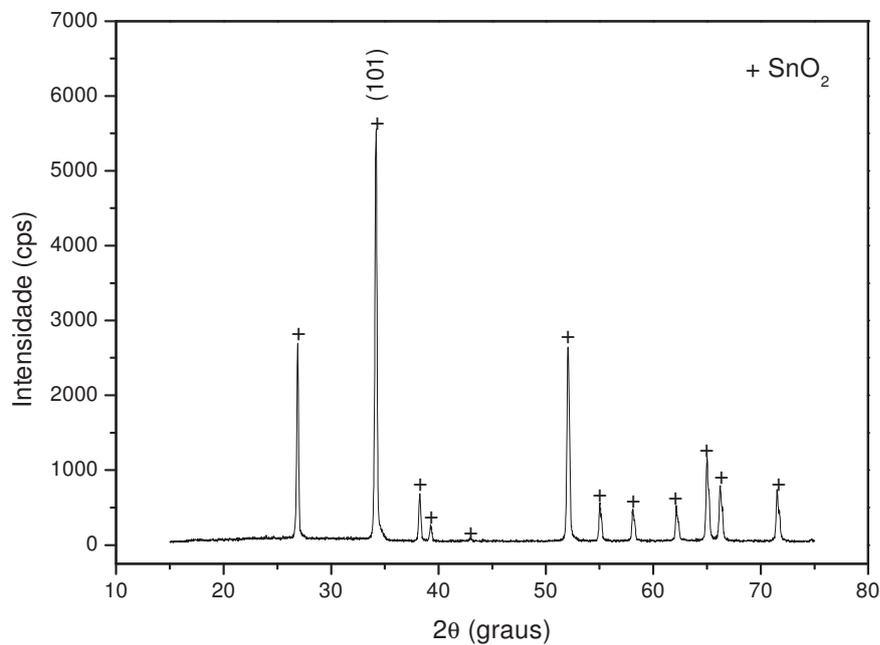
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 12 – Difratoograma do material de coloração cinza obtido após a síntese em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera inerte



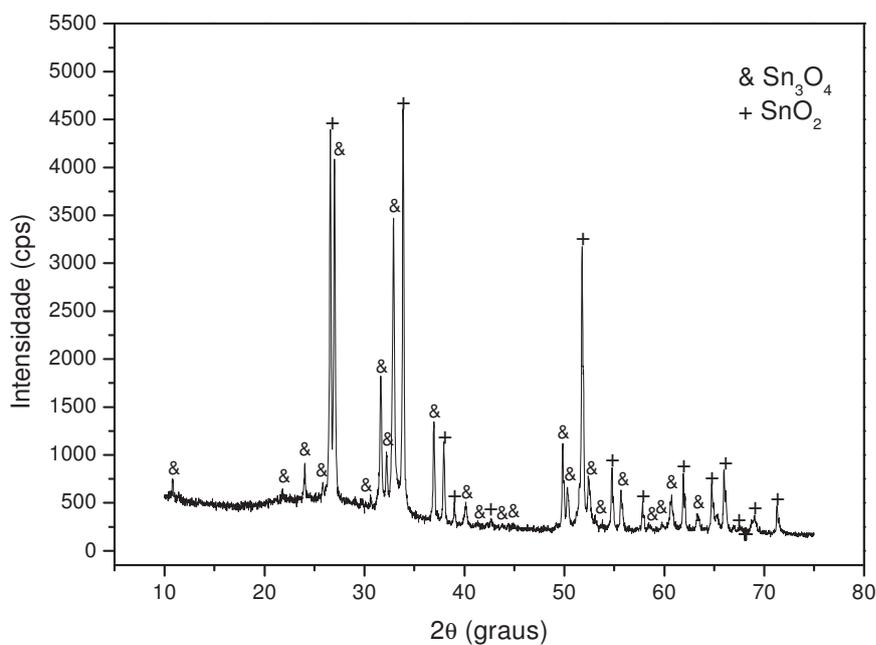
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 13 – Difratoograma do material de coloração branca obtido após a síntese em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 14 – Difratoograma do material de coloração amarela obtido após a síntese em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

É importante ressaltar que alguns trabalhos da literatura reportam a síntese de materiais nanoestruturados de óxido de estanho em atmosfera de síntese com a presença de oxigênio utilizando metodologia semelhante<sup>74,75</sup>. Entretanto, esta é a primeira vez que a síntese destes materiais é realizada de forma totalmente controlada, ou seja, com controle preciso de todos os parâmetros, principalmente em relação à quantidade de oxigênio inserida na atmosfera de síntese. Isto torna o trabalho relevante, pois o ajuste fino deste parâmetro não é comumente reportado apesar de ser de suma importância para a obtenção dos materiais.

De forma geral, as análises de DRX mostram que atmosfera de síntese é um parâmetro extremamente importante, e o seu controle é de fundamental importância para o crescimento de materiais nanoestruturados pelo método de redução carbotérmica. A Tabela 1 apresenta as fases indexadas em cada um dos materiais sintetizados.

Tabela 1 – Resumo dos resultados obtidos nas sínteses de nanoestruturas de óxido de estanho em diferentes condições da atmosfera de síntese

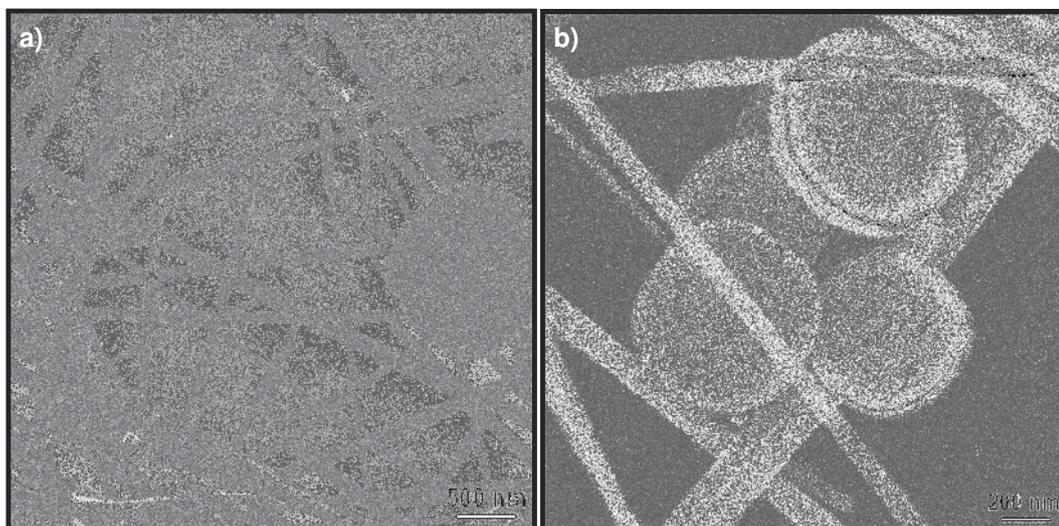
<b>Material</b>	<b>Fases indexadas</b>	<b>Fase principal</b>	<b>Atmosfera de síntese</b>	<b>Região de temperatura (°C)</b>
Marrom	SnO, SnO <sub>2</sub> , Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Sn°	SnO	sem oxigênio	400 – 450
Cinza	SnO, SnO <sub>2</sub> , Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Sn°	SnO <sub>2</sub>	sem oxigênio	550 – 600
Branco	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	com oxigênio	500 – 550
Amarelo	SnO <sub>2</sub> , Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	com oxigênio	700 – 750

Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A Figura 15 ilustra imagens de MEV-FEG do material de coloração marrom sintetizado em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera inerte. Como foi observado pelas análises de DRX dos materiais crescidos nestas condições, a presença de oxigênio dentro do tubo nesta configuração de síntese é praticamente eliminada. Observa-se pelas Figuras 15a-b que esse material é composto por dois tipos de estruturas com diferentes morfologias, que são fitas e discos.

Figura 15 – Imagens de MEV-FEG do material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte

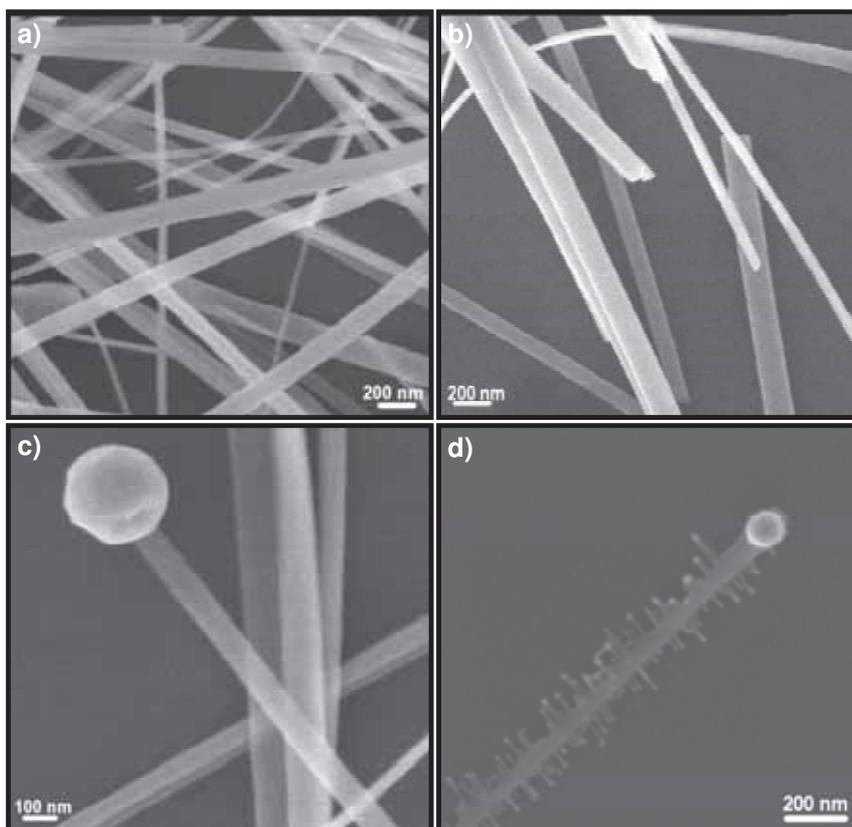


Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Nas Figuras 16a-b é possível observar que as fitas têm largura nanométrica e comprimento que pode ser da ordem de micrômetros ou até milímetros. Além disso, nota-se pela Figura 16b que estas estruturas apresentam seção transversal retangular indicando o crescimento de nanofitas. As nanofitas são bem uniformes ao longo do comprimento e não apresentam defeitos superficiais aparentes. A Figura 16c mostra que esferas metálicas estão presentes em uma das extremidades das nanofitas e este fato está relacionado com o seu mecanismo de crescimento que ocorre pelo processo vapor-líquido-sólido (VLS) e será discutido adiante. Também é possível observar pela Figura 16d que algumas nanofitas apresentam dendrites, que são ramificações que crescem em um ângulo de  $90^\circ$  em relação ao eixo de crescimento de uma nanofita. As dendrites são muito finas e, em geral, também apresentam uma esfera metálica em sua extremidade.

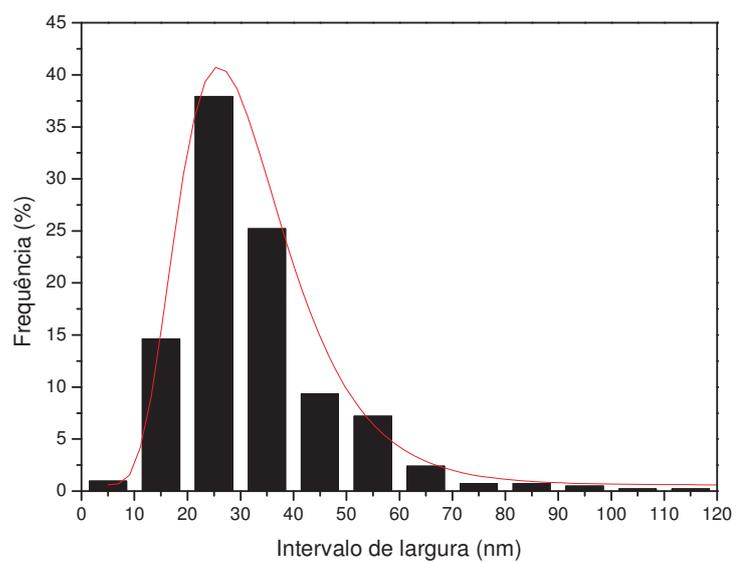
A Figura 17 ilustra o histograma de distribuição de largura das nanofitas presentes no material de coloração marrom sintetizado em atmosfera inerte. Observa-se que há uma distribuição unimodal dos intervalos de largura das nanofitas, com máxima frequência no intervalo entre 20 e 30 nm, sendo que aproximadamente 90% das nanofitas apresentam largura menor do que 50 nm.

Figura 16 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas presentes no material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

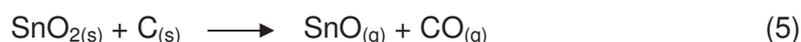
Figura 17 – Histograma de distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte



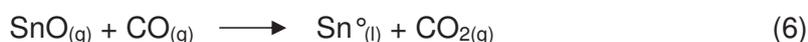
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Como foi observada a presença de esferas metálicas em uma das extremidades das nanofitas presentes no material de coloração marrom, é proposto que o mecanismo de crescimento dessas estruturas ocorra por VLS. Conforme discutido na seção 2.4.1, o mecanismo de crescimento por VLS envolve a presença de partículas catalisadoras. No entanto, como tais partículas não foram introduzidas no tubo, pode-se afirmar que partículas catalisadoras de estanho metálico são formadas durante o próprio processo de síntese das nanofitas de SnO e, portanto, o mecanismo de crescimento é chamado de VLS autocatalítico.

O crescimento das nanofitas pode ser descrito por meio da redução do SnO<sub>2</sub> pelo negro de fumo de acordo com a reação química<sup>76</sup>:



Os gases produzidos nessa reação química são transportados para uma região mais fria do tubo por meio do gás de arraste (N<sub>2</sub>) e nesse processo os gases podem reagir entre si de acordo com a seguinte reação:

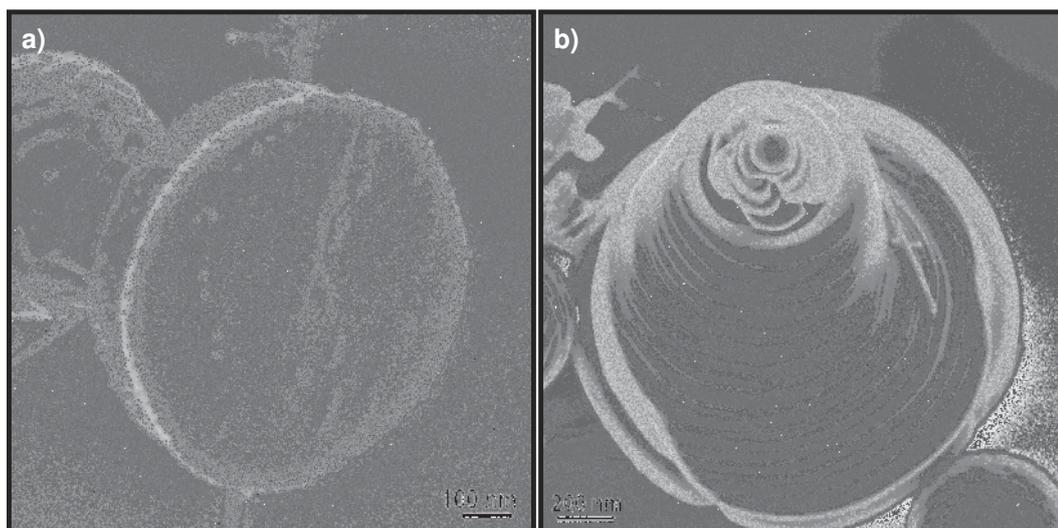


Observa-se na Equação 6 que um dos produtos da reação é estanho metálico na forma líquida que serve como sítio ativo para a adsorção de moléculas do vapor SnO. Em um determinado momento desse processo a gota de estanho metálico líquido se torna supersaturada com vapor de SnO e, desta forma, dá origem ao primeiro núcleo de SnO sólido. Assim, enquanto a gota metálica permanecer líquida e houver vapor de SnO suficiente, ocorrerá o crescimento da nanoestrutura em uma direção orientada pelo núcleo.

Além das nanofitas, o material de coloração marrom também é composto por estruturas em forma de discos. Observa-se pela Figura 18 que a superfície desses discos pode ser plana e lisa (Figura 18a) ou em degraus com uma esfera no seu topo (Figura 18b). Em geral, os discos apresentam diâmetro que pode variar de aproximadamente 500 nm até alguns micrômetros. Estruturas semelhantes com diferentes superfícies também foram observados por Orlandi et al.<sup>76</sup> utilizando

metodologia análoga à deste trabalho, porém com parâmetros de síntese diferentes, e também por Dai et al.<sup>77</sup> que, utilizando o processo de evaporação convencional em altas temperaturas, propôs que o mecanismo de crescimento dos discos seja por solidificação.

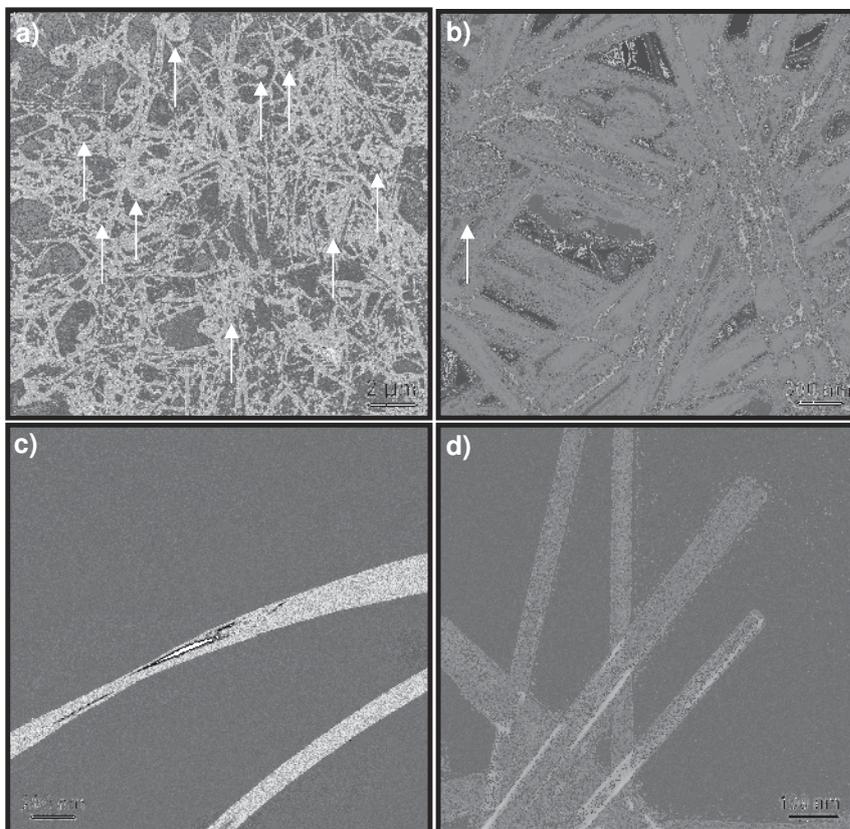
Figura 18 – Imagens de MEV-FEG dos discos presentes no material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte, que podem apresentar superfícies (a) planas e lisas ou (b) em degraus com uma esfera no seu topo



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

A Figura 19 ilustra imagens de MEV-FEG do material de coloração cinza também sintetizado em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera inerte, mas que cresceu em uma região diferente da região de crescimento do material de coloração marrom. Observa-se pelas Figuras 19a-d que este material é composto por estruturas alongadas com seção transversal retangular, ou seja, também são nanofitas. Assim como observado nas nanofitas do material de coloração marrom, as nanofitas do material de coloração cinza também são bem uniformes ao longo do comprimento e não apresentam defeitos superficiais aparentes. Também é possível observar nas Figuras 19a-b a existência de algumas partículas metálicas distribuídas entre as nanofitas (setas brancas) o que explica os picos de estanho metálico indexados no difratograma de raios X desse material (Figura 12).

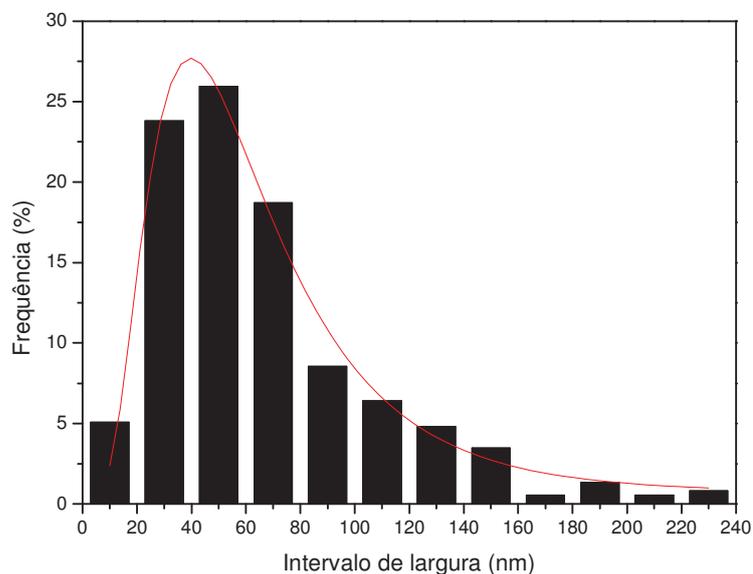
Figura 19 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas presentes no material de coloração cinza obtido após a síntese em atmosfera inerte



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

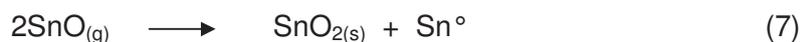
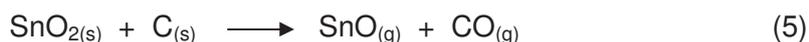
A Figura 20 ilustra o histograma de distribuição de largura das nanofitas presentes no material de coloração cinza também sintetizado em atmosfera inerte. Observa-se que há uma distribuição monomodal dos intervalos de largura das nanofitas deste material, com máxima frequência no intervalo entre 40 e 60 nm, sendo que aproximadamente 80% das nanofitas apresentam largura menor do que 100 nm. A partir dos histogramas dos materiais de coloração marrom e cinza (Figuras 19 e 20, respectivamente), nota-se que as nanofitas presentes no material de coloração cinza são, em geral, mais largas do que aquelas presentes no material de coloração marrom. Como descrito anteriormente, apesar de ambos os materiais terem crescido na mesma síntese, o crescimento desses materiais ocorreu em diferentes regiões do tubo, ou seja, em diferentes temperaturas. Isto fornece indícios de que a temperatura é, provavelmente, um parâmetro determinante na largura das nanofitas.

Figura 20 – Histograma da distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração cinza obtido após a síntese em atmosfera inerte



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

É importante ressaltar que, diferentemente do que ocorreu com as estruturas do material de coloração marrom, no material de coloração cinza as esferas metálicas não estão situadas nas extremidades das nanofitas (Figura 19c-d), mas sim distribuídas entre elas. Desta forma, pode-se inferir que as nanofitas do material de coloração cinza crescem seguindo um processo vapor-sólido (VS). Nesse processo, o pó de SnO<sub>2</sub> é reduzido pelo negro de fumo formando vapores de SnO e CO (Equação 5) e, conseqüentemente, são transportados pelo gás de arraste até uma região mais fria do tubo mais próxima a extremidade de saída do gás de arraste. Nesta região, as moléculas de SnO podem reagir entre si formando as nanofitas de SnO<sub>2</sub> e estanho metálico. As reações químicas que ocorrem durante essas sínteses podem ser descritas como:

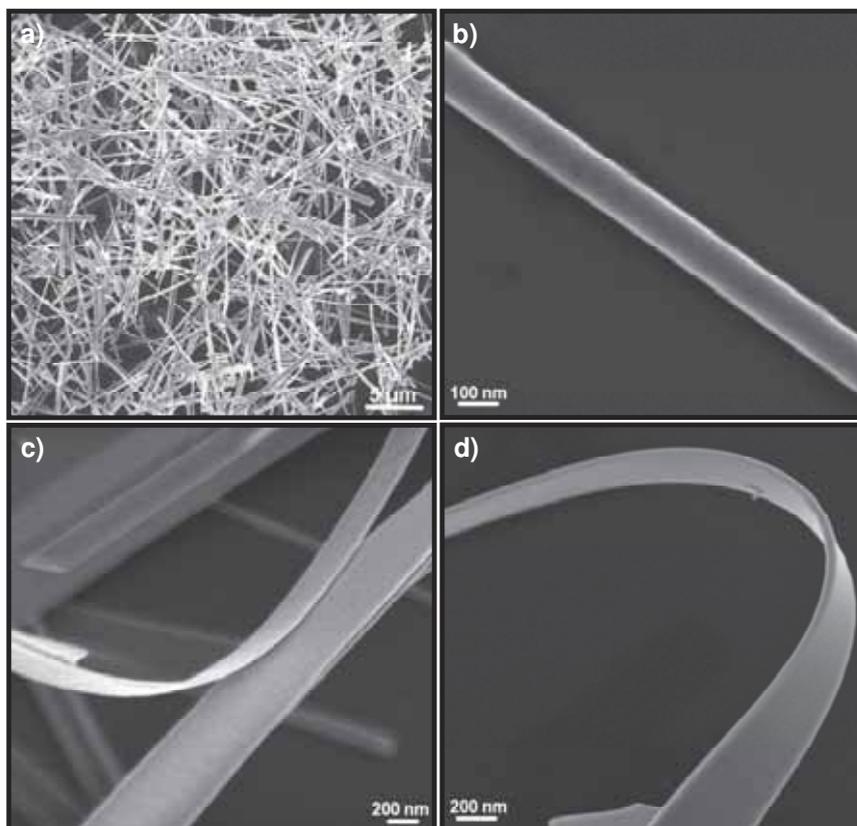


A Figura 21 ilustra imagens de MEV-FEG do material de coloração branca, sintetizado em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera com a presença de oxigênio, que foi introduzido em 900 °C, mantido durante o tempo de síntese e retirado em 900 °C no resfriamento do sistema. Observa-se pela Figura 21a que esse material também é composto por estruturas nanométricas alongadas com comprimento que podem ser da ordem de micrômetros ou até milímetros. Nota-se também pelas Figuras 21b-c que a largura das nanofitas é bem homogênea ao longo do comprimento e as suas superfícies são bastante lisas. Além disso, é possível verificar pela Figura 21c-d que essas estruturas apresentam seção transversal retangular, indicando o crescimento de nanofitas. O caráter unidimensional das nanofitas é mostrado na Figura 21c-d onde verifica-se que tanto a largura quanto a espessura das nanofitas estão abaixo de 100 nm que, em geral, é o limite dimensional que caracteriza os nanomateriais.

A Figura 22 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração branca. Pode-se observar que há uma distribuição monomodal dos intervalos de largura das nanofitas com máxima frequência no intervalo entre 50 e 100 nm, sendo que aproximadamente 70% das nanofitas apresentam largura menor do que 150 nm.

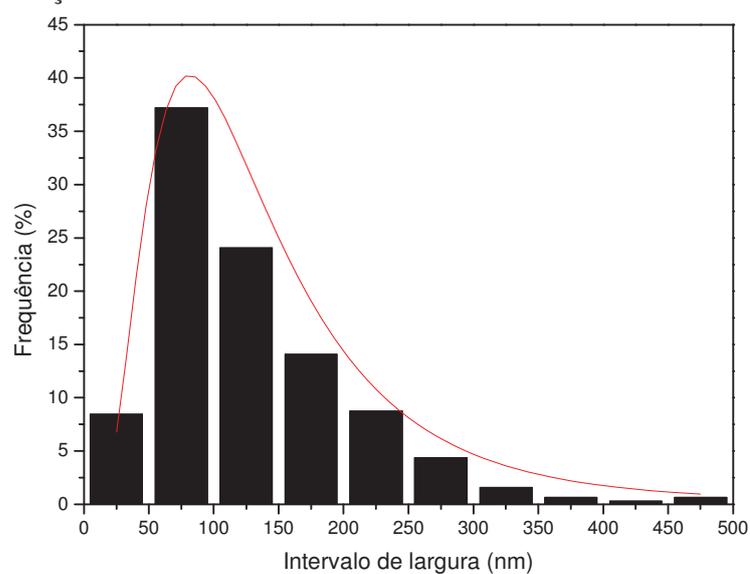
Embora as nanofitas presentes nos materiais de colorações branca e cinza sejam ambas indexadas pela fase cassiterita do SnO<sub>2</sub> e sejam morfologicamente semelhantes, as nanofitas presentes no material de coloração branca são, em geral, mais largas do que aquelas presentes nos materiais de colorações cinza. Assim, pode-se concluir que além da temperatura, a atmosfera de síntese é outro parâmetro que exerce forte influência nas características morfológicas dos materiais sintetizados.

Figura 21 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas presentes no material de coloração branca obtido após a síntese em que foi introduzido oxigênio na atmosfera de síntese



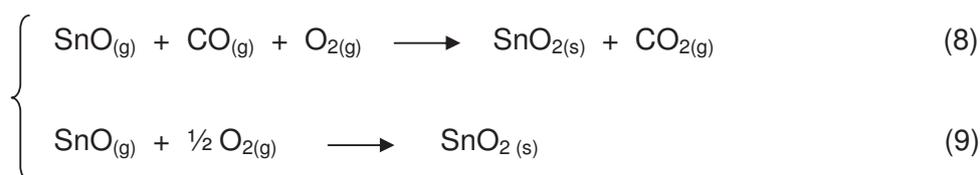
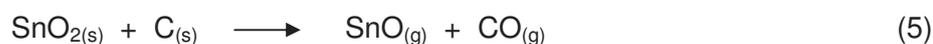
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 22 – Histograma da distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração branca



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

É possível observar pelas imagens de MEV-FEG que as nanofitas do material de coloração branca não apresentam esferas metálicas em suas extremidades, ao contrário do que foi observado nas nanofitas do material de coloração marrom. Este fato indica que as nanofitas de SnO<sub>2</sub> crescem seguindo um processo vapor-sólido (VS). O processo de formação das nanofitas do material de coloração branca é semelhante ao das nanofitas do material de coloração cinza. No entanto, como é sabido, nas sínteses em que ocorreu o crescimento do material de coloração branca uma quantidade controlada de oxigênio foi inserida na atmosfera de síntese. Assim, conforme já descrito, inicialmente, o pó de SnO<sub>2</sub> é reduzido pelo negro de fumo formando vapores de SnO e CO (Equação 5) e, conseqüentemente, são transportados pelo gás de arraste até uma região mais fria do tubo, mais próxima a extremidade de saída do gás de arraste. Como esta extremidade é a mesma por onde é introduzido o oxigênio durante a síntese e, portanto, a região com maior concentração de oxigênio, os vapores de SnO e CO irão reagir com o oxigênio formando as nanofitas de SnO<sub>2</sub> (Equações 8 e 9). As reações químicas que ocorrem durante as sínteses em atmosfera com a presença de oxigênio e que dão origem às nanofitas são descritas abaixo:

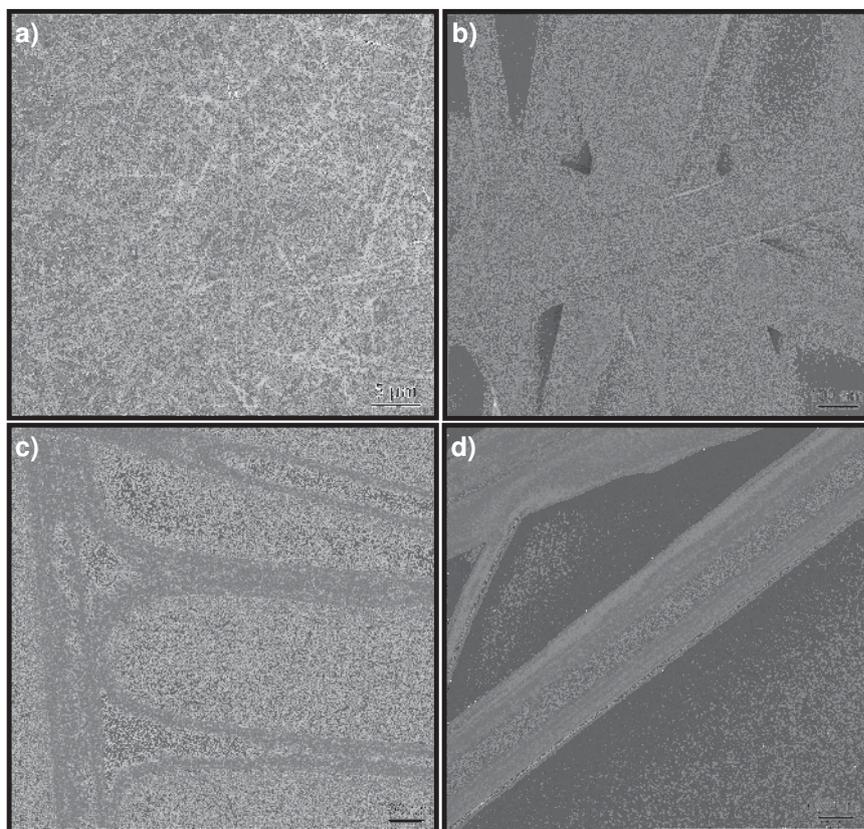


A Figura 23 ilustra imagens de MEV-FEG do material de coloração amarela, também sintetizado em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera com a presença de oxigênio, que foi introduzido em 900 °C, mantido durante o tempo de síntese e retirado em 900 °C no resfriamento do sistema. Observa-se pelas Figuras 23a-b que este material também é composto por estruturas com largura nanométrica e que apresenta seção transversal retangular, indicando o crescimento de nanofitas.

Nota-se pelas Figuras 23b-c que algumas nanofitas presentes no material de coloração amarela apresentam dendrites, que são diferentes daquelas encontradas no material de coloração marrom por serem mais largas e, geralmente, com largura

próxima a largura da nanofita a partir da qual elas crescem. Em uma análise mais detalhada das Figuras 23c-d é possível observar que a superfície das nanofitas do material de coloração amarela não é perfeitamente homogênea, ao contrário do que foi observado para nanofitas do material de coloração branca. Na verdade, tanto a superfície das nanofitas quanto a das nanofitas com dendrites do material de coloração amarela é formada por camadas. Também é possível observar pelas imagens de MEV-FEG que algumas nanofitas presentes no material de coloração amarela apresentam superfície lisa e largura homogênea em função do comprimento. Essas nanofitas não foram mais bem caracterizadas, mas, provavelmente, são nanofitas de  $\text{SnO}_2$  semelhantes àsquelas encontradas nos materiais de coloração branca e cinza, o que explica os picos de  $\text{SnO}_2$  indexados do difratograma desse material (Figura 14).

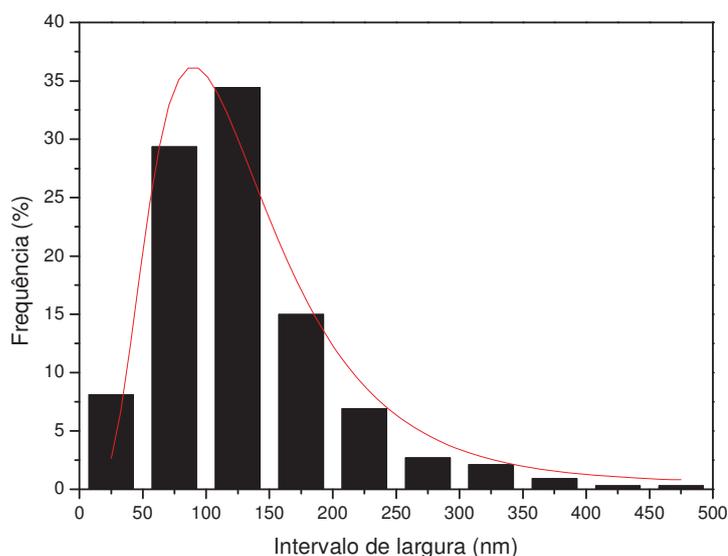
Figura 23 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas presentes no material de coloração amarela obtido após a síntese em que foi introduzido oxigênio na atmosfera de síntese



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

A Figura 24 ilustra o histograma de distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração amarela. Pode-se observar que há uma distribuição monomodal dos intervalos de largura das nanofitas com máxima frequência no intervalo entre 100 e 150 nm, sendo que aproximadamente 75% das nanofitas apresentam largura menor do que 150 nm.

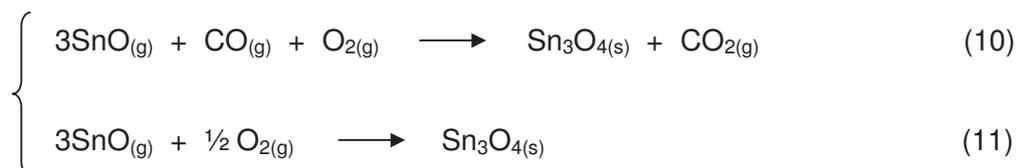
Figura 24 – Histograma da distribuição de larguras das nanofitas presentes no material de coloração amarela



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Como não são observadas esferas metálicas nas extremidades das nanofitas e das dendrites, é proposto que o mecanismo de crescimento para as nanoestruturas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  seja por vapor-sólido (VS). Nesse processo, o pó de  $\text{SnO}_2$  é reduzido pelo negro de fumo formando vapores de  $\text{SnO}$  e  $\text{CO}$ . Estes vapores são transportados pelo gás de arraste até uma região mais fria do tubo, mais próxima a extremidade de saída do gás de arraste, ou seja, a mesma extremidade por onde foi introduzido o oxigênio durante a síntese. No entanto, apesar dos materiais de coloração branca e amarela terem crescido na mesma síntese, o material amarelo é formado em uma região mais próxima ao centro do tubo, ou seja, numa região de menor concentração de oxigênio, o que justifica o fato das nanofitas desse material estarem em um menor estado de oxidação do óxido de estanho ( $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ). Assim, acredita-se que na região onde é formado o material amarelo algumas moléculas do vapor de  $\text{SnO}$  e  $\text{CO}$  irão reagir com o oxigênio formando nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (Equações 10 e 11). As

reações químicas que ocorrem durante as sínteses em atmosfera com a presença de oxigênio e que dão origem às nanofitas de Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são descritas abaixo:



#### 4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

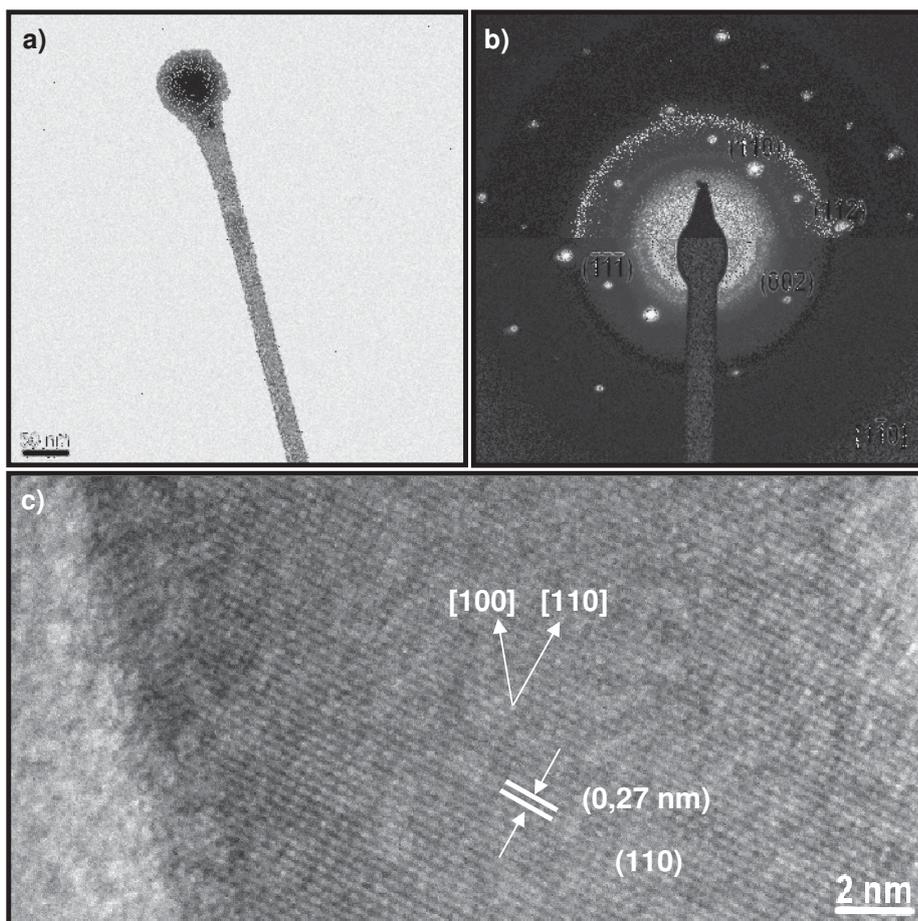
A Figura 25a ilustra uma imagem de baixo aumento de MET de uma nanofita presente no material de coloração marrom contendo uma esfera metálica em uma de suas extremidades. Assim como foi observado nas imagens de MEV-FEG, é possível verificar a homogeneidade da largura em função do comprimento desta fita.

Utilizando a técnica de Espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDX), Orlandi et al.<sup>76</sup> mostraram que as esferas presentes em uma das extremidades das nanofitas são formadas basicamente por átomos de estanho (97% em porcentagem atômica), o que justifica a existência dos picos de estanho metálico presentes no difratograma desse material.

Na Figura 25b é ilustrado o padrão de difração de elétrons (SAD) da mesma nanofita mostrada na Figura 25a e, pelo tipo de padrão obtido (conjunto de pontos bem definidos), pode-se concluir que as nanofitas são monocristalinas. A indexação desse padrão de difração mostra que as nanofitas do material de coloração marrom crescem na fase tetragonal do SnO (ficha JCPDS #6-395) que é a mesma ficha utilizada para indexar os picos desse material nas análises de DRX. A Figura 25c mostra uma imagem de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) da nanofita da Figura 25a, pela qual é possível confirmar que a nanofita é monocristalina e não possui defeitos aparentes. Além disso, observa-se que a distância interplanar mostrada nesta figura é de  $(0,27 \pm 0,1)$  nm que é condizente com os planos (110) da estrutura tetragonal do SnO. Este plano faz um ângulo de 45° com a direção de crescimento da nanofita, que corresponde ao mesmo ângulo

entre os planos (110) e (100), indicando que as nanofitas crescem na direção [100] desta estrutura.

Figura 25 – (a) Imagem de MET de uma nanofita presente do material de coloração marrom obtido após a síntese em atmosfera inerte. (b) Padrão de difração de elétrons e (c) imagem de HRTEM da mesma nanofita



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Como observado anteriormente, o material de coloração marrom também é composto por discos. A Figura 26a ilustra uma imagem de baixo aumento de MET de um disco com superfície plana. Observa-se que este disco é facetado na forma de um octógono. Na Figura 26b é ilustrado o padrão de difração de elétrons (SAD) do mesmo disco onde é possível observar que o mesmo é monocristalino. A indexação desse padrão de difração mostra que estas estruturas também crescem na fase tetragonal do SnO (ficha JCPDS #6-395) ou seja, na mesma estrutura que crescem as nanofitas desse material. A Figura 26c ilustra uma imagem de

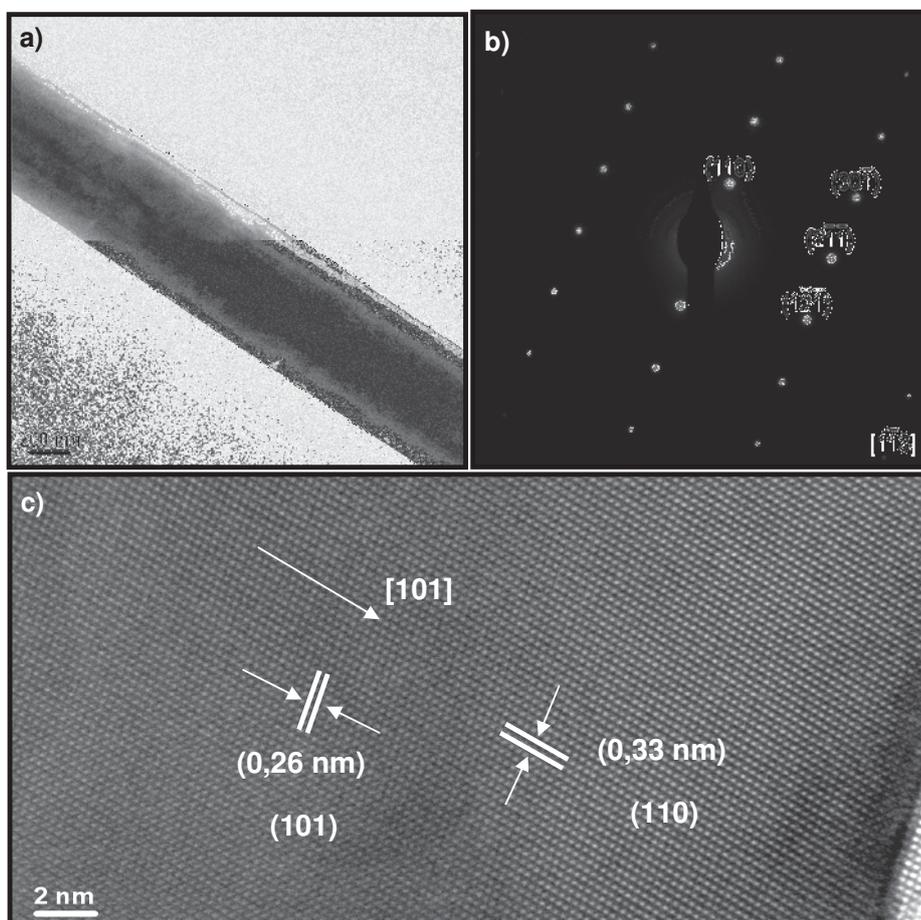


forma, como ambas as nanofitas são da mesma fase, optou-se por caracterizar apenas as nanofitas do material de coloração branca.

A Figura 27a ilustra uma imagem obtida por MET de baixa magnificação de uma nanofita presente no material de coloração branca sintetizado em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera com a presença de oxigênio, que foi introduzido em 900 °C, mantido durante o tempo de síntese e retirado em 900 °C durante o resfriamento do sistema. Nessa imagem, assim como foi observado pelas imagens de MEV-FEG, é possível verificar que as nanofitas possuem largura uniforme ao longo do comprimento. A partir do padrão de difração de elétrons (SAD) mostrado na Figura 27b, verifica-se que as nanofitas do material de coloração branca são monocristalinas. Por meio da indexação dos pontos do padrão de difração, é possível observar que as nanofitas crescem na estrutura tetragonal da fase cassiterita do SnO<sub>2</sub>, assim como foi observado pelas indexações do difratograma de raios X desse material (Figura 13).

A Figura 27c ilustra uma imagem de HRTEM da nanofita mostrada na Figura 27a onde mais uma vez observa-se que as nanofitas são monocristalinas e são livres de defeitos. Além disso, é possível observar pela imagem de alta resolução que os planos cristalinos na direção de crescimento da nanofita distam de  $(0,26 \pm 0,1)$  nm, o que corresponde aos planos (101) da estrutura tetragonal do SnO<sub>2</sub>, assim como foi verificado na análise de DRX desse material (Figura 13). Também são observados planos com distâncias interplanares de aproximadamente  $(0,33 \pm 0,1)$  que são condizentes com os planos (110).

Figura 27 – a) Imagem de MET de uma nanofita presente no material de coloração branca obtido após a síntese em atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida. (b) Padrão de difração de elétrons e (c) imagem de HRTEM da mesma nanofita

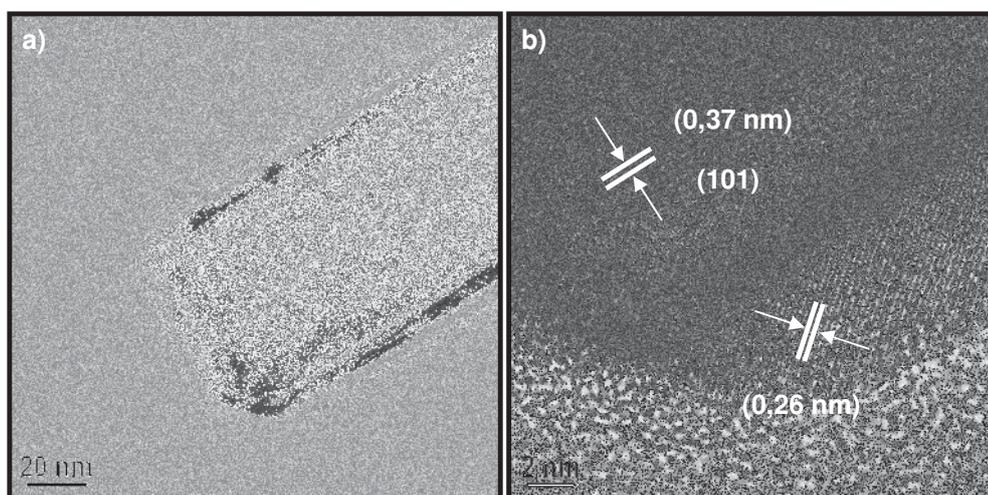


Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

A Figura 28 ilustra imagens obtidas por MET das nanofitas presentes no material de coloração amarela sintetizado em 1132 °C durante 75 minutos em atmosfera com a presença de oxigênio, que foi introduzido em 900 °C, mantido durante o tempo de síntese e retirado em 900 °C no resfriamento do sistema. Pode-se verificar pela Figura 28a-b a diferença de contraste na superfície da nanofita do material de coloração amarela indicando que essas nanofitas são formadas por diferentes camadas, assim como foi observado pelas imagens de MEV-FEG. A Figura 28b mostra uma imagem de HRTEM da nanofita da Figura 28a onde é possível observar que a nanofitas são monocristalinas, pois não é observada a existência de defeitos ao longo da mesma. Além disso, observa-se que a distância

interplanar dos planos cristalinos perpendiculares a direção de crescimento da nanofita é de  $(0,37 \pm 0,1)$  nm que corresponde ao plano (101) da estrutura triclinica do  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Este plano faz um ângulo de aproximadamente  $90^\circ$  com a direção de crescimento da nanofita que corresponde ao mesmo ângulo entre os planos (101) e (010), o que indica que as nanofitas crescem na direção [010] desta estrutura.

Figura 28 – Imagem de MET de uma nanofita presente no material de coloração amarela obtido após a síntese em atmosfera com a presença de oxigênio durante a sublimação do material de partida. (b) padrão de difração de elétrons e (c) imagem de HRTEM da mesma nanofita



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

#### 4.5 Análise de área superficial específica (BET)

A Tabela 2 apresenta os valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) obtidos pelo método BET dos reagentes utilizados nas sínteses, assim como dos materiais sintetizados. Analisando os dados da Tabela 2, pode-se observar que, independentemente das condições de síntese, não há diferença significativa na área superficial das nanoestruturas.

A Figura 29 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos materiais sintetizados. De acordo com a IUPAC<sup>78</sup>, é possível relacionar a forma das isotermas de adsorção/dessorção às dimensões dos poros presentes nos materiais. De acordo com esta classificação, as isotermas dos materiais sintetizados são do

tipo (II) que são características de materiais não porosos ou com macroporos (> 50 nm).

Tabela 2 – Valores de área superficial específica dos reagentes utilizados nas sínteses e dos materiais obtidos pelo método de redução carbotérmica

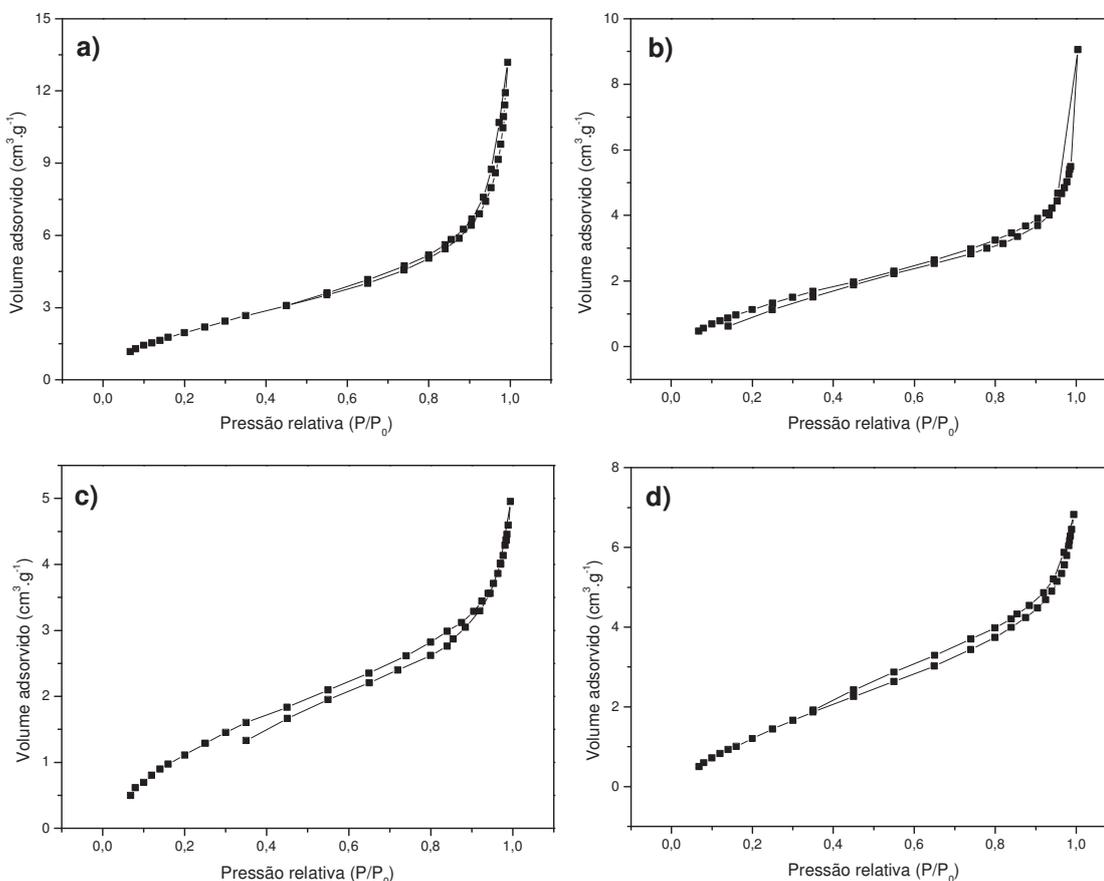
<b>Material</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
Negro de fumo	885
SnO <sub>2</sub> (comercial)	10
SnO (marrom)	8
SnO <sub>2</sub> (cinza)	7
SnO <sub>2</sub> (branca)	6
Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (amarela)	7

Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Como foi observado nas imagens de MEV-FEG e de MET, tanto as nanofitas quanto os discos não são porosos, uma vez que a superfície das nanofitas são perfeitamente lisas e sem qualquer tipo de defeito, o que justifica os baixos valores de área superficial obtidos. Além disso, foi observado pelas imagens de MEV-FEG que as nanofitas apresentam comprimento que podem ser da ordem de micrômetros ou até milímetros, o que também certamente contribui para os baixos valores de área superficial das nanoestruturas. Na literatura não é comum encontrar trabalhos que exploram a área superficial de materiais com morfologia tipo fita e, desta forma, torna-se difícil qualquer tipo de comparação em relação à área superficial de materiais com esta morfologia.

Em geral, os materiais utilizados como sensores de gás são porosos, ou seja, com elevada área superficial, uma vez que esses materiais apresentam maior energia de superfície capaz de interagir de maneira mais efetiva com moléculas gasosas presentes em um determinado ambiente, tornando esses dispositivos mais sensíveis e mais seletivos. Li et al.<sup>30</sup> verificaram que existe uma relação entre a área superficial de pós de SnO<sub>2</sub> e a sua sensibilidade para o H<sub>2</sub> e o CO, sendo que a sensibilidade destes materiais aumenta com a área superficial.

Figura 29 – Isotermas de adsorção/dessorção dos materiais de coloração (a) marrom, (b) cinza, (c) branca e (d) amarela



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

#### 4.6 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Na Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis utilizando o modo de reflectância difusa, quando a luz incide sobre uma amostra parte dessa luz é refletida e parte é absorvida pela amostra, sendo a energia absorvida responsável pelas transições eletrônicas entre as bandas de energia dos materiais.

Os espectros eletrônicos são capazes de trazer informações a respeito do comprimento de onda da luz absorvida e, desta forma, é possível estimar o valor do *bandgap* dos materiais por meio do método de Wood e Tauc<sup>79</sup>, que relaciona a absorbância do material e a energia dos fótons incidentes. Inicialmente, calcula-se os valores de energia correspondente a faixa de comprimento de onda utilizado. Assim, a partir da Equação 12, tem-se:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (12)$$

onde  $E$  é a energia dos fótons incidentes (eV),  $h$  a constante de Planck (eV.s),  $\nu$  a frequência da radiação ( $s^{-1}$ ),  $c$  a velocidade da luz ( $m.s^{-1}$ ) e  $\lambda$  é o comprimento de onda (nm).

Além disso, por meio dos dados de reflectância, é possível calcular o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) a partir da Equação de *Munk-Kubelka*<sup>80</sup> (Equação 13).

$$\alpha = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (13)$$

sendo que  $R$  é a reflectância.

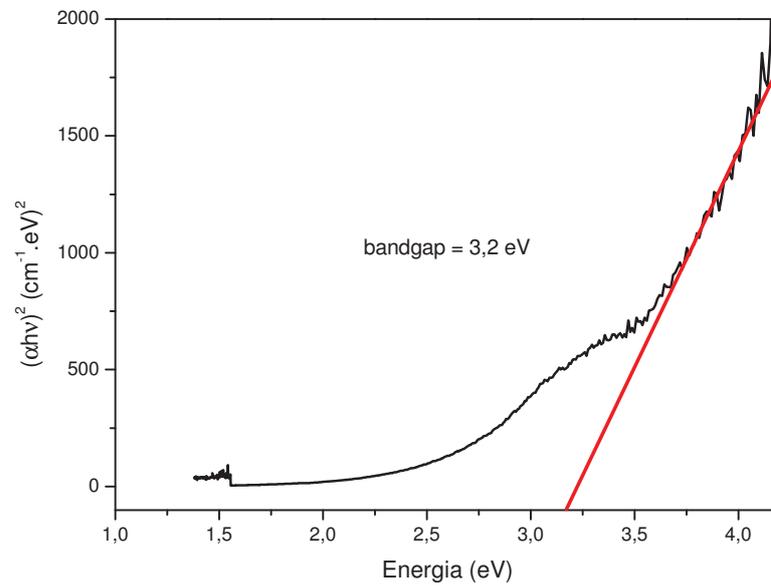
Assim, para determinar o valor do *bandgap* dos materiais, aplica-se a Equação 14, em que  $\alpha$  é multiplicado pela energia  $h\nu$ .

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_g$  o valor do *bandgap*. O valor de  $n$  está relacionado a natureza da transição responsável pela absorção, podendo assumir valor de  $\frac{1}{2}$  para o caso de transições diretas ou 2 para o caso de transição indiretas.

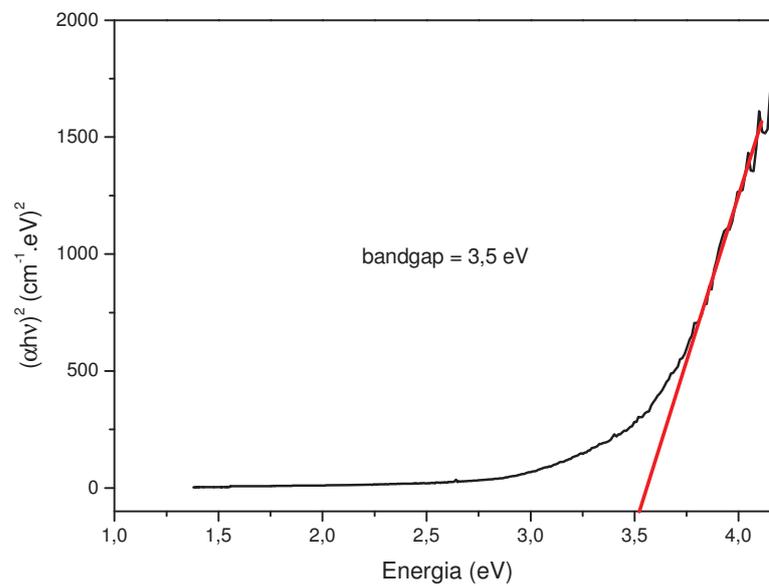
Neste trabalho, foi considerado que a transição eletrônica entre as bandas de energia do  $SnO_2$  ocorre de forma direta ( $n=1/2$ ). Assim, fazendo um gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  em função de  $h\nu$ , obtemos a energia do *bandgap* pela extrapolação da parte linear da curva até o eixo das abscissas (valor da ordenada igual a zero). As Figuras 30, 31, 32 e 33 ilustram os espectros de absorção dos materiais de colorações marrom, cinza, branca e amarela, respectivamente. A Tabela 3 ilustra os valores de *bandgap* calculados.

Figura 30 – Espectro de UV-Vis do material de coloração marrom



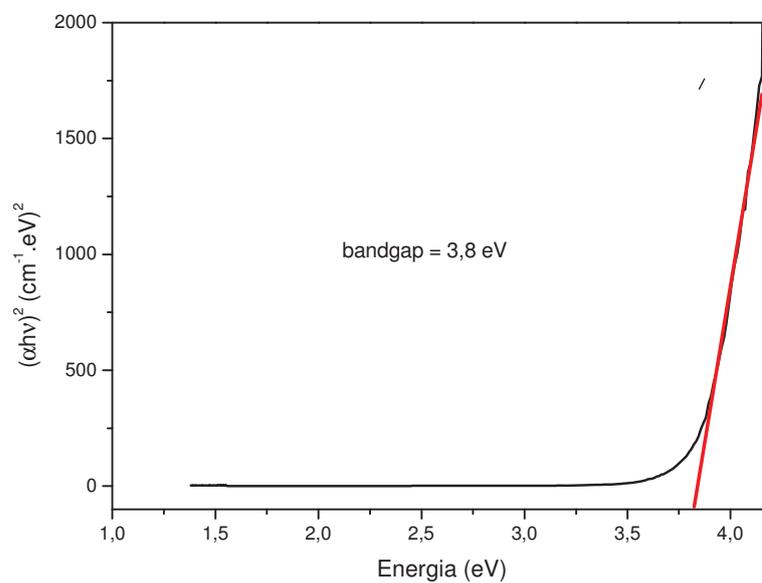
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 31 – Espectro de UV-Vis do material de coloração cinza



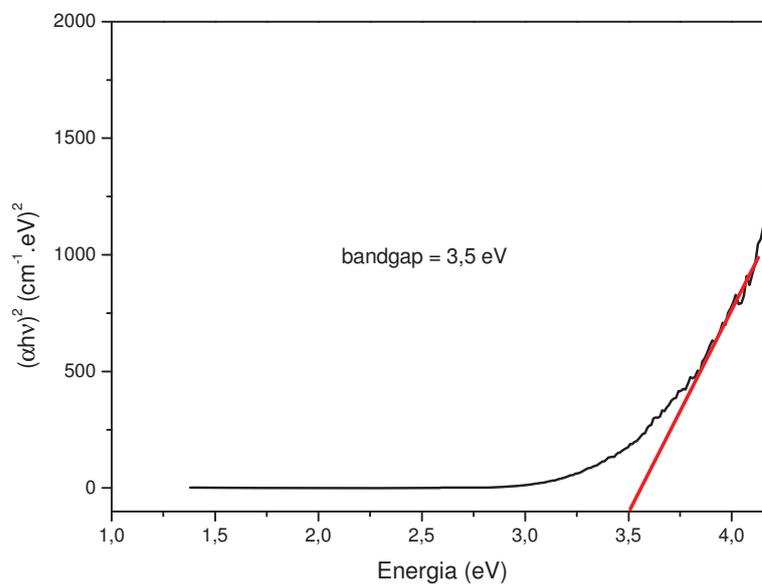
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 32 – Espectro de UV-Vis do material de coloração branca



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 33 – Espectro de UV-Vis do material de coloração amarela



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Tabela 3 – Valores de *bandgap* dos materiais sintetizados

<b>Material</b>	<b><i>Bandgap</i> (eV)</b>
SnO (Marrom)	3,2
SnO <sub>2</sub> (Cinza)	3,5
SnO <sub>2</sub> (Branco)	3,8
Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Amarelo)	3,5

Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

De acordo com Geurts et al.<sup>81</sup> a energia de gap do SnO está no intervalo entre 2,5 e 3 eV. Logo, observando a Tabela 3, nota-se que o valor do *bandgap* estimado para o material de coloração marrom (SnO) não está nesse intervalo. A diferença pode ser explicada pelo fato de que duas morfologias estão presentes neste material (nanofitas e discos) além de pequena quantidade de partículas metálicas. Desta forma, é natural que a radiação incidente interaja de maneira diferente com essas morfologias resultando em um valor de *bandgap* que comumente não é encontrado para este material.

Por outro lado, é bem conhecido na literatura que o valor do *bandgap* do SnO<sub>2</sub> está no intervalo entre 3,5 e 3,8 eV<sup>82</sup>. Desta forma, analisando os valores de *bandgap* estimados para os materiais crescidos nesta fase (materiais de coloração cinza e branca), verifica-se que estes valores estão próximos do intervalo de *bandgap* que, em geral, é encontrado para este material. No entanto, podemos notar que, apesar dos materiais de coloração cinza e branca terem crescidos na mesma fase, o valor de *bandgap* estimado para estes materiais são diferente. Isso, possivelmente, ocorre pelo fato do material de coloração cinza apresentar partículas de estanho metálico distribuídas entre as nanofitas. Desta forma, quando a radiação incide sobre esta amostra, parte dessa radiação é refletida pelas partículas metálicas não existentes no material de coloração branca, o que resulta em uma diferença do valor do *bandgap* entre esses materiais.

Também é possível observar na Tabela 3 que o valor do *bandgap* do material de coloração amarela é de aproximadamente 3,5 eV. Na literatura há poucos trabalhos que reportam a síntese de materiais crescidos nesta fase e, portanto,

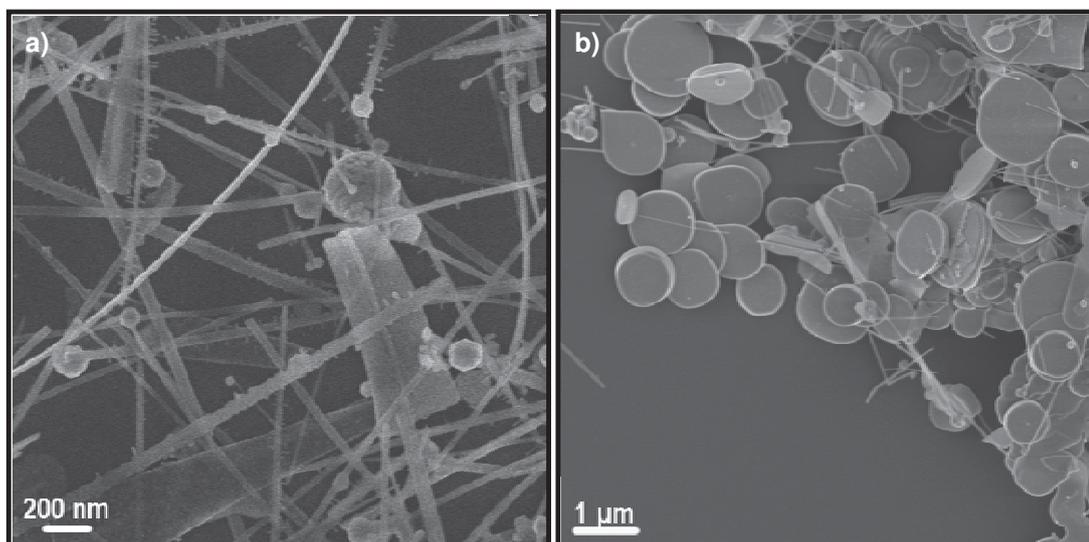
torna-se difícil realizar qualquer tipo de comparação a respeito das propriedades eletrônicas deste material.

#### **4.7 Caracterização das nanoestruturas como sensores de gás**

Neste trabalho, o comportamento dos materiais sintetizados como sensores de gás foi analisado por meio do monitoramento da resistência elétrica quando uma tensão contínua de 100mV foi aplicada. Durante as medidas, as nanoestruturas foram expostas a diferentes gases ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ) em diferentes concentrações (entre 10 a 500 ppm para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  e entre 1 a 50 ppm para  $\text{NO}_2$ ) em diferentes temperaturas de trabalho (a cada 50 °C entre 200 e 350 °C). A composição da atmosfera na câmara foi alternada entre ar seco (gás de referência) e uma mistura de ar seco com o gás analito, sempre mantendo constante a vazão total de gás em  $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Com o intuito de caracterizar separadamente os dois tipos de morfologia presentes no material de coloração marrom, é importante destacar que foi realizado um processo de separação por sedimentação das estruturas encontradas nesse material (nanofitas e discos) antes de realizar as medidas elétricas. Para isso, 0,1 g do material marrom foi colocado em um béquer com 50 mL de álcool isopropílico. Em seguida, o béquer contendo o material foi colocado em uma ponta ultrasônica durante 5 minutos com o intuito de desaglomerar o material presente na solução. Após este processo, a solução foi mantida em repouso por 24 horas para que ocorresse a sedimentação. Várias gotas do material sobrenadante da solução e do material presente no fundo do béquer foram colocadas separadamente em outros dois béqueres contendo 10 mL de álcool isopropílico cada um e, em seguida, ambos os béqueres foram mantidos em repouso por 1 hora. Desta forma, a solução presente em cada béquer foi utilizada para preparar novas amostras para análises de MEV-FEG. A Figura 34 mostra imagens de MEV-FEG do material de coloração marrom após o processo de separação das nanofitas e dos discos. É possível observar pela Figura 34a que no material sobrenadante é encontrada uma grande quantidade de nanofitas, enquanto no material coletado no fundo do béquer são encontrados os discos (Figura 34b). Este resultado já era esperado uma vez que existe uma grande diferença entre o tamanho e a massa das nanofitas e dos discos.

Figura 34 – Imagens de MEV-FEG das estruturas presentes no material de coloração marrom separadas após o processo de separação. Em (a) as nanofitas encontradas no material sobrenadante e em (b) os discos encontrados no material coletado do fundo do béquer



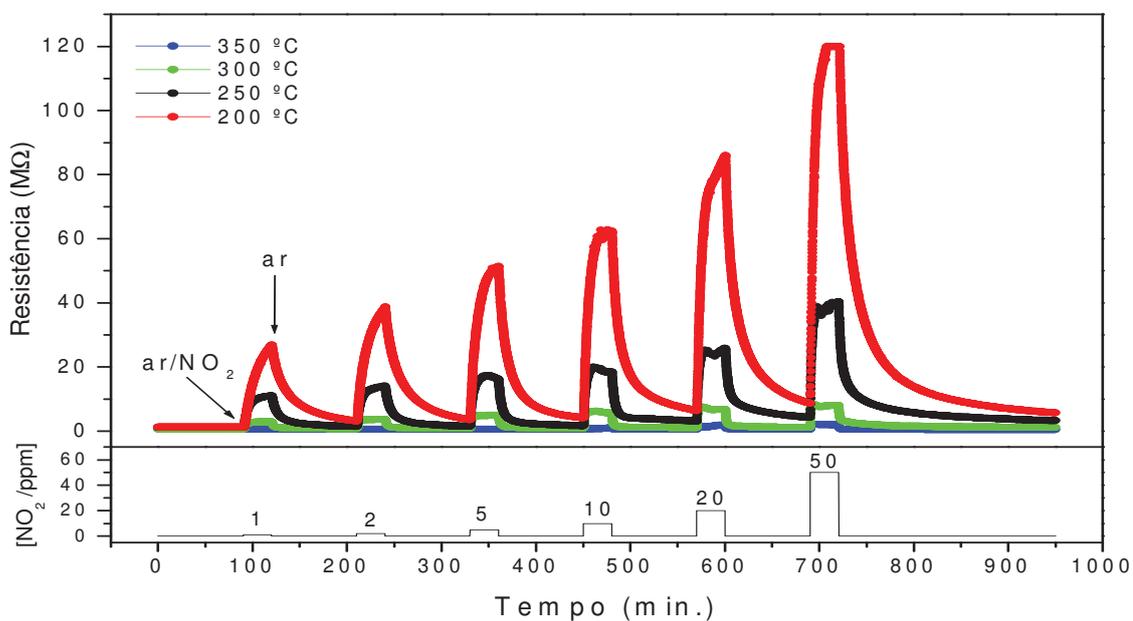
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

#### 4.7.1 Caracterização das nanoestruturas como sensores de $\text{NO}_2$

É importante ressaltar que as medidas elétricas das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  presentes no material de coloração branca não serão apresentados neste trabalho devido à problemas de contato elétrico. Desta forma, as amostras analisadas como sensores de gás são as nanofitas de  $\text{SnO}$ , discos de  $\text{SnO}$ , nanofitas de  $\text{SnO}_2$  (material de coloração cinza) e nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ .

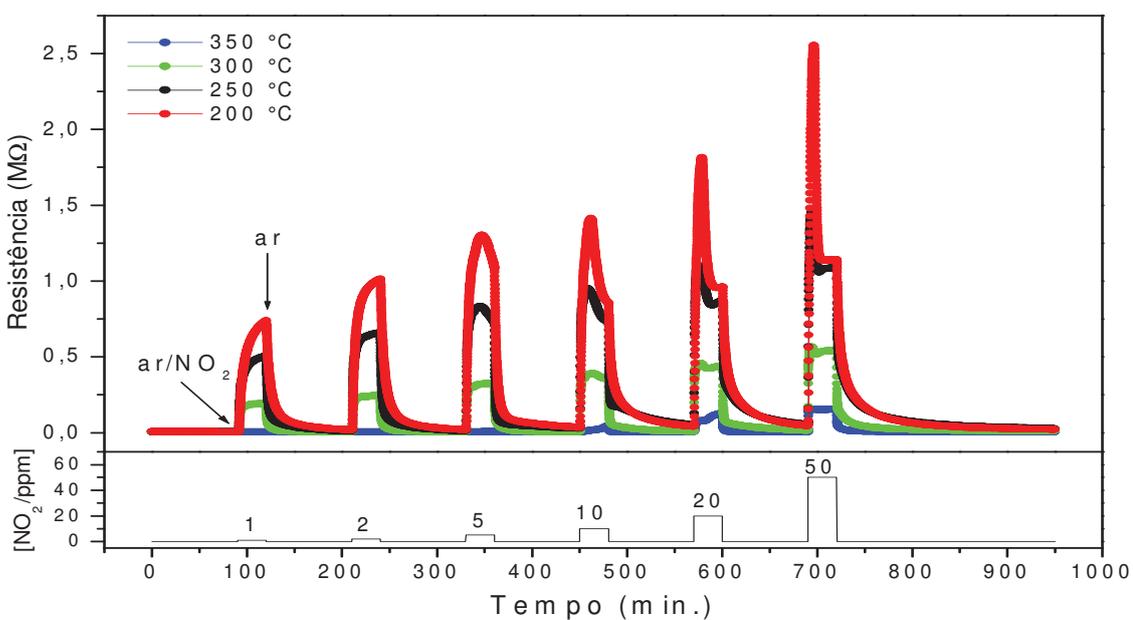
As Figuras 35, 36, 37 e 38 ilustram a variação da resistência elétrica das nanoestruturas na presença de diferentes concentrações de  $\text{NO}_2$  em diferentes temperaturas de trabalho. Observar-se que a resistência elétrica de todos os materiais aumenta na presença de  $\text{NO}_2$  independentemente da temperatura, e este acréscimo é mais significativo à medida que a concentração de  $\text{NO}_2$  aumenta. Considerando a temperatura de trabalho de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , por exemplo, e comparando a resistência elétrica das nanoestruturas quando expostas a máxima e a mínima concentração de  $\text{NO}_2$  (50 ppm e 1 ppm, respectivamente), observa-se que a resistência elétrica em 50 ppm chega a ser quatro vezes maior para as nanofitas de  $\text{SnO}$ , duas vezes maior para os discos de  $\text{SnO}$ , duas vezes e meia maior para as nanofitas de  $\text{SnO}_2$  e três vezes e meia maior para as nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ .

Figura 35 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de NO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de NO<sub>2</sub> é mostrado na parte inferior



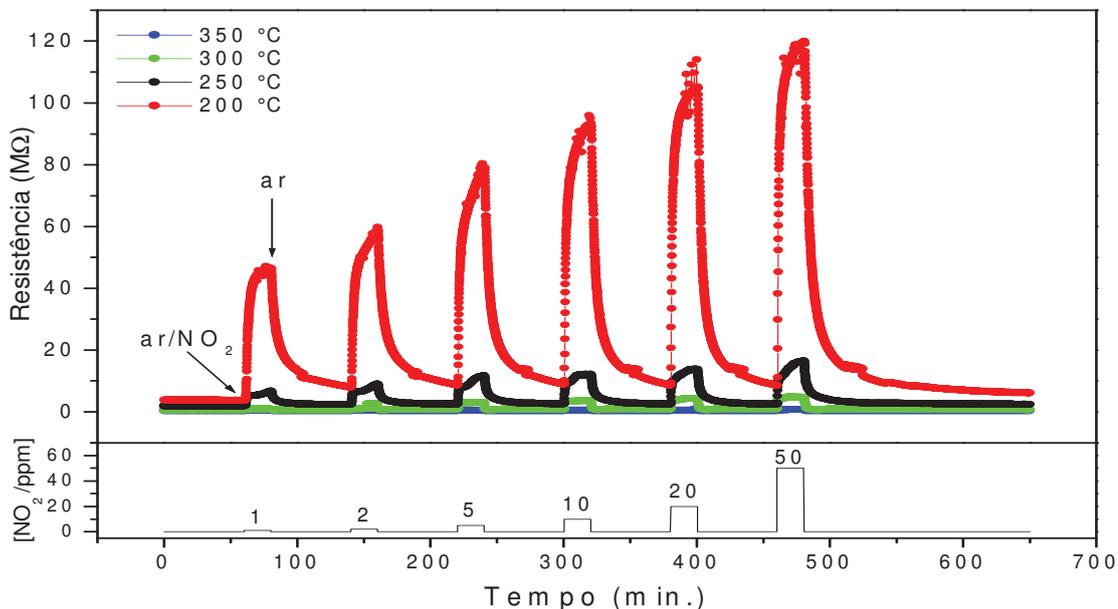
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 36 – Variação da resistência elétrica dos discos de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de NO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de NO<sub>2</sub> é mostrado na parte inferior



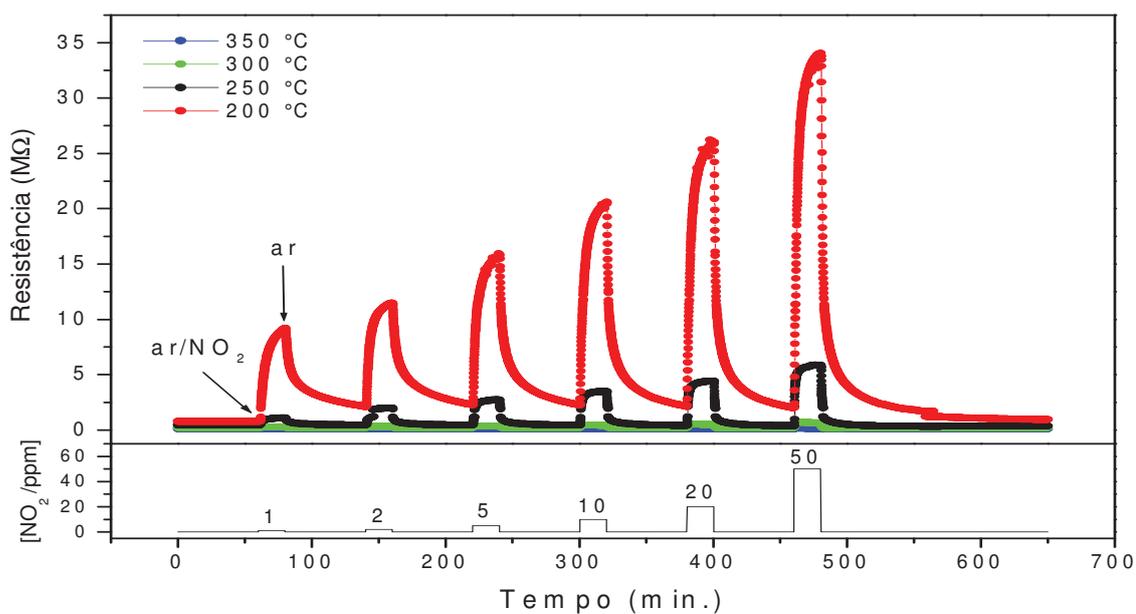
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 37 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  (material cinza) durante exposição cíclica de diferentes concentrações de  $\text{NO}_2$  em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de  $\text{NO}_2$  é mostrado na parte inferior



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 38 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  durante exposição cíclica de diferentes concentrações de  $\text{NO}_2$  em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de  $\text{NO}_2$  é mostrado na parte inferior

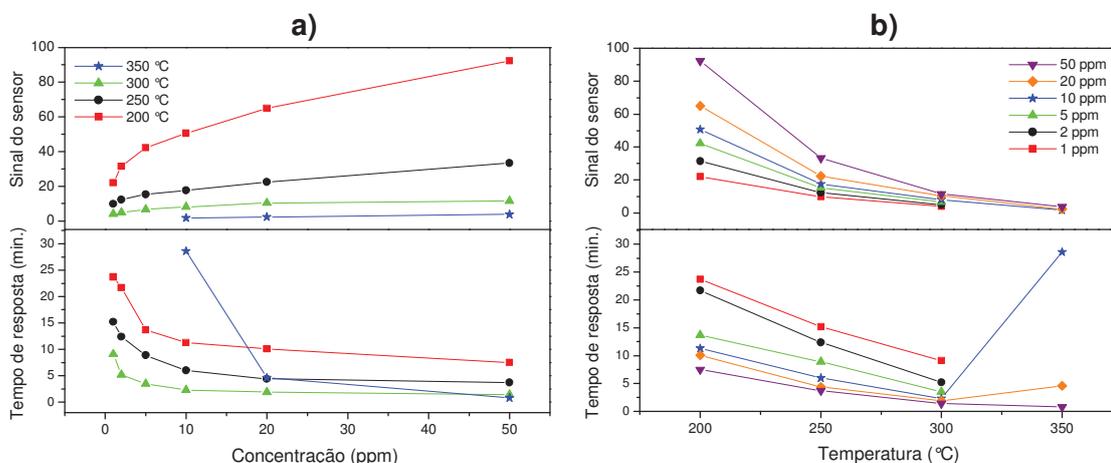


Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

O fato da resistência dos materiais aumentar na presença de  $\text{NO}_2$ , caracteriza-os como semicondutores do tipo  $n$ , o que já era esperado para as nanofitas de  $\text{SnO}_2$ . No entanto, este resultado era desconhecido para o  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , uma vez que há poucos trabalhos em relação às propriedades eletrônicas dos materiais crescidos nessa fase. Além disso, na literatura é conhecido que materiais na fase  $\text{SnO}$  comportam-se como um semicondutor do tipo  $p$ <sup>83</sup> devido à presença de vacâncias de estanho, diferentemente do  $\text{SnO}_2$  no qual há a presença de vacância de oxigênio.

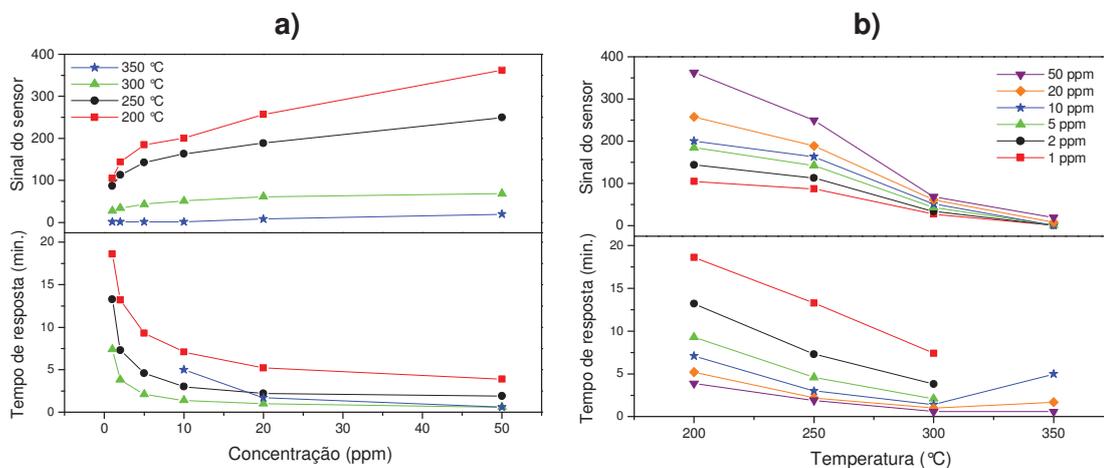
Analisando conjuntamente as Figuras 35, 36, 37 e 38 e a parte superior das Figuras 39a, 40a, 41a e 42a, é possível analisar o sinal do sensor dos materiais, que representa a magnitude da mudança da resistência elétrica das nanoestruturas quando expostas às diferentes concentrações de  $\text{NO}_2$  em relação à resistência inicial ( $R_0$ ). Observa-se que, independentemente da temperatura, o sinal do sensor de todos os materiais aumenta logarithmicamente com o aumento da concentração de  $\text{NO}_2$ . Observa-se também na parte superior das Figuras 39b, 39b, 40b e 41b que o sinal do sensor de todos os materiais decai exponencialmente com o aumento da temperatura independentemente da concentração de  $\text{NO}_2$ . De forma geral, todos os materiais apresentaram maior sinal do sensor quando expostos a maior concentração de  $\text{NO}_2$  (50 ppm) em uma temperatura de trabalho de  $200^\circ\text{C}$ , sendo que nessas condições o sinal dos sensor é de aproximadamente 350 para os discos de  $\text{SnO}$ , 95 para as nanofitas de  $\text{SnO}$ , 30 para as nanofitas de  $\text{SnO}_2$  e 50 para as nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ .

Figura 39 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de  $\text{SnO}$  em função da (a) concentração de  $\text{NO}_2$  e da (b) temperatura de trabalho



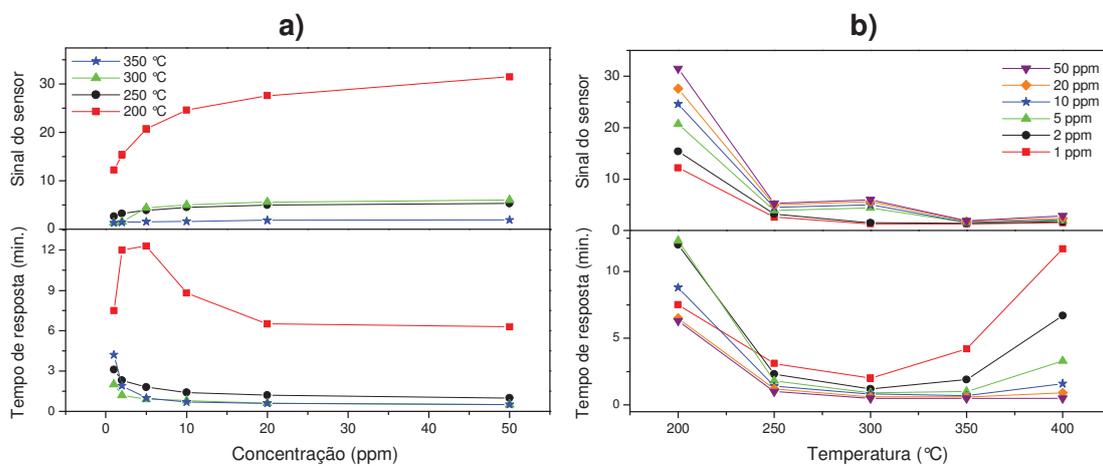
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 40 – Sinal do sensor e tempo de resposta dos discos de SnO em função da (a) concentração de NO<sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho



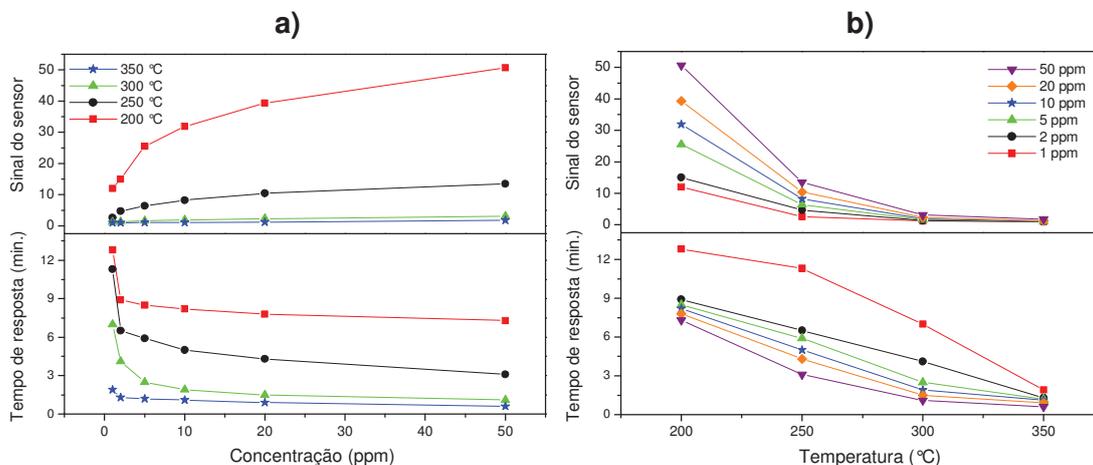
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 41 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO<sub>2</sub> (material cinza) em função da (a) concentração de NO<sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 42 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  em função da (a) concentração de  $\text{NO}_2$  e da (b) temperatura de trabalho



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

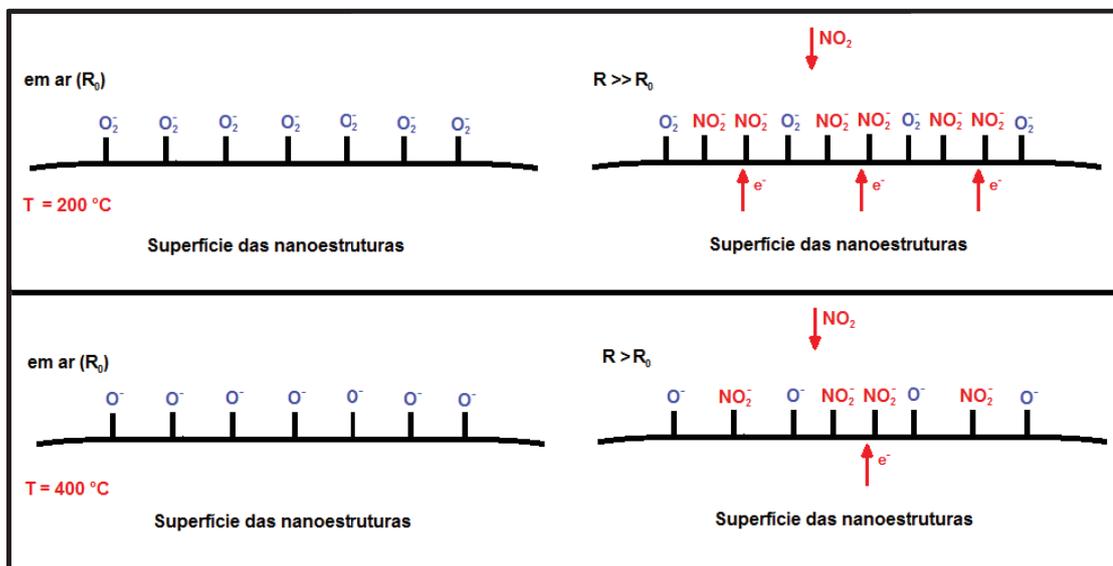
O fato dos materiais apresentarem maior sinal do sensor quando expostos à altas concentrações de  $\text{NO}_2$  é devido à grande quantidade de moléculas de  $\text{NO}_2$  que é adsorvida na superfície das nanoestruturas nessas condições. Desta forma, maior número de elétrons é transferido do material para as moléculas de gás - uma vez que essas moléculas têm maior tendência em receber elétrons - resultando num aumento mais significativo da resistência elétrica em altas concentrações de  $\text{NO}_2$  em comparação com o aumento da resistência elétrica que ocorrerá em menores concentrações.

É possível observar também que o sinal do sensor de todos os materiais é maior em baixas temperaturas. Este comportamento pode ser explicado com base nas espécies químicas adsorvidas na superfície das nanoestruturas. Segundo Gurlo e colaboradores<sup>84</sup> a natureza da espécie química de oxigênio ionizado na superfície do material sensor depende da temperatura de operação em que ocorre o processo de adsorção. Em baixas temperaturas (150 a 200 °C) o oxigênio adsorve na sua forma molecular ( $\text{O}_2^-$ ) e em altas temperaturas (entre 200 e 400 °C) nas formas atômicas ( $\text{O}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ ). Como foi observado nas Figuras 35, 36, 37 e 38 a resistência elétrica dos materiais aumenta de maneira mais significativa em temperaturas de trabalho mais baixas (200 °C), indicando maior sensibilidade dos materiais nesta temperatura. Desta forma, é proposto que em temperaturas próximas a 200 °C as espécies químicas adsorvidas na superfície das nanoestruturas esteja na forma  $\text{O}_2^-$ .

Esta espécie, por ser molecular, está mais fracamente ligada à superfície dos materiais nanoestruturados, ou seja, apresentam ligações químicas mais fáceis de serem rompidas. Assim, na presença do  $\text{NO}_2$ , as moléculas deste gás ocupam os lugares antes ocupados pelas espécies químicas  $\text{O}_2^-$  pelo fato das moléculas de  $\text{NO}_2$  serem mais reativas e possuir formas de ressonância que estabilizam esta molécula. Além disso, algumas moléculas de  $\text{NO}_2$  se ligam diretamente na superfície das nanoestruturas contribuindo ainda mais para o aumento da resistência elétrica dos materiais, uma vez que essas moléculas têm forte tendência de retirar elétrons da superfície das nanoestruturas. Desta forma, elétrons são extraídos a partir da superfície das nanoestruturas levando a um aumento da camada de depleção e também da altura da barreira de potencial. Como consequência há uma diminuição da condutância (ou aumento da resistência) das nanoestruturas.

Por outro lado, é possível observar pelas Figuras 35, 36, 37 e 38 que em altas temperaturas (350 °C) a resistência elétrica dos materiais é menor quando comparada a resistência elétrica em 200 °C, ou seja, os materiais apresentam menor sensibilidade nessa temperatura. Isso ocorre porque nesta faixa de temperatura as espécies químicas de oxigênio adsorvidas na superfície dos materiais está na forma  $\text{O}^-$ . Estas moléculas estão mais fortemente ligadas a superfície das nanoestruturas em comparação com as ligações das moléculas de  $\text{O}_2^-$  adsorvidas em baixas temperaturas. Sendo assim, a quantidade de  $\text{NO}_2$  adsorvida na superfície dos materiais será menor, ou seja, menos elétrons serão extraídos da camada de depleção, fazendo com que a altura da barreira de potencial e, conseqüentemente a condutividade elétrica, seja menor em comparação àquela em 200 °C (Figura 43b).

Figura 43 – Modelo do mecanismo de interação que pode ocorrer na superfície das nanoestruturas na presença de  $\text{NO}_2$  em uma temperatura de trabalho próxima a (a)  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e (b)  $400\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Observa-se na parte inferior das Figuras 39a, 40a, 41a e 42a o decréscimo exponencial do tempo de resposta de todos os materiais em função do aumento da concentração de  $\text{NO}_2$ . Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, como já mencionado, em altas concentrações a quantidade de moléculas de  $\text{NO}_2$  adsorvidas na superfície do material é grande e, conseqüentemente, maior é o número de portadores negativos transferidos da superfície do material para as moléculas de  $\text{NO}_2$ . Desta forma, o processo de transferência de carga atinge rapidamente um estado de equilíbrio permitindo que a resistência elétrica dos materiais na presença de  $\text{NO}_2$  se estabilize mais rapidamente, resultando assim em um menor tempo de resposta.

Também é possível observar na parte inferior das Figuras 39b, 40b, 41b e 42b que o tempo de resposta também diminui com o aumento da temperatura. Neste caso, deve ser considerado que a adsorção de gases na superfície de materiais sólidos é um processo dependente da temperatura. Desta forma, em altas temperaturas, a adsorção dos gases ocorre de forma mais efetiva, fazendo com que o processo de transferência de carga entre a superfície do material e o gás adsorvido ocorra de forma mais rápida, o que resulta em menores tempos de resposta das nanoestruturas.

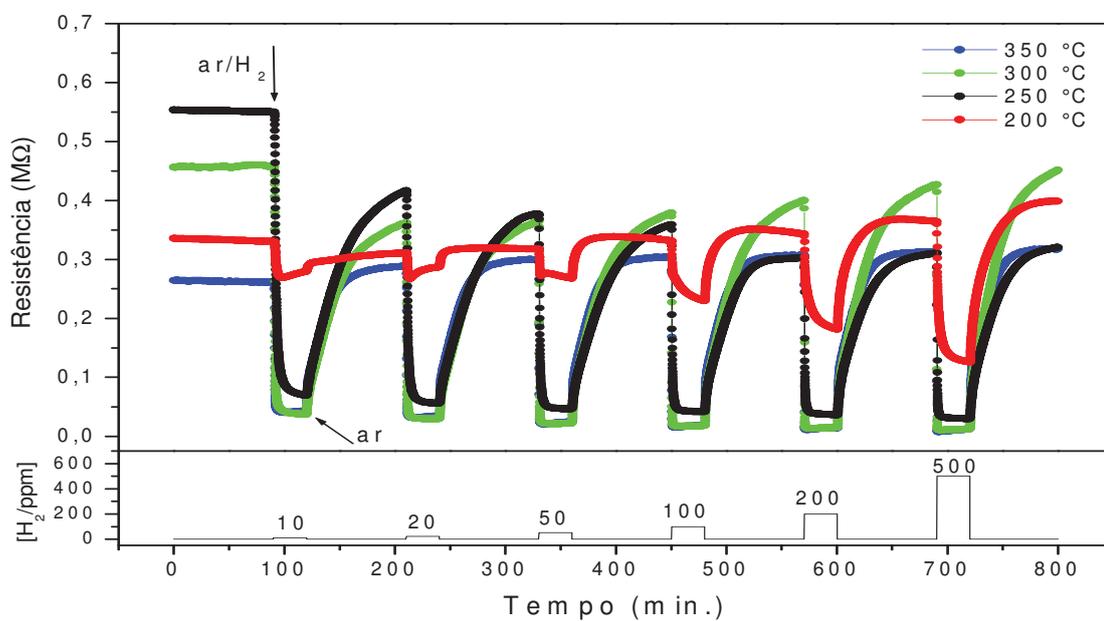
É importante destacar que em algumas curvas mostradas nas Figuras 39, 40, 41 e 42 existem pontos que acredita-se não ser representativo das propriedades elétricas das nanoestruturas. A existência desses pontos (ou até mesma a ausência de alguns pontos) é devido a problemas que ocorreram durante as medidas tais como a perda momentânea de contato elétrico, que acaba influenciando na forma da curva de resistência elétrica em função do tempo e, conseqüentemente, no cálculo do tempo de resposta e do sinal do sensor das nanoestruturas.

#### 4.7.2 Caracterização das nanoestruturas como sensores de H<sub>2</sub>

As Figuras 44, 45, 46 e 47 ilustram a variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO, dos discos de SnO, das nanofitas de SnO<sub>2</sub> (material de coloração cinza) e das nanofitas de Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> respectivamente, na presença de diferentes concentrações de H<sub>2</sub> em diferentes temperaturas de operação. É importante destacar que as medidas elétricas das nanofitas de SnO<sub>2</sub> e Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em 200 e 250 °C não são apresentadas, uma vez que as medidas desses materiais nessas temperaturas foram interrompidas devido à problemas no sistema de medida. Nota-se que, ao contrário do que foi observado nas medidas elétricas utilizando o NO<sub>2</sub> como gás de teste, a resistência elétrica de todos os materiais diminui na presença de H<sub>2</sub> independentemente da temperatura de operação. Além disso, observa-se que a redução da resistência na presença de H<sub>2</sub> é mais intensa à medida que a concentração de H<sub>2</sub> aumenta.

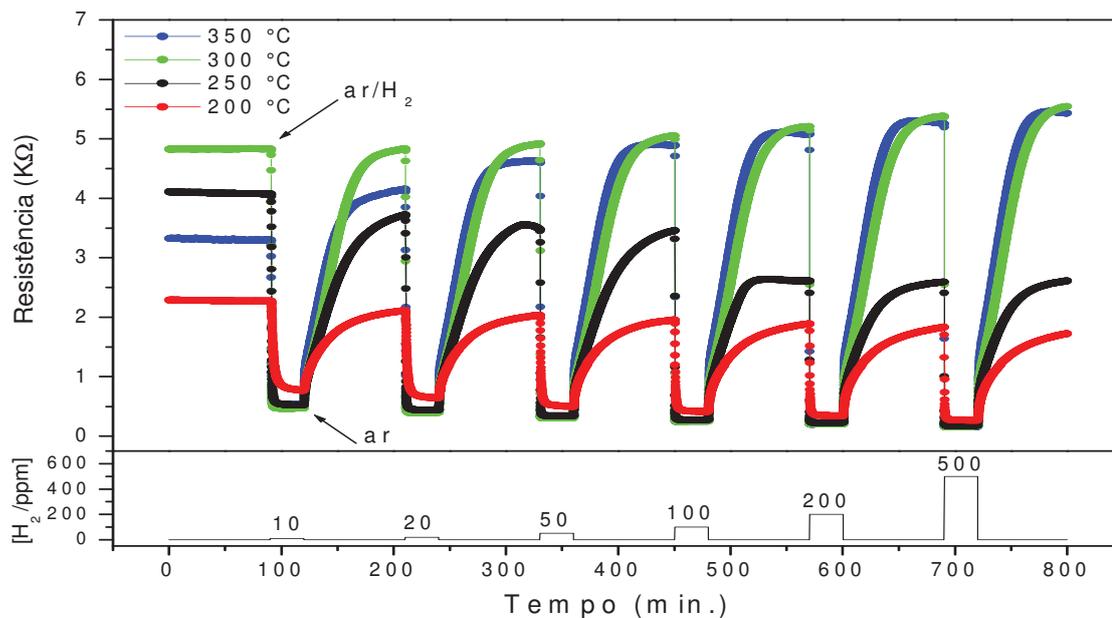
A partir destes resultados, é possível observar novamente que todos os materiais apresentam comportamento de semicondutores do tipo *n*, uma vez que a resistência elétrica dos materiais diminui na presença de um gás redutor.

Figura 44 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de  $H_2$  em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás  $H_2$  é mostrado na parte inferior



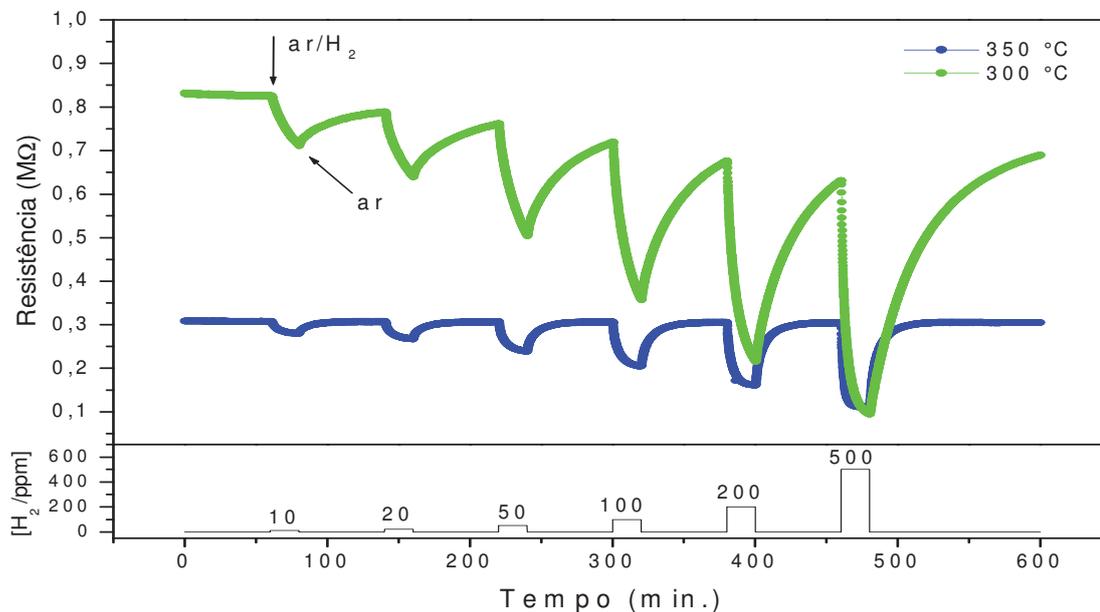
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 45 – Variação da resistência elétrica dos discos de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de  $H_2$  em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás  $H_2$  é mostrado na parte inferior



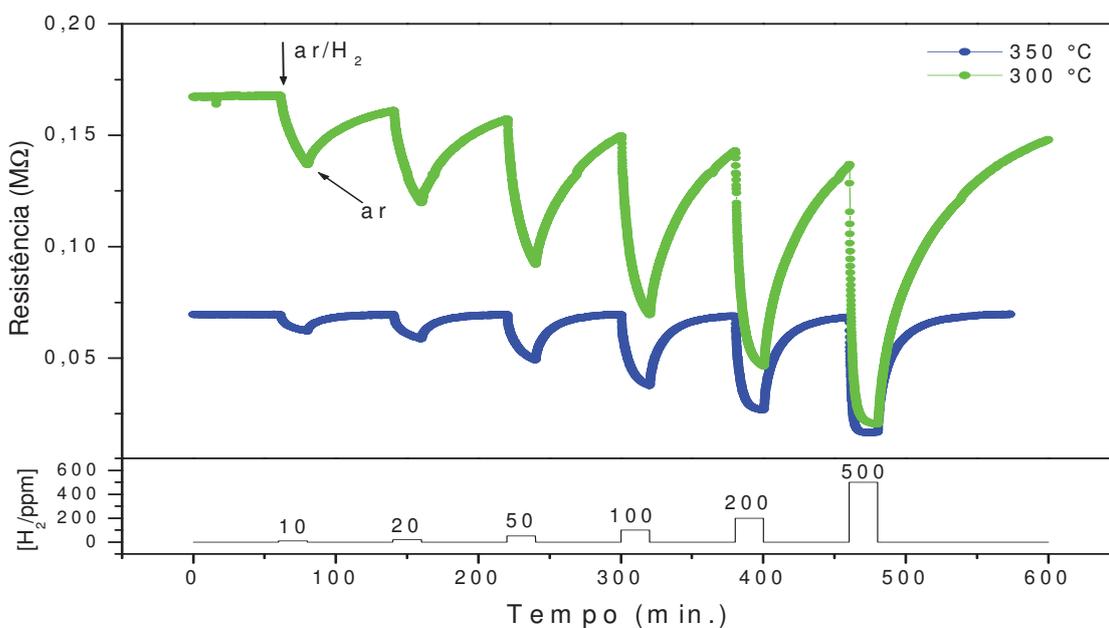
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 46 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  (material de cinza) durante exposição cíclica de diferentes concentrações de  $\text{H}_2$  em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás  $\text{H}_2$  é mostrado na parte inferior



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 47 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  durante exposição cíclica de diferentes concentrações de  $\text{H}_2$  em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás  $\text{H}_2$  é mostrado na parte inferior

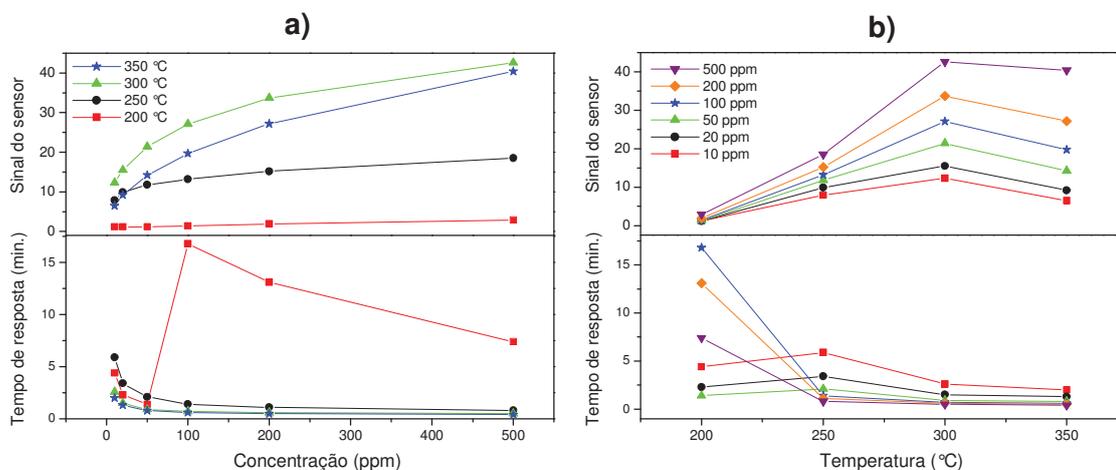


Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Analisando simultaneamente as Figuras 44, 45, 46 e 47, e a parte superior das Figuras 48a, 49a, 50a e 51a, é possível analisar comportamento do sinal do sensor das nanoestruturas quando expostas às diferentes concentrações de  $H_2$  em diferentes temperaturas de trabalho. Nota-se que, independentemente da temperatura, o sinal do sensor de todos os materiais aumenta logarithmicamente com o aumento da concentração de  $H_2$ . Da mesma forma, também é possível observar na parte superior das Figuras 48b, 49b, 50b e 60b que, diferentemente do que ocorreu na presença de  $NO_2$ , o sinal do sensor de todos os materiais aumenta com o acréscimo da temperatura de trabalho, independentemente da concentração de  $H_2$ . No entanto, observa-se que apenas os discos de SnO apresenta maior sinal do sensor em  $350^\circ C$  enquanto as nanofitas de SnO,  $SnO_2$  e  $Sn_3O_4$  apresentam maior sinal do sensor em  $300^\circ C$  em todas as concentrações de  $H_2$ .

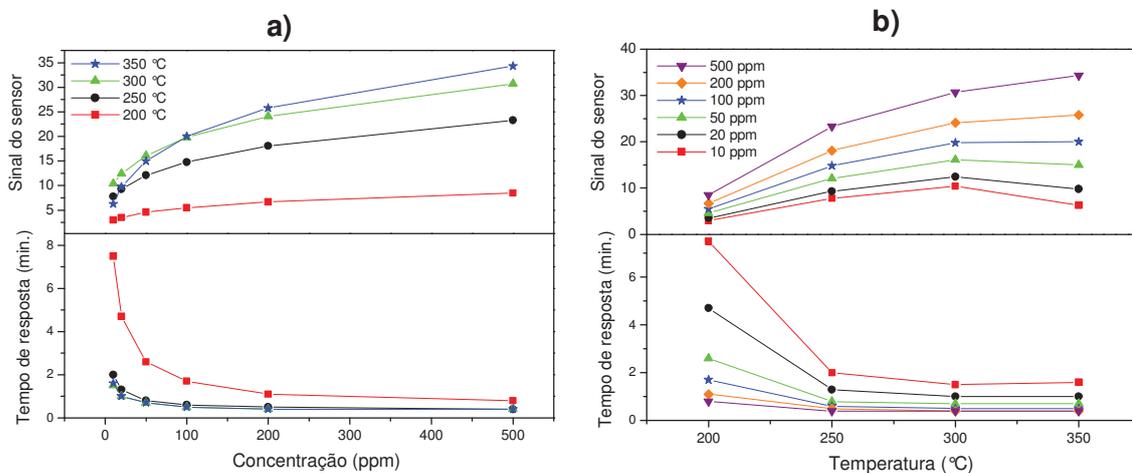
Nota-se que, assim como ocorreu nas medidas elétricas realizadas utilizando o  $NO_2$  como gás analito, os materiais apresentam maior sinal quando expostos às maiores concentrações de  $H_2$ . Como foi dito anteriormente, a razão para isso é devido ao fato de que em altas concentrações a quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície dos materiais é maior. Assim, no caso do  $H_2$ , maior é a quantidade de elétrons transferidos das moléculas de  $H_2$  para superfície dos materiais, uma vez que o  $H_2$  tem maior tendência em doar elétrons fazendo com que em altas concentrações a resistência elétrica do material diminua de forma mais acentuada.

Figura 48 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO em função da (a) concentração de  $H_2$  e da (b) temperatura de trabalho



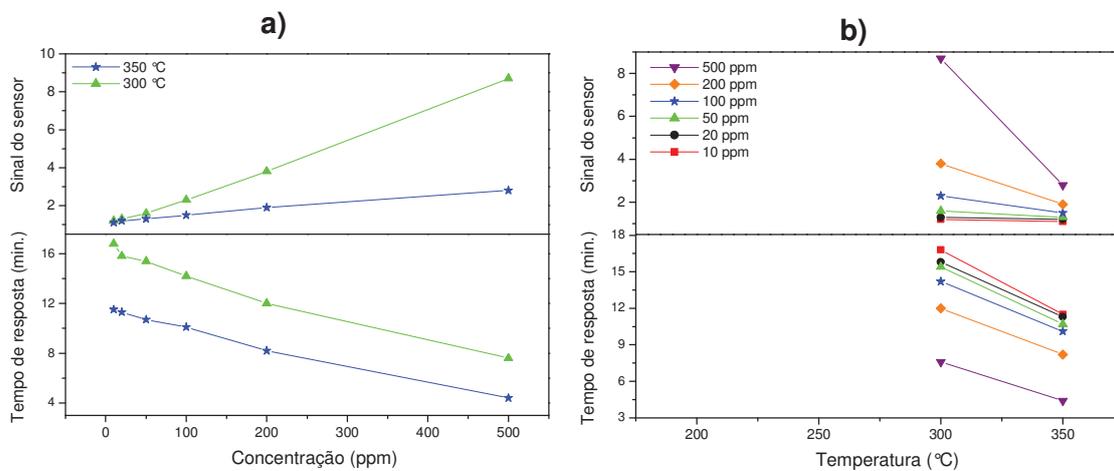
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 49 – Sinal do sensor e tempo de resposta dos discos de SnO em função da (a) concentração de H<sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho



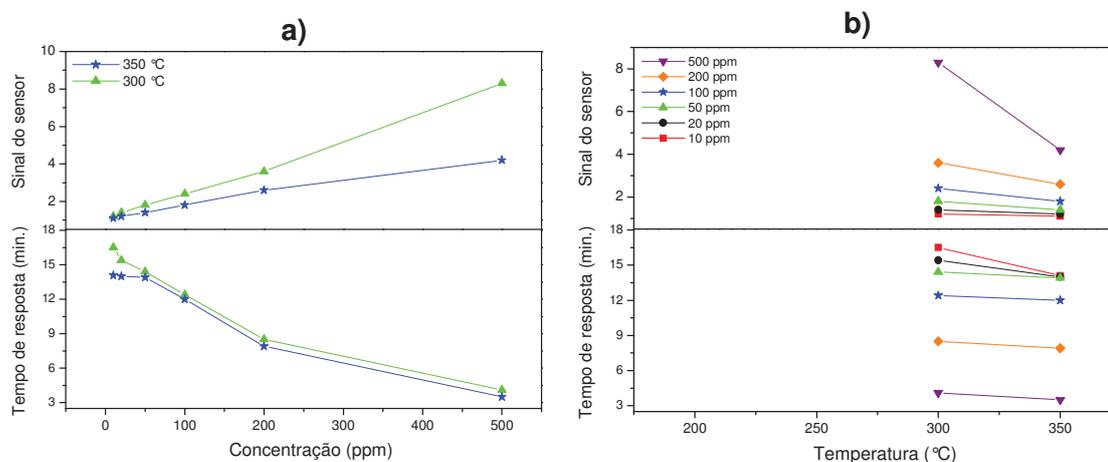
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 50 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO<sub>2</sub> (material cinza) em função da (a) concentração de H<sub>2</sub> e da (b) temperatura de trabalho



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 51 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  em função da (a) concentração de  $\text{H}_2$  e da (b) temperatura de trabalho

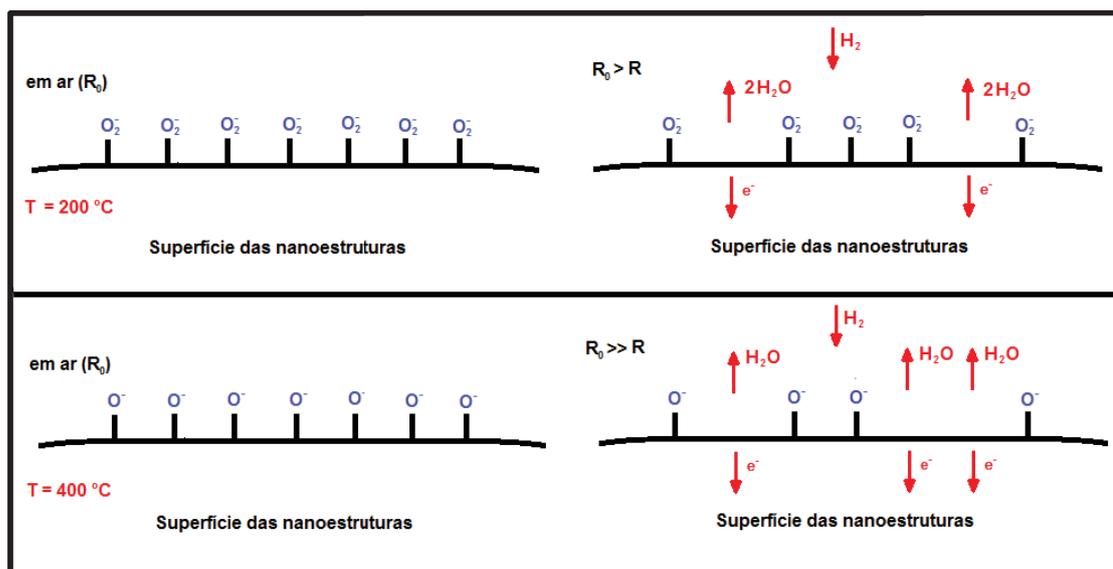


Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Ao contrário do que ocorreu nas medidas elétricas na presença de  $\text{NO}_2$ , nota-se que o sinal do sensor de todos os materiais na presença de  $\text{H}_2$  é maior em altas temperaturas, ou seja, a diminuição da resistência elétrica dos materiais ocorre de forma mais significativa em temperaturas próximas a  $350\text{ °C}$  (Figuras 44, 45, 46 e 47). Novamente este comportamento é explicado com base nas espécies químicas adsorvidas na superfície dos materiais. Como dito anteriormente, em temperaturas entre  $200$  e  $400\text{ °C}$  assume-se que as espécies químicas de oxigênio adsorvidas na superfície das nanoestruturas estão na forma  $\text{O}^-$  enquanto que em baixas temperaturas as espécies químicas adsorvidas estão na forma  $(\text{O}_2^-)$ . Desta forma, as moléculas de  $\text{H}_2$  reagem com estas espécies químicas adsorvidas na superfície dos nanoestruturas liberando elétrons. No entanto, quando moléculas de  $\text{H}_2$  reagem com as espécies  $\text{O}^-$  há maior transferência de elétrons para o material em comparação com as reações que ocorrem com as espécies  $\text{O}_2^-$  que estão adsorvidas em baixas temperaturas. Assim, em altas temperaturas há uma diminuição mais significativa da resistência elétrica dos materiais e, conseqüentemente, da altura da barreira de potencial, o que resulta em uma maior condutância na superfície dos materiais em temperaturas mais elevadas. As Equações 15 e 16 representam as reações químicas que ocorrem na superfície das nanoestruturas quando esta são expostas ao  $\text{H}_2$ . A Figura 52 representa um modelo do mecanismo de interação entre as moléculas de  $\text{H}_2$  e as espécies químicas adsorvidas na superfície dos materiais.



Figura 52 – Modelo do mecanismo de interação que pode ocorrer na superfície das nanoestruturas na presença de  $H_2$  em uma temperatura de trabalho próxima a (a) 200 °C e (b) 400 °C



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Assim como ocorreu nas medidas realizadas em  $NO_2$ , observa-se na parte inferior das Figuras 48a, 49a, 50a e 51a o decréscimo exponencial do tempo de resposta de todos os materiais em função do aumento da concentração de  $H_2$ . Como discutido anteriormente, este comportamento pode ser explicado pelo fato de que em altas concentrações o número de moléculas de  $H_2$  é grande e, conseqüentemente, maior é a quantidade de portadores de carga transferidos entre as moléculas de  $H_2$  e as espécies químicas de oxigênio adsorvidas na superfície das nanoestruturas. Assim, o processo de transferência de carga atinge rapidamente um estado de equilíbrio permitindo que a resistência dos materiais na presença de  $H_2$  se estabilize mais rapidamente, resultando em um menor tempo de resposta.

Observando a parte inferior das Figuras 48b, 49b, 50b e 51b também é possível verificar que o tempo de resposta também diminui com o aumento da temperatura. Isto é o esperado, pois, como já mencionado anteriormente, o processo

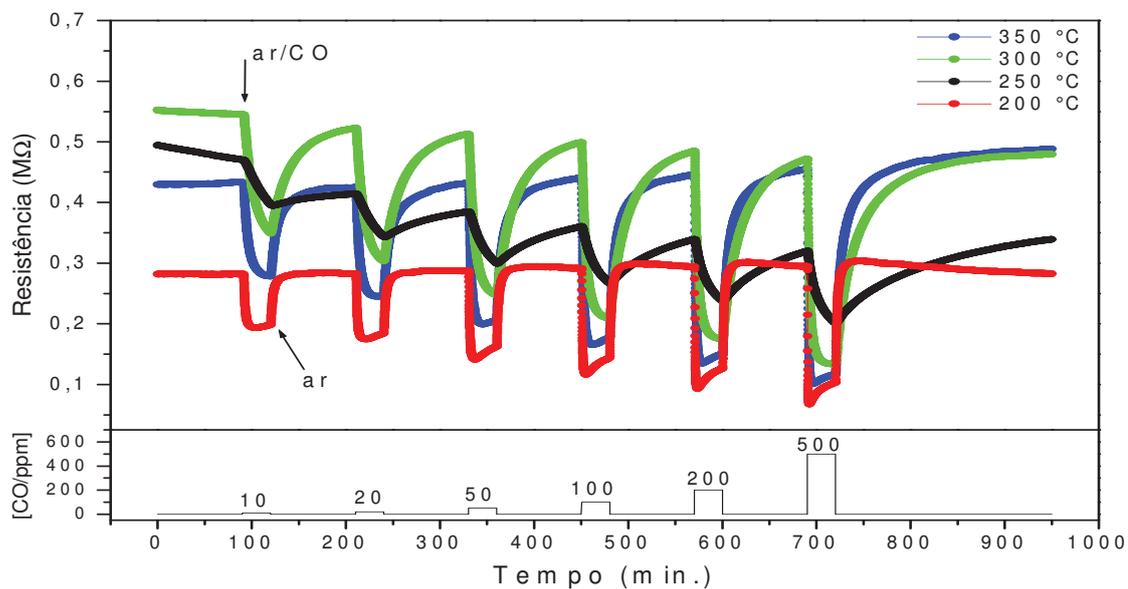
de adsorção de gases é dependente da temperatura, sendo que menores tempos de resposta são alcançados em temperaturas elevadas.

Vale lembrar novamente que alguns pontos existentes nas curvas das Figuras 48, 49, 50 e 51 não representam o comportamento global das nanoestruturas como sensores de gás (curva de 200 °C na parte inferior da Figura 48a, por exemplo) e, conforme dito anteriormente, acredita-se que a presença desses pontos é devido a problemas de contato elétrico que ocorreram durante as medidas elétricas.

#### 4.7.3 Caracterização das nanoestruturas como sensores de CO

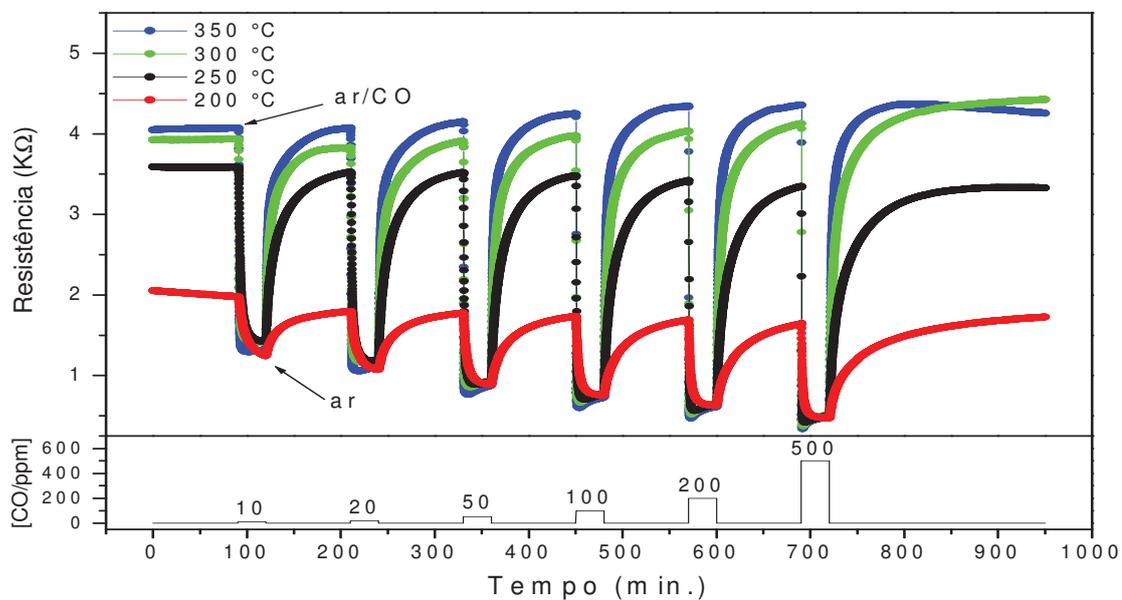
As Figuras 53, 54, 55 e 56 ilustram a variação da resistência elétrica das nanoestruturas na presença de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas de trabalho. Assim como ocorreu nas medidas elétricas em H<sub>2</sub>, a resistência elétrica de todos os materiais diminui quando são expostos ao CO, independentemente da temperatura de trabalho. Além disso, observa-se que a redução da resistência na presença de CO é mais intensa à medida que a concentração de CO aumenta. Estes resultados mostram mais uma vez que as nanoestruturas apresentam comportamento de semicondutores do tipo *n*, assim como foi observado nas medidas elétricas na presença de NO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

Figura 53 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás CO é mostrado na parte inferior



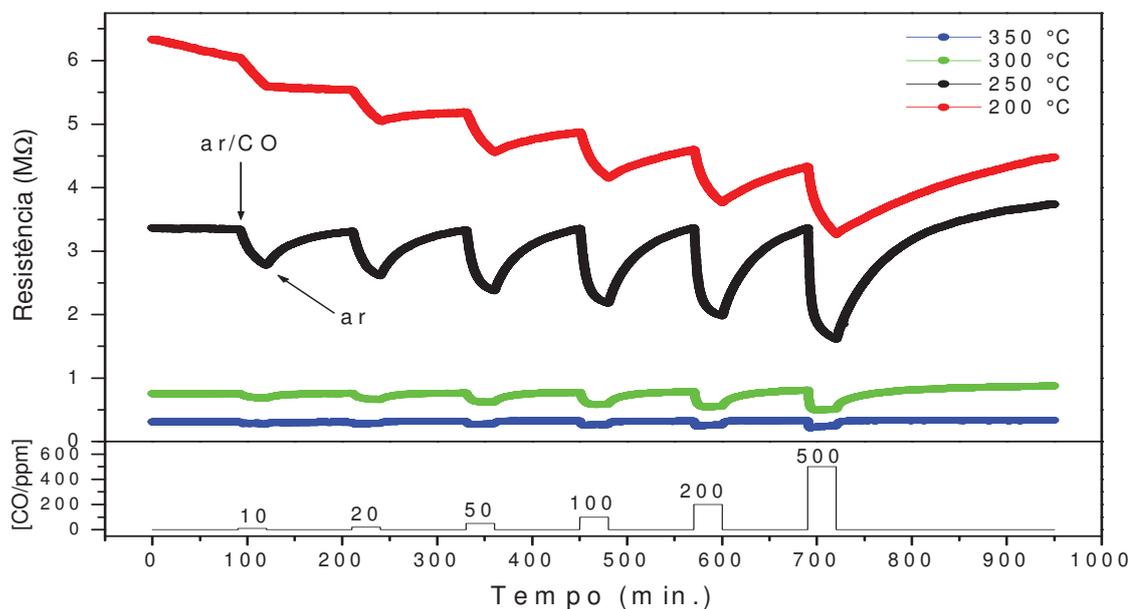
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 54 – Variação da resistência elétrica dos discos de SnO durante exposição cíclica de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás CO é mostrado na parte inferior



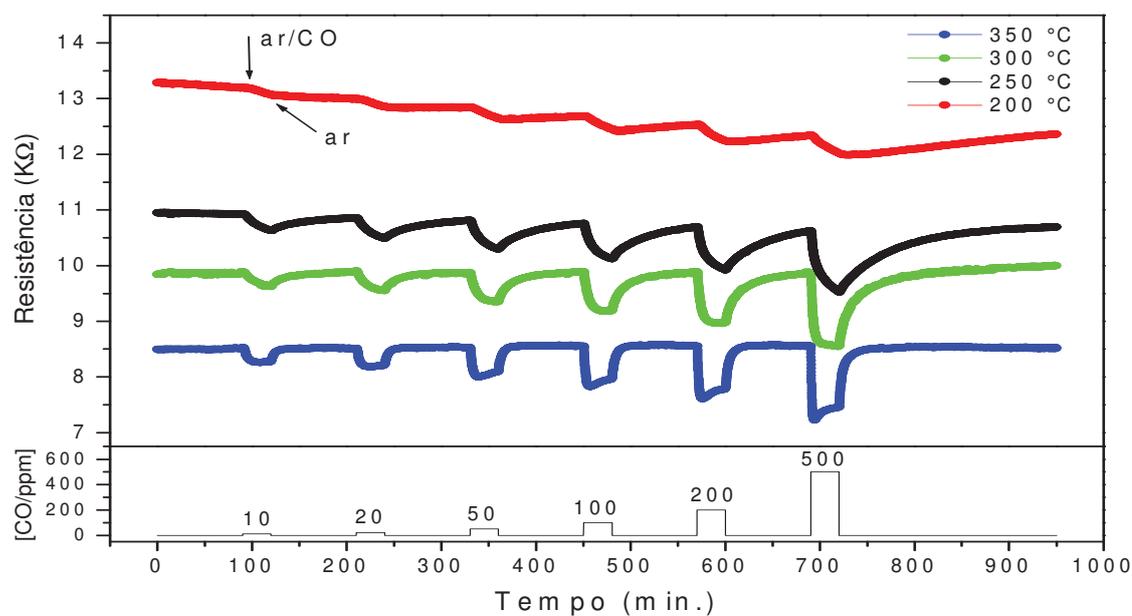
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 55 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  (material cinza) durante exposição cíclica de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás CO é mostrado na parte inferior



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

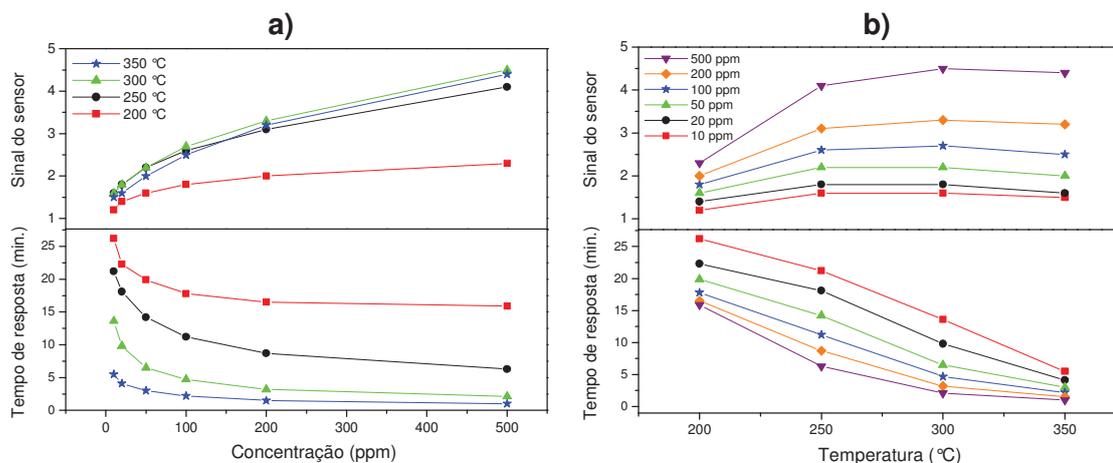
Figura 56 – Variação da resistência elétrica das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  durante exposição cíclica de diferentes concentrações de CO em diferentes temperaturas. O perfil de concentração de gás CO é mostrado na parte inferior



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

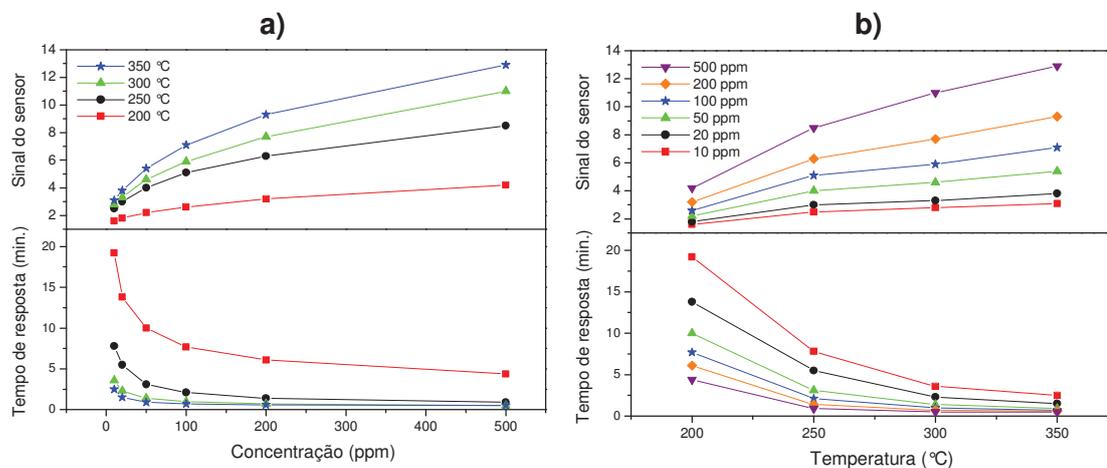
Analisando conjuntamente as Figuras 53, 54, 55 e 56 e as Figuras 57, 58, 59 e 60 é possível analisar o comportamento do sinal do sensor dos materiais quando estes foram expostos ao CO. Assim como foi observado nas medidas realizadas na presença de NO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, o sinal do sensor das nanoestruturas aumenta logaritmicamente com o aumento da concentração de CO independentemente da temperatura de trabalho, exceto para as nanofitas de Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> onde verifica-se que não há grande variação do sinal do sensor tanto em função da concentração quanto em função da temperatura. Observa-se também que o sinal do sensor dos materiais aumenta com o acréscimo da temperatura, independentemente da concentração de CO, exceto para caso das nanofitas de SnO<sub>2</sub> (material de coloração cinza) onde os maiores valores de sinal do sensor são alcançados na temperatura de 250 °C (Figura 59).

Figura 57 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO em função da (a) concentração de CO e da (b) temperatura de trabalho



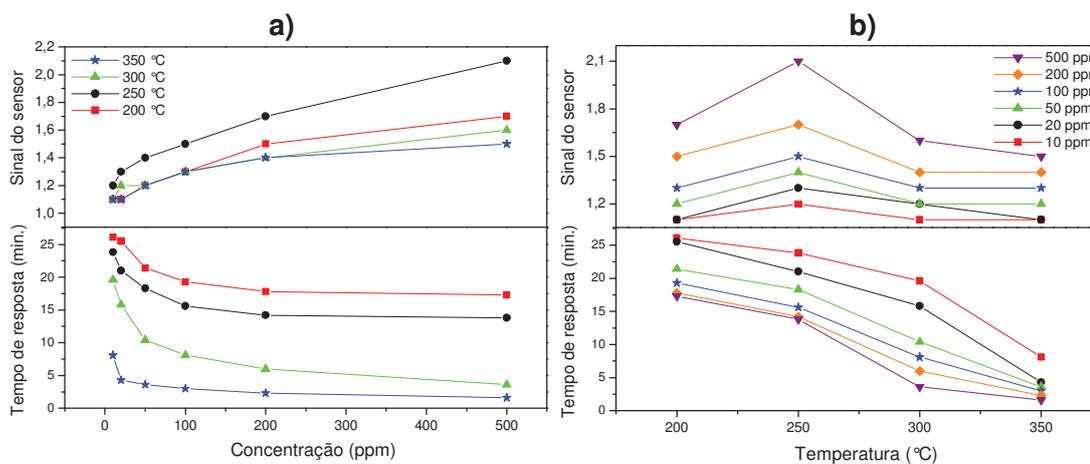
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 58 – Sinal do sensor e tempo de resposta dos discos de SnO em função da (a) concentração de CO e da (b) temperatura de trabalho



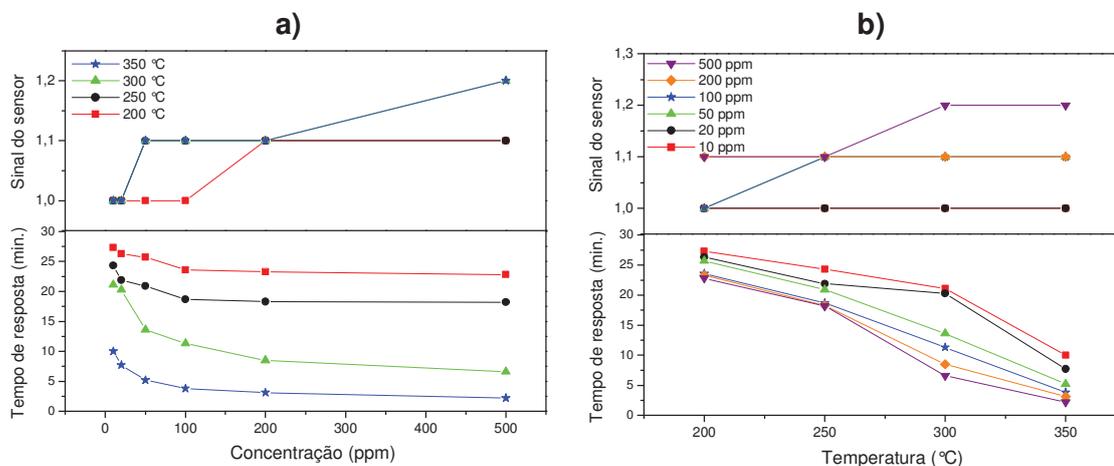
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 59 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de SnO<sub>2</sub> (material cinza) em função da (a) concentração de CO e da (b) temperatura de trabalho



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 60 – Sinal do sensor e tempo de resposta das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  em função da (a) concentração de CO e da (b) temperatura de trabalho



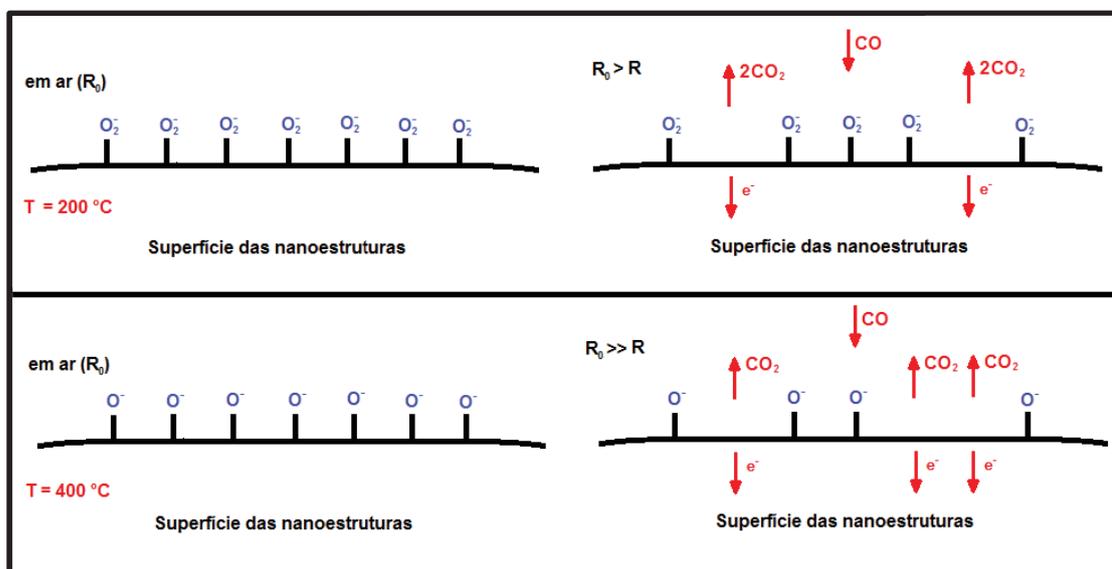
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

O fato da maioria das nanoestruturas apresentar maior sinal do sensor em temperaturas mais elevadas é devido às mesmas razões discutidas anteriormente para o caso do  $\text{H}_2$ , o que é esperado, uma vez que tanto o  $\text{H}_2$  como o CO são gases redutores. As reações químicas que ocorrem na superfície das nanoestruturas na presença de CO podem ser descritas pelas Equações 17 e 18 e o mecanismo de interação proposto entre as moléculas CO e as espécies químicas de oxigênio é mostrado na Figura 61.



No entanto, embora o princípio do mecanismo de interação entre as moléculas dos gases ( $\text{H}_2$  e CO) e as espécies químicas de oxigênio sejam semelhantes, é importante destacar que as respostas dos materiais quando expostos a esses gases não são iguais, uma vez que a afinidade eletrônica entre as moléculas desses gases e a superfície dos materiais são diferentes e, portanto, a resposta dos materiais na presença desses gases também será diferente.

Figura 61 – Modelo do mecanismo de interação que pode ocorrer na superfície das nanoestruturas na presença de CO em uma temperatura de trabalho próxima a (a) 200 °C e (b) 400 °C



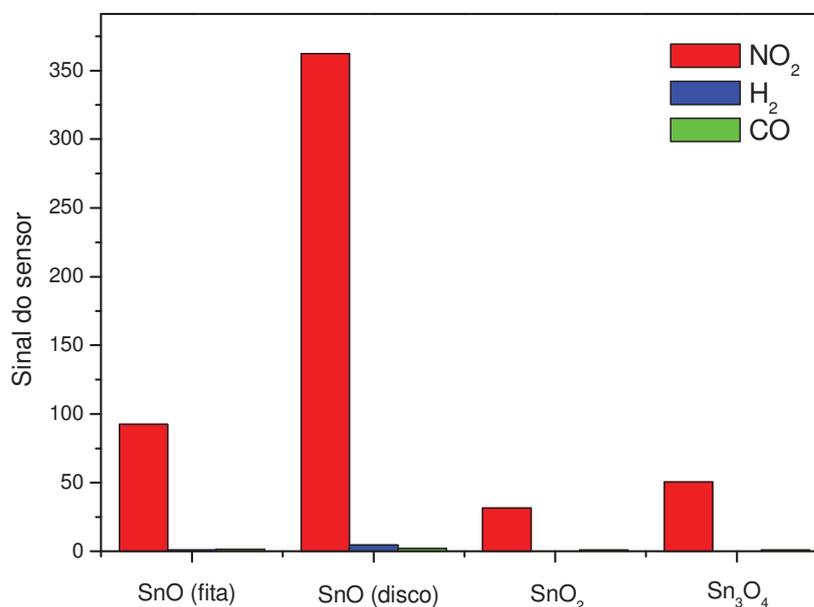
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Assim como ocorreu nas medidas realizadas em  $NO_2$  e  $H_2$ , observa-se na parte inferior das Figuras 57a, 58a, 59, 60a o decréscimo exponencial do tempo de resposta de todos os materiais em função do aumento da concentração de CO. Também é possível verificar na parte inferior das Figuras 57b, 58b, 59b e 60b que o tempo de resposta também diminui com o aumento da temperatura, o que já era esperado.

A fim de verificar a seletividade das nanoestruturas, foi comparado o sinal do sensor de todos os materiais quando estes foram expostos a uma concentração de 50 ppm de  $NO_2$ ,  $H_2$  e CO nas temperaturas de trabalho de 200, 250, 300 e 350 °C (Figuras 62, 63, 64 e 65 respectivamente). É possível observar que em todas as temperaturas os materiais apresentam maior valor do sinal do sensor na presença de  $NO_2$ . (isso é normal em materiais tipo  $n$ ). No entanto, nota-se que nas temperaturas de 300 e 350 °C o sinal do sensor das nanofitas de SnO é maior quando essas estruturas são expostas ao  $H_2$ . Além disso, todos os materiais apresentam menor sinal do sensor na presença de CO, em todas as temperaturas de trabalhos (exceto nas temperaturas de 200 e 250 °C em que não foram realizadas a medidas para o  $H_2$ ), mostrando que a utilização destes materiais como sensor de CO não é a mais indicada.

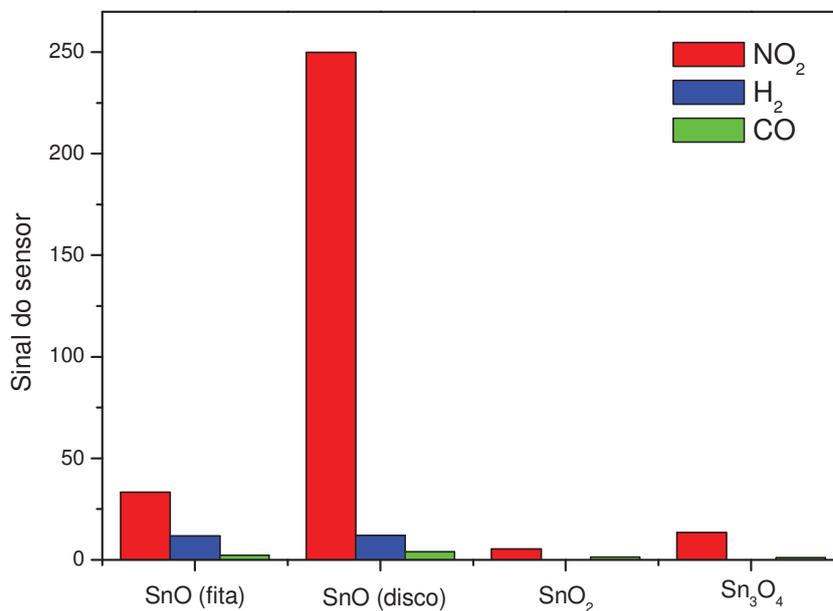
Observa-se na Figura 62 que há uma grande diferença entre o sinal do sensor das nanoestruturas na presença de  $\text{NO}_2$  e na presença de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  em  $200^\circ\text{C}$ , especialmente no caso dos discos de  $\text{SnO}$ . Isso indica que esses materiais apresentam alta seletividade para o  $\text{NO}_2$ , ou seja, alta capacidade de distinguir a presença de  $\text{NO}_2$  no ambiente nesta faixa de temperatura e concentração. Observa-se também que à medida que a temperatura de operação aumenta os materiais vão se tornando menos seletivos, uma vez que a diferença entre o sinal do sensor na presença de  $\text{NO}_2$  e na presença de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  vai diminuindo. Desta forma, em altas, a capacidade dos sensores de distinguir a presença de mais de um gás no ambiente vai diminuindo, o que na maioria dos casos não é interessante. Observa-se também na Figura 65 que na temperatura de trabalho de  $350^\circ\text{C}$  as nanofitas de  $\text{SnO}$  são seletivas ao  $\text{H}_2$ , uma vez que o sinal do sensor desses materiais na presença deste gás é aproximadamente 3 vezes maior do que o sinal do sensor na presença de  $\text{NO}_2$ .

Figura 62 – Sinal do sensor das nanoestruturas na presença de 50 ppm de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  na temperatura de trabalho de  $200^\circ\text{C}$



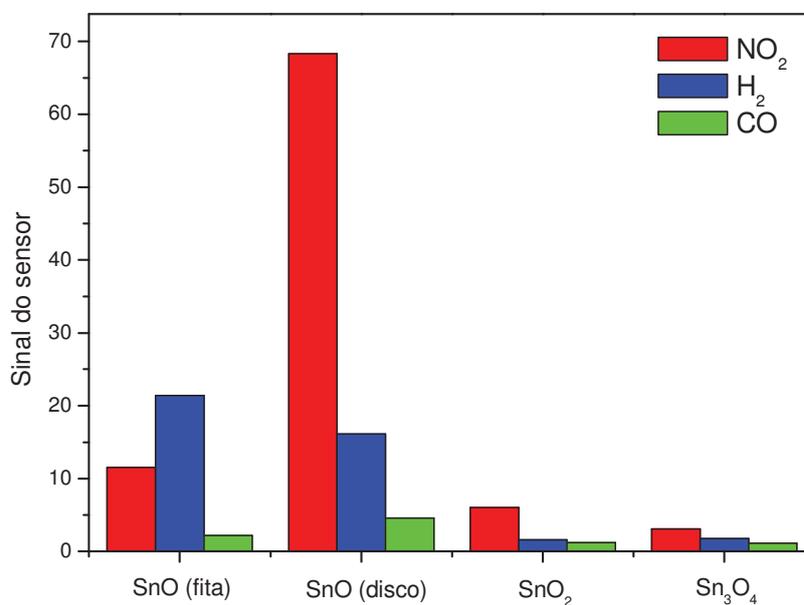
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 63 – Sinal do sensor das nanoestruturas na presença de 50 ppm de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e CO na temperatura de trabalho de 250 °C



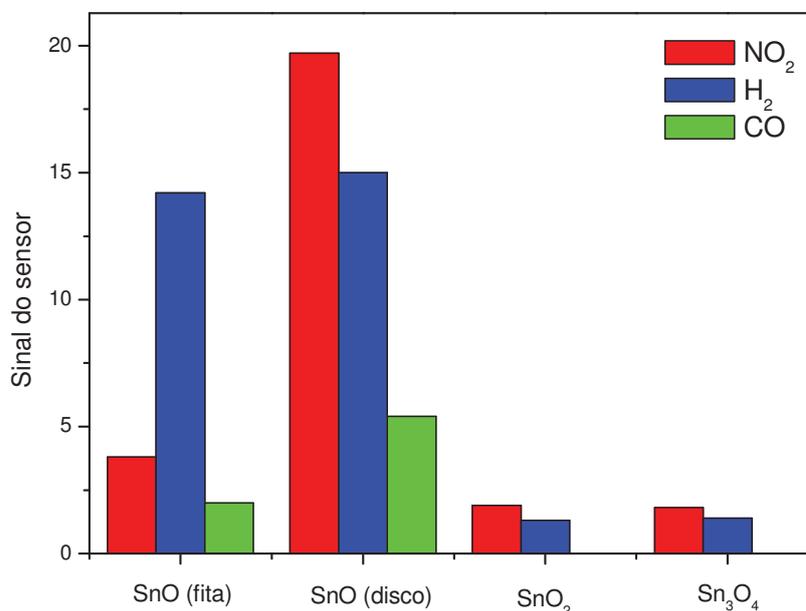
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 64 – Sinal do sensor das nanoestruturas na presença de 50 ppm de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e CO na temperatura de trabalho de 300 °C



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

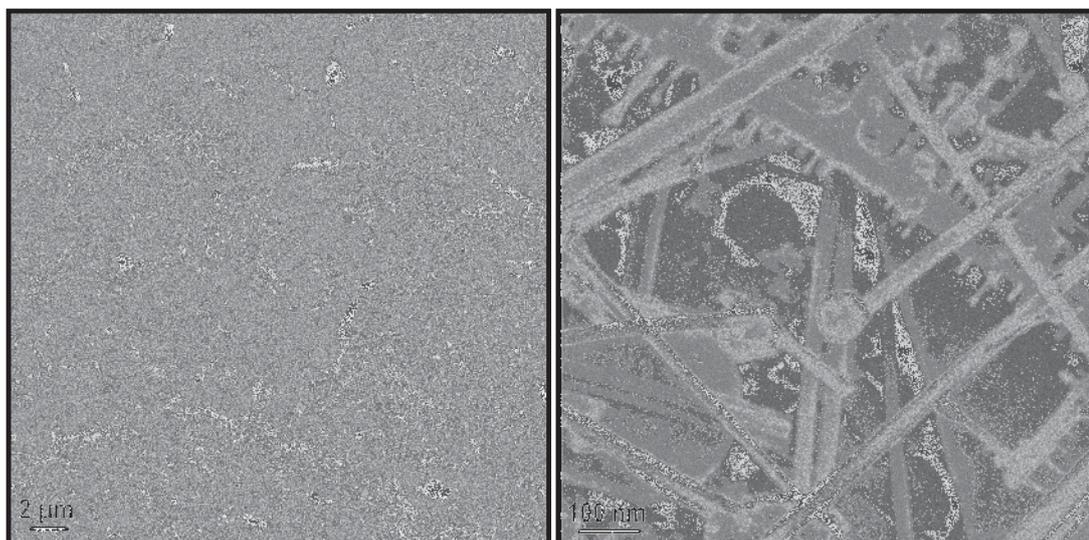
Figura 65 – Sinal do sensor das nanoestruturas na presença de 50 ppm de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  na temperatura de trabalho de  $350^\circ\text{C}$



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

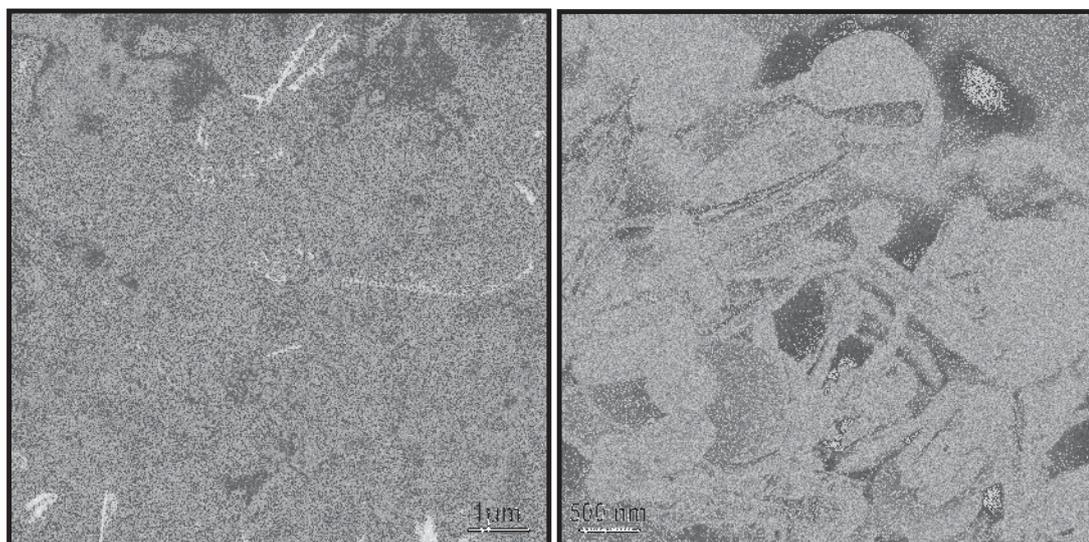
Após as medidas elétricas, os substratos contendo as nanoestruturas foram analisados por MEV-FEG, a fim de verificar possíveis mudanças na morfologia devido à exposição desses materiais aos três gases utilizados nas medidas. As Figuras 66, 67, 68 e 69 apresentam as imagens de MEV-FEG dos substratos contendo as nanofitas de  $\text{SnO}$ , os discos de  $\text{SnO}$ , as nanofitas de  $\text{SnO}_2$  (material de coloração cinza) e das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , respectivamente. É possível observar que não houve mudanças na morfologia das nanoestruturas após os ciclos de medidas, o que mostra que as nanoestruturas são bastante estáveis, tanto na presença de gases oxidante quanto na presença de gases redutores na faixa de temperatura e concentração de gás utilizados. Desta forma, estes materiais são candidatos promissores para a aplicação como sensores de  $\text{NO}_2$  e, talvez, de  $\text{H}_2$ .

Figura 66 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas de SnO após as medidas elétricas na presença de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e CO



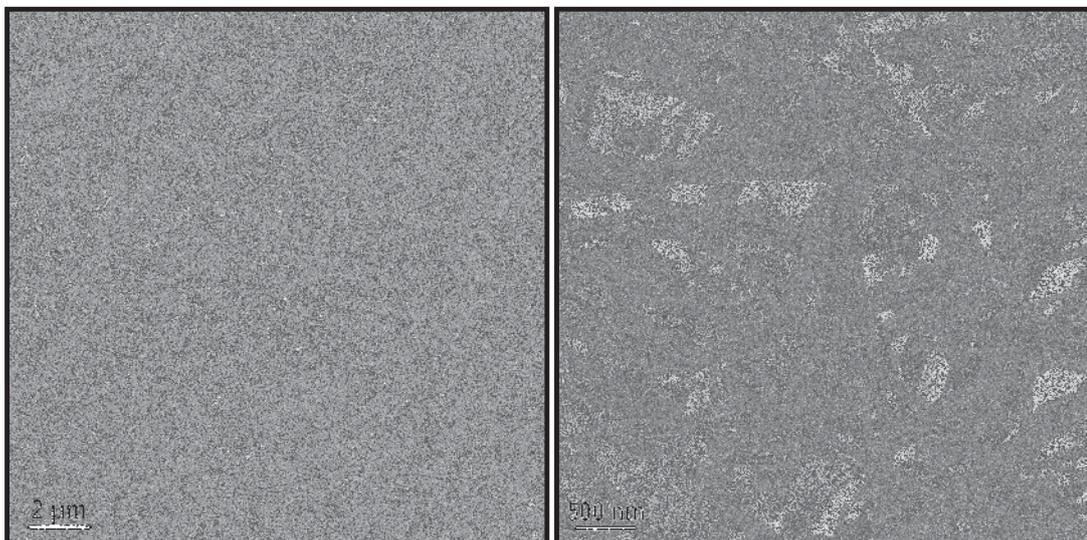
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 67 – Imagens de MEV-FEG dos discos de SnO após as medidas elétricas na presença de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e CO



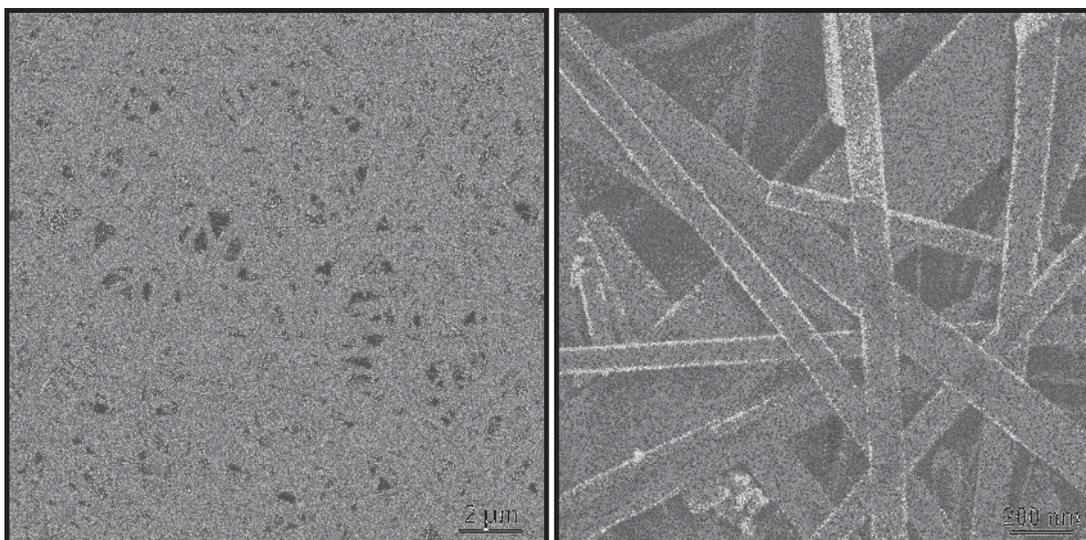
Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 68 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas de  $\text{SnO}_2$  (material cinza) após as medidas elétricas na presença de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.

Figura 69 – Imagens de MEV-FEG das nanofitas de  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  após as medidas elétricas na presença de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$



Fonte: Elaboração do autor deste trabalho.



## 5 CONCLUSÕES

A partir de sínteses por redução carbotérmica foi possível sintetizar nanofitas de óxido de estanho com três diferentes estados de oxidação ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ) por meio do controle da atmosfera de síntese. As análises morfológicas mostraram que os três tipos de materiais apresentam estruturas com seção transversal retangular, indicando o crescimento de nanofitas. No entanto, no material crescido na fase  $\text{SnO}$  também observou-se o crescimento de discos. Foi possível concluir que as nanofitas de  $\text{SnO}$  crescem por um mecanismo VLS autocatalítico enquanto as nanofitas de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  crescem pelo mecanismo VS. As análises por MET mostraram que todos os materiais são monocristalinos e não apresentam defeitos superficiais aparentes (exceto os discos no qual foi possível observar alguns defeitos). Por meio das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio verificou-se que as nanoestruturas apresentam baixa área superficial devido à ausência de porosidade na superfície desses materiais. Os espectros de UV-Vis mostraram que os materiais sintetizados em diferentes fases apresentam diferentes valores de *bandgap*. A partir das medidas elétricas foi possível observar que todos os materiais são semicondutores do tipo *n*, sendo que nos materiais crescidos na fase  $\text{SnO}$ , que a princípio se comporta como um semicondutor do tipo *p*, pode estar ocorrendo alguma reação na sua superfície provocando uma eventual mudança de fase. Além disso, notou-se que a sensibilidade e tempo de resposta são dependentes da concentração de gás e da temperatura de trabalho. Os resultados também mostraram que os materiais não são bons sensores de  $\text{CO}$ , mas apresentam alta seletividade para o  $\text{NO}_2$  em baixas temperaturas. De forma geral, estes resultados sugerem que nanoestruturas de óxido de estanho, crescidas principalmente na fase  $\text{SnO}$  são candidatas promissoras para aplicação em sensores de  $\text{NO}_2$ .

## 6 ETAPAS FUTURAS

Ainda existem mais pontos de estudos que ainda merecem ser investigados em trabalhos futuros. Desta forma, destacam-se algumas proposições para a continuação do estudo desenvolvido neste trabalho:

- Aplicar a técnica de espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) para caracterizar *in situ* as reações que ocorrem na superfície das nanoestruturas.
- Funcionalizar as nanoestruturas com a adição de metais na sua superfície a fim de verificar possíveis melhorias nas respostas como sensores de gás.
- Verificar a resposta dos materiais na presença de outros gases, como H<sub>2</sub>S e vapor de etanol.



## REFERÊNCIAS

- 1 XIA, Y. N.; YANG, P. D.; SUN, Y. G.; WU, Y. Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; YIN, Y. D.; KIM, F.; YAN, Y. Q. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 353-389, 2003.
- 2 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Nanotechnologies. Disponível em: <[http://www.iso.org/iso/iso\\_technical\\_committee?commid=381983](http://www.iso.org/iso/iso_technical_committee?commid=381983)>. Acesso em: 15 fev. 2012.
- 3 ORLANDI, M. O. **Síntese e caracterização de nanoestruturas à base de SnO<sub>2</sub>**. 2005. 101 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- 4 MA, D. D. D.; LEE, C. S.; AU, F. C. K.; TONG, S. Y.; LEE, S. T. Small-diameter silicon nanowire surfaces. **Science**, v. 299, n. 5614, p. 1874-1877, 2003.
- 5 SUMAN, P. H.; ORLANDI, M. O. Influence of processing parameters on nanomaterials synthesis efficiency by a carbothermal reduction process. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 5, p. 2081-2088, 2011.
- 6 CAO, W.; TAN, O. K.; DUAN, Y.; HU, Y.; ZHU, W. Nanomaterial syntheses for gas sensing. In: GRIMES, G. A.; DICKEY, E. C.; PISHKO, M. V. **Encyclopedia of Sensors**. Pennsylvania: American Scientific Publishers, 2006. v. 6, p. 403-433.
- 7 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- 8 CHEN, D. P.; QIAO, X. L.; QIU, X. L.; CHEN, J. G.; JIANG, R. Z. Convenient synthesis of silver nanowires with adjustable diameters via a solvothermal method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, n. 2, p. 286-291, 2010.
- 9 POL, V. G.; POL, S. V.; GEDANKEN, A. One-step synthesis and characterization of SiC, Mo<sub>2</sub>C, and WC nanostructures. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 6, p. 709-715, 2009.
- 10 LAW, M.; GOLDBERGER, J.; YANG, P. D. Semiconductor nanowires and nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, n. 1, p. 83-122, 2004.
- 11 YANG, P. F.; SONG, B.; WU, R.; ZHENG, Y. F.; SUN, Y. F.; JIAN, J. K. Solvothermal growth of NiS single-crystalline nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1-2, p. 450-454, 2009.
- 12 ZHANG, Y. J.; WANG, N. L.; GAO, S. P.; HE, R. R.; MIAO, S.; LIU, J.; ZHU, J.; ZHANG, X. A simple method to synthesize nanowires. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 8, p. 3564-3568, 2002.

13 YAN, Y. G.; ZHOU, L. X.; ZHANG, J.; ZENG, H. B.; ZHANG, Y.; ZHANG, L. D. Synthesis and growth discussion of one-dimensional MgO nanostructures: nanowires, nanobelts, and nanotubes in VLS mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 28, p. 10412-10417, 2008.

14 PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, v. 291, n. 5510, p. 1947-1949, 2001.

15 PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Lead oxide nanobelts and phase transformation induced by electron beam irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 2, p. 309-311, 2002.

16 DAI, Z. R.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. Gallium oxide nanoribbons and nanosheets. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 5, p. 902-904, 2002.

17 LUPAN, O.; CHOW, L.; CHAI, G.; HEINRICH, H.; PARK, S.; SCHULTE, A. Synthesis of one-dimensional SnO<sub>2</sub> nanorods via a hydrothermal technique. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 41, n. 4, p. 533-536, 2009.

18 GAO, P. X.; DING, Y.; WANG, I. L. Crystallographic orientation-aligned ZnO nanorods grown by a tin catalyst. **Nano Letters**, v. 3, n. 9, p. 1315-1320, 2003.

19 WANG, Z. L. Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides - from materials to nanodevices. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 432-436, 2003.

20 DAI, Z. R.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. Growth and structure evolution of novel tin oxide diskettes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 29, p. 8673-8680, 2002.

21 MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.

22 ORLANDI, M. O.; AGUIAR, R.; BOMIO, M. R. D.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Nanofitas de óxido de estanho: controle do estado de oxidação pela atmosfera de síntese. **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 58-61, 2004.

23 JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical-properties of SnO<sub>2</sub> materials. 1. Preparation and defect structure. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 123, n. 7, p. C199-C205, 1976.

24 MUNNIX, S.; SCHMEITS, M. Electronic-structure of tin dioxide surfaces. **Physical Review B**, v. 27, n. 12, p. 7624-7635, 1983.

25 WEBELEMENTS. Tin compounds: tin dioxide. Disponível em: <[http://www.webelements.com/compounds/tin/tin\\_dioxide.html](http://www.webelements.com/compounds/tin/tin_dioxide.html)>. Acesso em: 2 fev. 2012.

26 DE, A.; RAY, S. A study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 24, n. 5, p. 719-726, 1991.

27 TERAOKA, Y.; ISHIDA, S.; YAMASAKI, A.; TOMONAGA, N.; YASUTAKE, A.; IZUMI, J.; MORIGUCHI, I.; KAGAWA, S. Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous silica by the repeated post-grafting of tin chloride. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 48, n. 1-3, p. 151-158, 2001.

28 SEDGHI, S. M.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, A. Low temperature CO and CH<sub>4</sub> dual selective gas sensor using SnO<sub>2</sub> quantum dots prepared by sonochemical method. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 145, n. 1, p. 7-12, 2010.

29 COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 10, p. 1869-1871, 2002.

30 LI, G. J.; ZHANG, X. H.; KAWI, S. Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO<sub>2</sub> gas sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 60, n. 1, p. 64-70, 1999.

31 HWANG, I. S.; CHOI, Y. J.; PARK, J. H.; PARK, J. G.; KIM, K. W.; LEE, J. H. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanowires and their gas sensing characteristics. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 49, n. 3, p. 1229-1233, 2006.

32 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO<sub>2</sub>-based varistor. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 9, n. 2, p. 159-165, 1998.

33 GAPONOV, A. V.; GLOT, A. B. Electrical properties of SnO<sub>2</sub> based varistor ceramics with CuO addition. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 21, n. 4, p. 331-337, 2010.

34 TAGAWA, T.; KATAOKA, S.; HATTORI, T.; MURAKAMI, Y. Supported SnO<sub>2</sub> catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Applied Catalysis**, v. 4, n. 1, p. 1-4, 1982.

35 PARK, P. W.; KUNG, H. H.; KIM, D. W.; KUNG, M. C. Characterization of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 184, n. 2, p. 440-454, 1999.

36 TURRION, M.; BISQUERT, J.; SALVADOR, P. Flatband potential of F:SnO<sub>2</sub> in a TiO<sub>2</sub> dye-sensitized solar cell: an interference reflection study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 35, p. 9397-9403, 2003.

37 JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; ZHOU, Z. H.; SUN, S. G.; WANG, Q.; YAN, S. Y.; LI, H. Q.; TIAN, J.; GUO, J. S.; ZHOU, B.; XIN, Q. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO<sub>2</sub> nanoparticles and application in electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 18, p. 8774-8778, 2005.

- 38 LI, Z. M.; XU, F. Q. Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> one-dimensional nanostructures. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 23, n. 3, p. 337-340, 2005.
- 39 KOLMAKOV, A.; ZHANG, Y. X.; CHENG, G. S.; MOSKOVITS, M. Detection of CO and O<sub>2</sub> using tin oxide nanowire sensors. **Advanced Materials**, v. 15, n. 12, p. 997-1000, 2003.
- 40 WANG, Y.; LEE, J. Y.; ZENG, H. C. Polycrystalline SnO<sub>2</sub> nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 15, p. 3899-3903, 2005.
- 41 DAI, Z. R.; GOLE, J. L.; STOUT, J. D.; WANG, Z. L. Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1274-1279, 2002.
- 42 DAI, Z. R.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. Ultra-long single crystalline nanoribbons of tin oxide. **Solid State Communications**, v. 118, n. 7, p. 351-354, 2001.
- 43 ZHANG, J. R.; GAO, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 4-5, p. 1425-1430, 2004.
- 44 BERNARDI, M. I. B.; FEITOSA, C. A. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O. Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 463-466, 2009.
- 45 SENTHILKUMAR, V.; VICKRAMAN, P.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanopowder prepared by precipitation method. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 31, n. 9, p. 1178-1181, 2010.
- 46 HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; FERNANDEZ, A.; JIMENEZ, V. M.; SANCHEZLOPEZ, J. C. Oxygen gas sensing behavior of nanocrystalline tin oxide prepared by the gas phase condensation method. **Nanostructured Materials**, v. 8, n. 6, p. 675-686, 1997.
- 47 WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, v. 4, n. 5, p. 89-90, 1964.
- 48 DAYEH, S. A.; PICRAUX, S. T. Direct observation of nanoscale size effects in Ge semiconductor nanowire growth. **Nano Letters**, v. 10, n. 10, p. 4032-4039, 2010.
- 49 WANG, X.; LIU, W.; YANG, H.; LI, X.; LI, N.; SHI, R.; ZHAO, H.; YU, J. Low-temperature vapor-solid growth and excellent field emission performance of highly oriented SnO<sub>2</sub> nanorod arrays. **Acta Materialia**, v. 59, n. 3, p. 1291-1299, 2011.
- 50 GURLO, A.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Gas sensors based on semiconducting metal oxides. In: FIERRO, J. L. G. **Metal oxides: chemistry and applications**. New York: Taylor & Francis, 2006. Cap. 22, p. 683-738.

51 SZILAGYI, I. M.; SAUKKO, S.; MIZSEI, J.; TOTH, A. L.; MADARASZ, J.; POKOL, G. Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic  $\text{WO}_3$  to  $\text{H}_2\text{S}$ . **Solid State Sciences**, v. 12, n. 11, p. 1857-1860, 2010.

52 WINTER, R.; SCHARNAGL, K.; FUCHS, A.; DOLL, T.; EISELE, I. Molecular beam evaporation-grown indium oxide and indium aluminium films for low-temperature gas sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 66, n. 1-3, p. 85-87, 2000.

53 ZHANG, H. J.; WU, R. F.; CHEN, Z. W.; LIU, G.; ZHANG, Z. N.; JIAO, Z. Self-assembly fabrication of 3D flower-like ZnO hierarchical nanostructures and their gas sensing properties. **Crystengcomm**, v. 14, n. 5, p. 1775-1782, 2012.

54 KIM, D. H.; YOON, J. Y.; PARK, H. C.; KIM, K. H.  $\text{CO}_2$ -sensing characteristics of  $\text{SnO}_2$  thick film by coating lanthanum oxide. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 62, n. 1, p. 61-66, 2000.

55 GARDESHZADEH, A. R.; RAISSI, B.; MARZBANRAD, E.; MOHEBBI, H. Fabrication of resistive CO gas sensor based on  $\text{SnO}_2$  nanopowders via low frequency AC electrophoretic deposition. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 20, n. 2, p. 127-131, 2009.

56 LIU, J. H.; HUANG, X. J.; YE, G.; LIU, W.; JIAO, Z.; CHAO, W. L.; ZHOU, Z. B.; YU, Z. L.  $\text{H}_2\text{S}$  detection sensing characteristic of  $\text{CuO}/\text{SnO}_2$  sensor. **Sensors**, v. 3, n. 5, p. 110-118, 2003.

57 PIJOLAT, C.; RIVIERE, B.; KAMIONKA, M.; VIRICELLE, J. P.; BREUIL, P. Tin dioxide gas sensor as a tool for atmospheric pollution monitoring: Problems and possibilities for improvements. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 21, p. 4333-4346, 2003.

58 GALATZIS, K.; CUKROV, L.; WLODARSKI, W.; MCCORMICK, P.; KALANTARZADEH, K.; COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G. p- and n-type Fe-doped  $\text{SnO}_2$  gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 93, n. 1-3, p. 562-565, 2003.

59 XU, X. R.; SUN, J. H.; ZHANG, H. N.; WANG, Z. J.; DONG, B.; JIANG, T. T.; WANG, W.; LI, Z. Y.; WANG, C. Effects of Al doping on  $\text{SnO}_2$  nanofibers in hydrogen sensor. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 160, n. 1, p. 858-863, 2011.

60 SAKAI, G.; BAIK, N. S.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles - Dependence of CO and  $\text{H}_2$  response on film thickness. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 77, n. 1-2, p. 116-121, 2001.

61 SHIMIZU, Y.; NAKAMURA, Y.; EGASHIRA, M. Effects of diffusivity of hydrogen and oxygen through pores of thick-film  $\text{SnO}_2$ -based sensors on their sensing properties. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 13, n. 1-3, p. 128-131, 1993.

- 62 SHIMIZU, Y.; JONO, A.; HYODO, T.; EGASHIRA, M. Preparation of large mesoporous SnO<sub>2</sub> powder for gas sensor application. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 108, n. 1-2, p. 56-61, 2005.
- 63 KONG, J.; FRANKLIN, N. R.; ZHOU, C. W.; CHAPLINE, M. G.; PENG, S.; CHO, K. J.; DAI, H. J. Nanotube molecular wires as chemical sensors. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 622-625, 2000.
- 64 CHO, P. S.; KIM, K. W.; LEE, J. H. NO<sub>2</sub> sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method. **Journal of Electroceramics**, v. 17, n. 2-4, p. 975-978, 2006.
- 65 COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G.; ZANOTTI, L. Oxide nanobelts as conductometric gas sensors. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 21, n. 3, p. 229-232, 2006.
- 66 SONG, M. J.; HWANG, S. W.; WHANG, D. Non-enzymatic electrochemical CuO nanoflowers sensor for hydrogen peroxide detection. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1648-1652, 2010.
- 67 LAW, M.; KIND, H.; MESSER, B.; KIN, F.; YANG, P. Photochemical sensing of NO<sub>2</sub> with SnO<sub>2</sub> nanoribbon nanosensors at room temperature. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 41, n. 13, p. 2405-2408, 2002.
- 68 YING, P. Z.; NI, Z. F.; XIU, W. J.; JIA, L. J.; LUO, Y. Study on synthesis and gas sensitivity of SnO<sub>2</sub> nanobelts. **Chinese Physics Letters**, v. 23, n. 4, p. 1026-1028, 2006.
- 69 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. Massachusetts: Addison Wesley, 1978. 555 p.
- 70 HAMMOND, C. **The basics of crystallography and diffraction**. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 2009. 432 p.
- 71 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. 2nd ed. New York: Springer, 1996. 775 p.
- 72 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- 73 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, 1993.
- 74 DAMASCHIO, C. J.; BERENGUE, O. M.; STROPPIA, D. G.; SIMON, R. A.; RAMIREZ, A. J.; SCHREINER, W. H.; CHIQUITO, A. J.; LEITE, E. R. Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single crystal nanobelts grown by carbothermal reduction process. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 20, p. 2881-2886, 2010.

- 75 BERENGUE, O. M.; SIMON, R. A.; CHIQUITO, A. J.; DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R.; GUERREIRO, H. A.; GUIMARAES, F. E. G. Semiconducting Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobelts: growth and electronic structure. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 3, p. 033717/1- 033717/4, 2010.
- 76 ORLANDI, M. O.; LEITE, E. R.; AGUIAR, R.; BETTINI, J.; LONGO, E. Growth of SnO nanobelts and dendrites by a self-catalytic VLS process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 13, p. 6621-6625, 2006.
- 77 DAI, Z. R.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. Growth and structure evolution of novel tin oxide diskettes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 29, p. 8673-8680, 2002.
- 78 SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas solid systems – With special reference to the determination of surface-area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.
- 79 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- 80 KUBELKA, P.; MUNK, F. An article on optics of paint layers. **Fuer Tekn. Physik**, v.12, n. 2, p. 593-609, 1931.
- 81 GEURTS, J.; RAU, S.; RICHTER, W.; SCHMITTE, F. J. SnO films and their oxidation to SnO<sub>2</sub>: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies. **Thin Solid Films**, v. 121, n. 3, p. 217-225, 1984.
- 82 BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M.; SHAHTAHMASEBI, N.; ALINEJAD, M. R.; YOUSSEFFI, A.; SHOKOOH-SAREMI, M. The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO<sub>2</sub> semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing-complexing sol-gel method. **Physica B-Condensed Matter**, v. 403, n. 13-16, p. 2431-2437, 2008.
- 83 TOGO, A.; OBA, F.; TANAKA, I.; TATSUMI, K. First-principles calculations of native defects in tin monoxide. **Physical Review B**, v. 74, n. 19, p. 2006.
- 84 GURLO, A. Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. **Chemphyschem**, v. 7, n. 10, p. 2041-2052, 2006.