

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Instituto de Química de Araraquara – IQ

Departamento de Engenharia, Física e Matemática

Relatório de Atividades – PÓS-DOCTORADO (PD)

CAPES (Processo: 88887.936511/2024-00)

*Investigação das propriedades de detecção de gás em sensores quimio-resistivos
baseados em óxidos metálicos semicondutores assistidos por luz*

Pedro Henrique Suman

Bolsista

Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Supervisor

Araraquara, Dezembro 2024

SUMÁRIO

RESUMO	3
1 INTRODUÇÃO	4
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	8
2.1 Síntese de nanofitas de Sn ₃ O ₄	8
2.2 Caracterização estrutural e morfológica	8
2.3 Fabricação dos dispositivos	9
2.4 Medidas elétricas assistidas por luz	9
2.5 Espectroscopia UV/vis no modo operando	11
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4 CONCLUSÃO	21
REFERÊNCIAS	23

RESUMO

Este projeto de pesquisa propõe o uso de materiais nanoestruturados à base de óxido de estanho com diferentes estequiometrias (SnO_2 , Sn_3O_4 e SnO) como elementos sensores. Os dispositivos serão fabricados em substratos de alumina contendo eletrodos interdigitados de platina na superfície, para deposição dos materiais, e um aquecedor de platina na parte inferior, destinado ao controle da temperatura de operação (100–400 °C). A resistência elétrica dos sensores será monitorada continuamente na presença de gases como NO_2 , CO , H_2 , CH_4 e compostos orgânicos voláteis (VOCs), incluindo acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Para avaliar o efeito da iluminação nas propriedades de detecção, serão utilizados comprimentos de onda específicos gerados por LEDs e um monocromador, além de um simulador solar como fonte de luz em experimentos complementares.

1 INTRODUÇÃO

A demanda por sensores de gás com alta sensibilidade, seletividade, resposta rápida e estabilidade de longo prazo tem aumentado significativamente nas últimas décadas. A detecção precisa e confiável de substâncias gasosas em diferentes condições operacionais permite a identificação de compostos perigosos, o monitoramento da qualidade do ar em tempo real, a otimização de processos industriais e a engenharia de plataformas de detecção portáteis. Essas capacidades são essenciais para aplicações em monitoramento ambiental, segurança industrial, controle de emissões automotivas, gerenciamento da cadeia de suprimentos de alimentos, agricultura e diagnósticos médicos.¹⁻⁶ Nesse contexto, sensores de gás quimioresistivos baseados em óxidos metálicos semicondutores (SMOx) são reconhecidos como uma das soluções mais viáveis comercialmente, devido à sua robustez, simplicidade, baixo custo e versatilidade na detecção de uma ampla gama de gases.⁷⁻¹¹ Esses dispositivos operam basicamente convertendo reações de superfície (mecanismo de recepção) em sinais elétricos mensuráveis (mecanismo de transdução).

O óxido de estanho (SnO_2) tem sido extensivamente estudado como um material SMOx de referência, demonstrando desempenho excepcional na detecção de gases tóxicos e inflamáveis sob condições específicas.¹²⁻¹⁴ Alternativamente, óxidos de estanho em outros estados de oxidação, como Sn_3O_4 e SnO , têm exibido potencial notável para a detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs), monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrogênio e outras espécies gasosas, posicionando-os como opções promissoras para o desenvolvimento de sensores.¹⁵⁻²³ Apesar do crescente interesse nessas estequiometrias incomuns de óxido de estanho, o mecanismo fundamental subjacente às suas propriedades de detecção ainda não é totalmente compreendido.

Em trabalhos anteriores, apresentamos os primeiros insights sobre o processo de transdução de sensores de gás quimioresistivos baseados em nanofitas de Sn_3O_4 monocristalinas usando a técnica de Kelvin Probe no modo operando.¹⁶ Ao examinar a relação entre condutância e flexão de banda de superfície, este estudo revelou uma mudança no mecanismo de condução, de um estado parcialmente para um estado totalmente esgotado (deplecionado). Para avançar na compreensão do mecanismo geral de detecção, investigações adicionais sobre a química da superfície do Sn_3O_4 sob parâmetros variados, como temperatura, umidade e concentração de gás, são essenciais.

O acesso a informações detalhadas sobre fenômenos de detecção de gás é desafiador. A técnica de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) no modo operando, por exemplo, tem se mostrado poderosa na elucidação de mecanismos de detecção de gás sob condições de trabalho.²⁴⁻²⁹ Essa técnica permite o monitoramento em tempo real dos números de onda vibracionais de espécies químicas ativas na superfície da camada de detecção, além de possibilitar a medição dos sinais elétricos correspondentes. A combinação de DRIFTS operando com experimentos de troca isotópica é uma estratégia complementar para identificar intermediários de reação e examinar o papel de locais de superfície específicos na detecção de gás. O uso de gases marcados isotopicamente permite o rastreamento dos processos de adsorção e dessorção de oxigênio, vapor de água e outras espécies, fornecendo informações relevantes sobre os processos fundamentais que impulsionam as respostas do sensor.

Os sensores de gás quimioresistivos tradicionais geralmente operam em temperaturas acima de 100 °C para favorecer a cinética das reações químicas (ionossorção, quimissorção e fisissorção)³⁰⁻³⁴ entre espécies de oxigênio pré-adsorvidas e moléculas de gás alvo na superfície da camada de detecção, fornecendo alta sensibilidade e resposta rápida. No entanto, os sensores termoativados podem ter um campo de operação restrito devido ao maior consumo de energia, aos

requisitos de segurança para a detecção de gases explosivos e inflamáveis (como H_2 , CH_4 , amônia, acetileno, C_2H_4 e C_2H_6), à dificuldade de integração em circuitos eletrônicos e à vida útil limitada causada pelo envelhecimento da camada de detecção (baixa estabilidade a longo prazo). Alternativamente, sensores que operam em temperatura ambiente podem ser uma solução mais acessível para o mercado em comparação aos sensores termoativados, devido à sua superior portabilidade, embalagem e compatibilidade com muitas plataformas eletrônicas flexíveis e biodegradáveis.³⁵⁻³⁸ Geralmente, esse tipo de sensor enfrenta problemas críticos relacionados à baixa sensibilidade e ao envenenamento de superfície, devido à baixa cinética de adsorção e dessorção de gás. Por essa razão, é essencial encontrar métodos para resolver as dificuldades descritas.

Recentemente, a energia de fótons, como uma fonte de energia externa, tem se tornado um caminho atraente para superar essas desvantagens, ativando reações de superfície em baixas temperaturas ($<100\text{ }^\circ\text{C}$, especialmente em temperatura ambiente) por meio de transições de banda de portadores de carga. A energia de fótons superior à energia de *bandgap* (E_g) de materiais SMOx do tipo-n promove a excitação de elétrons da banda de valência (V_B) para a banda de condução (C_B), resultando na formação de pares de elétrons-buraco fotogerados. A densidade de portadores de carga na banda de condução afeta a barreira de potencial na região intergranular, de modo que a irradiação de luz modula a condutância da camada de detecção. Nesse contexto, espera-se que sensores fotoativados operem em temperatura ambiente para a detecção de gases oxidantes e redutores. Até o momento, existem vários estudos sobre sensores de gás SMOx ativados por luz, alimentados por irradiações UV, visível ou infravermelho.³⁹⁻⁴² Entretanto, considerando os efeitos potencialmente perigosos da luz UV para a saúde humana (particularmente para os olhos e a pele)

e a necessidade de maior consumo de energia, a luz visível é mais adequada e fácil de usar para sensores de gás ativados por luz.

O Sn_3O_4 é um representante notável de uma série de materiais à base de óxido de estanho heterovalentes previstos por cálculos teóricos, com uma estrutura cristalina em camadas.⁴³⁻⁴⁵ Essa característica se deve ao empilhamento alternado de camadas atômicas de estanho e oxigênio, mantidas por forças fracas de *van der Waals* ao longo do plano (010), conforme confirmado em nosso trabalho anterior por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).⁴⁶ Ambos os estados de oxidação, Sn^{2+} e Sn^{4+} , estão presentes neste material de valência mista, particularmente na razão de coordenação 2:1 [$(\text{Sn}^{2+})_2(\text{Sn}^{4+})\text{O}_4$].⁴⁴ Experimentalmente, o Sn_3O_4 foi obtido pela primeira vez como um produto da desproporção do SnO em temperaturas abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$ ⁴⁷⁻⁴⁹, seguindo as previsões do diagrama de fases Sn-O.⁵⁰ Desde então, vários métodos de síntese, incluindo a redução carbotérmica e métodos hidrotérmicos, têm sido utilizados para produzir diferentes arquiteturas de Sn_3O_4 .^{46,51-54}

Em termos de propriedades elétricas, as vacâncias de oxigênio são responsáveis pela condutividade do tipo-n em materiais à base de Sn_3O_4 ^{43,46,49,51}, os quais têm se mostrado adequados para a detecção de gás e como material para ânodos em baterias de íons de lítio.^{46,51,54-57} Os materiais baseados em Sn_3O_4 também exibem, geralmente, excelentes propriedades optoeletrônicas, atuando como fotocatalisadores para degradação de corantes em água e para a geração de H_2 ^{53,58-60}, devido à sua estreita banda óptica de cerca de 2,7 eV e à forte capacidade de absorção de luz visível.^{52,59,61} Dado que o SnO_2 apresenta alta transparência óptica no espectro visível (banda óptica direta de 3,6 eV à temperatura ambiente⁶²), seu uso é limitado à faixa de radiação UV. Dessa forma, aproveitando a abundância de óxido de estanho na Terra, sua não toxicidade e respeito ao meio ambiente, o Sn_3O_4 se torna um material de óxido de estanho

alternativo e estratégico para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos multifuncionais que operam sob irradiação de luz visível.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntese de nanofitas de Sn₃O₄

O crescimento em larga escala de nanofitas monocristalinas de Sn₃O₄ foi realizado pelo método de redução carbotérmica, conforme descrito em detalhes em nosso trabalho anterior.¹⁹ Em resumo, uma mistura de pó de SnO₂ comercial e negro de fumo (razão molar de 1,5:1) foi aquecida a 1135 °C por 75 minutos em um forno tubular. Uma mistura de nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂), em uma proporção específica controlada por controladores de fluxo de massa individuais, foi inserida no tubo como gás de arraste. Após o resfriamento do forno até a temperatura ambiente, um material amarelo foi coletado para caracterizações posteriores. Discussões detalhadas sobre as caracterizações estruturais e morfológicas podem ser encontradas em outros trabalhos publicados anteriormente.^{19,63} Essas análises revelaram que o material sintetizado consiste em nanofitas monocristalinas com largura média de aproximadamente 150 nm e comprimentos de dezenas de micrômetros. As nanofitas cristalizam na estrutura triclinica de Sn₃O₄ (ficha JCPDS nº 16-0737), com uma quantidade vestigial da fase tetragonal de SnO₂ (ficha JCPDS nº 41-1445).

2.2 Caracterização estrutural e morfológica

As características morfológicas das nanofitas foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG; JEOL, modelo JSM-7500F). A fase e a cristalinidade das nanofitas foram analisadas por difração de raios X (XRD; Shimadzu, modelo

XRD 6000) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e por microscopia eletrônica de transmissão (MET; Philips, modelo CM200) operando a 200 kV.

2.3 Fabricação dos dispositivos

Todas as medidas foram realizadas utilizando a configuração convencional de duas pontas. Para isso, 5 mg de nanofitas de Sn_3O_4 foram inicialmente dispersas em 0,5 mL de álcool isopropílico por meio de agitação ultrassônica. A camada de detecção foi preparada por *drop-casting* de 100 μL da suspensão das nanofitas sobre substratos de alumina contendo conjuntos de eletrodos interdigitados de platina (Pt), com *fingers* de 100 μm espaçados por 200 μm . Os dispositivos foram secos a 80 °C por 24 horas, seguidos de tratamento térmico a 300 °C por 2 horas.

2.4 Medidas elétricas assistidas por luz

As caracterizações optoeletrônicas dos dispositivos foram realizadas em uma câmara de detecção equipada com uma janela óptica de quartzo, permitindo a incidência de luz sobre o sensor por meio de uma fonte de luz externa (Figura 1). A resistência elétrica dos dispositivos foi medida utilizando um picoamperímetro/fonte de tensão (Keithley 6487). Um LED azul royal com comprimento de onda central de 455 nm foi empregado para gerar pulsos de luz com múltiplas intensidades, controlados por uma fonte de alimentação externa (Sorensen XDL35-5TP). A potência óptica incidente foi calibrada utilizando um fotodiodo comercial de Si (Thorlabs, modelo FDS100).

As fotorrespostas dependentes do tempo dos dispositivos foram registradas aplicando uma tensão de polarização constante de 1 V durante ciclos de irradiação de luz (3 minutos com luz

LIGADA seguidos por 3 minutos com luz DESLIGADA). Figuras de mérito relevantes dos fotodetectores, como responsividade, tempos de resposta e recuperação, detectividade e eficiência quântica externa, foram calculadas a partir dessas medições. A influência da luz no desempenho dos dispositivos na detecção de gás foi investigada em condições controladas, com exposições a NO₂ em concentrações variando de 1 a 50 ppm. Todas as caracterizações optoeletrônicas foram conduzidas em temperatura ambiente, em atmosfera de ar seco, utilizando um fluxo total de 200 sccm.

A magnitude das respostas do sensor associada à incidência de luz em diferentes comprimentos de onda foi determinada a partir das medições simultâneas de resistência, conforme a equação 1:

$$S = \frac{R_{luz_ON}}{R_{luz_OFF}} \quad (1)$$

onde R_{luz_ON} e R_{luz_OFF} são a resistência medida sob exposição da luz e sem a incidência da luz (escuro), respectivamente.

Todas as caracterizações ópticas foram realizadas em temperatura ambiente (23 °C) em uma atmosfera de ar seco, estabilizada com um fluxo constante de 200 sccm.

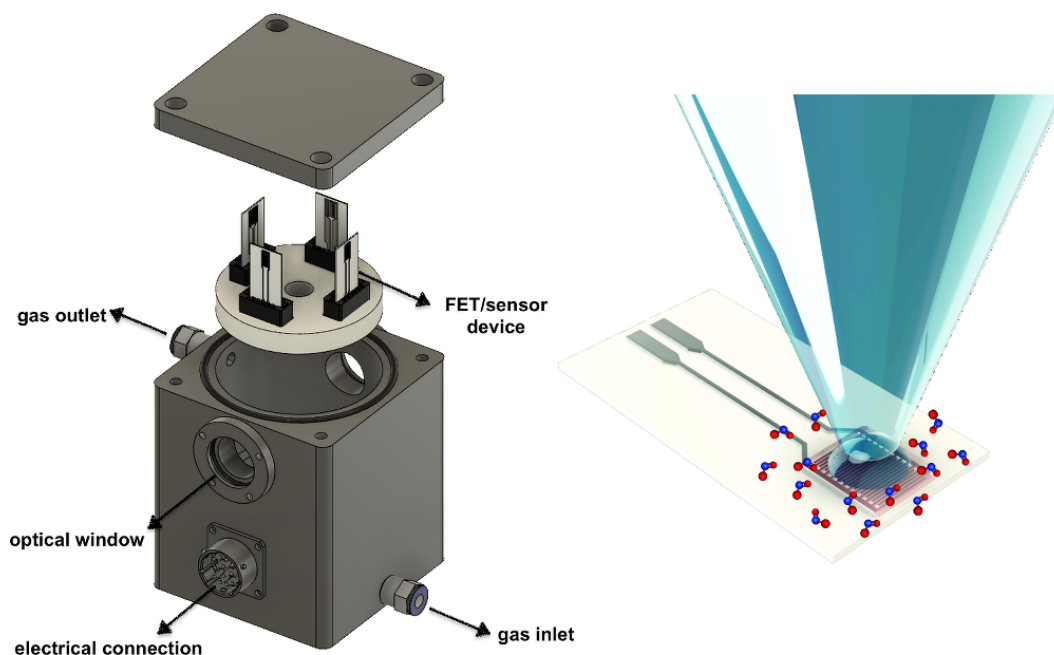


Figura 1 – Representação esquemática da câmara utilizada para caracterizações optoeletrônicas dos sensores de gás ativados por luz.

2.5 Espectroscopia UV/vis no modo operando

A espectroscopia UV/Vis no modo operando foi conduzida nos sensores de gás de forma semelhante à espectroscopia de infravermelho (DRIFTS) no modo operando, utilizando um espelho óptico de reflexão difusa comercial (Harrick, Praying Mantis). O sistema foi composto por uma fonte de luz (Mikropack DH-2000-BAL, equipada com lâmpadas de halogênio e deutério) e um espectrômetro UV/Vis FFT-CCD (Ocean Optics, Maya2000), ambos conectados ao espelho óptico por fibras ópticas. Para assegurar que os sensores fossem expostos exclusivamente à radiação UV/Vis durante a aquisição dos espectros, utilizou-se um obturador de feixe. Para minimizar a interferência de luz difusa externa, toda a configuração foi instalada em um compartimento escuro. Os espectros foram adquiridos com um tempo de integração de 60 ms, sendo obtida a média de 256 varreduras. Os dados foram referenciados ao BaSO₄ (material de

referência), que foi previamente depositado sobre os substratos utilizados como sensor de gás. Os sensores foram montados em uma célula desenvolvida internamente, equipada com uma janela de vidro de quartzo, permitindo o registro dos espectros UV/Vis na geometria de refletância. Durante os experimentos, a temperatura dos sensores foi controlada em 200 °C e 300 °C, a composição atmosférica foi mantida por meio de uma vazão constante de 150 sccm e a resistência elétrica dos sensores foi medida por meio de um multímetro digital (Keithley 199 DMM). Os gases utilizados (O_2 , NO_2 e etanol) foram fornecidos pela Westfalen AG e foram inseridos na câmara de testes por meio de um sistema de mistura de gases customizado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material obtido foi analisado por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), e os resultados dessas análises são apresentados na Figura 2. As análises de DRX revelaram que o material sintetizado cresce a partir da estrutura triclínica do Sn_3O_4 (ficha JCPDS nº 16-0737), com uma quantidade minoritária da fase tetragonal do SnO_2 (ficha JCPDS nº 41-1445). As caracterizações por MEV mostraram que as nanofitas de Sn_3O_4 possuem uma largura homogênea de aproximadamente 150 nm ao longo de seu comprimento, com o comprimento na ordem de dezenas de micrômetros (média de 30 μm). Além disso, as análises de HRTEM mostraram a natureza monocristalina das nanofitas, confirmando a fase cristalina do Sn_3O_4 por meio das distâncias interplanares e ângulos entre os planos cristalinos identificados.

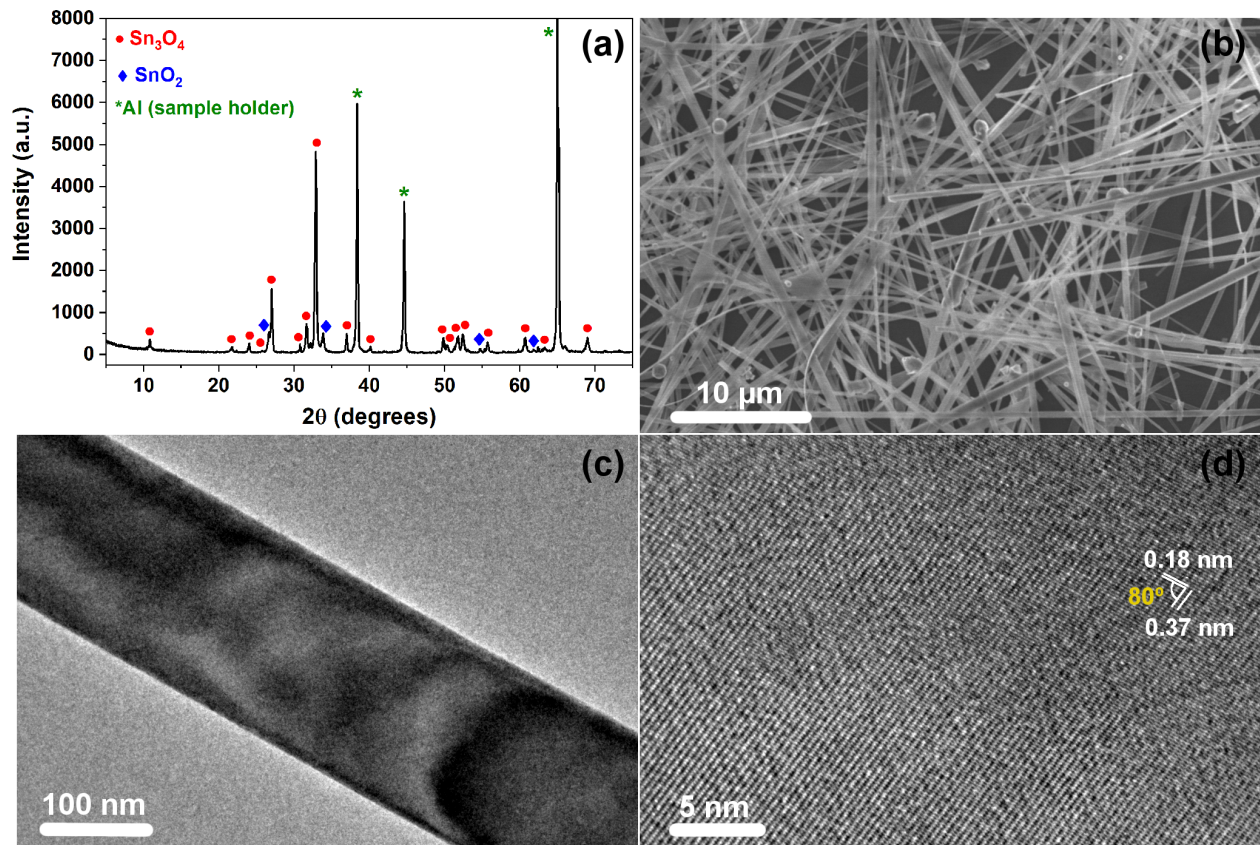


Figura 2. (a) padrão de DRX, (b) imagem de MEV, (c-d) imagens de MET das nanofitas de Sn_3O_4 .

Para avaliar detalhadamente o desempenho optoeletrônico dos dispositivos à base de Sn_3O_4 sob irradiação de luz azul ($\lambda = 455 \text{ nm}$), as características de corrente-tensão (I-V) foram medidas em temperatura ambiente, tanto na condição sem iluminação (escuro) quanto sob iluminação com diferentes densidades de potência de luz (de $19,5 \text{ mW/cm}^2$ a 96 mW/cm^2). Os resultados são apresentados na Figura 3a. A luz azul foi escolhida devido à sua energia próxima ao *bandgap* do Sn_3O_4 (2,7 eV), o que favorece uma absorção mais eficiente e a geração de alta densidade de pares elétron-buraco excitados. Para essas medições, foram realizadas caracterizações elétricas pelo método de duas pontas, utilizando eletrodos interdigitados (IDE). Observou-se que a fotocorrente gerada aumenta de $9,7 \times 10^{-8} \text{ A}$ no escuro para $0,21 \times 10^{-3} \text{ A}$ sob iluminação com densidade de potência de $19,5 \text{ mW/cm}^2$, aplicando uma tensão de polarização de 1 V. A fotocorrente aumenta

ainda mais com o aumento da densidade de potência de luz, atingindo $0,88 \times 10^{-3}$ A para 96 mW/cm^2 . A razão entre a corrente no escuro e a corrente fotogerada (I_{ph}/I_{dark}) foi de 2165 e 9072, respectivamente. A forte dependência da fotocorrente em relação à densidade de potência de luz é evidenciada no gráfico log-log da corrente apresentado na Figura 3b.

A Figura 3c apresenta a resposta temporal do dispositivo à temperatura ambiente e em ar seco, sob condições de iluminação intermitente com luz azul. Observa-se que a fotocorrente aumenta rapidamente até atingir valores estáveis durante a iluminação e diminui abruptamente quando a luz é desligada. A relação entre a intensidade da fotocorrente e as densidades de potência da luz segue uma função potência ($I_p \sim P^\theta$), onde I_p é a fotocorrente e P é a densidade de potência da luz (curva azul na Figura 3e). Pelo *fitting* da curva, o coeficiente exponencial θ foi estimado em 0,59, valor atribuído a processos complexos de geração, recombinação e aprisionamento de pares elétron-buraco no semicondutor (característico quando $0,5 < \theta < 1$).

O tempo de subida é definido como o intervalo necessário para a corrente aumentar de 10% para 90% de seu valor máximo sob iluminação, enquanto o tempo de decaimento corresponde ao intervalo necessário para a corrente decair de 90% para 10% de seu valor máximo após o desligamento da luz. A Figura 3d apresenta a variação temporal da fotocorrente sob iluminação com luz azul de intensidade de $19,5 \text{ mW/cm}^2$. Nessas condições, os tempos de subida e decaimento do fotodetector baseado em nanofitas de Sn_3O_4 foram estimados em 120 s.

Algumas figuras de mérito importantes são comumente utilizadas para avaliar o desempenho de fotodetectores. A responsividade (R_λ) quantifica o ganho do sistema com base na relação entre os sinais de entrada e saída, conforme descrito na Equação 2. A eficiência quântica externa (EQE) é definida como a razão entre o número de portadores de carga (pares elétron-buraco) fotogerados e o número de fótons incidentes absorvidos pelo dispositivo, como demonstrado na Equação 3. Já

a detectividade (D^*), outro parâmetro-chave, expressa a razão sinal-ruído normalizada pela área do fotodetector, conforme apresentado na Equação 4.

$$R_\lambda = \frac{I_{ph}}{P_0 A} \quad (2)$$

$$EQE = \frac{R_\lambda h c}{q \lambda} \quad (3)$$

$$D^* = \frac{R_\lambda A^{1/2}}{(2qI_{dark})^{1/2}} \quad (4)$$

onde I_{ph} é a fotocorrente, P_0 é a densidade de potência luminosa, A é a área efetiva dos dispositivos, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, q é a carga elementar, λ é o comprimento de onda da luz incidente e I_{dark} é a corrente na ausência de iluminação.

A Figura 3e apresenta a variação da responsividade em função da densidade de potência luminosa para os fotodetectores à base de Sn_3O_4 (curva vermelha). Observa-se que a responsividade aumenta com a redução da intensidade luminosa, atingindo um valor máximo de 0,015 A/W sob irradiação de 19,5 mW/cm². A eficiência quântica externa (EQE , curva verde) e a detectividade (D^* , curva magenta) exibem comportamento semelhante em relação à densidade de potência luminosa (Figura 3f), com valores máximos de 4,1% e $8,3 \times 10^{10}$ Jones, respectivamente, para 19,5 mW/cm². Esses resultados são superiores aos reportados para outros fotodetectores baseados em materiais à base de SnO_2 .

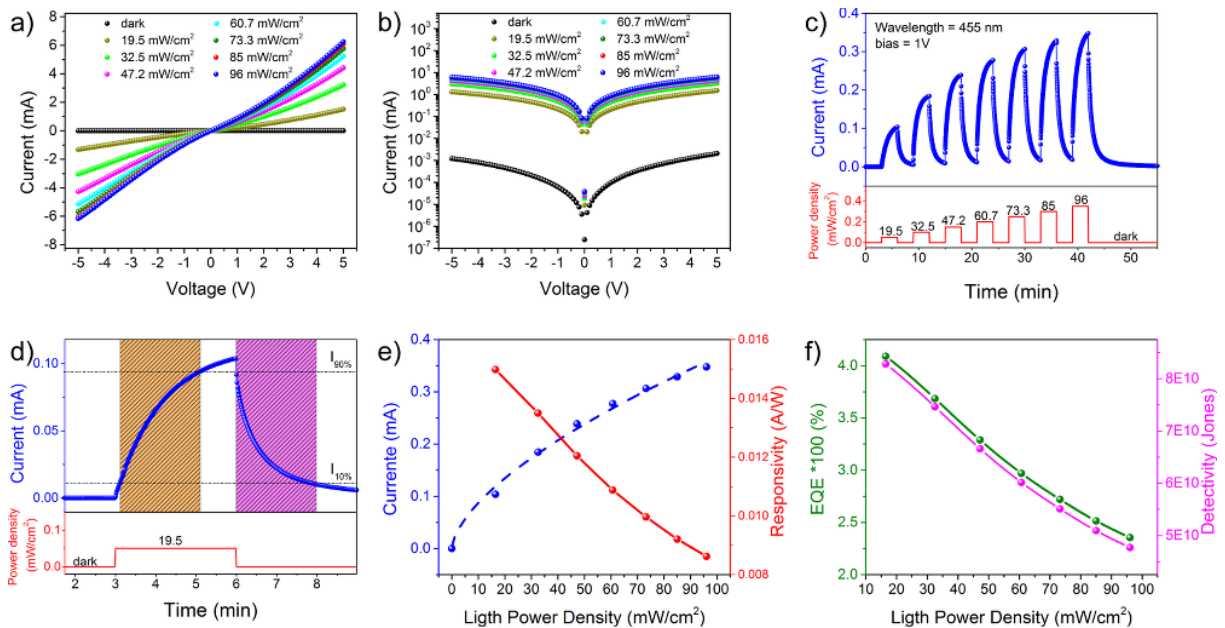


Figura 3 – (a) Curvas I–V do fotodetector baseado em nanofitas de Sn_3O_4 na ausência de iluminação (escuro) e sob iluminação com luz de 455 nm em diferentes potências luminosas. (b) Gráfico logarítmico das curvas apresentadas em (a). (c) Fotorresposta em função da intensidade luminosa. (d) Tempos de subida e decaimento sob iluminação com luz de $19,5 \text{ mW/cm}^2$. (e) Fotocorrente e responsividade, e (f) valores de EQE e D^* em função da densidade de potência luminosa. As medidas foram realizadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar seco.

A influência da irradiação luminosa no desempenho de detecção dos dispositivos baseados em nanofitas de Sn_3O_4 foi analisada. A Figura 4 apresenta a resposta dos sensores em função da concentração de NO_2 , variando de 1 a 50 ppm. Os sinais foram obtidos a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ na ausência de iluminação (curva preta) e à temperatura ambiente sob irradiação de luz azul ($\lambda = 455 \text{ nm}$) com densidade de potência de $19,5 \text{ mW/cm}^2$ (curva azul). Para exposições a baixas concentrações de NO_2 (1, 2 e 5 ppm), a resposta do sensor operando a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ na ausência de iluminação foi maior do que a dos sensores operando à temperatura ambiente sob irradiação de luz azul. A tendência oposta foi observada para concentrações de NO_2 superiores a 5 ppm. Mesmo à temperatura

ambiente, o sinal do sensor fotoativado para 50 ppm de NO₂ (S ~ 1500) foi 10 vezes maior do que o do sensor termoativado (S ~ 155). No entanto, ao analisar os perfis das curvas, é evidente que a temperatura desempenha um papel essencial na cinética da interação química entre as moléculas de NO₂ e a superfície das nanofitas de Sn₃O₄, já que tempos de resposta e recuperação mais rápidos foram alcançados tanto no processo de adsorção quanto no de dessorção para o dispositivo termoativado. Pretende-se examinar mais detalhadamente como a resposta do sensor varia para outros gases analitos, como CO, H₂ e VOCs, sob iluminação e utilizando dispositivos na configuração de transistor.

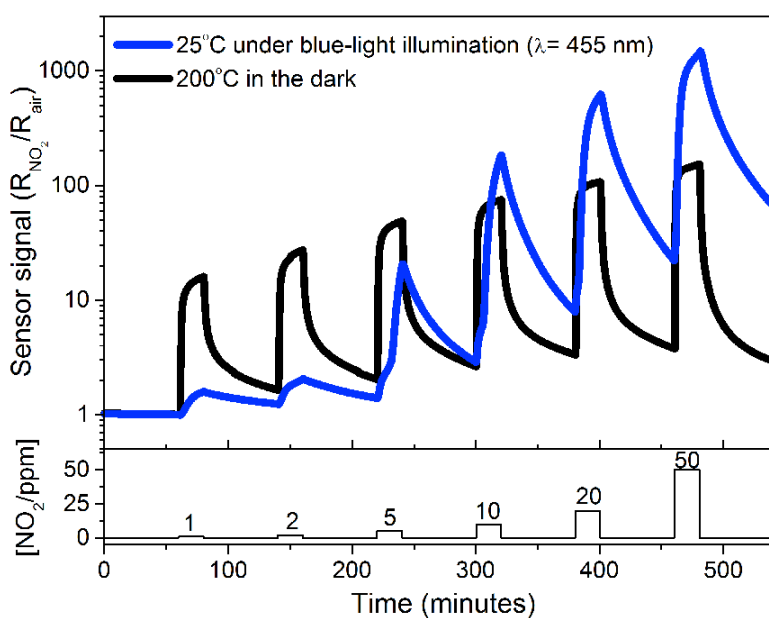


Figure 4 – Sinal do sensor do dispositivo à base de nanofitas de Sn₃O₄ durante a exposição cíclica a pulsos de NO₂ com concentrações variando de 1 a 50 ppm. As respostas foram obtidas a 200 °C na ausência de iluminação (curva preta) e à temperatura ambiente (25 °C) sob irradiação de luz azul ($\lambda = 455$ nm).

A Figura 5 apresenta a variação da resistência elétrica em função do tempo durante um programa de exposição aos gases (2 ppm de NO₂ e 16 ppm de EtOH), utilizando ar sintético seco e ar sintético com 10% de umidade relativa (10% R.H.) como linhas de base (condições de referência). As medições foram realizadas a 200 °C e 300 °C. Simultaneamente às medições de resistência elétrica, espectros de reflectância UV/Vis foram adquiridos em condições de equilíbrio, conforme mostrado na Figura 6 (O₂ em nitrogênio) e na Figura 7 (NO₂ e EtOH em ar sintético seco e úmido).

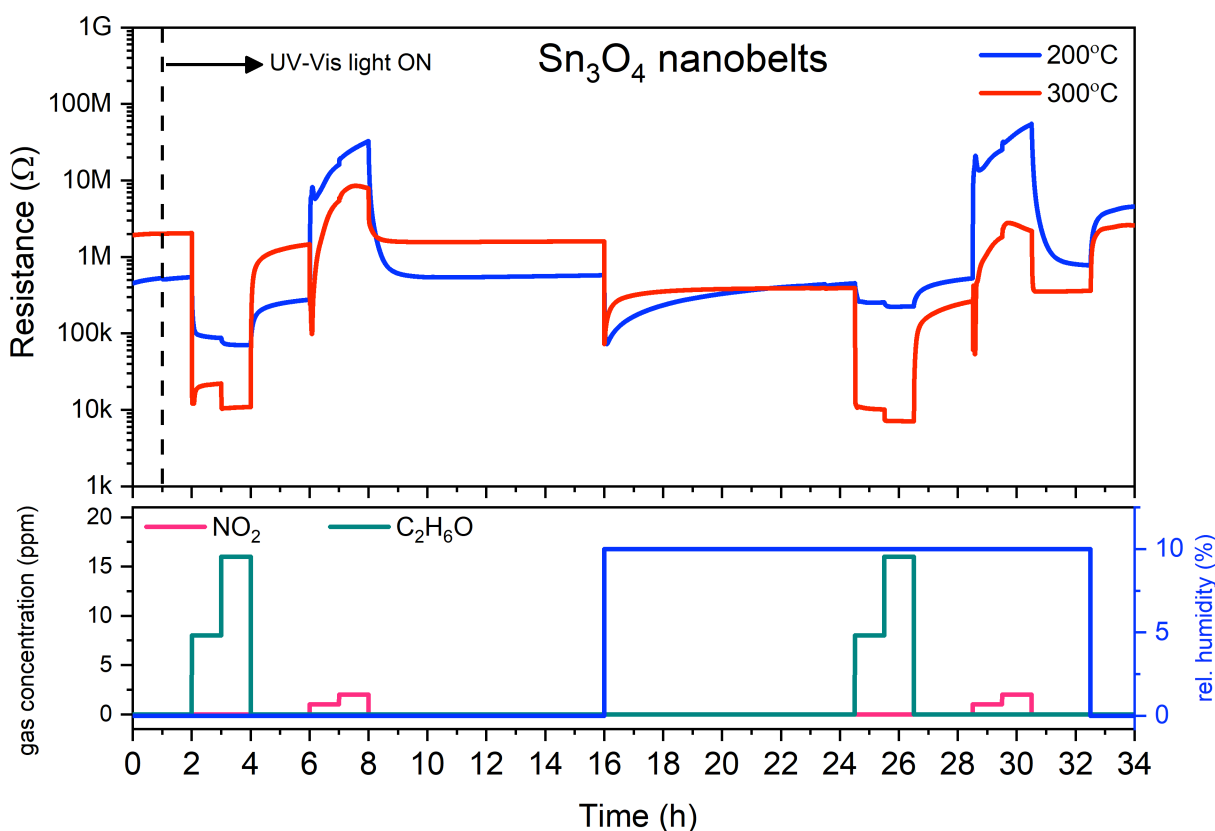


Figure 5 – Resistência elétrica em função do tempo do sensor baseado em nanofitas de Sn₃O₄ após exposição a 8 e 16 ppm de EtOH e 1 e 2 ppm de NO₂ em ar sintético seco e ar sintético com 10% de umidade relativa (10% R.H.) como condições de equilíbrio. A medidas foram realizadas em 200 °C e 300 °C.

A Figura 6 apresenta os espectros de reflectância UV/vis das nanofitas de Sn_3O_4 , obtidos sob diferentes concentrações de O_2 em N_2 (5.000, 20.000 e 205.000 ppm de O_2) a 200 °C e 300 °C. As alterações de resistência observadas durante a exposição ao O_2 , utilizando nitrogênio seco como gás de referência, estão de acordo com estudos prévios. Conforme esperado, a resistência aumenta com a adição de oxigênio, evidenciando o comportamento de semicondutor do tipo n das nanofitas de Sn_3O_4 . Em ambas as temperaturas, não foi observada variação significativa na reflectância, indicando que a mudança da temperatura de 200 °C para 300 °C não impacta de forma relevante o bandgap do material (3,05 eV).

Durante as exposições ao EtOH e ao NO_2 (Figura 5), a resistência do Sn_3O_4 também variou conforme o comportamento esperado para um semicondutor do tipo n em ambas as temperaturas: aumento na presença de um gás oxidante (NO_2) e redução na presença de um gás redutor (EtOH). Na Figura 7, observa-se uma redução da reflectância UV/vis na presença dos gases analitos (EtOH e NO_2) quando há umidade na condição de referência (10% H_2O em ar sintético). Essa redução resulta em uma pequena variação do bandgap, de 3,05 eV para 2,95 eV.

A redução da reflectância está associada ao aumento da absorção do material, atribuída a dois fatores principais: (i) absorção por portadores de carga livres e (ii) redução do Sn_3O_4 . Na literatura, mudanças expressivas no espectro UV/vis de SnO_2 são reportadas, como aquelas associadas à redução de SnO_2 em 500 °C sob vácuo. Esses efeitos não resultam na formação de SnO , mas estão relacionados à criação de vacâncias de oxigênio. Contudo, uma interpretação quantitativa mais detalhada não é viável no momento, devido à falta de informações adicionais.

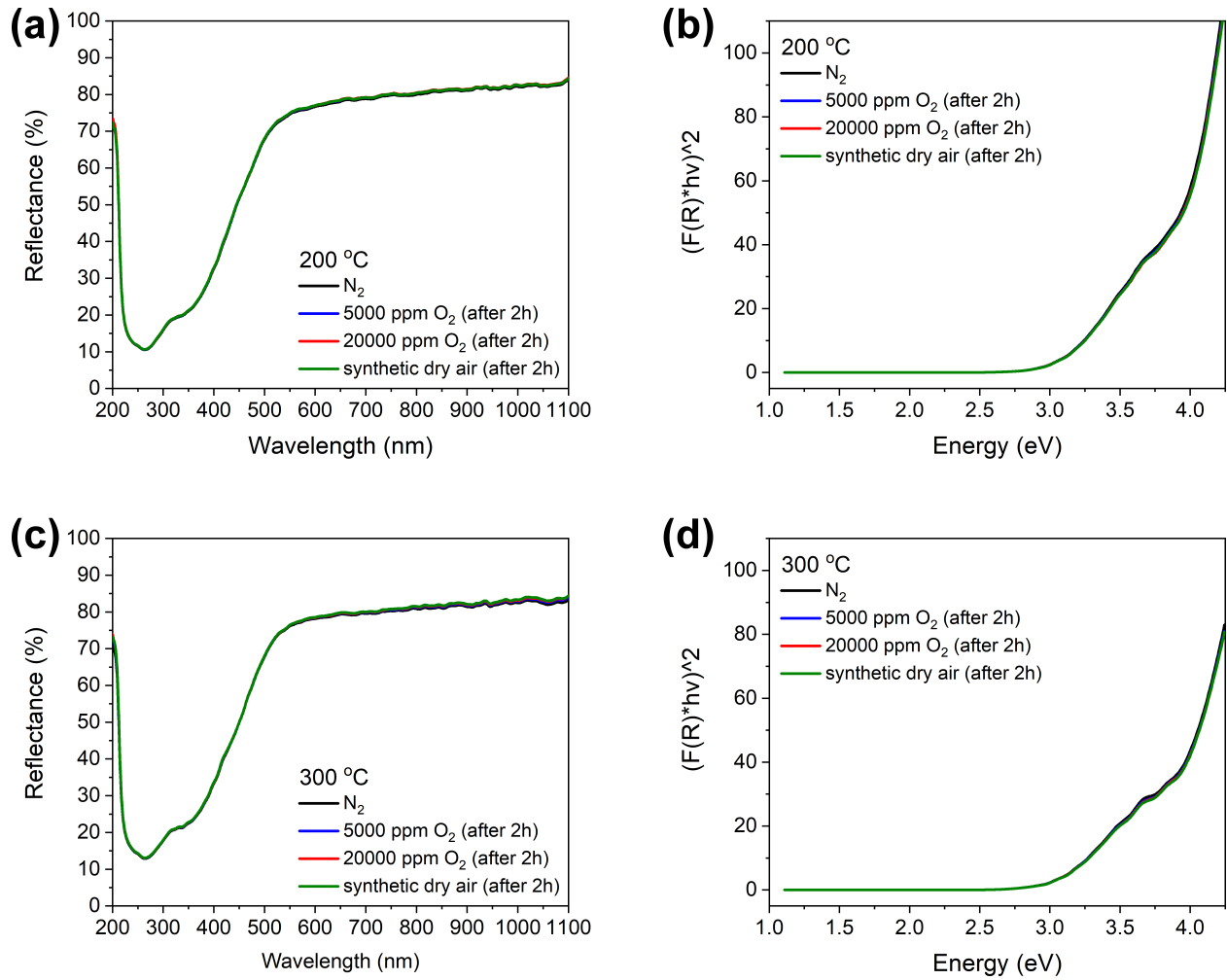


Figure 6 – (a-c) Espectros de reflectância UV/vis e (b-d) correspondentes energias de *bandgap* registrados para o sensor baseado em nanofitas de Sn₃O₄ sob diferentes concentrações de O₂ em N₂ (5.000, 20.000 e 205.000 ppm de O₂) a 200 °C e 300 °C.

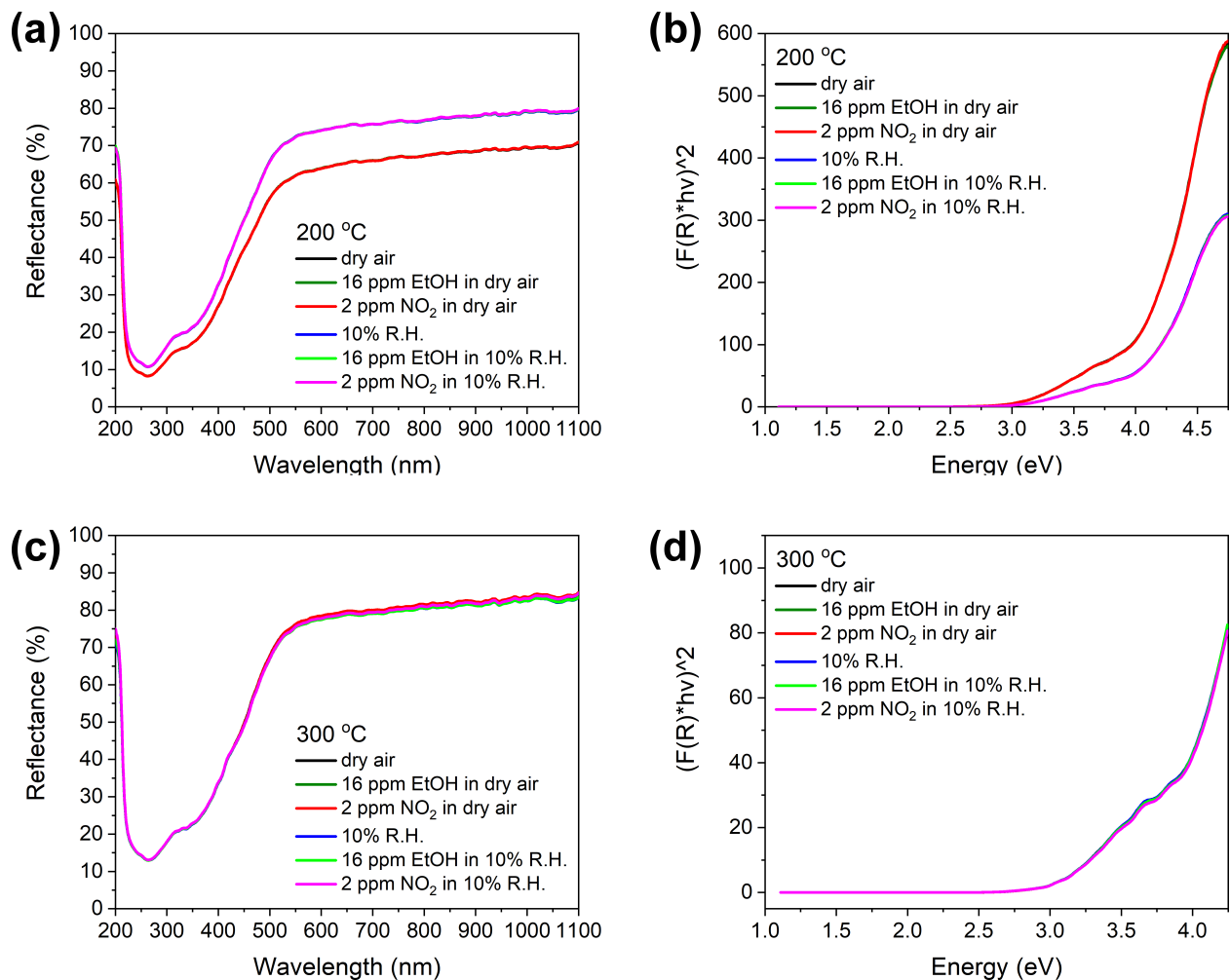


Figura 7 – (a-c) Espectros de reflectância UV/vis e (b-d) correspondentes energias de *bandgap* registrados simultaneamente para o sensor baseado em nanofitas de Sn₃O₄ exposto a 16 ppm de EtOH e 2 ppm de NO₂ em ar sintético seco e em ar sintético com 10% de umidade relativa (10% R.H.), nas temperaturas de 200 °C e 300 °C.

4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste relatório demonstram o potencial do Sn₃O₄ como um material promissor para aplicações em fotodetectores e sensores químicos. As caracterizações estruturais e morfológicas confirmaram que as nanofitas de Sn₃O₄ possuem uma estrutura

cristalina predominantemente triclinica, com uma fase minoritária de SnO_2 , além de exibir morfologia homogênea e propriedades monocristalinas.

As análises optoeletrônicas revelaram uma forte dependência da fotocorrente em relação à densidade de potência luminosa, com alta responsividade, eficiência quântica externa e detectividade sob iluminação com luz azul. Os tempos de resposta e recuperação do fotodetector indicam um desempenho adequado para operações intermitentes, embora com melhorias potenciais para reduzir os tempos característicos. Além disso, a análise dos parâmetros de figura de mérito posiciona os dispositivos baseados em Sn_3O_4 como alternativas competitivas frente a outros materiais baseados em SnO_2 .

No âmbito da detecção de gases, os sensores mostraram-se altamente sensíveis a NO_2 , especialmente sob irradiação de luz azul, com desempenho significativamente superior à temperatura ambiente para concentrações acima de 5 ppm. A influência da temperatura e da umidade foi elucidada, indicando que ambos os fatores impactam tanto os processos de adsorção quanto as propriedades optoeletrônicas do material. O comportamento esperado de semicondutores tipo n foi confirmado, tanto na presença de gases oxidantes quanto redutores, além de ser observada uma leve modulação do bandgap em ambientes úmidos.

Por fim, a investigação simultânea de resistência elétrica e espectroscopia de reflectância UV/Vis mostrou-se uma abordagem poderosa para compreender os mecanismos de interação entre os gases analitos e a superfície do material, ainda que análises mais detalhadas sejam necessárias para uma interpretação quantitativa precisa. Esses resultados reforçam a viabilidade do Sn_3O_4 como base para dispositivos multifuncionais em aplicações de detecção optoeletrônica e de gases, incentivando estudos futuros para otimização de desempenho e ampliação das aplicações.

REFERÊNCIAS

- (1) Tereshkov, M.; Dontsova, T.; Saruhan, B.; Krüger, S. Metal Oxide-Based Sensors for Ecological Monitoring: Progress and Perspectives. *Chemosensors*. 2024, p 42. <https://doi.org/10.3390/chemosensors12030042>.
- (2) Reis, T.; Moura, P. C.; Gonçalves, D.; Ribeiro, P. A.; Vassilenko, V.; Fino, M. H.; Raposo, M. Ammonia Detection by Electronic Noses for a Safer Work Environment. *Sensors* **2024**, *24* (10), 3152. <https://doi.org/10.3390/s24103152>.
- (3) Benedetto, G.; Mirica, K. A. Conductive Framework Materials for Chemiresistive Detection and Differentiation of Toxic Gases. *Acc Chem Res* **2024**, *57* (19), 2775–2789. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00319>.
- (4) Nami, M.; Taheri, M.; Deen, I. A.; Packirisamy, M.; Deen, M. J. Nanomaterials in Chemiresistive and Potentiometric Gas Sensors for Intelligent Food Packaging. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2024**, *174*, 117664. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117664>.
- (5) Muthumalai, K.; Gokila, N.; Haldorai, Y.; Rajendra Kumar, R. T. Advanced Wearable Sensing Technologies for Sustainable Precision Agriculture – a Review on Chemical Sensors. *Advanced Sensor Research* **2024**, *3* (3), 2300107. <https://doi.org/10.1002/adsr.202300107>.
- (6) Abideen, Z. U.; Arifeen, W. U.; Bandara, Y. M. N. D. Y. Emerging Trends in Metal Oxide-Based Electronic Noses for Healthcare Applications: A Review. *Nanoscale* **2024**, *16* (19), 9259–9283. <https://doi.org/10.1039/D4NR00073K>.
- (7) Barsan, N.; Weimar, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J Electroceram* **2001**, *7* (3), 143–167. <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>.
- (8) Yamazoe, N. Toward Innovations of Gas Sensor Technology. *Sens Actuators B Chem* **2005**, *108* (1-2 SPEC. ISS.), 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.075>.
- (9) Korotcenkov, G.; Cho, B. K. Metal Oxide Composites in Conductometric Gas Sensors: Achievements and Challenges. *Sens Actuators B Chem* **2017**, *244*, 182–210. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>.
- (10) Oprea, A.; Degler, D.; Barsan, N.; Hemeryck, A.; Rebholz, J. Basics of Semiconducting Metal Oxide-Based Gas Sensors. In *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Applications*; Barsan, N., Schierbaum, K., Eds.; Elsevier, 2018; pp 61–165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811224-3.00003-2>.
- (11) Barsan, N.; Schierbaum, K. *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Applications*; Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-00984-1>.
- (12) Taguchi, N. Gas Detecting Device. US3631436A, 1971.
- (13) Staerz, A.; Suzuki, T.; Weimar, U.; Barsan, N. SnO₂: The Most Important Base Material for Semiconducting Metal Oxide-Based Materials. In *Tin Oxide Materials*; 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815924-8.00012-8>.
- (14) Kong, Y.; Li, Y.; Cui, X.; Su, L.; Ma, D.; Lai, T.; Yao, L.; Xiao, X.; Wang, Y. SnO₂ Nanostructured Materials Used as Gas Sensors for the Detection of Hazardous and Flammable Gases: A Review. *Nano Materials Science* **2022**, *4* (4). <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.006>.

- (15) Suman, P. H.; Felix, A. A.; Tuller, H. L.; Varela, J. A.; Orlandi, M. O. Comparative Gas Sensor Response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ Nanobelts to NO₂ and Potential Interferents. *Sens Actuators B Chem* **2015**, *208*, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.119>.
- (16) Suman, P. H.; Junker, B.; Weimar, U.; Orlandi, M. O.; Barsan, N. Modeling the Conduction Mechanism in Chemoresistive Gas Sensor Based on Single-Crystalline Sn₃O₄ Nanobelts: A Phenomenological In Operando Investigation. *ACS Sens* **2024**, *9* (1). <https://doi.org/10.1021/acssensors.3c01810>.
- (17) Hou, J.; Yang, Z.; Rong, Q.; Zhang, C.; Wang, C.; Guo, Y. Au-Decorated Sn₃O₄ Nanoflower-Based MEMS Gas Sensor for Detecting Ppb-Level Acetone. *ACS Appl Nano Mater* **2024**, *7* (6). <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00270>.
- (18) Liu, Y.; Chen, S.; Xiao, B.; Chu, J.; Wang, H.; Chen, Y.; Yao, T.; Yang, A.; Han, X.; Rong, M.; Wang, X. Ultra-Large Sn₃O₄ Nanosheets with Sn²⁺ Defect for Highly Efficient Hydrogen Sensing. *Sens Actuators B Chem* **2024**, *401*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135025>.
- (19) Suman, P. H.; Longo, E.; Varela, J. A.; Orlandi, M. O. Controlled Synthesis of Layered Sn₃O₄ Nanobelts by Carbothermal Reduction Method and Their Gas Sensor Properties. *J Nanosci Nanotechnol* **2014**, *14* (9), 6662–6668. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9356>.
- (20) Suman, P. H.; Felix, A. A.; Tuller, H. L.; Varela, J. A.; Orlandi, M. O. Giant Chemo-Resistance of SnO Disk-like Structures. *Sens Actuators B Chem* **2013**, *186*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.087>.
- (21) Barbosa, M. S.; Suman, P. H.; Kim, J. J.; Tuller, H. L.; Orlandi, M. O. Investigation of Electronic and Chemical Sensitization Effects Promoted by Pt and Pd Nanoparticles on Single-Crystalline SnO Nanobelt-Based Gas Sensors. *Sens Actuators B Chem* **2019**, *301*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127055>.
- (22) Barbosa, M. S.; Suman, P. H.; Kim, J. J.; Tuller, H. L.; Varela, J. A.; Orlandi, M. O. Gas Sensor Properties of Ag- and Pd-Decorated SnO Micro-Disks to NO₂, H₂ and CO: Catalyst Enhanced Sensor Response and Selectivity. *Sens Actuators B Chem* **2017**, *239*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.157>.
- (23) Rawat, R. K.; Singh, A.; Chauhan, P. Ordered Mesoporous SnO Micro Sheets Based Highly Sensitive and Selective Ethanol Gas Sensor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2021**, *10* (9). <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac2324>.
- (24) Junker, B.; Kobald, A.; Ewald, C.; Janoschek, P.; Schalk, M.; Weimar, U.; Mädler, L.; Barsan, N. Multivariate Analysis of Light-Activated SMOX Gas Sensors. *ACS Sens* **2024**, *9* (3), 1584–1591. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c00078>.
- (25) Schmitt, E. A.; Krott, M.; Epifani, M.; Suematsu, K.; Weimar, U.; Barsan, N. Volatile Organic Compound Sensing with WO₃-Based Gas Sensors: Surface Chemistry Basics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2024**, *128* (4), 1633–1643. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06954>.
- (26) Ewald, C.; Saito, N.; Weimar, U.; Barsan, N. Role of Potassium Loading in ZnO-Based Gas Sensors under NO₂ Exposure – Operando Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic Study. *Sens Actuators B Chem* **2023**, *393*, 134321. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134321>.
- (27) Russ, T.; Hu, Z.; Li, L.; Zhou, L.; Liu, H.; Weimar, U.; Barsan, N. In Operando Investigation of the Concentration Dependent NO₂ Sensing Mechanism of Bi₂S₃ Nanorods at Low Temperatures and the Interference of O₃. *ACS Sens* **2022**, *7* (10), 3023–3031. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01319>.
- (28) Boehme, I.; Weimar, U.; Barsan, N. Unraveling the Surface Chemistry of CO Sensing with In₂O₃ Based Gas Sensors. *Sens Actuators B Chem* **2021**, *326*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129004>.

- (29) Degler, D.; Junker, B.; Allmendinger, F.; Weimar, U.; Barsan, N. Investigations on the Temperature-Dependent Interaction of Water Vapor with Tin Dioxide and Its Implications on Gas Sensing. *ACS Sens* **2020**, *5* (10). <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01493>.
- (30) Morrison, S. R. *The Chemical Physics of Surfaces*, 1st ed.; Springer US: New York, 1977. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8007-2>.
- (31) Barsan, N.; Weimar, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J Electroceram* **2001**, *7* (3), 143–167. <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>.
- (32) Gurlo, A. Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (10), 2041–2052. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600292>.
- (33) Yamazoe, N.; Fuchigami, J.; Kishikawa, M.; Seiyama, T. Interactions of Tin Oxide Surface with O₂, H₂O AND H₂. *Surf Sci* **1979**, *86* (C), 335–344. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90411-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90411-4).
- (34) Gurlo, A.; Bârsan, N.; Ivanovskaya, M.; Weimar, U.; Göpel, W. In₂O₃ and MoO₃-In₂O₃ Thin Film Semiconductor Sensors: Interaction with NO₂ and O₃. *Sens Actuators B Chem* **1998**, *47* (1–3), 92–99. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00033-1).
- (35) Mirica, K. A.; Weis, J. G.; Schnorr, J. M.; Esser, B.; Swager, T. M. Mechanical Drawing of Gas Sensors on Paper. *Angewandte Chemie - International Edition* **2012**, *51* (43), 10740–10745. <https://doi.org/10.1002/anie.201206069>.
- (36) Singh, E.; Meyyappan, M.; Nalwa, H. S. Flexible Graphene-Based Wearable Gas and Chemical Sensors. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (40), 34544–34586. <https://doi.org/10.1021/acsmi.7b07063>.
- (37) Kumar, R.; Goel, N.; Hojamberdiev, M.; Kumar, M. Transition Metal Dichalcogenides-Based Flexible Gas Sensors. *Sens Actuators A Phys* **2020**, *303*, UNSP 111875. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111875>.
- (38) Gao, J.; Wang, L.; Guo, Z.; Li, B.; Wang, H.; Luo, J.; Huang, X.; Xue, H. Flexible, Superhydrophobic, and Electrically Conductive Polymer Nanofiber Composite for Multifunctional Sensing Applications. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *381*, UNSP 122778. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122778>.
- (39) Xu, F.; Ho, H. P. Light-Activated Metal Oxide Gas Sensors: A Review. *Micromachines (Basel)* **2017**, *8* (11), 333. <https://doi.org/10.3390/mi8110333>.
- (40) Li, G.; Sun, Z.; Zhang, D.; Xu, Q.; Meng, L.; Qin, Y. Mechanism of Sensitivity Enhancement of a ZnO Nanofilm Gas Sensor by UV Light Illumination. *ACS Sens* **2019**, *4* (6), 1577–1585. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00259>.
- (41) Wang, J.; Deng, H.; Li, X.; Yang, C.; Xia, Y. Visible-Light Photocatalysis Enhanced Room-Temperature Formaldehyde Gas Sensing by MoS₂/RGO Hybrids. *Sens Actuators B Chem* **2020**, *304*, 127317. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127317>.
- (42) Chen, R.; Wang, J.; Xia, Y.; Xiang, L. Near Infrared Light Enhanced Room-Temperature NO₂ Gas Sensing by Hierarchical ZnO Nanorods Functionalized with PbS Quantum Dots. *Sens Actuators B Chem* **2018**, *255*, 2538–2545. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.059>.
- (43) Seko, A.; Togo, A.; Oba, F.; Tanaka, I. Structure and Stability of a Homologous Series of Tin Oxides. *Phys Rev Lett* **2008**, *100* (4), 045702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.045702>.
- (44) Wang, J.; Umezawa, N.; Hosono, H. Mixed Valence Tin Oxides as Novel van Der Waals Materials: Theoretical Predictions and Potential Applications. *Adv Energy Mater* **2016**, *6* (1), 1501190. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501190>.

- (45) Govaerts, K.; Partoens, B.; Lamoen, D. Extended Homologous Series of Sn–O Layered Systems: A First-Principles Study. *Solid State Commun* **2016**, *243*, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.06.006>.
- (46) Suman, P. H.; Longo, E.; Varela, J. A.; Orlandi, M. O. Controlled Synthesis of Layered Sn₃O₄ nanobelts by Carbothermal Reduction Method and Their Gas Sensor Properties. *J Nanosci Nanotechnol* **2014**, *14* (9), 6662–6668. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9356>.
- (47) Lawson, F. Tin Oxide - Sn₃O₄ [14]. *Nature* **1967**, *215* (5104), 955–956. <https://doi.org/10.1038/215955a0>.
- (48) Gauzzi, F.; Verdini, B.; Maddalena, A.; Principi, G. X-Ray Diffraction and Mössbauer Analyses of SnO Disproportionation Products. *Inorganica Chim Acta* **1985**, *104* (1), 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83778-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83778-0).
- (49) White, T. A.; Moreno, M. S.; Midgley, P. A. Structure Determination of the Intermediate Tin Oxide Sn₃O₄ by Precession Electron Diffraction. *Zeitschrift für Kristallographie* **2010**, *225* (2–3), 56–66. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1210>.
- (50) Cahen, S.; David, N.; Fiorani, J. M.; Maître, A.; Vilasi, M. Thermodynamic Modelling of the O–Sn System. *Thermochim Acta* **2003**, *403* (2), 275–285. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00059-5).
- (51) Suman, P. H.; Felix, A. A.; Tuller, H. L.; Varela, J. A.; Orlandi, M. O. Comparative Gas Sensor Response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ Nanobelts to NO₂ and Potential Interferents. *Sens Actuators B Chem* **2015**, *208*, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.119>.
- (52) Manikandan, M.; Tanabe, T.; Li, P.; Ueda, S.; Ramesh, G. V.; Kodiyath, R.; Wang, J.; Hara, T.; Dakshanamoorthy, A.; Ishihara, S.; Ariga, K.; Ye, J.; Umezawa, N.; Abe, H. Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn₃O₄. *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6* (6), 3790–3793. <https://doi.org/10.1021/am500157u>.
- (53) Huda, A.; Suman, P. H.; Torquato, L. D. M.; Silva, B. F.; Handoko, C. T.; Gulo, F.; Zanoni, M. V. B.; Orlandi, M. O. Visible Light-Driven Photoelectrocatalytic Degradation of Acid Yellow 17 Using Sn₃O₄ Flower-like Thin Films Supported on Ti Substrate (Sn₃O₄/TiO₂/Ti). *J Photochem Photobiol A Chem* **2019**, *376*, 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.039>.
- (54) Yin, F.; Li, Y.; Yue, W.; Gao, S.; Zhang, C.; Chen, Z. Sn₃O₄/RGO Heterostructure as a Material for Formaldehyde Gas Sensor with a Wide Detecting Range and Low Operating Temperature. *Sens Actuators B Chem* **2020**, *312*, 127954. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127954>.
- (55) Chen, X.; Huang, Y.; Zhang, K.; Feng, X.; Wei, C. Novel Hierarchical Flowers-like Sn₃O₄ firstly Used as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *J Alloys Compd* **2017**, *690*, 765–770. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.192>.
- (56) Chen, X.; Huang, Y.; Zhang, K.; Feng, X.; Wang, M. Porous TiO₂ Nanobelts Coated with Mixed Transition-Metal Oxides Sn₃O₄ Nanosheets Core-Shell Composites as High-Performance Anode Materials of Lithium Ion Batteries. *Electrochim Acta* **2018**, *259*, 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.180>.
- (57) Jia, H.; Cao, X.; Pan, A.; Huang, L.; Yin, B.; Chen, J.; Tan, X.; Tang, Y.; Han, M.; Liang, S. Vertically Oriented Sn₃O₄ Nanoflakes Directly Grown on Carbon Fiber Cloth for High-Performance Lithium Storage. *Inorg Chem Front* **2019**, *6* (6), 1468–1474. <https://doi.org/10.1039/c9qi00212j>.
- (58) Yu, X.; Zhao, Z.; Sun, D.; Ren, N.; Yu, J.; Yang, R.; Liu, H. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Sn₃O₄ Nanosheet/RGO Planar Heterostructure for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation. *Appl Catal B* **2018**, *227*, 470–476. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.055>.

- (59) Balgude, S.; Sethi, Y.; Gaikwad, A.; Kale, B.; Amalnerkar, D.; Adhyapak, P. Unique N Doped Sn₃O₄ Nanosheets as an Efficient and Stable Photocatalyst for Hydrogen Generation under Sunlight. *Nanoscale* **2020**, *12* (15), 8502–8510. <https://doi.org/10.1039/c9nr10439a>.
- (60) Balgude, S. D.; Sethi, Y. A.; Kale, B. B.; Amalnerkar, D. P.; Adhyapak, P. V. ZnO Decorated Sn₃O₄ Nanosheet Nano-Heterostructure: A Stable Photocatalyst for Water Splitting and Dye Degradation under Natural Sunlight. *RSC Adv* **2019**, *9* (18), 10289–10296. <https://doi.org/10.1039/c9ra00788a>.
- (61) Batzill, M.; Diebold, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Prog Surf Sci* **2005**, *79* (2–4), 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>.
- (62) Munnix, S.; Schmeits, M. Electronic Structure of Tin Dioxide Surfaces. *Phys Rev B* **1983**, *27* (12), 7624–7635. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.7624>.
- (63) Orlandi, M. O.; Suman, P. H.; Silva, R. A.; Arlindo, E. P. S. Carbothermal Reduction Synthesis: An Alternative Approach to Obtain Single-Crystalline Metal Oxide Nanostructures. In *Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application*; 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3_2.