



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"



JULIANA DE OLIVEIRA PIMENTA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO NAS
PROPRIEDADES ÓPTICA E ELÉTRICA DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Araraquara

2015

JULIANA DE OLIVEIRA PIMENTA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO NAS
PROPRIEDADES ÓPTICA E ELÉTRICA DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutora
em Química.

Orientador: Profº. Dr. José Arana Varela

Coorientador: Profº. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Araraquara

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

P644i Pimenta, Juliana de Oliveira
Influência do tratamento térmico assistido por pressão
nas propriedades óptica e elétrica do trióxido de tungstênio /
Juliana de Oliveira Pimenta – Araraquara : [s.n], 2015
82 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: José Arana Varela
Coorientador: Sergio Mazurek Tebcherani

1. Tungstênio. 2. Fotoluminescência. 3. Gás.
4. Detectores. 5. Semicondutores. I. Título.

Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

JULIANA DE OLIVEIRA PIMENTA

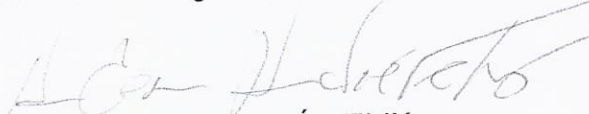
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 23 de outubro de 2015.

BANCA EXAMINADORA



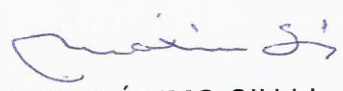
Prof. Dr. SERGIO MAZUREK TEBCHERANI (Co-orientador)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná / UTFPR / Ponta Grossa- PR



Prof. Dr. ANDERSON ANDRÉ FELIX
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Dr^a. SÔNIA MARIA ZANETTI
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. MÁXIMO SIU LI
Instituto de Física / USP / São Carlos - SP



Prof. Dr. EVALDO TONIOLO KUBASKI
Universidade Estadual de Ponta Grossa / UEPG / Ponta Grossa - PR

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nome: Juliana de Oliveira Pimenta

Nascimento 11/12/1986 – Ponta Grossa/PR – Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

2011 – 2015 Doutorado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara - SP, Brasil.

Título: Influência do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades óptica e elétrica do trióxido de tungstênio.

Orientador: José Arana Varela

Coorientador: Sergio Mazurek Tebcherani

Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2009 - 2011 Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais.

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa - PR, Brasil.

Título: Preparação de filmes finos de TiO_2 em substratos vítreos e caracterização da bioatividade.

Orientador: Sergio Mazurek Tebcherani

Coorientador: Marcos Pileggi

Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2004 - 2008 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa- PR, Brasil.

Artigos completos publicados em periódicos

SEQUINEL, T.; CAVA, S. S.; PIMENTA, J. O.; PIANARO, S. A.; TEBCHERANI, S.; VARELA, J. A.. IR reflectance characterization of glass-ceramic films obtained by high pressure impregnation of SnO₂ nanopowders on float glass. *Ceramics International*, 2011.

Produtos tecnológicos com registro ou patente

PIMENTA, J. O.; SCHMIDT, S.; SILVESTRI, S; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S.; KUBASKI, E. T.. Modelo de tacha refletiva viária que objetiva a eficiência e durabilidade do processo de reflexão da luz. 2010. – (Brasil). Nº. MU9001437-5U2

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui o meu agradecimento a todos que contribuíram com a realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. José Arana Varela a oportunidade da realização deste trabalho e por sua orientação.

Ao prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani pela coorientação, pela paciência e principalmente suporte em todos os momentos.

Ao prof. Dr. Mario Cilense por sempre estar disposto a ajudar a todos no laboratório.

A profa. Dra. Sonia Maria Zanetti pelas orientações nas análises e discussões sobre o trabalho.

Ao prof. Dr. Máximo Siu Li do IFSC- USP pela colaboração nas análises de fotoluminescência.

A todos os professores e ao programa de pós-graduação em Química do Instituto de Química da UNESP.

A todos os colegas de laboratório pela colaboração, companheirismo e amizade.

Aos amigos que mesmo distantes sempre me apoiaram e me incentivaram a superar todas as etapas.

A Rose, secretaria do LIEC, que sempre esteve presente.

A Neide, pelos ensaios de difração de raios X.

Ao pessoal da secretaria da Pós-Graduação, pelo profissionalismo e prontidão.

Agradeço a minha família (Adilson, Salete e Junior) pela contribuição, incentivo e apoio em todas minhas conquistas. Ao meu companheiro de jornada André César Bento que não poupou esforços e esteve sempre ao meu lado nessa caminhada, tornando a minha vida mais leve.

E a CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho é referente ao estudo investigativo da influência de um tratamento térmico assistido por pressão nas respostas de propriedade elétrica, como sensor de gás e propriedade ótica de fotoluminescência de nanopartículas de trióxido de tungstênio (WO_3), obtidas por processo hidrotermal assistido com micro-ondas adaptado. As condições de tratamento foram de 180 °C sob pressão de 2 MPa durante 32 horas. Os óxidos obtidos foram previamente caracterizados por difração de raios X (DRX), volumetria de adsorção de nitrogênio (BET), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) e espectroscopia micro Raman. Pelas técnicas combinadas foi possível caracterizar detalhadamente os materiais sintetizados, como sua estrutura, forma, tamanho e composição química. Foi possível comparar a respostas do material quando o óxido é submetido ao tratamento térmico assistido por pressão com o óxido obtido somente com tratamento térmico convencional. A originalidade do trabalho está em compreender como o tratamento térmico assistido por pressão está alterando as respostas do trióxido de tungstênio, sem a necessidade da adição de dopantes. Quando analisado a propriedade ótica após esse tratamento com pressão, o trióxido de tungstênio apresentou um aumento na intensidade de emissão, passando da emissão de maior contribuição em 460 nm (azul) para a emissão em 549 nm (verde). O espectro ainda apresenta um deslocamento para o vermelho, em comprimentos de onda maiores. Este deslocamento e mudança na intensidade podem estar correlacionados a diminuição de vacâncias de oxigênio após o tratamento térmico assistido por pressão. Também foram estudadas as propriedades elétricas como sensor de gás do tipo-n para gases redutores e oxidantes (H_2 e NO_2 , respectivamente). As amostras tratadas termicamente e assistidas por pressão tornaram o óxido mais resistivo à corrente elétrica impedindo a investigação das propriedades sensoras do óxido em estudo.

Palavras – chave: WO_3 ; hidrotermal assistido por micro-ondas; tratamento térmico assistido por pressão; fotoluminescência; sensor de gás.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the influence of a pressure-assisted heat treatment on the electrical and optical properties of nanoparticulate tungsten trioxide (WO_3) obtained by microwave assisted hydrothermal method. The behavior of WO_3 as gas sensor and its photoluminescence emission were used to evaluate the electrical and optical properties, respectively. Samples were heat-treated under an air pressure of 2 MPa at 180°C for 32 h. The oxides obtained were previously characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption volumetric (BET), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM) and micro Raman Spectroscopy. Using combined techniques, the structure, morphology, size and chemical composition of the synthesized materials were characterized in details. A comparison between samples that underwent the pressure-assisted heat treatment and samples that underwent a conventional heat treatment was established. The originality of the work is to understand how the pressure-assisted heat treatment changes the tungsten trioxide behavior without the addition of dopants. The photoluminescence emission intensity increased after the pressure treatment, and the maximum emission changed from 460 nm (blue) to 549 nm (green). The spectrum exhibited a red shift at higher wavelengths. This displacement and change in intensity can be correlated to a decrease in oxygen vacancies after the pressure-assisted heat treatment. In addition, the electrical properties were investigated as a n-type gas sensor for NO_2 and H_2 that are reducing and oxidizing gases, respectively. Samples became more resistive to electric current impeding the investigation of the sensing properties of the oxide under study.

Key words: WO_3 microwave assisted hydrothermal; heat-treated under an air pressure; photoluminescence; gas sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas em camadas do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparado a partir de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e também (c) a influência do ácido orgânico no processo de desidratação de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	17
Figura 2 – Fluxograma da síntese do trióxido de tungstênio através de diferentes surfactantes.	26
Figura 3 – Micro-ondas com potência de 800W utilizado para as sínteses.	27
Figura 4 – Fluxograma para síntese do trióxido de tungstênio com diferentes concentrações de HCl.	28
Figura 5 – Fluxograma para síntese do trióxido de tungstênio com diferentes tempos de reação.	29
Figura 6 – Fluxograma para síntese do trióxido de tungstênio com variação na temperatura.	30
Figura 7 – a) Câmara para testes de sensor de gás aberta, b) Câmara para testes de sensor de gás fechada e c) Substrato de alumina com trilha de ouro para testes de sensor de gás.	34
Figura 9 – Difrátogramas de raios X A) ácido cítrico em 10 minutos (JCPDS – 43-679/ 35-1001) e 20 minutos (JCPDS- 84-886) B) ácido Tartárico em 10 minutos (JCPDS 84-886/ 74-1847/ 1-583/ 44-396) e 20 minutos (JCPDS 35-1001/ 71-2450/ 20-1323).	37
Figura 10 – Micrografias de MEV-FEG para as amostras com ácido cítrico: A) 10 minutos, B) 20 minutos e com ácido tartárico C) 10 minutos e D) 20 minutos.	38
Figura 11 – Difrátogramas de raios X para as amostras preparadas na temperatura de 140°C durante 20 minutos com HCl nas concentrações A) 1M e B) 3M.	40
Figura 12 – Micrografias de MEV-FEG para a amostra preparada na temperatura de 140°C durante 20 minutos com HCl nas concentrações A) 1M e B) 3M.	41

Figura 13 – Difratoograma de raios X das amostras com tempo de síntese variando em a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 60, f) 90 e g) 180 min.	43
Figura 14 – Micrografia de MEV-FEG do óxido de tungstênio sintetizado nos tempos de A) 10, B) 20, C) 30, D) 40, E) 60, F) 90 e G) 180 min.	45
Figura 15 – Difratoograma de DRX com variação da temperatura de síntese em (A) 100 °C e (B) 120 °C.	46
Figura 16 – Micrografias do óxido de tungstênio nas temperaturas de síntese de (A) 100 °C e (B) 120 °C.	47
Figura 17 – Curvas de TG/DTA para a amostra sintetizada por HAM (HCl concentrado e 0,5g de ácido cítrico – 140°C por 20 minutos).....	49
Figura 18 – Difratoograma de raios X das amostras submetidas a a) tratamento térmico e b) tratamento térmico seguido de tratamento térmico assistido por pressão.	51
Figura 19 – Refinamento de Rietveld para amostra de WO ₃ a) tratada termicamente e b) tratada termicamente assistida com pressão.	53
Figura 20 – Micrografia de MEV- FEG para amostras a) tratadas termicamente e b) tratadas termicamente assistido com pressão.	55
Figura 21 – Espectros de Raman para amostras de WO ₃ a) tratados termicamente e b) tratadas termicamente assistida com pressão.	57
Figura 22 – Espectros na região do UV-Vis e estimativa do <i>band gap</i> para amostras de WO ₃ a) tratada termicamente e b) tratada termicamente assistido com pressão.	58
Figura 23 – Espectros de XPS totais obtidos para as amostras de WO ₃ tratadas (A) termicamente e (B) termicamente assistida por pressão. Espectros XPS dos níveis W F4 ^{7/2} e W F4 ^{5/2} (C e D) e espectros XPS dos níveis O1s (E e F), respectivamente	60
Figura 24 – Comparação da emissão fotoluminescente das amostras de WO ₃ tratadas a) termicamente e b) termicamente assistido com pressão.	63

Figura 25 – Deconvolução dos espectros de fotoluminescência para a amostra de WO ₃ tratadas a) termicamente e b) termicamente assistido com pressão.	64
Figura 26 – Respostas do sensor para a amostra tratadas termicamente obtidas por hidrotermal assistido por micro-ondas em uma exposição ao gás NO ₂ . Nas temperaturas de a) 100 °C, b) 200 °C e c) 300 °C. (com variação no fluxo de 2,5; 5; 10 e 20ppm)	67
Figura 27 – Resposta do sensor para a amostra tratada termicamente com pressão assistida em presença de gás NO ₂	68
Figura 28 – Resposta do sensor para a amostra tratada termicamente em presença do gás H ₂ nas temperaturas de ensaio de (a) 300°C, (b) 200°C e 100°C.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros estruturais do refinamento de Rietveld para óxidos de tungstênio tratados termicamente.	54
Tabela 2 – Área de superfície específica por BET para WO ₃ em amostras tratadas termicamente assistido com e sem pressão.	56
Tabela 3 - Parâmetros da deconvolução dos espectros de XPS de WO ₃ total, W f4 e O 1s para as amostradas tratadas com e sem pressão.	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
3	REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1	TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO ₃)	16
3.2	SÍNTESES E OBTENÇÃO DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO ₃)	17
3.3	SEMICONDUCTORES E SUAS PROPRIEDADES	21
3.3.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS DO WO ₃	23
3.3.2	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO WO ₃	23
4	METODOLOGIA	25
4.1	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA SÍNTESE DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO	25
4.2	TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO	31
4.3	CARACTERIZAÇÕES	31
4.3.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	31
4.3.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	31
4.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO POR CAMPO	32
4.3.4	MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	32
4.3.5	ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN	32
4.3.6	ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL (UV-Vis)	32
4.3.7	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS)	33
4.3.8	TESTE DA PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE	33
4.3.9	TESTE DA PROPRIEDADE SENSORA	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA SÍNTESE DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO	36
5.2	TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO	47
5.3	CARACTERIZAÇÕES	48
5.3.1	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL (TG- DTA)	48
5.3.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	50
5.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO	54
5.3.4	ENSAIO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	55
5.3.5	ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN	56
5.3.6	ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL	57
5.3.7	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS)	59
5.3.8	TESTE DA PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE	62
5.3.9	TESTE DA PROPRIEDADE SENSORA	66
6	CONCLUSÕES	71

REFERÊNCIAS.....	72
-------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Materiais a base de óxidos de metais de transição nanoestruturados unidimensionais (1D), tais como, nanotubos, nanofios, nanofitas, nanodiscos e nanobastões tem atraído a atenção devido suas notáveis características físico-químicas e o potencial para aplicação em nanodispositivos

Estudos mostram que óxidos nanoestruturados podem apresentar propriedades diferentes quando comparados com os mesmos materiais sintetizados em dimensões que não sejam nanoestruturadas. E as características do material tais como tamanho, forma e estrutura cristalográfica são de grande importância e dependem fortemente do método de crescimento, influenciando assim na aplicação futura desse material.

Para alguns metais, a presença de defeitos na rede pode gerar diferentes variedades de óxidos. Especificamente o tungstênio apresenta a fórmula geral WO_{3-x} podem existir como: WO_3 , W_4O_{11-x} , WO_2 , $W_{20}O_{58}$ entre outros.

A estrutura cristalina do óxido de tungstênio pode ser descrita como cadeias tridimensionais de octaedros WO_6 ligados pelos vértices e pode ser descrita como deformações do modelo cúbico perfeito do óxido de Rênio (ReO_3).

O trióxido de tungstênio (WO_3) existe em diversas variedades alotrópicas que são caracterizadas pelas distorções do octaedro WO_6 e da cadeia tridimensional. Essas estruturas cristalinas obtidas do trióxido de tungstênio variam em função da temperatura de síntese.

Esses compostos de tungstênio de fórmula geralmente $WO_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1/3; 1/2; 1$ ou 2) são importantes materiais de base para diversos dispositivos como: sensores passivos ou ativos, monitores, fabricação de filamentos de tungstênio para lâmpadas incandescentes, produção de carboneto de tungstênio e componente de liga em metais pesados.

Os $WO_3 \cdot nH_2O$ podem ser sintetizados em nanopartículas ou nanocristalitos através de várias técnicas tais como o método de precipitação ácida, o método de sol-gel, o método de microemulsão, o método de troca iônica^{1, 2}, e o de rota hidrotérmica.³

4

Uma das aplicações do trióxido de tungstênio nanoestruturado é como sensor de gás e a deposição desse óxido na superfície de substratos na forma de filmes é

um caminho para alterar as propriedades funcionais e estruturais do material cerâmico.

Um dos motivos do crescente estudo do WO_3 é sua alta resposta para a detecção de NO_x (até 10 ppb) tornando-o relevante do ponto de vista comercial devido à procura para monitorar gases de processo de combustão e também para detectar vazamentos / poluição em aplicações industriais e automotivas.⁵

Neste trabalho, a síntese do WO_3 foi realizada por processo hidrotermal assistido por micro-ondas adaptado e o produto foi tratado termicamente assistido por pressão, podendo-se assim, investigar os possíveis defeitos estruturais, que influenciam na resposta óptica e elétrica do material.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste em investigar a influência de um tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades elétricas do trióxido de tungstênio como sensor de gás e nas propriedades ópticas de fotoluminescência, a partir da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.

São definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar micro ou nanoestruturas com morfologias controladas de trióxido de tungstênio.
- Caracterizar a superfície, a composição e as estruturas cristalinas do material.
- Determinar o grau de ordem-desordem do material provocado pelo tratamento térmico assistido por pressão.
- Avaliar a influência do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades fotoluminescentes da estrutura do trióxido de tungstênio.
- Testar o trióxido de tungstênio como sensor de gás, através de medidas de corrente frente à atmosfera oxidante (NO_2) e redutora (H_2) em diferentes temperaturas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Trióxido de tungstênio (WO_3)

Óxidos de tungstênio têm atraído atenção devido às suas propriedades físicas e químicas promissoras. Como um semicondutor do tipo-n, o WO_3 , é um candidato em potencial para diversos dispositivos⁶⁻⁹. Quando comparado ao TiO_2 ¹⁰ que absorve somente na luz UV e é frequentemente estudado em fotocatalise, o WO_3 se destaca por absorver na luz ultravioleta e também no visível, isso faz com que seja um material amplamente aplicado em fotocatalise¹¹⁻¹³, sendo também bem conhecido como um catalisador eficaz em várias reações catalisadas por ácido¹⁴⁻¹⁶.

Com capacidade para mudar de cor facilmente, o WO_3 é utilizado em grande escala para produção de materiais eletrocromicos^{17, 18}, fotocromicos^{19, 20} gasocromicos^{21, 22} e termocromicos^{23, 24}. Outro desempenho notável, tem sido como um sensor de gás para vários gases, como o NH_3 ²⁵, o NO_2 ^{26, 27}, o H_2S ^{28, 29}, entre outros.

O óxido de tungstênio também pode ser dopado com diversos materiais, apresentando propriedades diferentes. Quando dopado com sódio, pode formar um supercondutor de alta temperatura³⁰. Também foi relatado o WO_3 dopado com cobalto para formação de nanocompósitos utilizados como supercapacitores³¹, assim como o cobre, formando o CuWO_4 .³² dopado com bário responde a propriedades dielétricas³³, com cálcio na estrutura apresenta potencial aplicação em lasers e dispositivos médicos^{34, 35} e com chumbo resulta em um material com propriedades superhidrofóbicas³⁶.

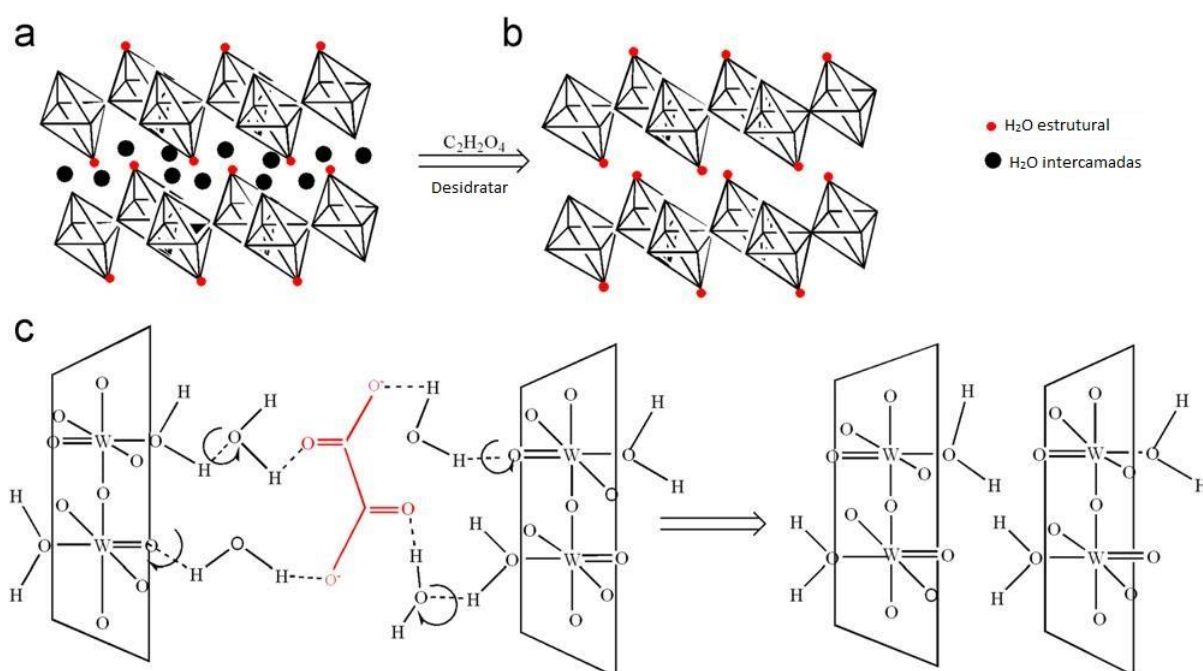
Dentre os muitos métodos para preparação deste material, os métodos baseados em solução a utilizam de agentes surfactantes orgânicos têm-se mostrado uma rota viável na preparação de óxidos semicondutores nanoestruturados. Esta rota propicia a formação de moléculas de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ constituídas de camadas de octaedros de $\text{WO}_5(\text{OH}_2)$ interligados pelas arestas com intercamadas de água. Esses octaedros consistem em 4 ligações W-O, uma ligação W=O e uma W-OH₂. (H_2O estrutural)³⁷.

As moléculas de água nas intercamadas se conectam aos octaedros $\text{WO}_5(\text{OH}_2)$ através de ligações de hidrogênio e podem ser retiradas quando

adicionado um agente orgânico. Este por sua vez, ajuda a desfazer essas ligações intercamadas, eliminando uma molécula de água da estrutura, esse processo pode ser exemplificado pela ilustração abaixo, onde um agente orgânico é utilizado na síntese de WO_3 (Figura 1).

Esses agentes surfactantes orgânicos são utilizados por terem elevada densidade de elétrons, que podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de H_2O presente nas intercamadas, acelerando assim o processo de desidratação de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³⁷.

Figura 1 – Estruturas em camadas do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparado a partir de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e também (c) a influência do ácido orgânico no processo de desidratação de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Adaptada³⁷.

3.2 Sínteses e obtenção do trióxido de tungstênio (WO_3).

A obtenção do trióxido de tungstênio pode ocorrer por diversos métodos, o que pode resultar nas mais diferentes estruturas cristalinas.

Um método bastante utilizado pela sua praticidade e fácil execução é o método de precipitação ácida. Nele, pode-se obter, por exemplo, nanopartículas de WO_3 através de uma reação de precipitação entre um sal de tungstênio com um ácido. Os parâmetros que devem ser observados nesse tipo de síntese é a concentração dos reagentes que podem influenciar diretamente na morfologia das partículas sem que haja necessidade de um controle rígido no tempo de agitação da solução, porém, a alteração da concentração dos reagentes pode influenciar no rendimento do produto.

No trabalho de Supothina et al.³⁸, o produto obtido a partir do tungstato de amônio penta hidratado com ácido nítrico são nanoplacas de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na fase ortorrômbica, transformada em fase monoclinica com aquecimento. Essas nanoplacas foram obtidas utilizando baixa concentração do sal precursor e aumentando o tempo de agitação, obtendo um resultado eficiente quando comparado a precipitações com excesso de reagente.

Já no trabalho descrito por Nimittrakoolchai³⁹, para aumentar o rendimento do processo de precipitação, o tungstato foi dissolvido em ácido nítrico em baixa temperatura e com o aumento gradativo da temperatura observou-se que os produtos precipitados obtidos tinham um rendimento mais elevado em comparação com a mistura direta dos dois reagentes a uma temperatura elevada. As nanoplacas obtidas, foram tratadas termicamente a 500 °C e mostrou-se eficiente quando utilizado como sensor de gás de etileno, numa temperatura de trabalho de 300 °C.

Com o método de troca iônica, relatado no trabalho de Choi et al.⁴⁰, foi possível obter soluções coloidais do óxido de tungstênio dihidratado ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a partir de tungstato de sódio (Na_2WO_4). Uma solução de Na_2WO_4 flui através de uma coluna de vidro, empacotada com resina de troca catiônica protonada. A solução, inicialmente transparente, transforma-se em um fluido viscoso e opaco (amarelo pálido) após três dias obteve-se um precipitado amarelo.

Para obtenção de nanobastões de óxido de tungstênio (WO_x), foram utilizados nanotubos de carbono (NTC) que podem ser facilmente cultivados em substratos padronizados em várias formas, tais como tubos alinhados verticalmente ou matriz de pilares e folhas. O crescimento de WO_x em modelos NTC podem dar origem a estruturas funcionais muito interessantes para utilização como sensores de gases, catalisadores e dispositivos eletrocromicos. Esse crescimento de nanobastões WO_x usando filmes NTC foram obtidos a partir de um método de deposição de vapor

químico, onde a deposição ocorre na temperatura de 850 °C e a pressão de 25 Torr com sistema ambiente de H_2 / CH_4 , durante 2 h⁴¹.

O método de sol-gel para preparação de WO_3 em pó, bem como filme, pode ser preparado a partir do precursor de cloreto de tungstênio anidro (WCl_6). No trabalho de Srivastava et al.⁴² um copolímero em bloco (Pluronic F127 - um copolímero tribloco composto por um bloco hidrofóbico de polipropilenoglicol central ladeado por dois blocos hidrofílicos de polietileno glicol) foi usado como agente tensoativo para preparar filmes finos e espessos. A temperatura de recozimento foi variada entre 250 a 600° C, para investigar o efeito de temperatura de recozimento sobre as características de resposta do material como sensor de NO_2 . Os resultados mostraram que o WO_3 derivado do sol-gel, na presença do tensoativo e recozido a 600° C apresentaram propriedades de detecção melhorada após exposição a concentração baixa (1 ppm) de NO_2 . Sendo a resposta rápida e de melhor magnitude observado nos filmes finos em comparação com filmes espessos.

Outros fatores que podem influenciar a resposta do sensor e a sensibilidade incluem tamanho de grão e concentração do transportador de carga dos filmes. No estudo de Shieh et al.⁴³, também utilizando o método de sol-gel e partindo do mesmo precursor, teve como produto estruturas de nanogrãos, mostrando como o componente orgânico a ser adicionado nesse tipo de síntese influencia na morfologia final. Os resultados finais mostraram que tanto o WO_3 e o W-Ti-O como filmes finos preparados por sol-gel de revestimento por imersão teve alta sensibilidade NO_2 e recuperação com uma resposta rápida e reproduzível, demonstrando ser um processo fácil e promissor para a fabricação de sensor de gás NO_2 .

Em comparação com a técnica de deposição tradicional sol-gel, a técnica de deposição por pulverização eletrostática foi utilizada no trabalho de Ghimbeu et al. para a preparação de filmes finos de WO_3 , com base nas suas vantagens, como a alta eficiência de deposição, controle da morfologia da superfície e composição do filme e pode ser realizada com diversos precursores. Outra grande vantagem do método é o tamanho de partícula e obtenção de um filme reduzido a uma escala nanométrica devido a utilização de um precursor na forma de aerossol. Para aplicações em sensores de gás a diminuição do tamanho de partícula aumentou grandemente a sensibilidade do material⁴⁴.

Outra técnica capaz de obter filmes de trióxido de tungstênio na forma policristalina é pelo método de oxidação térmica direta por evaporação do metal tungstênio. As amostras foram testadas em atmosfera controlada de gases NO_2 , NO e NH_3 e as alterações da condutividade elétrica foram medidas em função da temperatura e da concentração de gás. O WO_3 sendo um semicondutor do tipo n, quando em contato com o gás redutor NH_3 , o gás libera elétrons livres diminuindo a resistividade do filme, enquanto que os gases oxidantes NO e NO_2 capturam elétrons livres, o que leva a um aumento da resistividade dos filmes. Obtendo a melhor resposta do WO_3 para detecção de gás NO_2 em 250°C . As respostas para NO foram menores em comparação com as de NO_2 e se mostraram relativamente insensíveis ao gás NH_3 ⁴⁵.

Dentre os vários métodos de obtenção do óxido de tungstênio, o mais comumente utilizado é o método hidrotermal convencional e o hidrotermal assistido por micro-ondas. Quando comparados, a principal diferença entre eles é o tempo de síntese. Enquanto o convencional demora no mínimo algumas horas, no método assistido por micro-ondas é possível realizar a síntese a partir em menos de uma hora^{46, 47}.

No estudo de Su et al.⁴⁸ foi utilizado o método hidrotermal convencional para obtenção do óxido de tungstênio, como nano placas quadradas cristalizadas na fase hexagonal quando na presença de ácido tartárico e na fase ortorrômbica quando utilizado ácido cítrico. Utilizando esse mesmo método ainda é possível obter outras morfologias, apenas mudando o agente surfactante, como no trabalho realizado por Sun et al.⁴⁹ que utilizou glicerina e obtiveram morfologias de nanofolhas e nanofios. Quando há substituição de solvente, de água para etanol, por exemplo, foi possível observar a formação de nanoesferas de WO_3 ⁵⁰ e o processo é chamado de solvothermal.

Visando reduzir o tempo de síntese e obter as mesmas morfologias encontradas no método hidrotermal convencional, o método hidrotermal assistido por micro-ondas vem sendo largamente utilizado⁵¹. Sendo possível obter outras variações de composição para o óxido de tungstênio, como foi observada no trabalho de Hariharan et al., como a obtenção de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ cristalino com morfologia de nanofolhas⁵². Utilizando o ácido de tungstênio como precursor nesse mesmo método, Huang et al⁵³ demonstrou a formação de WO_3 amorfo, obtidos a partir do tempo

mínimo de 6 minutos de reação e que podem ser utilizados para geração de capacitores.

Entre todas as possibilidades de método para obtenção do óxido de tungstênio, deve então levar em conta a aplicação futura do material, sendo possível obter diferentes estruturas e morfologias para esse óxido quando utilizado diferentes métodos de síntese e diferentes agentes surfactantes.

3.3 Semicondutores e suas propriedades

Os semicondutores pertencem à uma classe de materiais de grande importância tecnológica que permitem a confecção de dispositivos eletrônicos, como transistores, células fotovoltaicas, sensores, fotocatalisadores, entre outros⁵⁴⁻⁵⁸.

Os semicondutores são caracterizados por terem a banda de condução (BC) vazia no zero absoluto, enquanto a banda de valência (BV) esta preenchida por elétrons. Entre estas bandas há um espaçamento chamado de banda proibida ou “*band gap*”⁵⁹. Se for fornecida energia igual ou maior do que a energia de *band gap* os elétrons podem ser excitados da BV para a BC, deixando buracos na banda de valência para o balanço eletrônico de cargas. Portanto os semicondutores podem ser caracterizados de acordo com o seu *gap* de energia.

As propriedades dos semicondutores podem ser sensíveis à presença de átomos diferentes na rede cristalina, defeitos e cargas externas. Em geral, sistemas completamente ordenados ou desordenados não emitem fotoluminescência (FL), é necessária um certo grau de ordem-desordem para ocorrer essa emissão FL. Materiais com propriedades fotoluminescentes melhoradas são interessantes, por sua alta resolução e eficiente guia de onda em lâmpadas e aparelhos ópticos, tais como dispositivos de emissão de luz integrados e monitores de emissão de campo^{60, 61}.

Os efeitos de confinamentos quânticos podem contribuir para a formação de um maior espaçamento entre a banda de valência e a banda de condução, levando ao surgimento de estados eletrônicos discretos e as dependências de tamanho das propriedades ópticas e eletrônicas tornam-se mais pronunciadas⁶². Por exemplo, este efeito pode contribuir para um aumento da energia do *band gap*, alterando a fotoabsorção do material. Os efeitos quânticos podem ocorrer por causa de confinamentos dos portadores de carga. Isto contribui para que a taxa de transferência

dos portadores de carga seja relativamente maior em nanopartículas quando comparado com o sólido estendido⁶².

Uma maneira de fornecer essa energia para os semicondutores é através do aumento da temperatura, que faz com que esses materiais tenham a sua condutividade aumentada. Essa condutividade elétrica depende também do número de elétrons que são promovidos através da lacuna ou banda proibida^{63, 64}.

Em um semicondutor, os elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução, estimulados não só pela aplicação de energia térmica, como também energia elétrica e óptica.

Quando um elétron é excitado para banda de condução, acaba gerando uma vacância ou lacuna na banda de valência, contribuindo para a passagem de corrente no material. Quando essa condução resultante dos movimentos eletrônicos ocorre em materiais puros, é chamada de condução intrínseca.

A condução intrínseca se origina devido à presença de uma imperfeição eletrônica ou devido à presença de impurezas residuais e pode ser classificada como condução intrínseca do tipo-n, quando a condução ocorre devido aos elétrons, e condução intrínseca do tipo-p, quando essa condução é devido às lacunas presentes na estrutura do material⁶⁵.

Os semicondutores também podem apresentar condução extrínseca, que ocorre quando se adiciona alguma impureza ao material puro, visando aumentar o número de lacunas (tipo – p) ou de elétrons no material (tipo-n).

Neste trabalho, o enfoque é a condução intrínseca do material, com aplicação de tratamento térmico assistido por pressão como agente transformador da condutividade do material, sem adição de dopantes.

Trabalhos realizados com titanato de cálcio e cobre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - CCTO) e óxido de zinco (ZnO) mostraram que o tratamento térmico assistido por pressão modificou a resposta do material quanto as suas propriedades ópticas fotoluminescentes e também propriedades elétricas, quando estudado como sensor de gás^{66, 67}.

Com base nesses trabalhos anteriores, o tratamento térmico assistido por pressão foi aplicado no semicondutor WO_3 para estudar a modificação de suas respostas elétricas, quando testado como sensor de gás e mudança na sua propriedade óptica, quando testada a fotoluminescência do material.

3.3.1 Propriedades ópticas do WO₃

Normalmente o WO₃ encontra-se dopado com diferentes impurezas para obtenção de uma variação no *band gap* do material e com isso alterar suas propriedades.

A luminescência de tungstatos tem sido estudada há muito tempo. Como no trabalho de Kroger (1948), onde vários compostos de tungstatos mostraram luminescência eficiente e foram aplicados em vários dispositivos⁶⁸.

Quando comparado a outros materiais, o óxido de tungstênio sem dopantes é raramente utilizado, pois ele apresenta um *band-gap* indireto que lhe confere uma emissão menos eficiente que materiais com *band gap* direto⁶⁹. O primeiro trabalho específico sobre o óxido de tungstênio e suas propriedades ópticas foi realizado em 1995, onde a luminescência do WO₃ começou a ser estudada em relação a sua estrutura cristalina⁷⁰.

É possível observar respostas fotoluminescentes em todas as fases do WO₃, na monoclinica⁷¹, na hexagonal⁷² e na ortorrômbica⁷³. Em todos eles a emissão se dá principalmente no azul, sendo a intensidade dessa emissão levemente modificada conforme a morfologia do óxido obtido e da temperatura utilizada. Essas pesquisas atribuem a emissão azul a vacâncias de oxigênio, quando existe a presença de óxidos de tungstênio sub-estequiométrico e também ao efeito de confinamento quântico, que ocorre devido os fônons emitidos, por causa do *band gap* indireto do material.

3.3.2 Propriedades elétricas do WO₃

Quando estudado como sensor de gás, as alterações na propriedade elétrica do WO₃ são de interesse para obtenção de materiais mais eficazes e de menor custo.

Devido à diversidade de estruturas cristalinas do WO₃, ele tem sido amplamente utilizado como sensor de diversos gases, dependendo da estrutura cristalina, morfologia e tamanho de cristalito, se mostrando mais sensível para determinado gás.

Para obter um bom sensor alguns fatores são determinantes, como sua seletividade e tempo de resposta⁷⁴ e a morfologia desempenha um papel importante na determinação das propriedades desses materiais^{75, 76}. Quando testado na

presença do gás oxidante NO_2 , várias morfologias de WO_3 com diferentes nanoestruturas foram sintetizados a fim de melhorar o desempenho de dispositivos baseados em WO_3 , tal como: nanoplacas⁷⁷, esferas ocas⁷⁸, entre outros trabalhos com mistura de micro e nano estruturas⁷⁹⁻⁸¹. Para detecção de NH_3 , geralmente o óxido de tungstênio aparece dopado com a presença de metais na superfície do filme⁸². Quando utilizado sem dopantes, apresenta resposta na fase hexagonal^{83, 84}. O WO_3 ainda pode ser descrito como sensor de gás para outros gases, como H_2 , O_3 , H_2S e CO ⁸⁵⁻⁸⁷, dos quais, as respostas do sensor variam de acordo com a concentração dos gases e morfologia do material.

Visto que, a morfologia e defeito estrutural influenciam diretamente a resposta do sensor de gás, o tratamento térmico assistido por pressão foi utilizado neste trabalho procurando-se elevar a geração de defeitos na estrutura do WO_3 , alterando a resposta sensora de gás^{79, 80}.

4 METODOLOGIA

Nanopartículas de WO_3 foram obtidas por processo hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM). A metodologia de otimização dos parâmetros de síntese são apresentadas a seguir.

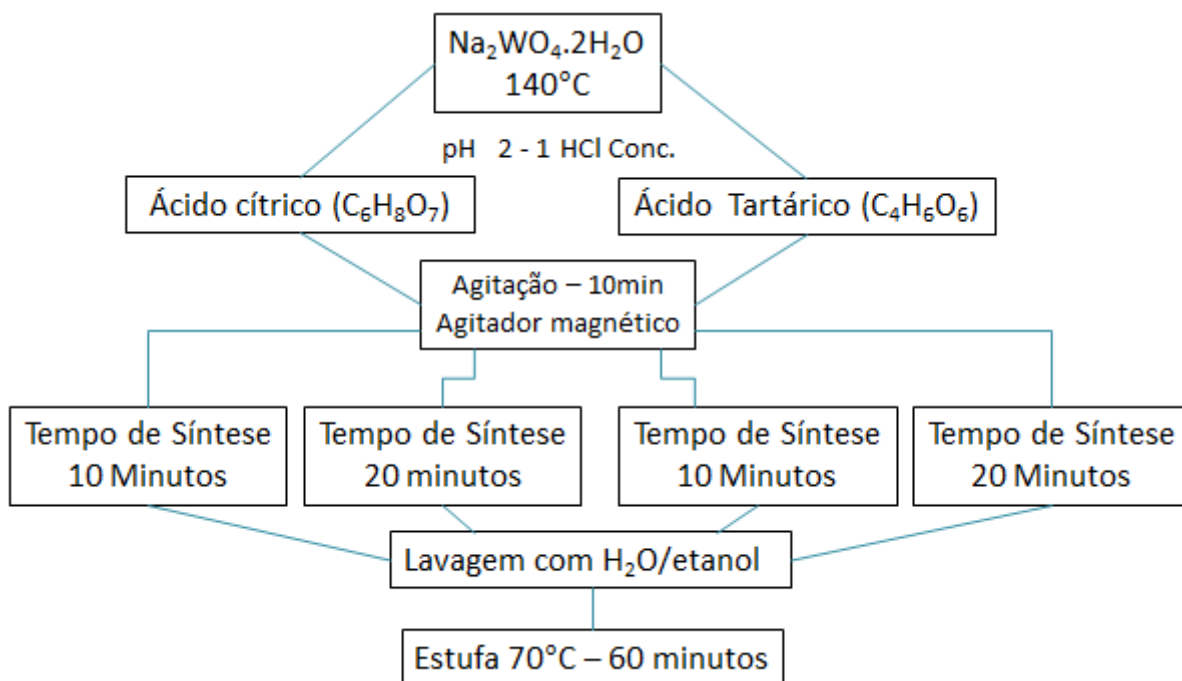
4.1 Otimização dos parâmetros para síntese do trióxido de tungstênio

Para realização da otimização da síntese do WO_3 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, 0,5 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich – 99,9 % de pureza) foram dissolvidos em 80 mL de água destilada. Após a dissolução do material, 0,5 g dos agentes surfactantes testados separadamente, foram adicionados. Os agentes surfactantes utilizados foram o ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ Synth, 99,5%) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ Synth, 99,5%). Em seguida adicionou-se 2 mL de HCl concentrado (Synth 37% P.A.-A.C.S) até que a solução estivesse com $\text{pH} = 1$, sob agitação, por 10 minutos. Desta forma ocorreu a formação de um precipitado gelatinoso. A solução com o precipitado foi transferida para um copo de politetrafluoretileno (teflon®) do reator e levada para tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 140 °C, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/ minutos nos tempos de 10 e 20 minutos.

Após a síntese do WO_3 , os óxidos foram submetidos a processo de lavagem, com água e álcool etílico (Synth 95% P.A.- A.C.S), para eliminação de possíveis resíduos e neutralização até $\text{pH} = 7$. Os óxidos foram secados em estufa a 70 °C durante 60 minutos.

A representação esquemática do processo descrito é apresentada no fluxograma da Figura 2.

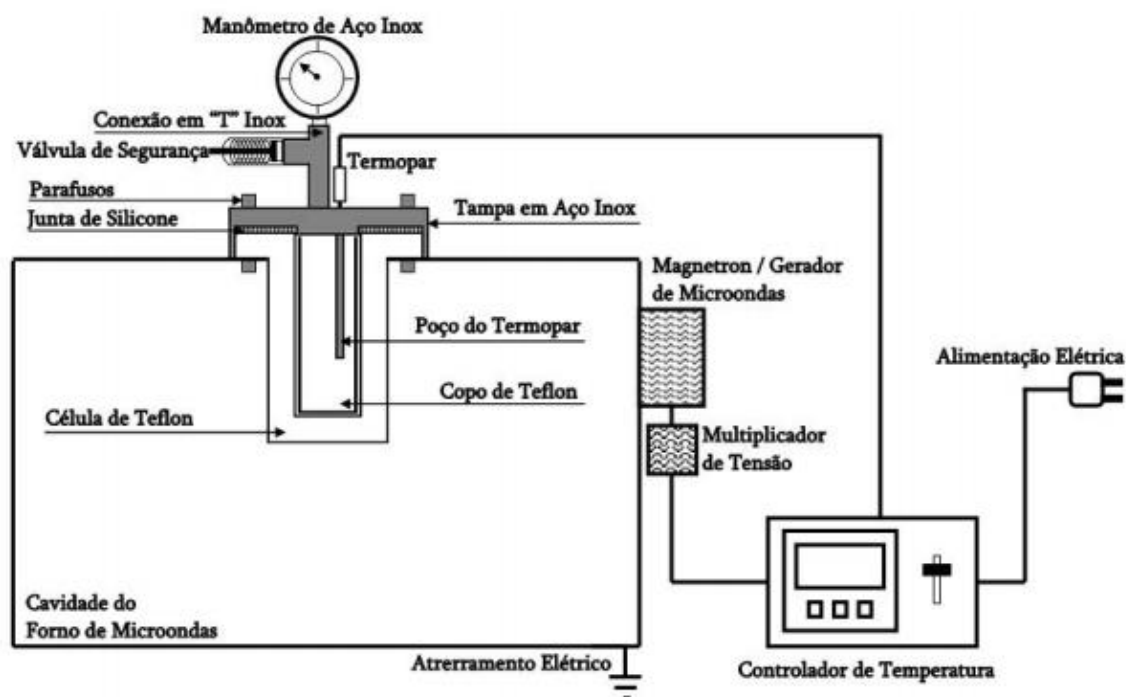
Figura 2 – Fluxograma da síntese do trióxido de tungstênio através de diferentes surfactantes



Fonte: a autora.

A imagem do micro-ondas utilizado para as sínteses pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 – Micro-ondas com potência de 800W utilizado para as sínteses

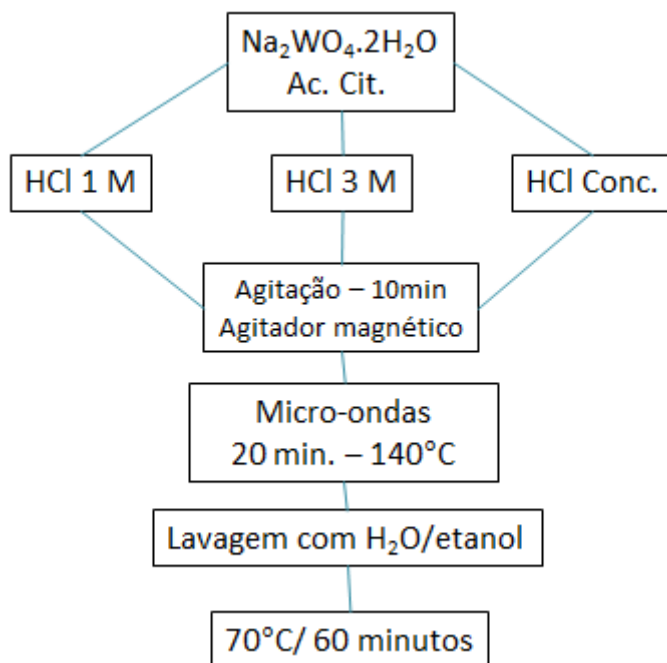


Fonte: Volanti, D. P.⁸⁸

Para que se pudesse avaliar a influência da concentração do ácido clorídrico na síntese do trióxido de tungstênio, utilizou-se HCl concentrado, HCl 3M e HCl 1M. Todas as concentrações de HCl foram acrescentadas até a solução atingir o pH = 1, sob agitação durante 10 minutos. Em todas as concentrações de HCl utilizadas ocorreu a formação de um precipitado gelatinoso amarelo. A solução com o precipitado foi transferida para o copo de politetrafluoretileno (teflon®) do reator e levada para tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 140 °C durante 20 minutos com taxa de aquecimento constante de 10 °C/minuto.

A representação esquemática do processo descrito está apresentada na Figura 4.

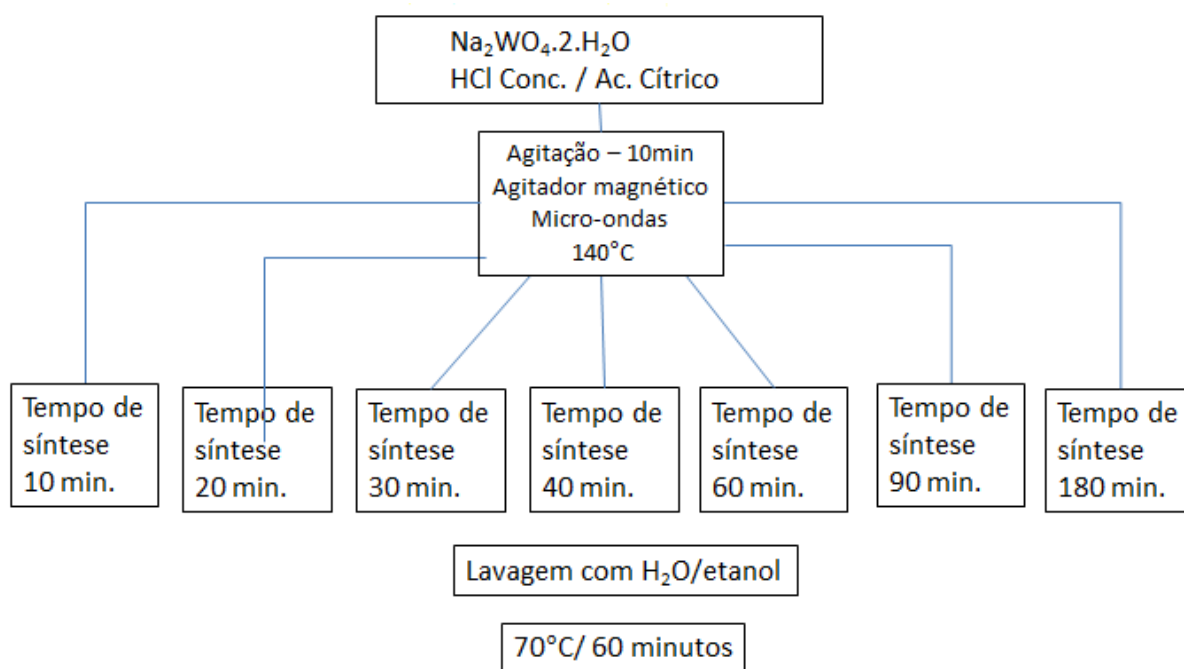
Figura 4 – Fluxograma para síntese do trióxido de tungstênio com diferentes concentrações de HCl



Fonte: a autora.

Avaliou-se também a influência dos tempos de sínteses que foram realizados de 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 180 minutos até a formação de um precipitado gelatinoso amarelo. A solução com o precipitado foi transferida para o copo de politetrafluoretileno (teflon®) do reator e levada para tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 140 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. Este procedimento está ilustrado no fluxograma da Figura 5.

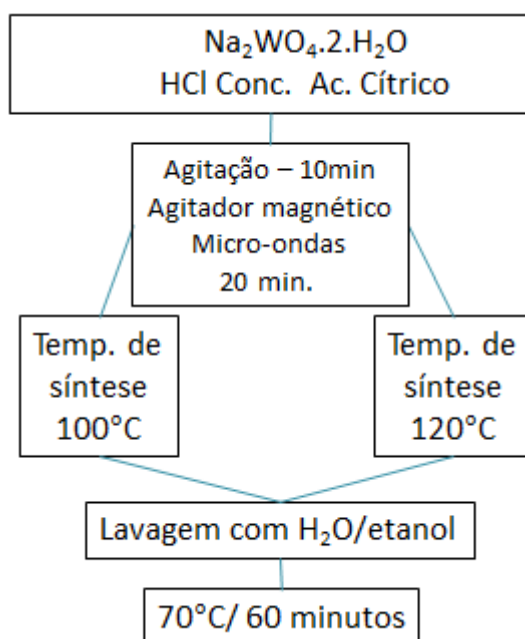
Figura 5 – Fluxograma para síntese do trióxido de tungstênio com diferentes tempos de reação



Fonte: a autora.

Por fim, foi analisada a temperatura de síntese. Da mesma forma que a metodologia anteriormente descrita, analisou-se a melhor temperatura de síntese quando na variação de 100°C e 120°C . A metodologia está representada na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma para síntese do trióxido de tungstênio com variação na temperatura



Fonte: a autora.

Após avaliação das diferentes variações de parâmetros de síntese do trióxido de tungstênio utilizadas neste trabalho, foram selecionadas as melhores condições de trabalho.

Desta forma, a metodologia adotada consistiu na síntese a partir da adição de 0,5 g do precursor $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com 0,5 g de ácido cítrico. Foram adicionadas a essas substâncias 80 mL de água destilada. Sob agitação magnética e com o auxílio de uma pipeta foi adicionado lentamente cerca de 2 mL de HCl concentrado até a mudança de coloração da solução, de transparente a amarelada, em $\text{pH} \approx 1$. Essa solução foi agitada durante 10 minutos e transferida para um copo de politetrafluoretileno (teflon®) do reator.

O tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas se deu em 140 °C durante 20 minutos. O material foi lavado com água e álcool, até pH neutro e secado em estufa a 70 °C por 60 minutos.

4.2 Tratamento térmico assistido por pressão

Após obtenção do óxido de WO_3 , metade da massa foi submetida a tratamento térmico assistido por pressão e a outra metade guardada para caracterização.

As condições de trabalho para o tratamento térmico assistido por pressão foi na temperatura de 180 °C sob pressão de 2 MPa durante o período de 32 horas. Estas condições de trabalho foram definidas a partir de trabalhos realizados anteriormente⁸⁹⁻⁹³.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial

A variação de massa, as transições de fases e a investigação da melhor temperatura de síntese para a formação do óxido de tungstênio foram identificadas através da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea TG/DTA (NETZSCH – Thermische Analyse). Os ensaios foram realizados desde a temperatura ambiente até 800 °C, com taxa constante de aquecimento de 5 °C/minuto em atmosfera oxidante de O_2 .

4.3.2 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X por policristais foi realizada utilizando dois difratômetros. As medidas para realizar a análise qualitativa preliminar foram realizadas por meio do equipamento Rigaku, Modelo RINT2000 utilizando anodo de cobre, goniômetro com raio de 185mm. As medidas foram realizadas no intervalo angular de 10 a 90° (2θ), com um passo de 0,02 ° e um tempo de coleta de 2 s por passo. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com fichas PDF (Powder Diffraction File).

Para se realizar os refinamentos foi utilizado equipamento Rigaku, modelo Ultima IV com goniômetro com raio de 185mm, monocromador curvo de grafite e

detector pontual, operando em modo de reflexão na geometria Bragg-Brentano no intervalo angular de 10 a 90° (2 θ).

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo

A investigação morfológica do trióxido de tungstênio foi realizada por técnica de microscopia em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução MEV-FEG; JEOL, 7500F, (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*). As amostras foram colocadas em álcool isopropílico e dispersas em ultrassom durante 5 minutos e depositadas em substratos de silício.

4.3.4 Medidas de área superficial específica

O estudo das isotermas de adsorção/dessorção de gases inertes é o método mais utilizado para a obtenção de informações a respeito da morfologia dos materiais como a área de superfície específica. Desta forma, os materiais sintetizados foram analisados por meio de medidas em ciclo completo das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método BET.⁹⁴

Os ensaios de BET foram realizados em equipamento Micromeritics, modelo ASAP2000.

4.3.5 Espectroscopia Micro-Raman

Os espectros micro-Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1,0 μm , que permite selecionar a região de interesse da amostra para a obtenção do espectro Raman, laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) com uma potência de 8 mW e resolução de 2 cm^{-1} . A região analisada foi de 100 a 1500 cm^{-1} .

4.3.6 Espectroscopia no ultravioleta- visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do UV-Visível pode ser aplicada para se obter o grau de ordenamento estrutural a curto e médio alcance das amostras. Os espectros

de absorção foram feitos usando um espectrofotômetro Cary 5G Varian. Neste trabalho, a utilização da técnica de UV-Vis torna-se muito significativa para obtenção do *gap* óptico (E_{gap}) das amostras que pode ser calculado pelo método de Wood e Tauc⁹⁵, utilizando a equação de Kubelka-Munk.

4.3.7 Espectroscopia de fotoeletrôns de raios X (XPS)

Para a identificação dos possíveis elementos, composição elementar e estrutural das ligações químicas presentes na superfície da amostra, utilizou-se da investigação dos espectros de XPS que foram obtidos pelo sistema modular Ultra Alto Vácuo (UNI-SPECS UHV *Surface Analyses System*) equipado com a técnica XPS. As amostras foram preparadas na forma de pastilha para evitar possíveis interferências de algum substrato. A análise foi realizada através da deconvolução dos espectros obtidos.

Para explorar a estequiometria e os estados químicos de valência utilizou-se a técnica de XPS. A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV System com pressão menor que 5×10^{-7} Pa. A linha Mg Ka foi utilizada ($h\nu = 1253,6$ eV) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV.

O background dos espectros de alta resolução W 4f, C 1s e O 1s foi subtraído utilizando a função de Shirley. A escala da energia de ligação dos espectros foi corrigida usando a componente de hidrocarbonetos fixa em 285,0 eV. Os espectros foram deconvoluídos utilizando função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

4.3.8 Teste da propriedade fotoluminescente

A emissão fotoluminescente é uma consequência da razão entre o grau de ordem-desordem e pode variar conforme o tempo de tratamento térmico, temperatura utilizada e variação de pressão, durante o processo de obtenção das amostras. A emissão fotoluminescente pode ser atribuída à presença de médio alcance na ordem-desordem de estruturas cristalinas, e a uma formação de estados entre as bandas de

condução e valência. As propriedades ópticas de fotoluminescência das amostras de WO_3 com e sem tratamento térmico assistido por pressão foram determinadas por meio de um monocromador da marca Thermal Jarrel Ash Monospec (27 cm) com o fotomultiplicador Hamamatsu R446 acoplado, utilizando-se laser de criptônio (Coherent Innova 200) com um comprimento de onda de excitação do laser em 350 nm.

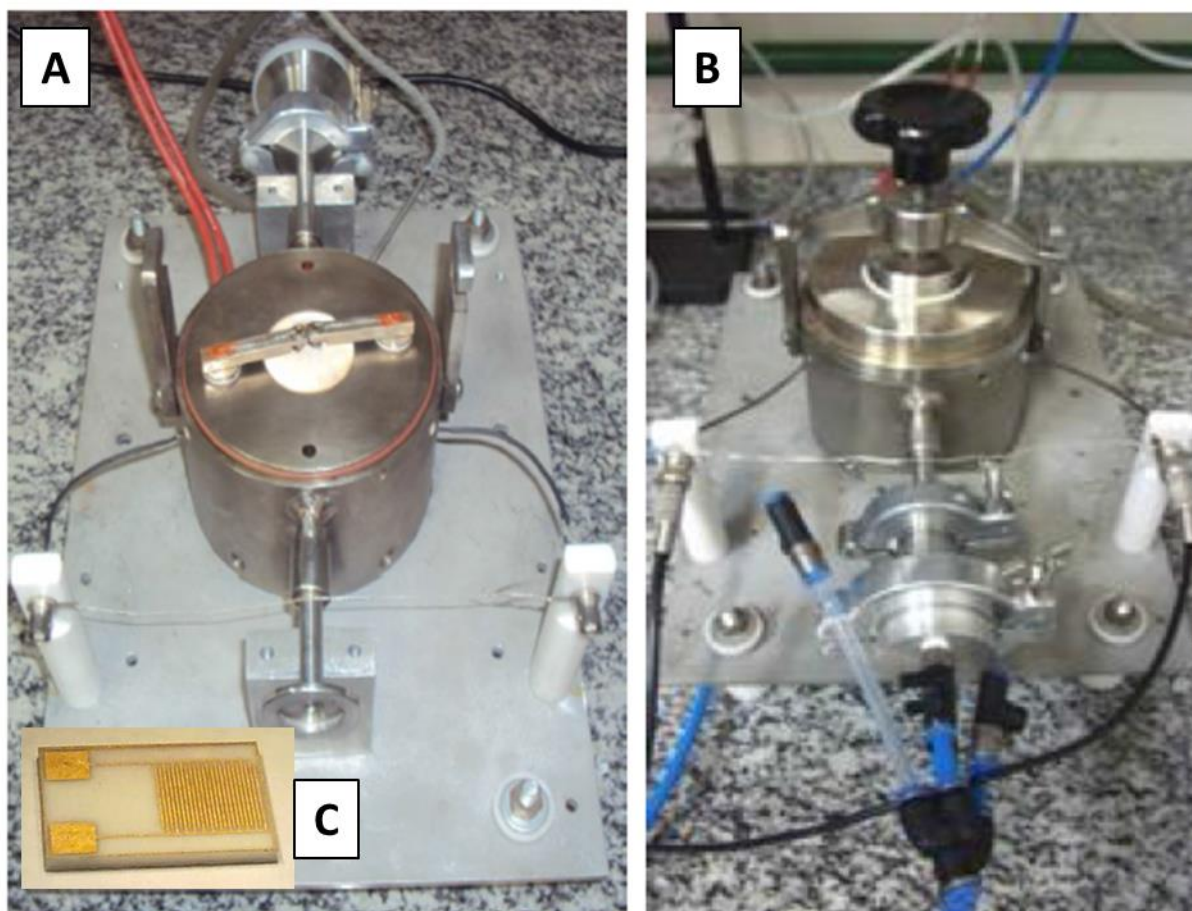
4.3.9 Teste da propriedade sensora

As medidas de sinal do sensor foram investigadas para avaliar a capacidade de sensor de gás para o trióxido de tungstênio. Como gases analíticos, foram utilizados o gás NO_2 (gás oxidante) e o gás H_2 (gás redutor). As medidas de corrente elétrica do tempo do gás ligado e desligado foram com intervalo de 10 e 30 minutos, respectivamente. Os ensaios foram testados em diferentes temperaturas de trabalho de 100, 200 e 300 °C e o fluxo de gás (ar sintético + gás) mantido em 100 cm^3 /minuto.

Foi utilizada uma câmara hermeticamente fechada com entrada e saída para gases (Figura 7 A e B). As amostras foram preparadas em substratos de alumina com trilhas interdigitais de ouro (Figura 7 C). A deposição das nanopartículas de WO_3 foi feita por gotejamento a partir de uma suspensão do material em álcool isopropílico. O substrato foi colocado dentro da câmara e medida a corrente do sistema em função do fluxo de gás. As medidas foram realizadas com o auxílio de uma fonte de tensão estabilizada de 1,0 V (Keithley, modelo 237) que é operada remotamente e tem sensibilidade na medida de corrente de picoampére⁹⁶.

Um fluxo constante de ar sintético de 100 cm^3 /min foi inserido no interior da câmara enquanto o sistema foi aquecido até a temperatura de trabalho (100 °C, 200 °C e 300 °C). Em seguida fluxos de NO_2 com concentrações de 2,5; 5, 10 e 20 ppm foram inseridos juntamente com o ar sintético gerando um estímulo sensor.

Figura 7 – a) Câmara para testes de sensor de gás aberta, b) Câmara para testes de sensor de gás fechada e c) Substrato de alumina com trilha de ouro para testes de sensor de gás



Fonte: a autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Otimização dos parâmetros para síntese do trióxido de tungstênio

Para a síntese do trióxido de tungstênio utilizou-se o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM). Os dois agentes surfactantes para síntese do óxido foram: o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$ - Synth, 99,5%) e o ácido tartárico ($C_4H_6O_6$ - Synth, 99,5%).⁹⁷

As sínteses resultaram na formação de um precipitado gelatinoso. Tanto com ácido tartárico, como com ácido cítrico, foram realizadas sínteses com 10 e 20 minutos e em presença de ácido clorídrico concentrado.

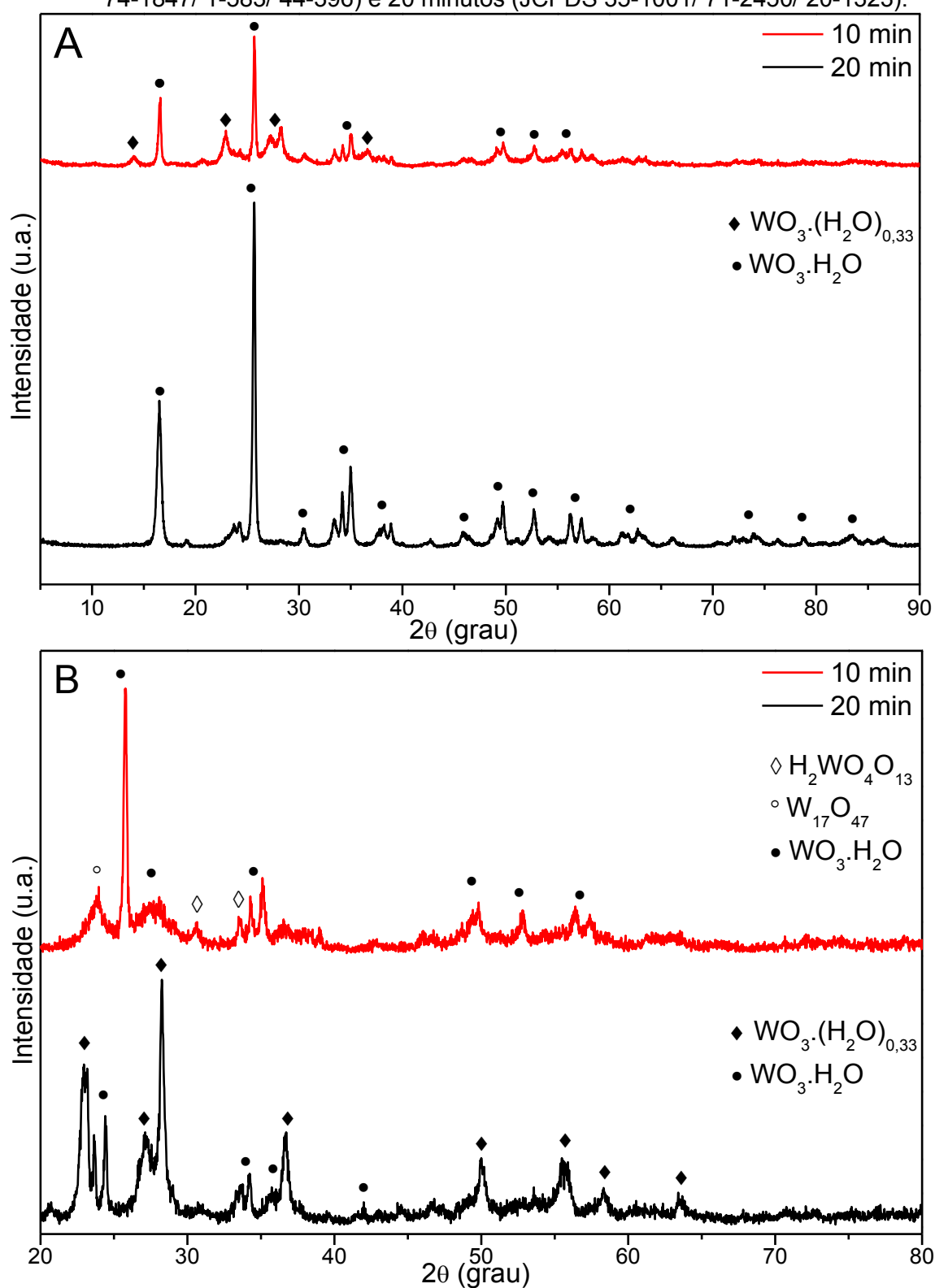
Após o resfriamento do reator o precipitado observado era de coloração amarela para as sínteses com adição de ácido cítrico, indicativo da possível formação de $WO_3 \cdot nH_2O$.

Já para as sínteses com adição de ácido tartárico nos tempos de 10 e 20 minutos, observou-se a formação de precipitados com uma coloração variando do azul ao marrom, cores características de compostos intermediários instáveis na formação do WO_3 , possivelmente devido a compostos como WO_2 e $W_{20}O_{58}$.

Devido à instabilidade dos compostos formados nas sínteses com ácido tartárico, o precipitado obtido depois de lavado e seco em estufa 70 °C apresentou mudança de coloração, ficando na coloração esverdeada ao final do processo, indicando uma possível presença de WO_3 nas amostras.

A caracterização utilizada para identificar a formação de fases através das sínteses utilizadas foi a técnica de difração por raios X, conforme representado na Figura 8.

Figura 8 – Difratomogramas de raios X A) ácido cítrico em 10 minutos (JCPDS – 43-679/ 35-1001) e 20 minutos (JCPDS- 84-886) B) ácido Tartárico em 10 minutos (JCPDS 84-886/ 74-1847/ 1-583/ 44-396) e 20 minutos (JCPDS 35-1001/ 71-2450/ 20-1323).

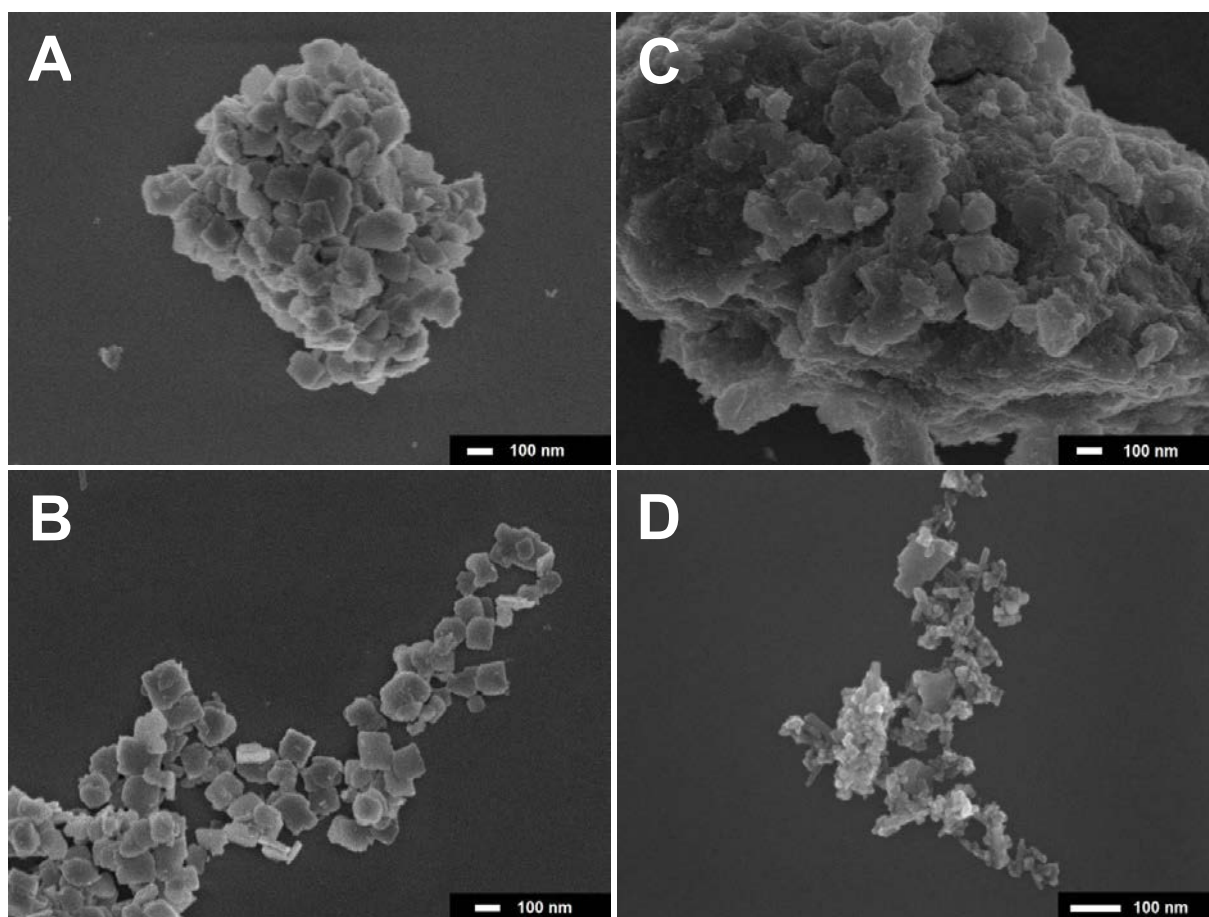


Fonte: a autora.

Conforme pode ser observado na Figura 8 ocorreu a formação do $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na fase ortorrômbica quando a síntese foi realizada com o precursor ácido cítrico no tempo de 20 minutos. As sínteses com ácido tartárico durante 10 e 20 minutos apresentou uma mistura de fases, assim como a síntese com ácido cítrico em 10 minutos.

A Figura 9 refere-se às micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

Figura 9 – Micrografias de MEV-FEG para as amostras com ácido cítrico: A) 10 minutos, B) 20 minutos e com ácido tartárico C) 10 minutos e D) 20 minutos.

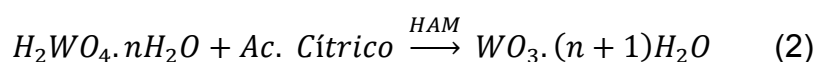
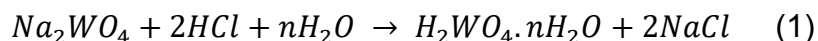


Fonte: a autora.

As micrografias da Figura 9 indicam a formação de aglomerado de partículas para o óxido formado a partir do ácido cítrico durante 10 minutos (Figura 9A). Aumentando-se o tempo de síntese para 20 minutos percebe-se a formação de

nanoplasas (Figura 9B). Ainda na mesma figura, as amostras sintetizadas a partir do ácido tartárico não apresentaram morfologia definida (Figura 9C e D).

A reação que ocorre durante o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas das amostras ácido cítrico nos tempos de 10 e 20 minutos, podem ser descrita nas equações 1 e 2:

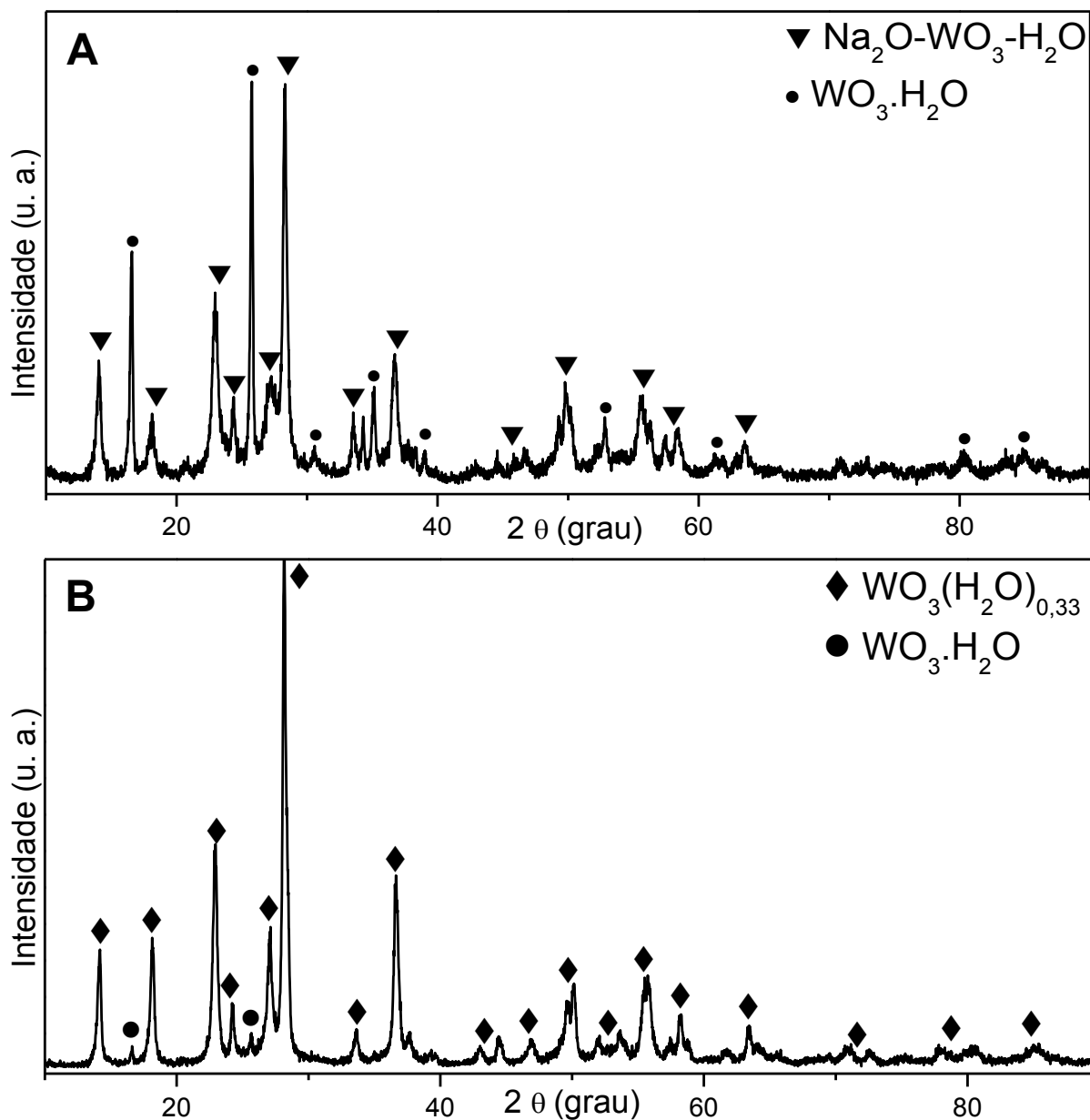


Conforme os resultados já apresentados optaram-se em utilizar o ácido cítrico para a síntese do WO_3 , devido à morfologia mais definida no tempo de síntese de 20 minutos.

Após a escolha do agente surfactante, outro parâmetro avaliado foi da concentração do ácido clorídrico utilizado para a precipitação do óxido. As concentrações de HCl, foram de 1M e 3M no tempo de 20 minutos na temperatura de 140°C.

O produto da síntese com HCl 1M pode ser observado no difratograma da Figura 10.

Figura 10 – Difratomogramas de raios X para as amostras preparadas na temperatura de 140°C durante 20 minutos com HCl nas concentrações A) 1M e B) 3M.

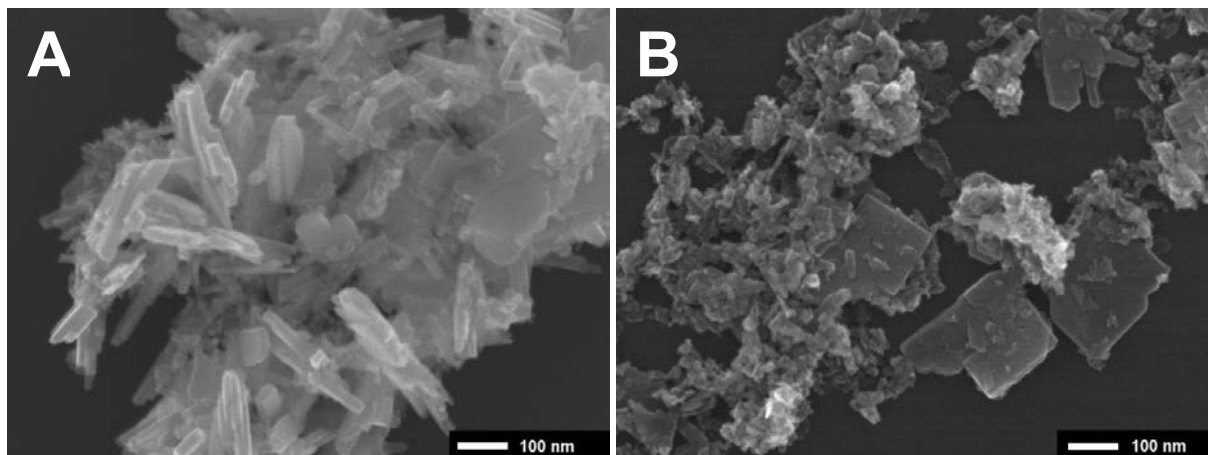


Fonte: a autora.

Analisando o difratograma da Figura 10, é possível verificar a presença da mistura de fases ortorrômicas (JCPDS – 84-886 e JCPDS- 87-1203), sendo respectivamente, o $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.333}$.

A Figura 11 é ilustrativa da imagem de microscopia via MEV-FEG.

Figura 11 – Micrografias de MEV-FEG para a amostra preparada na temperatura de 140°C durante 20 minutos com HCl nas concentrações A) 1M e B) 3M.



Fonte: a autora.

Conforme observado na Figura 11, nota-se que a morfologia obtida é diferente da obtida com a utilização do HCl concentrado. A morfologia obtida assemelha-se a bastões ou agulhas.

A reprodutibilidade dessa morfologia não foi possível, sendo então descartada a utilização do ácido na concentração de 1M para obtenção do WO_3 com morfologia definida em agulha.

O resultado da síntese com HCl 3M está apresentado no difratograma da Figura 10B.

Quando utilizado o HCl 3M, ocorreu a formação da fase ortorrômbica do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JPDCS – 84-886), porém, coexistente com o sal precursor na forma de hidrato de óxido de tungstênio e sódio $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na fase hexagonal (JPDCS – 48-767).

A Figura 11B é imagem de microscopia via MEV-FEG para a síntese do óxido de tungstênio a partir do HCl 3 M. Nas imagens do FEG é possível observar o início da formação de placas.

Fica evidente que a concentração do ácido influencia diretamente na morfologia do material obtido, sendo, o ácido concentrado mais eficiente para a síntese do óxido de tungstênio, de acordo com os parâmetros escolhidos.

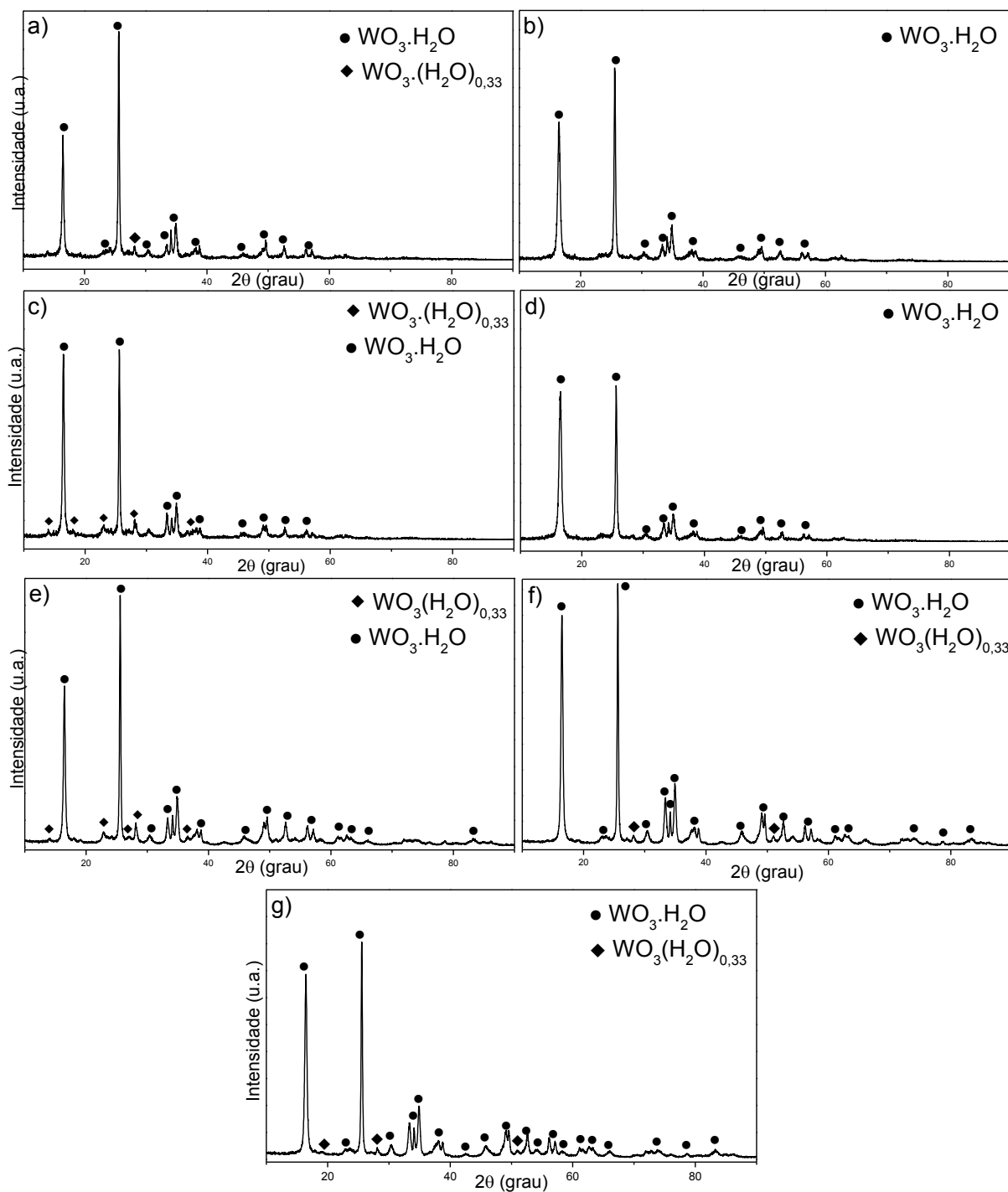
Com a concentração do HCl definida (ácido concentrado) e escolha do agente surfactante (ácido cítrico) realizou-se um estudo de tempo de síntese para a formação do óxido de tungstênio via método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Utilizando a temperatura de 140 °C, realizou-se a síntese do WO_3 com tempos de 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 180 minutos.

As análises de difração por raios X para o óxido de tungstênio sintetizados em diferentes tempos (de 10 até 180 minutos) estão representadas na Figura 12.

Na amostra de 10 e 30 minutos (Figura 12 A e C), observou-se a formação de fases distintas de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JPDCS 84-886) e $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,33}$ (JPDCS 35-270).

Figura 12 – Difratoograma de raios X das amostras com tempo de síntese variando em a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 60, f) 90 e g) 180 min.



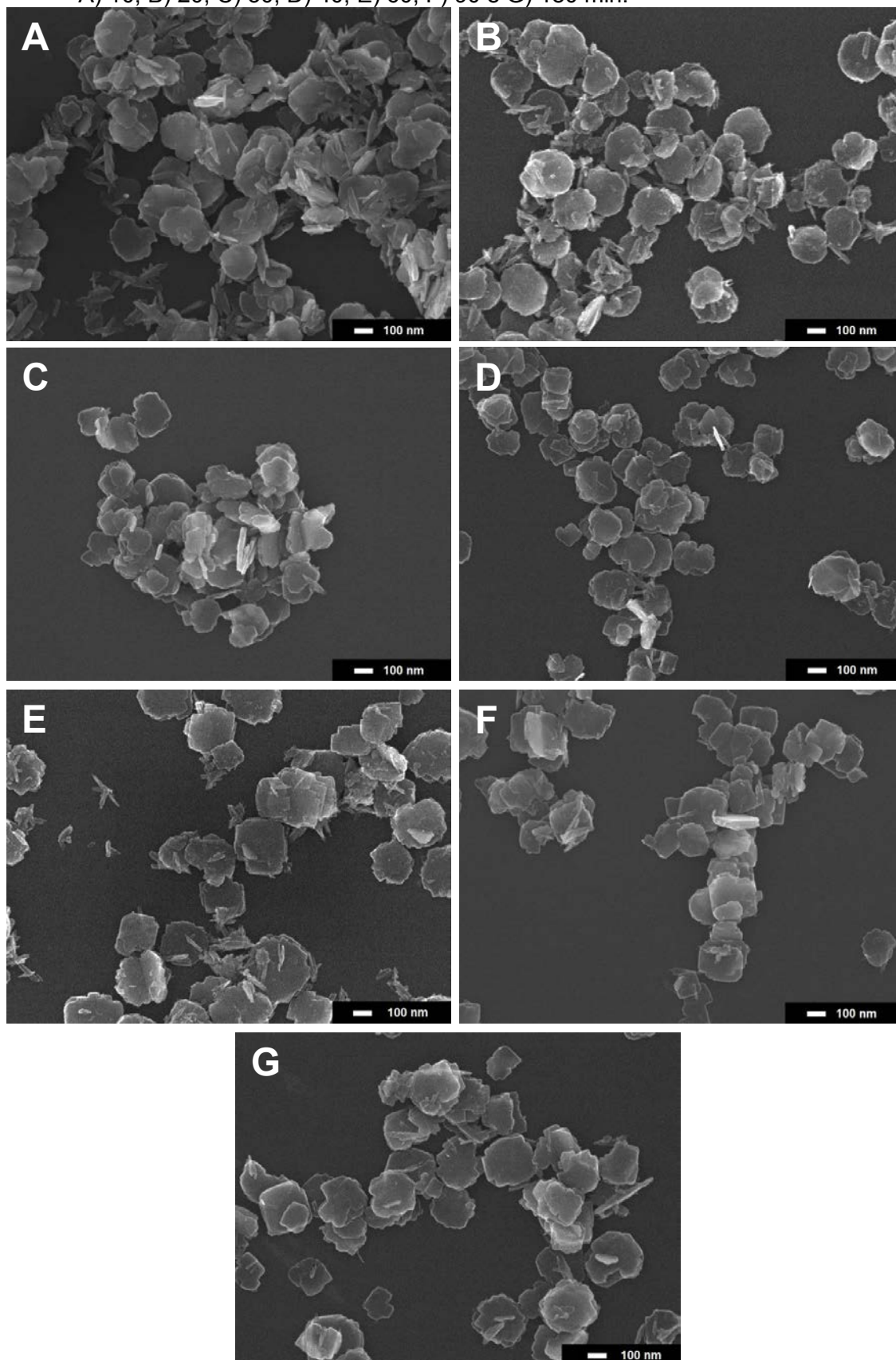
Fonte: a autora.

Já nas amostras obtidas com tempo de 20 e 40 minutos (Figura 12 B e D) verifica-se somente a fase do composto $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JPDCS 84-886). E nas amostras de 60, 90 e 180 (Figura 12 E, F e G) é observado novamente uma mistura de fases

de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JPDCS 84-886) com alguns picos referentes ao hidrato de óxido de tungstênio $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0,33}$ (JPDCS 35-1001)

As morfologias observadas para as amostras podem ser observadas nas micrografias de MEV-FEG da Figura 13.

Figura 13 – Micrografia de MEV-FEG do óxido de tungstênio sintetizado nos tempos de A) 10, B) 20, C) 30, D) 40, E) 60, F) 90 e G) 180 min.



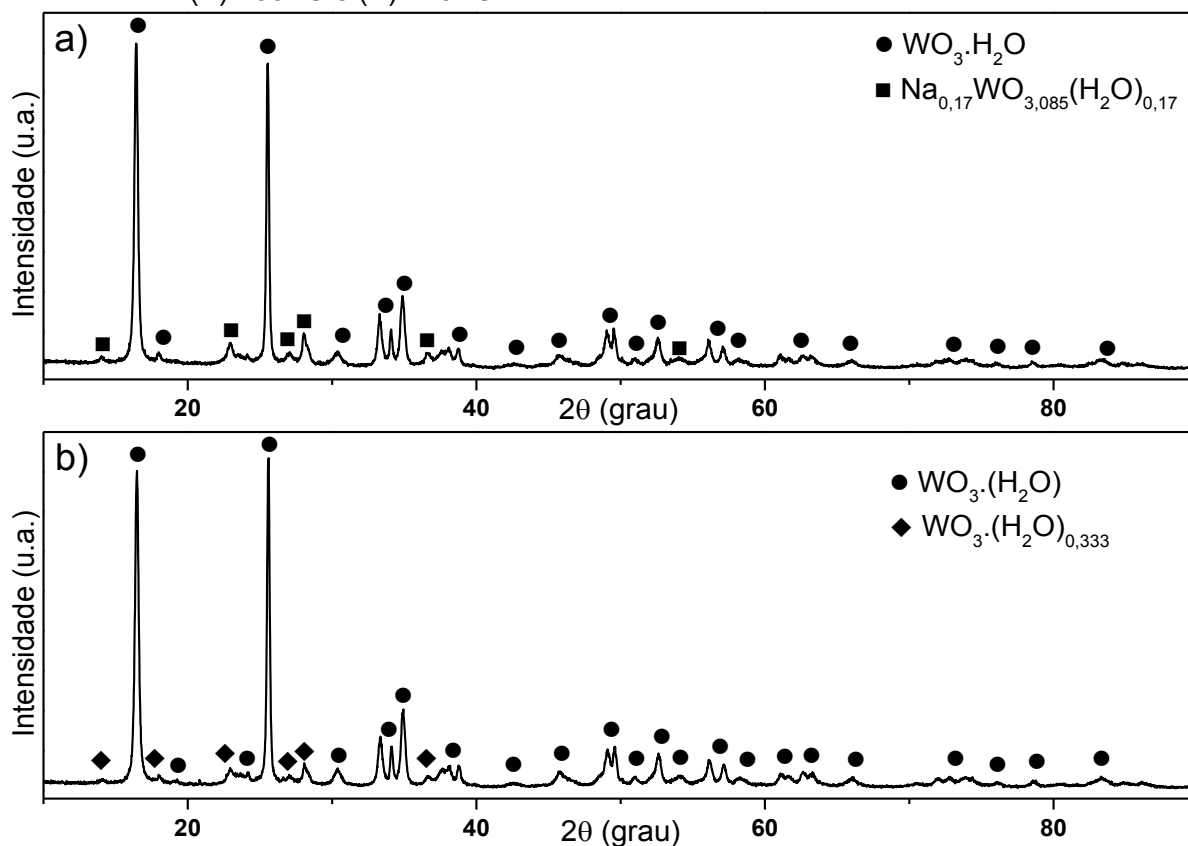
Fonte: a autora.

A variação do tempo de síntese para obtenção do óxido de tungstênio de 10 até 180 minutos não altera a morfologia do óxido, predominando a formação de nanoplacas com o aparecimento minoritário de nanoagulhas.

O último parâmetro analisado foi à temperatura de síntese. Como as sínteses em 140°C já foram realizadas e com o tempo fixado em 20 minutos com o ácido cítrico e HCl concentrado, utilizou-se essas mesmas condições para testar as temperaturas de 100 °C e 120 °C.

A Figura 14 ilustra os difratogramas dos óxidos de tungstênio sintetizados na temperatura de 100 e 120 °C.

Figura 14 – Difratograma de DRX com variação da temperatura de síntese em (A) 100 °C e (B) 120 °C.



Fonte: a autora.

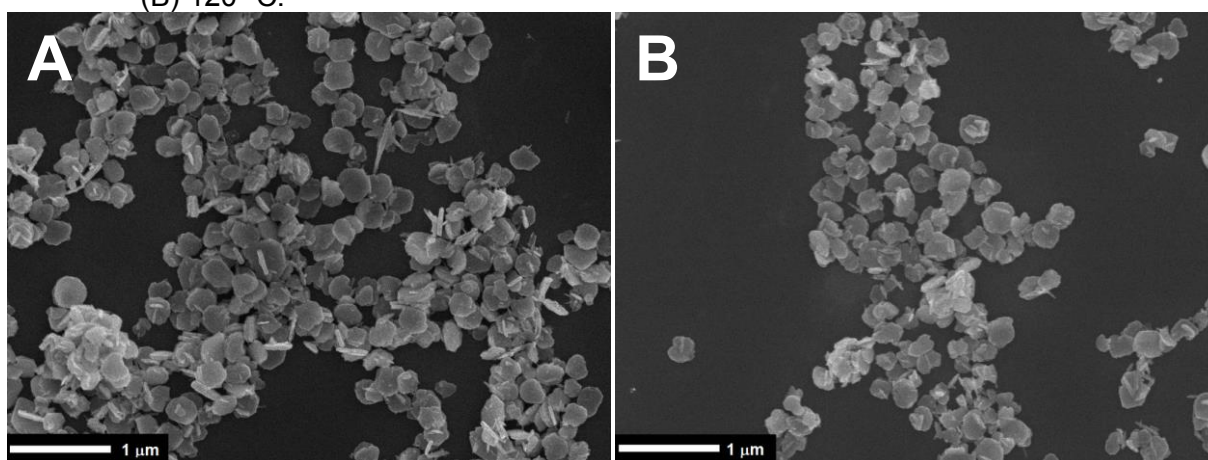
O produto da síntese da amostra nas temperaturas de 100°C e 120°C pode ser observado na Figura 14A e B. Nesses difratogramas pode-se constatar a presença das fases ortorrômbicas $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0,33}$ e também a fase hexagonal de

$\text{Na}_{0,17}\text{WO}_{3,085}(\text{H}_2\text{O})_{0,17}$, indicando que o sal precursor permaneceu presente no composto final.

A Figura 15 representa as micrografias por MEV_FEG dos óxidos de tungstênio sintetizados na temperatura de 100 e 120°C.

As morfologias das amostras sintetizadas não se alteram em função das temperaturas de trabalho.

Figura 15 – Micrografias do óxido de tungstênio nas temperaturas de síntese de (A) 100 °C e (B) 120 °C.



Fonte: a autora.

De acordo com os resultados apresentados optou-se em sintetizar o óxido de tungstênio na temperatura de 140°C no tempo de 20 minutos, utilizando o ácido cítrico como agente surfactante e HCl concentrado

Desta forma, os estudos do óxido de tungstênio serão tratados sempre nessas condições de síntese.

5.2 Tratamento térmico assistido por pressão

Após o tratamento térmico, a amostra também foi submetida a tratamento térmico assistido por pressão nas condições de 2 MPa, durante 32 horas na temperatura de 180 °C. As amostras que sofreram tratamento térmico e tratamento térmico com pressão assistida foram comparadas nas análises de caracterização e também aos ensaios para propriedades fotoluminescentes e sensora. Estes resultados são discutidos a seguir.

5.3 Caracterizações

Nesta seção serão comparadas e discutidas as amostras com tratamento térmico assistido por pressão com as amostras que não passaram por esse tratamento.

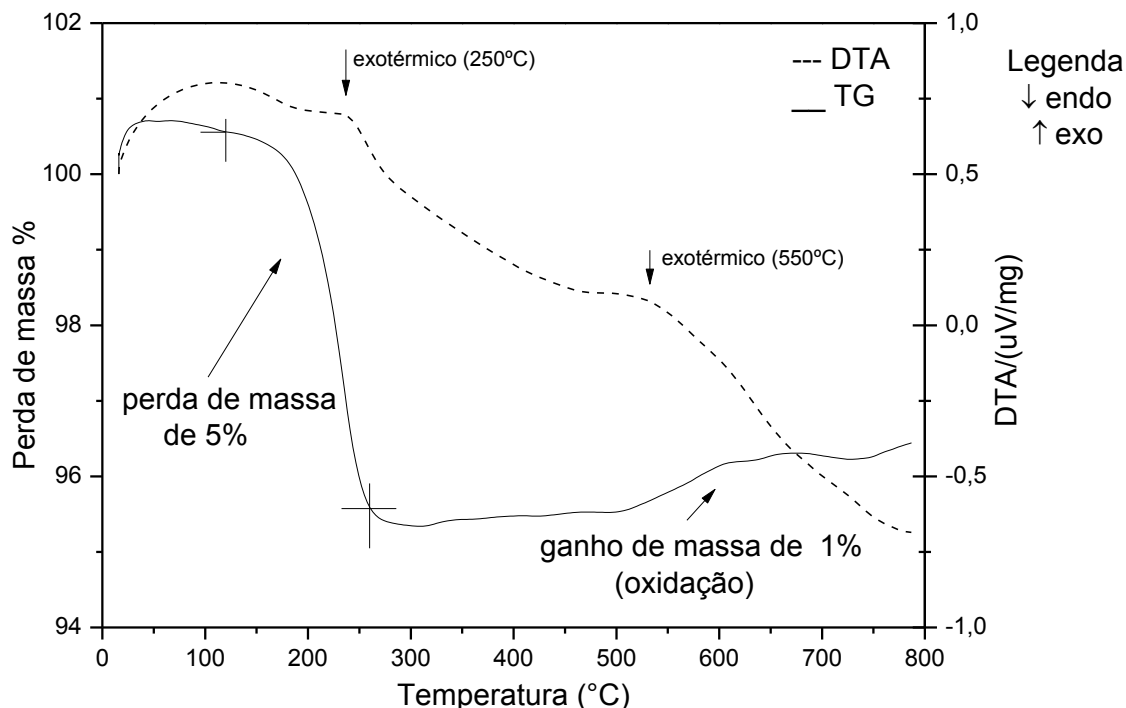
5.3.1 Análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG- DTA)

Análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG-DTA) foram utilizadas para determinar qual seria a temperatura necessária do tratamento térmico para obter-se a fase desejada e consequentemente a eliminação das moléculas de água presentes na estrutura, realizou-se uma análise termogravimétrica (TG-DTA).

Com essa análise também pode-se determinar em qual temperatura a água observada na análise de DRX seria eliminada, e com isso predizer se a água era referente a uma água de ligação ou somente água adsorvida na superfície da amostra.

O resultado obtido de TG/DTA para a amostra sintetizada sem tratamento térmico, com melhor morfologia e composição, foi o seguinte, visto na Figura 16.

Figura 16 – Curvas de TG/DTA para a amostra sintetizada por HAM (HCl concentrado e 0,5g de ácido cítrico – 140°C por 20 minutos)



Fonte: a autora.

A amostra apresentou uma perda de massa característica, entre 4 – 5 % entre a temperatura de 100 - 300 °C, com um pico exotérmico em torno de 250 °C na curva de DTA. Estes efeitos térmicos são devidos à dessorção da água adsorvida fisicamente e também da perda atribuída da água coordenada. A partir da temperatura de 500 °C é possível observar um ganho de massa de aproximadamente 1%, acompanhado de um efeito exotérmico acima de 510 °C, que pode ser atribuída à transformação de WO_3 ortorrômbico para WO_3 monoclinico.⁹⁸⁻¹⁰⁰

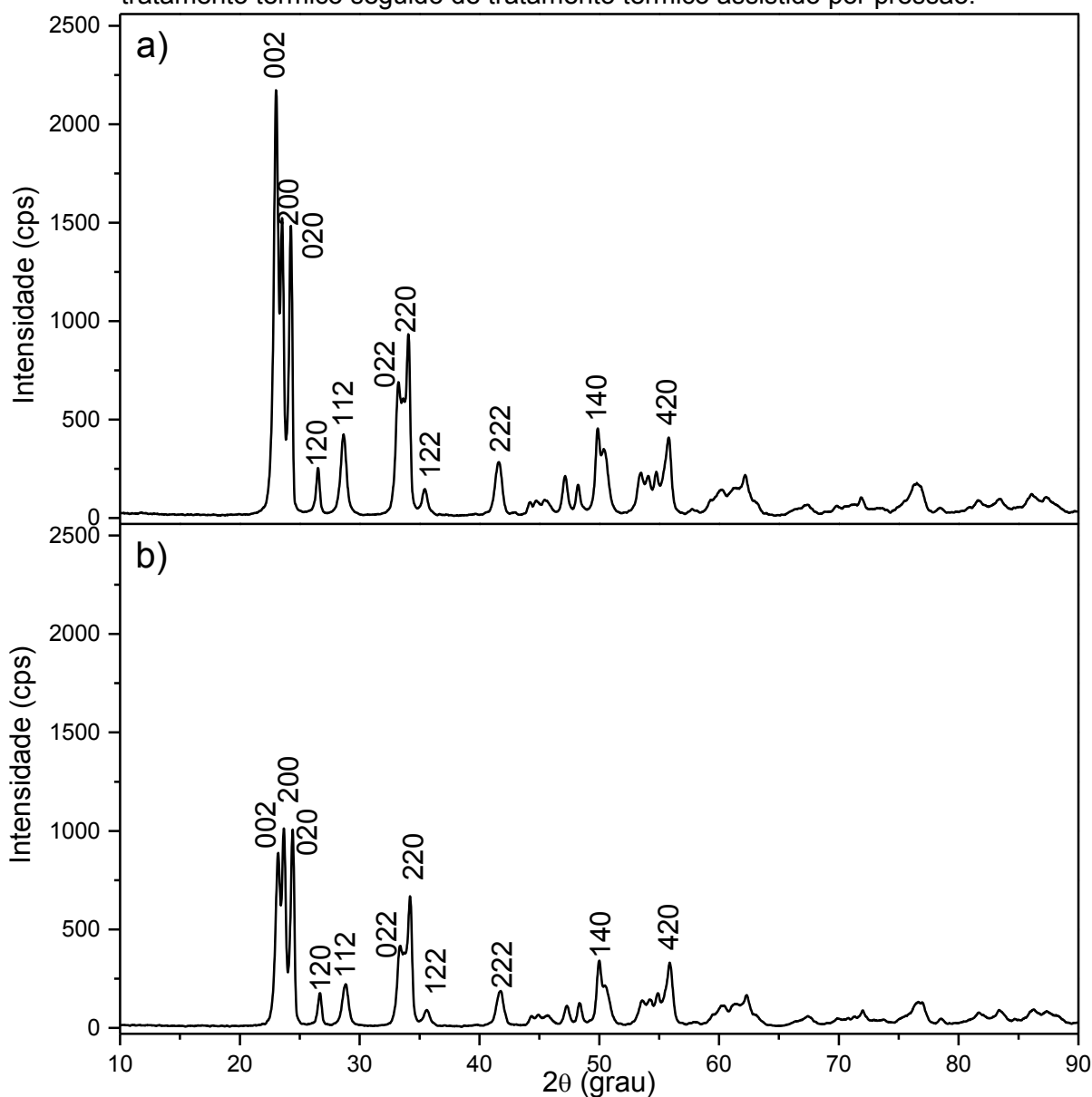
A partir das análises de TG/DTA foi possível então realizar um tratamento térmico nas amostras para eliminação das águas adsorvidas e coordenadas. Sabendo-se que a temperatura de transição de fase do WO_3 para monoclinico ocorre acima de 500 °C, a temperatura escolhida foi de 550 °C, mesmo que em temperaturas menores já fosse possível eliminar as moléculas de água presentes nas estruturas. A fase monoclinica é desejada, pois estudos demonstraram que nessa fase, o óxido de tungstênio tende a ter melhores respostas sensoras para gases oxidantes¹⁰¹.

Visando a formação da fase desejada o material obtido na síntese por hidrotermal assistido por micro-ondas, foi tratado termicamente a 550 °C por 120 minutos em forno convencional do tipo mufla.

5.3.2 Difratometria de raios X

As amostras que sofreram apenas tratamento térmico e as que sofreram tratamento térmico e também tratamento térmico assistido por pressão foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X e os difratogramas estão representados na Figura 17.

Figura 17 – Difratoograma de raios X das amostras submetidas a a) tratamento térmico e b) tratamento térmico seguido de tratamento térmico assistido por pressão.



Fonte: a autora.

A amostra submetida a tratamento térmico (Figura 17a) e a amostra submetida a tratamento térmico seguido de pressão assistida (Figura 17b) apresentaram-se na forma de óxido de tungstênio (JPDCS: 71-2141) na fase monoclinica, sendo os principais planos das amostras: (002), (020), (200), (022), (220), (140), (420), e com os parâmetros de rede a: 7.29700, b: 7.53900 e c:7.68800.

Pode-se observar que o tratamento térmico assistido por pressão interfere diretamente nos planos, dando preferência de crescimento no plano (200), enquanto

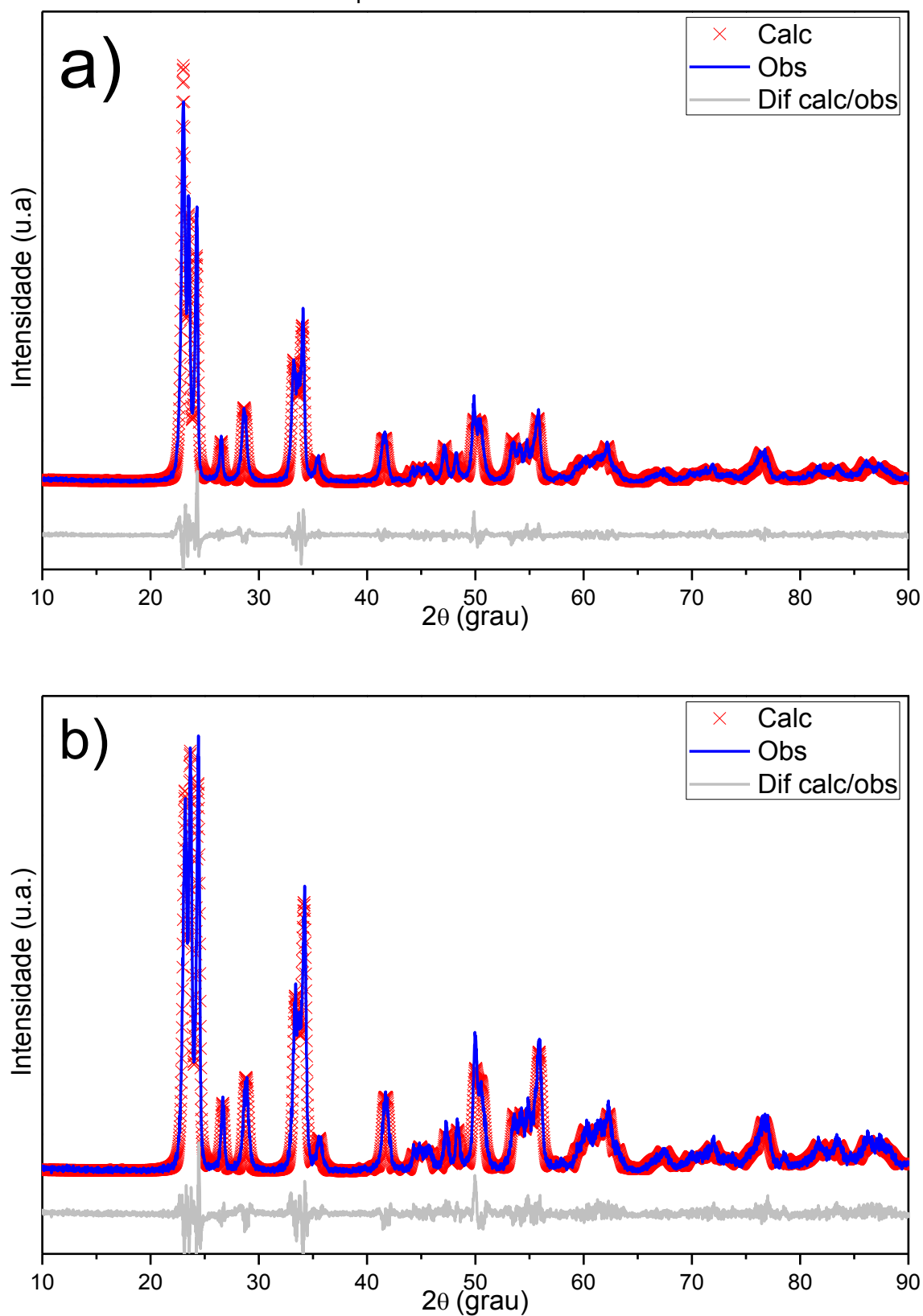
que o crescimento preferencial na amostra sem esse tratamento era no plano (002). Tal distorção se deve a preferência de crescimento dos planos cristalitos.

As duas amostras em estudo pertencem à estrutura monoclinica com grupo espacial $P 121/n1$ e o cristal tende a crescer preferencialmente sobre a superfície terminal polar. Este hábito de crescimento preferencial dos cristais é observado na amostra que sofreu tratamento térmico, mas, poderia ser modificado em condições externas, tais como temperatura, supersaturação e o pH da solução. Apesar da amostra que sofreu tratamento térmico assistido por pressão, também pertencer ao mesmo grupo espacial $P 121/n1$, o crescimento preferencial mudou, porém, materiais pertencentes ao mesmo sistema cristalino não exibem necessariamente o mesmo hábito cristalino^{102, 103}.

Considera-se que, no processo de gelificação dos cristalitos $WO_3 \cdot 2H_2O$ (plaquetas) preferem aglomerar em conjunto com os seus planos basais (1 0 0) orientadas em paralelo umas às outras. Da mesma forma que o crescimento do WO_3 desidratado tem preferência pelo plano (0 0 2) indicando a orientação preferencial em (0 0 1)^{1, 104}.

Refinamentos de Rietveld foram realizados para as amostras tratadas termicamente e termicamente por pressão conforme Figura 18a e Figura 18b, respectivamente.

Figura 18 – Refinamento de Rietveld para amostra de WO_3 a) tratada termicamente e b) tratada termicamente assistida com pressão.



Fonte: a autora.

Os resultados dos refinamentos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros estruturais do refinamento de Rietveld para óxidos de tungstênio tratados termicamente.

Grupo espacial: P12 ₁ /n1 (monoclínica)						
	Tratamento térmico			Tratamento térmico assistido com pressão		
	Parâmetros de cela unitária					
a	7.3164(6) Å			7.3173(6) Å		
b	7.5359(6) Å			7.5376(6) Å		
c	7.6981(6) Å			7.7000(6) Å		
β	90.663(7)°			90.66(8)°		
Volume	424.418 Å ³			424.653Å ³		
	Posições atômicas					
	x	y	z	x	y	z
W1	0.2551(5)	0.027(1)	0.2833(8)	0.2532(7)	0.028(2)	0.2817(15)
W2	0.2443(5)	0.031(1)	0.7830(8)	0.2458(7)	0.029(2)	0.7806(15)
O1	0.008(6)	0.065(6)	0.242(7)	0.000(10)	0.048(11)	0.235(11)
O2	1.014(6)	0.468(9)	0.216(5)	1.003(12)	0.472(13)	0.241(12)
O3	0.302(8)	0.256(5)	0.288(4)	0.300(13)	0.275(8)	0.277(6)
O4	0.237(9)	0.266(5)	0.716(4)	0.210(13)	0.260(8)	0.74(6)
O5	0.272(7)	0.033(5)	0.017(4)	0.283(8)	0.025(11)	0.01(7)
O6	0.266(7)	0.502(5)	1.01(4)	0.305(6)	0.508(12)	0.992(7)
	Índices de refinamento					
R _{wp}	15.65%			13.73%		
R _{exp}	11.94%			2.24%		
R _{Bragg}	3.81%			9.84%		
S	1.31			1.39		

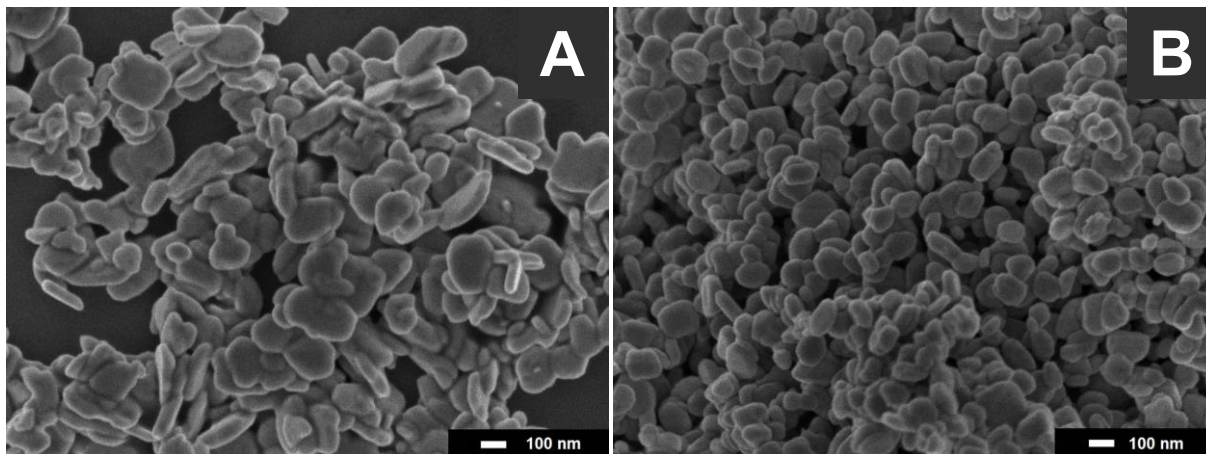
Fonte: a autora.

Comparando os resultados encontrados para as duas amostras é possível confirmar que existe uma pequena variação nas posições atômicas, principalmente para os sítios do oxigênio. Os parâmetros de rede praticamente não se alteraram com a utilização do tratamento térmico com pressão assistida, e consequentemente os valores para o volume de célula unitária não se alterou de uma amostra para outra.

5.3.3 Microscopia eletrônica de Varredura de emissão de campo

Micrografias por microscopia eletrônica de varredura com campo de emissão também foram realizadas e estão ilustradas na Figura 19.

Figura 19 – Micrografia de MEV- FEG para amostras a) tratadas termicamente e b) tratadas termicamente assistido com pressão.



Fonte: a autora.

As imagens das micrografias obtidas para amostras com tratamento térmico (Figura 19a) e com tratamento térmico assistido por pressão (Figura 19b) não mostraram alteração na estrutura morfológica.

5.3.4 Ensaio de área superficial específica

Analizando a área superficial das amostras, através da técnica de BET, obteve-se os resultados apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Área de superfície específica por BET para WO_3 em amostras tratadas termicamente assistido com e sem pressão.

AMOSTRA	ÁREA SUPERFICIAL ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
WO_3 com tratamento térmico	18,3($\pm 0,4$)
WO_3 com tratamento térmico assistido com pressão	17,1($\pm 0,3$)

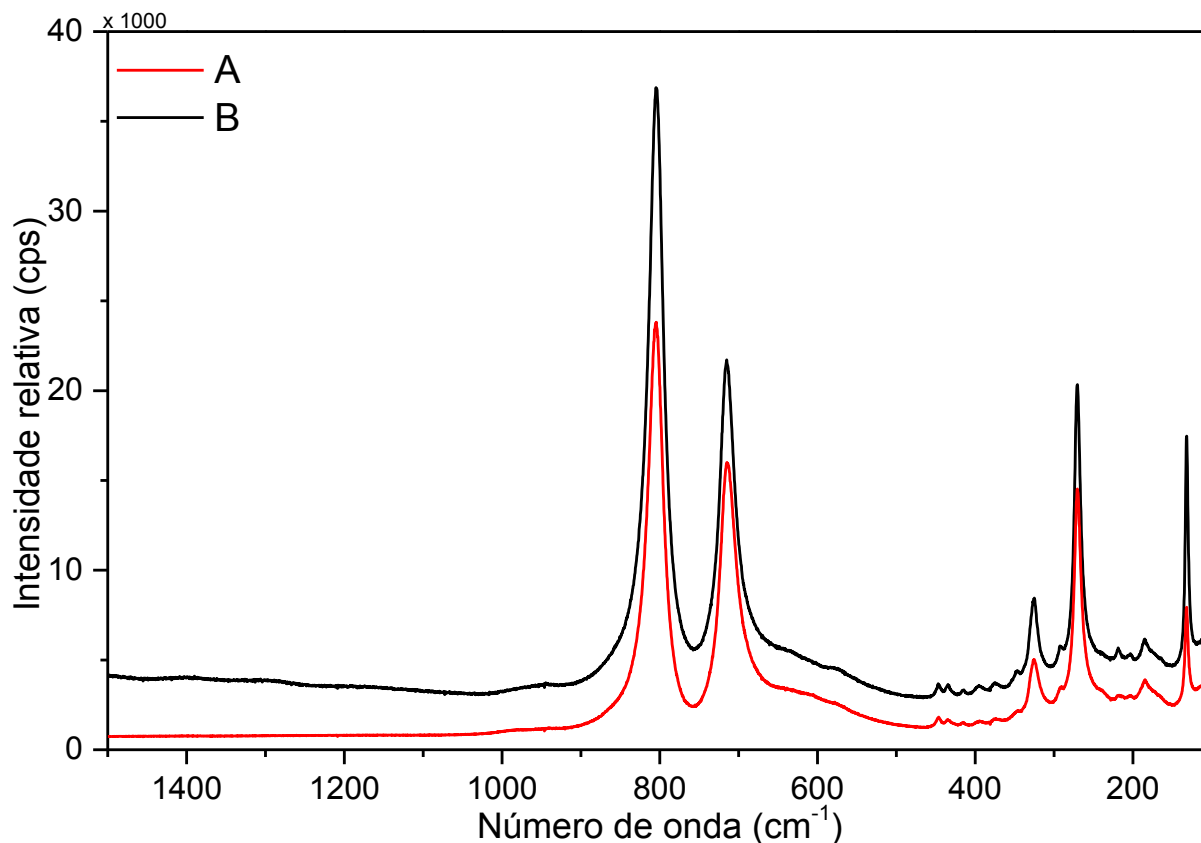
Fonte: a autora.

Os resultados de BET não mostraram diferença significativa quanto a determinação da área de superfície específica do material tratado termicamente com e sem a pressão assistida.

5.3.5 Espectroscopia Micro-Raman

Outra técnica utilizada para caracterizar as amostras de WO_3 tratadas termicamente e tratadas termicamente com pressão assistida foi a de espectroscopia micro-Raman.

Figura 20 – Espectros de Raman para amostras de WO_3 a) tratados termicamente e b) tratadas termicamente assistida com pressão.



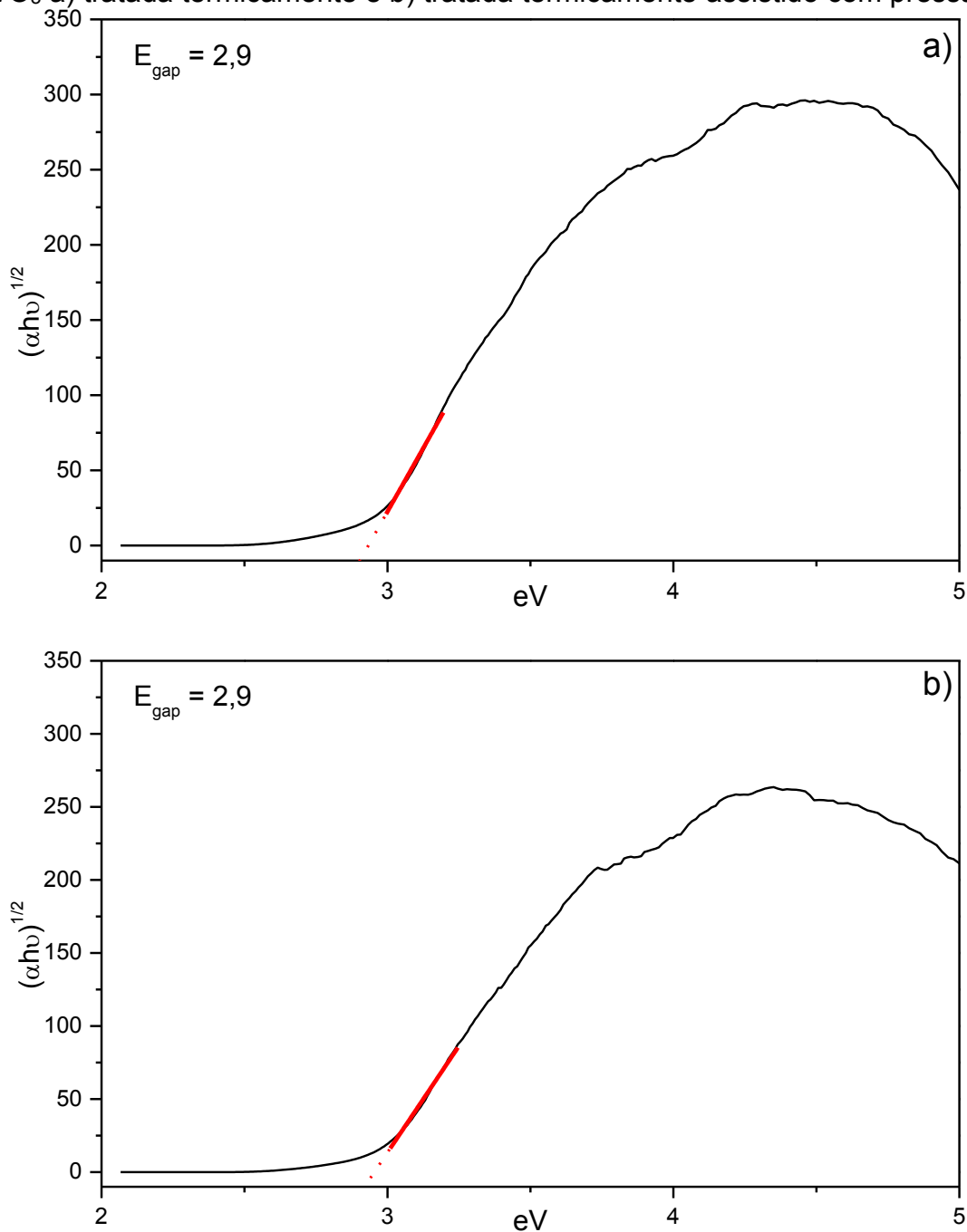
Fonte: a autora.

Os modos observados em ambas as amostras (Figura 20) são referentes à fase monoclínica do WO_3 , e são eles 136, 274, 326, 718 e 808 cm^{-1} . As bandas 808 cm^{-1} e 718 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de estiramento W-O-W do WO_3 em unidades octaédricas WO_6 e tetraédricas WO_4 . As bandas 274 cm^{-1} e 326 cm^{-1} podem ser atribuídas a flexão da ponte de oxigênio no modo W-O –W, enquanto que as observadas em 136 cm^{-1} e 185 cm^{-1} são referentes a vibração da estrutura cristalina WO_3 para ambas as amostras^{105, 106}.

5.3.6 Espectroscopia no Ultravioleta – Visível

A Figura 21 ilustra a estimativa do *gap* óptico (E_g) através do método de Kubelka-Munk¹⁰⁷, a partir da espectroscopia na região do UV-Vis para amostras de WO_3 tratadas termicamente (Figura 21a) e tratadas termicamente assistidas por pressão (Figura 21b).

Figura 21 – Espectros na região do UV-Vis e estimativa do *band gap* para amostras de WO_3 a) tratada termicamente e b) tratada termicamente assistido com pressão.



Fonte: a autora.

As energias de *gap* das amostras foram estimadas em 2,9 eV (Figura 21). O valor encontrado é próximo aos resultados encontrados na literatura para estruturas WO_3 puras (2,5 eV)¹⁰⁸. A variação no resultado pode estar associada a qualquer variação de x em WO_{3-x} quando $x > 0,3$ ¹⁰⁹.

Em relação ao tratamento térmico assistido por pressão realizado, este, não apresentou efeito sobre o *Egap* do material.

5.3.7 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

A investigação dos elementos químicos na superfície das amostras foi efetuada através da técnica de XPS. Os espectros da fotoeletrônica de raios X das amostras de óxido de tungstênio com tratamento térmico e com tratamento térmico assistido por pressão são mostrados na Figura 22.

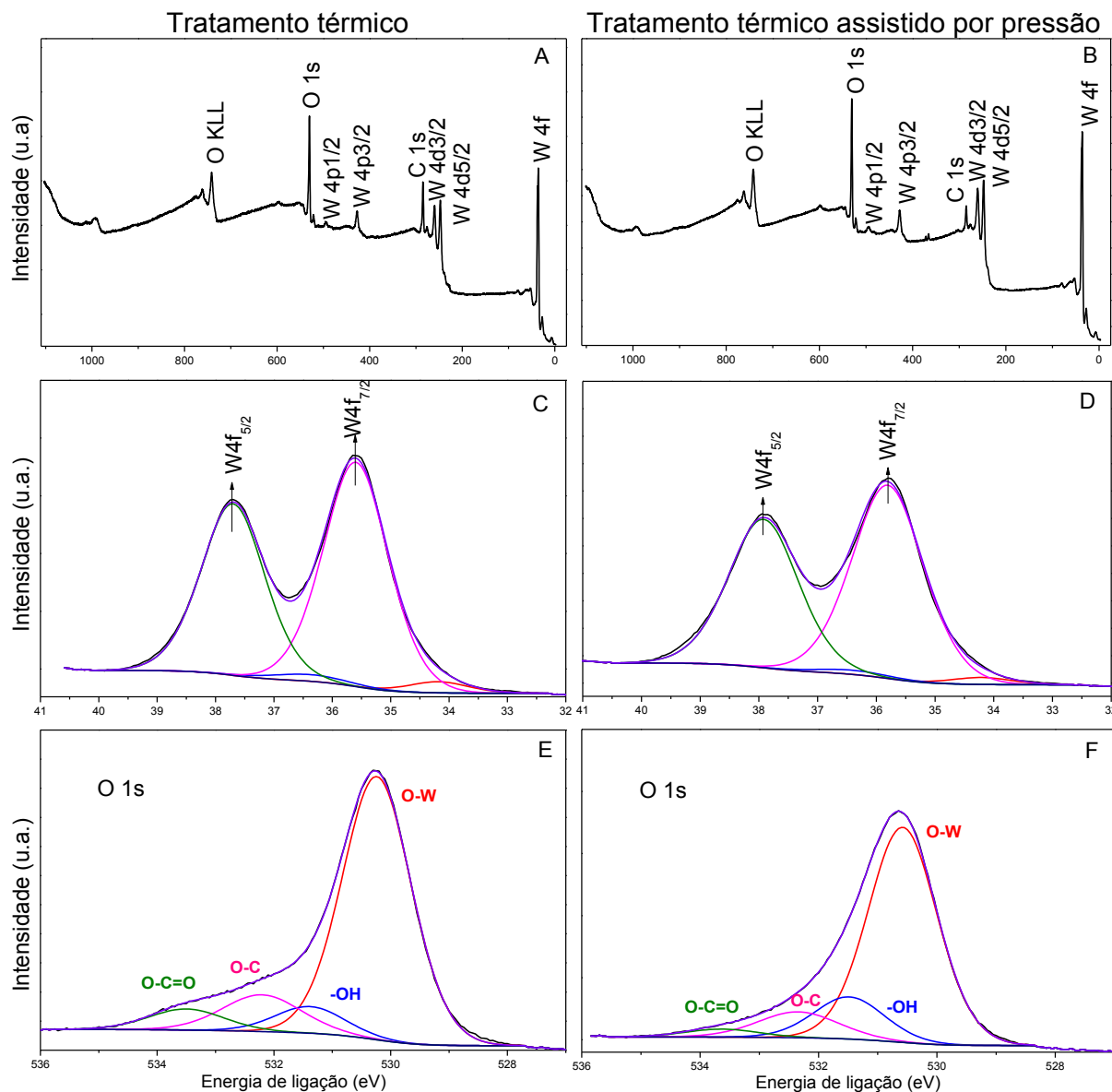
Sabe-se que o óxido de tungstênio é conhecido por apresentar vários estados de oxidação, que variam de +4 a +6, através de ligações covalentes do metal com oxigênio, onde cada óxido formado apresenta características estruturais bem caracterizadas e específicas¹¹⁰.

De acordo com os dados de XPS, os espectros consistem em vários picos pertencentes a vários níveis centrais de tungstênio e oxigênio, indicando que eles são os principais elementos constituintes das amostras.

O pico entre 600-800 eV é devido à transição de elétrons Auger O KLL. O pico a cerca de 36 eV é devido aos elétrons de nível básico 4f e picos em 248 e 260 eV correspondem a $4d^{5/2}$ e $4d^{3/2}$ níveis de tungstênio, respectivamente. Picos em 428 e 496 eV são atribuídos a $4p^{3/2}$ e $4p^{5/2}$ níveis centrais de tungstênio¹¹¹.

A principal contribuição do O 1s foi do oxigênio de rede (O^{2-}) no pico em 530,24eV, os outros três picos correspondem a OH- de óxido da superfície, C-O e O-C=O (Figura 23 E e F). Essa presença de carbono é observada nos espectros A e B referentes ao WO_3 total, oriundo de espécies de carbono adsorvidos na superfície da amostra, que poderiam ser retiradas com um tratamento térmico ao longo da análise de XPS.

Figura 22 – Espectros de XPS totais obtidos para as amostras de WO_3 tratadas (A) termicamente e (B) termicamente assistida por pressão. Espectros XPS dos níveis $\text{W } 4f_{7/2}$ e $\text{W } 4f_{5/2}$ (C e D) e espectros XPS dos níveis $\text{O } 1s$ (E e F), respectivamente



Fonte: a autora.

A deconvolução do espectro W 4f, O 1s e do WO_3 total levou aos picos que são descritos na tabela 3 a seguir:

Tabela 3 - Parâmetros da deconvolução dos espectros de XPS de WO₃ total, W 4f e O 1s para as amostras tratadas com e sem pressão.

Tratamento térmico				Tratamento térmico assistido por pressão			
Estado Químico	Posição (eV)	FWHM	Percentual de pico %	Estado Químico	Posição (eV)	FWHM	Percentual de pico %
W ₁₈ O ₄₉ W4f ^{7/2}	34,18	1.200	2,48	W ₁₈ O ₄₉ W4f ^{7/2}	34,20	1.200	1,68
W ₁₈ O ₄₉ W4f ^{5/2}	36,38	1.500	1,86	W ₁₈ O ₄₉ W4f ^{5/2}	36,40	1.500	1,26
WO ₃ W4f ^{7/2}	35,60	1.308	54,66	WO ₃ W4f ^{7/2}	35,81	1.437	55,46
WO ₃ W4f ^{5/2}	37,70	1.284	41,01	WO ₃ W4f ^{5/2}	37,92	1.404	41,61
O 1s	530,35	2.532	34,81	O 1s	530,60	2.558	46,19
W4f	35,60	3.980	16,25	W 4f	35,85	4.039	22,95
O - W	530,24	1.392	74,12	O - W	530,58	1.372	72,47
- OH	531,39	1.400	7,56	- OH	531,48	1.400	14,51

Analisando a deconvolução desses picos para W4f, as porcentagens de área encontrados apontam para uma possível presença de WO₃ sub-estequiométrico, de aproximadamente 4,34% para a amostra tratada termicamente que passa para 2,94% na amostra que sofreu tratamento térmico assistido com pressão. Essa sub-estequiometria pode ocorrer devido a uma interação mais ativa das nanopartículas da superfície com vapor de água durante o contato com o ar, formando uma proteção de várias monocamadas de WO₃.(OH₂)_n. Porém a contribuição desses estados sub estequiométricos W⁺⁵, não podem ser analisadas, pois o sinal é reduzido devido a absorção desse modo hidróxido¹¹¹. Esse pico do modo hidróxido também aparece quando analisado a deconvolução do O1s, mostrando um aumento do percentual do pico de –OH, de 7,56 para 14,51% após tratamento assistido com pressão.

É possível observar também na tabela 3 um aumento no percentual dos picos referentes ao WO₃. Somando esses resultados do aumento de WO₃ e da diminuição da fase sub-estequiométrica, mostraram que houve um pequeno aumento da concentração de oxigênio na rede do material, corroborando com o aumento de

volume observado no refinamento da análise de DRX, de 424,41 para 424,65Å³ após tratamento com pressão.

5.3.8 Teste da propriedade fotoluminescente

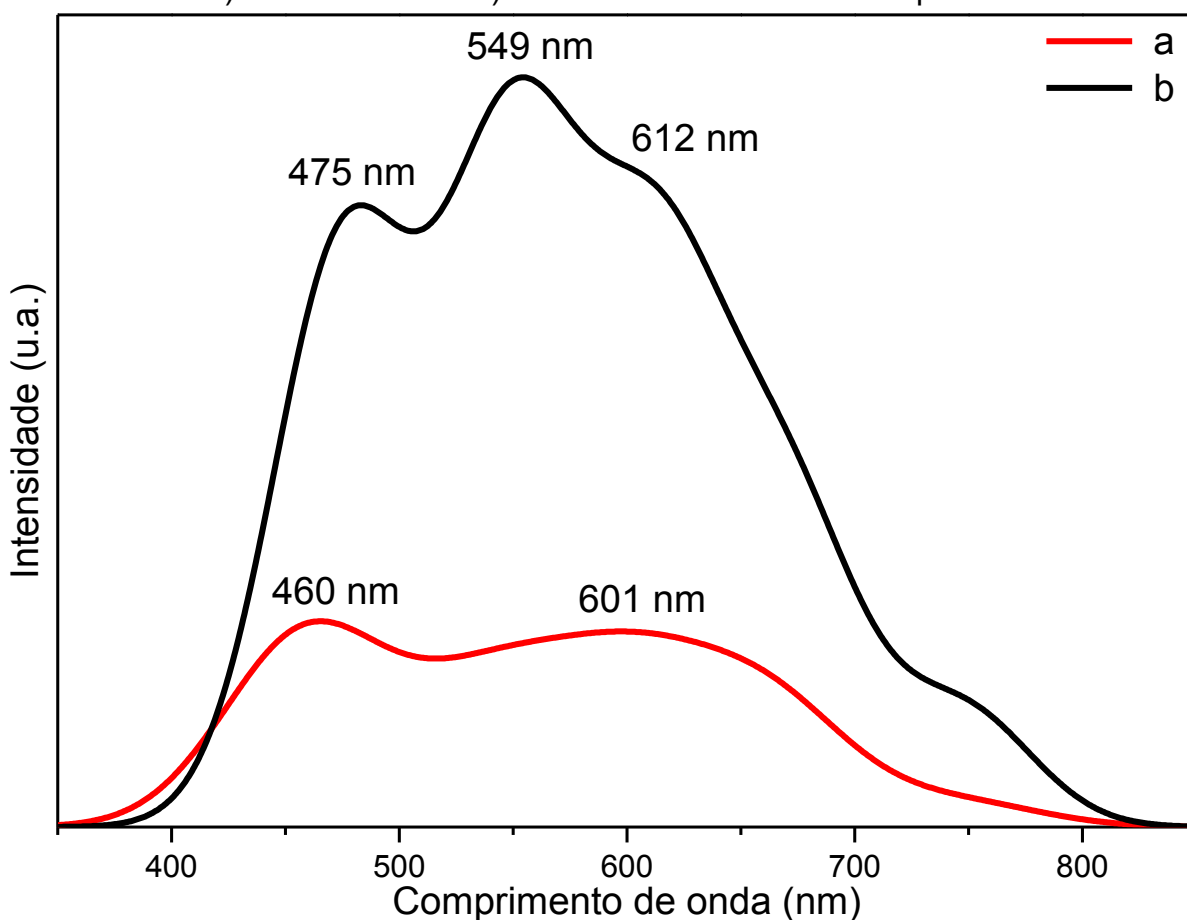
A técnica de fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz para a caracterização de materiais. Ela fornece informação sobre a presença de defeitos e da formação de novos estados na região do *gap* em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Sendo que estes podem também apresentar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas.

Tungstatos geralmente decompõe em azul¹¹², verde¹¹³ e vermelho¹¹⁴. As emissões no azul, geralmente são atribuídas à recombinação entre os elétrons ocupando o estado ressonante de defeito na banda de condução e o buraco na banda de valência, tais defeitos são introduzidos no material devido à presença de vacâncias de oxigênio. Já as emissões no verde surgem a partir de centros de WO₃, ou ainda essas emissões em verde e também no vermelho podem ocorrer pela presença de octaedros de WO₃ deficientes em oxigênio.

Os efeitos de ordem e desordem estrutural ocorrem a curto, médio e longo alcance. Portanto, defeitos estruturais, modificam a estrutura da banda eletrônica, afetando as propriedades de fotoluminescência. A quebra da simetria nos clusters pode surgir de diferentes fatores, tais como: distorções nos grupamentos [WO₄], modificações nos comprimentos de ligação, mudança nos ângulos diedros e formação de vacância.

A fotoluminescência dos pós de WO₃ tratados termicamente e tratados termicamente assistido com pressão são apresentadas nos espectros da Figura 23.

Figura 23 – Comparação da emissão fotoluminescente das amostras de WO_3 tratadas a) termicamente e b) termicamente assistido com pressão.

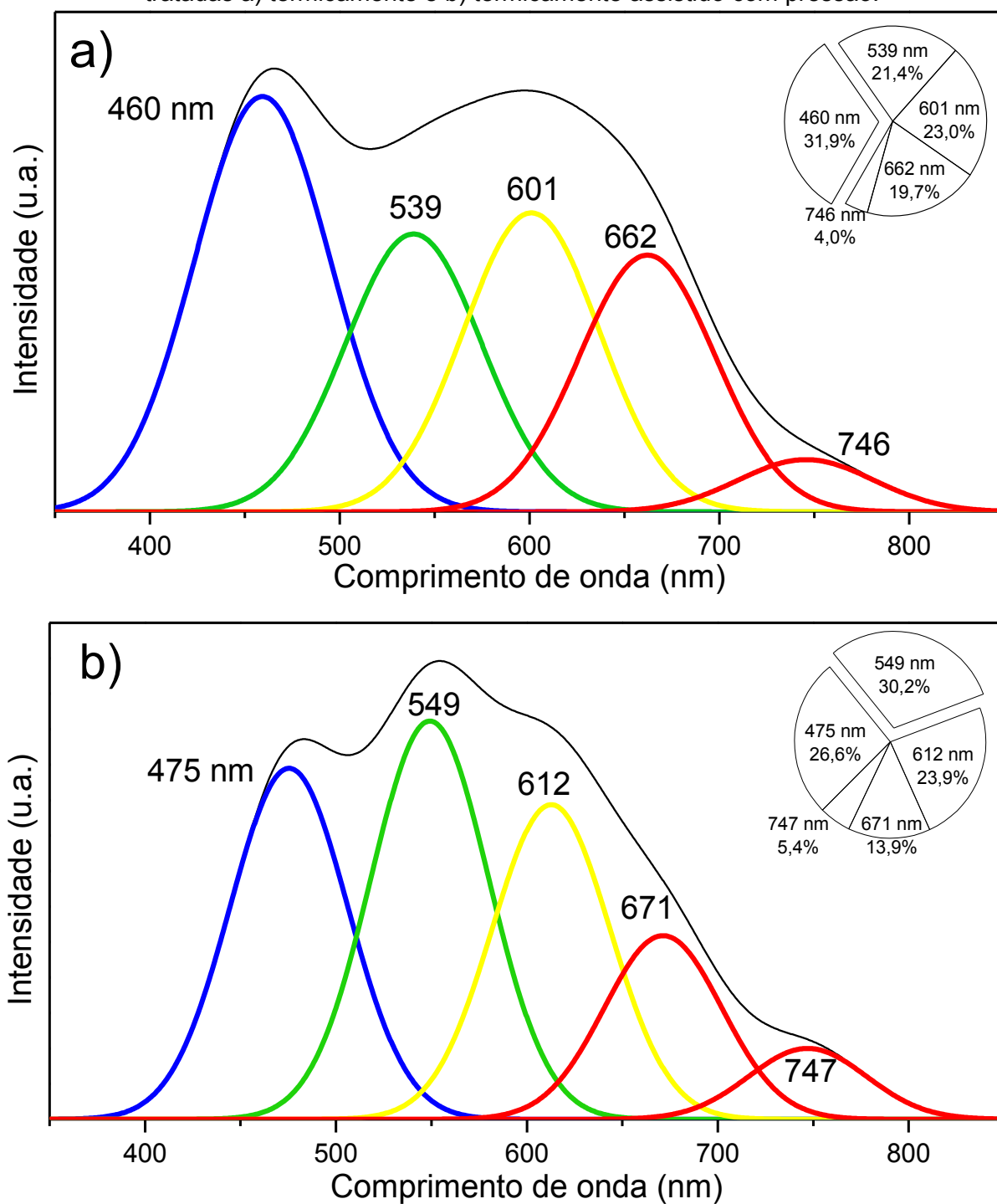


Fonte: a autora.

Quando comparamos a emissão fotoluminescente das amostras sintetizadas, tal como ilustrado na Figura 23, ambas as amostras apresentam emissão máxima em aproximadamente 460 nm (região azul) e 600 nm (região amarela). Quando o tratamento térmico é acompanhado de pressão verifica-se um aumento na intensidade das bandas de emissão e um deslocamento da emissão no espectro. Neste último caso a emissão mais intensa foi em 549nm (região verde) e também, aparecendo uma emissão em 747nm (região vermelha).

Com o intuito de obter informações sobre qual grupo de transições eletrônicas influenciam a resposta FL, a deconvolução das bandas foi realizada (Figura 24) As deconvoluções foram realizadas utilizando o programa PeakFit, (PeakFit, versão 4.12; Systat Software Inc. versão 4.05). A função de Gauss foi usada para ajustar as bandas PL e revelou a posição dos picos e suas áreas correspondentes.

Figura 24 – Deconvolução dos espectros de fotoluminescência para a amostra de WO_3 tratadas a) termicamente e b) termicamente assistido com pressão.



Fonte: a autora.

Quando as emissões ocorrem em um comprimento de onda curto, ou seja, emissões nos comprimentos de onda de alta energia (alta frequência) são atribuídas a transições que ocorrem dentro do grupo WO_4 , já quando a natureza da emissão é

no comprimento de onda longo (baixa frequência) são atribuídas ao grupo WO_3 ^{115, 116}.

No trabalho realizado por Yalin¹¹⁷, foi demonstrado que um material que sofre um tratamento térmico, tem os picos azuis e verdes mais intensos que materiais não tratados. Ele considera que existem defeitos intrínsecos, como vacância de oxigênio (V_o) e vacâncias de cátion (V_c) com distribuição ocasional. Quando aplicado o tratamento térmico, pode ocorrer a difusão de oxigênio na rede do cristal, eliminando vacâncias de oxigênio, transformando os defeitos iniciais $[\text{WO}_{3-x} + V_o]$ em $[\text{WO}_3]$.

Isso pode explicar o aumento da contribuição da banda vermelha (747nm), de 4% antes do tratamento térmico assistido por pressão, para 5,4% após o tratamento, pois o tratamento térmico contribuiu para a formação de WO_3 , como pode ser observado na Figura 24a e b, respectivamente.

A emissão no azul é atribuída aos defeitos do tipo Schotky e à ausência de impurezas. A diminuição da intensidade da emissão no azul após o tratamento, de 31,9% para 26,6%, pode estar relacionada com a presença de oxigênio no gás de arraste utilizado no tratamento térmico assistido por pressão. Sugere-se que o oxigênio esteja se ligando ao material, diminuindo o número de vacâncias de oxigênio, consequentemente diminuindo a quantidade de defeitos do tipo Schotky, responsável por emissão nesse comprimento.

Já as emissões em verde não estão envolvidas com as vacâncias de oxigênio. Esta emissão deve estar ligada diretamente com a relaxação e contração das ligações excitadas $[\text{Me}^{6+}-\text{O}^{2-}]$ nos grupos $[\text{MeO}_4]$. Quando comparadas as amostras, nota-se um aumento na intensidade na emissão do verde, após o tratamento, que pode ser explicada devido a mudança de angulação entre as ligações W-O que foram observadas no refinamento. E as emissões em amarelo ocorrem devido à recombinação do par elétron-buraco, localizados em íons tungstatos deficientes em oxigênio.

Os resultados da FL corroboram os resultados das análises anteriores, pois a diferença na emissão da FL se deve à mudança da quantidade de vacâncias de oxigênios no material, onde ocorre uma diminuição do número dessas vacâncias após o tratamento térmico assistido por pressão, que pode ser observado na deconvolução dos picos das amostras na análise de XPS, que mostra um aumento na porcentagem de WO_3 estequiométrico. Mostrando que o método de tratamento térmico assistido por

pressão modifica a resposta do material, facilitando o processo de difusão do oxigênio pelo material devido a utilização de pressão.

5.3.9 Teste da propriedade sensora

Nesta seção serão comparadas as amostras com tratamento térmico assistido por pressão com as amostras que não passaram por esse tratamento quando testadas como sensor para gás oxidante (NO_2) e redutor (O_2).

5.3.9.1 Dióxido de nitrogênio (NO_2)

O primeiro passo após a inserção do gás oxidante na câmara é a adsorção dele na superfície do elemento sensível do sensor em temperatura elevada. A adsorção de oxigênio é geralmente efetiva em temperaturas de trabalho relativamente altas, de 100 a 500 °C.

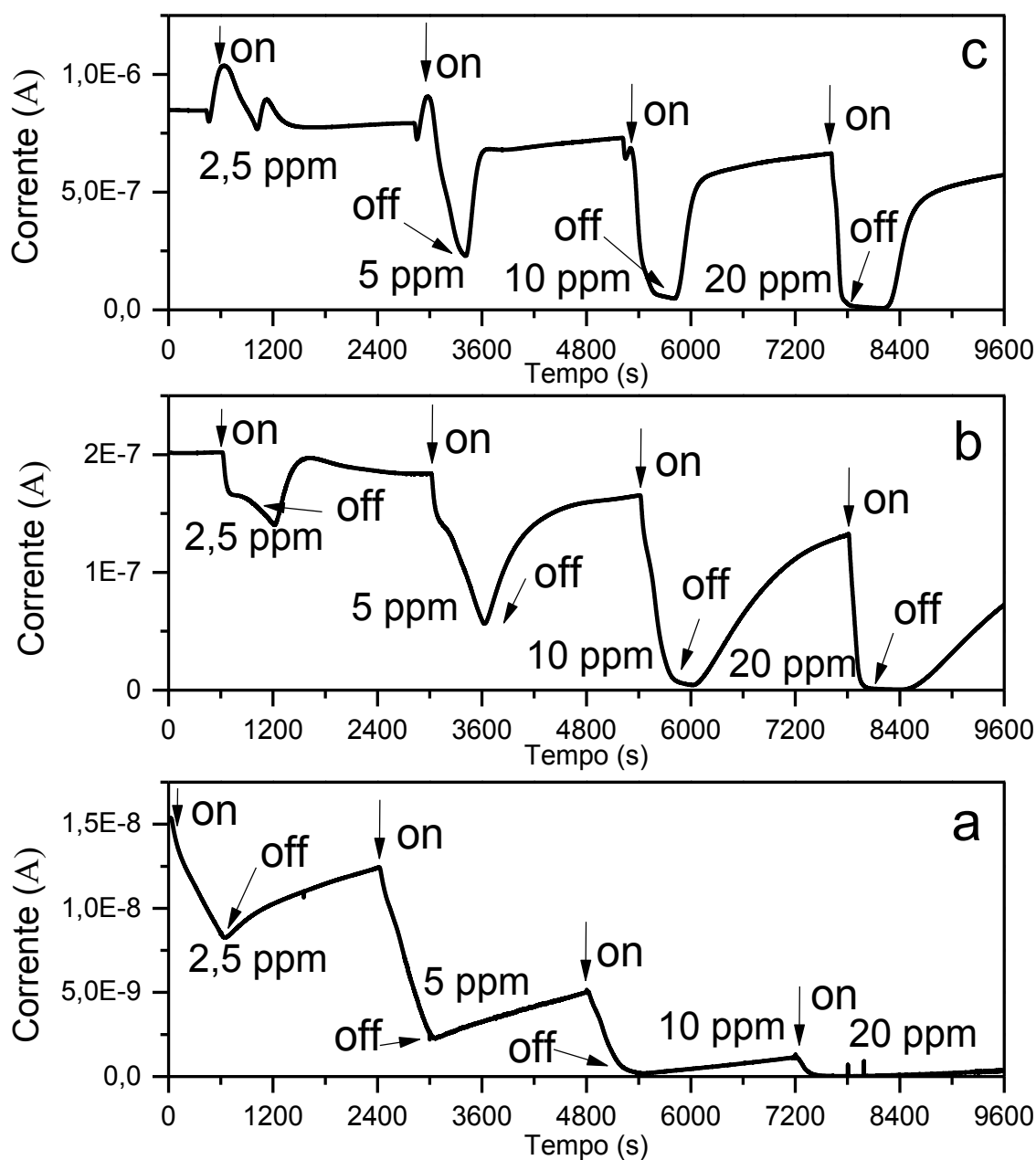
O efeito do NO_2 adsorvido é a formação de uma camada de carga negativa na superfície do material, aumentando a camada de depleção e, conseqüentemente, a função trabalho. Para um semicondutor do tipo-n, isso resultará na criação de uma camada de depleção e na diminuição da condutância¹¹⁸.

De fato, em baixas temperaturas, as reações de superfície ocorrem muito lentamente para ser útil em uma medida sensora, enquanto em altas temperaturas faz com que aumente a promoção de elétrons na banda.

Conforme pode ser visualizado na Figura 25, a corrente tem queda maior quando o material está em contato com uma maior concentração do gás. O sinal do sensor, que é a relação entre a resposta do sensor na presença do estímulo do gás analito e a resposta na ausência desse estímulo de gás, o que leva a um fator sempre ≥ 1 .

O sinal do sensor para a amostra que sofreu tratamento térmico está relacionado a concentração do gás NO_2 de forma linear, observa-se que quanto maior o fluxo de gás mais rápido é a resposta. E os melhores sinais foram obtidos para os fluxos de 5 ppm e 10 ppm, a 200 °C e 300 °C.

Figura 25 – Respostas do sensor para a amostra tratada termicamente obtidas por hidrotermal assistido por micro-ondas em uma exposição ao gás NO_2 . Nas temperaturas de a) 100 °C, b) 200 °C e c) 300 °C. (com variação no fluxo de 2,5; 5; 10 e 20 ppm)



Fonte: a autora.

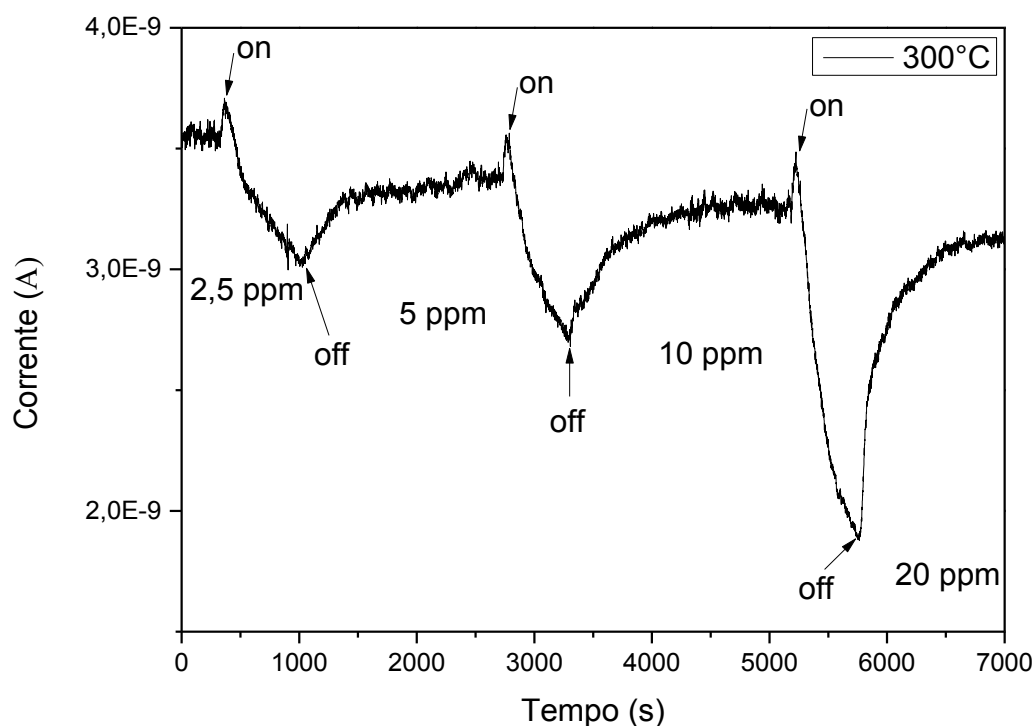
Em 300 °C a amostra tratada termicamente apresenta comportamento invertido, respondendo como semicondutor do tipo-p. Esse comportamento pode

ocorrer devido à baixa temperatura não ser suficiente para eliminar contaminantes adsorvidos na superfície do material, diminuindo a quantidade de portadores de carga na superfície do material, modificando então sua reposta quando em contato com o gás NO_2 .

Analisando os dados obtidos pela caracterização de sensor de NO_2 da amostra tratada termicamente, pode-se concluir que o material obtido através de hidrotermal assistido por micro-ondas, é pouco sensível ao gás. Suas resposta de sinal é baixa e lenta em relação aos sensores NO_2 comerciais.

Para a amostra tratada termicamente assistida por pressão, as medidas em 100°C e 200°C não foi satisfatória, pois o material se tornou mais resistivo, exigindo temperaturas maiores para que os elétrons da banda de valência passem para a banda de condução. Em 300°C (Figura 26), o gráfico apresenta muitos ruídos e torna difícil uma análise de confiança sobre sua resposta como sensor.

Figura 26 – Resposta do sensor para a amostra tratada termicamente com pressão assistida em presença de gás NO_2



Fonte: a autora.

Ambas as análises em 300°C apresentaram um pequeno aumento no sinal da corrente assim que entraram em contato com o gás. Um material do tipo-n quando exposto a um gás oxidante tende a responder com a diminuição da corrente. Esse pequeno aumento prévio pode ocorrer devido uma supersaturação inicial do sistema.

5.3.9.2 Gás hidrogênio

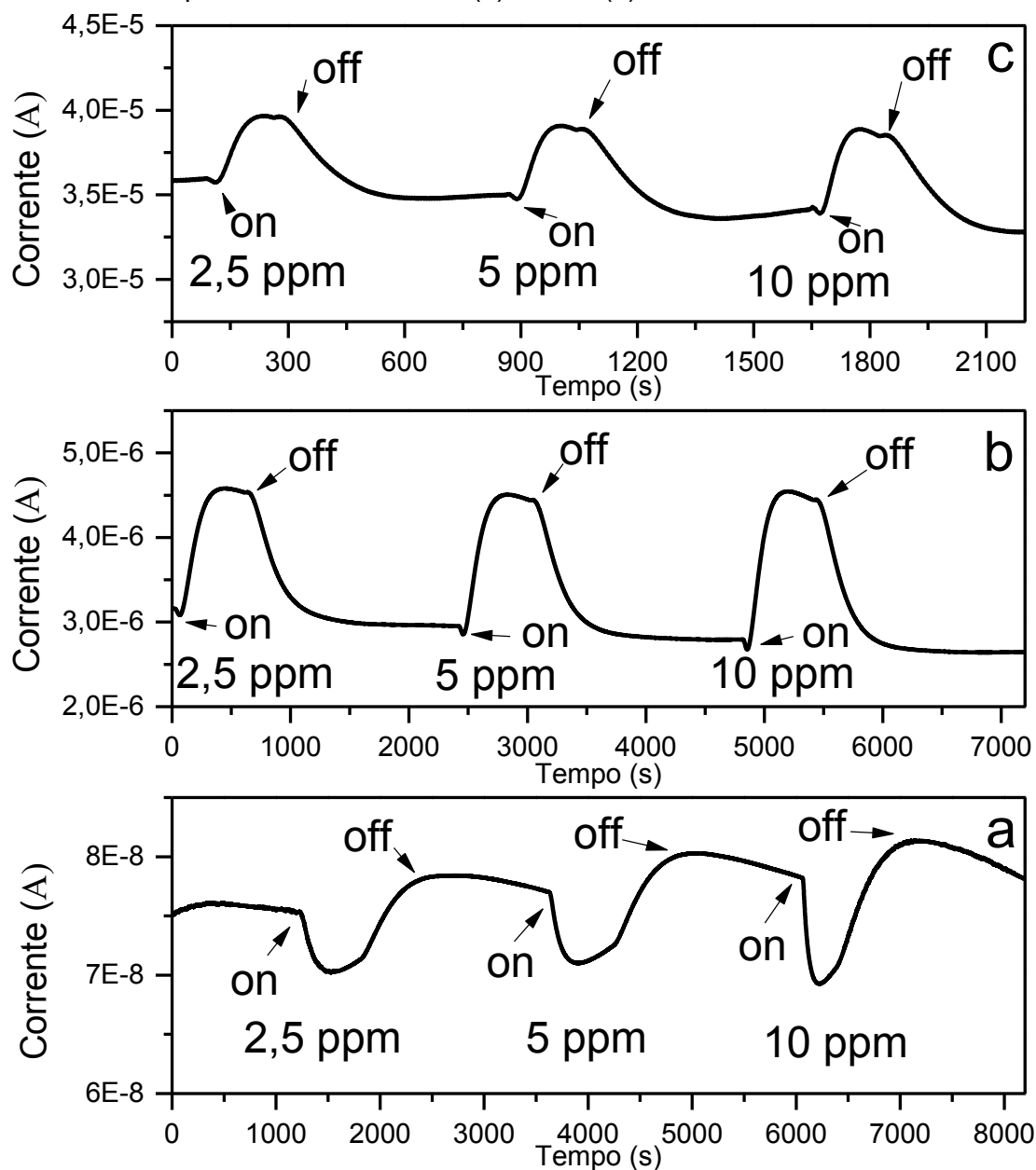
A Figura 27 ilustra a resposta do sensor em diferentes temperaturas de ensaios quando em presença de H₂ para amostras tratadas termicamente.

Verificou-se que o gás redutor de hidrogênio faz com que a corrente do sistema aumente com o tempo até que a superfície das nanoestruturas de WO₃ atinja o estado de equilíbrio com o gás analito.

Isso se deve à reação do hidrogênio com o oxigênio da superfície do WO₃, onde são produzidas moléculas de vapor de água e também vacâncias de oxigênio. Dessa forma, os elétrons são promovidos para a banda de condução, aumentando a corrente. Por outro lado, removendo o fluxo de hidrogênio, o gás de arraste (ar) rico em oxigênio preenche as vacâncias capturando os elétrons e, portanto, diminuindo a condutância¹¹⁹.

Por outro lado, à medida que é reduzido o fluxo do gás hidrogênio, aumenta o tempo de adsorção do hidrogênio na superfície diminuindo também a condutância¹²⁰.

Figura 27 – Resposta do sensor para a amostra tratada termicamente em presença do gás H_2 nas temperaturas de ensaio de (a) 300°C, (b) 200°C e 100°C.



Fonte: a autora.

Os sinais obtidos para ambas as amostras não se mostraram satisfatórias, sendo necessário realizar o teste na presença de outros gases, afim de testar a sensibilidade do material frente a outros gases. As concentrações utilizadas foram até 20ppm no máximo devido a necessidade de detecção de pequenas concentrações desses gases para evitar ocorrência de acidentes.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho pode-se verificar que foi possível sintetizar o trióxido de tungstênio (WO_3) sem adição de dopantes com a metodologia de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (HAM)

Os resultados de difração de raios X mostram que o WO_3 é organizado a longa distância, isto é, um sistema cristalino. A morfologia do material não apresenta grande diferença quando submetido ao tratamento térmico assistido por pressão. Quando analisado por Raman, os espectros foram similares ao encontrado na literatura para a fase obtida. Os *band-gaps* calculados através da análise de UV-Vis tem valor aproximado de 2,9 para as amostras tratadas termicamente e termicamente com pressão assistida.

Na análise de XPS foi possível observar uma variação na porcentagem de oxigênio presente no material, responsável pela presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do material. Após o tratamento térmico observou-se uma diminuição da presença dessa porcentagem. Explicando a baixa resposta sensora obtida, uma vez que o número de defeitos diminuiu.

As fotoluminescências para as amostras tratadas termicamente e termicamente assistida com pressão revelaram uma desordem intrínseca que varia em função do tratamento térmico utilizado, alterando a intensidade da emissão desse material depois de tratado termicamente assistido com pressão. Esse aumento na emissão se deve a uma diminuição dos defeitos de Schotky do material (diminui o número de vacâncias de oxigênio) aumentando a contribuição da banda verde, referente a esses defeitos.

Conclui-se então que o método influencia as propriedades do óxido de tungstênio, melhorando sua resposta fotoluminescente, facilitando a difusão de oxigênio dentro da estrutura mudando o número de vacâncias, sem a necessidade da adição de dopantes.

REFERÊNCIAS

- 1 CHOI, Y.-G.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dihydrate from sodium tungstate by an ion-exchange method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 87, n. 1, p. 63-72, 2002.
- 2 YAN, Z.; WEI, W.; XIE, J.; MENG, S.; LÜ, X.; ZHU, J. An ion exchange route to produce WO₃ nanobars as Pt electrocatalyst promoter for oxygen reduction reaction. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 218-224, 2013.
- 3 HUIRACHE-ACUÑA, R.; PARAGUAY-DELGADO, F.; ALBITER, M. A.; LARA-ROMERO, J.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, R. Synthesis and characterization of WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method. **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 932-937, 2009.
- 4 HUANG, R.; SHEN, Y.; ZHAO, L.; YAN, M. Effect of hydrothermal temperature on structure and photochromic properties of WO₃ powder. **Advanced Powder Technology**, v. 23, n. 2, p. 211-214, 2012.
- 5 LIU, Z.; MIYAUCHI, M.; YAMAZAKI, T.; SHEN, Y. Facile synthesis and NO₂ gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 140, n. 2, p. 514-519, 2009.
- 6 DANINE, A.; COJOCARU, L.; FAURE, C.; OLIVIER, C.; TOUPANCE, T.; CAMPET, G.; ROUGIER, A. Room temperature UV treated WO₃ thin films for electrochromic devices on paper substrate. **Electrochimica Acta**, v. 129, p. 113-119, 2014.
- 7 LI, N.; STUBHAN, T.; LUECHINGER, N. A.; HALIM, S. C.; MATT, G. J.; AMERI, T.; BRABEC, C. J. Inverted structure organic photovoltaic devices employing a low temperature solution processed WO₃ anode buffer layer. **Organic Electronics**, v. 13, n. 11, p. 2479-2484, 2012.
- 8 SAUVET, K.; SAUQUES, L.; ROUGIER, A. IR electrochromic WO₃ thin films: from optimization to devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 12, p. 2045-2049, 2009.
- 9 PARK, S.-I.; KIM, S.; CHOI, J.-O.; SONG, J.-H.; TAYA, M.; AHN, S.-H. Low-cost fabrication of WO₃ films using a room temperature and low-vacuum air-spray based deposition system for inorganic electrochromic device applications. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 412-418, 2015.
- 10 HU, Y.; SONG, X.; JIANG, S.; WEI, C. Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ for NO_x oxidation both under UV and visible light irradiation: a synergistic effect of lattice Pt⁴⁺ and surface PtO. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 102-112, 2015.

- 11 ZHANG, L.; WANG, W.; SUN, S.; JIANG, D. Near-infrared light photocatalysis with metallic/semiconducting H_xWO_3/WO_3 nanoheterostructure in situ formed in mesoporous template. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168/169, p. 9-13, 2015.
- 12 VISA, M.; BOGATU, C.; DUTA, A. Tungsten oxide – fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 244-256, 2015.
- 13 ZHAO, Y.; WEI, X.; WANG, Y.; LUO, F. One-pot twelve tungsten phosphate acid assisted electrochemical synthesis of WO_3 -decorated graphene sheets for high-efficiency UV-light-driven photocatalysis. **Chemical Physics Letters**, v. 607, p. 34-38, 2014.
- 14 ZHANG, G.; REN, X.; ZHANG, H.; PENG, Y.; GUI, S. $MgO/SnO_2/WO_3$ as catalysts for synthesis of ϵ -caprolactone over oxidation of cyclohexanone with peracetic acid. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 59-63, 2015.
- 15 SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S. Production of propanal from 1,2-propanediol over silica-supported WO_3 catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 487, p. 234-241, 2014.
- 16 MITRAN, G.; YUZHAKOVA, T.; POPESCU, I.; MARCU, I.-C. Study of the esterification reaction of acetic acid with n-butanol over supported WO_3 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 275-281, 2015.
- 17 DULGERBAKI, C.; MASLAKCI, N. N.; KOMUR, A. I.; OKSUZ, A. U. Electrochromic device based on electrospun WO_3 nanofibers. **Materials Research Bulletin**, v. 72, p. 70-76, 2015.
- 18 OKA, N.; WATANABE, M.; SUGIE, K.; IWABUCHI, Y.; KOTSUBO, H.; SHIGESATO, Y. Reactive-gas-flow sputter deposition of amorphous WO_3 films for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 532, p. 1-6, 2013.
- 19 SHEN, Y.; YAN, P.; YANG, Y.; HU, F.; XIAO, Y.; PAN, L.; LI, Z. Hydrothermal synthesis and studies on photochromic properties of Al doped WO_3 powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 629, p. 27-31, 2015.
- 20 DING, D.; SHEN, Y.; OUYANG, Y.; LI, Z. Hydrothermal deposition and photochromic performances of three kinds of hierarchical structure arrays of WO_3 thin films. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 24, p. 7164-7168, 2012.
- 21 LUO, J. Y.; LI, W.; CHEN, F.; CHEN, X. X.; LI, W. D.; WU, H. Y.; GAO, Y. J.; ZENG, Q. G. Self-heating effect and its occurrence mechanism in the gasochromic coloration of Pt coated WO_3 nanowire films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 197, p. 81-86, 2014.
- 22 LUO, J. Y.; GONG, L.; TAN, H. D.; DENG, S. Z.; XU, N. S.; ZENG, Q. G.; WANG, Y. Study of the catalyst poisoning and reactivation of Pt nanoparticles on the surface of WO_3 nanowire in gasochromic coloration. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171/172, p. 1117-1124, 2012.

- 23 DURRANI, S. M. A.; KHAWAJA, E. E.; SALIM, M. A.; AI-KUHAILI, M. F.; AI-SHUKRI, A. M. Effect of preparation conditions on the optical and thermochromic properties of thin films of tungsten oxide. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 71, n. 3, p. 313-325, 2002.
- 24 LUO, Z.; WU, Z.; XU, X.; DU, M.; WANG, T.; JIANG, Y. Microstructures and thermochromic properties of tungsten doped vanadium oxide film prepared by using $\text{VO}_x\text{-W-VO}_x$ sandwich structure. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 9, p. 762-766, 2011.
- 25 HIEU, N. V.; QUANG, V. V.; HOA, N. D.; KIM, D. Preparing large-scale WO_3 nanowire-like structure for high sensitivity NH_3 gas sensor through a simple route. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. 657-661, 2011.
- 26 MANE, A. T.; NAVALE, S. T.; PATIL, V. B. Room temperature NO_2 gas sensing properties of DBSA doped PPy- WO_3 hybrid nanocomposite sensor. **Organic Electronics**, v. 19, p. 15-25, 2015.
- 27 AN, S.; PARK, S.; KO, H.; LEE, C. Fabrication of WO_3 nanotube sensors and their gas sensing properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, part B, p. 1423-1429, 2014.
- 28 LEE, I.; CHOI, S.-J.; PARK, K.-M.; LEE, S. S.; CHOI, S.; KIM, I.-D.; PARK, C. O. The stability, sensitivity and response transients of ZnO , SnO_2 and WO_3 sensors under acetone, toluene and H_2S environments. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 197, p. 300-307, 2014.
- 29 KRUEFU, V.; WISITSORAAT, A.; TUANTRANONT, A.; PHANICHPHANT, S. Ultra-sensitive H_2S sensors based on hydrothermal/impregnation-made Ru-functionalized WO_3 nanorods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 215, p. 630-636, 2015.
- 30 SHENGELAYA, A.; REICH, S.; TSABBA, Y.; MÜLLER, K. A. Electron spin resonance and magnetic susceptibility suggest superconductivity in Na doped WO_3 samples. **The European Physical Journal B: Condensed Matter and Complex Systems**, v. 12, n. 1, p. 13-15, 1999.
- 31 XU, X.; SHEN, J.; LI, N.; YE, M. Facile synthesis of reduced graphene oxide/ CoWO_4 nanocomposites with enhanced electrochemical performances for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 150, p. 23-34, 2014.
- 32 KUMAR, R. D.; KARUPPUCHAMY, S. Microwave-assisted synthesis of copper tungstate nanopowder for supercapacitor applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, part A, p. 12397-12402, 2014.
- 33 KUMAR, C. A.; PAMU, D. Dielectric and electrical properties of BaWO_4 film capacitors deposited by RF magnetron sputtering. **Ceramics International**, v. 41, p. S296-S302, 2015. Supplement 1.

- 34 XU, H.; YING, D.; LU, A.; WANG, X.; HU, J. Surfactant-assistant solvothermal synthesis of $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors and luminescence. **Superlattices and Microstructures**, v. 83, p. 668-675, 2015.
- 35 SUN, B.; JIA, X. J.; WU, J. H.; CHEN, P. Controlled synthesis and room-temperature ferromagnetism of CaWO_4 nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 95-99, 2015.
- 36 ZHANG, L.; ZUO, W.; LI, T. Controlled synthesis of bifunctional PbWO_4 dendrites via a facile solution method at room temperature: photoluminescence and superhydrophobic property. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 188-191, 2015.
- 37 LI, L.; ZHAO, J.; WANG, Y.; LI, Y.; MA, D.; ZHAO, Y.; HOU, S.; HAO, X. Oxalic acid mediated synthesis of $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ nanoplates and self-assembled nanoflowers under mild conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 7, p. 1661-1665, 2011.
- 38 SUPOTHINA, S.; SEEHARAJ, P.; YORIYA, S.; SRIYUDTHSAK, M. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method. **Ceramics International**, v. 33, n. 6, p. 931-936, 2007.
- 39 NIMITTRAKOOLCHAI, O.-U.; SUPOTHINA, S. High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing characteristic. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 1, p. 270-274, 2008.
- 40 CHOI, Y.-G.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dihydrate from sodium tungstate by an ion-exchange method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 87, n. 1, p. 63-72, 2002.
- 41 SHANKAR, N.; YU, M.-F.; VANKA, S. P.; GLUMAC, N. G. Synthesis of tungsten oxide (WO_3) nanorods using carbon nanotubes as templates by hot filament chemical vapor deposition. **Materials Letters**, v. 60, n. 6, p. 771-774, 2006.
- 42 SRIVASTAVA, V.; SRIVASTAVA, A. K.; SOOD, K. N.; JAIN, K. Sol gel synthesis of tungsten oxide thin film in presence of surfactant for NO_2 detection. **Sensors & Transducers**, v. 107, n. 8, p. 99-110, 2009.
- 43 SHIEH, J.; FENG, H. M.; HON, M. H.; JUANG, H. Y. WO_3 and W-Ti-O thin-film gas sensors prepared by sol-gel dip-coating. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 86, n. 1, p. 75-80, 2002.
- 44 GHIMBEU, C. M.; Van LANDSCHOOT, R. C.; SCHOONMAN, J.; LUMBRERAS, M. Tungsten trioxide thin films prepared by electrostatic spray deposition technique. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 13, p. 5498-5504, 2007.
- 45 SICILIANO, T.; TEPORE, A.; MICOCCI, G.; SERRA, A.; MANNO, D.; FILIPPO, E. WO_3 gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 133, n. 1, p. 321-326, 2008.

- 46 IFRAH, S.; KADDOURI, A.; GELIN, P.; LEONARD, D. Conventional hydrothermal process versus microwave-assisted hydrothermal synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0,0.2$) perovskites used in methane combustion. **Comptes Rendus Chimie**, v. 10, n. 12, p. 1216-1226, 2007.
- 47 YAN, X.; MICHAEL, E.; KOMARNENI, S.; BROWNSON, J. R.; YAN, Z.-F. Microwave- and conventional-hydrothermal synthesis of CuS, SnS and ZnS: optical properties. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 4757-4763, 2013.
- 48 SU, X.; XIAO, F.; LI, Y.; JIAN, J.; SUN, Q.; WANG, J. Synthesis of uniform WO_3 square nanoplates via an organic acid-assisted hydrothermal process. **Materials Letters**, v. 64, n. 10, p. 1232-1234, 2010.
- 49 LIN, S.; GUO, Y.; LI, X.; LIU, Y. Glycine acid-assisted green hydrothermal synthesis and controlled growth of WO_3 nanowires. **Materials Letters**, v. 152, p. 102-104, 2015.
- 50 PAN, L.; SHEN, Y.; LI, Z. Hydrothermal synthesis of WO_3 films on the TiO_2 substrates and their photochromic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 479-483, 2015.
- 51 SUN, Q.; LUO, J.; XIE, Z.; WANG, J.; SU, X. Synthesis of monodisperse $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanospheres by microwave hydrothermal process with $\text{L} (+)$ tartaric acid as a protective agent. **Materials Letters**, v. 62, n. 17/18, p. 2992-2994, 2008.
- 52 HARIHARAN, V.; PARTHIBAVARMAN, M.; SEKAR, C. Synthesis of tungsten oxide ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) nanosheets utilizing EDTA salt by microwave irradiation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 14, p. 4788-4792, 2011.
- 53 HUANG, C.-C.; XING, W.; ZHUO, S.-P. Capacitive performances of amorphous tungsten oxide prepared by microwave irradiation. **Scripta Materialia**, v. 61, n. 10, p. 985-987, 2009.
- 54 LIAO, C.-C.; CHEN, F.-R.; KAI, J.-J. Electrochromic properties of nanocomposite WO_3 films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1282-1288, 2007.
- 55 SHIMIZU, K.-I.; CHINZEI, I.; NISHIYAMA, H.; KAKIMOTO, S.; SUGAYA, S.; YOKOI, H.; SATSUMA, A. Hydrogen sensor based on WO_3 subnano-clusters and Pt co-loaded on ZrO_2 . **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 2, p. 618-624, 2008.
- 56 JAVEY, A.; NAM, S.; FRIEDMAN, R. S.; YAN, H.; LIEBER, C. M. Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics. **Nano Letters**, v. 7, n. 3, p. 773-777, 2007.
- 57 JUNGWIRTH, T.; SINOVA, J.; MAŠEK, J.; KUČERA, J.; MacDONALD, A. H. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. **Reviews of Modern Physics**, v. 78, n. 3, p. 809-864, 2006.

- 58 PAL, B. N.; CHAKRAVORTY, D. Electrical properties of composites with tin-tin oxide core-shell nanostructure and their sensing behaviour. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 18, p. 3537-3542, 2005.
- 59 BEDJA, I.; KAMAT, P. V. Capped semiconductor colloids. Synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO₂ capped SnO₂ nanocrystallites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 22, p. 9182-9188, 1995.
- 60 HUFNAGEL, T. C. Amorphous materials: finding order in disorder. **Nature Materials**, v. 3, n. 10, p. 666-667, 2004.
- 61 SALMON, P. S. Amorphous materials: order within disorder. **Nature Materials**, v. 1, n. 2, p. 87-88, 2002.
- 62 ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13226-13239, 1996.
- 63 BOUARISSA, N.; AOURAG, H. The temperature dependence of the band gaps in narrow-gap semiconductors. **Infrared Physics & Technology**, v. 38, n. 3, p. 153-161, 1997.
- 64 LASHKEVYCH, I.; GUREVICH, Y. G. Energy flux in semiconductors: interaction of thermal and concentration nonequilibria. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 92, p. 430-434, 2016.
- 65 HAMNETT, A. Semiconductor electrochemistry. In: COMPTON, R. G. (Ed.). **Electrode kinetics: reactions**. Amsterdam: Elsevier, 1987. v. 27, chap. 2. p. 61-246. (Comprehensive chemical kinetics, v. 27).
- 66 SEQUINEL, T.; GARCIA, I. G.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; OLIVEIRA, L. H.; SIU LI, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 488-491, 2014.
- 67 BERGER, D.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; SILVA, R. M. da; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. **Luminescence**, v. 28, n. 6, p. 942-947, 2013.
- 68 KRÖGER, F. A.; URBACH, F. Some aspects of the luminescence of solids. **Physics Today**, v. 1, n. 7, p. 24-24, 1948.
- 69 MANFREDI, M.; PARACCHINI, C.; SALVIATI, G. C.; SCHIANCHI, G. Conductive processes in transparent WO₃ films irradiated with ultraviolet-light. **Thin Solid Films**, v. 79, n. 2, p. 161-166, 1981.
- 70 BLASSE, G.; WIEGEL, M. The luminescence of MoO₃ and WO₃ - a comparison. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 224, n. 2, p. 342-344, 1995.

- 71 SUN, S.; CHANG, X.; LI, Z. Thermal-treatment effect on the photoluminescence and gas-sensing properties of tungsten oxide nanowires. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 9, p. 1075-1079, 2010.
- 72 PATIL, V. B.; ADHYAPAK, P. V.; SURYAVANSHI, S. S.; MULLA, I. S. Oxalic acid induced hydrothermal synthesis of single crystalline tungsten oxide nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, p. 283-288, 2014.
- 73 KUMAR, A.; KESHRI, S.; KABIRAJ, D. Influence of annealing temperature on nanostructured thin films of tungsten trioxide. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 17, p. 43-52, 2014.
- 74 YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, n. 1, p. 63-75, 2003.
- 75 SILVER, J.; MARTINEZ-RUBIO, M. I.; IRELAND, T. G.; FERN, G. R.; WITHNALL, R. The effect of particle morphology and crystallite size on the upconversion luminescence properties of erbium and ytterbium co-doped yttrium oxide phosphors. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 5, p. 948-953, 2001.
- 76 OOSTERHOUT, S. D.; WIENK, M. M.; Van BAVEL, S. S.; THIEDMANN, R.; KOSTER, L. J. A.; GILOT, J.; LOOS, J.; SCHMIDT, V.; JANSSEN, R. A. J. The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells. **Nature Materials**, v. 8, n. 10, p. 818-824, 2009.
- 77 YOU, L.; SUN, Y. F.; MA, J.; GUAN, Y.; SUN, J. M.; DU, Y.; LU, G. Y. Highly sensitive NO₂ sensor based on square-like tungsten oxide prepared with hydrothermal treatment. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 2, p. 401-407, 2011.
- 78 LEE, C. Y.; KIM, S. J.; HWANG, I. S.; LEE, J. H. Glucose-mediated hydrothermal synthesis and gas sensing characteristics of WO₃ hollow microspheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 142, n. 1, p. 236-242, 2009.
- 79 NG, C.; YE, C. H.; NG, Y. H.; AMAL, R. Flower-shaped tungsten oxide with inorganic fullerene-like structure: synthesis and characterization. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 8, p. 3794-3801, 2010.
- 80 ZHAO, Y. Q.; CHEN, H. M.; WANG, X. Y.; HE, J. H.; YU, Y. B.; HE, H. Flower-like tungsten oxide particles: synthesis, characterization and dimethyl methylphosphonate sensing properties. **Analytica Chimica Acta**, v. 675, n. 1, p. 36-41, 2010.
- 81 SHEN, X. P.; WANG, G. X.; WEXLER, D. Large-scale synthesis and gas sensing application of vertically aligned and double-sided tungsten oxide nanorod arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 1, p. 325-332, 2009.
- 82 SRIVASTAVA, V.; JAIN, K. Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 133, n. 1, p. 46-52, 2008.

83 TAKÁCS, M.; DÜCSŐ, C.; LÁBADI, Z.; PAP, A. E. Effect of hexagonal WO₃ morphology on NH₃ sensing. **Procedia Engineering**, v. 87, p. 1011-1014, 2014.

84 DAO, D. V.; SHIBUYA, K.; BUI, T. T.; SUGIYAMA, S. Micromachined NH₃ gas sensor with ppb-level sensitivity based on WO₃ nanoparticles thin film. **Procedia Engineering**, v. 25, p. 1149-1152, 2011.

85 BOUDIBA, A.; ZHANG, C.; NAVIO, C.; BITTENCOURT, C.; SNYDERS, R.; DEBLIQUY, M. Preparation of highly selective, sensitive and stable hydrogen sensors based on Pd-doped tungsten trioxide. **Procedia Engineering**, v. 5, p. 180-183, 2010.

86 GHIMBEU, C. M.; LUMBRERAS, M.; SIADAT, M.; SCHOONMAN, J. Detection of H₂S, SO₂, and NO₂ using electrostatic sprayed tungsten oxide films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 13, n. 1, p. 1-8, 2010.

87 OISON, V.; SAADI, L.; LAMBERT-MAURIAT, C.; HAYN, R. Mechanism of CO and O₃ sensing on WO₃ surfaces: first principle study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 505-510, 2011.

88 VOLANTI, D. P. **Morfologias de óxido de cobre (II) na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol**. 2011. 136 f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

89 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A. Microstructure of ceramic particles infiltrated into float glass surfaces by high gas pressure impregnation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1/2, p. 877-881, 2009.

90 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LEPIENSKI, C. M.; VARELA, J. A. Nanomechanical properties of glass–ceramic films obtained by pressure impregnation of oxide powders on commercial float glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 4/5, p. 215-219, 2010.

91 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of temperature on glass-ceramic films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 21, p. 5889-5891, 2010.

92 SEQUINEL, T.; CAVA, S.; PIMENTA, J. O.; PIANARO, S. A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. IR reflectance characterization of glass–ceramic films obtained by high pressure impregnation of SnO₂ nanopowders on float glass. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1533-1536, 2011.

93 BERGER, D.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; SILVA, R. M. da; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. **Luminescence**, v. 28, n. 6, p. 942-947, 2013.

- 94 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.
- 95 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B: Solid State**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- 96 SPEYER, R. **Thermal analysis of materials**. Boca Raton: CRC, 1993. 283 p. (Materials engineering, v. 5).
- 97 ALAYA, M. N.; RABAH, M. A. Preparation, characterization and catalytic activity of WO₃ supported on sulfated tin oxide catalysts. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012. In press.
- 98 BAI, S.; ZHANG, K.; LUO, R.; LI, D.; CHEN, A.; LIU, C.-C. Sonochemical synthesis of hierarchically assembled tungsten oxides with excellent NO₂-sensing properties. **Materials Letters**, v. 111, p. 32-34, 2013.
- 100 CAO, J.; LUO, B.; LIN, H.; XU, B.; CHEN, S. Thermodecomposition synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111/112, p. 288-296, 2012.
- 101 QIN, Y.; SHEN, W.; LI, X.; HU, M. Effect of annealing on microstructure and NO₂-sensing properties of tungsten oxide nanowires synthesized by solvothermal method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 155, n. 2, p. 646-652, 2011.
- 102 CHOI, Y.-G.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dihydrate from sodium tungstate by an ion-exchange method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 87, n. 1, p. 63-72, 2002.
- 103 CHOI, Y.-G.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K.; TERAOKA, Y.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Preparation of size and habit-controlled nano crystallites of tungsten oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 93, n. 1/3, p. 486-494, 2003.
- 104 TILLEY, R. J. D. The crystal chemistry of the higher tungsten oxides. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 13, n. 1/3, p. 93-109, 1995.
- 105 Van TONG, P.; HOA, N. D.; Van QUANG, V.; Van DUY, N.; Van HIEU, N. Diameter controlled synthesis of tungsten oxide nanorod bundles for highly sensitive NO₂ gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 183, p. 372-380, 2013.
- 106 DAO, T. B. T.; PHAM, K. N.; CHENG, Y.-L.; KIM, S. S.; PHAN, B. T. Correlation between crystallinity and resistive switching behavior of sputtered WO₃ thin films. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 12, p. 1707-1712, 2014.
- 107 MYRICK, M. L.; SIMCOCK, M. N.; BARANOWSKI, M.; BROOKE, H.; MORGAN, S. L.; McCUTCHEON, J. N. The Kubelka-Munk diffuse reflectance formula revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 2, p. 140-165, 2011.

- 108 BARTHA, L.; KISS, A. B.; SZALAY, T. Chemistry of tungsten oxide bronzes. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 13, n. 1/3, p. 77-91, 1995.
- 109 RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of inorganic solids using microwaves. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 4, p. 882-895, 1999.
- 110 GANBAVLE, V. V.; MOHITE, S. V.; AGAWANE, G. L.; KIM, J. H.; RAJPURE, K. Y. Nitrogen dioxide sensing properties of sprayed tungsten oxide thin film sensor: effect of film thickness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 451, p. 245-254, 2015.
- 111 SHPAK, A. P.; KORDUBAN, A. M.; MEDVEDSKIY, M. M.; KANDYBA, V. O. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156/158, p. 172-175, 2007.
- 112 ZHANG, J.; ZHANG, W.; YANG, Z.; YU, Z.; ZHANG, X.; CHANG, T. C.; JAVEY, A. Vertically aligned tungsten oxide nanorod film with enhanced performance in photoluminescence humidity sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 202, p. 708-713, 2014.
- 113 BLISTANOV, A. A.; ZADNEPROVSKII, B. I.; IVANOV, M. A.; KOCHURIKHIN, V. V.; PETRAKOV, V. S.; YAKIMOVA, I. O. Luminescence of crystals of divalent tungstates. **Crystallography Reports**, v. 50, n. 2, p. 284-290, 2005.
- 114 ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A. D.; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; LONGO, E. Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of $PbWO_4$. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 16, p. 165105/1-165105/11, 2007.
- 115 SARANTOPOULOU, E.; RAPTIS, C.; VES, S.; CHRISTOFILOS, D.; KOUROUKLIS, G. A. Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of $CaMoO_4$: an anharmonicity study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 39, p. 8925-8938, 2002.
- 116 BARENDSSWAARD, W.; VANDERWAALS, J. H. The photo-excited triplet state of $CaMoO_4$. A 60-80 Ghz E.P.R. study at 1.2K. **Molecular Physics**, v. 59, n. 2, p. 337-353, 1986.
- 117 YANLIN, H.; WENLIANG, Z.; XIQI, F. The effects of sequential annealing in air atmosphere on luminescence properties of $PbWO_4$ single crystal. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 133, n. 1, p. 39-45, 2003.
- 118 FIERRO, J. L. G. **Metal oxides: chemistry and applications**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. 783 p.

119 Al-HARDAN, N.; ABDULLAH, M. J.; AZIZ, A. A. The gas response enhancement from ZnO film for H₂ gas detection. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 17, p. 7794-7797, 2009.

120 CHEN, D.; GE, L.; YIN, L.; SHI, H.; YANG, D.; YANG, J.; ZHANG, R.; SHAO, G. Solvent-regulated solvothermal synthesis and morphology-dependent gas-sensing performance of low-dimensional tungsten oxide nanocrystals. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 205, p. 391-400, 2014.