

ROSANA ALVES GONÇALVES

**NOVAS ROTAS PARA SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS ÓXIDAS DOS SISTEMAS
Sb-O E Ce-O POR FASE DE VAPOR E SUAS APLICAÇÕES.**

Guaratinguetá - SP

2019

Rosana Alves Gonçalves

**NOVAS ROTAS PARA SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS ÓXIDAS DOS SISTEMAS
Sb-O E Ce-O POR FASE DE VAPOR E SUAS APLICAÇÕES.**

Tese de Doutorado apresentado ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Física da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Doutora em Física.

Orientador (a): Profa. Dra. Olivia Maria Berengue

Co-orientador: Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan

Guaratinguetá - SP

2019

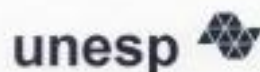
G635n Gonçalves, Rosana Alves
Novas rotas para síntese de nanoestruturas óxidas dos sistemas Sb-O e Ce-O por fase de vapor e suas aplicações / Rosana Alves Gonçalves – Guaratinguetá, 2020
182 f. : il.
Bibliografia: f. 162-182

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020.
Orientador: Dra. Olívia Maria Berengue
Coorientador: Dr. Maurício Ribeiro Baldan

1. Semicondutores 2. Óxidos de cério 3. Antimônio 4. Nanoestruturas
4. I. Título

CDU621.382 (043)

Ana Cristina Figueiredo Loureiro
Bibliotecária CRB 8/7094



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ROSANA ALVES GONÇALVES

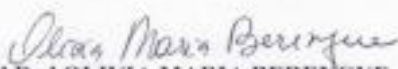
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM FÍSICA"

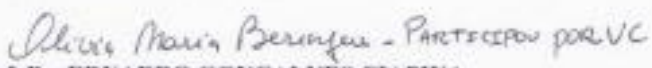
PROGRAMA: FÍSICA

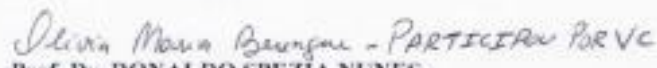
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

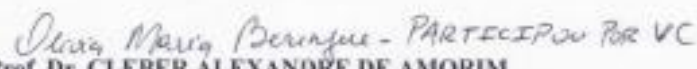

Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov
Coordenador

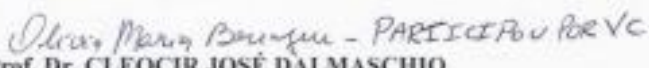
BANCA EXAMINADORA:


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


Prof. Dr. EDUARDO GONÇALVES CIAPINA
UNESP/FEG


Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
UNESP/FEG


Prof. Dr. CLEBER ALEXANDRE DE AMORIM
UNESP/TUPÁ


Prof. Dr. CLEOCIR JOSÉ DALMASCHIO
UFES/VITÓRIA

Março de 2020

DADOS CURRICULARES

ROSANA ALVES GONÇALVES

NASCIMENTO	02.08.1992 – Bonito de Minas / MG
FILIAÇÃO	José Gonçalves Maria da Conceição Alves Santana
02/2014	Licenciatura em Física Instituto Federal do Norte de Minas Gerais (IFNMG)
02/2014	Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)
03/2020	Doutorado em Física Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

LISTA DE PUBLICAÇÕES E EVENTOS

- **Publicações**

GONÇALVES, R. A.; BALDAN, M. R.; CIAPINA, E. G.; BERENGUE, OLIVIA M. Nanostructured Pd/Sb₂O₃: A new and promising fuel cell electrocatalyst and non-enzymatic amperometric sensor for ethanol. **Applied surface science**, v. 491, p. 9-15, 2019.

GONÇALVES, R. A.; BALDAN, M. R.; CHIQUITO, A. J.; BERENGUE, O. M. Synthesis of orthorhombic Sb₂O₃ branched rods by a vapor-solid approach. **Nano-structures & nano-objects**, v. 16, p. 127-133, 2018.

GONÇALVES, R. A.; SILVA, D. F.; BALDAN, M. R.; CHIQUITO, A. J.; BERENGUE, O. M. Synthesis and characterization of microstructures of Sb₂O₃. In: Proceedings of Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2017. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2018.

GONÇALVES, R. A.; AMARAL, L. M.; BALDAN, M. R.; CHIQUITO, A. J.; BERENGUE, O. M.. Field Effect Transistors based in a Sn₃O₄ nanobelt. In: Proceedings of Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2017. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2018.

- **Eventos**

XVIII Brazil MRS Meeting (SBPMat). **Novel and promising synthesis of Pd-decorated Sb₂O₃ nanoparticles** (Pôster). 2019.

XVIII Brazil MRS Meeting SBPMat. **Synthesis of orthorhombic Sb₂O₄ micro- and nanostructures by a vapor-solid process** (Pôster). 2019.

II Workshop da Pós-Graduação em Física. Microesferas de Pd/Sb₂O₃ para oxidação de etanol e aplicações em células combustível (Oral). 2018.

I Workshop Internacional sobre Hidrogênio e Célula a Combustível. 2018.

II Workshop Luso-Brasileiro: Tecnologias Associadas à Produção de Bioenergia. 2018.

18th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics. **Synthesis and Characterization of Nanobelts and Microbelts of Sb_2O_3** (Pôster). 2017.

18th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics. **Field Effect Transistors based in a Sn_3O_4 nanobelt** (Pôster). 2017.

I Workshop de Pós-Graduação em Física. **Teoria da nucleação homogênea e heterogênea: aplicação em crescimento de semicondutores nanoestruturados** (Seminário). 2017.

XV Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. **Transistores de efeito de campo baseados em um único nanofio de Sn_3O_4** (Pôster). 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e coragem recebida nos momentos mais difíceis.

À minha orientadora Olivia pelo apoio e incentivo durante todo o trabalho, por ter acreditado nas minhas ideias, por me permitir estudar e crescer profissionalmente e por ter se tornado uma amiga.

Ao meu co-orientador Baldan por me apoiar nessa empreitada, pelo incentivo e auxílio nas medidas realizadas no INPE.

Ao professor Chiquito e todos os integrantes do NanoLab, em especial à minha querida Ivani, pela recepção e pelo auxílio durante minha estadia em São Carlos.

Ao professor Eduardo Ciapina do departamento de Física e Química pelo auxílio para realização e interpretação das medidas de eletroquímica, por compartilhar sua experiência.

À Rayana pelo auxílio nas crises durante as medidas de eletroquímica.

Aos colegas do LCCTNano, pela parceria e auxílio na realização do trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do departamento de Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) pela disponibilidade em realizar as medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro concedido para realização da pesquisa - Código de Financiamento 001.

Aos meus ex-professores Edinei e Joaquim por me incentivarem a iniciar essa jornada.

Aos todos os meus amigos, de perto e de longe (de agora e de muito tempo), que sempre me apoiaram durante todo o percurso; em especial, ao Romário, à Jully e ao André Amarante, por me fazerem rir nos momentos difíceis.

Às minhas queridas Andrea e Lânia pelo carinho e confiança, por estarem sempre dispostas a me ouvir e pelo apoio durante todos esses anos.

À minha amiga Jady, colega de curso e de casa, por ter me mantido lúcida durante esse período; obrigado pelo cuidado e pelo apoio incondicional, por acreditar mais em mim do que eu mesma.

Aos meus queridos Pedro e Lurdinha que mesmo de longe sempre acompanharam o meu progresso: sem vocês não seria possível iniciar essa jornada.

À minha família: meus pais Conceição e João, minhas irmãs Silvânia e Leila, minha sobrinha Naty... Obrigado pelo apoio, pelo carinho e por todos os sacrifícios feitos. Vocês me fizeram seguir em frente e tornaram o percurso muito mais suave.

Ao meu marido Márcio, por sempre apoiar minhas decisões, por compreender minha ausência e por todo amor dedicado a mim.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Neste trabalho, estruturas micro- e nanométricas de óxido de antimônio e cério foram sintetizadas utilizando uma abordagem de baixo custo. Rotas de síntese foram investigadas e técnicas variadas foram empregadas na caracterização estrutural e morfológica das estruturas obtidas e no estudo de suas aplicações. Micro- e nanoestruturas de Sb_2O_3 foram sintetizadas utilizando a técnica de redução carbotérmica associada ao mecanismo de crescimento vapor-sólido (VS). Três estruturas diferentes foram obtidas a partir dessa síntese: micro- e nanobastões ramificados de Sb_2O_3 ortorrômbico, microcristais em forma de árvore da fase cúbica de Sb_2O_3 e micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 cúbico. Foi constatado que defeitos estruturais e atômicos têm um importante papel no mecanismo de crescimento e na condutividade elétrica dos microbastões ramificados de Sb_2O_3 ortorrômbico, obtidos nesta síntese. Medidas elétricas conduzidas em dispositivos baseados nos microbastões revelaram o caráter semicondutor dessa estrutura. Micro- e nanoesferas, obtidas na mesma síntese, foram funcionalizadas com nanopartículas de Pd e testadas como eletrocatalisador para reação de oxidação de etanol (EOR). Os dados obtidos indicam que $\text{Pd}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ apresenta uma performance catalítica duas vezes maior que a de Pd/C para EOR e uma excelente resposta como sensor amperométrico não-enzimático de etanol com uma resposta linear em uma larga faixa de concentrações e um limite de detecção e uma sensibilidade de $1,00 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e $0,10 \mu\text{M}$, respectivamente. O refinamento da síntese de Sb_2O_3 levou a produção de nanofitas e nanobastões de Sb_2O_3 ortorrômbico em baixas temperaturas (650°C) sem uso de catalisadores ou substratos e com supressão do processo de renucleação. A oxidação térmica de Sb, em atmosfera rica em oxigênio, deu origem a estruturas de Sb_2O_4 ortorrômbico com diferentes morfologias: microfitas flexíveis e transparentes crescidas via mecanismo VS e nanofitas ramificadas em forma de zigue-zague depositadas sobre substratos de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Au}$ a partir de um novo mecanismo VS de duas-etapas. Medidas de fotoluminescência detectaram uma forte emissão das microfitas em forma de zigue-zague na região do visível. A partir do processo de redução carbotérmica associada ao mecanismo VS, microestruturas porosas de CeO_2 foram sintetizadas a 1200°C , temperatura muito abaixo das reportadas na literatura. A capacitância específica das microestruturas foi determinada a partir de dois métodos distintos e comparada a de $\text{CeO}_2\text{-C}$. A incorporação de carbono ao eletrodo resultou no aumento da capacitância específica e uma melhora na retenção de carga em altas taxas de varredura. Os dados apontam que os efeitos da adição de carbono aos eletrodos têm sido desconsiderados na determinação da capacitância específica de nanoestruturas de CeO_2 .

PALAVRAS-CHAVE: Óxidos de Sb e Ce. Nanoestruturas. Semicondutor. Novas rotas de síntese. Redução carbotérmica. Sensor de etanol. Capacitância específica.

ABSTRACT

In this work, micro- and nanometric structures of antimony and cerium oxide were synthesized using a low-cost approach. New synthesis routes were investigated and varied techniques were used in the structural and morphological characterization of the structures obtained and in the study of their applications. Micro- and nanostructures of Sb_2O_3 were synthesized using the carbothermal reduction technique associated with the vapor-solid (VS) growth mechanism. Three different structures were obtained from this synthesis: branched Sb_2O_3 micro- and nanorods of orthorhombic Sb_2O_3 , tree-shaped microcrystals of the cubic phase of Sb_2O_3 and micro- and nanospheres of cubic Sb_2O_3 . It was found that structural and atomic defects play an important role in the growth mechanism and electric conductivity of branched microrods of orthorhombic Sb_2O_3 obtained in this synthesis. Electrical measurements carried out on devices based on nanorods revealed the semiconductor character of this structure. Micro- and nanospheres, obtained in the same synthesis, were functionalized with Pd nanoparticles and tested as an electrocatalyst for ethanol oxidation reaction (EOR). The data obtained indicate that Pd/ Sb_2O_3 has a catalytic performance twice higher than that of Pd/C for EOR and an excellent response as a non-enzymatic ethanol amperometric sensor with a linear response over a wide range of concentrations and a detection limit and a sensitivity of $1,00 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e $0,10 \mu\text{M}$, respectively. The refinement of the Sb_2O_3 synthesis led to the production of orthorhombic Sb_2O_3 nanoribbons and nanorods at low temperatures (650°C) without using catalysts or substrates and suppressing the renucleation process. The thermal oxidation of Sb, in an atmosphere rich in oxygen, gave rise to orthorhombic Sb_2O_4 structures with different morphologies: flexible and transparent microbelts grown via the VS mechanism and branched zigzag microbelts deposited on Si/SiO₂/Au substrates from a new mechanism two-step VS. Photoluminescence measurements detected a strong emission behavior of the zigzag microbelts in the visible region. From the carbothermal reduction process associated with the VS mechanism, porous CeO_2 microstructures were synthesized at 1200°C , a temperature much below those reported in the literature. The specific capacitance of the microstructures was determined using two different methods and compared to the CeO_2 -C capacitance. The incorporation of carbon into the electrode resulted in an increase in specific capacitance and an improvement in charge retention at high scan rates. The study indicated that the effects of carbon addition to the electrodes have been disregarded when calculating the specific capacitance of CeO_2 nanostructures.

KEYWORDS: Sb and Ce oxides. Nanostructures. Semiconductor. New synthesis routes. Carbothermal reduction. Ethanol sensor. Specific capacitance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de crescimento anisotrópico em nanofitas de SnO_2 .	6
Figura 2: Crescimento de nanofitas de ZnO dirigidas por (a,c) degraus e (b,d) discordâncias em parafuso.	7
Figura 3: Esquema das etapas de crescimento de nanoestruturas pelo mecanismo VLS e (b) processos físicos e químicos para crescimento do nanofio.	11
Figura 4: Esquema das etapas de crescimento através do mecanismo vapor-sólido (VS).	13
Figura 5: Diagrama do crescimento de um cristal via nucleação homogênea.	15
Figura 6: Energia livre de Gibbs em função do raio do cluster atômico para nucleação homogênea.	16
Figura 7: Esquema da formação de um núcleo cristalino a partir de uma fase vapor via nucleação heterogênea.	17
Figura 8: Energia livre de Gibbs para nucleação heterogênea em comparação com a energia livre de Gibbs para a nucleação homogênea.	18
Figura 9: Diagrama de fases p-x (pressão-composição) do sistema Sb-O para $T = 850 \text{ K}$.	20
Figura 10: Estrutura cristalina de (a) senarmontita e (b) valentinita com detalhes da unidade de Sb_4O_6 contida nelas.	21
Figura 11: Estruturas sintetizadas por Cebriano et al. através do método de oxidação térmica utilizando (a) pastilhas de Sb, (b) placas de Si, pastilhas de Sb dopadas com (c) Cr e (d) Sn como substratos.	22
Figura 12: (a) Nanofitas de seção elíptica, (b) nanofitas de seção quadrada e (c) nanofios coaxiais de Sb_2O_3 produzidos por Deng et al através de um método de oxidação em meio aquoso.	23
Figura 13: Estrutura de banda para as fases cúbica (a) e ortorrômbica (b) de Sb_2O_3 . O nível de Fermi (linha vermelha) foi configurado para 0 eV.	25
Figura 14: Estrutura cristalina da fase (a) ortorrômbica e (b) monoclinica de Sb_2O_4 . Os átomos de O e os íons Sb^{3+} e Sb^{5+} são representados pelas cores vermelho, roxo e verde, respectivamente.	27
Figura 15: (a-b) Nanobastões de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ sintetizados por Ren et al utilizando uma rota hidrotermal e (c-d) nanofios de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ sintetizados por Kim et al utilizando oxidação térmica via mecanismo VLS.	28
Figura 16: Estrutura de bandas de (a) $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e (b) $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$.	29
Figura 17: Estrutura cristalina de (a) CeO_2 e (b) Ce_2O_3 .	31

Figura 18: Processo de formação de vacâncias em CeO_2 . Os elétrons liberados pela vacância passam a ocupar, cada um, o nível 4f de um átomo de Ce distinto.	32
Figura 19: (a-c) Nanoestruturas com morfologias variadas produzidas através de rota hidrotermal, (d) micelas aniônicas e (e,f) combustão.....	33
Figura 20: Estrutura de bandas calculada para CeO_2	34
Figura 21: Estrutura de bandas para material (a) condutor, (b) semicondutor e (c) isolante. ..	36
Figura 22: Estrutura de bandas de um semicondutor extrínseco (a) do tipo-n e do (b) tipo-p.	37
Figura 23: Principais mecanismos de condução encontrados em semicondutores.	38
Figura 24: Efeitos (a) eletrônicos, (b) geométricos e (c) bifuncionais causados por SMSI.	42
Figura 25: Diagrama dos processos possíveis para oxidação completa e parcial de etanol.	44
Figura 26: Curvas de TGA e DTG para casca de arroz obtidas em fluxo de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C/min}$	48
Figura 27: Diagrama do espalhamento (a) Rayleigh e do espalhamento Raman no modo (b) Stokes e (c) Anti-Stokes. Os índices ν_r e ν_v representam a energia do fóton incidente e a energia da vibração, respectivamente.	49
Figura 28: Ilustração dos processos de excitação e emissão para um material genérico.	51
Figura 29: Curva I-V para junção Schottky sob polarização direta (quadrante I) e sob polarização reversa (quadrante III) mostrando o comportamento retificador.	55
Figura 30: Curva I-V característica para uma junção ôhmica.	56
Figura 31: Forma de onda do potencial à célula eletroquímica em medidas de VC.	59
Figura 32: Voltamograma característico de (a) processos faradâicos e (b) processos não-faradâicos. Os termos I_{pa} , I_{pc} , s e C_d indicam a corrente de pico anódica, a corrente de pico catódica, a velocidade de varredura e a capacitância da dupla camada, respectivamente.	60
Figura 33 - Curvas características do (a) potencial e da (c) corrente, em função do tempo, para medidas de cronoamperometria.....	61
Figura 34: (a) Aparato experimental utilizado para síntese das amostras de Sb_2O_3 do lote A e (b) diagrama das condições experimentais.....	64
Figura 35: Gráfico da temperatura em função da posição do tubo para temperaturas de 600 e $650\text{ }^\circ\text{C}$	66
Figura 36: Aparato experimental utilizado para síntese das amostras de Sb_2O_3 do lote B.	66
Figura 37: (a) Fotografia dos cadinhos utilizados na síntese e (b) Diagrama as condições experimentais usadas na produção das amostras de Sb_2O_4	68
Figura 38: (a) Esquema das condições experimentadas para a síntese de CeO_2 e (b) mapa do forno com indicação do local e temperatura onde as estruturas foram coletadas.....	70

Figura 39: Esquema da fabricação dos dispositivos baseados em nanobastões de Sb_2O_3 . (a) Padrão de contatos evaporados sobre o substrato com auxílio da técnica de máscara de sombra, representação da (b) vista superior e (c) vista lateral do dispositivo após a deposição dos nanobastões de Sb_2O_3 sobre os contatos e o tratamento térmico.....	71
Figura 40: Esquema de medida usando método de duas pontas.	72
Figura 41: Configuração experimental utilizada para obtenção das curvas $I \times V$ e de $I \times T$	73
Figura 42: Esquema do processo de fabricação dos dispositivos baseados em nanofitas de Sb_2O_4 . (a) Representação do substrato utilizado para confecção do dispositivo, (b) padrão de contatos evaporados sobre as nanoestruturas de Sb_2O_4 e (c) vista lateral do dispositivo após o tratamento térmico.....	74
Figura 43: Configuração experimental utilizada em medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria.....	75
Figura 44: TGA e DTG realizada em uma atmosfera de N_2 com um taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ do precursor (7,8 mg) com uma composição de 95:5 em massa de $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{C}$, utilizado na síntese de Sb_2O_3	79
Figura 45: Gráfico da temperatura em função da posição no tubo para temperatura de patamar de 950°C usado na síntese das estruturas do lote A.	80
Figura 46: (a) Difratoograma do resíduo do precursor utilizado nas sínteses de Sb_2O_3 e a respectiva imagem de microscopia (detalhe). (b) Imagem de FEG-SEM do precursor usado nas sínteses.	81
Figura 47: Imagem FEG-SEM das microestruturas do lote A coletadas na (a-c) região 1, (d) região 2 e (e) região 3 da câmara de crescimento (tubo de alumina).	82
Figura 48: Padrão de difração obtido para amostras do lote A coletadas na (a) região 1, na (b) região 2 e na (c) região 3. No detalhe das figuras (a) e (b) são mostradas as estruturas cristalinas correspondentes às fases indexadas.....	84
Figura 49: Espectro Raman das amostras de Sb_2O_3 do lote A obtidos em temperatura ambiente: (a) microbastões ramificados coletados na região 1, (b) microesferas observadas sobre os microbastões ramificados, (c) microcristais coletados na região 2 e (d) microesferas e cristais tetraédricos coletados na região 3.	86
Figura 50: (a) Suporte usado para testes de regra de seleção Raman e (b) orientação da amostra na configuração paralela e perpendicular.	88
Figura 51: Espectro Raman em temperatura ambiente para (a) um microcristal de Sb_2O_3 cúbico e para (b) um bastão de Sb_2O_3 ortorrômbico.	89
Figura 52: (a) Curva I - V obtida em 300 K e (b) curva de resistividade em função da	

temperatura para o dispositivo de dois-terminais baseado em microbastões de Sb_2O_3	91
Figura 53: Fotografia das amostras de Sb_2O_3 <i>as-grown</i> sintetizadas em (a) 950 °C síntese B1 e (b) 650 °C síntese B4, respectivamente.....	94
Figura 54: Imagens de FEG-SEM das amostras sintetizadas usando o cadinho com borda em diferentes temperaturas: (a-b) 950 °C - síntese B1, (c) 850 °C - síntese B2, (d-e) 750 °C - síntese B3, (f-g) 650 °C - síntese B4 e (h-i) 600 °C - síntese B5.	95
Figura 55: Largura média das estruturas das sínteses B1 a B4 em função da temperatura de síntese.	97
Figura 56: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente para as amostras do lote B (sínteses B1 a B5), sintetizadas no cadinho com bordas.	98
Figura 57: Imagens de FEG-SEM das amostras do lote B sintetizadas em (a-e) 650 °C e (f) 600 °C usando um cadinho sem bordas.....	99
Figura 58: Gráfico da largura média das estruturas do lote B sintetizadas usando o cadinho sem bordas em diferentes posições.....	101
Figura 59: Espectro Raman das amostras sintetizadas com o cadinho aberto em diferentes condições.	102
Figura 60: (a,b) Imagens de FEG-SEM das micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 obtidas na região 3 da síntese do lote A, após a funcionalização com Pd.	104
Figura 61: (a) Padrão de difração e (b) espectro Raman, obtidos em temperatura ambiente, para a amostra de Sb_2O_3 decorada com Pd. Os planos atômicos indicados nas cores azul e verde, no difratograma em (a), são referentes à Sb_2O_3 cúbico e Pd cúbico, respectivamente.	105
Figura 62: (a) Imagem de TEM da amostra de Pd/ Sb_2O_3 . A área destacada foi usada para análise de SAED que é mostrada no detalhe; (b) Imagem de HRTEM para um conjunto de nanopartículas de Pd/ Sb_2O_3 com indicação dos planos cristalinos identificados; (c-f) Imagem de TEM e mapa dos elementos correspondentes (Pd, Sb e O, respectivamente) obtidos por EDX.	106
Figura 63: (a) Voltamogramas cíclicos para o suporte Sb_2O_3 em diferentes taxas de varredura. O detalhe mostra o gráfico de Δi versus velocidade de varredura e o ajuste linear usado para determinar a capacitância específica; (b) Perfis VC comparativos para Pd- Sb_2O_3 e Pd-C em 0,1 M de KOH; (c) perfis VC de oxidação de etanol nos eletrodos de Pd- Sb_2O_3 e Pd/C; (d) medidas de cronoamperometria em uma solução de 0,1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ para Pd- Sb_2O_3 e Pd/. O detalhe mostra a mesma medida de cronoamperometria para um período de 2 horas.	108

Figura 64: Voltamogramas cíclicos para catalisador Pd/C em uma solução de 0,1 M KOH + 1,0 M C ₂ H ₅ OH a uma (a) velocidade de varredura de 5 mV/s (b) e 50 mV/s usando um limite positivo superior de 0,4 V vs. Ag/AgCl (3M).	111
Figura 65: Curva de calibração da amostra de Pd/Sb ₂ O ₃ para detecção de etanol com concentrações até (a) 900 mM e (b) 50 mM.....	113
Figura 66: Perfil de temperatura do forno Lindberg Blue M para temperatura de patamar de 950 °C usado na síntese de Sb ₂ O ₄ . Em detalhe observa-se o caráter macroscópico de cada amostra produzida nas diferentes regiões do forno.	114
Figura 67: Padrão de difração de raios X obtido para as amostras <i>as-grown</i> coletadas na (a) região 1, (b) nos substratos e na (c) região 3. O detalhe em (a) mostra o esquema da estrutura cristalina de α -Sb ₂ O ₄	115
Figura 68: Espectro Raman obtido para as (a) microfitas coletadas na região 1 e para as (b) nanofitas ramificada crescidas sobre os substratos.....	117
Figura 69: Imagens de FEG-SEM das amostras coletadas na (a-b) região 1, (c) na região 3 e (d-f) nos substratos.	118
Figura 70: (a) Imagem de TEM de uma nanofita de Sb ₂ O ₄ e (b) imagem de HRTEM de uma região na borda da nanofita.	120
Figura 71: Imagens de FEG-SEM do substrato cuja síntese foi interrompida em (a) 850°C antes da oxidação e após (c) 5 min, (e) 10 min e (f) 15 min o início da oxidação. O espectro Raman da amostra obtida em 850°C e após 5 min de oxidação é mostrado nos painéis (b) e (d), respectivamente. No painel (g) é apresentado um mapa de composição para uma região da amostra obtida após 1 hora de oxidação.	122
Figura 72: Esquema do modelo de crescimento das nanofitas em zigue-zague ramificadas de Sb ₂ O ₄	124
Figura 73: Curvas I-V para o dispositivo de dois-terminais baseado nas estruturas de Sb ₂ O ₄ crescidas sobre o substrato de Si/SiO ₂ , obtidas em diferentes temperaturas.....	125
Figura 74: Espectro de fotoluminescência das microfitas ramificadas de Sb ₂ O ₄ obtidas com uma excitação de $\lambda = 325$ nm em T = 7,7 K.....	126
Figura 75: Curva de TGA realizada em uma atmosfera de N ₂ com um taxa de aquecimento de 5°C/min do precursor (9,6 mg) com uma composição de 95:5 em massa de CeO ₂ :C, utilizado na síntese de CeO ₂	128
Figura 76: Imagens de FEG-SEM obtidas para o (a) material precursor (95:5) e para as (b-d) estruturas obtidas na síntese.	130
Figura 77: Padrão de difração de raios X obtido para (a) o precursor (95:5) e para (b)	

microestruturas <i>as-grown</i> obtidas na síntese.	131
Figura 78: Espectro Raman das microestruturas porosas de CeO_2 obtido em temperatura ambiente.	132
Figura 79: (a) Comparação dos perfis voltamétricos dos eletrodos, obtidos em uma velocidade de varredura de 100 mV. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos (b) $\text{CeO}_2\text{-Nf}$ (20mg-20 μL), (c) C-Nf (20mg-20 μL) e (d) $\text{CeO}_2\text{-C-Nf}$ (18mg-2mg-20 μL) em diferentes taxas de varredura.	134
Figura 80: Gráficos obtidos através dos métodos de (a,c,e) Gileadi et al. e (b,d,f) Nagamuthu et al. para determinação da capacitância específica dos eletrodos de $\text{CeO}_2\text{-Nf}$, C-Nf e $\text{CeO}_2\text{-C-Nf}$, respectivamente.	136
Figura 81: Gráficos da redução da capacitância em relação ao valor inicial em função da velocidade de varredura para os eletrodos em estudo.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de síntese utilizados para síntese das amostras do lote B de Sb_2O_3	65
Tabela 2: Frequência e modos vibracionais obtidos para a fase ortorrômbica de Sb_2O_3 nas configurações paralela e perpendicular.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AESA	Área superficial eletroquimicamente ativa
ASA	Acrilonitrila-estireno-acrilato
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CBH	<i>Hopping</i> de barreira correlacionada
CT	Contra eletrodo
CV	Voltametria cíclica
CVD	Deposição química a vapor
DEFCs	<i>Direct Ethanol Fuel Cells</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
EOR	Reação de oxidação de etanol
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
FEG-SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo
FRET	Transferência de energia de ressonância Forster
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GGA+U	Aproximação do gradiente generalizado corrigida para interações coulombianas
HER	Reação de Evolução de Hidrogênio
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução
LIBs	baterias de íons de lítio
MBE	Epitaxia de feixe molecular
MOCVD	Deposição de vapor químico metal-orgânico
NNH	<i>hopping</i> entre primeiros vizinhos
OER	Reação de Evolução de Oxigênio
PBE-GGA	Aproximação funcional do gradiente generalizado de Perdew–Burke–Ernzerhof
PEM	membrana de troca de prótons
PL	Fotoluminescência
RBR	<i>reactive black-5</i>

RD	<i>Diffuse Reflection</i>
SAED	Padrão de difração de elétrons
SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura
SIBs	Baterias de íons de sódio
SMSI	Forte interações metal-suporte
TCN	Teoria clássica de nucleação
TCOs	Óxidos Condutores Transparentes
TEM	Microscópio Eletrônico de Transmissão
TGA	Análise de termogravimetria
TPB	Ponto de contorno das três fases
UPS	<i>Ultraviolet Photoemission Spectroscopy</i>
UV	Ultravioleta
UV-VIS	<i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i>
VC	Voltametria cíclica
VLS	Vapor-Líquido-Sólido
VRH	<i>hopping</i> de alcance variável
VS	Vapor-Sólido
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ϕ	função trabalho
σ	energia superficial
λ	comprimento de onda
θ	ângulo de contato
$\delta\alpha_p/Q_i$	derivada da polarizabilidade
α	taxa de supersaturação
e	carga elementar
ρ	resistividade
v_v	energia da vibração
v_r	energia do fóton incidente
Δi	diferença entre as correntes anódica e catódica
Z	número atômico
V	potencial externo (voltagem)
v	volume
U	energia interna
t	tempo
T	temperatura
S	entropia
s	velocidade de varredura
r^*	raio crítico
R	resistência
r	raio
q	sensibilidade
Q	carga volumétrica
pV	trabalho
p_0	pressão de vapor de equilíbrio da fase condensada
p	pressão de vapor
P	probabilidade de formação de um núcleo pelo mecanismo VS
N_f	Nafion
n	fator de idealidade
m_H	massa efetiva de buracos

m_e	massa efetiva de elétrons
m_a	massa de material ativo
k	constante de Boltzmann
J	densidade de corrente para um potencial externo V
I_r	densidade de corrente na varredura reversa
I_{pc}	corrente de pico catódica
I_{pa}	corrente de pico anódica
I_f	densidade de corrente na varredura direta
i_c	corrente catódica
i_a	corrente anódica
I	corrente
G	energia livre de Gibbs
F	constante de Faraday
ET	eletrodo de trabalho
E_G	energia do <i>band gap</i>
E_F	energia de Fermi
d	distância interplanar
D	coeficiente de difusão das espécies oxidadas
CT	contra-eletrodo
C_e	capacitância específica
C_d	capacitância da dupla camada
C^0	concentração das espécies oxidadas
b	inclinação da reta
Ar	argônio
A	área geométrica do eletrodo
1-D	unidirecional
ΔV	janela de potencial
ΔS	variação da entropia
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔG_V	energia livre volumétrica
ϕ_{sem}	função trabalho do semiconductor
ϕ_m	função trabalho do metal
ϕ_B	barreira Schottky
σ_{SV}	energia livre superficial da interface superfície-vapor

σ_{CV}	energia livre superficial da interface <i>cluster</i> -vapor
σ_{CS}	energia livre superficial da interface cluster-superfície
ρ_0	resistividade residual
ν_d	frequência de ligação dos átomos da fase vapor com o núcleo
α_p	polarizabilidade
m^*	massa efetiva do elétron
R_F	resistência dos fios
R_C	resistência dos contatos
Q_{ref}	carga consumida para adsorção de uma monocamada de hidrogênio
Q_m	carga média durante uma varredura anódica e catódica
Q_i	coordenada normal da vibração
Q_d	coeficiente de difusão das espécies da fase vapor no núcleo
I_n	taxa de nucleação
I_{hom}	taxa de nucleação homogênea
I_{het}	taxa de nucleação heterogênea
E_o	espécie na forma oxidada
E_R	espécie na forma reduzida
ρ_0	resistividade residual
$\rho_{0,M}$	resistividade de Mott
μ_i	potencial químico da espécie
μ_i	potencial químico da espécie
γ_{mis}	energia livre específica de <i>mismatch</i>
$T_{1/(1+d)}$	temperatura crítica de Mott
R_{Ce}	redução da capacitância específica
n_{hkl}	número de átomos no plano cristalino
E_{NNH}	Barreira de Coulomb entre estados localizados
E_c	nível mais baixo da banda de condução
$C_{e,s}$	capacitância específica na velocidade de varredura de interesse
$C_{e,i}$	capacitância específica do eletrodo a 2 mV/s
A^*	constante de Richardson para emissão termiônica
ΔG_{mis}^*	barreira de nucleação via <i>mismatch</i>
ΔG_{hom}^*	energia livre de Gibbs para nucleação homogênea
ΔG_{het}^*	energia livre de Gibbs para nucleação heterogênea

ΔG^* energia livre de Gibbs para formação de um núcleo estável

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT	III
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIV
SUMÁRIO	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 UMA VISÃO GERAL SOBRE O CRESCIMENTO DE CRISTAIS NANOESTRUTURADOS	5
3.1.1 Oxidação térmica e redução carbotérmica	9
3.1.2 Mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS)	11
3.1.3 Mecanismo Vapor-sólido (VS).....	13
3.2 TERMODINÂMICA E CINÉTICA DO CRESCIMENTO DE CRISTAIS	14
3.3 ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO	20
3.3.1 Trióxido de antimônio (Sb_2O_3)	20
3.3.2 Tetróxido de antimônio (Sb_2O_4)	26
3.4 ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_2).....	31
3.5 CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA EM ÓXIDOS SEMICONDUTORES.....	36
3.6 ÓXIDOS METÁLICOS NA ELETROQUÍMICA	40
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	46
4.1.1 Difratometria de raios X (DRX).....	46
4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	47
4.1.3 Espectroscopia Raman.....	48
4.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	51
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	51
4.2.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X (EDS)	53
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	53

4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA	54
4.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	57
4.4.1	Voltametria Cíclica (VC)	57
4.4.2	Cronoamperometria.....	61
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	63
5.1	SÍNTESE DOS ÓXIDOS SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS.....	63
5.1.1	Síntese de Sb_2O_3.....	63
5.1.1.1	Síntese de nanopartículas de $\text{Pd}/\text{Sb}_2\text{O}_3$.....	67
5.1.2	Síntese de Sb_2O_4.....	67
5.1.3	Síntese de CeO_2.....	69
5.2	CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS	70
5.2.1	Micro- e nanobastões de Sb_2O_3	70
5.2.2	Nanofitas ramificadas de Sb_2O_4	74
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	75
5.3.1	Preparação dos eletrodos de $\text{Pd}/\text{Sb}_2\text{O}_3$	76
5.3.1.1	Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (AESA).....	76
5.3.2	Preparação dos eletrodos de CeO_2	77
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
6.1	TRIÓXIDO DE ANTIMÔNIO (Sb_2O_3)	78
6.1.1	Refinamento da síntese de Sb_2O_3 - transição de microbastões para nanofitas (Lote B) 93	
6.1.2	Construção de sensor de etanol amperométrico a partir de micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 funcionalizadas com nanopartículas de Pd	103
6.2	TETRÓXIDO DE ANTIMÔNIO (Sb_2O_4)	114
6.3	ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_2).....	128
6.3.1	Determinação da capacitância das microesferas porosas de CeO_2.....	133
7	CONCLUSÃO	140
	REFERÊNCIAS	142

1 INTRODUÇÃO

A ideia de miniaturização de objetos e componentes mecânicos e eletrônicos surgiu ainda em meados do século XIX, para confecção de satélites, melhoria de microscópios eletrônicos de varredura e circuitos integrados. Muitos avanços foram feitos e, a partir de então, novas vertentes de estudo foram originadas culminando no surgimento da nanotecnologia, uma nova área científica com ênfase na produção, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados e no entendimento dos processos físicos e químicos em escala atômica [1].

Tradicionalmente, materiais nanoestruturados são definidos como aqueles em que pelo menos uma das dimensões tem tamanho menor que 100 nm. Assim, é possível obter materiais nanoestruturados unidimensionais tais como nanofios, nanofitas e nanotubos cuja largura/diâmetro está abaixo desse tamanho; estruturas bidimensionais tais como folhas de C, B, P, MoS₂, Pb, Si₂BN, com apenas uma ou algumas poucas camadas atômicas; e materiais tridimensionais como partículas, estruturas ramificadas, etc. Há ainda os materiais de dimensão zero, os chamados pontos quânticos, cujo diâmetro é tipicamente menor que 20 nm [2–4].

O grande interesse na produção de nanoestruturas vai além do efeito de miniaturização. Existe também um grande interesse em se entender efeitos físicos em escala reduzida, normalmente dominados pela Mecânica Quântica. Além disso, nanoestruturas apresentam uma razão área/volume muito elevada o que lhes confere propriedades mecânicas, elétricas, elásticas, químicas, magnéticas e ópticas, diferentes daquelas de seus análogos macrométricos (*bulk*). Essas alterações podem oferecer vantagens tais que viabilizem a confecção de dispositivos mais rápidos, sensíveis e precisos [4–6].

Nanoestruturas variadas têm sido utilizadas em diversas áreas, com múltiplas aplicações, dentre elas na eletrônica, optoeletrônica, conversão de energia solar, catálise, armazenamento de energia, detecção, tratamento de águas residuais, dentre outras. Do ponto de vista tecnológico, há um interesse em particular nas nanoestruturas unidimensionais especialmente as semicondutoras. Dada suas propriedades elétricas, estas estruturas podem ser aplicadas como elementos ativos em dispositivos eletrônicos [5,7].

Dentre os muitos materiais nanoestruturados, os óxidos condutores transparentes (TCOs – do inglês *transparent conductor oxides*) merecem destaque. Estes materiais

apresentam alta transparência óptica e alta condutividade elétrica¹, duas características contraditórias da perspectiva da estrutura de bandas clássica, mas que coexistem em TCOs graças a presença de defeitos intrínsecos que criam níveis eletrônicos dentro do *band gap* do material. A alteração da quantidade de defeitos pode levar a condutividade elétrica em óxidos desde um comportamento semicondutor a um comportamento metálico produzindo materiais com propriedades únicas [8].

A maioria dos TCOs, tais como ZnO, In₂O₃ e SnO₂ têm um comportamento semicondutor do tipo n no qual vacâncias de oxigênio desempenham um papel fundamental [9]. Outro candidato interessante nesse segmento e, que tem sido alvo de estudos mais recentes é o Sb₂O₃. Este óxido é altamente atraente do ponto de vista tecnológico, pois pode ser sintetizado em baixas temperaturas (< 1000 °C) e tem sido muito utilizado na indústria como retardante de chamas, agente catalítico, enchimento de polímero e aglutinante, em sua forma *bulk* [10].

Nas últimas décadas, nanoestruturas de Sb₂O₃ começaram a ganhar importância e a síntese de estruturas com morfologias variadas têm sido reportada [10]. O tetróxido de antimônio (Sb₂O₄), pertencente à mesma família de óxidos, também tem atraído interesse tecnológico. Este material é bastante utilizado, em combinação com outros óxidos, como catalisador na indústria química e se apresenta como um material promissor para aplicação em sensores e supercapacitores [11,12].

Óxidos a base de lantanídeos, tais como CeO₂, têm sido estudados nas últimas décadas. Céria tem se destacado pela sua alta atividade catalítica resultante da sua habilidade de formar sítios redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ em sua camada 4f. Dada as suas propriedades ópticas e alta estabilidade térmica este material tem sido testado para aplicações em absorvedores de UV, sensores, células solares, células combustíveis, proteção à corrosão, dentre muitas outras [13–15].

De modo geral, TCOs têm sido amplamente utilizados na área de eletroquímica, particularmente na área de catálise, como suporte de nanopartículas metálicas. A alta área superficial destes óxidos nanoestruturados combinada aos efeitos das fortes interações metal-suporte (SMSI, do inglês *Strong Metal-Support Interaction*) resultam em um aumento significativo das propriedades catalíticas do metal. Partículas metálicas suportada em óxidos variados têm sido utilizadas em aplicações de conversão de energia, hidrogenação, sensores analíticos, etc. [16,17].

O primeiro desafio para o uso de TCOs em aplicações tecnológicas é a definição de

¹ A concentração de portadores majoritários nesses materiais varia entre 10¹⁵ e 10¹⁹ cm⁻³ [137].

rotas de síntese de nanoestruturas quimicamente estáveis, com morfologia e estrutura cristalina bem definidas e controle da quantidade de defeitos a partir de métodos que proporcionem bom rendimento e reprodutibilidade. Muitas técnicas têm sido utilizadas com este intuito: métodos sol-gel, hidrotermal, epitaxia de feixe molecular (MBE), precipitação, deposição química a vapor (CVD), dentre outros. O tipo de síntese empregada pode determinar a morfologia, as propriedades, e potenciais aplicações da estrutura.

A partir dessas considerações, nesse estudo, óxidos de antimônio e óxido de cério foram sintetizados usando uma abordagem de baixo custo onde se empregam métodos de oxidação térmica e redução carbotérmica que combinam aspectos como alta reprodutibilidade e bom rendimento ao uso de infraestrutura simples. Diversos parâmetros de crescimento foram investigados a fim de se obter a rota de síntese mais adequada para o crescimento de nanoestruturas com qualidade cristalina e eletrônica. A morfologia, a estrutura, o mecanismo de crescimento bem como possíveis aplicações para estes materiais foram investigadas.

A presente tese está organizada conforme descrito a seguir.

No capítulo 2 é apresentada uma descrição dos objetivos, gerais e específicos, utilizados para delinear esse trabalho.

O capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica sobre os métodos de síntese, os mecanismos de crescimento e a termodinâmica envolvida na síntese de nanoestruturas bem como sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos óxidos em estudo: óxidos de Sb e Ce.

No capítulo 4 são apresentados os procedimentos experimentais empregados na síntese das amostras: os equipamentos utilizados, as condições de crescimento, os parâmetros de controle empregados, bem como as metodologias usadas para caracterizações estruturais. Os métodos de preparação das amostras para medidas elétricas e eletroquímicas também são descritas neste capítulo. O capítulo 5 traz uma breve descrição das técnicas de caracterização estruturais, eletrônicas e ópticas empregadas neste estudo.

No capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos a partir de diferentes técnicas de caracterização e as discussões pertinentes a estes estudos. Este capítulo está dividido em três subseções principais, cada uma delas relacionada à análise das nanoestruturas obtidas de cada óxido: Sb_2O_3 , Sb_2O_4 e CeO_2 .

O último capítulo desta tese apresenta as conclusões acerca dos estudos destes materiais.

2 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Produzir nanoestruturas de óxidos de antimônio e cério com alta qualidade cristalina usando uma abordagem de baixo custo através de rotas simples e reprodutíveis e buscar aplicações tecnológicas para estes materiais.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sb_2O_3
 - I. Síntese de nanoestruturas cristalinas de Sb_2O_3 via redução carbotérmica;
 - II. Investigação dos mecanismos de crescimento de nanoestruturas;
 - III. Investigação da condutividade elétrica de nanobastões de Sb_2O_3 ortorrômbico;
 - IV. Caracterização eletroquímica de micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 cúbico e determinação da sua capacitância;
 - V. Funcionalização de partículas de Sb_2O_3 cúbico com nanopartículas de Pd e desenvolvimento de aplicações tecnológicas;
 - VI. Refinamento da síntese de Sb_2O_3 para produção de nanofitas livres de ramificações e renucleação em baixas temperaturas sem uso de catalisador ou substrato.
- Sb_2O_4
 - I. Síntese e caracterização de nanoestruturas de Sb_2O_4 através da técnica de oxidação térmica via mecanismo VLS.
 - II. Investigação das falhas do mecanismo VLS detectadas na síntese;
 - III. Estudo da condutividade elétrica e propriedades ópticas de nanofitas de Sb_2O_4 ortorrômbico;
- CeO_2
 - I. Síntese de nanoestruturas de CeO_2 em baixas temperaturas através do método de redução carbotérmica associada com o mecanismo VS;
 - II. Caracterização morfológica e estrutural das nanoestruturas e investigação dos efeitos da composição do precursor na síntese;
 - III. Caracterização eletroquímica das nanoestruturas de CeO_2 ;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre assuntos mais importantes envolvidos no desenvolvimento deste trabalho. São apresentadas as técnicas e mecanismos de crescimento para nanoestruturas bem como a termodinâmica envolvida no processo de crescimento de cristais. As propriedades dos óxidos de antimônio e cério e suas aplicações também são descritas ao longo do capítulo bem como os estudos mais recentes na área. Os principais aspectos da condutividade eletrônica em semicondutores e das propriedades eletroquímicas e catalíticas de óxidos metálicos são ainda apresentados no fim do capítulo.

3.1 UMA VISÃO GERAL SOBRE O CRESCIMENTO DE CRISTAIS NANOESTRUTURADOS

Materiais nanoestruturados, aqueles em que uma das dimensões está na faixa de 1 a 100 nm, se tornaram importantes para os recentes avanços tecnológicos devido à suas características físico-químicas ajustáveis, advindas dos efeitos quânticos aos quais estão sujeitas e de sua elevada razão área/volume [18].

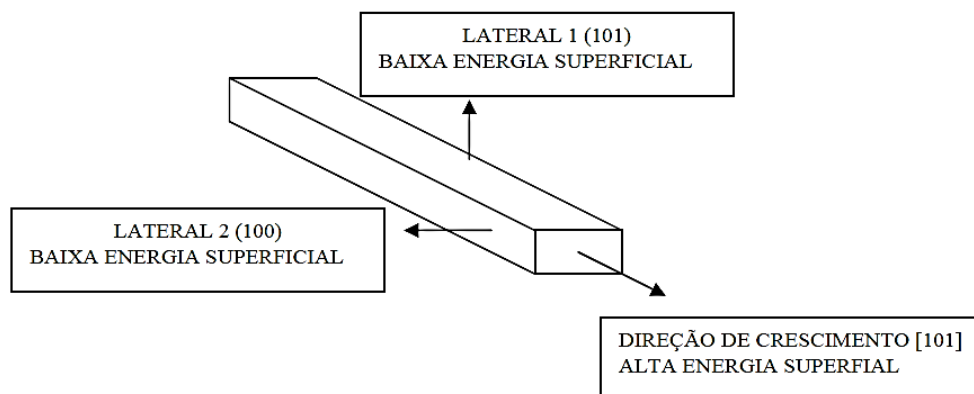
Nesse trabalho, buscou-se crescer nanoestruturas unidirecionais e para isso é necessário entender o porquê crescer uma nanoestrutura e como fazê-lo a partir do controle termodinâmico e cinético durante a síntese.

O sucesso no crescimento de nanoestruturas unidirecionais envolve dois parâmetros principais: o controle das taxas de supersaturação e a anisotropia da taxa de crescimento dos planos cristalinos [19].

Na etapa inicial de cristalização, ocorre uma competição no crescimento dos planos cristalinos (anisotropia). Normalmente, os planos com maior energia superficial são mais instáveis, sendo mais facilmente ligados aos átomos da fase gasosa, de modo que estes planos apresentam uma taxa de crescimento elevada. Assim, o crescimento ocorre na direção do plano com maior energia superficial na tentativa de minimizar a área exposta e reduzir a quantidade de energia superficial livre [20].

A Figura 1 mostra um esquema do comportamento anisotrópico da taxa de crescimento observado em nanofitas de SnO_2 , por exemplo [20].

Figura 1: Diagrama de crescimento anisotrópico em nanofitas de SnO₂.



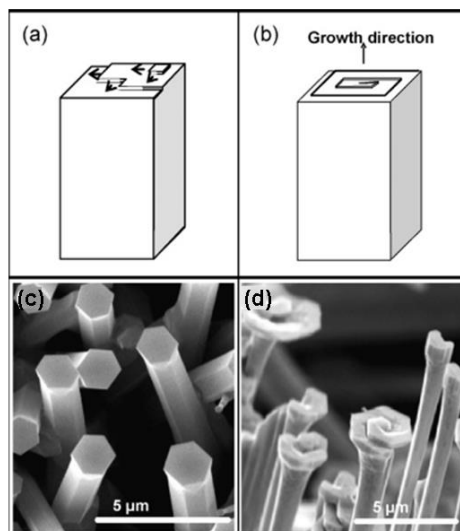
Fonte: [20].

A taxa de supersaturação α corresponde à razão entre a pressão de vapor (p) e a pressão de vapor de equilíbrio (p_0) da fase condensada a uma dada temperatura T . Este é um parâmetro essencial no crescimento de cristais, pois determina a morfologia das nanoestruturas obtidas. Sistemas com altas temperatura e taxas de supersaturação favorecem o crescimento de estruturas planas bidimensionais como morfologia de folhas e placas, baixas temperaturas e taxas de supersaturação favorecem o crescimento anisotrópico o que leva a formação de fios e fitas enquanto níveis intermediários de saturação favorecem a formação de microcristais e, níveis de saturação excessivamente altos favorecem a síntese de nanopartículas [21,22].

De acordo com a teoria clássica de crescimento de cristal, em baixos regimes de saturação (como aqueles necessários para formação de nanofios e nanofitas) o processo é impulsionado pela presença de defeitos na superfície tais como degraus e discordâncias. Isto porque esses defeitos atuam como sítios energeticamente favoráveis para a deposição de novos átomos/moléculas permitindo a formação de uma nova camada do cristal [19,23].

A Figura 2 mostra como estes defeitos podem determinar o tipo de morfologia encontrada ao final de uma síntese, nesse caso, ZnO.

Figura 2: Crescimento de nanofitas de ZnO dirigidas por (a,c) degraus e (b,d) discordâncias em parafuso.



Fonte: [19].

Superfícies ricas em degraus dão origem a um crescimento em camadas (**Figura 2-a,c**) e na presença de discordâncias em parafuso a estrutura cresce em espiral (**Figura 2-b,d**).

Assim, o crescimento de nanoestruturas unidirecionais consiste no uso de baixas taxas de superstauração em que o crescimento é dirigido por defeitos tais como discordâncias e degraus e a anisotropia das taxas de crescimento dos planos cristalinos é favorecida. Na **seção 3.2**, a termodinâmica envolvida no processo de nucleação e crescimento das nanoestruturas será detalhada.

Vale apresentar nesse ponto, os métodos mais comuns usados para síntese de nanoestruturas 1-D, dentre eles, método de *template*, síntese hidro- ou solvotermal, método de ablação a laser, epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição de vapor químico (CVD), dentre outros.

O método de *template* utiliza substâncias com estrutura/forma ordenada na escala nanométrica como modelos para controlar a morfologia, o tamanho e o arranjo das nanoestruturas. Assim, além de *templates* sinteticamente fabricados como aqueles de óxido de alumínio e de silício poroso, minerais e conjuntos moleculares biológicos podem ser usados como *templates* naturais para produção de nanoestruturas. Os *templates* podem ser tanto físicos guiando a direção de crescimento, quanto químicos participando de alguma reação/transformação na síntese das nanoestruturas. Nanoestruturas de GaN, SiO₂, ZnO e TiO₂ têm sido sintetizadas com sucesso através desse método. Este método garante alto controle sobre a morfologia das nanoestruturas, mas possui alto custo e consome muito tempo para obtenção de um resultado satisfatório [24–26].

A síntese hidrotermal/solvothermal consiste em dissolver sais e complexos metálicos precursores em água (hidrotermal) ou em um solvente (solvothermal) aquecidos e sob pressão em um recipiente fechado (por exemplo, uma câmara). O processo é mantido por várias horas para permitir a nucleação e crescimento das nanoestruturas. Este método tem sido utilizado para produzir nanoestruturas variadas dentre elas Sb_2O_4 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 e WO_3 [27–30]. A síntese hidrotermal/solvothermal é eficiente e relativamente barata, mas o controle da morfologia geralmente envolve o uso de surfactantes prejudiciais ao meio ambiente [27–32].

Na ablação a laser, a energia pulsada do laser é direcionada à superfície de um precursor sólido (alvo) liberando átomos/moléculas, íons, fragmentos e sólidos formando uma pluma de plasma (nuvem de material vaporizado e/ou plasma). Conforme o material é liberado a pluma cresce e supersatura sofrendo um rápido resfriamento devido à expansão do gás o que resulta na nucleação e crescimento das nanoestruturas na fase vapor ou sobre um substrato [31]. Este método pode ser empregado para fabricação de nanoestruturas de óxidos tais como CeO_2 , InO_x , CuO , WO_3 , dentre outros [33–35]. A síntese por ablação a laser fornece mais controle sobre a morfologia e qualidade das nanoestruturas, mas o processo em si é caro e inadequado para produção em massa [32].

A técnica de MBE consiste no crescimento epitaxial camada-a-camada de filmes finos e nanoestruturas em condições de ultra alto vácuo ($\sim 10^{-11}$ torr). Precursores de alta-pureza são aquecidos e um feixe gasoso do material é produzido e direcionado para o substrato sobre o qual os átomos adsorvem e cristalizam. Esta técnica permite o crescimento em baixas temperaturas e com baixas taxas de crescimento com controle no nível da camada atômica, o que permite um excelente controle da morfologia e dimensões das nanoestruturas. Nanoestruturas de InAs , GaAs , ZnSe , InAs/GaAs , Si , dentre outras têm sido sintetizadas, com excelente qualidade cristalina, a partir desse método [3,19,36–38]. No entanto, os custos para instalação e manutenção dos equipamentos são altos e devido à possibilidade de contaminação apenas alguns poucos precursores podem ser utilizados no crescimento, o que limita a variedade de materiais produzidos [39,40].

O método de crescimento CVD é caracterizado pela natureza gasosa dos reagentes que se dissociam e/ou reagem em um ambiente ativado o que permite a formação do produto sólido de quase qualquer forma e tamanho, sobre a superfície de um substrato. É um dos métodos mais versáteis para produção de nanoestruturas e pode ser utilizado para produzir materiais diversos tais como Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SnO_2 , Fe-TiO_2 , dentre outros [41–43]. O método CVD é atrativo devido à alta taxa de deposição, capacidade de produção de materiais puros, reprodutibilidade da síntese, controle da estrutura cristalina, morfologia e orientação

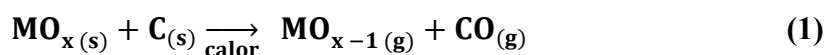
das nanoestruturas através dos parâmetros do processo e capacidade de produzir materiais em escala industrial. Em contrapartida, esse processo pode apresentar desvantagens como uso de precursores altamente tóxicos, inflamáveis e/ou explosivos, uso de precursores caros como organometálicos, pode gerar subprodutos perigosos (CO, H₂, HF, etc.), aumento do custo de fabricação devido ao uso de reator e/ou sistema de vácuo, etc [44,45].

Dentre as muitas variações do processo CVD as técnicas de evaporação térmica e redução carbotérmica merecem destaque. Estas técnicas eliminam a maioria das desvantagens do processo CVD: elas fazem uso de reatores simples (tubos de alumina ou quartzo), não requerem o uso de sistema de vácuo, em sua maioria fazem uso de precursores orgânicos não-tóxicos e permitem o uso de equipamentos simples para ativação da reação (normalmente, fornos elétricos). Na seção seguinte, são apresentadas descrições mais detalhadas sobre essas variantes do processo CVD e o seu uso para produção de óxidos nanoestruturados.

3.1.1 Oxidação térmica e redução carbotérmica

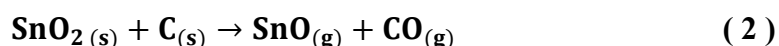
Conforme exposto na seção anterior, existem muitas técnicas utilizadas para produção de nanoestruturas de óxidos com alto ponto de fusão (> 1000 °C). Vamos agora dar ênfase a duas delas: a oxidação térmica e a redução carbotérmica, que são foco deste trabalho. Ambas as técnicas são processos CVD termicamente ativados e consistem basicamente em um processo de evaporação, transporte e condensação do material precursor.

O processo de redução carbotérmica é um método de evaporação em que uma fonte de carbono é usada como agente redutor. O precursor utilizado nessa técnica é composto de uma fonte carbono (grafite, negro de fumo, entre outros) misturado ao óxido que se deseja obter, a fonte de carbono auxilia no processo de evaporação do precursor porque o carbono reduz o estado de oxidação do óxido precursor facilitando a sua evaporação [43,46,47]. Uma das grandes vantagens dessa técnica é a possibilidade de se obter materiais nanoestruturados em temperaturas mais baixas que nas demais técnicas convencionais de evaporação. A reação geral para a redução carbotérmica é:

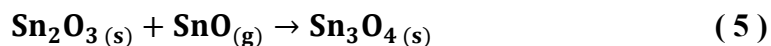
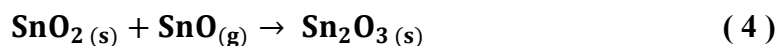


As moléculas do subóxido produzido durante a reação (equação 1) geralmente são mais instáveis e, em temperatura e pressão adequadas, podem se recombinar facilmente dando origem a novas moléculas atuando como fonte para o crescimento do óxido desejado.

No caso da síntese de nanofitas de Sn_3O_4 via redução carbotérmica [48], por exemplo, SnO_2 e grafite são usados como precursor. Em temperaturas adequadas ($\sim 1260^\circ\text{C}$), SnO_2 e grafite reagem dando origem a SnO gasoso e gás CO , de acordo com a seguinte reação:



Os gases formados são transportados pelo fluxo de N_2 para regiões mais frias do forno, onde SnO se oxida parcialmente em SnO_2 e Sn . Nesta temperatura, o SnO_2 condensado adsorve vapor de SnO dando origem ao Sn_3O_4 , conforme descrito pelas equações seguintes [48]:



Na técnica de oxidação térmica, ocorre simplesmente a sublimação do metal precursor e posterior oxidação em uma câmara de síntese. Após a sublimação, o vapor é transportado para uma região mais fria e condensa formando a fase nanoestruturada desejada. Sínteses via oxidação térmica são bastante utilizadas quando o metal apresenta ponto de vaporização relativamente baixo, caso contrário é necessário o uso de temperaturas muito elevadas o que inviabiliza a síntese. Nanofios e nanofitas de CuO [49], ZnO [50], In_2O_3 [34], TiO_2 [42], SnO_2 [51], dentre outros têm sido sintetizadas através desse método.

Ambas as técnicas exigem um bom controle da temperatura, do precursor, do tempo e da atmosfera de síntese. Além disso, o bom rendimento e a boa reprodutibilidade são atrativos para produção de nanoestruturas através dessas técnicas [52]. Estas técnicas apresentam como desvantagens a falta de um controle mais refinado sobre a morfologia e orientação das nanoestruturas sintetizadas.

As nanoestruturas de óxido obtidas a partir dessas técnicas podem ser sintetizadas com o auxílio de partículas catalisadoras ou não, através de dois mecanismos distintos,

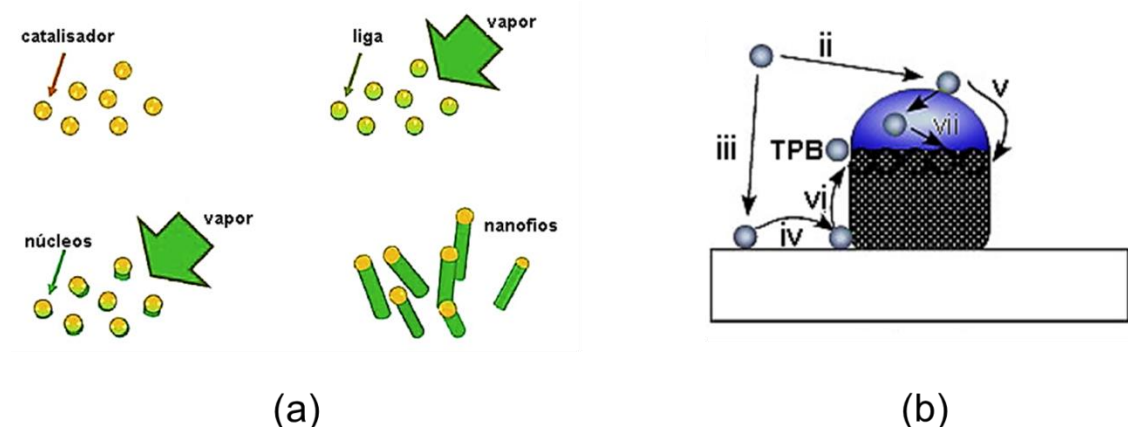
respectivamente, o mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) ou o mecanismo vapor-sólido (VS), que serão detalhados nas seções seguintes.

3.1.2 Mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

No mecanismo VLS, o crescimento de nanoestruturas ocorre devido à adsorção da fase gasosa em gotas de metal líquido, que atuam como catalisadores para o crescimento. O processo se inicia com a formação do vapor devido ao aquecimento do material precursor, que então é transportado por difusão para regiões de menor temperatura, onde se encontram os substratos. Com o aumento da temperatura, as partículas catalisadoras dão origem a gotas líquidas de metal que passam a adsorver e incorporar as moléculas na fase gasosa formando uma liga. Conforme a adsorção de vapor aumenta, a gota líquida supersatura dando início a nucleação. O núcleo formado passa a orientar o crescimento o que resulta na formação de nanoestruturas unidimensionais. O crescimento do cristal ocorre pela precipitação na interface líquido-sólido. A nanoestrutura apresenta uma pequena esfera em sua extremidade, esta morfologia é a “assinatura” do crescimento VLS [53,54].

Na Figura 3 é mostrado um esquema com as etapas de um crescimento via VLS.

Figura 3: Esquema das etapas de crescimento de nanoestruturas pelo mecanismo VLS e (b) processos físicos e químicos para crescimento do nanofio.



Fonte: adaptado de [54,55].

O crescimento de nanofios via mecanismo VLS envolve vários processos físicos e químicos, como mostrado na Figura 3-b. Pode ocorrer adsorção do precursor, dissociativa ou

molecular, no (i) nanofio, (ii) no catalisador e (iii) no substrato. Difusão superficial pode ser observada através do (v) catalisador e (vi) ao longo das paredes laterais do nanofio e a difusão de material pode ocorrer (vii) dentro da partícula catalisadora e na sua superfície [55].

Para que ocorra o crescimento dos nanofios, a taxa de crescimento unidirecional deve ser elevada. Isto ocorre quando a nucleação ocorre preferencialmente na interface catalisador-cristal e/ou no ponto de contorno das três fases (TPB na Figura 3-b). Nessa região, a probabilidade de adsorção é maior do que nas outras superfícies, a supersaturação é elevada e a energia livre de Gibbs pode ser minimizada, o que favorece a nucleação [56]. A gota de catalisador líquido, normalmente, tem uma probabilidade de adsorção maior (coeficiente de aderência) devido ao coeficiente de acomodação elevado em relação às superfícies sólidas.

As partículas metálicas catalisadoras podem ser diretamente dispersas sobre o substrato, o que resulta em um melhor controle do diâmetro dos nanofios, visto que o diâmetro da gota metálica limita o crescimento lateral do nanofio; ou podem ser obtidas a partir da deposição de um filme do catalisador sobre o substrato. Tradicionalmente filmes e partículas de Au têm sido utilizados como catalisadores dado à sua disponibilidade, baixa toxicidade e estabilidade química. No entanto, outras partículas metálicas tais como Cu, In, Bi, Cd, Pb, Pd e Sn têm sido empregados como catalisadores para o crescimento de óxidos nanoestruturados [5,6].

Na prática, o diâmetro do nanofio será limitado pela taxa de difusão nas paredes laterais da estrutura. Se esta taxa for reduzida ou suprimida, o diâmetro da partícula e dos nanofios serão comparáveis. Se o vapor precursor deixar de ser fornecido ou se a temperatura for reduzida abaixo de um valor crítico, o crescimento será interrompido e os nanofios podem ter um diâmetro menor que o da gota catalítica [55].

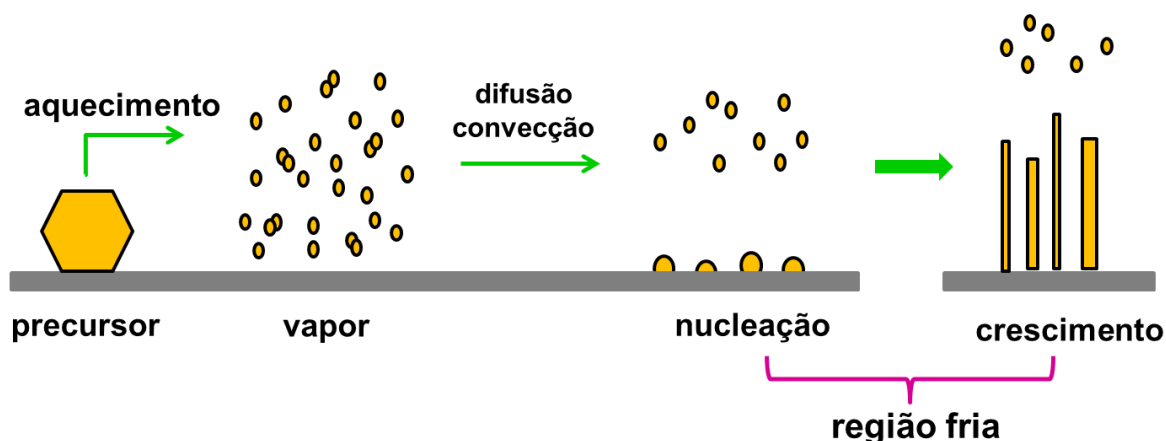
A temperatura é um fator decisivo para todo o crescimento e pode afetar vários processos durante o crescimento. Processos de adsorção sobre o catalisador ou sobre o nanofio, a formação do cristal na interface sólido-líquido e o crescimento sobre as paredes laterais do nanofio, por exemplo, são processos termicamente ativados que dependem exponencialmente da temperatura [54].

O mecanismo VLS é o método mais utilizado para crescimento de nanofios, mas também se aplica ao crescimento de outras estruturas unidimensionais como nanotubos, nanobastões e nanofitas e constitui um mecanismo bastante eficiente para controle do diâmetro das nanoestruturas.

3.1.3 Mecanismo Vapor-sólido (VS)

No mecanismo de crescimento por vapor-sólido (VS), o vapor é diretamente adsorvido por um substrato/superfície sem o auxílio de partículas catalisadoras. O vapor é adsorvido em sítios preferenciais: superfícies microscopicamente rugosas ricas em defeitos atômicos tais como degraus, dobras e discordâncias nos quais os átomos se depositam mais facilmente; dando início a nucleação e posterior crescimento das nanoestruturas. Superfícies microscopicamente lisas, em que os átomos estão muito bem arranjados, apresentam baixa interação com o vapor [19,58]. A Figura 4 apresenta um diagrama do crescimento de nanoestruturas através do mecanismo VS em um processo de evaporação térmica típico.

Figura 4: Esquema das etapas de crescimento através do mecanismo vapor-sólido (VS).



Fonte: Autor.

O material precursor é colocado na região quente para que a formação da fase vapor ocorra, o vapor formado é transportado para uma região mais fria aonde irá se condensar sobre superfícies reativas (localizadas nos substratos ou na própria câmara do forno) dando início à formação de núcleos de crescimento. Com a contínua chegada de vapor, os núcleos crescem atingindo um tamanho crítico e evoluem formando a nanoestrutura.

Além de servir como sítios preferencias, defeitos atômicos podem ser usados para dirigir e mesmo controlar o processo de crescimento e a geometria de nanoestruturas unidimensionais de uma maneira semelhante ao que pode ser feito utilizando-se partículas catalisadoras. Rackauskas et al. [49] e Smith et al. [59] apresentam trabalhos interessantes, em que esta metodologia foi utilizada para controlar a morfologia de nanofios de óxido de cobre e tungstênio, respectivamente.

Este mecanismo de crescimento apresenta algumas vantagens em relação ao método

VLS tais como a ausência de partículas catalisadoras e consequentemente, eliminação de qualquer possibilidade de contaminação da nanoestrutura pelo catalisador e, portanto, redução de custos de produção dado que geralmente se utiliza metais nobres como catalisador. Além disso, em sistemas adequados, substratos podem se tornar desnecessários reduzindo ainda mais os custos de síntese.

A probabilidade de formação de um núcleo pelo mecanismo VS pode ser expressa por [26,60]:

$$P = A \exp \left(-\frac{\pi \sigma^2}{k^2 T^2 \ln \alpha} \right), \quad (6)$$

onde A é uma constante empírica, σ é a energia superficial, α é a taxa de supersaturação, T é a temperatura em Kelvin, k é a constante de Boltzmann.

A energia superficial σ é dada pelo produto entre o potencial químico da espécie μ_i e o número de átomos no plano cristalino n_{hkl} . Note, portanto, que planos menos compactos possuem baixa energia superficial e maior probabilidade de nucleação. No entanto, estes planos têm baixa energia de ligação e alta probabilidade de desorção. O balanço entre esses dois parâmetros é o responsável pela formação dos planos cristalinos de baixa compactação que fecham a estrutura [33].

3.2 TERMODINÂMICA E CINÉTICA DO CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O crescimento de cristais pode ser visto como um processo de transição de fase entre as fases gasosa ou líquida para fase sólida. Assim, compreender a termodinâmica das transformações de fase permite definir as condições favoráveis à formação do cristal e a força motriz desse crescimento.

Podemos caracterizar o sistema de crescimento a partir da energia livre de Gibbs (G) e de suas variações. A energia livre de Gibbs é uma função de estado e expressa a quantidade de energia necessária para criar um sistema (nesse caso, um núcleo cristalino) em temperatura e pressão constantes [61]. Essa função pode ser dada por:

$$G = U + pv - TS, \quad (7)$$

onde U é a energia interna do sistema, p é a pressão, v é o volume necessário para ocupar o volume v do

sistema a pressão constante p e TS é o ganho de energia na forma de calor absorvido no entorno com temperatura constante T devido ao aumento de entropia S na criação do sistema.

Para processos irreversíveis, a entropia do sistema sempre aumenta de modo que a energia livre de Gibbs sofrerá um decréscimo. Como a maioria dos processos espontâneos é irreversível, o cálculo da variação da energia livre de Gibbs consiste em uma maneira de avaliar a espontaneidade de um processo.

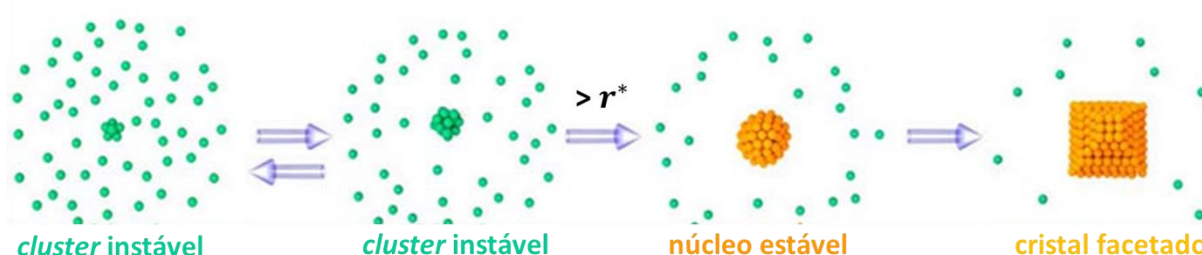
Gibbs foi o primeiro a propor uma investigação para o crescimento cristalino a partir das transformações de fase [61]. Suas formulações compõem a base da teoria clássica de nucleação (TCN). Conforme a TCN, o crescimento de cristais é dirigido pelo processo de nucleação. Esta é a etapa inicial do crescimento, fundamental para o desenvolvimento do cristal, controlada termodinamicamente pela energia livre de Gibbs e cineticamente pela taxa de nucleação.

A formação do cristal a partir de fase vapor é dividida em duas etapas: a nucleação que envolve formação de um núcleo ativo e o crescimento que consiste na evolução do núcleo através da incorporação de espécies reagentes [62]. A nucleação pode ser dividida em nucleação homogênea e nucleação heterogênea.

A nucleação homogênea ocorre no próprio meio, não é necessário uma superfície para deposição dos núcleos. Inicialmente, um *cluster* (pequeno aglomerado de átomos) é formado; com a adição de novos átomos e/ou moléculas do meio, o *cluster* atinge um tamanho crítico a partir do qual se torna estável dando início ao crescimento. A estabilidade é alcançada apenas quando o potencial químico do *cluster* torna-se menor que o da fase vapor. A partir deste tamanho crítico, o crescimento é favorecido, pois qualquer aumento do núcleo leva a uma redução da energia livre de Gibbs do sistema [20,63].

A Figura 5 mostra o processo de formação de um núcleo via nucleação homogênea.

Figura 5: Diagrama do crescimento de um cristal via nucleação homogênea.



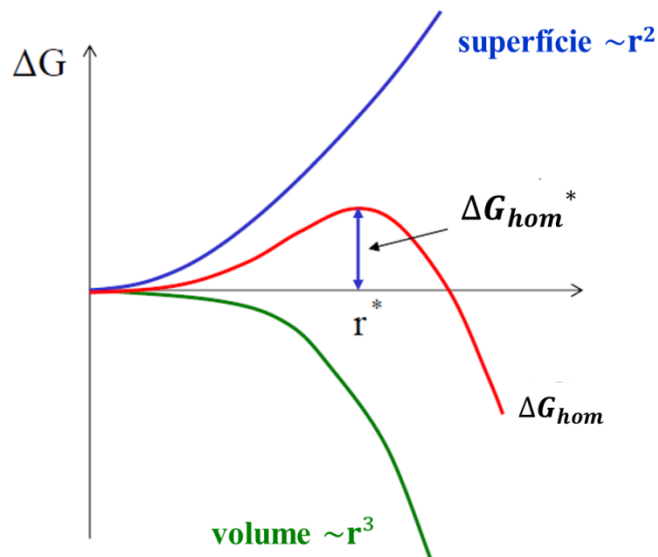
Fonte: adaptado de [64].

O *cluster* instável pode se juntar a novos átomos e moléculas dando origem a um

núcleo estável de raio crítico r^* ou pode se dissolver devido a esta interação. O crescimento é viável apenas a partir da formação desse núcleo de raio crítico r^* .

A função de Gibbs, que determina a energia necessária para que uma transição de fase ocorra, é composta de duas parcelas: a energia livre volumétrica (ΔG_V) e a energia livre superficial (σ). O primeiro termo diminui proporcionalmente com o cubo do raio do *cluster* ($\Delta G_V < 0$; $\Delta G_V \propto r^3$) enquanto o segundo termo aumenta proporcionalmente com r^2 ($\sigma > 0$; $\sigma \propto r^2$) [65]. A Figura 6 mostra o gráfico da energia livre de Gibbs em função do raio do *cluster* atômico mostrando as contribuições de ambos os termos envolvidos para a variação da energia livre de Gibbs.

Figura 6: Energia livre de Gibbs em função do raio do cluster atômico para nucleação homogênea.



Fonte: adaptado de [66].

Para um núcleo, formado em uma fase vapor, a barreira energética a ser superada para iniciar o crescimento é dada por [20]:

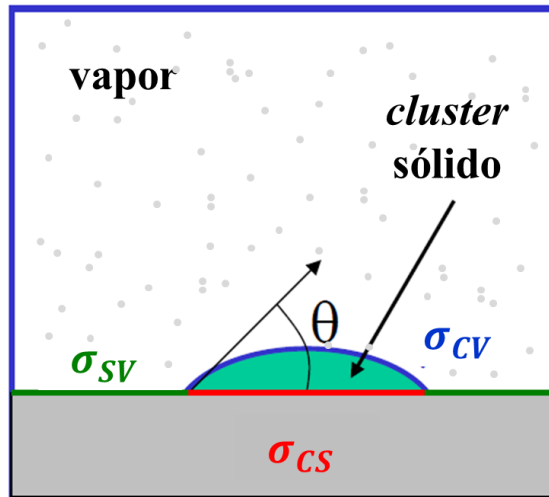
$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi\sigma_{cv}^3}{3\Delta G_V^2}, \quad (8)$$

onde σ_{cv} é a energia livre superficial na interface *cluster* (sólido)-vapor.

A nucleação heterogênea ocorre sobre uma superfície em sítios preferenciais de crescimento que reduzem a barreira energética favorecendo a nucleação. Partículas

catalisadoras, substratos, superfícies ricas em defeitos superficiais (fissuras, poros, ranhuras, etc.) e defeitos atômicos (degraus, discordâncias, falhas de empilhamento, etc.) são exemplos de sítios de crescimento preferencial para nucleação heterogênea. Nesse mecanismo, de maneira semelhante à nucleação homogênea, os átomos e moléculas se depositam sobre o sítio preferencial formando um *cluster* que evolui a partir da incorporação dos precursores à sua volta atingindo um tamanho crítico e se tornando um núcleo estável dando início ao crescimento. A nucleação heterogênea de um cluster para o crescimento de um cristal a partir de uma fase vapor sobre um substrato é mostrado na Figura 7 [67–69].

Figura 7: Esquema da formação de um núcleo cristalino a partir de uma fase vapor via nucleação heterogênea.



Fonte: adaptado de [66].

Como mostrado na Figura 7, na nucleação heterogênea, o núcleo formado tem um formato semiesférico devido o contato com a superfície. Além disso, a energia livre superficial σ tem contribuições das outras interfaces envolvidas. Para a situação descrita na figura, a energia livre superficial tem três contribuições: a da interface cluster-vapor (σ_{cv}), a da interface cluster-superfície (σ_{cs}) e a da interface superfície-vapor (σ_{sv}), assim [70]:

$$\sigma = \sigma_{cv} + \sigma_{cs} + \sigma_{sv} \quad (9)$$

Todos os termos envolvidos apresentam alguma dependência com o ângulo θ , devido ao formato semiesférico do *cluster*. Somando todas as contribuições, de ΔG_v e de σ , a barreira energética dada pela variação da energia livre de Gibbs é [20,65,70]:

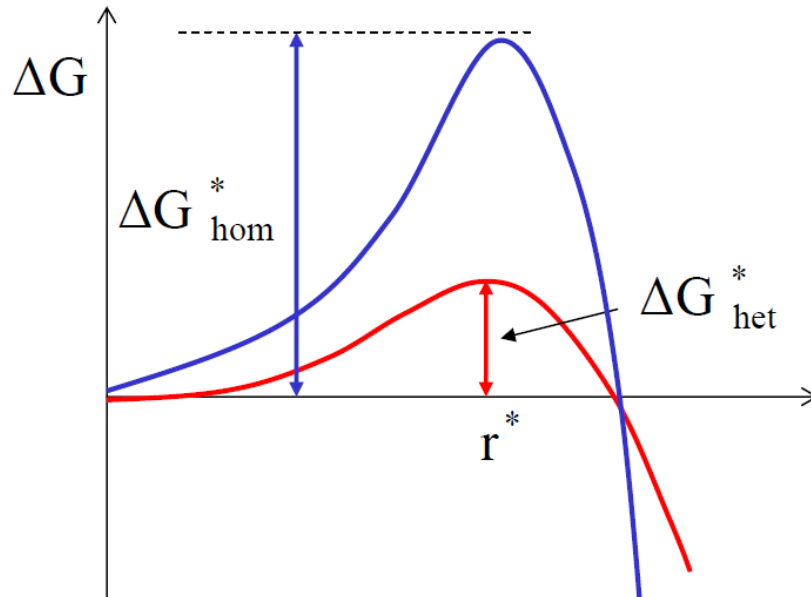
$$\Delta G_{\text{het}}^*(r) = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta) \quad (10)$$

Onde:

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (11)$$

A função $f(\theta)$ é sempre menor ou igual à unidade, de modo que a barreira energética para formação de um núcleo via nucleação heterogênea é sempre mais baixa que via nucleação homogênea. O ângulo θ denominado ângulo de contato determina a molhabilidade, isto é, a afinidade físico-química entre o *cluster* e o substrato. Quanto menor o ângulo θ maior a afinidade e maior a contribuição do termo σ_{cs} para energia livre superficial. Para um núcleo com um ângulo de contato de 10° , a energia livre de Gibbs para nucleação heterogênea é $\sim 10^4$ vezes menor que a energia necessária para formar um núcleo de mesmo tamanho via nucleação homogênea. A Figura 8 mostra uma comparação entre ΔG_{het}^* e ΔG_{hom}^* em função do raio do núcleo.

Figura 8: Energia livre de Gibbs para nucleação heterogênea em comparação com a energia livre de Gibbs para a nucleação homogênea.



Fonte: adaptado de [66].

Embora a energia livre de Gibbs seja o fator fundamental para dar início à nucleação, a velocidade com que os núcleos evoluem também é importante; a cinética irá definir se vai haver o efetivo crescimento das nanoestruturas cristalinas.

Em sínteses termicamente ativadas tais como oxidação térmica e redução

carbotérmica, a taxa de crescimento dos núcleos pode ser modelada pela equação de Arrhenius. Na situação descrita aqui [70]:

$$I_n = \nu_d \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (12)$$

onde I_n é a taxa de nucleação, ν_d é a frequência com que os átomos da fase vapor se ligam ao núcleo sólido, ΔG^* é a energia livre de Gibbs para formação de um núcleo estável de raio crítico r^* , k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A frequência de colisão ν_d é dada por [70]:

$$\nu_d \sim \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right), \quad (13)$$

onde Q_d é o coeficiente de difusão das espécies da fase vapor no núcleo. Assim [70],

$$I_n \sim \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (14)$$

O núcleo tipicamente evolui quando $\Delta G^* \leq Q_d$. Considerando que essa condição seja satisfeita, teremos [70]:

$$I_{hom} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^*}{kT}\right) \quad (15)$$

$$I_{het} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT}\right) \quad (16)$$

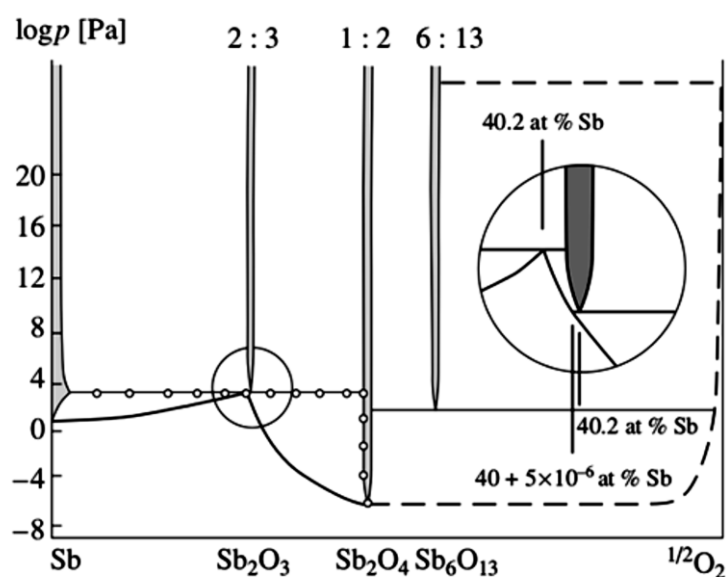
Como $\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$ a taxa de nucleação heterogênea será muito maior que a taxa de nucleação homogênea.

Assim, tanto do ponto de vista termodinâmico quanto cinético, a nucleação heterogênea é favorecida. Esse é o processo que ocorre nos crescimentos dirigidos pelo mecanismo VLS, por exemplo. No crescimento do tipo VS é bastante comum que a própria parede da câmara de síntese seja usada como superfície para nucleação heterogênea. A nucleação homogênea é mais comum em sistemas com grandes volumes onde ocorrem transições diretas da fase líquida para sólida como, por exemplo, no resfriamento de metais fundidos.

3.3 ÓXIDOS DE ANTIMÔNIO

Os óxidos de antimônio são membros importantes do grupo V da tabela periódica. Graças às múltiplas valências do antimônio, possuem diferentes estequiometrias sendo as principais e mais estáveis delas o trióxido de antimônio (Sb_2O_3) e o tetróxido de antimônio (Sb_2O_4). Como sabemos, a formação de cada fase destes óxidos são funções da temperatura, pressão e composição do sistema, como pode ser observado no diagrama de fases na Figura 9.

Figura 9: Diagrama de fases p-x (pressão-composição) do sistema Sb-O para $T = 850 \text{ K}$.



Fonte: [71]

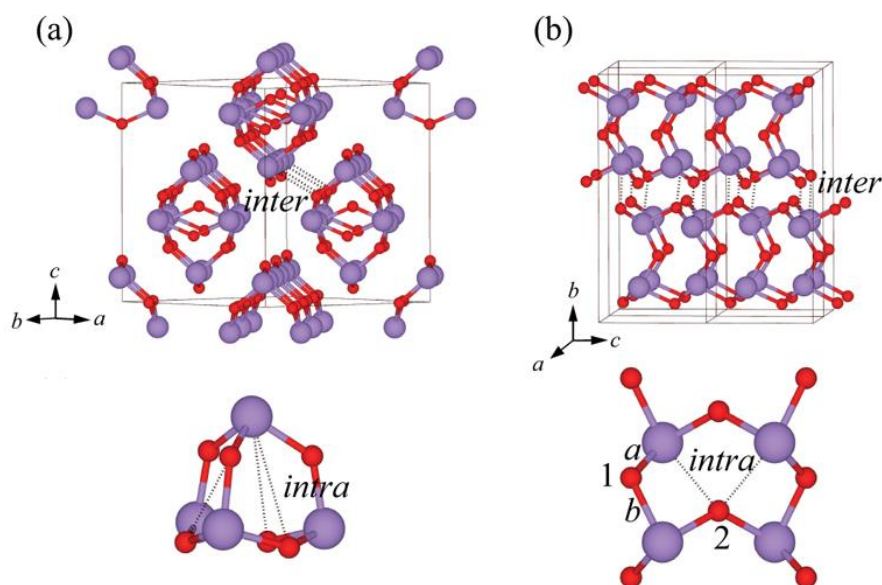
A partir do diagrama de fases é possível observar que a síntese dos óxidos de antimônio requer alto controle da composição gasosa e da pressão. Por exemplo, para obter Sb_2O_3 , em 577°C (destaque na Figura 9) em pressões superiores a $0,01 \text{ atm}$, a concentração de Sb deve estar exatamente entre 40 e 40,2% [71].

Óxidos de antimônio são altamente atraentes do ponto de vista tecnológico devido à disponibilidade no mercado e baixo custo de produção. No entanto ao contrário de outros óxidos tradicionais, muitas de suas propriedades (elétricas, por exemplo) ainda não são bem estabelecidas. Nas próximas seções discutiremos as características desses óxidos e os principais avanços em relação às suas aplicações.

3.3.1 Trióxido de antimônio (Sb_2O_3)

O Sb_2O_3 possui duas formas alotrópicas: a fase cúbica conhecida como senarмонтita ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$) e a fase ortorrômbica conhecida como valentinita ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$) [72,73]. O ponto de transição entre as duas fases é controverso, mas estudos mais recentes indicam que a transição da senarмонтita para a fase valentinita ocorre como um evento de vários estágios, que se inicia em temperaturas em torno de $615 \pm 3^\circ\text{C}$ [74,75]. Na **Figura 10** são mostradas as estruturas cristalinas de ambas as fases de Sb_2O_3 .

Figura 10: Estrutura cristalina de (a) senarмонтita e (b) valentinita com detalhes da unidade de Sb_4O_6 contida nelas.



Fonte: adaptado de [76].

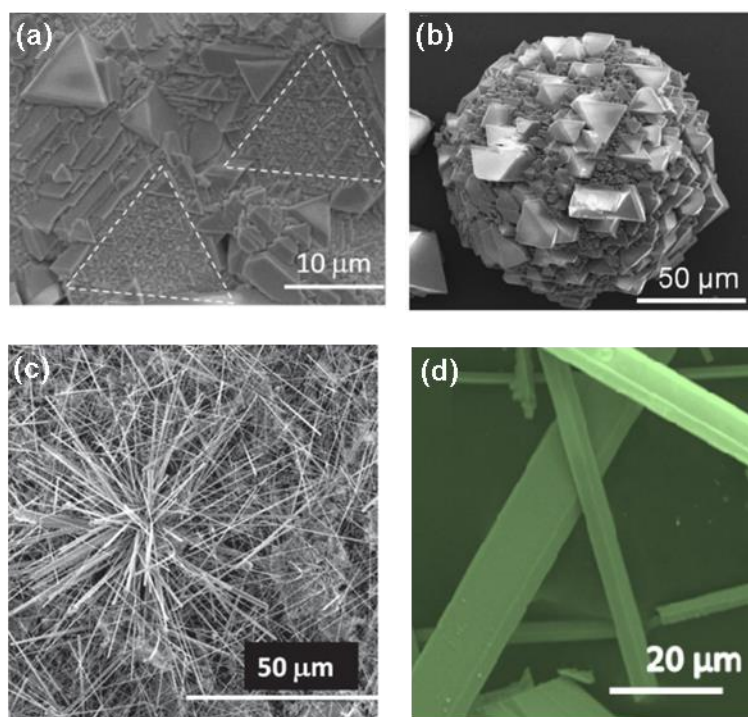
A senarмонтita é um cristal “molecular” cúbico formado por moléculas de Sb_4O_6 que produzem uma estrutura de gaiola adamantanóide com simetria T_d , em que os átomos de O e Sb apresentam dupla e tripla coordenação, respectivamente. A valentinita possui uma estrutura ortorrômbica na qual as moléculas de Sb_4O_6 são empilhadas formando cadeias ao longo do eixo c da célula, estas cadeias são ligadas entre si por forças de van der Waals [72,76].

Nanoestruturas de ambas as fases, cúbica e ortorrômbica, já foram sintetizadas com diferentes morfologias a partir de métodos de crescimento variados, em sua maioria baseados em rotas químicas em meio aquoso tais como solvotermal, hidrotermal, precipitação/hidrólise e microemulsão [77–79]. A valentinita pode ser encontrada com morfologia de micro- e nanobastões [80,81], nanofios [77,82,83], nanofitas [10,79], nanotubos [84], nanoprismas [85] e estruturas hierárquicas [78], enquanto a senarмонтita pode ser encontrada na forma de

micro- nanotriângulos [86], micro- e nanoesferas [87] e nanopartículas [88,89].

Na Figura 11 são mostradas algumas das estruturas de Sb_2O_3 sintetizadas por Cebriano et al.

Figura 11: Estruturas sintetizadas por Cebriano et al. através do método de oxidação térmica utilizando (a) pastilhas de Sb, (b) placas de Si, pastilhas de Sb dopadas com (c) Cr e (d) Sn como substratos.



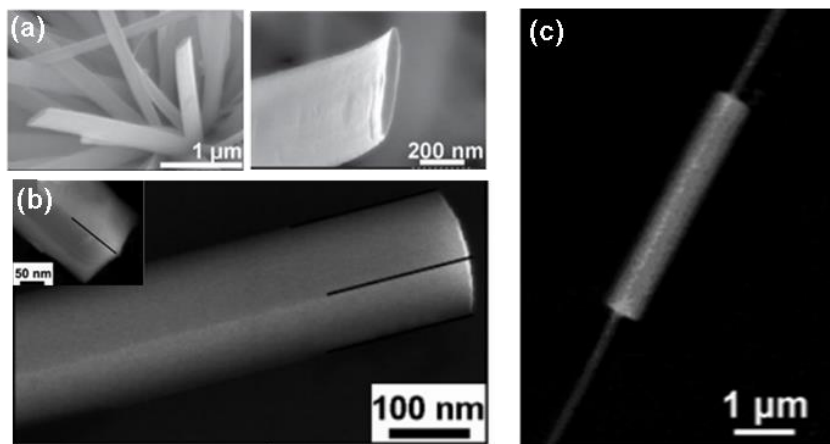
Fonte: [73,80,86,90]

O trabalho de Cebriano et al se destaca por ser um dos poucos na literatura que utiliza o método de oxidação térmica para síntese de nanoestruturas de Sb_2O_3 . Os autores utilizaram placas de Si, pastilhas de Sb puro ou dopado com Cr ou Sn como substrato para produzir nanoestruturas de Sb_2O_3 tanto de fase cúbica quanto ortorrômbica. O estudo mostra que a dopagem das pastilhas pode ser usada para selecionar a morfologia das estruturas: nanofitas para dopagem com Cr (**Figura 11-c**) ou microbastões para dopagem com Sn (**Figura 11-d**). Além disso, os estudos de Cebriano et al. foram os primeiros a detectar mecanismos do tipo *building blocks* na formação de nanoestruturas de Sb_2O_3 (**Figura 11-a,b**).

Deng et al, por outro lado, sintetiza nanoestruturas de Sb_2O_3 a partir de uma rota química de oxidação de Sb em meio aquoso. O trabalho mostra como a morfologia das nanoestruturas pode ser manipulada através de mudanças nas condições de síntese,

produzindo desde nanofitas de seção elíptica até nanofios coaxiais (Figura 12).

Figura 12: (a) Nanofitas de seção elíptica, (b) nanofitas de seção quadrada e (c) nanofios coaxiais de Sb_2O_3 produzidos por Deng et al através de um método de oxidação em meio aquoso.



Fonte: [10,77,91].

As propriedades ópticas do Sb_2O_3 também têm sido estudadas através das técnicas de fotoluminescência, catodoluminescência, espectroscopia Raman dentre outras. Medidas de fotoluminescência [10] revelaram um *band gap* óptico de 3,3 eV para nanofitas e nanofios de da fase ortorrômbica de Sb_2O_3 , excitadas com $\lambda = 325$ nm. Bandas em 415, 425 e 432 nm, relacionadas a vacâncias de oxigênio e a outros defeitos estruturais tais como interstícios e defeitos anti-sítio, foram detectadas no espectro de fotoluminescência de micro- e nanoestruturas ramificadas de Sb_2O_3 ortorrômbico [78,91,92]. Bandas de emissão na faixa verde-amarelo do espectro (2,0 a 2,5 eV), associadas a defeitos estruturais, também foram detectadas para a fase cúbica de Sb_2O_3 utilizando a técnica de catodoluminescência [86].

Li et al. exploraram estas propriedades óticas de Sb_2O_3 na construção de um fotodetector de luz visível de alta sensibilidade e curto tempo de resposta baseado em uma rede de nanofitas de $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$. A elevada fotocondutividade foi atribuída às modulações da altura de barreira nas regiões de contato entre as nanofitas. Outras propriedades ópticas de Sb_2O_3 , tal como seu alto índice de refração e alta refletividade na região do visível, têm sido exploradas para propor novas aplicações tecnológicas. Recentemente, Qi e Zhang [93] incorporaram nanopartículas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ em resina ASA (acrilonitrila-estireno-acrilato) e verificaram que a aditivação dessas nanopartículas promove um aumento significativo na refletância solar diminuindo a temperatura de emissão para o meio externo em até 13 °C. Esta

aditivação ainda reduz a molhabilidade do compósito o que melhora a adesão na interface de interesse. Segundo os autores, nanopartículas de Sb_2O_3 devem ser a próxima geração de partículas refletoras de luz solar atuando como um aditivo promissor para o desenvolvimento de novos materiais funcionais no setor de construção.

As propriedades mecânicas de Sb_2O_3 micro- e nanoestruturado foram investigadas por Cebriano et al. [81]. Os autores verificaram que microtriângulos da fase cúbica de Sb_2O_3 apresentam comportamento de cavidades ópticas podendo ser utilizadas como guias de onda. Além disso, estes autores detectaram ressonâncias mecânicas induzidas por campos elétricos em nanobastões de valentinita e calcularam o módulo de Young para essas estruturas [73].

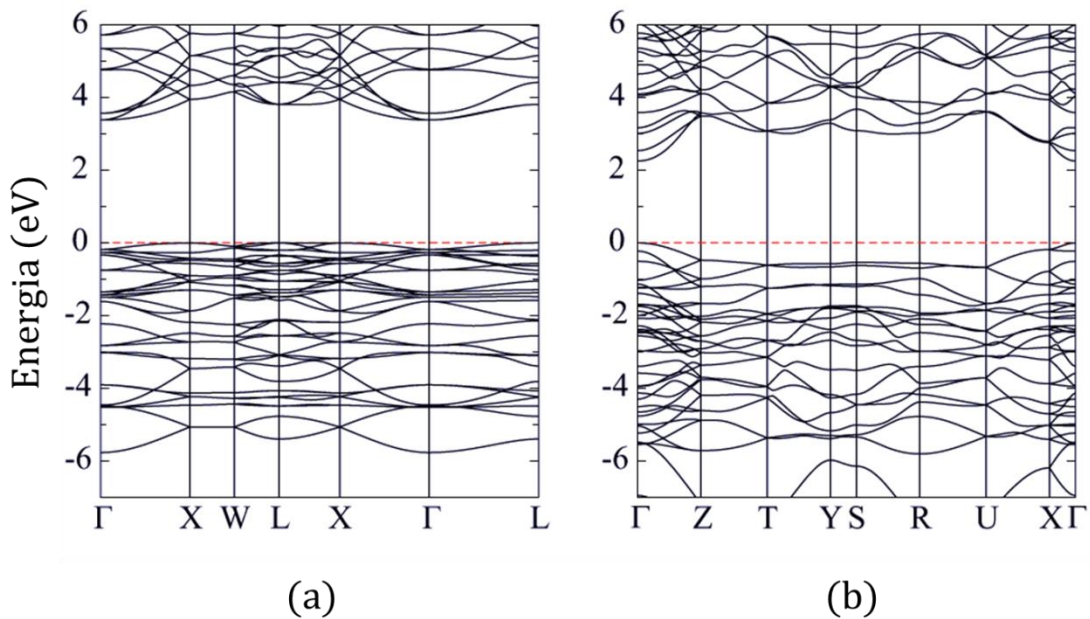
Embora, Sb_2O_3 seja considerado um semiconductor promissor para aplicações optoeletrônicas, as propriedades eletrônicas deste material têm sido pouco estudadas. A literatura carece de trabalhos experimentais sobre o caráter semiconductor e os mecanismos de condução eletrônica para nanoestruturas de Sb_2O_3 . Os trabalhos nesta área se limitam ao estudo da condutividade de filmes da fase cúbica de Sb_2O_3 [94,95].

Tigau et al. apresentaram trabalhos sobre a condutividade elétrica e propriedades ópticas de filmes finos de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, micro- e nanoestruturado [94,96–98]. Em seu trabalho mais recente, Tigau e colaboradores [99] verificaram que filmes microcristalinos de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ com pequenas frações amorfas apresentam um comportamento semiconductor não-convencional com uma transição de condutividade extrínseca para condutividade intrínseca em temperaturas acima de 170 °C e apresentam uma resposta de sensor para vapor d'água. De acordo com os autores, considerando que vapor d'água se comporta como um gás redutor, estes filmes têm características de um semiconductor do tipo n. Lakhdar et al. [95] também estudou o comportamento de filmes de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$. A partir de medidas de espectroscopia de impedância, eles verificaram que o mecanismo de condução dominante na faixa de temperaturas entre 638 e 698 K é o *hopping* de barreira correlacionada (CBH, do inglês *correlated barrier hopping*).

A literatura apresenta ainda alguns trabalhos teóricos nos quais métodos computacionais foram utilizados para investigar a estrutura eletrônica de Sb_2O_3 . De acordo com Allen et al. [76], a banda de valência do Sb_2O_3 é composta por orbitais 5s (Sb) e 2p (O) híbridos que dão origem a um orbital sp não-ligado onde um par de elétrons pode residir, resultando em uma coordenação assimétrica nestas espécies. Allen e colaboradores [76,100] utilizaram Teoria do Funcional da Densidade (DFT) associada à PBE-GGA (aproximação funcional do gradiente generalizado de Perdew–Burke–Ernzerhof) para analisar a estrutura

eletrônica de óxidos binários de antimônio. A estrutura de bandas de ambas as fases de Sb_2O_3 , obtidas neste estudo, são mostradas na Figura 13.

Figura 13: Estrutura de banda para as fases cúbica (a) e ortorrômbica (b) de Sb_2O_3 . O nível de Fermi (linha vermelha) foi configurado para 0 eV.



Fonte: adaptado de [76].

As simulações de Allen et al. detectaram um *band gap* indireto de 3,38 eV para a fase cúbica e um *band gap* direto de 2,25 eV para a fase ortorrômbica de Sb_2O_3 . O menor *gap* direto para $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ tem 3,54 eV e está deslocado do ponto Γ na direção X. Neste estudo, a massa efetiva dos elétrons na borda da banda de condução foi calculada para serem 0,85 e 0,39 m_e para $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$, respectivamente, o que indica que ambas as fases devem apresentar propriedades semicondutoras do tipo n. Lakhdar et al. [101] utilizaram o mesmo método computacional para calcular a estrutura de bandas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e verificaram um comportamento semelhante, obtendo um *band gap* indireto de 3,63 eV e um *band gap* direto na direção Γ de 3,76 eV para esta estrutura.

Os *band gaps* teóricos obtidos para a fase cúbica de Sb_2O_3 estão em boa concordância com dados obtidos experimentalmente. A literatura reporta valores entre 3,4 a 4 eV para medidas realizadas com filmes finos [86,95,99]. No entanto, o *band gap* de 2,25 eV calculado por Allen et al. para a fase ortorrômbica difere significativamente daqueles obtidos experimentalmente através de medidas de fotoluminescência (3,3 eV). De acordo com o

próprio autor, cálculos de PBE normalmente subestimam os *band gaps* das estruturas, além disso os métodos GGA podem falhar ao modelar forças de dispersão como aquelas encontradas em β - Sb_2O_3 . De fato, Matsumoto et al. [102] obtiveram valores mais próximos dos experimentais para a fase β - Sb_2O_3 (3,60 eV) utilizando o funcional híbrido HSE06 nas simulações, no entanto a natureza do *band gap* não foi informada.

Embora ainda haja alguns pontos obscuros em relação à estrutura eletrônica de Sb_2O_3 este material é altamente atraente do ponto de vista tecnológico, pois possui múltiplas aplicações e pode ser sintetizado em baixas temperaturas e utilizando equipamentos de baixo custo.

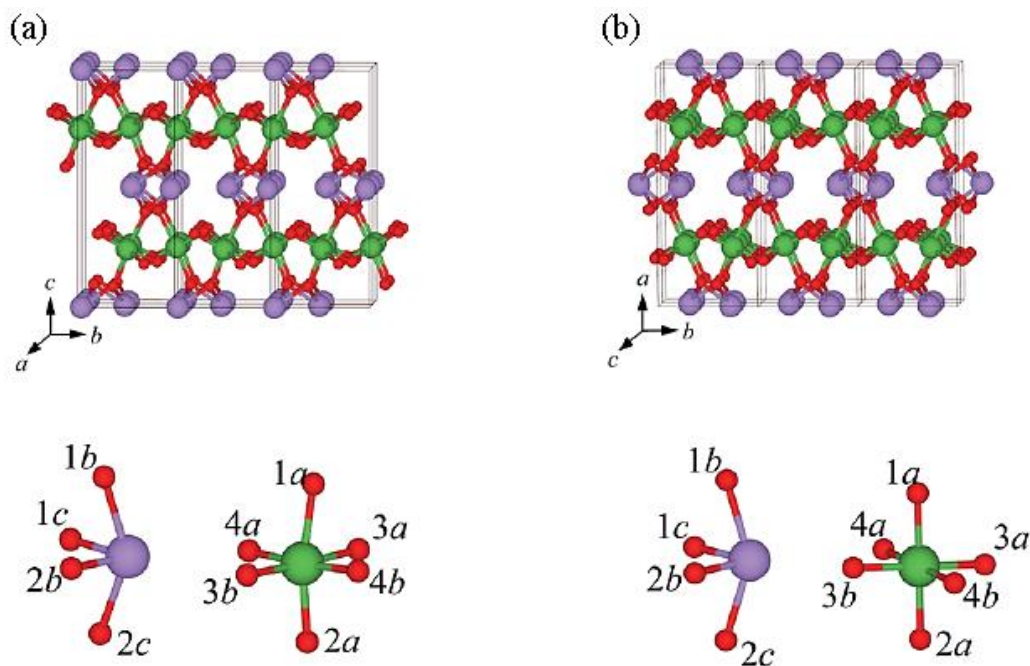
3.3.2 Tetróxido de antimônio (Sb_2O_4)

O Sb_2O_4 tem valência mista, sua rede cristalina é composta de íons Sb^{3+} e Sb^{5+} em proporções iguais. Além das aplicações usuais comuns aos óxidos de Sb, este material é bastante utilizado na indústria química, junto com outros óxidos, em aplicações como catalisador para produção de acrilonitrila, oxidação de propano e propeno, craqueamento de hidrocarbonetos, redução de hidrogênio e produção de esmaltes cerâmicos, etc. [11,12] Devido à sua atividade catalítica muitos estudos têm sido feitos para produzir nanoestruturas de Sb_2O_4 e aumentar a sua área ativa.

Sb_2O_4 também possui duas formas alótropas, a fase ortorrômbica cervantita (α - Sb_2O_4) e a fase monoclínica clinocervantita (β - Sb_2O_4). Em atmosfera ambiente, a transição da fase ortorrômbica para monoclínica se inicia em temperaturas superiores a 935 °C, mas também pode ser induzida pelo aumento de pressão [11,76].

Ambas as fases de Sb_2O_4 são formadas pelo empilhamento de camadas alternadas de Sb^{3+} e Sb^{5+} . As estruturas cristalinas de ambas as fases são mostradas na **Figura 14**.

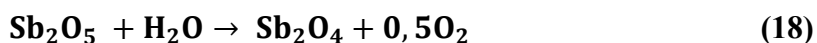
Figura 14: Estrutura cristalina da fase (a) ortorrômbica e (b) monoclínica de Sb_2O_4 . Os átomos de O e os íons Sb^{3+} e Sb^{5+} são representados pelas cores vermelho, roxo e verde, respectivamente.



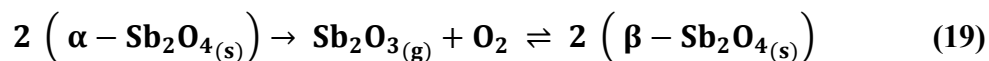
Fonte: adaptado de [76].

Na fase ortorrômbica, camadas ab estão alternadas ao longo do eixo c enquanto na fase monoclínica, camadas bc alternadas ao longo do eixo a. Em ambas, os átomos Sb^{3+} estão ligados a quatro átomos de O formando uma pirâmide de base quadrada ligeiramente distorcida. Os átomos de Sb^{5+} possuem uma coordenação octaédrica e possuem maior simetria. Os átomos de O tem dois números de coordenação distintos: aqueles nomeados de 1 e 2 tem uma geometria trigonal plana e ligam-se a dois íons Sb^{3+} e um íon Sb^{5+} enquanto aqueles identificados como 3 e 4 fazem ligações apenas com dois íons Sb^{5+} [76].

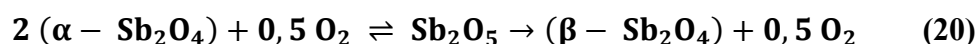
A cervantita é a forma mais comum do tetróxido de Sb, esta fase é altamente estável e quimicamente inerte em temperaturas menores que 1000 °C, tanto no ar quanto em atmosfera de nitrogênio [103]. Comercialmente, esta fase pode ser obtida através da oxidação do Sb_2O_3 no ar e através do aquecimento prolongado de Sb_2O_5 hidratado em 800 °C [89], como mostrado nas equações seguintes:



A fase α - Sb_2O_4 pode ser transformada na fase β - Sb_2O_4 , através da seguinte reação [103]:



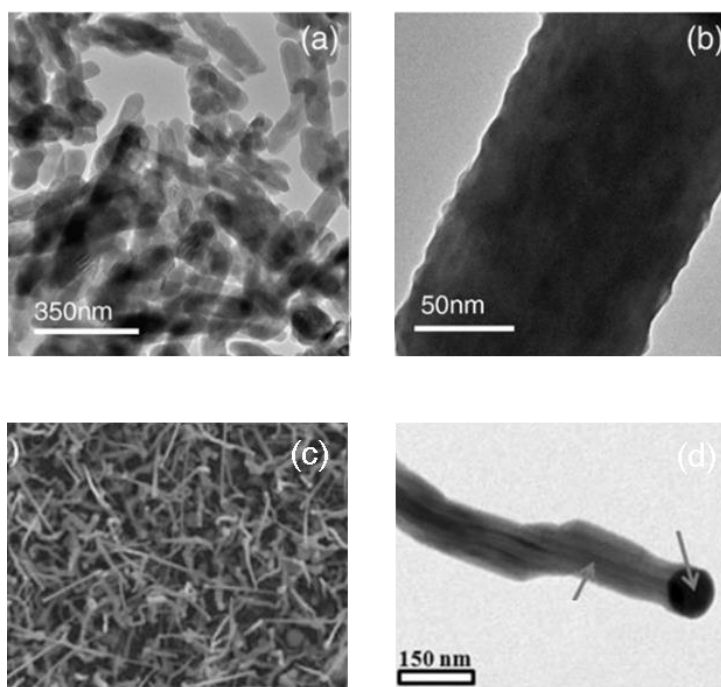
Em condições de alta pressão, a seguinte reação é a mais provável:



Filmes finos de α - Sb_2O_4 também tem sido obtidos a partir da oxidação de Sb em atmosfera ambiente [104]. Nanoestruturas de α - Sb_2O_4 com morfologia de nanofios [105], nanotubos [106] e nanobastões [12], normalmente, têm sido obtidas através de sínteses baseadas em rotas químicas.

Em estudo recente, Ren et al., mostra a síntese por rota hidrotermal de nanobastões de α - Sb_2O_4 , alguns dos principais resultados são reproduzidos na (Figura 15).

Figura 15: (a-b) Nanobastões de α - Sb_2O_4 sintetizados por Ren et al utilizando uma rota hidrotermal e (c-d) nanofios de α - Sb_2O_4 sintetizados por Kim et al utilizando oxidação térmica via mecanismo VLS.



Fonte: [12,105]

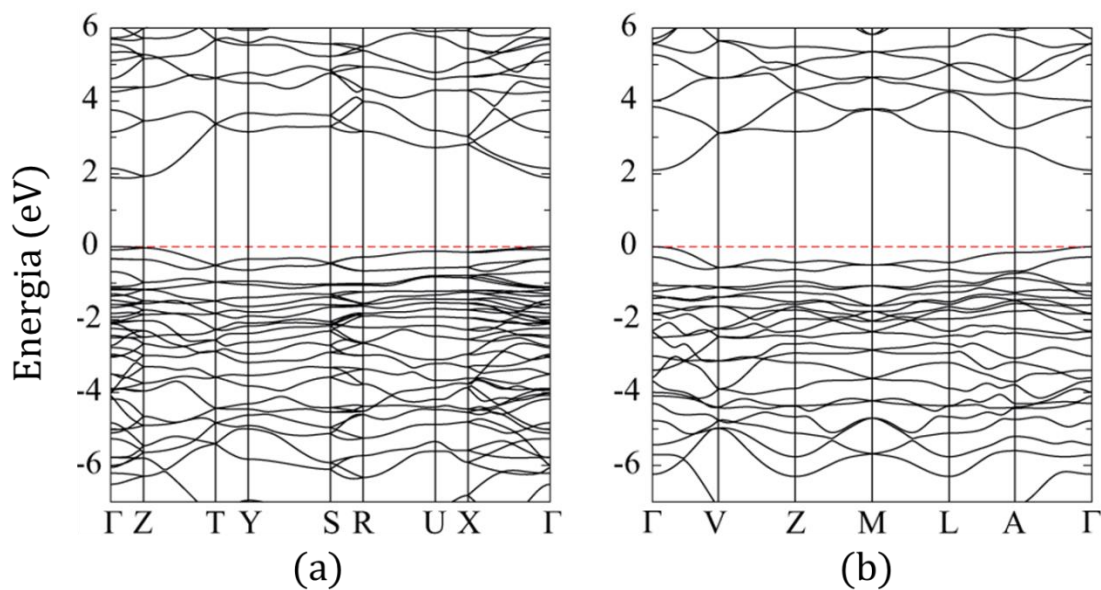
As nanoestruturas obtidas apresentam alta qualidade cristalina com poucas discordâncias e defeitos. Nesse mesmo trabalho, o espectro Raman dos nanobastões apresenta um *red shift* em relação ao *bulk* de Sb_2O_4 como consequência da nanoestruturação.

Na **Figura 15-c** são mostrados nanofios de Sb_2O_4 ortorrômbico sintetizados por Kim et al a partir da oxidação térmica de Sb_2S_3 utilizando partículas de Au como catalisador. Gotas de catalisador na extremidade do nanofio (**Figura 15-d**), assinatura do mecanismo VLS, foram detectadas e um modelo de crescimento para os nanofios foi proposto. Trata-se de um trabalho importante por ser o único relato encontrado para crescimento de Sb_2O_4 através desse mecanismo.

A condutividade elétrica de Sb_2O_4 tem sido pouco estudada, especialmente do ponto de vista experimental. Ouni et al. [104] analisou a condutividade de filmes finos de cervantita utilizando espectroscopia de impedância em uma larga faixa de temperatura. Os autores verificaram que a condução neste material é termicamente ativada com o mecanismo *hopping* de barreira correlacionada (CBH) predominando em temperaturas entre 325 e 450 °C. Neste trabalho, o *band gap* para $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ foi estimado em 3,9 eV.

O *band gap* e a estrutura de banda de Sb_2O_4 foi investigada também por Allen et al por meio de simulações computacionais utilizando DFT associada à aproximações de GGA-PBE [76]. A estrutura de bandas obtida neste estudo é mostrada na **Figura 16**.

Figura 16: Estrutura de bandas de (a) $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e (b) $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$.



Fonte: adaptado de [76].

De acordo com o trabalho de Allen et al., o α - Sb_2O_4 possui um *band gap* indireto de 1,88 eV enquanto β - Sb_2O_4 tem um *band gap* direto, localizado no ponto Γ , de 2,10 eV. O menor *band gap* direto obtido para α - Sb_2O_4 tem 1,89 eV. No entanto, de acordo com Allen et al., o valor calculado tenha sido subestimado, pois PBE, como observado em estudos anteriores, costuma subestimar significativamente o *band gap* de materiais cuja banda de condução é dominada por estados s vazios. Uma massa efetiva de buracos de 3,94 e 2,99 m_H e uma massa efetiva de elétrons de 1,48 e 1,58 m_e foram calculadas, neste trabalho, para a fase ortorrômbica e monoclinica, respectivamente. Esses resultados indicam que ambas as estruturas não devem apresentar condutividade significativa por qualquer um desses mecanismos.

Ouni et al. investigaram as propriedades ópticas de α - Sb_2O_4 via espectroscopia de UV-VIS obtendo o índice de refração, a constante dielétrica e o coeficiente de extinção para este material [107]. Os autores observaram que o α - Sb_2O_4 é altamente transparente na região do infravermelho próximo e possui elevada dureza o que o torna viável para fabricação de janelas reforçadas e uso como condutor transparente em dispositivos de conversão de luz-calor. Nesse trabalho, o *band gap* do α - Sb_2O_4 foi estimado em 3,92 eV através do método de Wemple-DiDomenico.

Devido à atividade estereoquímica do antimônio (possui um par de elétrons solitário) Sb_2O_4 apresenta um comportamento complexo [108]. No entanto, acredita-se que materiais com dupla valência podem apresentar maior seletividade para diferentes espécies químicas e maior atividade como fotocalisador [109,110].

Diante disso, Jamal et al. testaram a atividade fotocatalítica de nanoestruturas de α - Sb_2O_4 para degradação do corante acridina laranja [111]. A atividade da amostra foi monitorada por UV-vis e degradou 52,1% do corante após 170 minutos. Estas nanoestruturas também apresentaram uma boa resposta como sensor eletroquímico de clorofórmio, apresentando sensibilidade de $1,15 \mu\text{A cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$, com um limite de detecção de 10,0 μM em uma larga faixa de concentrações (12 μM a 1,2 mM).

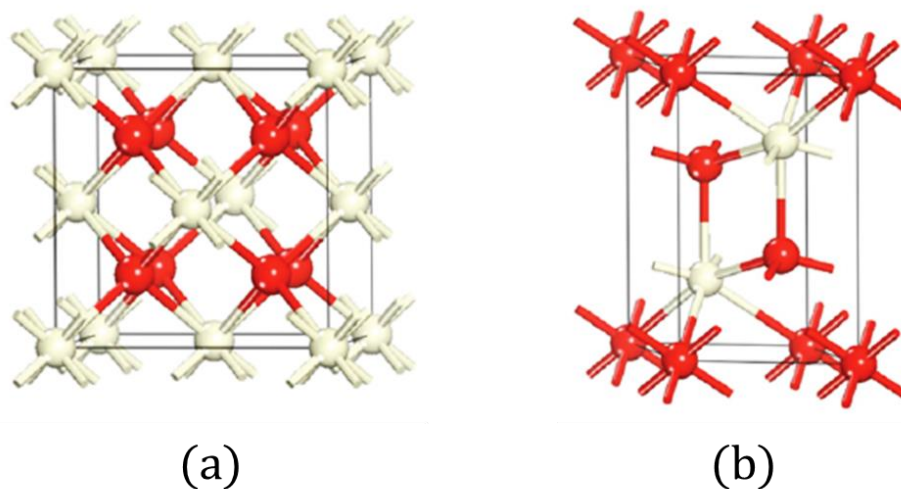
Apesar disso, as propriedades ópticas e elétricas de Sb_2O_4 têm sido pouco investigadas. Estudos nessas áreas serão de grande auxílio para compreender o comportamento catalítico e para a descoberta de novas aplicações deste material.

3.4 ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_2)

O cério é o primeiro elemento da série dos lantanídeos na tabela periódica. Devido às peculiaridades dessa classe de materiais, compostos à base de lantanídeos têm sido bastante estudados. Dentre estes, o óxido de cério tem se destacado por causa da sua habilidade em formar sítios redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ em sua camada 4f, o que resulta na formação de vacâncias de oxigênio. Esta característica aliada às suas propriedades ópticas, estabilidade térmica, condutividade elétrica e difusividade tem conferido ao óxido de cério uma variedade de aplicações, dentre elas como agente catalítico, abrasivo, pigmento, sensor de oxigênio, oxidação de CO em baixas temperaturas, absorvedor de UV, aditivo de combustível, oxidação parcial de hidrocarbonetos, tratamento de águas residuais, células de combustível óxido sólido, células solares, proteção à corrosão/oxidação, etc. [13–15].

O Ce possui dois estados de oxidação, Ce^{3+} e Ce^{4+} , que dão origem a dois óxidos distintos Ce_2O_3 e CeO_2 , respectivamente. A estrutura cristalina de ambas as fases é mostrada na **Figura 17**. O dióxido de cério ou cérria é a fase mais estável e, por isso neste estudo o enfoque será dado a ela. O CeO_2 cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada na qual cada átomo de oxigênio liga-se a quatro íons Ce^{4+} formando um tetraedro, que se liga aos tetraedros vizinhos dando origem a uma estrutura do tipo fluorita. A distância média Ce-O é de 2,34Å [112].

Figura 17: Estrutura cristalina de (a) CeO_2 e (b) Ce_2O_3 .

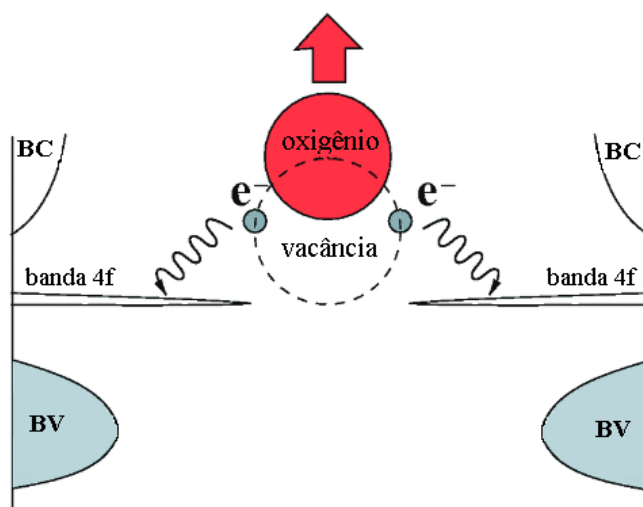


Fonte: adaptado de [113].

Nos lantanídeos, os orbitais 4f estão 'enterrados' dentro do átomo, blindando os elétrons. Essa blindagem é responsável pelas propriedades catalíticas, magnéticas e eletrônicas únicas destes materiais. No caso de CeO_2 , especificamente, a banda de valência e a banda de condução são formadas principalmente por estados O 2p e Ce 5d, respectivamente; os estados localizados Ce 4f encontram-se dentro do *band gap* [114–116].

O desempenho catalítico de cérta está ligado à sua capacidade de acomodar uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio na sua superfície. A formação das vacâncias pode ser induzida através de processos de recozimento, *sputtering*, irradiação eletrônica, exposição a raios X ou redução química. Estudos teóricos indicam que a energia de formação de vacâncias de oxigênio é aproximadamente 30% menor na superfície do que no bulk do material [115]. Com a formação da vacância de oxigênio, dois elétrons são liberados na estrutura e podem ser acomodados em orbitais 4f localizados, levando a redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} [115]. O processo de formação de vacâncias para cérta é mostrado na Figura 18.

Figura 18: Processo de formação de vacâncias em CeO_2 . Os elétrons liberados pela vacância passam a ocupar, cada um, o nível 4f de um átomo de Ce distinto.



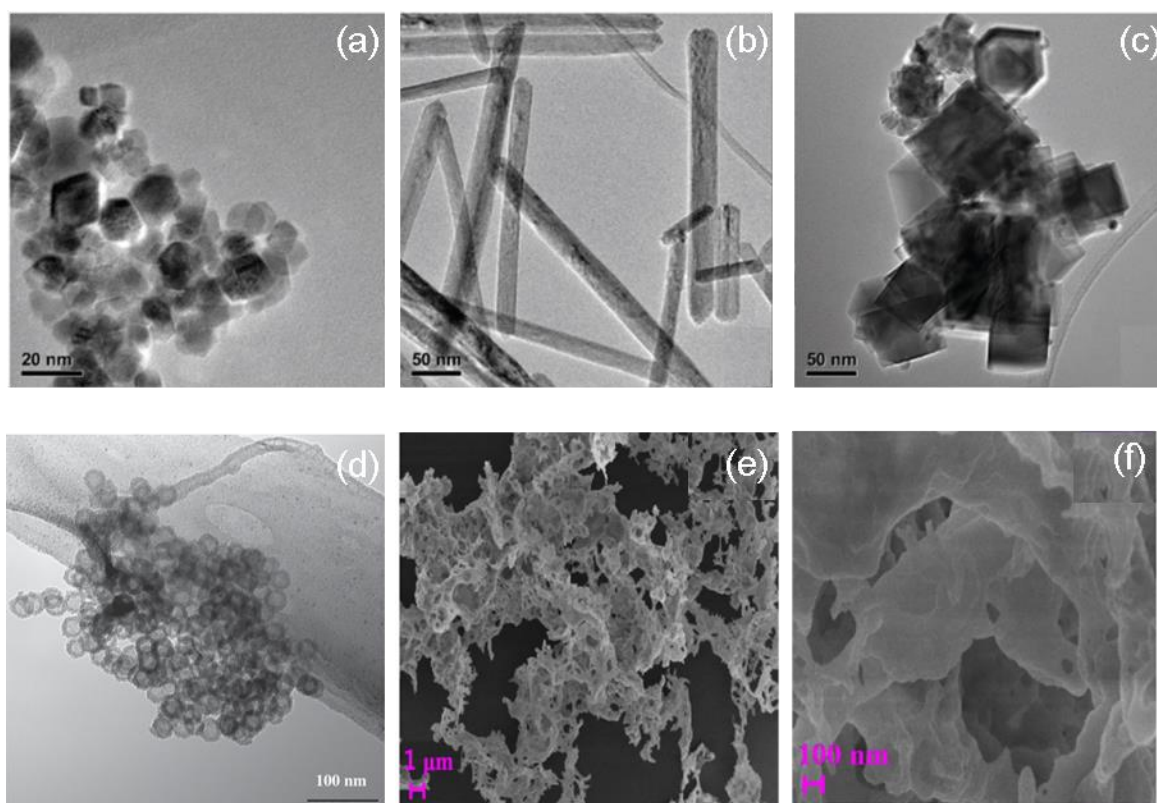
Fonte: adaptado de [117].

A característica mais marcante desse processo é que ele é reversível. Assim, quando o ambiente se torna rico em oxigênio, íons Ce^{3+} podem ser oxidados para Ce^{4+} o que faz com que cérta apresente uma impressionante capacidade de ajustar sua configuração eletrônica conforme o ambiente químico, atuando tanto como agente catalítico de redução quanto oxidação. Além disso, esses processos de oxidação/redução afetam minimamente a estrutura

cristalina do óxido, preservando sua estrutura do tipo fluorita. Normalmente, a fração de íons Ce^{3+} na estrutura aumenta conforme as dimensões das partículas de céria diminuem [116,117].

Nos últimos anos, nanoestruturas de céria com morfologia de nanofios, nanobastões, nanotubos, nanopartículas, dentre outras têm sido sintetizadas utilizando métodos variados tais como precipitação, sol-gel, decomposição térmica, emulsão, microemulsão, hidrotermal, solvotermal, precipitação aquosa, microondas, etc. [13–15,116]. Nanoestruturas de CeO_2 obtidas através de alguns desses métodos são mostrados na Figura 19.

Figura 19: (a-c) Nanoestruturas com morfologias variadas produzidas através de rota hidrotermal, (d) micelas aniônicas e (e,f) combustão.



Fonte: [118–120].

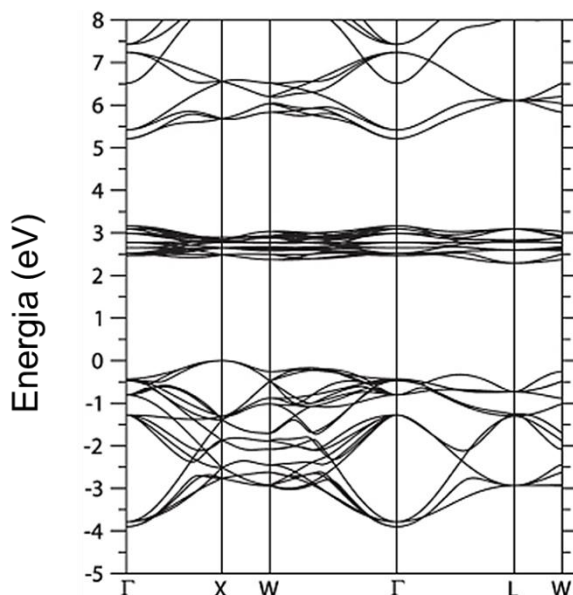
Métodos de evaporação térmica não tem sido explorados devido à facilidade com que Ce metálico é oxidado para CeO_2 em atmosfera ambiente e dada às altas temperaturas de fusão ($\sim 2340^\circ\text{C}$) e volatilização (3500°C) deste óxido [121].

Os métodos de síntese são importantes, pois determinam a solubilidade, o tamanho, a carga superficial, o arranjo estrutural e a morfologia do material, o que altera suas propriedades físico-químicas e elétricas [116].

Os efeitos de nanoestruturação são importantes também no que se relaciona ao *band gap* do material. Normalmente, nanopartículas e nanofios apresentam um aumento na largura do *band gap* devido a efeitos de confinamento quântico [122].

Estudos experimentais e teóricos têm mostrado que a céria possui um *band gap* direto, com o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução localizado no ponto Γ [123]. Na Figura 20 é mostrado a estrutura de bandas de CeO_2 calculada por Keating et al [124] usando DFT com aproximação do gradiente generalizado corrigida para interações coulombianas (GGA+U).

Figura 20: Estrutura de bandas calculada para CeO_2 .



Fonte: adaptado de [113].

Os valores de *band gap* ($\text{O } 2p - \text{Ce } 4f$) teóricos, calculados a partir de diferentes métodos computacionais variam entre 2,00 e 4,50 eV enquanto os valores experimentais obtidos via XPS, EELS, RD, UV-vis e UPS variam entre 2,6 e 3,9 eV [112,123,124]. No entanto, é conhecido que a largura do *band gap* é afetada pelo processo de síntese da amostra, morfologia, tratamentos térmicos, tamanho da estrutura, etc., o que pode explicar as variações experimentais.

Dada suas propriedades e aplicações há na literatura trabalhos sobre CeO_2 em que as propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas e catalíticas desse material foram exploradas. Estudos variados utilizando este material para degradação de corantes, oxidação de álcoois, biosensores, biomarcadores, armazenamento de oxigênio, fotocatalise, baterias,

células solares, etc. estão disponíveis na literatura [14,15,114,125]. Atualmente, as pesquisas envolvendo óxido de céria tem se voltado para aplicações na área biomédica e de armazenamento de energia.

Quanto ao armazenamento de energia, CeO_2 tem surgido como um material promissor para aplicações em supercapacitores [126–130]. Maiti et al. [131] reportaram uma pseudocapacitância de 1204 F/g para nanobastões de CeO_2 obtida via perfis de carga e descarga galvanostática. De acordo com os autores, o valor extraordinário, duas vezes maior que o valor teórico (560 F/g), está associado a nano-arquitetura controlada e à adição de um par redox ativo (0,1M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) ao eletrólito (3 M KOH). Jeyaranjan et al. [119] mostraram que tanto a morfologia quanto os planos atômicos expostos na superfície da estrutura apresentam grande impacto na capacitância específica de CeO_2 . Os autores sintetizaram nanopartículas, nanobastões e nanocubos de céria e verificaram, associando métodos experimentais e computacionais, que planos (110) e (100) são mais reativos devido à baixa energia de formação de vacâncias em suas superfícies e que os nanobastões apresentam maior capacitância específica, em relação às demais estruturas, devido a sua alta área superficial combinada à exposição predominante desses planos cristalinos. Mofarah et al. [132], recentemente, reportaram uma estratégia para controlar a concentração de vacâncias em filmes finos de CeO_2 sintetizados via eletrodeposição. Os autores conseguiram atingir uma concentração de até ~60% de íons Ce^{3+} nos filmes resultando em uma capacitância volumétrica de 1873 F/cm³, associada tanto ao aumento da concentração de vacâncias que aumentam a condução eletrônica quanto à rápida transferência de prótons entre cristalitos ativada por moléculas de água adsorvidas. Estes e outros estudos têm relatado melhorias progressivas na capacitância específica e estabilidade de CeO_2 , visando consolidar este material como eletrodo viável para supercapacitores.

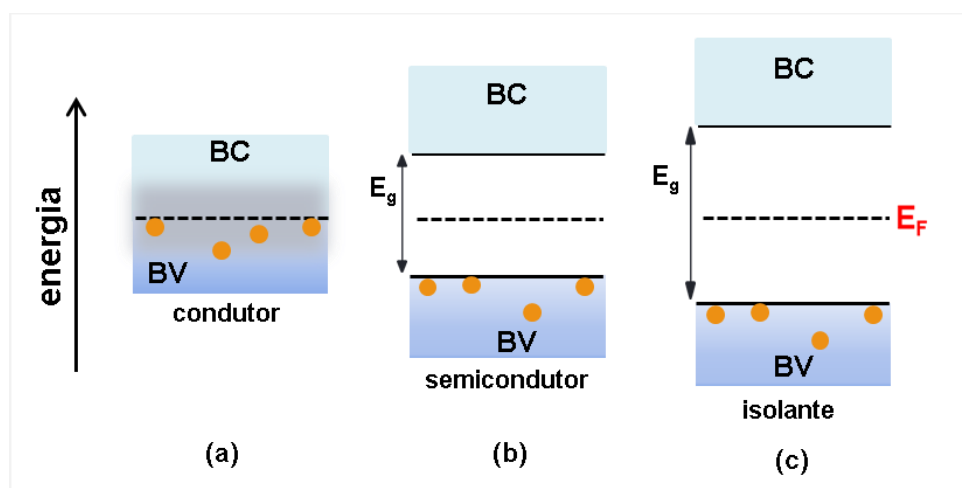
Na área biomédica, nanopartículas de céria tem despertado interesse devido a sua capacidade de eliminação regenerativa e multi-enzimática de espécies reativas de oxigênio, o que caracteriza este material como um poderoso antioxidante, altamente relevante para processos biológicos. A capacidade das nanopartículas de céria alternar entre propriedades anti- e pró-oxidantes pode ser explorada, por exemplo, para sensibilizar células cancerígenas em terapias de radiação enquanto protege células normais. Estas e muitas outras possibilidades têm sido exploradas através das propriedades miméticas multi-enzimáticas de céria [108]. Xu e Qu apresentaram um *review* detalhado com os avanços mais recentes nesta área [110].

Céria têm se apresentado como um dos óxidos mais fascinantes da série de lantanídeos devido à sua baixa toxicidade e à sua impressionante atividade catalítica, o que lhe confere uma variedade de aplicações. Assim, a produção de nanoestruturas de óxido de cério de baixo custo e com morfologia bem controlada pode melhorar ou produzir novas aplicações para este material.

3.5 CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA EM ÓXIDOS SEMICONDUTORES

Os materiais podem ser classificados quanto à sua condutividade em três classes distintas: condutor, isolante e semicondutor. A Figura 21 mostra o modelo de estrutura de bandas para um material condutor, semicondutor e isolante.

Figura 21: Estrutura de bandas para material (a) condutor, (b) semicondutor e (c) isolante.



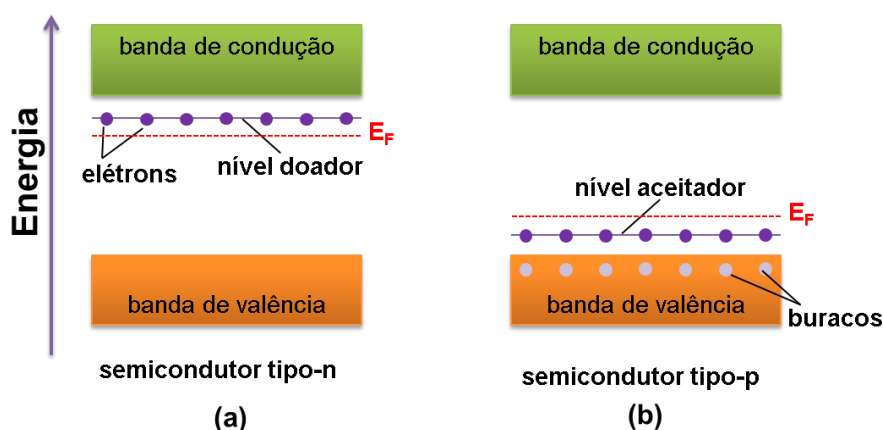
Fonte: Autor.

Nos materiais isolantes, a banda de valência está completamente preenchida e está separada da banda de condução por um *band gap* muito largo (> 3 eV), de modo que uma grande quantidade de energia precisa ser fornecida ao material para que haja condução de portadores. Nos materiais condutores, a banda de valência e a banda de condução estão sobrepostas e não há um *band gap* definido de modo que os portadores de carga podem se deslocar livremente na banda mesmo em temperatura ambiente. Nos semicondutores, o *band gap* é tal que os elétrons na banda de valência semipreenchida ao receberem energia térmica, elétrica ou serem irradiados com luz são excitados para a banda de condução [133,134].

Nos semicondutores intrínsecos, o nível de Fermi (E_F) se encontra aproximadamente no meio do *band gap* [135], conforme a **Figura 21**.

Semicondutores extrínsecos são aqueles que contêm pequenas quantidades de impurezas dopantes. Os dopantes aumentam o número de portadores no material alterando sua condutividade e suas propriedades físicas e químicas. Se a impureza cria buracos na rede, níveis aceitadores são formados próximo ao topo da banda de valência e o semiconductor é denominado do tipo-p. Se a impureza contribui com elétrons livres para a estrutura, o semiconductor é dito do tipo-n e níveis doadores são introduzidos logo abaixo da banda de condução [136]. Na **Figura 22** é mostrado um diagrama das bandas de energia em semicondutores extrínsecos.

Figura 22: Estrutura de bandas de um semiconductor extrínseco (a) do tipo-n e do (b) tipo-p.



Fonte: Autor.

Os semicondutores constituem uma classe ampla de materiais. A lista se estende desde os semicondutores tradicionais como Si e Ge a compostos da família II-VI como CdSe e CdTe, da família III-V como GaAs e o InSb, da família IV-IV como SiC e uma extensa variedade de óxidos tais como SnO₂, TiO₂, ZnO, In₂O₃, dentre muitos outros.

Há um grande interesse nos óxidos semicondutores devido a combinação entre transparência óptica e condutividade nestes materiais que os tornam materiais promissores para aplicações em optoeletrônica [137]. Além disso, a facilidade de produção e dopagem dos óxidos os tornam ainda mais atrativos.

Tipicamente, óxidos são materiais com alta cristalinidade e de baixa ou nenhuma condutividade. O que confere condutividade elétrica apreciável a esses materiais é a presença de defeitos intrínsecos em suas estruturas que criam níveis eletrônicos dentro do *band gap*

permitindo a condução entre os portadores nesses níveis e as bandas de valência e condução [8].

Nos óxidos, o defeito mais comum são as vacâncias de oxigênio produzidas devido à não-estequiometria do material [105,138]. Normalmente, as vacâncias fornecem elétrons livres para a rede cristalina, introduzindo níveis de energia doadores logo abaixo da banda de condução de modo que o óxido se comporta como um semiconductor do tipo-n [54]. Desse modo, controlando o nível de vacâncias nos óxidos é possível controlar sua condutividade.

Os principais mecanismos de condução observados em óxidos semicondutores são: ativação térmica dos portadores da banda de defeitos para as bandas de valência ou condução, *hopping* de alcance variável (VRH - *variable range hopping*) e *hopping* de primeiros vizinhos (NNH – *nearest neighbor hopping*). A Figura 23 apresenta um esquema desses mecanismos.

Figura 23: Principais mecanismos de condução encontrados em semicondutores.



Fonte: [58]

A ativação térmica de bandas de defeitos é o mecanismo de condução dominante nos semicondutores em altas temperaturas. O aumento da energia térmica (kT) faz com que a função distribuição dos portadores seja alargada, permitindo que os portadores sejam excitados para estados estendidos na banda de condução. Para esse mecanismo, a resistividade $\rho(T)$ é dada pela seguinte equação [139]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (21)$$

onde ρ_0 é a resistividade residual, E_c é o nível mais baixo da banda de condução, E_F é a energia do nível de Fermi. O termo $(E_c - E_F)$ corresponde à energia de ativação para condutividade elétrica.

Conforme a temperatura é reduzida, a condução via ativação térmica se torna menos pronunciada, pois os portadores nos estados localizados próximos ao nível de Fermi não tem energia suficiente para serem excitados para a banda de condução. Nesse caso, a condução é estabelecida através de saltos dos portadores de carga entre os estados localizados em um mecanismo conhecido por *hopping*.

No mecanismo *hopping* de primeiros vizinhos (NNH), os saltos ocorrem de um estado localizado para o estado localizado mais próximo (vide Figura 23). Nesse processo, os elétrons podem saltar entre esses níveis emitindo ou absorvendo fônons [140]. O salto pode ser descrito como a excitação térmica entre estados localizados ao invés de bandas. Assim, a resistividade para o mecanismo NNH tem uma dependência com a temperatura similar ao do modelo de ativação térmica [139]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_{NNH}}{kT}\right), \quad (22)$$

onde E_{NNH} é a energia necessária para o portador superar a energia ou barreira de Coulomb que existe entre os estados localizados. Essa energia é relativamente baixa e é sempre menor que a energia no mecanismo de ativação térmica.

A condução via mecanismo NNH é reduzida em baixas temperaturas, pois não há energia suficiente para excitar o portador do estado localizado até a banda de condução especialmente quando o nível de Fermi estiver distante da banda de condução, visto que os estados localizados estão próximos ao nível de Fermi [58].

Assim, em baixas temperaturas, a interação coulômbica entre os portadores torna-se desprezível e o mecanismo dominante é o *hopping* de alcance variável (VRH). Na condução via VRH, os elétrons podem saltar entre estados com energias próximas [140]. Nesse regime, a densidade de estados é constante (e, diferente de zero) e a condução é mediada pela competição entre ativação térmica e tunelamento entre sítios. De acordo com o modelo proposto por Mott [58]:

$$\rho(T) = \rho_{0,M} \exp\left(\frac{T_{1/(1+d)}}{kT}\right)^{1/(1+d)}, \quad (23)$$

onde $\rho_{0,M}$, a resistividade de Mott, depende fracamente da temperatura; $T_{1/(1+d)}$ é temperatura crítica de Mott e d determina a dimensionalidade do sistema: 1D, 2D ou 3D se $d = 1$, $d = 2$ ou $d = 3$.

Assim, medindo-se a resistividade da amostra em função da temperatura é possível determinar o mecanismo de condução para o material comparando as curvas com os modelos teóricos discutidos. Se a medida se estende por uma ampla faixa de temperaturas, mais de um mecanismo de condução pode ser detectado.

3.6 ÓXIDOS METÁLICOS NA ELETROQUÍMICA

Óxidos metálicos são materiais com aplicações variadas na área de eletroquímica. Materiais tradicionais como TiO_2 , ZnO , RuO_2 , SnO_2 , SnO_2 dopado com Sb (ATO) e SnO_2 dopado com In (ITO) tem sido bastante usados nessa área.

Dióxido de titânio, por exemplo, apresenta importantes propriedades sensoras e catalíticas que incluem a degradação do corante tóxico *reactive black 5* (RBR), adsorção do corante N719 e verde esmeralda, degradação de ácido oxálico e 4-clorofenol sob irradiação UV, etc. Este material pode ser usado também para detecção de acetona, etanol e amônia. Ainda pode ser usado como suporte para Co melhorando a oxidação de MgSO_3 (processo de dessulfurização) e como material de anodo em supercapacitores, quando associado com materiais carbonosos [141–143].

Nanoestruturas de ZnO são bastante utilizadas para detecção de materiais orgânicos tais como acetona, clorofórmio, hidrazina, pipredina, etanolamina, etc. e degradação de corantes como azul de metileno e laranja acridina [143,144].

O óxido de rutênio é um dos óxidos metálicos de transição mais estudados devido à sua alta condutividade, reversibilidade eletroquímica, capacitância específica principalmente para aplicações em supercapacitores e material de eletrodo em baterias de íons de Li. Além disso, esse material é descrito como um dos melhores eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) e desprendimento de oxigênio (OER) [145,146].

O SnO_2 possui aplicação como material de anodo de baterias de íons Li, supercapacitores, como suporte de Pt para oxidação de etanol, sensor amperométrico de H_2O_2 e como catodo em células combustíveis, dentre outras [147–149]. O ITO tem sido usado como suporte para Pt, catalisando a reação de redução de O_2 e a oxidação de formaldeído e metanol, e como suporte para IrO_2 , irídio molecular e óxido de prata para reação de desprendimento de oxigênio (OER). ATO, por sua vez, tem surgido como um material promissor para células combustíveis regenerativas devido as suas propriedades como suporte

nas células combustíveis de membrana de troca de prótons (PEM) e como catalisador da OER nos eletrolisadores PEM [150].

Os óxidos de antimônio são menos estudados, mas os trabalhos atuais tem mostrado que estes materiais apresentam importantes atividades catalíticas [82,151,152]. O Sb_2O_3 tem sido testado para dispositivos de armazenamento de energia, especialmente baterias, devido à sua alta capacidade teórica ($\sim 1109 \text{ mAhg}^{-1}$). Fibras de carbono recobertas com $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, nanopartículas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e nanofios de $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ têm sido relatados como ânodos de alta capacidade, alta densidade de potência e energia para baterias de íons de sódio (SIBs). Esforços têm sido realizados para melhorar a estabilidade eletroquímica desses ânodos e torná-los viáveis para produção comercial [82,152–154].

O tetróxido de antimônio (Sb_2O_4) também tem sido testado como ânodos para baterias de íons de Li e Na. Em relação às demais fases de óxido de antimônio, esta é a que possui maior capacidade teórica: 1227 mAh g^{-1} . Filmes finos nanoestruturados [155], nanotubos [106] e nanopartículas associadas com óxido de grafeno [156,157] vêm sendo testados para esta finalidade apresentando bom desempenho. Este material também tem apresentado propriedades catalíticas para degradação do corante laranja acridina e detecção de clorofórmio.

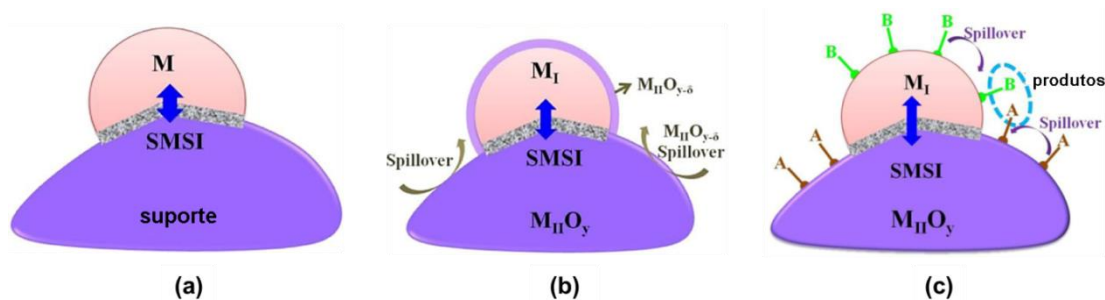
O óxido de cério (CeO_2) é bastante estudado na eletroquímica devido a sua capacidade de ajustar sua configuração eletrônica conforme o ambiente químico alternando entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} e acumulando vacâncias de oxigênio. Este óxido possui variedade de aplicações, dentre elas se destacam o uso em supercapacitores, proteção à corrosão/oxidação, oxidação de CO e de hidrocarbonetos e uso em células combustível óxido sólido [15,116,125].

Nas últimas décadas, há um interesse especial em utilizar óxidos metálicos, especialmente aqueles nanoestruturados, como suportes de nanopartículas metálicas para aplicações em catálise. O suporte tem papel fundamental no processo de catálise, pois pode alterar as propriedades superficiais e a estrutura eletrônica das nanopartículas melhorando a sua reatividade.

Um bom suporte deve ter propriedades como resistência mecânica, resistência química e área superficial elevada, de modo que as partículas catalíticas possam ser distribuídas o mais uniformemente possível maximizando a área superficial ativa exposta aos reagentes. O suporte afeta o crescimento, o tamanho e a forma das partículas nanométricas, mas também a atividade e estabilidade catalíticas [158].

Partículas metálicas suportadas por óxidos metálicos têm aplicações potenciais na área de refinamento de petróleo, conversão de energia, hidrogenação, sensores analíticos, etc. [16]. A maioria dessas aplicações se origina principalmente das fortes interações metal-suporte (SMSI – *Strong metal-support interactions*), que podem melhorar muito as propriedades catalíticas das partículas metálicas. A SMSI é explicada com base nos processos de transferência de elétrons e nos fenômenos interfaciais, de transporte e de redistribuição de carga durante a formação da interface metal/suporte. Esta interação resulta em efeitos eletrônicos, geométricos e bifuncionais. Na Figura 24 são mostrados diagramas para esses três efeitos resultantes da SMSI.

Figura 24: Efeitos (a) eletrônicos, (b) geométricos e (c) bifuncionais causados por SMSI.



Fonte: adaptado de [17].

Os efeitos eletrônicos (**Figura 24-a**) têm origem na redistribuição de carga na interface metal-suporte, em conformidade com princípios de minimização da energia e da continuidade do potencial elétrico em um sólido. Essa transferência de carga ocorre em interfaces reativas, onde ligações químicas podem ser quebradas e novas são formadas, resultando localmente na formação de novas fases com pelo menos uma monocamada de espessura. Acredita-se que esse rearranjo de carga seja um processo de curto alcance e envolva apenas algumas camadas nessa interface [17,158].

A transferência de elétrons depende da estrutura eletrônica dos óxidos semicondutores. Em óxidos simples sem metais de transição, o cátion metálico interage preferencialmente com o ânion do óxido; o que resulta em ligações metal-suporte, de natureza eletrostática, muito mais fracas. Nos metais de transição, cátions com elétrons no orbital *d* podem interagir com os átomos do metal suportado. Estudos apontam que para formar uma ligação entre um átomo do metal e um cátion da superfície do óxido é necessário que ânions de oxigênio sejam removidos da superfície (formação de vacâncias). Assim, a perda de ânions associada à redução dos cátions do metal de transição pela aquisição de elétrons do orbital *d* facilita a

aproximação entre o átomo do metal e o cátion do suporte, com os elétrons transferidos para o metal através da sobreposição dos orbitais eletrônicos, dando origem a uma forte atração iônica [17,159].

O efeito geométrico é a consequência da formação de uma fina camada de um subóxido redutível sobre o metal que atua bloqueando os sítios ativos na superfície do catalisador (Figura 24-b). Esse processo de decoração pode ocorrer com o recobrimento parcial ou a encapsulação completa da partícula metálica. Este efeito parece ser bastante comum para óxidos redutíveis com vários estados de oxidação tais como titânio, cério e vanádio. A partir de considerações termodinâmicas, acredita-se que o encapsulamento das partículas metálicas é conduzido pela minimização da energia superficial do sistema. Este processo ocorre se o metal tiver energia superficial (γ) e função trabalho maiores e, energia de Fermi menor que a do suporte. Geralmente, metais com energia superficial $\gamma > 2,0 \text{ J/cm}^2$ favorecem as reações de encapsulamento. Essas reações também são favorecidas em óxidos metálicos tipo-n, ricos em vacâncias de oxigênio [17,160].

Devido a fatores como constante de rede, densidade e estrutura eletrônica as fronteiras entre o metal e o suporte são regiões com propriedades diferentes daquelas do resto do material. De modo que, a SMSI cria novos sítios nesta região tornando-a mais reativa. No mecanismo bifuncional (Figura 24-c), o metal e o suporte fornecem sítios ativos diferentes (mas, sinérgicos) no perímetro metal-suporte levando a uma melhoria da atividade/seletividade catalítica. Esta melhoria se deve a fenômenos tais como o *spillover* nos quais as espécies reativas sobre o óxido ou o metal se deslocam para o perímetro (fronteira) onde a outra fase fornece um segundo sítio para reação [17,161]. Na Figura 24-c, por exemplo, ambas as moléculas A e B adsorvidas, respectivamente sobre o suporte e o metal, podem se deslocar para o perímetro metal-suporte, onde podem reagir dando origem a um produto. Assim, o “espalhamento” (*spillover*) das moléculas sobre o suporte também contribuem para o aumento da atividade catalítica.

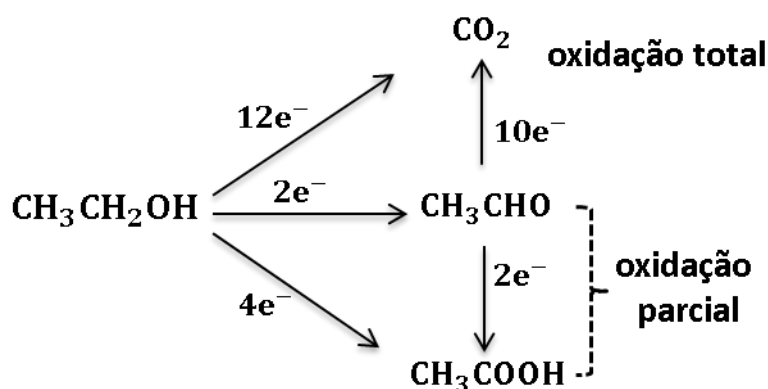
Como discutido acima, a interação de partículas metálicas com o suporte promove a alteração das propriedades eletrônicas dos átomos na fronteira metal-suporte. Em partículas nanométricas, devido às baixas dimensões, a superfície cataliticamente ativa está próxima da interface e a transferência de carga tem maior efeito sobre o catalisador tornando a SMSI mais pronunciada. Assim, tanto o aumento da área superficial quanto a SMSI contribuem para o melhor desempenho de catalisadores nanométricos.

Na área de catálise heterogênea, dentre as muitas aplicações possíveis para nanopartículas suportadas em óxidos metálicos se destaca o uso desses materiais para

conversão e armazenamento de energia. O uso destes materiais para oxidação de etanol em DEFCs (*Direct Ethanol Fuel Cells*), por exemplo, tem sido largamente explorado nos últimos anos. Etanol é um material bastante promissor para esta aplicação dado a baixa toxicidade, facilidade de transporte e produção em larga escala a partir de fontes renováveis.

Células combustíveis podem ser descritas com dispositivos eletroquímicos que permitem a conversão direta de energia química em energia elétrica. Nas DEFCs, essa conversão é realizada por meio da oxidação de etanol no anodo e pela redução de oxigênio molecular no catodo. Os produtos principais da oxidação de etanol são dióxido de carbono (CO_2), acetaldeído (CH_3CHO) e ácido acético (CH_3COOH) [162]. A Figura 25 mostra um diagrama mostrando o caminho provável para estas reações.

Figura 25: Diagrama dos processos possíveis para oxidação completa e parcial de etanol.



Fonte: adaptado de [163].

A oxidação completa de etanol para CO_2 envolve a liberação de 12 elétrons, enquanto oxidação parcial pode envolver a liberação de 2 e 4 elétrons com a formação de CH_3CHO e CH_3COOH , respectivamente. A quebra das ligações C-C é o maior problema para oxidação completa de etanol, os processos dominantes são os de oxidação parcial o que limita o número de elétrons liberados durante a reação e reduz a eficiência energética da célula combustível.

Tradicionalmente, Pt e Pd, respectivamente, são usados como catalisadores para essa reação em meio ácido e alcalino, enquanto materiais a base de carbono são o suporte padrão em ambos os casos. Embora, carbono seja o suporte mais utilizado para esta finalidade devido à disponibilidade, baixo custo e estabilidade em meios ácidos esse material pode sofrer severa corrosão/oxidação sob condições normais de operação levando a baixa durabilidade. Além disso, estes materiais ainda apresentam baixa taxa de oxidação (e, consequentemente baixa

densidade de corrente) para aplicação efetiva em DEFCs. Assim, tem se buscado desenvolver materiais novos e mais ativos [163,164].

Algumas das estratégias utilizadas para melhorar a cinética da reação de oxidação de etanol em meio básico tem sido a formação de ligas de Pd com metais nobres ou de transição; a substituição do suporte de carbono por óxidos tais como Sb:SnO₂ (ATO), In₂O₃, CeO₂, NiO, etc; ou ainda o uso de compostos ternários como Pd-Ir-Ni, Pd-Ru-Sn, FeCo@Fe@Pd e Pd-Fe₂CoO_x. Como discutido acima, devido a SMSI, o uso de óxidos pode levar a um aumento significativo das propriedades catalíticas do material. No entanto, os resultados têm mostrado uma pequena melhoria ou até uma diminuição da atividade catalítica em comparação com Pd/C, como no caso de Pd-Ru [163,165].

Independentemente de sua importância primordial no cenário energético, a quantificação de etanol é importante para produção de alimentos e bebidas, qualidade de combustível e questões relacionadas à saúde. Sensores amperométricos baseados na reação de oxidação de etanol têm sido construídos para esta finalidade. Os sensores amperométricos podem ser divididos em duas categorias: i) sensores enzimáticos e ii) não enzimáticos. Embora o uso de enzimas leve a propriedades sensoriais muito seletivas, sensores não enzimáticos apresentam uma larga faixa de aplicação de temperatura e pH e maior estabilidade química/mecânica [151].

Assim, o desenvolvimento de novos materiais com forte sinergia entre suporte (um óxido metálico, por exemplo) e o metal catalisador pode levar a muitas aplicações tanto na área de conversão e armazenamento de energia quanto no desenvolvimento de sensores analíticos e tem sido motivo de intensa pesquisa.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS

Nesta seção é apresentada uma breve descrição sobre cada uma das técnicas de caracterização empregadas na análise das amostras sintetizadas durante este trabalho. Ao fim de cada seção também são apresentadas as especificações dos equipamentos utilizados para cada uma das análises.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são ondas eletromagnéticas caracterizadas pela alta frequência, baixo comprimento de onda e alto poder de penetração. Foram descobertos, em 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen e rapidamente se tornaram muito conhecidos devido às aplicações na área médica [166].

A difração de raios X foi descoberta em 1912 quando Max Von Laue concebeu a ideia de usar cristais como redes de difração naturais para os raios X pressupondo que estas estruturas apresentavam um arranjo interno regular e bem definido. Os raios X transmitidos pelo cristal formavam uma coleção de pontos simetricamente organizados sobre uma chapa fotográfica, interpretados como resultado da interferência construtiva dos raios X espalhados pelos átomos no cristal [167–169].

Em 1913, W. L. Bragg propôs um modelo no qual os cristais são formados por um conjunto de planos atômicos paralelos e separados entre si por uma distância d , em que os átomos atuam como centros de dispersão. Assim, nos casos em que ocorre interferência construtiva dos raios difratados há a formação de um intenso pico de difração [170–172]. A condição de interferência construtiva é satisfeita se a diferença de percurso entre os dois raios for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. A partir desse modelo, a Lei de Bragg para Difração de raios X foi formulada:

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (24)$$

onde d é a separação entre os dois planos atômicos paralelos, θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro.

Cada pico detectado corresponde a um plano atômico diferente da estrutura cristalina do material. Assim, o difratograma, constitui-se em um padrão característico de cada material e, pode ser utilizado para identificar amostras desconhecidas [173].

A Difração de raios X é uma técnica não-destrutiva, eficiente e rápida para análise qualitativa e quantitativa de materiais variados tais como minerais, polímeros, cerâmicas, semicondutores, compostos orgânicos, etc. Os padrões de difração permitem identificar polimorfos, determinar a cristalinidade, a textura, o *stress*, o tamanho de cristalito, etc. Além disso, é possível determinar ainda as dimensões da célula unitária do material e o espaçamento d entre os planos atômicos [166,169,173].

Neste trabalho, as medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro de alta resolução Philips X'Pert MRD com a geometria Bragg-Brentano localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores em colaboração com o professor pesquisador Dr. Maurício Ribeiro Baldan. As análises de DRX das amostras produzidas neste trabalho foram analisadas utilizando-se uma tensão de 40kV e uma corrente de 40mA com um passo entre 0,02° e 0,002°.

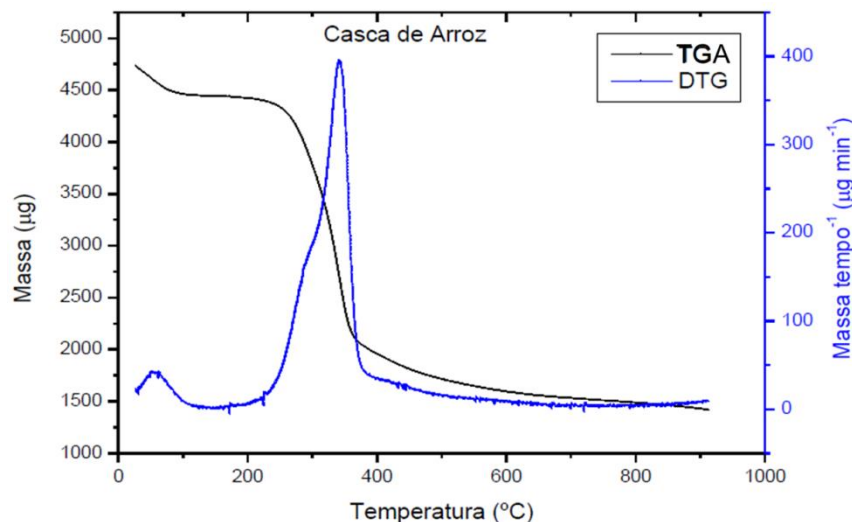
4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica utilizada para avaliar a estabilidade e resistência térmica de materiais, dentre outros parâmetros. Esta análise é útil para aplicações em estudos da decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas; destilação e evaporação de líquidos; determinação da velocidade de evaporação e sublimação; estudo de cinética de reação e determinações de pressão de vapor e calor de vaporização [174,175].

A TGA consiste na utilização de uma termobalança para medir continuamente a massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. As curvas de TGA mostram a perda e/ou ganho de massa em função desses parâmetros. Fatores como a taxa de aquecimento e atmosfera do forno, massa da amostra, condutividade térmica do material, geometria e composição do suporte da amostra, dentre outros podem afetar as medidas de TGA e devem ser considerados durante a análise dos dados [176].

A Figura 26 mostra as curvas de TGA e DTG obtidas para casca de arroz obtidas em uma faixa de temperatura entre 20 e 800 °C, em atmosfera de nitrogênio (15 mL/min) com um taxa de aquecimento de 20 °C/min [177].

Figura 26: Curvas de TGA e DTG para casca de arroz obtidas em fluxo de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.



Fonte: [177].

A termogravimetria derivada, por sua vez, corresponde à derivada de primeira ordem da curva de TGA, fornecendo a derivada da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) em função da temperatura ou tempo. As curvas de DTG fornecem uma maior resolução do termograma, as bandas são mais estreitas o que faz com que as informações sejam mais acentuadas (vide Figura 26).

Neste trabalho, as curvas de TGA foram obtidas utilizando-se uma termobalança Shimadzu DTG-60H em atmosfera de nitrogênio (100 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min no intervalo de temperatura entre 25 e 1000°C com uma massa de material entre 7,8 e 9,6 mg.

4.1.3 Espectroscopia Raman

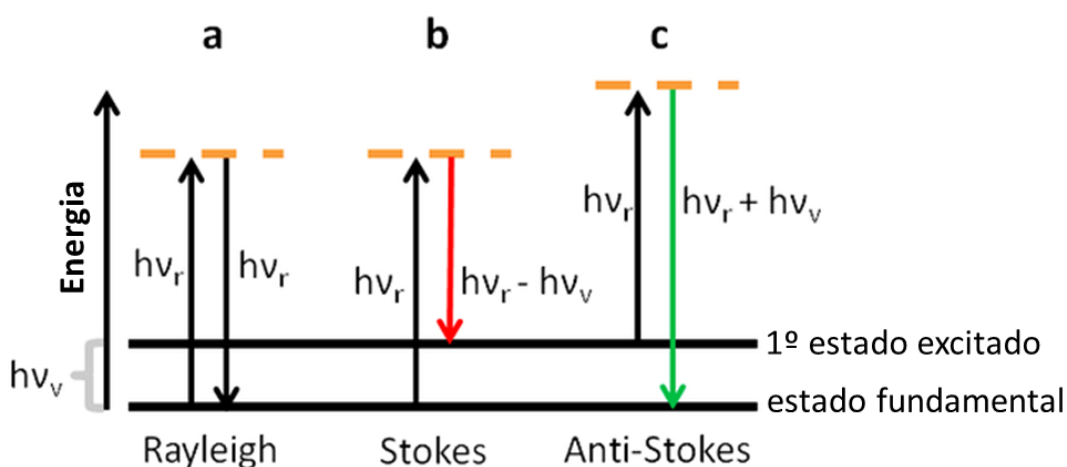
A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente usada para caracterização de materiais devido a seu caráter não-destrutivo e à velocidade e precisão na aquisição dos dados. Trata-se de uma técnica muito versátil que pode ser aplicada na caracterização de moléculas orgânicas, polímeros, biomoléculas e componentes orgânicos, fornecendo informações sobre as vibrações moleculares e estrutura da amostra.

Quando um feixe de luz monocromático atinge a superfície de um material, uma

pequena parte da luz sofre espalhamento inelástico e é refletida com uma frequência diferente daquela da onda incidente. Esse espalhamento é denominado espalhamento Raman. Se houver a produção de um fônon óptico, o fóton espalhado tem energia menor que a do incidente e o espalhamento Raman é denominado Stokes. Caso haja aniquilação de um fônon óptico, a energia do fônon espalhado é maior que a do incidente e, o espalhamento é denominado Anti-Stokes [6].

No espalhamento Rayleigh, o fóton colide com a molécula, ela é excitada e decai para o estado fundamental. No espalhamento Stokes, devido à colisão com o fóton, a molécula é excitada para um estado virtual retornando para um estado vibracional de energia enquanto no Anti-Stokes, após a colisão, a molécula excitada para um estado virtual retorna para o estado fundamental. Esses processos são apresentados na Figura 27 [178].

Figura 27: Diagrama do espalhamento (a) Rayleigh e do espalhamento Raman no modo (b) Stokes e (c) Anti-Stokes. Os índices ν_r e ν_v representam a energia do fóton incidente e a energia da vibração, respectivamente.



Fonte: adaptado de [179].

A diferença entre a energia do fóton incidente e do fóton espalhado é denominada deslocamento Raman e corresponde à energia necessária para vibrar ou girar a molécula. Os modos normais de vibração de uma molécula são ativos para o espalhamento apenas se forem acompanhados de uma mudança na polarizabilidade α_p da molécula. As mudanças em α_p são causadas pela distorção das nuvens eletrônicas durante a interação com a luz. Essas mudanças na polarizabilidade são resultado de vibrações específicas, assim o espectro Raman constitui uma “assinatura” do material analisado [178,180].

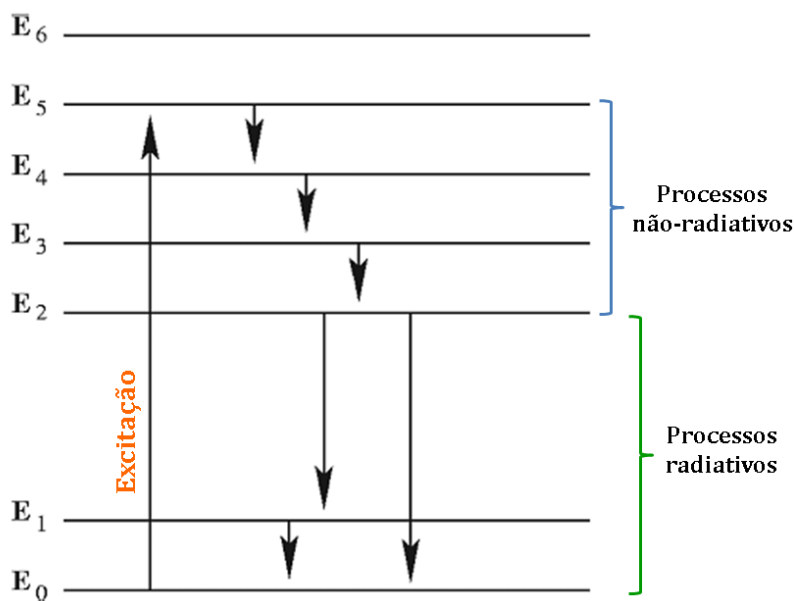
Neste trabalho, as medidas de espectroscopia Raman foram feitas utilizando um espectrômetro confocal da marca Horiba modelo LabRam HR Evolution com uma resolução espectral de 2 cm^{-1} , localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores em colaboração com o professor pesquisador Dr. Maurício Ribeiro Baldan. As amostras foram excitadas com um laser de argônio ($\lambda = 514,5\text{ nm}$), em temperatura ambiente utilizando uma potência de 10 mW.

4.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de Fotoluminescência (PL) é uma técnica não-destrutiva que consiste na detecção dos fótons emitidos por um material ao ser excitado por uma fonte luminosa. Dada à facilidade de preparação das amostras e a ausência de contatos elétricos, é bastante aplicada a materiais de baixa condutividade tais como isolantes e semicondutores de *band gap* largo [181].

No processo de fotoluminescência, o material absorve luz acumulando energia por meio de um efeito denominado foto-excitação através do qual os elétrons do material são excitados para níveis de energia maiores que a do estado fundamental. Ao retornarem para o estado fundamental esses elétrons liberam o excesso de energia através de processos radiativos (emissão de fótons) ou de processos não-radiativos (sem emissão de fótons) [182,183]. Na **Figura 28**, são mostrados processos radiativos e não-radiativos para um material genérico.

Figura 28: Ilustração dos processos de excitação e emissão para um material genérico.



Fonte: adaptado de [184].

Se ocorrer uma transição banda-a-banda ou transição interbandas, o *band gap* do material pode ser determinado a partir da energia do fóton emitido. Se o material analisado é um semicondutor contendo impurezas e/ou defeitos estruturais, as transições podem ocorrer entre os níveis eletrônicos destes e as BC e BV de modo que o espectro de fotoluminescência conterá informação acerca deles.

Neste trabalho, as medidas de espectroscopia de fotoluminescência de emissão foram realizadas a uma temperatura de 7,7 K utilizando-se um microscópio confocal (Attocube-CFMI), inserido em um criostato de ciclo fechado de He (Attocube- Attodry1000). A amostra foi excitada por um laser de comprimento de onda de 325 nm com uma potência de 2 μ W. A luz emitida pela amostra foi coletada utilizando-se uma fibra multimodo de 50 μ m conectada a um espectrômetro de 75 cm (Andor-Shamrock), dispersada por uma grade de 150 linhas/mm e detectada por um dispositivo CCD (série Andor-IDUS).

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) é um

tipo de microscópio no qual as imagens obtidas são formadas a partir da interação de um feixe de elétrons com a superfície do material. Os diferentes sinais produzidos a partir dessa interação permitem obter informações sobre a composição, topografia, orientação de grãos e cristalografia do material [185]. Além disso, o SEM é capaz de produzir imagens com ampliações de até 1000000x com alta resolução e com profundidade de foco, podendo ser utilizado para amostras sólidas constituindo-se como uma importante ferramenta na análise e caracterização morfológica e microestrutural [186,187].

A formação de imagens no SEM depende do tipo de sinal adquirido durante a interação do feixe de elétrons com a amostra. Apesar da variedade, os sinais mais utilizados para obtenção de imagens são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados e para microanálises químicas, tais como Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X, são utilizados os fótons de raios X característicos [188,189].

Os elétrons secundários são aqueles ejetados da amostra em colisões inelásticas cuja energia é inferior a 50 eV. São provenientes das camadas de valência dos átomos do material e possuem um livre caminho médio que varia entre 5 e 50 nm. Os elétrons secundários produzem imagens topográficas com aspecto tridimensional com elevada profundidade de foco e alta resolução nas quais pontos/picos são claros e os vales são mais escuros [185].

Os elétrons retroespalhados são provenientes de colisões elásticas e possuem energia variando entre 50 eV e a energia do elétron incidente. São produzidos através da deflexão do elétron incidente pelo núcleo atômico ou por elétrons da camada externa que tenham energia semelhante. Neste processo, a perda de energia é mínima e o elétron é elasticamente espalhado em ângulos superiores a 90°. Os elétrons retroespalhados são sensíveis ao número atômico do material e, por isso, a partir do contraste de composição é possível identificar fases diferentes em amostras multifásicas [185,190].

Neste trabalho, as imagens das nanoestruturas foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) TESCAN modelo MIRA 3, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores em colaboração com o professor pesquisador Dr. Maurício Ribeiro Baldan. Todas as imagens foram obtidas utilizando-se um detector de elétrons secundários e tensões de aceleração entre 5 e 10 kV.

4.2.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é um tipo de microanálise utilizada no TEM/SEM para analisar qualitativamente a composição química da amostra. Essa análise é realizada a partir da detecção dos raios X característicos produzidos durante a interação do feixe de elétrons com a amostra. Os raios X característicos carregam informação sobre o elemento do qual foram emitidos. Durante a análise de EDS, os fótons de raios X que escapam da amostra são registrados no detector e convertidos em uma taxa de contagem (counts/s). O espectro obtido relaciona a taxa de contagem com a energia dos fótons de raios X. Como essa energia é característica de um elemento, a composição da amostra pode ser determinada [185,189].

Utilizando ferramentas de processamento é possível realizar varreduras em linha, varredura por área ou varredura ponto a ponto para fazer a análise da composição. Também é possível construir mapas de composição da amostra, nos quais cada elemento presente é representado por uma cor.

O detector de EDS possui uma resolução espectral de ~130-140 eV. Assim, amostras compostas por elementos vizinhos, de baixo número atômico, não são indicadas para esta análise. Além disso, a precisão da técnica de EDS pode ser afetada pela sobreposição de picos de elementos diferentes (que possuam energias próximas), pela rugosidade e heterogeneidade da amostra. No entanto, trata-se de uma técnica bastante utilizada para microanálise de composição dada a facilidade de operação, a rapidez na aquisição dos dados e a possibilidade da análise simultânea de múltiplos elementos [187,189].

Neste trabalho, as análises de EDX obtidas no FEG-SEM foram realizadas utilizando-se o detector da Oxford instruments (modelo X-MAX^N) com auxílio software AZtec Live, com um distância focal de 15 mm e tensões de aceleração entre 15 e 20 kV. As análises de EDX realizadas no TEM fizeram uso de um detector EDAX DX-4.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscope*) forma imagens a partir da transmissão ou difração de um feixe de elétrons através de uma amostra suficientemente fina (100-200 nm). Este equipamento fornece uma variedade de modos de aquisição de imagens e permite coletar informações sobre defeitos, estrutura cristalina,

composição elementar e estrutura eletrônica com resolução na escala atômica, para variados tipos de amostras [180,191].

As imagens no TEM podem ser adquiridas utilizando-se os modos de campo claro, de campo escuro ou de alta resolução. No modo de campo claro, o feixe transmitido é selecionado e os elétrons difratados são bloqueados. Este é o modo de aquisição mais utilizado, ele permite obter detalhes na escala de nm. No modo de campo escuro, o feixe transmitido é bloqueado e apenas os elétrons difratados são coletados. O modo de campo escuro apresenta maior contraste e pode revelar mais detalhes em relação à composição e ao tamanho de partícula em amostras multifásicas. No modo de alta resolução (HRTEM) as imagens são formadas medindo-se a diferença de fase entre os elétrons que saem da amostra. Neste modo de varredura, é possível obter imagens diretas da estrutura atômica da amostra de modo que defeitos pontuais, falhas de empilhamento, precipitados e contornos de grãos podem ser identificados [191–194].

O TEM também pode funcionar no modo de difração, nesse caso ao invés de uma imagem será obtido um padrão de difração de elétrons para o material. A estrutura cristalina da amostra atua como uma rede de difração para os elétrons do feixe, devido ao seu baixo comprimento de onda. Ao atravessar a amostra, os elétrons do feixe são difratados pelos átomos em ângulos específicos, carregando informação sobre a estrutura do material tal como ocorre na Difração de raios X. Os elétrons espalhados na mesma direção são focalizados pela lente objetiva de tal modo que eles são coletados em um único ponto [194]. Assim, cada ponto luminoso no padrão de difração corresponde a um plano cristalino diferente.

Neste trabalho, a estrutura cristalina e as fases das nanoestruturas foram analisadas por um Microscópio Eletrônico de Transmissão por Varredura TECNAI G2-F20, operando em 200 kV, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do departamento de Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA

As amostras sintetizadas neste trabalho foram utilizadas para construção de dispositivos eletrônicos de dois terminais que foram caracterizados através de medidas de corrente em função da tensão e corrente em função da temperatura.

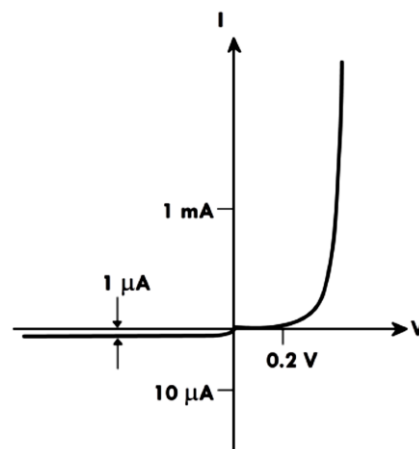
Curvas de corrente em função da tensão (curvas $I \times V$) são obtidas aplicando-se uma tensão contínua entre os terminais de um dispositivo e medindo-se a corrente que passa atra-

vés dele [195]. As tensões aplicadas ao dispositivo dependem das características do material. Para dispositivos à base de semicondutores nanoestruturados, como neste trabalho, tensões elevadas podem danificar o dispositivo devido ao superaquecimento das nanoestruturas em função do efeito Joule.

A forma da curva obtida depende das características do dispositivo eletrônico. Em dispositivos baseados em semicondutores, esta técnica permite identificar a característica da junção metal-semicondutor o que auxilia na escolha das aplicações possíveis para o dispositivo. As junções metal-semicondutor no dispositivo podem apresentar tanto características ôhmicas quanto retificadoras.

A junção do tipo Schottky é formada quando a função trabalho do metal (ϕ_m) é maior que a função trabalho do semicondutor (ϕ_{sem}). A junção Schottky pode sofrer polarização direta ou reversa devido à aplicação de um potencial externo (Figura 29).

Figura 29: Curva I-V para junção Schottky sob polarização direta (quadrante I) e sob polarização reversa (quadrante III) mostrando o comportamento retificador.



Fonte: adaptado de [196].

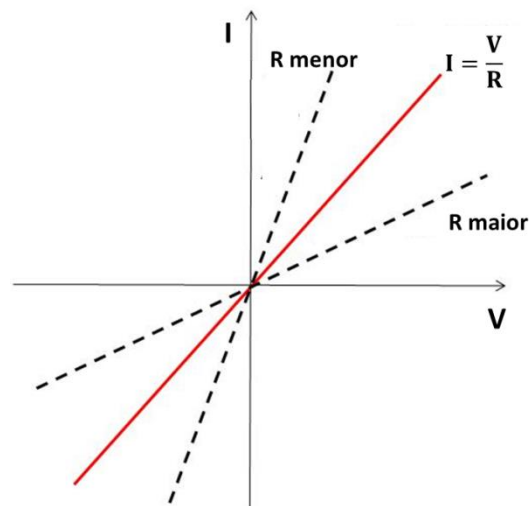
Na polarização direta, o circuito externo injeta elétrons no semicondutor e eles se deslocam mais facilmente para o metal devido à redução da altura de barreira. Esse fluxo de elétrons produz uma corrente no circuito que aumenta exponencialmente com a tensão aplicada. Na polarização reversa, os elétrons se movem do metal para o semicondutor e a barreira para o deslocamento é denominada barreira Schottky (ϕ_B). O movimento dos elétrons gera uma corrente constante, ordens de grandeza menor que a corrente na polarização direta. Devido a esse comportamento, a junção Schottky atua como retificador, permitindo a

passagem de corrente com polarização direta e atenuando a corrente na polarização reversa [135,136,196].

A junção do tipo ôhmica é formada quando a função trabalho do semiconductor é maior que a função trabalho do metal: $\phi_{sem} > \phi_m$. Nesse caso, os elétrons se movem do metal para o semiconductor de modo que há uma região de acúmulo de carga no lado do semiconductor. Devido ao excesso de elétrons, a região de acúmulo tem uma condutividade maior que o *bulk* do semiconductor. A barreira para o movimento dos elétrons, para dentro ou para fora do semiconductor, é pequena e a junção ôhmica se comporta como um resistor conduzindo tanto com polarização direta quanto polarização reversa.

Junções ôhmicas apresentam curvas I-V lineares ou quase-lineares, como mostrado na Figura 30.

Figura 30: Curva I-V característica para uma junção ôhmica.



Fonte: Autor.

A curva I-V tem esse comportamento característico porque obedece à Lei de Ohm para resistores:

$$V = RI \quad (25)$$

Note que, a inclinação da curva corresponde ao inverso da resistência ($1/R$). Assim, a corrente aumenta conforme a resistência do dispositivo diminui.

Diferentes metais podem formar contatos ôhmicos com semicondutores, desde que a relação entre as funções trabalho sejam respeitadas. Além disso, as junções ôhmicas devem ter resistência insignificante em relação à resistência total do dispositivo semiconductor, de modo

que a resistividade corresponda aproximadamente à resistividade do *bulk* do semiconductor [135]. Assim, a construção de dispositivos com junções ôhmicas constitui uma maneira eficiente de determinar a resistividade de um material semiconductor.

As curvas de resistividade em função da temperatura são obtidas indiretamente através de medidas de corrente em função da temperatura ($I \times T$) no dispositivo. A tensão utilizada para a medida de $I \times T$ deve estar no intervalo em que o dispositivo apresenta comportamento ôhmico. Assim, utilizando a lei de Ohm é possível obter a resistência (R) para cada temperatura analisada. Conhecendo-se a geometria da amostra é possível determinar a resistividade (ρ) e construir as curvas de resistividade em função da temperatura ($\rho \times T$) para o dispositivo. As curvas de $\rho \times T$ permitem identificar a natureza da amostra (condutor, isolante, semiconductor, supercondutor) e determinar o mecanismo de condução no material, a partir do ajuste de modelos teóricos.

As curvas de corrente-voltagem ($I \times V$) e de resistência dependente da temperatura foram realizadas utilizando um eletrômetro (Keithley 6517B) com temperatura variando entre 100 e 490K em um criostato de ciclo fechado (Janis Research, CCS 400H) trabalhando em pressão atmosférica ou em vácuo ($< 5 \times 10^{-6}$ mbar) nas caracterizações dos dispositivos baseados em Sb_2O_3 e Sb_2O_4 , respectivamente. As medidas foram realizadas no Laboratório de Transporte Eletrônico em Nanoestruturas (NanoLab) localizado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em colaboração com o Prof. Dr. José Adenilson Chiquito.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.4.1 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica baseada nos fenômenos na interface entre a superfície de um eletrodo de trabalho e uma fina camada de solução na sua vizinhança. As informações sobre o sistema em estudo são obtidas a partir da medida da corrente em função do potencial aplicado na célula eletroquímica. A VC pode ser usada para obter informações sobre processos de oxidação e redução de um analito, formação de intermediários e reversibilidade de uma reação, coeficiente de difusão de um analito, potencial de redução de uma substância, etc [197–199].

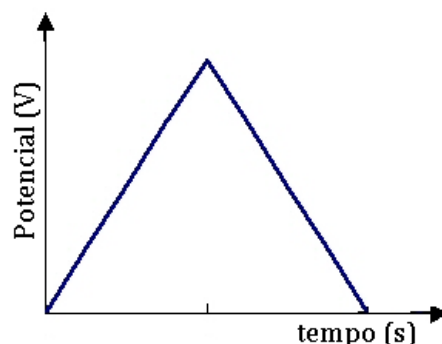
As células eletroquímicas mais utilizadas para medidas de VC são as de três eletrodos, são eles: eletrodo de referência (ER), contra eletrodo (CE) ou eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho (ET). Nesta célula, a curva de corrente *versus* potencial, denominada voltamograma, é obtida aplicando-se um potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e coletando a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.

O eletrodo de trabalho é aquele que contém material ativo, no qual os processos serão estudados. Para esta finalidade, podem ser utilizados metais puros e ligas, compósitos e pastas. Atualmente, há um grande interesse em utilizar materiais nanoestruturados como eletrodos de trabalho, devido à área superficial elevada desses materiais eles podem oferecer um ganho significativo de sensibilidade e seletividade. O eletrodo de referência é assim denominado, pois possui um potencial fixo previamente definido em relação a um padrão (potencial de equilíbrio de hidrogênio) que não é alterado durante a medida. Sendo usado, portanto, como uma referência para a aplicação do potencial. O contra-eletrodo é usado para evitar interferências no eletrodo de referência assegurando uma situação potencioestática: ao aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, o amplificador operacional ao qual os eletrodos estão conectados, atua aumentando a resistência através do eletrodo de referência e diminuindo a resistência através do contra-eletrodo, de modo que a corrente flua entre ele e o eletrodo de trabalho [197,200].

As medidas de VC são realizadas em meio líquido. Geralmente, utilizam-se soluções de sais inertes (solução eletrolítica) como meio reacional. A solução eletrolítica é responsável por estabelecer o contato iônico entre os eletrodos na célula eletroquímica. À medida que os elétrons se transferem do eletrodo para o analito, os íons se movem em solução para compensar a carga e fechar o circuito. Além disso, o eletrólito de suporte pode ser utilizado para controlar o pH do meio, fator que tem ação direta sobre as reações no sistema [197,200].

Nas medidas de voltametria cíclica, o potencial aplicado tem a forma de uma onda triangular (Figura 31), onde o potencial aumenta linearmente com o tempo em uma taxa fixa, depois retorna ao potencial inicial com a mesma velocidade de varredura. Esse ciclo pode ser repetido várias vezes.

Figura 31: Forma de onda do potencial à célula eletroquímica em medidas de VC.



Fonte: Autor.

A velocidade de varredura é um parâmetro importante para as medidas de VC, taxas muito altas podem impedir que processos faradâicos de cinética muito lenta sejam observados. De maneira análoga, processos de cinética rápida podem não ser observados em velocidades de varredura muito pequenas. É comum utilizar uma velocidade de varredura de 50 mV/s, mas a taxa mais adequada para as medidas de VC depende do sistema em análise [199,200].

A corrente total no voltamograma é a soma das contribuições das correntes faradáica e capacitiva. A corrente faradáica está associada às reações de oxirredução da espécie ativa ou impurezas:



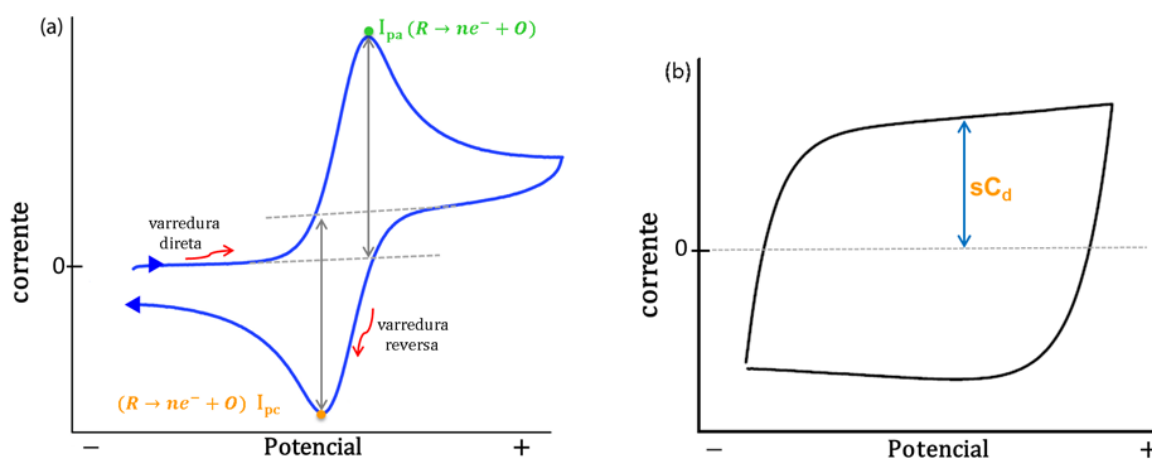
onde n é um número inteiro, e a carga do elétron, E_o é a forma oxidada e E_R a forma reduzida da espécie.

A corrente capacitiva está relacionada à formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução. Quando o eletrodo de trabalho é carregado com carga de determinado sinal, as moléculas do solvente, vizinhas ao eletrodo, formam uma contra camada elétrica cuja carga total e densidade de carga tem a mesma magnitude da acumulada no eletrodo, mas de sinal oposto, no intuito de manter a neutralidade elétrica do sistema. A interface formada por duas lâminas de carga oposta em sinais (superfície do eletrodo e moléculas adsorvidas) compõem a dupla camada elétrica. A estrutura da dupla camada se assemelha a de um capacitor elétrico convencional. De fato, a interface eletrodo-solução é caracterizada por uma capacitância de dupla camada (C_d) [197,201].

Geralmente, o interesse está na corrente faradáica, àquela observada nas reações de oxirredução do analito na interface eletrodo/solução. No entanto, não se pode negligenciar a existência da capacitância de dupla camada ou a presença de uma corrente capacitiva nos experimentos eletroquímicos. Em dadas situações, a corrente de carregamento durante a formação da dupla camada pode ser superior a corrente faradáica. Na verdade, em algumas aplicações, tais como a construção de capacitores eletroquímicos de dupla camada, este é o comportamento desejado.

Na Figura 32 são mostrados voltamogramas característicos de ambos os processos.

Figura 32: Voltamograma característico de (a) processos faradáicos e (b) processos não-faradáicos. Os termos I_{pa} , I_{pc} , s e C_d indicam a corrente de pico anódica, a corrente de pico catódica, a velocidade de varredura e a capacitância da dupla camada, respectivamente.



Fonte: adaptado de [201–203].

Nos processos faradáicos, o voltamograma contém picos, característicos das reações de oxirredução (**Figura 32-a**). Nesse caso, as correntes de pico são proporcionais à raiz quadrada da taxa de varredura. A curva de carregamento e descarregamento da dupla camada dá origem a um voltamograma característico com uma forma quase retangular em que a corrente é proporcional à velocidade de varredura (**Figura 32-b**) [204,205].

Neste trabalho, as medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos e um potenciostato PAR 283 controlado pelo software Power Suite no laboratório de Química do departamento de Física e Química da UNESP – Campus Guaratinguetá em colaboração com o Prof. Eduardo G. Ciapina. A célula eletroquímica, a preparação do eletrodo, o eletrólito e os reagentes utilizados são descritos na **seção 5.3**.

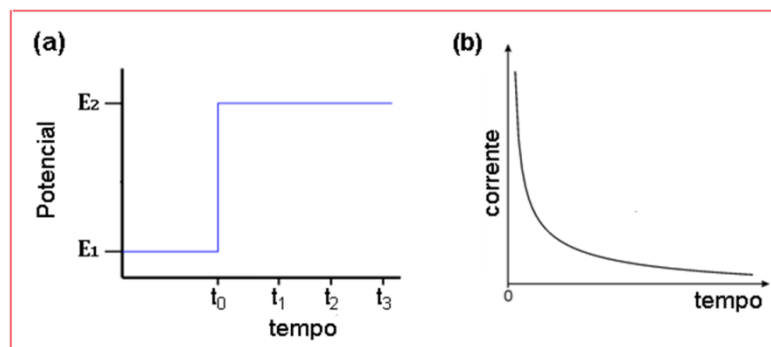
4.4.2 Cronoamperometria

Na cronoamperometria, as informações sobre o sistema eletroquímico são obtidas construindo-se a curva da corrente que flui através do eletrodo como função do tempo, em um potencial constante. Trata-se de uma técnica bastante sensível que pode ser utilizada para investigar a cinética de uma reação, determinar o coeficiente de difusão de uma espécie, calcular a concentração de uma espécie eletroativa ou o número de elétrons transferidos numa reação, calcular a área eletroquimicamente ativa do eletrodo, analisar a estabilidade de um eletrodo e calibrar sensores eletroquímicos [206,207].

O aparato experimental utilizado nas medidas de cronoamperometria é semelhante àquele usado em voltametria cíclica. Neste caso, o que muda é a forma do potencial aplicado entre o ET e o CT, na célula eletroquímica.

A **Figura 33** mostra a forma do potencial-degrau (*potential-step*) aplicado ao sistema e a curva característica obtida em uma medida de cronoamperometria.

Figura 33 - Curvas características do (a) potencial e da (c) corrente, em função do tempo, para medidas de cronoamperometria.



Fonte: adaptado de [206,208].

Inicialmente, aplica-se aos eletrodos um potencial (E_1) no qual não são observadas reações faradáicas. Em seguida, o potencial é elevado para um potencial fixo (E_2) e no qual podem ser detectados sinais de corrente faradáica proporcionais à concentração do analito, devido a processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. No entanto, é importante ressaltar que a corrente coletada possui um componente não-faradáico associado ao carregamento da dupla camada elétrica [209,210].

Note que após o salto de tensão para o potencial (E_2), a corrente aumenta instantaneamente e depois começa a diminuir gradualmente com o tempo (**Figura 33-b**). Inicialmente, no

potencial (E_1) a superfície do eletrodo está coberta pelo reagente e a solução tem uma composição homogênea. Quando o salto ocorre o reagente é imediatamente convertido no produto (via oxidação/redução) e a corrente aumenta. Porém, para que a reação prossiga é necessário fornecer reagente para a superfície do eletrodo via difusão. Nos instantes iniciais, o fluxo difusional é alto, pois o gradiente de concentração entre a superfície do eletrodo e o *bulk* da solução se estende por uma distância curta. À medida que a reação prossegue, a camada de difusão aumenta, o gradiente de concentração diminui e, portanto, a quantidade de reagente que chega à superfície do eletrodo diminui, de modo que a corrente é reduzida atingindo um regime estacionário após algum tempo [201,211].

É importante que a medida seja realizada em um largo intervalo de tempo para garantir a confiabilidade dos dados. Em tempos curtos, a componente não-faradáica da corrente ($\propto e^{-t/R_u C_d}$; onde R_u é uma resistência da solução e C_d é a capacitância da dupla camada) é significativa; em tempos maiores, embora processos de convecção estejam presentes, corrente faradáica limitada por difusão ($\propto t^{-1/2}$) prevalece [212,213].

Neste trabalho, as medidas de cronoamperometria foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos e um potenciostato PAR 283 controlado pelo software Power Suite no laboratório de Química do departamento de Física e Química da UNESP – Campus Guaratinguetá em colaboração com o Prof. Eduardo G. Ciapina. A célula eletroquímica, a preparação do eletrodo, o eletrólito e os reagentes utilizados nas medidas de cronoamperometria são descritos na **seção 5.3**.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nas subseções seguintes serão descritos detalhadamente os parâmetros experimentais e os procedimentos utilizados na síntese de cada um dos óxidos estudados nesse trabalho bem como os materiais e equipamentos empregados. São fornecidas também informações sobre os métodos e preparações empregados na caracterização das amostras sintetizadas. Ao longo das subseções as justificativas para uso desse processo são apresentadas.

5.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS

5.1.1 Síntese de Sb_2O_3

As amostras de Sb_2O_3 utilizadas neste estudo foram sintetizadas através de um mecanismo de crescimento por fase de vapor: o vapor sólido (VS), em associação com um processo de redução carbotérmica.

Esta técnica foi empregada considerando o bom rendimento em relação aos métodos químicos, a alta reprodutibilidade e os poucos requisitos de infraestrutura para sua implantação, o que reduz os custos de produção das nanoestruturas. Além disso, Sb_2O_3 apresenta ponto de ebulição muito elevado (1675°C) o que inviabiliza a sua síntese através de processos de evaporação térmica comuns. E, um dos grandes diferenciais da redução carbotérmica é justamente a redução das temperaturas de vaporização do óxido através da sua redução devido às reações com o carbono presente no precursor, conforme discutido na **seção 3.1.1**.

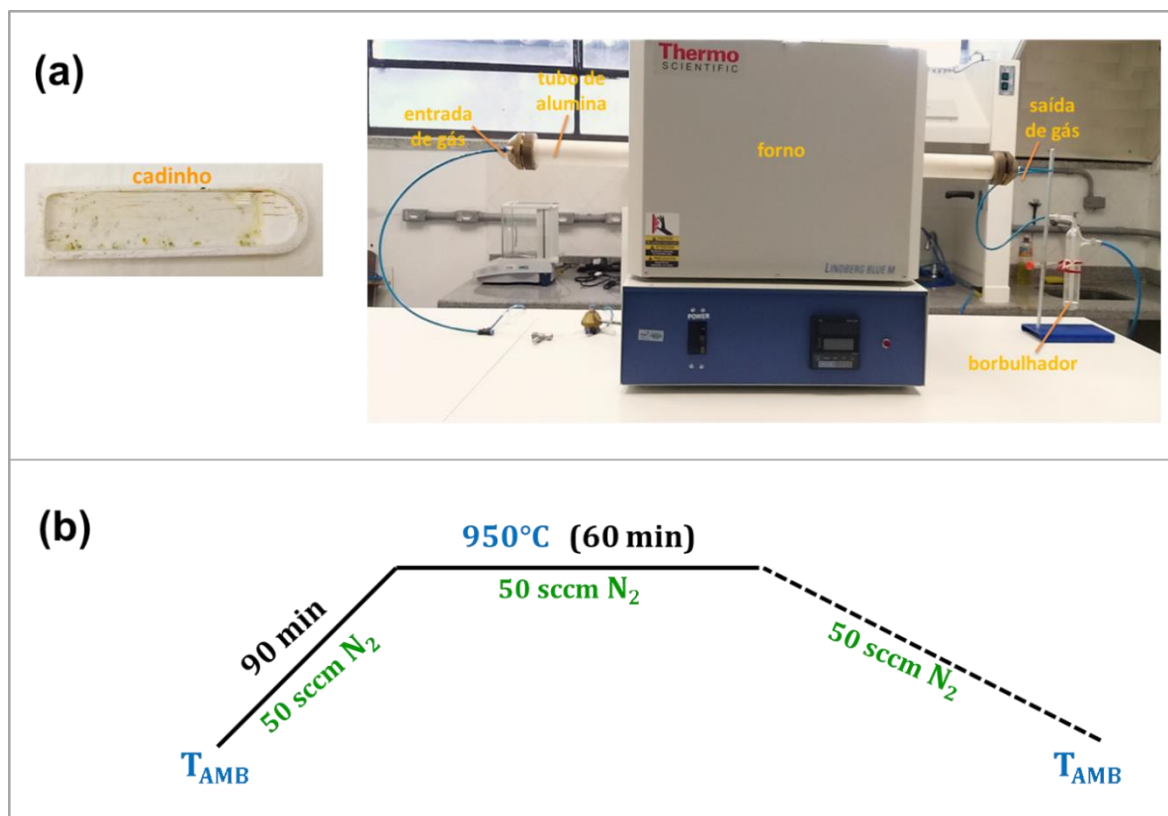
A partir do diagrama de fases do sistema Sb-O (Figura 9) e de análises de termogravimetria foram realizados diversos testes para a síntese das nanoestruturas de Sb_2O_3 . Estes testes incluíram alterações no fluxo de gás, na temperatura de patamar, na taxa de aquecimento, na massa e na composição do precursor. Além disso, o uso de partículas catalisadoras de Au também foi testado e não resultou na melhoria da síntese das nanoestruturas de Sb_2O_3 . Em geral, o crescimento foi suprimido nos substratos com partículas catalisadoras. Os testes indicaram ainda que a supersaturação adequada da câmara de síntese é fundamental para a síntese das nanoestruturas: são necessárias em média sete sínteses para saturação da câmara. Variações na taxa de aquecimento não casam mudanças significativas na fase e morfologia das estruturas obtidas. O fluxo do gás de arraste, no entanto, tem papel na síntese: pequenas flutuações/mudanças tanto na quantidade de gás utilizado quanto no escoamento podem alterar sig-

nificativamente as estruturas obtidas. Foram realizadas 41 sínteses no total para estabelecer as condições ideais para síntese das estruturas do lote A, descritas a seguir.

O precursor utilizado foi obtido misturando Sb_2O_3 (Sigma Aldrich, tamanho de partícula $< 250\text{nm}$, pureza $> 99,9\%$) e carbono mesoporoso (Sigma Aldrich, tamanho de partícula $< 500\text{nm}$, $> 99,9\%$) em uma proporção de 95:5 em massa. Em seguida, no intuito reduzir o tamanho das partículas e garantir que a mistura seja homogênea, esses pós foram levados a um moinho de bolas e passaram por um processo de moagem durante 60-80 h.

O material precursor obtido (1,0 g) foi colocado dentro de um cadinho de alumina e então inserido no centro de um tubo de alumina (5,00 cm de diâmetro), posicionado no interior de um forno tubular horizontal (Lindberg/Blue M). O tubo de alumina foi, então, selado e purgado com um fluxo de N_2 (2.0 Air Liquide). Após a purga, o fluxo de N_2 foi ajustado para 50 sccm e mantido durante toda a síntese (gás de arraste). O forno foi aquecido até a temperatura de 950°C usando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta temperatura foi mantida por 60 minutos e, então, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente na atmosfera de N_2 . As amostras de Sb_2O_3 sintetizadas nessas condições constituíram o lote A.

Figura 34: (a) Aparato experimental utilizado para síntese das amostras de Sb_2O_3 do lote A e (b) diagrama das condições experimentais.



Fonte: Autor.

A **Figura 34-a** apresenta uma fotografia do forno e do cadinho utilizados para a síntese de Sb_2O_3 . Na **Figura 34-b** é apresentado um esquema das condições experimentais usados a síntese das amostras do lote A indicando o tempo, a temperatura e o fluxo de gás empregado em cada etapa do crescimento conforme discutido acima.

O procedimento descrito acima foi utilizado para sintetizar um segundo conjunto de amostras (lote B). Nesse caso, o objetivo foi refinar a síntese suprimindo o crescimento de outras estruturas de modo que apenas nanofitas de Sb_2O_3 ortorrômbico fossem obtidas. Para isso, as amostras do lote B foram sintetizadas em um forno tubular Lindberg/Blue M com uma câmara de síntese menor (2,50 cm de diâmetro) utilizando uma massa de 0,3 g de material precursor e um fluxo constante de N_2 2.0 (15 bolhas em 10 s, controlado por um borbulhador). Para alterar a termodinâmica e a cinética do crescimento a temperatura foi variada entre 650 e 950 °C e cadinhos diferentes foram empregados na síntese. As condições foram determinadas a partir de testes experimentais. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais utilizadas na síntese das amostras do lote B.

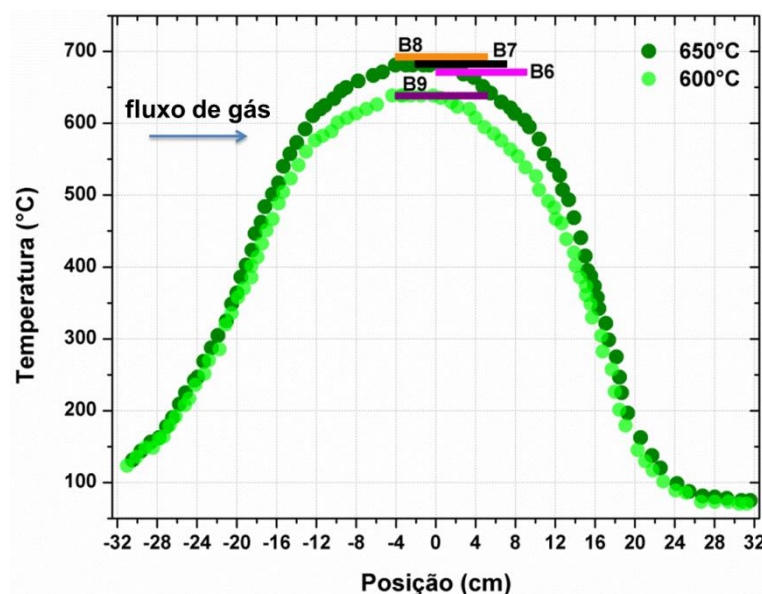
Tabela 1: Parâmetros de síntese utilizados para síntese das amostras do lote B de Sb_2O_3 .

síntese	T (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tipo de cadinho	Posição do cadinho (cm)
B1	950	23	c/ borda	0 a 9
B2	850	21	c/ borda	0 a 9
B3	750	18	c/ borda	0 a 9
B4	650	16	c/ borda	0 a 9
B5	600	14	c/ borda	0 a 9
B6	650	16	s/ borda	0 a 9
B7	650	16	s/ borda	-2 a 7
B8	650	16	s/ borda	-4 a 4
B9	600	14	s/ borda	-4 a 4

Fonte: Autor

Na **Figura 35** é mostrado o gráfico da temperatura em função da posição quando a temperatura de patamar do forno é configurada para 600 e 650 °C. A localização do cadinho sem borda usado para as sínteses das amostras B6, B7, B8 e B9 também são indicadas na figura.

Figura 35: Gráfico da temperatura em função da posição do tubo para temperaturas de 600 e 650 °C.

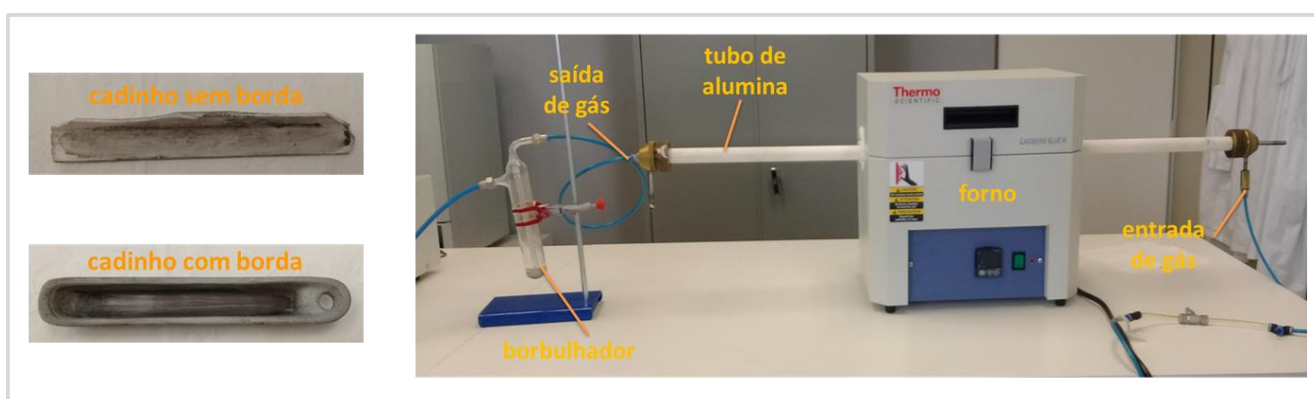


Fonte: Autor.

A partir da figura **acima** é possível verificar o gradiente de temperatura ao qual o cadinho e o tubo de alumina são submetidos durante as sínteses das amostras do lote B.

Na Figura 36 são mostrados o modelo do forno e os tipos de cadinho empregados na síntese das amostras do lote B.

Figura 36: Aparato experimental utilizado para síntese das amostras de Sb_2O_3 do lote B.



Fonte: Autor.

5.1.1.1 Síntese de nanopartículas de Pd/Sb₂O₃

As micro- e nanoesferas de Sb₂O₃ cúbico obtidas na síntese via redução carbotérmica foram funcionalizadas com nanopartículas de Pd. As microesferas de Sb₂O₃ foram utilizadas como material de suporte para as partículas de Pd, em substituição a carbono (material tradicional na área de catálise heterogênea) no intuito de melhorar a atividade catalítica de Pd para reação de oxidação de etanol. O processo de funcionalização é descrito a seguir.

Primeiro, as nanopartículas de Pd foram sintetizadas por um processo de redução química de íons de Pd por borohidreto de sódio na presença de citrato de sódio. Em uma síntese típica, 33,2 mg de PdCl₂ e 0,200 g de citrato de sódio foram dissolvidas em 2mL de uma solução concentrada de HCl. A solução obtida foi diluída em 50 mL de água deionizada e transferida para o recipiente de síntese contendo 1,5 L de água deionizada mantida sob agitação lenta e contínua. Depois, 60 mg de borohidreto de sódio (NaBH₄) e 0,800g de citrato de sódio foram dissolvidos em 50mL de água deionizada e transferido para o recipiente de síntese. A cor da solução muda instantaneamente de amarelo para preto, indicando a formação das nanopartículas de Pd.

Simultaneamente, uma suspensão de Sb₂O₃ foi obtida misturando-se 80 mg do óxido, 5mL de álcool isopropílico e 95mL água deionizada. A suspensão foi levada ao ultrassom por 20 minutos e, então, foi transferida para o recipiente de síntese das nanopartículas de Pd. A solução obtida foi mantida em agitação por 48h para ancorar apropriadamente as nanopartículas de Pd recém-formadas sobre a superfície do Sb₂O₃ e, depois disso, permaneceu em repouso por 24h. Então, o material resultante foi filtrado, enxaguado com água deionizada e seco em uma estufa a 60 °C por oito horas.

5.1.2 Síntese de Sb₂O₄

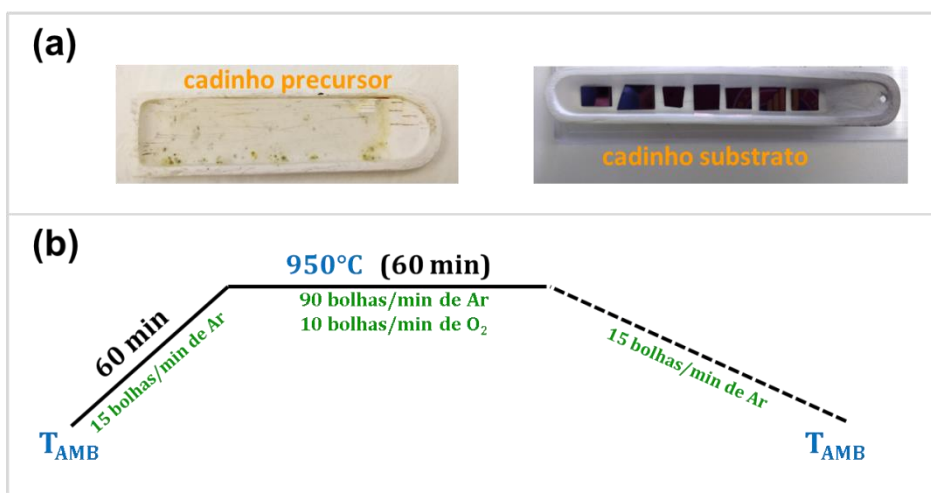
As amostras de Sb₂O₄ foram sintetizadas pelo mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) via oxidação térmica. Esta técnica foi utilizada ao invés da redução carbotérmica devido à necessidade do uso de maiores concentrações de oxigênio na síntese. Além disso, de acordo com informações da literatura [104], esta técnica foi utilizada com sucesso na preparação de filmes nanoestruturados de Sb₂O₄.

Para a síntese, partículas de antimônio metálico (Sigma Aldrich, < 100 mesh, > pureza 99,5%) foram utilizadas como precursor. O metal (0,7 g) foi colocado em um cadinho de

alumina e inserido no centro de um tubo de alumina (5,0 cm de diâmetro) localizado no interior de um forno tubular horizontal (Lindberg/Blue M, mostrado na Figura 34-a). Placas de Si/SiO₂ (1mm/1 µm, 1x1cm) recobertas com uma fina camada de Au (20 Å) foram utilizados como substratos para o crescimento das amostras. Os substratos foram colocados em um segundo cadinho de alumina e, posicionados no interior do tubo na região entre 12,5 e 17 cm (920-780 °C) a partir do centro do tubo. O tubo de alumina foi fechado e purgado com gás argônio (5.0 Air Liquide) por 30 minutos. Então, o fluxo de argônio foi ajustado, com o auxílio de um borbulhador, para passagem de 90 bolhas/minuto pelo sistema e mantido durante toda a síntese. O forno foi aquecido até 950 °C usando uma taxa de 15 °C/min. A temperatura foi mantida em 950 °C por 1h. Durante esta etapa, um fluxo de gás O₂ (10 bolhas/minuto) foi adicionado à câmara de síntese, no intuito de oxidar o antimônio metálico sublimado e formar os radicais precursores de Sb₂O₄. Depois desse período, o fluxo de oxigênio foi removido e o forno foi resfriado até a temperatura ambiente em atmosfera de Ar.

A Figura 37 apresenta as fotografias dos cadinhos e um diagrama das condições experimentais, empregados na síntese.

Figura 37: (a) Fotografia dos cadinhos utilizados na síntese e (b) Diagrama as condições experimentais usadas na produção das amostras de Sb₂O₄.



Fonte: Autor.

A síntese resultou no crescimento de estruturas em três regiões diferentes do tubo (vide Figura 45). Na região 1 ($T = 950\text{ °C}$) microfita translúcidas cresceram nas bordas do cadinho do precursor, na região 2 ($920\text{ °C} < T < 780\text{ °C}$) sobre os substratos foi observado o crescimento de um “tapete” de nanoestruturas de coloração branca e na região 3 ($250\text{ °C} < T < 180\text{ °C}$) camada de partículas de coloração cinza claro foi depositada nas paredes do tubo.

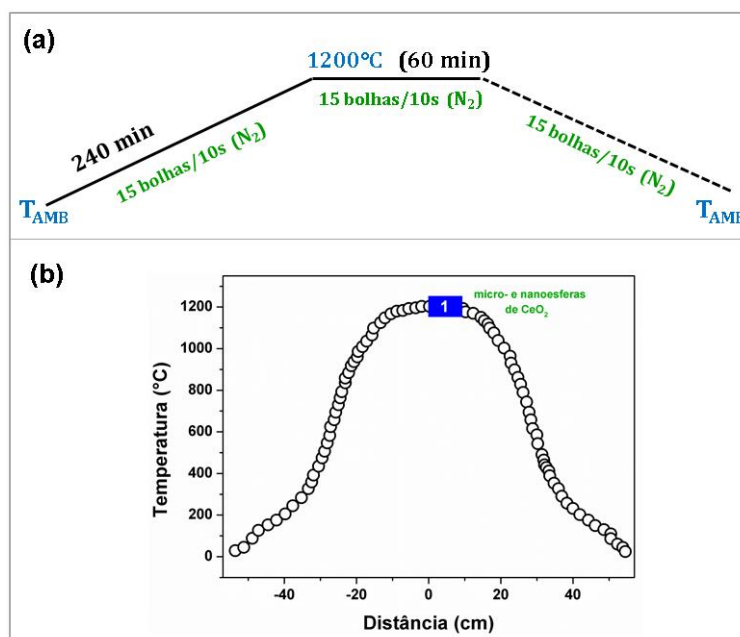
5.1.3 Síntese de CeO_2

Amostras de CeO_2 foram sintetizadas pelo processo de redução carbotérmica via mecanismo vapor-sólido. Como discutido na **seção 5.1.1**, a redução carbotérmica é uma técnica vantajosa quando se trabalha com óxidos de alto ponto de ebulição tal como CeO_2 (3500 °C). Além disso, trata-se de um método novo, ainda não utilizado para síntese de óxido de cério.

O precursor utilizado nas sínteses foi obtido a partir da mistura de CeO_2 (Sigma Aldrich, tamanho de partícula < 5 μm , pureza > 99,9 %) e carbono mesoporoso (Sigma Aldrich, tamanho de partícula < 500nm, > pureza 99,9 %) na proporção de 95:5 em massa. A mistura obtida passou por um processo de moagem (60-80h) em um moinho de bolas para homogeneização da mistura e redução do tamanho de partícula.

O material precursor foi colocado em um cadinho de alumina e posicionado no centro de um tubo de alumina (2,5 cm diâmetro) localizado no interior de um forno tubular horizontal (Lindberg/Blue M, mostrado na Figura **34-a**). Então, o tubo foi fechado e purgado com um fluxo de N_2 (2.0 Air Liquide) por 20 minutos. Em seguida, o fluxo de gás foi ajustado, com o auxílio de um borbulhador, para a passagem no sistema de 90 bolhas/minuto e mantido todo o processo de síntese. O forno foi aquecido até 1200 °C usando uma taxa de 5 °C/min. Esta temperatura foi mantida por 60 minutos e, então, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente na atmosfera de N_2 . O equipamento utilizado para a síntese de CeO_2 é semelhante ao utilizado na síntese de Sb_2O_3 do lote A (Figura **34**). O esquema das condições experimentais utilizadas na síntese das amostras e o mapa de temperatura do forno a 1200 °C são apresentadas na **Figura 38**.

Figura 38: (a) Esquema das condições experimentadas para a síntese de CeO_2 e (b) mapa do forno com indicação do local e temperatura onde as estruturas foram coletadas.



Fonte: Autor.

Esta síntese resultou na produção de um pó esbranquiçado, constituído de micro- e nanoesferas porosas de CeO_2 , depositadas no próprio cadinho em uma temperatura de $\sim 1200^\circ\text{C}$. Na **Figura 38-b** são indicadas a temperatura e a região onde o material foi coletado no interior do forno.

5.2 CONFEÇÃO DOS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

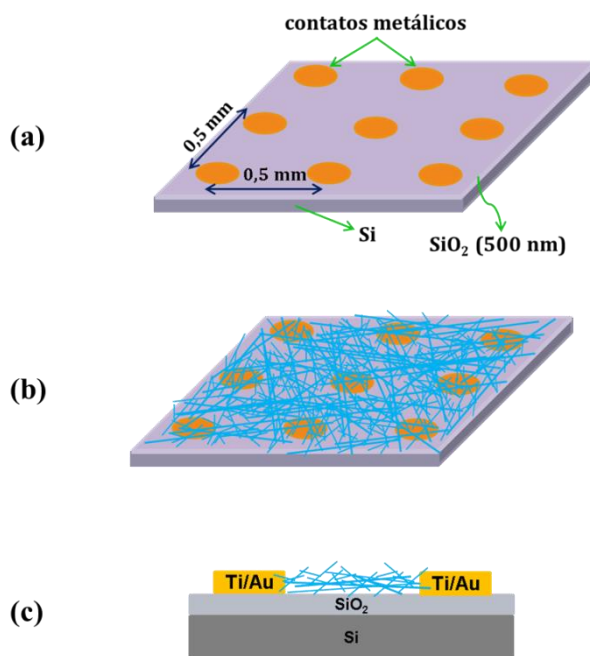
Os dispositivos eletrônicos utilizados neste trabalho para medidas de transporte eletrônico foram fabricados a partir de um processo típico utilizando máscaras de sombra conforme descrito a seguir.

5.2.1 Micro- e nanobastões de Sb_2O_3

Dentre as estruturas de Sb_2O_3 sintetizadas, os micro- e nanobastões foram escolhidos para realizar medidas de transporte eletrônico devido à geometria unidirecional das amostras.

Para este material, foram fabricados dispositivos de dois terminais baseados em uma “rede” de nanobastões utilizando contatos metálicos de Ti/Au (500/30 Å) depositados sobre substratos de Si/SiO₂ com o auxílio de máscaras de sombra via *electron beam*. A **Figura 39** ilustra detalhadamente como foram fabricados os dispositivos eletrônicos baseados nos nanobastões de Sb₂O₃.

Figura 39: Esquema da fabricação dos dispositivos baseados em nanobastões de Sb₂O₃. (a) Padrão de contatos evaporados sobre o substrato com auxílio da técnica de máscara de sombra, representação da (b) vista superior e (c) vista lateral do dispositivo após a deposição dos nanobastões de Sb₂O₃ sobre os contatos e o tratamento térmico.



Fonte: Autor.

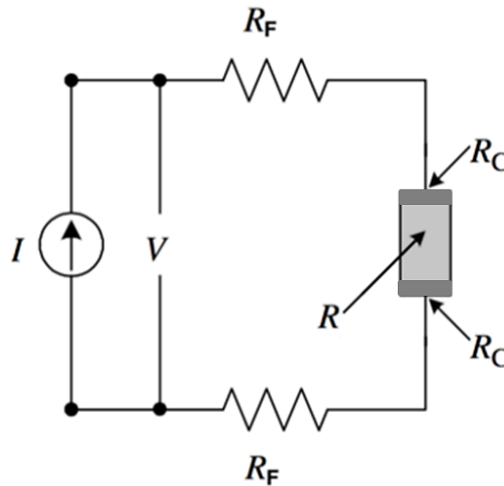
Inicialmente, substratos de Si/SiO₂ (1 mm/1 µm, 1x1 cm) foram usados para deposição dos contatos metálicos. Primeiro, os substratos passaram por um processo de limpeza no qual foram banhados em acetona quente (5 min), secadas com gás N₂ e submetidas a um plasma de Ar (5min). Esse processo é necessário para eliminar a gordura e/ou partículas de pó que podem estar presentes no substrato. A interação metal-semicondutor depende fortemente de estados interfaciais e, portanto, a limpeza da superfície evita interferências nas medidas de transporte.

Em seguida, as máscaras de sombra são colocadas sobre os substratos e ambos são presos ao suporte da evaporadora, onde o metal será evaporado e depositado nos substratos. Na **Figura 39-a** é possível observar uma representação do padrão dos contatos obtidos.

Então, as amostras de Sb_2O_3 foram preparadas por sonificação: os micro- e nanobastões foram dispersos em etanol e agitados em ultrassom por 10 min. Neste processo, os nanobastões, podem ser facilmente separados dos microfios por decantação: os bastões mais espessos se acumulam no fundo do recipiente enquanto os nanobastões ficam na superfície do líquido. Com o auxílio de uma micropipeta, os nanobastões foram coletados e depositados sobre os contatos metálicos formando uma rede que conecta os terminais do dispositivo. A Figura 39-b apresenta uma imagem ilustrativa dessa etapa do processo. A fim de melhorar a adesão entre os bastões e os contatos metálicos foi feito um tratamento térmico em $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos sob uma atmosfera inerte de nitrogênio em um forno tubular de resfriamento rápido semelhante ao utilizado na síntese das nanoestruturas. Na Figura 39-c é apresentado um esquema do dispositivo fabricado (vista lateral).

As medidas elétricas nos dispositivos de dois terminais foram realizadas utilizando-se o método de duas pontas (Figura 40).

Figura 40: Esquema de medida usando método de duas pontas.



Fonte: adaptado de [214].

Conforme mostrado na Figura 40, no método de duas pontas a tensão aplicada e a corrente coletada são medidas utilizando os mesmos cabos de conexão, de modo que a resistência medida é dada por [135]:

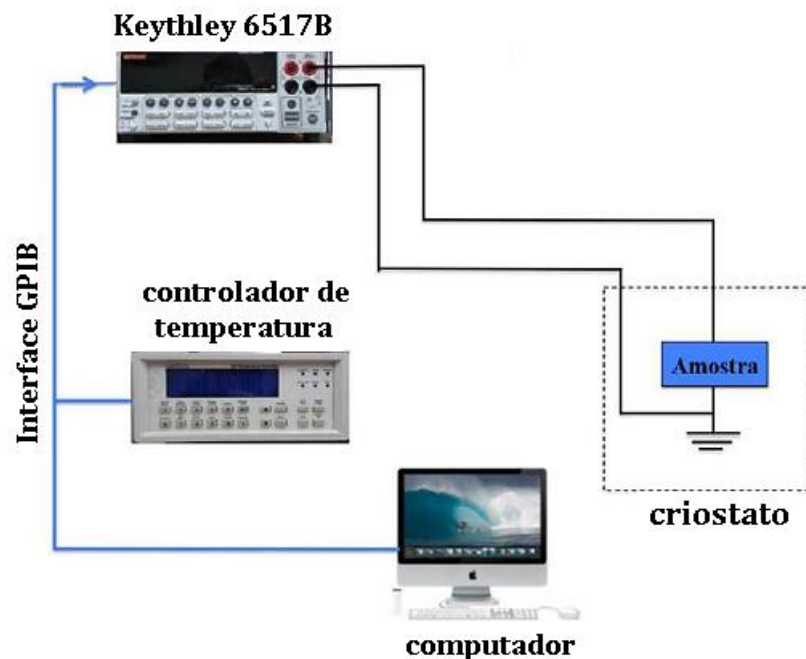
$$R_{\text{tot}} = 2R_F + 2R_C + R, \quad (28)$$

onde R_F , R_C e R são a resistência dos cabos de conexão, dos contatos e do material, respectivamente.

Esta técnica é mais indicada para amostras com alta resistência ($>100\ \Omega$) em que a resistência dos cabos de conexão e dos contatos ($\sim 10\text{-}100\ \text{m}\Omega$) pode ser negligenciada. Além disso, a maioria dos dispositivos eletrônicos reais possui uma configuração de dois terminais de modo que é conveniente analisar o comportamento das nanoestruturas nesse regime [214,215].

As medidas de corrente *versus* tensão e corrente *versus* temperatura foram realizadas em um sistema como o descrito na Figura 41.

Figura 41: Configuração experimental utilizada para obtenção das curvas I x V e de I x T.



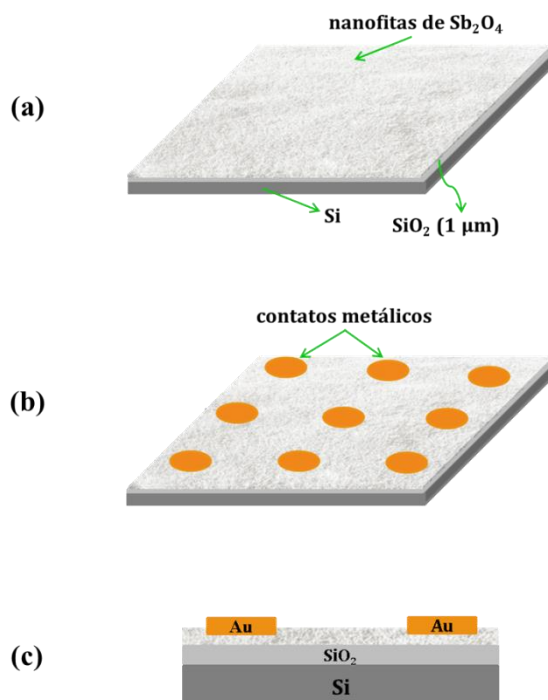
Fonte: adaptado de [216].

Os dispositivos confeccionados foram fixados em um porta-amostra no interior do criostato e conectados através de fios de Au ao sistema de medida. A tensão aplicada e a corrente medida são controladas através de um eletrômetro e a temperatura a qual o dispositivo está submetido é monitorada por um controlador de temperatura. Os dados coletados são enviados para o computador através de uma interface GPIB.

5.2.2 Nanofitas ramificadas de Sb_2O_4

Os dispositivos eletrônicos usados para estudar o transporte eletrônico em Sb_2O_4 foram fabricados utilizando as nanofitas ramificadas crescidas sobre os substratos de Si/ SiO_2 . O processo de confecção dos dispositivos eletrônicos é detalhado na **Figura 42**.

Figura 42: Esquema do processo de fabricação dos dispositivos baseados em nanofitas de Sb_2O_4 . (a) Representação do substrato utilizado para confecção do dispositivo, (b) padrão de contatos evaporados sobre as nanoestruturas de Sb_2O_4 e (c) vista lateral do dispositivo após o tratamento térmico.



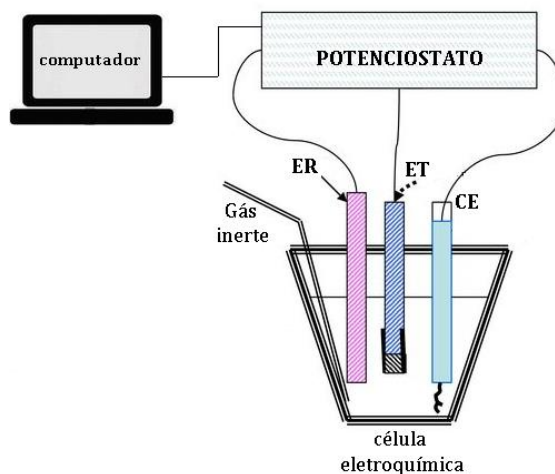
Fonte: Autor.

Como as nanoestruturas foram crescidas sobre um substrato (**Figura 42-a**), a fabricação dos dispositivos não requer o uso de um novo substrato. Dispositivos de dois terminais foram fabricados depositando contatos metálicos de Au (100 nm) diretamente sobre as nanofitas de Sb_2O_4 usando máscaras de sombra através de um processo de emissão termiônica. Na Figura 42-b é possível observar o padrão dos contatos depositados sobre as nanofitas. Após a fabricação dos contatos metálicos, os dispositivos passaram por um tratamento térmico em 300 °C (10 minutos) em uma atmosfera inerte de nitrogênio, no intuito de melhorar a adesão dos contatos à amostra. A **Figura 42-c** apresenta um esquema mostrando uma vista lateral do dispositivo eletrônico obtido.

5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

O aparato experimental usado para medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, é mostrado na **Figura 43**.

Figura 43: Configuração experimental utilizada em medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria.



Fonte: adaptado de [217].

O sistema consiste em uma célula eletroquímica, um potenciostato e um computador para controle e armazenamento dos dados. O potenciostato é o dispositivo eletrônico usado para controlar o potencial aplicado entre o eletrodo de referência e eletrodo de trabalho. A corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo é medida e enviada para o computador, onde o sistema de aquisição converte o sinal recebido em uma curva de corrente em função do potencial. Para evitar interferências causadas pela dissolução de O_2 na solução, antes de iniciar a medida, a solução deve ser purgada com um gás inerte. Durante a medida, o borbulhador deve ser mantido acima da superfície do líquido para que a solução não sofra perturbações mecânicas e evitar que O_2 retorne para a solução [198,218]. O eletrólito de suporte, a janela de potencial e a taxa de varredura empregados em cada análise são escolhidos de acordo com o material ativo presente no eletrodo de trabalho.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos convencional utilizando um eletrodo de $Ag/AgCl$ ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$) como eletrodo de referência e um fio de Au ou Pt (espiral) como contra eletrodo. Nas subseções seguintes são descritos o método de preparação do ET e os parâmetros empregados para caracterização eletroquímica das amostras em estudo.

5.3.1 Preparação dos eletrodos de Pd/Sb₂O₃

As micro- e nanoesferas de Sb₂O₃ obtidas nas sínteses foram funcionalizadas com nanopartículas de Pd conforme descrito na **seção 5.1.1.1**. A atividade eletroquímica de ambas as amostras (Sb₂O₃ e Pd/Sb₂O₃) produzidas foi testada para etanol em meio alcalino.

Os eletrodos de trabalho foram preparados depositando um filme do material sobre a superfície espelhada de um disco de carbono vítreo (5,0 mm de diâmetro) embutido em PTFE de acordo com os procedimentos já descritos na literatura [219–221]. Primeiro, o disco de carbono vítreo passou por um processo de limpeza no qual a sua superfície é polida com pasta de alumina (0,05 µm) e água deionizada. Depois, quantidades adequadas de uma suspensão do material em álcool isopropílico (2 mg/mL) foram pipetados sobre a superfície do carbono vítreo e deixados secar em temperatura ambiente. A carga de ambas as amostras de Sb₂O₃ e Pd/Sb₂O₃ foram estimadas para ser 50 µg/cm². Uma amostra de nanopartículas de Pd suportadas em carbono (denominada a partir de agora como Pd/C) preparada pelo mesmo método foi usada para comparação.

Uma solução aquosa de 0, 1 mol L⁻¹ de KOH foi usada como eletrólito de suporte. Um fluxo constante de N₂ foi mantido na célula durante toda a medida para evitar a dissolução de oxigênio atmosférico.

5.3.1.1 Determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (AESa)

As densidades de correntes tanto nas medidas de voltametria cíclica quanto de cronoamperometria foram normalizadas a partir da área superficial eletroquimicamente ativa (AESa) dos eletrodos. A AESa para eletrodos baseados em Pd compreende o cálculo das cargas envolvidas na redução de óxidos ou a adsorção de hidrogênio seguida pela conversão usando um fator apropriado [222]. Neste trabalho, a AESa para os catalisadores de Pd/C, Sb₂O₃ e Pd/Sb₂O₃ foram calculadas usando a seguinte equação:

$$A_{\text{EASA}} = \frac{Q}{Q_{\text{ref}}} \quad (29)$$

onde Q_{ref} é a carga consumida para adsorção de uma monocamada de hidrogênio: 205 µC cm⁻² [223–225]. As cargas voltamétricas (Q) foram calculadas a partir das medidas de voltametria

cíclica no meio de suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH) obtidas em uma velocidade de varredura de 50 mV/s utilizando o software livre ADVC desenvolvido por Viana e Ciapina [226].

5.3.2 Preparação dos eletrodos de CeO_2

As microestruturas de CeO_2 foram caracterizadas eletroquimicamente utilizando-se uma célula de três eletrodos convencional, um eletrodo de Ag/AgCl (3 mol L^{-1} NaCl) e um fio de platina (espiral) como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente.

Eletrodos de carbono vítreo modificados com o material foram usados como eletrodo de trabalho. Primeiro, o disco de carbono vítreo passou por um processo de limpeza conforme descrito na **seção 5.3.1** e, depois uma suspensão do material foi pipetada sobre a sua superfície formando um filme fino sobre ele. Após a deposição da suspensão, o eletrodo foi deixado para secar em temperatura ambiente.

Três eletrodos de trabalho distintos foram analisados, cada um deles preparado com uma suspensão diferente: ($\text{CeO}_2 + \text{Nafion}$), ($\text{C} + \text{Nafion}$) e ($\text{CeO}_2 + \text{C} + \text{Nafion}$) nas seguintes proporções (20 mg : $20 \text{ }\mu\text{L}$) para os dois primeiros e (18 mg : 2 mg : $20 \text{ }\mu\text{L}$) para o último, dissolvidos em 2 mL de álcool isopropílico. As soluções foram preparadas de modo a obedecer a relação de 10:1 entre o material sólido (carbono ou céria) e solvente (álcool) e de 1000:1 entre o material sólido e Nafion (Nf). Todas as suspensões foram agitadas em ultrassom por 30 minutos para melhorar sua homogeneização. A carga de material depositada sobre o eletrodo foi estimada para ser 1 mg/cm^2 .

O Nafion é um polímero de troca iônica perfluorosulfonado, higroscópico que atua como agente ligante, uma “cola”, melhorando a adesão entre o material depositado e o disco de carbono vítreo. Na preparação do eletrodo, foi utilizado um solução de Nafion diluído em álcoois alifáticos (5% em massa).

O carbono utilizado nas suspensões (Sigma Aldrich - 99,9% de pureza) é constituído por partículas nanométricas ($< 500 \text{ nm}$) e possui uma área superficial de $150\text{-}250 \text{ m}^2/\text{g}$.

Uma solução aquosa de 1 mol L^{-1} de NaCl com $\text{pH} = 7$ foi usada como eletrólito de suporte. Soluções de $0,1 \text{ M}$ de HCl e $0,1 \text{ M}$ de NaOH foram utilizadas para corrigir o pH da solução. As medidas foram realizadas sob um fluxo contínuo de N_2 para evitar a dissolução de oxigênio atmosférico no eletrólito.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados das sínteses dos óxidos estudados neste trabalho e as caracterizações e análises relacionadas a cada um deles, bem como as discussões pertinentes e as aplicações desenvolvidas. Para facilitar a leitura dos resultados, o capítulo foi dividido em três seções principais cada uma delas relacionada à síntese de nanoestruturas de um dado óxido: Sb_2O_3 , Sb_2O_4 e CeO_2 .

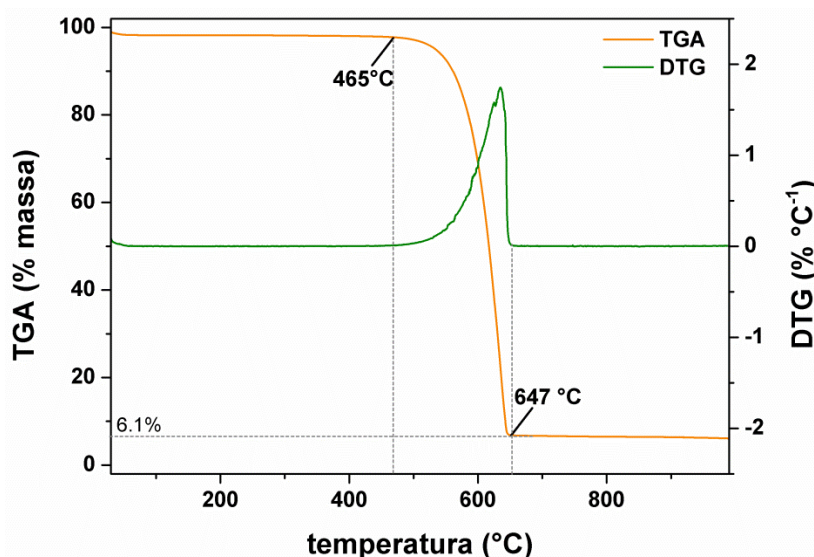
6.1 TRIÓXIDO DE ANTIMÔNIO (Sb_2O_3)

Nesse estudo, as sínteses foram realizadas utilizando a técnica de redução carbotérmica associada ao mecanismo VS no intuito de produzir estruturas unidirecionais (nanofitas, nanofios) de Sb_2O_3 ortorrômbico, adequadas à caracterização eletrônica desse material. Esta configuração experimental foi utilizada a fim de reduzir os custos de produção das nanoestruturas sem interferir na qualidade cristalina e eletrônica das amostras.

Como discutido nas seções anteriores, no processo de redução carbotérmica, o carbono reage com o óxido de partida decompondo-o em subóxidos de Nox mais baixos e de maior volatilidade, o que permite a evaporação do óxido em temperaturas consideravelmente baixas. Nesse sentido, o primeiro passo na síntese de cristais usando esse processo foi realizar a análise de termogravimetria (TGA) no precursor de $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{:C}$ com composição de 95:5 em massa. A **Figura 44** mostra as curvas de TGA e DTG obtidas para o precursor em atmosfera de nitrogênio (100 mL/min) com um taxa de aquecimento de 5 °C/min.

A curva de TGA mostra que o precursor é estável em temperaturas inferiores a 465 °C, nenhuma perda de massa é observada abaixo dessa temperatura, indicando a ausência de água e/ou outros compostos voláteis na amostra. Uma severa perda de massa é observada na curva de TGA entre 465 °C e 647 °C, a uma taxa média de 49,7 $\mu\text{g}/^\circ\text{C}$, o que indica que a evaporação do precursor ocorre nessa faixa de temperatura. A curva de DTG mostra um pico centrado em 635 °C, ponto onde a velocidade da reação é máxima, atribuído à reação de volatilização entre Sb_2O_3 e grafite. As temperaturas correspondentes ao início e final do processo de evaporação são demarcadas pelo pico na curva de DTG (437 e 647 °C, respectivamente).

Figura 44: TGA e DTG realizada em uma atmosfera de N₂ com um taxa de aquecimento de 5 °C/min do precursor (7,8 mg) com uma composição de 95:5 em massa de Sb₂O₃:C, utilizado na síntese de Sb₂O₃.

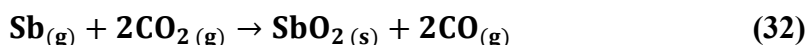
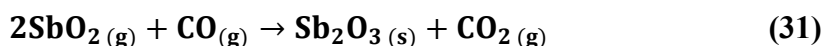
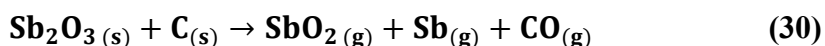


Fonte: Autor.

Estes resultados mostram a eficiência do processo de redução carbotérmica que reduz a temperatura de evaporação a menos de 600 °C, valor muito abaixo do ponto de ebulição deste material (1675 °C) em processos de evaporação convencionais. O antimônio metálico e Sb₂O₃ volatilizam em altas temperaturas devido ao seu alto calor de evaporação e baixa pressão de saturação [227].

Nenhuma perda de massa significativa é observada acima de 647 °C, indicando o fim da reação de volatilização do precursor. A massa residual corresponde a apenas 6,1 % do valor inicial, sendo constituída provavelmente por resíduos de carbono e Sb metálico.

Com base nos dados acima, as reações mais prováveis envolvidas na síntese de Sb₂O₃ podem ser descritas como:



Quando a temperatura aumenta, o trióxido de antimônio e o carbono reagem liberando

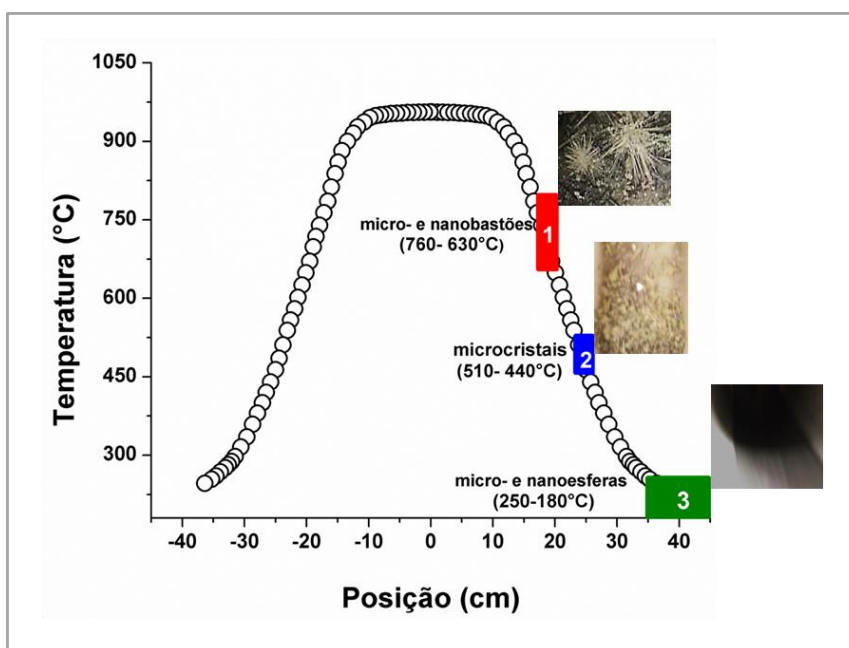
monômeros de SbO_2 e monóxido de carbono. Esses precursores são empurrados para as regiões frias da câmara de crescimento pelo gás de arraste, onde reoxidam para formar de Sb_2O_3 e dióxido de carbono. O antimônio liberado na **reação 30** ainda pode se ligar ao CO_2 , dando origem a novos monômeros de SbO_2 que alimentam o sistema.

As reações foram propostas considerando que: i) o oxigênio no sistema é o proveniente da própria decomposição do óxido visto que o gás de arraste contém apenas traços de O_2 ii) em altas temperaturas a formação de CO é mais provável que a de CO_2 .

Considerando a discussão acima, as amostras de Sb_2O_3 foram sintetizadas utilizando uma temperatura de patamar máxima de 950°C para garantir a completa evaporação do precursor. Conforme descrito na seção 5.1.1, as amostras do lote A foram sintetizadas utilizando o cadinho contendo o material precursor para o interior de um forno tubular em uma atmosfera inerte de N_2 (50 sccm). O forno foi aquecido a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e a temperatura de patamar foi mantida constante por uma hora.

Devido ao gradiente de temperatura existente no forno (Figura 45), foram obtidas amostras em três regiões distintas do forno, com morfologias e estruturas cristalinas diferentes.

Figura 45: Gráfico da temperatura em função da posição no tubo para temperatura de patamar de 950°C usado na síntese das estruturas do lote A.

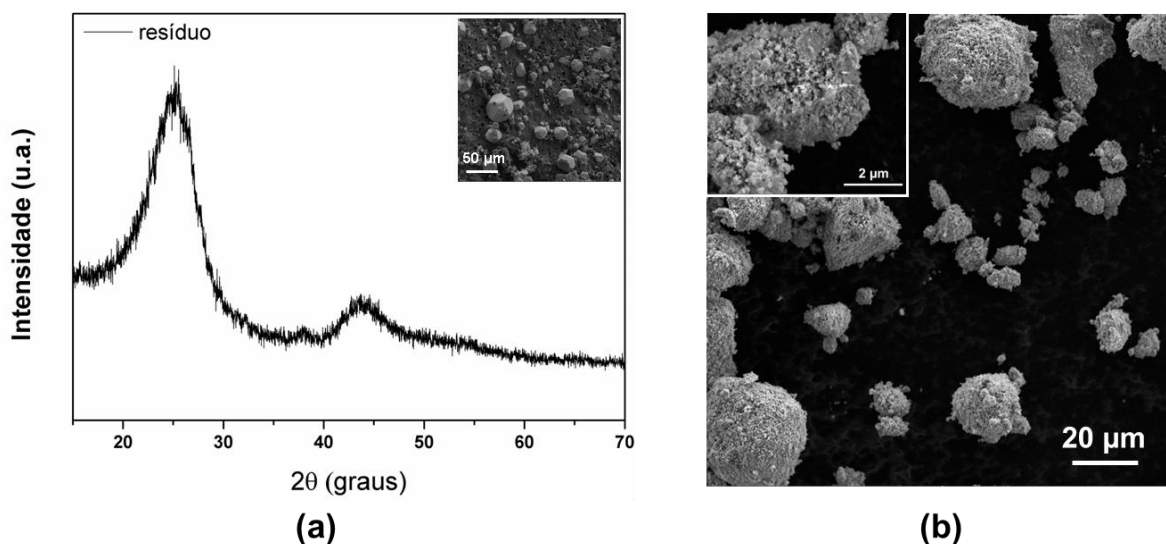


Fonte: Autor.

Como mostrado na Figura 45, na região 1 ($760\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 630\text{ }^{\circ}\text{C}$) foi coletado um material semelhante a “buquês” de fitas de coloração amarelo-translúcida, na região 2 foram coletadas partículas afiladas semelhantes a agulhas ($510\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 440\text{ }^{\circ}\text{C}$) e um pó escuro com aspecto de fuligem foi coletado na região 3 ($250\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 180\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nesta síntese não foram utilizados substratos, as próprias paredes da câmara de síntese (tubo de alumina) atuaram como sítios de crescimento para as estruturas.

Antes de analisar as estruturas obtidas, o resíduo da síntese coletado no cadinho foi analisado utilizando difratometria de raios X e imagens de FEG-SEM (Figura 46).

Figura 46: (a) Difratoograma do resíduo do precursor utilizado nas sínteses de Sb_2O_3 e a respectiva imagem de microscopia (detalhe). (b) Imagem de FEG-SEM do precursor usado nas sínteses.



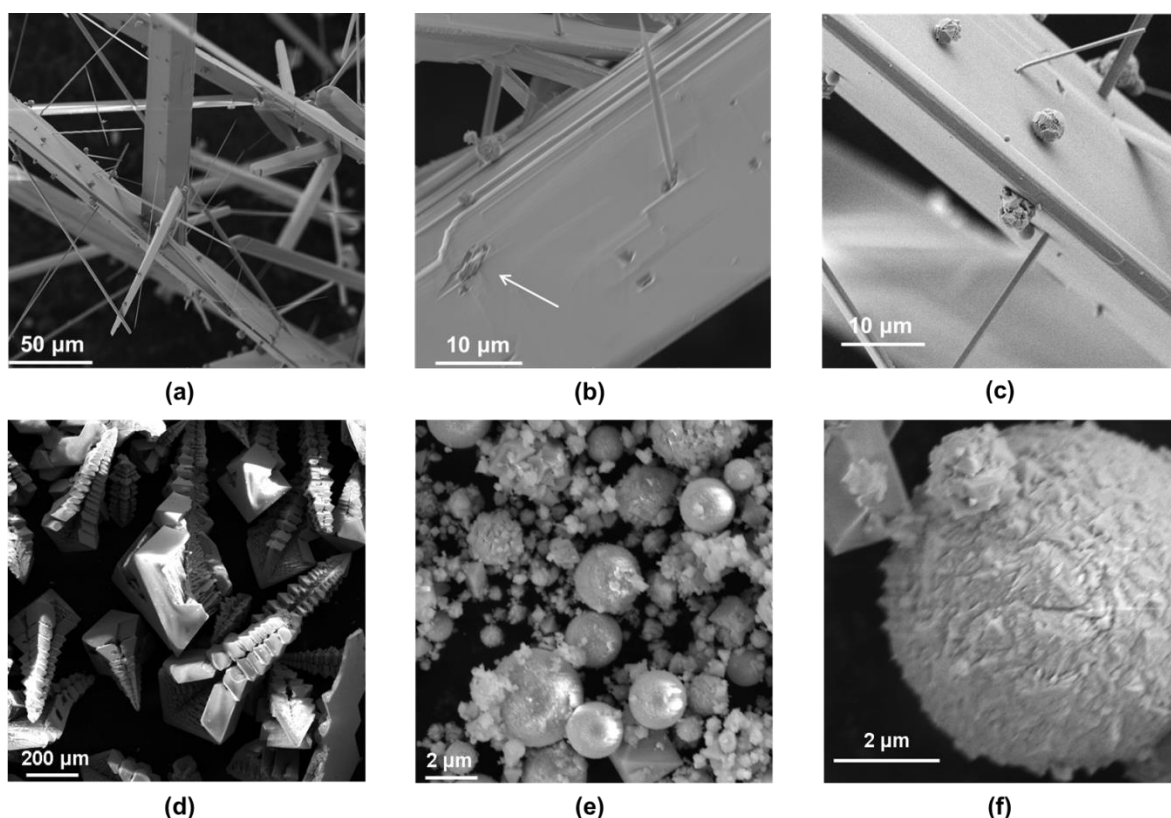
Fonte: Autor.

O padrão de difração observado na Figura 46-a está em concordância com o reportado para carbono grafítico na literatura [228]. No detalhe da Figura 46-a é mostrada uma imagem de FEG-SEM para o resíduo, em que partículas bem facetadas são observadas sobre a película porosa de carbono. Dado o brilho característico e geometria das partículas, é provável que elas sejam compostas de Sb metálico, resultante de uma reação tal como a proposta na equação 30. Além disso, como sugere a análise de TGA, a massa residual (6,1%) deve ser composta por algo mais que carbono, visto que foi utilizado apenas 5% de carbono no precursor. Os picos característicos desse material não foram observados no difratograma provavelmente devido à largura das bandas de carbono.

Na Figura 46-b é mostrado uma imagem de FEG-SEM do material precursor utilizado na análise de termogravimetria. O precursor é constituído por aglomerados de partículas nanométricas de formas irregulares. Não é possível identificar uma separação de fases entre carbono e Sb_2O_3 , indicando a formação de uma mistura homogênea. Comparando as imagens na Figura 46 é possível verificar que não há vestígios do precursor no resíduo coletado após a síntese. Os dados mostrados na Figura 46 corroboram os dados de termogravimetria confirmando a decomposição e evaporação completa do óxido contido no precursor e confirmando que o resíduo da evaporação é composto em sua maioria por carbono.

Após concluir essa etapa, as estruturas sintetizadas foram analisadas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura. Na Figura 47 são mostradas as imagens de FEG-SEM das amostras coletadas em cada uma das diferentes regiões do forno (Figura 45).

Figura 47: Imagem FEG-SEM das microestruturas do lote A coletadas na (a-c) região 1, (d) região 2 e (e) região 3 da câmara de crescimento (tubo de alumina).



Fonte: Autor.

A imagem apresentada Figura 47-a mostra que as amostras produzidas na região 1 são principalmente compostas por microbastões ramificados: o tronco principal consiste de um bastão de seção retangular com bastões curtos (ramos) surgindo da sua superfície. Os ramos

têm diferentes espessuras, alguns deles são tão espessos quanto o tronco e dão origem a novos ramos enquanto outros são muito mais finos que a estrutura principal. Os ramos mais espessos tem a largura variando de 3,4 a 25 μm enquanto os ramos mais finos tem largura variando entre 500 nm e 2,4 μm . A partir da Figura 47-b pode ser visto que defeitos estruturais na superfície do tronco principal atuam como núcleos secundários para o crescimento dos ramos. A seta branca na figura aponta para o início do crescimento de um novo ramo a partir de um defeito na superfície do tronco.

O processo de ramificação pode ser entendido como o resultado de uma nucleação via *mismatch* cristalográfico durante o crescimento de cristais: flutuações térmicas e a facilidade de transporte dos reagentes em regimes de alta saturação fazem com que novas camadas cresçam aleatoriamente em relação à estrutura do cristal primário. Em baixas saturações, essa aleatoriedade é suprimida devido à existência de uma barreira de nucleação muito alta. Em altos regimes de saturação a barreira de nucleação via *mismatch* é reduzida, o que permite a criação de novos domínios cristalinos com uma orientação diferente sobre a superfície do cristal primário. [229]

Na nucleação via *mismatch* cristalográfico, a energia livre superficial entre o substrato e a fase cristalina σ_{cs} é igual à energia livre específica de *mismatch* γ_{mis} e o substrato é a própria superfície do cristal em crescimento [229]. A barreira da nucleação via *mismatch* ΔG_{mis}^* é dependente da supersaturação superficial e de γ_{mis} , de tal modo que ela diminui conforme a supersaturação aumenta ou conforme γ_{mis} é reduzida. A taxa de nucleação é determinada pela barreira de nucleação e, portanto, está diretamente relacionada a estes dois parâmetros. De acordo com as pesquisas bibliográficas realizadas, este é o primeiro relato do crescimento de bastões ramificados de Sb_2O_3 .

Pequenas estruturas esféricas também são formadas sobre os bastões de Sb_2O_3 , conforme mostra a Figura 47-c. A origem dessas estruturas não é bem compreendida ainda, mas podem estar associadas a processos de renucleação durante o resfriamento do forno.

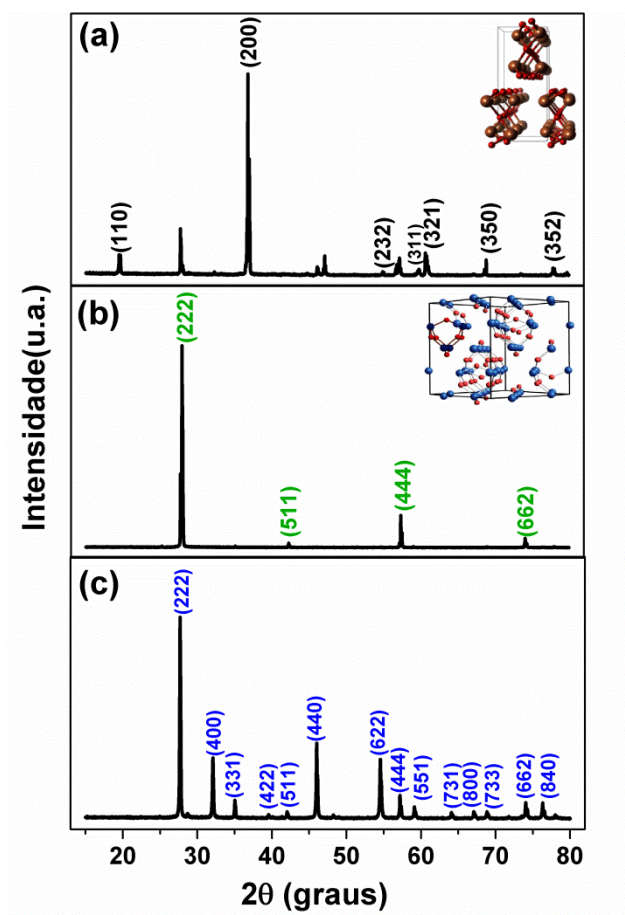
A Figura 47-d mostra a morfologia das amostras coletadas na região 2 da câmara de síntese. As estruturas sintetizadas se assemelham a pequenas árvores compostas pela junção de octaedros de diferentes tamanhos, com faces bem definidas, o que é uma evidência de boa qualidade cristalina. O comprimento das estruturas varia de 400 a 950 μm .

As amostras coletadas na região 3 da câmara de crescimento (Figura 47-e) são compostas por microesferas e nanopartículas. As esferas têm uma superfície homogênea com baixa rugosidade com o diâmetro variando de 0,45 a 3,8 μm ; as partículas têm comprimento variando de 300 nm a 2,4 μm . A partir da Figura 47-e é possível observar que as microesferas

são formadas a partir da aglomeração das nanopartículas, elas atuam como blocos de construção para o crescimento. Na Figura 47-f é mostrada uma imagem com maior ampliação onde este efeito é mais nítido. A formação de estruturas semelhantes através deste mecanismo foram reportadas anteriormente por Cebriano et al [90].

No intuito de identificar as amostras crescidas nas diferentes regiões, foram realizadas medidas de difratometria de raios X e dados sobre a fase e a estrutura cristalina das amostras foram obtidos. Na Figura 48 são mostrados os difratogramas das estruturas coletadas em cada uma dessas regiões.

Figura 48: Padrão de difração obtido para amostras do lote A coletadas na (a) região 1, na (b) região 2 e na (c) região 3. No detalhe das figuras (a) e (b) são mostradas as estruturas cristalinas correspondentes às fases indexadas.



Fonte: Autor.

O difratograma obtido para os microbastões crescidos na região 1 do forno (Figura 48-a) apresenta picos estreitos e bem definidos indicando que a amostra tem boa qualidade cristalina. O padrão de difração foi indexado como β - Sb_2O_3 (PDF 01-071-0383; grupo

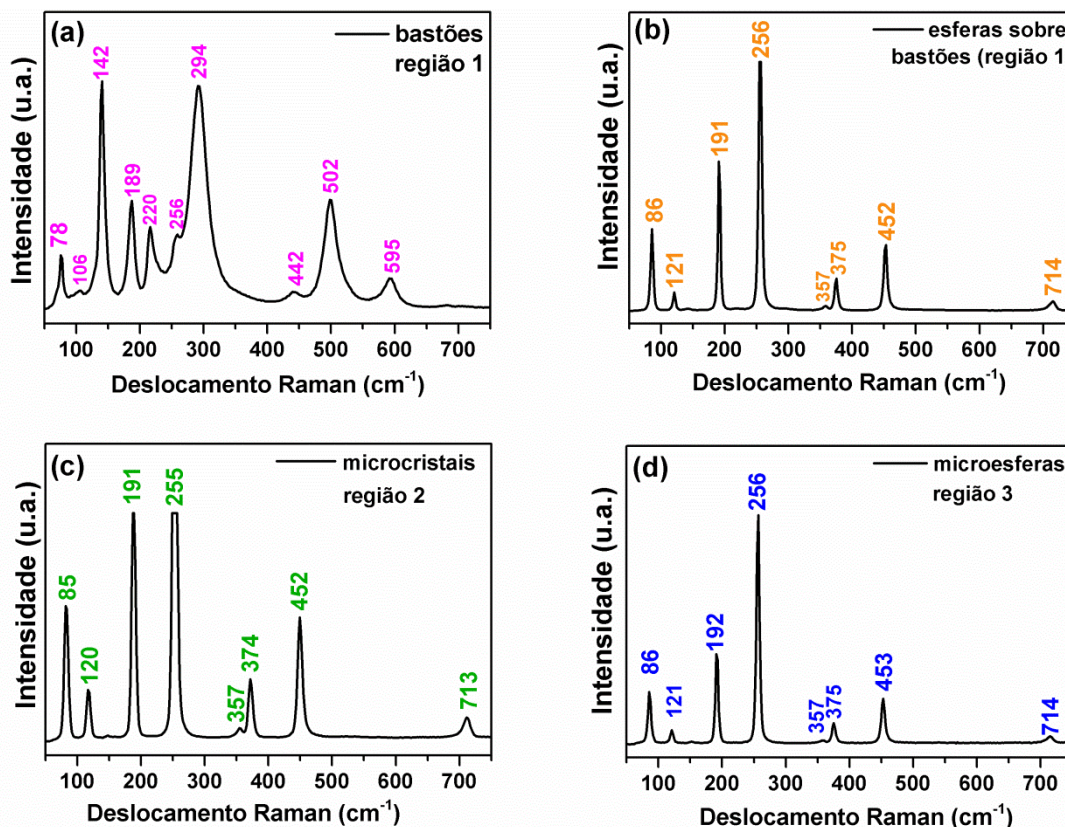
espacial: Pccn), indicando estrutura ortorrômbica (detalhe na Figura **48-a**). Os índices de Miller correspondentes a cada um dos planos da fase β - Sb_2O_3 detectados são mostrados na figura; os picos não indexados correspondem a planos cristalinos da fase cúbica de Sb_2O_3 . Eles são uma contribuição das esferas observadas sobre os microbastões identificadas através de espectroscopia Raman como α - Sb_2O_3 , como será mostrada posteriormente. O pico correspondente ao plano (200) tem intensidade muito elevada em relação aos demais, indicando que pode haver um crescimento preferencial ao longo dessa direção nas estruturas de microbastões.

O padrão de difração obtido para os microcristais coletados na região 2, indexado de acordo com a ficha PDF 01-072-1334 (grupo espacial: Fd-3m), revelou que os microcristais têm a estrutura cúbica da fase α - Sb_2O_3 (detalhe na Figura **48-b**). As estruturas também apresentam alta qualidade cristalina conforme indicado pelos picos estreitos e bem definidos. Além disso, o difratograma é constituído basicamente pelos planos da família {111}, indicando que pode ocorrer crescimento preferencial ao longo da direção normal ao plano (111).

O difratograma obtido para as microesferas e nanopartículas crescidas na região 3 difere do obtido para as amostras coletadas na região 2 apenas pela detecção de mais planos cristalinos no padrão. A amostra também foi indexada como a fase cúbica de Sb_2O_3 (PDF 01-072-1334; grupo espacial: Fd-3m) com orientação cristalina preferencial ao longo do plano (222).

As amostras de Sb_2O_3 também foram caracterizadas estruturalmente utilizando Espectroscopia Raman. Na Figura **49** é mostrado o espectro Raman obtido para as estruturas, em temperatura ambiente, utilizando um laser de Ar ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$).

Figura 49: Espectro Raman das amostras de Sb_2O_3 do lote A obtidos em temperatura ambiente: (a) microbastões ramificados coletados na região 1, (b) microesferas observadas sobre os microbastões ramificados, (c) microcristais coletados na região 2 e (d) microesferas e cristais tetraédricos coletados na região 3.



Fonte: Autor.

As bandas nos espectros correspondem aos modos de vibração dos átomos nas estruturas. A posição das bandas foi obtida fazendo-se a deconvolução do espectro utilizando-se o software PeakFit, considerando-se cada sinal como resultado da combinação de uma lorentziana com uma gaussiana.

O espectro Raman para os microbastões ramificados coletados na região 1 (Figura 49-a) apresenta bandas bem definidas em 78, 106, 142, 189, 220, 256, 294, 442, 502 e 595 cm^{-1} , correspondentes a fase ortorrômbica de Sb_2O_3 . As bandas abaixo de 300 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações de deformação das ligações Sb-O enquanto as bandas entre 300 e 750 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento da ligação Sb-O que ocorrem no plano da cadeia (vide Figura 10-b) [230]. Curiosamente, as estruturas esféricas observadas sobre os microbastões têm a estrutura cúbica de Sb_2O_3 conforme mostra o espectro Raman obtido para uma única estrutura apresentado na Figura 49-b. As bandas observadas no espectro são semelhantes àquelas detectadas para as estruturas coletadas nas regiões 2 e 3. Este resultado

explica os picos de α - Sb_2O_3 observados no difratograma dos microbastões da fase ortorrômbica (Figura 48-a).

Os espectros obtidos para os microcristais e as microesferas coletados nas regiões 2 e 3 do forno, respectivamente, são similares (Figura 49-c,d). As bandas estreitas e bem definidas nos espectros reforçam o caráter cristalino das amostras, corroborando os dados da difratometria de raios X. As bandas observadas em 85, 120, 191, 255, 357, 374, 452 e 713 cm^{-1} são assinaturas da fase cúbica de Sb_2O_3 e estão em boa concordância com os valores reportados na literatura [231,232]. A banda em 85 cm^{-1} com simetria F_{2g} corresponde ao modo de vibração translacional, as bandas em 120 (E_g), 191 (F_{2g}) e 452 cm^{-1} (A_g) correspondem a flexões das ligações Sb-O-Sb e as bandas em 255 (A_g), 357 (F_{2g}), 374 (F_{2g}) e 713 cm^{-1} (F_{2g}) correspondem às vibrações causadas pelo estiramento das ligações Sb-O-Sb [72].

Como discutido na seção 4.1.3, os modos normais de vibração são ativos para o espalhamento Raman apenas se forem acompanhados de uma mudança na polarizabilidade α_p da molécula. Essa mudança é descrita pela derivada da polarizabilidade, $\delta\alpha_p/Q_i$, onde Q_i é coordenada normal da vibração. A regra de seleção para uma vibração Raman ativa é [233]:

$$\alpha_1 = \left. \frac{\delta\alpha_p}{\delta Q_i} \right|_{Q_i \neq 0} Q_i \quad (33)$$

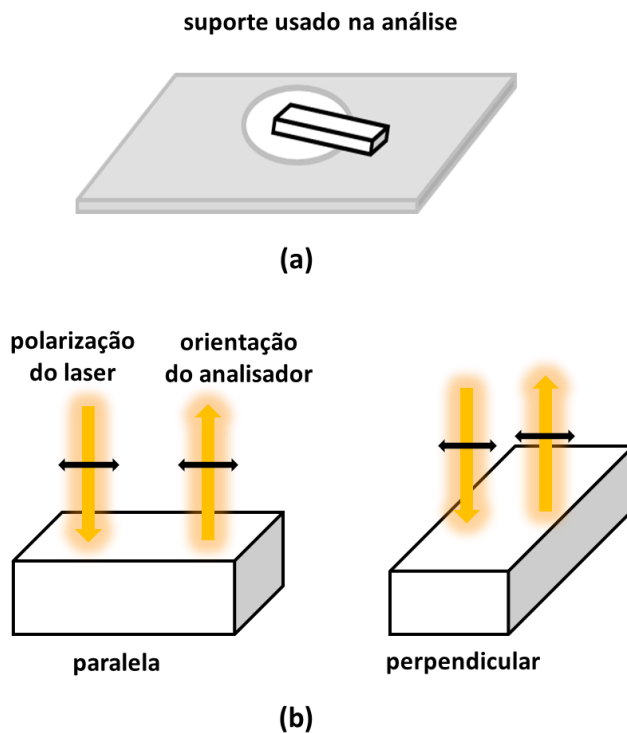
Se a polarizabilidade não muda com vibração, a banda Raman é proibida e nenhum sinal é observado no espectro.

Contudo, regras de seleção Raman são fortemente afetadas pela presença de defeitos estruturais na estrutura do cristal de três maneiras distintas: i) quebra das regras de seleção dos vetores de onda que definem os valores de momento permitidos para os fônons na primeira zona de Brillouin; ii) redução na simetria local de modo que regras de seleção Raman não são mais estritamente proibidas, reduzindo a distinção entre modos Raman ativos e inativos; iii) modos locais de vibração podem ser introduzidos na rede e tornarem-se Raman ativo. Assim, teste de regras de seleção Raman são uma boa técnica para sondar a presença de defeitos estruturais de maneira não-destrutiva. [72,234,235]

A partir disso, os microbastões ramificados e os microcristais coletados nas regiões 1 e 2, respectivamente, foram testados quanto às regras de seleção Raman. Para isso, estruturas individuais foram separadas e colocadas sobre um suporte metálico com um furo circular na região central. As amostras foram colocadas na borda do furo, de modo que a luz do laser utilizada para aquisição do espectro Raman incidisse apenas sobre a estrutura. O espectro para

cada estrutura foi obtido com polarização paralela e perpendicular, isto é, com a amostra orientada paralela e perpendicularmente à polarização do laser. A Figura 50 mostra a configuração experimental utilizada para este teste.

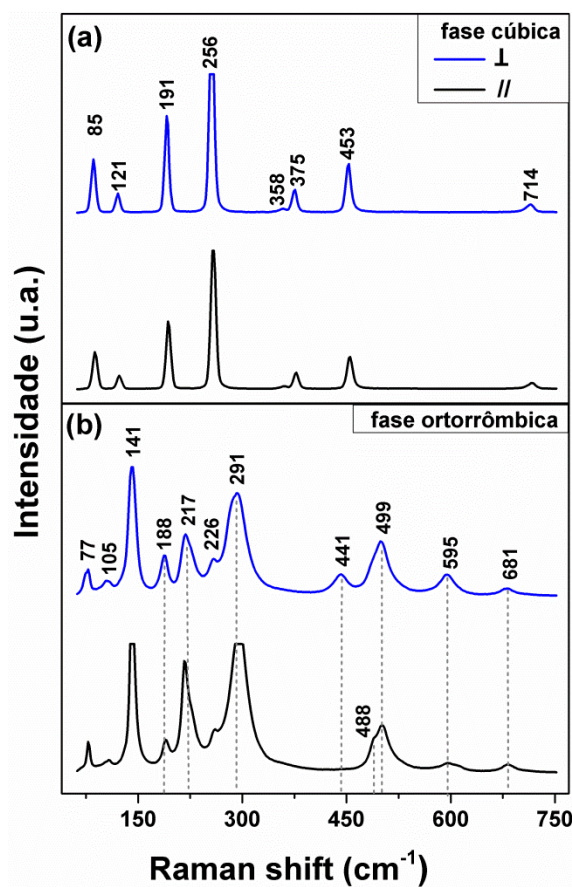
Figura 50: (a) Suporte usado para testes de regra de seleção Raman e (b) orientação da amostra na configuração paralela e perpendicular.



Fonte: Autor.

Os espectros obtidos para cada estrutura, em ambas as configurações, são mostradas na Figura 51. Esse teste não foi aplicado às microesferas de Sb_2O_3 , dada a sua morfologia esférica há uma dificuldade em separar e orientar as microesferas em relação ao laser.

Figura 51: Espectro Raman em temperatura ambiente para (a) um microcristal de Sb_2O_3 cúbico e para (b) um bastão de Sb_2O_3 ortorrômbico.



Fonte: Autor.

Nenhuma mudança significativa no espectro dos microcristais da fase cúbica de Sb_2O_3 foi observada quando a polarização foi alterada (Figura 51-a). Isto indica que essas amostras tem uma quantidade insuficiente de defeitos estruturais para quebrar as regras de seleção Raman.

No entanto, o teste de regras de seleção Raman detectou mudanças na forma, intensidade e posição das bandas conforme a polarização foi alterada de paralela para perpendicular para os microbastões de Sb_2O_3 (Figura 51-b). É observado o desaparecimento da banda em 488 cm^{-1} , o surgimento da banda em 441 cm^{-1} e assimetrias em algumas bandas (77, 188, 217, 291 and 595 cm^{-1}) indicando que outras contribuições para o espectro originam-se devido à mudança de polarização. Estas mudanças são evidências de quebra das regras de seleção Raman para a fase ortorrômbica de Sb_2O_3 . As mudanças no espectro de $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ podem ser mais bem visualizadas a partir da Tabela 2 na qual são mostradas a posição e o modo de vibração de cada um das bandas identificadas para cada configuração.

Tabela 2: Frequência e modos vibracionais obtidos para a fase ortorrômbica de Sb_2O_3 nas configurações paralela e perpendicular.

Polarização	Modo de vibração	Número de onda (cm^{-1})
Perpendicular	A	77
Paralela		79
Perpendicular	B	105
Paralela		106
Perpendicular	A	141
Paralela		142
Perpendicular	A	188
Paralela		190
Perpendicular	A	226
Paralela		223
Perpendicular	A	257
Paralela		260
Perpendicular	B	291
Paralela		295
Perpendicular	B	441
Paralela		-
Perpendicular	A	-
Paralela		488
Perpendicular	A	499
Paralela		501
Perpendicular	A	595
Paralela		597
Perpendicular	B	681
Paralela		683

Fonte: retirado de [235].

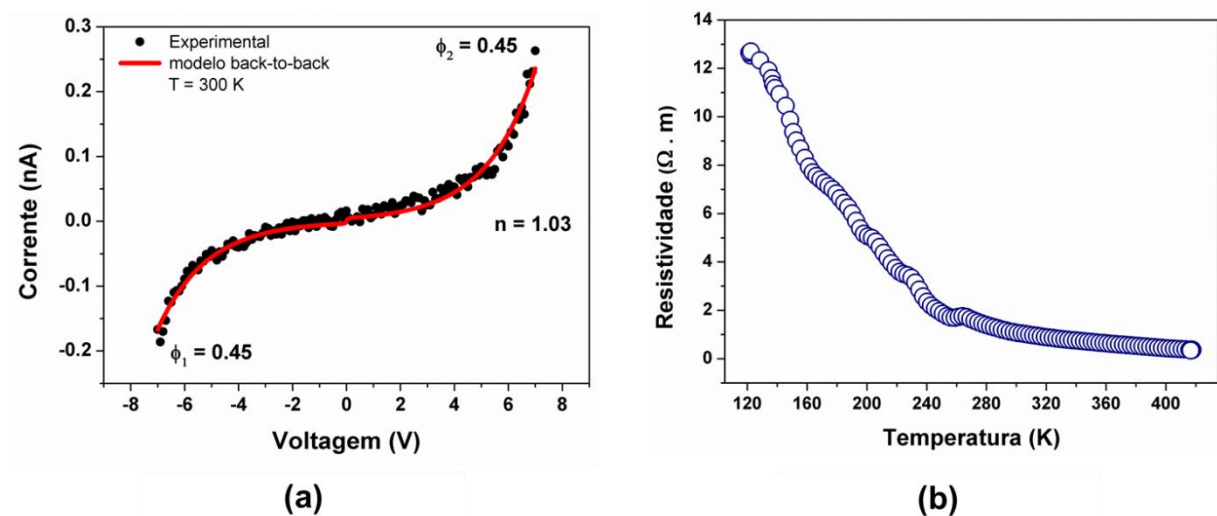
Vacâncias de oxigênio são o principal tipo de defeito observado em óxidos condutores transparentes [105,138]. Estes defeitos foram identificados anteriormente em Sb_2O_3 através de medidas de fotoluminescência [10,91,92]; assim, as mudanças no espectro da fase

ortorrômbica de Sb_2O_3 devem ser resultado da presença de vacâncias de oxigênio em sua estrutura. Estes defeitos também podem atuar melhorando a condutividade das amostras.

Embora Sb_2O_3 seja considerado um semiconductor promissor para aplicações optoeletrônicas, as propriedades elétricas deste material têm sido pouco estudadas, especialmente da fase ortorrômbica, uma vez que os registros encontrados na literatura se limitam a caracterização de filmes finos da fase cúbica de Sb_2O_3 (vide **seção 3.3.1**).

Assim, a fim de caracterizar as propriedades elétricas dos microbastões de Sb_2O_3 , dispositivos de dois terminais foram construídos com o auxílio de máscaras de sombra (conforme descrito na **seção 5.2.1**), utilizando-se Ti/Au (500/30 Å) para fabricação dos contatos metálicos. Curvas de corrente em função da voltagem (I-V) e de resistividade em função da temperatura foram realizadas no intuito de caracterizar estes dispositivos (Figura 52).

Figura 52: (a) Curva I-V obtida em 300 K e (b) curva de resistividade em função da temperatura para o dispositivo de dois-terminais baseado em microbastões de Sb_2O_3 .



Fonte: Autor.

A curva de corrente versus voltagem (Figura 52-a) mostra a formação de duas barreiras Schottky simétricas caracterizadas por uma altura de barreira Φ_B .

Normalmente, a análise convencional de curvas I-V para junção metal-semiconductor com base na teoria de Schottky não pode ser satisfatória e leva a resultados enganosos, principalmente em relação à altura da barreira. Este desacordo está relacionado à existência de desordem superficial causando estados superficiais, efeitos de força de imagem, correntes de tunelamento em amostras altamente dopadas e geração-recombinação na região de carga

espacial. Esses efeitos podem afetar a altura da barreira e o valor obtido pode ser significativamente diferente daquele definido para a junção Schottky ideal: $\phi_B = \phi_m - \chi_n$. Tais efeitos são ainda mais intensos em dispositivos construídos com estruturas de dimensões reduzidas tais como nanofios e nanofitas, em que muitas vezes uma única estrutura é usada como canal no dispositivo. Considerando essas divergências, Chiquito et al. [236] propuseram recentemente o modelo Schottky *back-to-back*, no qual essas possíveis interferências são consideradas na avaliação das alturas de barreira. O modelo considera as duas junções metal-semicondutor como dois diodos conectados em série, na direção bloqueante, com alturas de barreira independentes entre si. A densidade de corrente, nesse caso é dada por:

$$J(V, T) = \frac{J_{01} J_{02} \sinh\left(\frac{qV}{2kT}\right)}{J_{01} \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) + J_{02} \exp\left(\frac{-qV}{2kT}\right)}, \quad (34)$$

onde $J_{01,02} = A^* T^2 \exp\left(\frac{q\Phi_{B1,B2}}{kT}\right)$ em que Φ_{B1} e Φ_{B2} são as alturas de barreira e A^* é a constante de Richardson para emissão termiônica. A altura da barreira está relacionada ao fator de idealidade (n) por:

$$\Phi_{B1,B2} = \Phi_{B01,B02} + V_{1,2} \left(\frac{1}{n} - 1\right), \quad (35)$$

onde $\Phi_{B01,B02}$ são as alturas das barreiras para a junção Schottky ideal e $V_{1,2}$ são as quedas de tensão nas junções.

A curva I-V obtida para o dispositivo de dois terminais baseado nos microbastões de Sb_2O_3 foi ajustada a partir do modelo *back-to-back* utilizando-se o software Peakfit. O ajuste da **equação 34** aos dados experimentais é mostrado na Figura 52-a. É possível observar que o modelo descreve bem o comportamento da curva I-V. A partir dos parâmetros do ajuste, foi possível identificar que ambos os contatos tem a mesma altura de barreira: $\Phi_{B1} = \Phi_{B2} = 0,45$ eV; e o fator de idealidade para o dispositivo foi determinado como $n = 1,03$. O fator de idealidade incorpora efeitos desconhecidos que podem tornar o dispositivo não-ideal ($n = 1$, para uma barreira Schottky ideal). Os valores obtidos para a altura de barreira e para o fator de idealidade estão em bom acordo com valores reportados anteriormente para dispositivos similares [236–238].

A Figura 52-b apresenta a medida de resistividade em função da temperatura para o dispositivo baseado em microbastões de Sb_2O_3 . As medidas de resistência foram realizadas considerando a região linear da curva I-V. Assim, um potencial de 3 V foi aplicado entre os

terminais do dispositivo e a corrente entre eles foi medida conforme a temperatura variou de 120 a 450 K. Como o dispositivo tem comportamento linear para a voltagem aplicada, utilizando-se a lei de Ohm é possível determinar a resistência do material e, conseqüentemente conhecendo-se a geometria do dispositivo, a sua resistividade. A curva de resistividade em função da temperatura, obtida experimentalmente, mostra o comportamento esperado para um semicondutor intrínseco: conforme a temperatura aumenta, a resistência diminui (Figura **52-b**) [136]. Esta é a primeira confirmação experimental direta do caráter semicondutor de Sb_2O_3 ortorrômbico.

A morfologia ramificada e o caráter semicondutor detectado nos microbastões de Sb_2O_3 ortorrômbico indicam que este material é um candidato adequado para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos tais como transistores de efeito de campo e sensores de gás.

As propriedades elétricas dos microcristais de Sb_2O_3 coletados na região 2 não foram analisadas devido às suas dimensões; como as amostras são micrométricas elas não aderem aos contatos metálicos de espessura nanométrica. Por outro lado, as microesferas de Sb_2O_3 , apesar das dimensões compatíveis com as dos contatos metálicos, não apresentaram corrente apreciável mesmo para altas voltagens e temperaturas inviabilizando as medidas. A alta qualidade cristalina da amostra associada a um baixo número de defeitos na sua estrutura pode limitar a condutividade deste material para valores muito abaixo da resolução dos equipamentos utilizados.

A partir dessa caracterização básica das estruturas, buscou-se aplicações para estes materiais. A primeira delas consiste em um refinamento da síntese para promover uma transição na morfologia da fase ortorrômbica, de microbastões para nanofitas, sem auxílio de catalisador ou substratos; a segunda consiste na produção de um sensor de etanol baseado nas microesferas da fase cúbica de Sb_2O_3 funcionalizadas com nanopartículas de Pd.

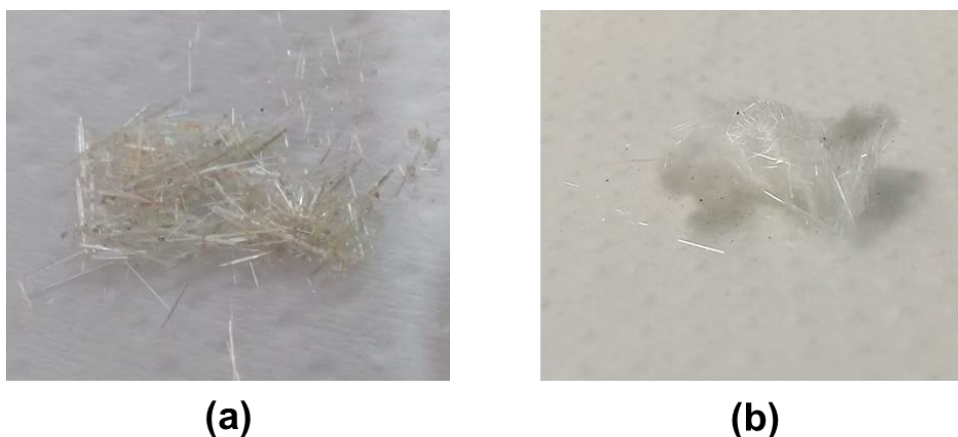
6.1.1 Refinamento da síntese de Sb_2O_3 - transição de microbastões para nanofitas (Lote B)

A primeira etapa do refinamento foi obter uma síntese onde a formação de microesferas e microcristais fosse suprimida. Para isso, as amostras foram sintetizadas em um forno tubular (Lindbergh/Blue M) com uma câmara de síntese menor (2,50 cm de diâmetro), utilizando uma massa de material precursor 2/3 menor que a usada na síntese das amostras do

lote A com um fluxo de N_2 2.0 (15 bolhas em 10 s, controlado por um borbulhador). Essas condições foram estabelecidas a partir de testes e observações experimentais realizadas durante as sínteses, não mostradas nesta tese.

Inicialmente, as sínteses foram realizadas usando um cadinho com bordas mais altas (**Figura 36**); todos os parâmetros foram mantidos fixos e apenas a temperatura foi reduzida de 950 °C para 600 °C. Estas sínteses foram conduzidas para determinar a transição entre o crescimento da fase cúbica e ortorrômbica e, assim determinar a menor temperatura possível para obtenção de bastões/fitas de Sb_2O_3 . As mudanças realizadas suprimiram o crescimento de outras estruturas e, apenas bastões e fitas foram coletados nas sínteses. Visivelmente, há uma mudança nas estruturas sintetizadas, conforme mostra a **Figura 53** os bastões rígidos de cor amarela translúcida se tornam esbranquiçados e flexíveis com uma aparente redução nas suas dimensões.

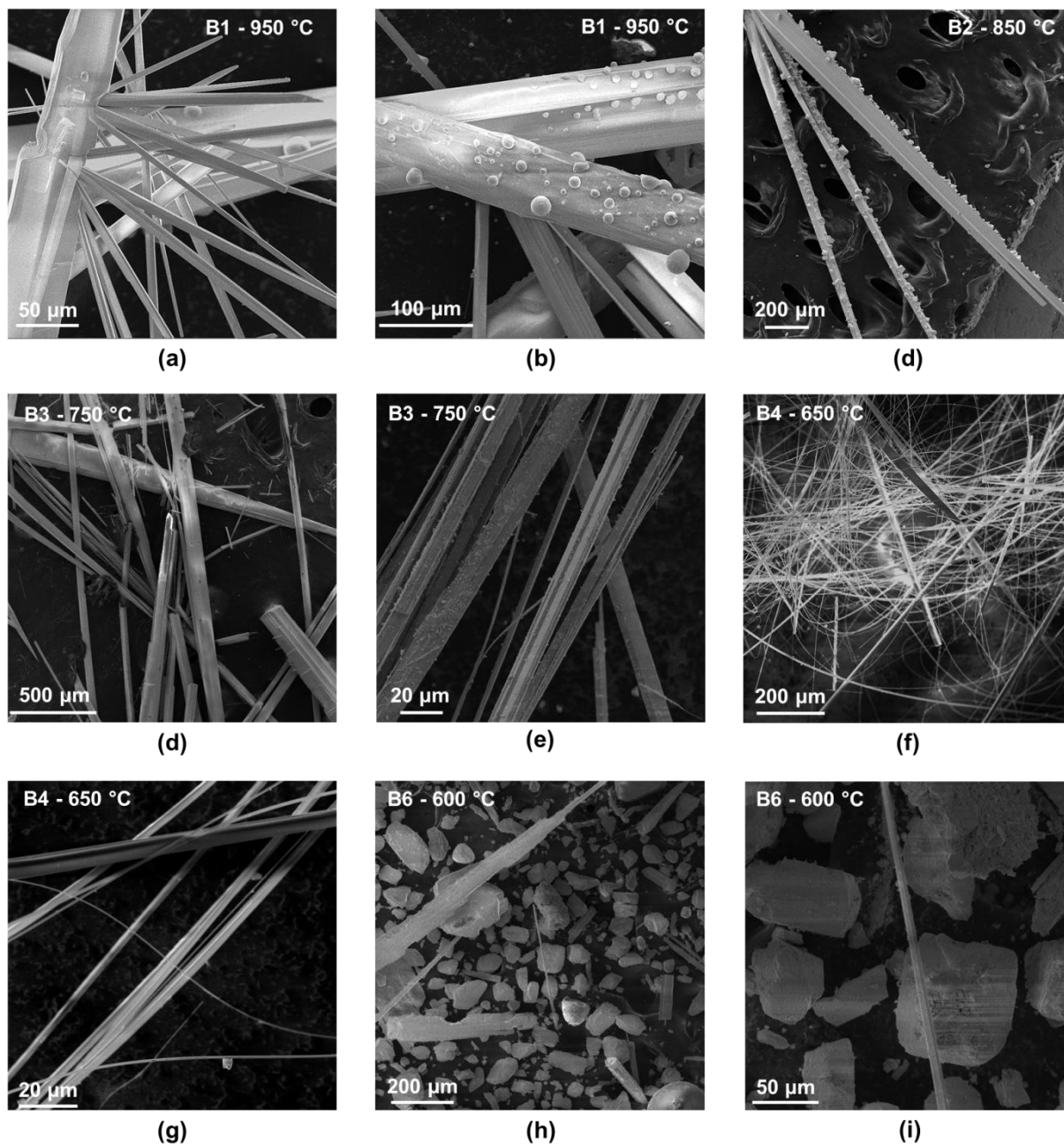
Figura 53: Fotografia das amostras de Sb_2O_3 *as-grown* sintetizadas em (a) 950 °C síntese B1 e (b) 650 °C síntese B4, respectivamente.



Fonte: Autor.

As mudanças na morfologia das amostras foram investigadas utilizando-se FEG-SEM, as imagens obtidas são mostradas na **Figura 54**.

Figura 54: Imagens de FEG-SEM das amostras sintetizadas usando o cadinho com borda em diferentes temperaturas: (a-b) 950 °C - síntese B1, (c) 850 °C - síntese B2, (d-e) 750 °C - síntese B3, (f-g) 650 °C - síntese B4 e (h-i) 600 °C - síntese B5.



Fonte: Autor.

Conforme mostra a Figura 54-a, as mudanças nas condições experimentais e na câmara de síntese não afetaram o mecanismo de crescimento dos bastões. Em 950 °C (síntese B1), observa-se o crescimento de bastões semelhantes aos observados na Figura 47-a, com seção retangular e ramificações surgindo de defeitos a partir da estrutura principal. Nesse caso, no entanto, as dimensões das estruturas são ligeiramente mais espessas: a largura dos

troncos varia entre 7 e 64 μm enquanto os ramos têm larguras entre 2 a 7 μm . O efeito de renucleação parece ser mais acentuado nesse caso como mostra a Figura 54-b, onde são observadas mais estruturas esféricas sobre as superfícies dos bastões com dimensões maiores, variando de 4 a 13 μm .

Em 850 °C (síntese B2) é observado que os bastões sofrem uma ligeira redução nas suas dimensões (12 a 56 μm), no entanto, a característica mais notável é a redução do número de ramificações e o aumento do efeito de renucleação (Figura 54-c). Além disso, ao invés de estruturas esféricas a renucleação favorece a formação de cristais tetraédricos sobre a superfície dos bastões.

A partir de 750 °C (síntese B3), as ramificações são completamente suprimidas e os cristais observados sobre os bastões têm dimensões nanométricas (Figura 54-d). A dimensão dos bastões varia de maneira significativa (77 a 7 μm) e algumas fitas flexíveis (0,5 a 2,6 μm) são observadas nas imagens indicando uma mudança na morfologia das amostras. Como mostrado na Figura 54-e, os bastões são formados por placas finas fracamente ligadas (forças de Van der Waals) ou automontadas. Durante a aquisição, é possível observar o movimento (abre-fecha) dessas estruturas com aumento da energia do feixe de elétrons usado para captar as imagens no FEG-SEM, indicando que essa automontagem das placas tem origem em forças eletrostáticas. Além disso, as ligações fracas dos átomos de oxigênio entre as cadeias na estrutura cristalina de Sb_2O_3 ortorrômbico (vide Figura 10-b) também contribuem para esse processo de automontagem e podem atuar como planos de esfoliação (pontos de desagregação). Esse efeito foi reportado anteriormente por Cebriano et al. [90] a partir de observações semelhantes.

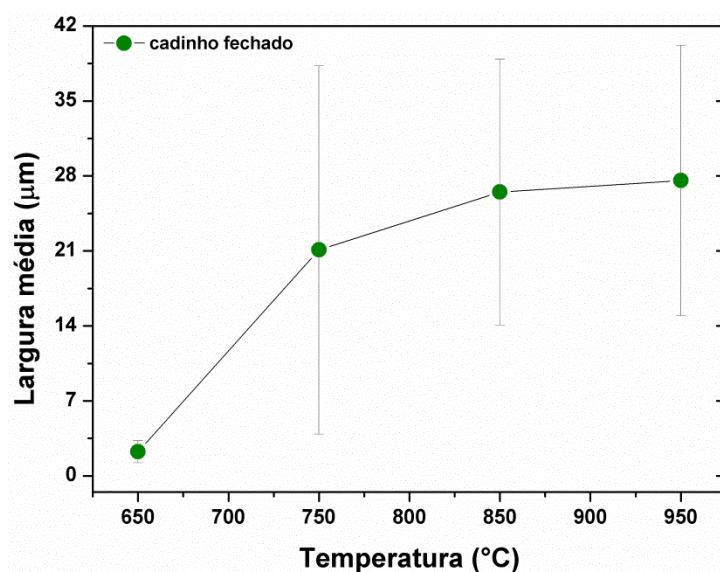
As estruturas sintetizadas usando uma temperatura de patamar de 650 °C (síntese B4) crescem nas bordas do próprio cadinho e nas suas proximidades (entre 8 e 10 cm a partir do centro do tubo). Nesta temperatura, ocorre uma mudança completa na morfologia das amostras: os microbastões rígidos se tornam muito mais finos (5,20 a 0,44 μm) e flexíveis e algumas nanofitas, com uma espessura média de 140 nm, podem ser observadas nas imagens. No entanto, o rendimento dessa síntese é baixo comparado ao das sínteses anteriores e apenas uma pequena quantidade de material é coletada nessa região.

A partir de 600 °C (síntese B5), não há nenhum crescimento aparente de fitas nas paredes do tubo e do cadinho. O que se observa é o crescimento de algumas partículas no interior do próprio cadinho (5 e 9 cm a partir do centro do tubo), mostradas na Figura 54-h,i. A amostra é constituída basicamente por partículas de forma indefinida (200 a 10 μm) com a presença de alguns bastões isolados com estrutura bastante irregular. Analisando a Figura 54-

h e a Figura 46-b é possível verificar que este material não é vestígio do precursor não evaporado. A redução na temperatura suprime a formação de bastões e fitas como os observados nas sínteses anteriores, indicando que houve pouca energia para formação dessas estruturas. Assim, é possível inferir que 650 °C é a temperatura ótima (dentro da faixa investigada) para o crescimento dos bastões e nanofitas, esta temperatura proporciona uma redução nas dimensões das estruturas obtidas.

A largura média das fitas obtidas em cada síntese (cadinho com bordas) e o respectivo desvio padrão foi calculada utilizando-se imagens de FEG-SEM com auxílio do software ImageJ. O cálculo foi feito considerando entre 25 e 30 fitas para contagem. A Figura 55 apresenta o gráfico da largura média das fitas em função da temperatura.

Figura 55: Largura média das estruturas das sínteses B1 a B4 em função da temperatura de síntese.

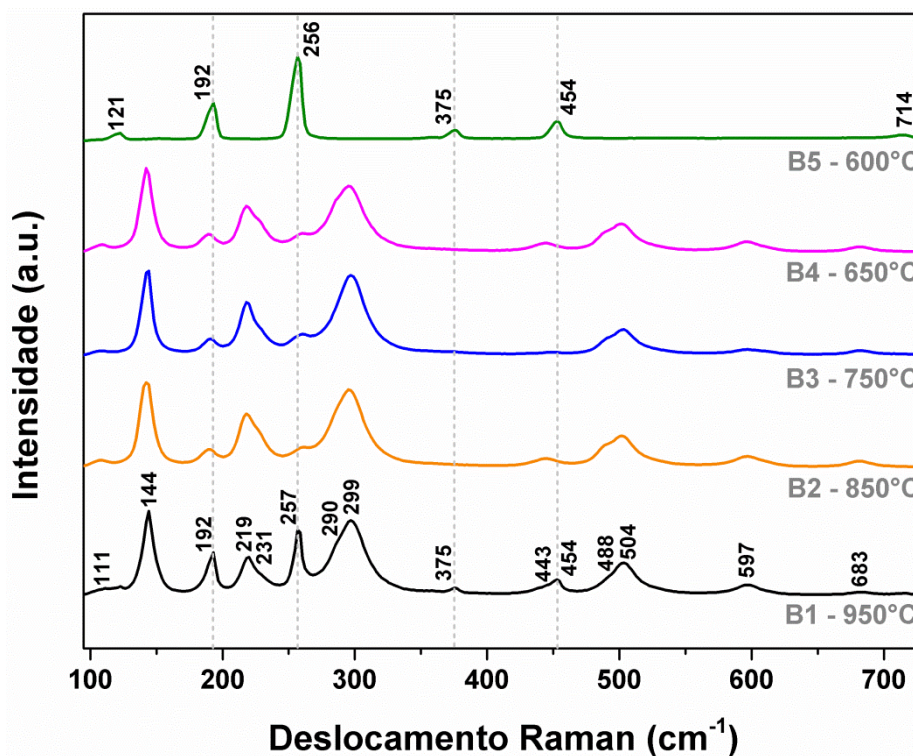


Fonte: Autor.

Conforme mostra a figura **acima** não há uma relação linear entre as dimensões das estruturas e a temperatura. A largura média dos bastões tende a estabilizar entre 850 e 950 °C, sofre uma pequena redução quando a temperatura diminui para 750 °C e diminui bruscamente quando a temperatura atinge 650 °C. As barras de incertezas no gráfico mostram o desvio médio em relação aos valores calculados. A partir delas, é possível verificar que ao atingir 650 °C, o desvio médio se torna baixo, indicando que o crescimento se torna mais uniforme com pouca variação nas dimensões das estruturas, confirmando o que é observado na Figura 54-f,g.

Na Figura 56 é mostrado os espectros Raman das amostras sintetizadas usando o cadinho com bordas. A análise foi utilizada para identificação da fase cristalina das estruturas.

Figura 56: Espectro Raman obtido em temperatura ambiente para as amostras do lote B (sínteses B1 a B5), sintetizadas no cadinho com bordas.



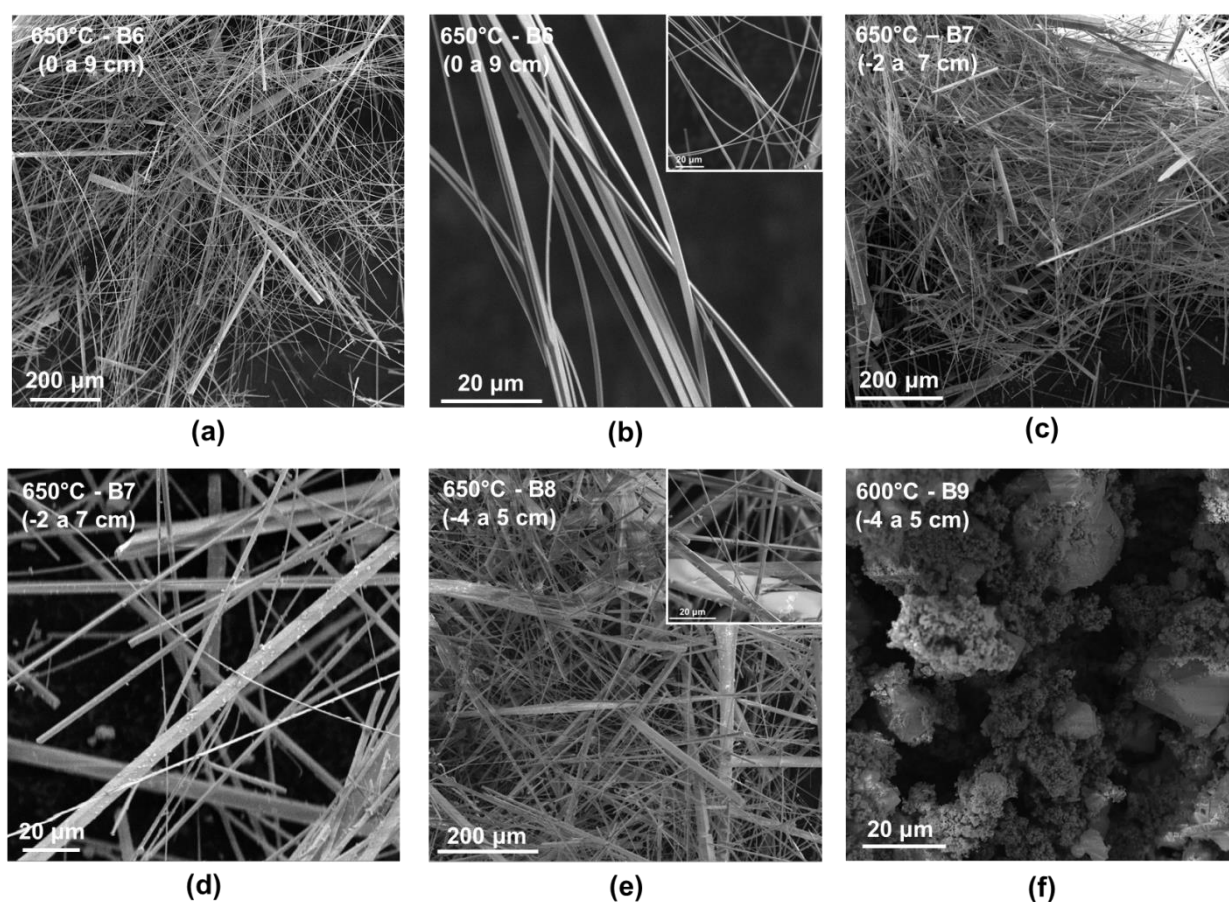
Fonte: Autor.

Conforme mostra a Figura 56, as amostras sintetizadas com temperaturas entre 950 °C e 650 °C (sínteses B1 a B4) apresentam tanto bandas características da fase ortorrômbica (111, 144, 219, 231, 290, 300, 443, 488, 504, 597 e 683 cm^{-1}) quanto da fase cúbica de Sb_2O_3 (121, 192, 256, 375, 454 e 714 cm^{-1}) [72,230,231]. Isto é devido ao efeito de renucleação observada nas imagens de FEG-SEM da Figura 54. Conforme indicado pelas linhas tracejadas, com a redução da temperatura menos bandas características da fase cúbica são observadas no espectro indicando uma diminuição do processo de renucleação nessas temperaturas, corroborando o que é observado nas imagens. Em 600 °C (síntese B5), conforme mostra o espectro Raman da Figura 56, apenas bandas características da fase cúbica de Sb_2O_3 são detectadas em boa concordância com a ausência de bastões e fitas observadas na Figura 54-h,i.

A partir das mudanças observadas na morfologia e nas dimensões dos bastões de Sb_2O_3 , a temperatura foi fixada em 650 °C e apenas o cadinho e a sua localização foram

alterados, no intuito de reduzir ainda mais as dimensões dos bastões/fitas e melhorar o rendimento da síntese. Para isso foi utilizado um cadinho de mesmo tamanho que o anterior, porém sem bordas (Figura 36) no intuito de aumentar a superfície de contato entre o material precursor e o gás de arraste alterando a cinética do transporte de reagentes. Essa mudança foi feita porque à medida que a temperatura foi reduzida nas sínteses anteriores, pequenas porções de material precursor não evaporado foram observadas no fundo do cadinho com bordas. A Figura 57 apresenta as imagens de FEG-SEM das amostras obtidas utilizando o cadinho sem bordas (Figura 36).

Figura 57: Imagens de FEG-SEM das amostras do lote B sintetizadas em (a-e) 650 °C e (f) 600 °C usando um cadinho sem bordas.



Fonte: Autor.

Na síntese B6 (Figura 57-a,b), com a mudança de cadinho, é possível notar que a morfologia da amostra muda completamente. A síntese é bastante homogênea: são observados alguns bastões, mas a estrutura predominante são nanofitas longas e flexíveis com a espessura variando entre 40 e 270 nm. Os bastões encontrados têm seção retangular com a largura

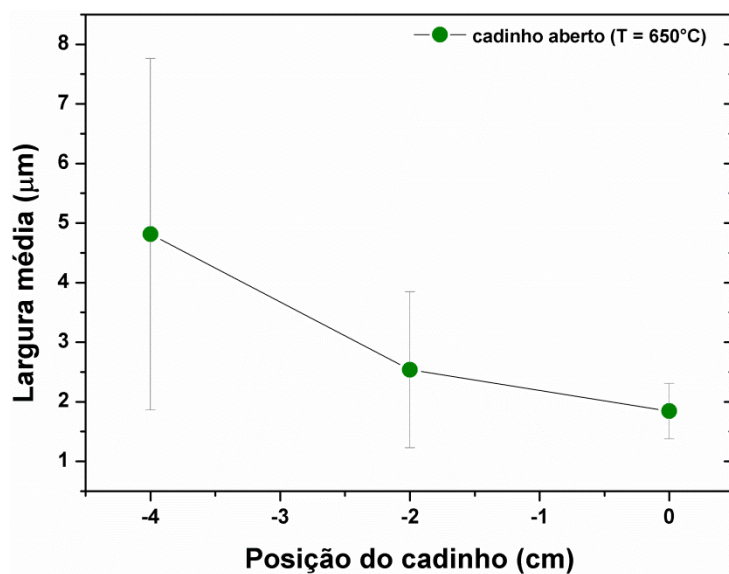
variando entre 1,8 e 9,8 μm . Sobre os bastões ainda podem ser observados alguns cristais nanométricos indicando vestígios de renucleação nessas estruturas. Apesar da mudança de cadinho e da melhoria na morfologia da amostra, o rendimento dessa síntese é baixo comparado ao das anteriores e precursor não evaporado ainda é observado na parte frontal do cadinho. No intuito de resolver este problema, a parte frontal do cadinho foi ligeiramente deslocada da posição 0 para posição -2 cm (vide Figura 35 e Tabela 1) no intuito de reduzir o gradiente de temperatura no próprio cadinho melhorando a evaporação do material precursor e o rendimento da síntese.

Conforme mostra as imagens na Figura 57-c,d (síntese B7), a alteração na posição do cadinho altera a morfologia das estruturas e a formação de bastões ao invés de nanofitas é favorecida com a redução no gradiente de temperatura. Os bastões tem seção retangular com larguras variando entre 7,7 e 0,7 μm . São observados cristais nanométricos sobre a superfície desses bastões, indicando que o efeito de renucleação ainda persiste. O rendimento da síntese melhorou consideravelmente em relação à anterior, mas precursor não evaporado ainda foi encontrado no cadinho.

O material precursor é completamente evaporado apenas quando a parte frontal do cadinho é deslocada para posição -4 cm (síntese B8). Comparado às demais sínteses, esta é a que apresenta melhor rendimento. Nesse caso, como mostra a Figura 57-e, também prevalece a formação de bastões ao invés de nanofitas, no entanto alguns bastões apresentam formas irregulares e as dimensões das estruturas variam bastante, com larguras entre 0,7 e 20 μm . Mantendo o cadinho na posição -4 cm e reduzindo a temperatura para 600 °C (síntese B9), observa-se que a maior parte do precursor não evapora e o material coletado na extremidade posterior do cadinho (Figura 57-f) apresenta algumas partículas micrométricas com forma indefinida e uma grande quantidade de pó granulado. Comparando esta imagem com a da Figura 46-a é possível inferir que este pó seja material precursor. Isto indica que mesmo em condições onde a cinética de transporte dos reagentes é melhorada, com o aumento da área de contato entre o precursor e o gás de arraste (N_2), os fatores termodinâmicos prevalecem e não há crescimento de bastões ou fitas devido à falta de energia.

A mudança nas dimensões das estruturas com os parâmetros de síntese pode ser melhor visualizada a partir da Figura 58, onde é mostrado o gráfico da largura média das estruturas em função da posição do cadinho no tubo para a temperatura de 650 °C (sínteses B6 a B8).

Figura 58: Gráfico da largura média das estruturas do lote B sintetizadas usando o cadinho sem bordas em diferentes posições.

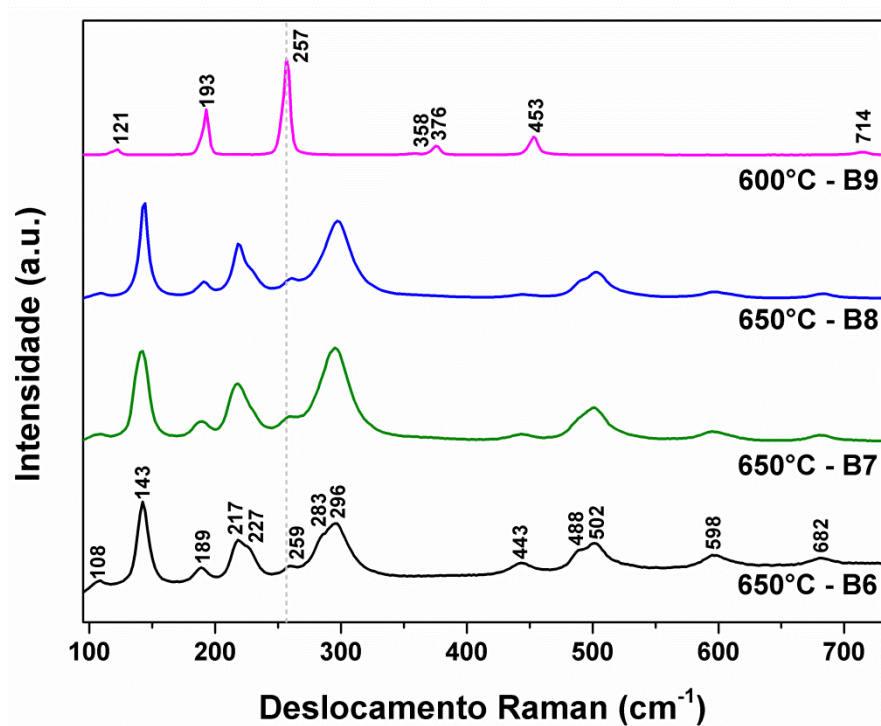


Fonte: Autor.

Embora o rendimento da síntese melhore conforme o cadinho é deslocado, as dimensões das estruturas sintetizadas aumentam e o desvio médio se torna mais pronunciado (Figura 58) indicando que as sínteses se tornam menos homogêneas. Comparando esta figura com a Figura 55 é possível verificar que dentre as sínteses do lote B, a síntese B6 é a que produz estruturas de menor tamanho.

A estrutura cristalina das amostras obtidas com o cadinho aberto foi determinada a partir de Espectroscopia Raman, conforme mostra a Figura 59.

Figura 59: Espectro Raman das amostras sintetizadas com o cadinho aberto em diferentes condições.



Fonte: Autor.

Conforme mostra a Figura 59, o espectro Raman das amostras sintetizadas em 650 °C contém basicamente assinaturas da fase ortorrômbica de Sb_2O_3 (108, 143, 189, 217, 227, 283, 296, 443, 488, 502, 598 e 682 cm^{-1}), apenas uma pequena contribuição da fase cúbica (em 259 cm^{-1}) devido ao efeito de renucleação é observada nesses espectros. [72,230,231] Comparando esta figura com a Figura 56 é possível verificar que nos espectros dos bastões e fitas sintetizados com o cadinho sem bordas há menos contribuições da fase cúbica de Sb_2O_3 , o que indica uma supressão da renucleação nesse caso. Em 600 °C (síntese B9), apenas bandas características da fase cúbica de Sb_2O_3 são detectadas no espectro (121, 193, 257, 358, 376, 453 e 714 cm^{-1}). Isso comprova a qualidade cristalina da amostra apesar da forma indefinida das partículas que a constituem.

A partir das discussões acima, é possível concluir que ambos os fatores, cinético e termodinâmico, são essenciais para produção das nanoestruturas de Sb_2O_3 . A termodinâmica determina a temperatura mínima para obtenção de fitas e bastões de Sb_2O_3 ortorrômbico: 650 °C. Enquanto a mudança na cinética e no escoamento do gás de arraste determina a morfologia das amostras sintetizadas: cadinho sem bordas localizado em 0 cm resulta na

produção de nanofitas; cadinho sem bordas localizado em -2 cm resulta na formação de microbastões longos e flexíveis.

Os resultados obtidos são importantes, pois mostra que é possível obter estruturas de alta qualidade cristalina em baixas temperaturas em comparação aos métodos de síntese por fase de vapor relatados na literatura [78,90]. A supressão no efeito de renucleação e a homogeneidade das fases na amostra são fundamentais para futuras aplicações, pois cada uma delas apresenta propriedades diferentes. Além disso, a partir da revisão bibliográfica realizada, este é o primeiro relato da produção de Sb_2O_3 nanoestruturado produzido pela técnica de redução carbotérmica, sem uso de substratos ou catalisadores, em baixas temperaturas, o que torna o custo de produção dessas estruturas extremamente baixo comparado a outros métodos tais como MBE, ablação a laser e MOCVD [44].

6.1.2 Construção de sensor de etanol amperométrico a partir de micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 funcionalizadas com nanopartículas de Pd

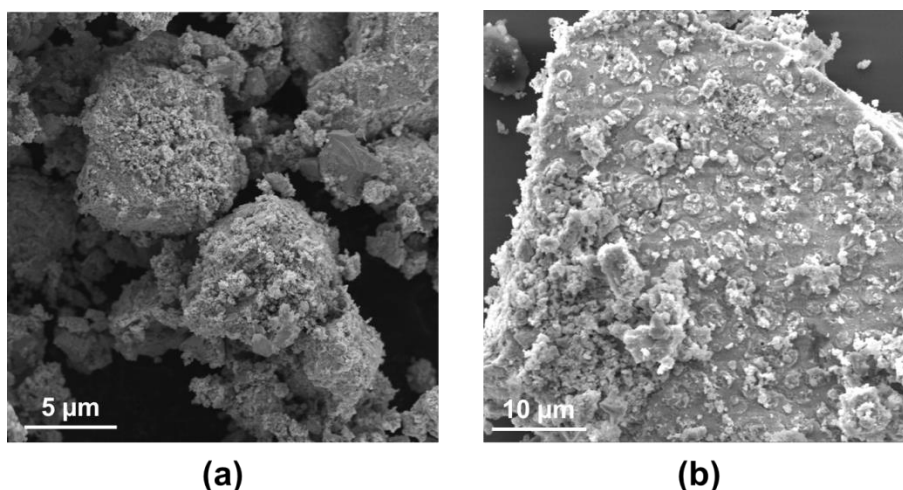
Conforme discutido na **seção 3.5**, óxidos metálicos nanoestruturados têm sido bastante utilizados na área de catálise como suporte de nanopartículas metálicas para as mais variadas aplicações, dentre elas para conversão e armazenamento de energia através de dispositivos como células combustíveis. Nas DEFCs (*Direct Ethanol Fuel Cells*), por exemplo, suportes tradicionais como carbono e seus derivados têm sido substituídos por óxidos no intuito de alterar as propriedades superficiais e a estrutura eletrônica das nanopartículas metálicas melhorando a cinética da reação de oxidação de etanol. Em meio básico, o catalisador mais efetivo para a reação de oxidação de etanol é Pd, metal nobre do grupo da platina. Apesar das estratégias utilizadas para melhorar esta reação, até então, os resultados têm mostrado um pequeno aprimoramento ou até uma diminuição da atividade catalítica em comparação com Pd/C, como no caso de Pd-Ru. [163,165]

A partir dessas considerações, com o objetivo de melhorar as propriedades eletrocatalíticas do Pd em relação à oxidação eletroquímica do etanol, as micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 foram usadas como suporte para nanopartículas de Pd, conforme procedimento descrito na **seção 5.1.1.1**. De acordo com pesquisa bibliográfica realizada, este é o primeiro relato do uso de Sb_2O_3 como suporte para nanopartículas de Pd. O material obtido foi testado como eletrocatalisador para reação de oxidação de etanol e como sensor não enzimático para etanol em meio alcalino.

Antes dos testes eletroquímicos, as mudanças morfológicas e estruturais do suporte, devido à funcionalização com as nanopartículas de Pd metálico, foram investigadas.

Na Figura 60, imagens de FEG-SEM mostram a mudança na morfologia das microesferas de Sb_2O_3 após a funcionalização com nanopartículas de Pd.

Figura 60: (a,b) Imagens de FEG-SEM das micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 obtidas na região 3 da síntese do lote A, após a funcionalização com Pd.

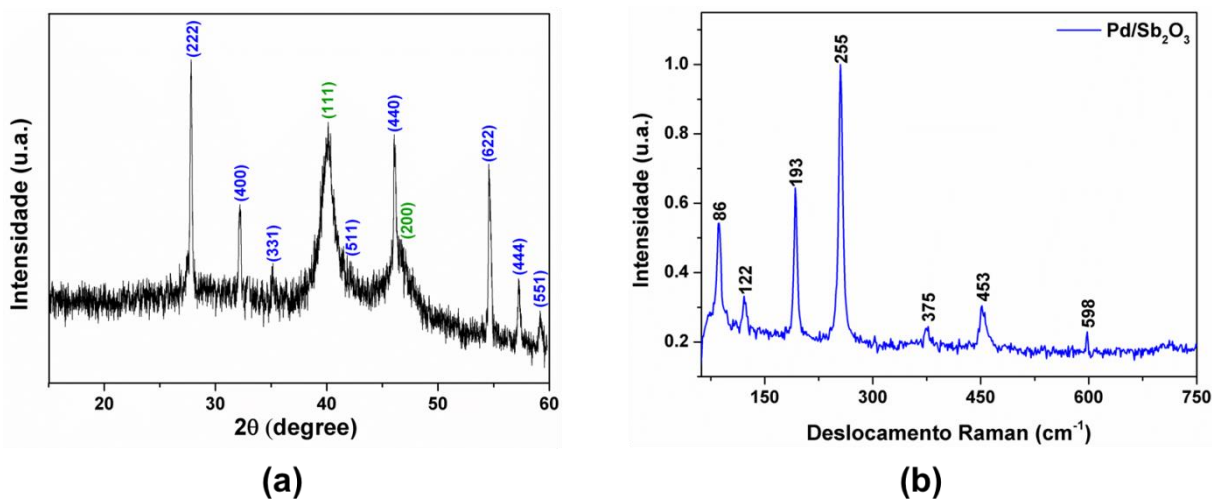


Fonte: Autor.

Como pode ser observado na Figura 60, com a funcionalização são observadas mudanças significativas no tamanho e morfologia das partículas de óxido: há um aumento no tamanho e uma degradação na morfologia das partículas com perda da forma esférica e formação de poros superficiais. Estes poros podem causar um aumento da área superficial do material o que é desejável para uma boa atividade eletroquímica. Este efeito têm sido reportado na literatura para outros óxidos tradicionais como TiO_2 e SnO_2 [239].

A caracterização estrutural das amostras funcionalizadas foi realizada utilizando-se difratometria de raios X e espectroscopia Raman, conforme mostra a Figura 61.

Figura 61: (a) Padrão de difração e (b) espectro Raman, obtidos em temperatura ambiente, para a amostra de Sb_2O_3 decorada com Pd. Os planos atômicos indicados nas cores azul e verde, no difratograma em (a), são referentes à Sb_2O_3 cúbico e Pd cúbico, respectivamente.



Fonte: Autor.

O difratograma da amostra de $\text{Pd/Sb}_2\text{O}_3$ apresenta picos estreitos e bem definidos, característicos da estrutura cúbica de Sb_2O_3 (JCPDS 01-072-1854) com parâmetro de rede $a = b = c = 11,10 \text{ \AA}$ e grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$ [72,86]. Comparando este difratograma com aquele obtido para Sb_2O_3 cúbico *as-grown*, é possível verificar que a deterioração da morfologia observada na amostra (Figura 60), devido ao processo de funcionalização, não afeta a cristalinidade das partículas de Sb_2O_3 . Além dos planos de difração de Sb_2O_3 , são observados picos largos no difratograma, indexados à estrutura cúbica de Pd (JCPDS 01-087-0645) [240]. O alargamento de picos de difração normalmente está relacionado a domínios cristalinos nanométricos o que indica que o resultado na Figura 61-a é consequência das dimensões nanométricas das partículas de Pd.

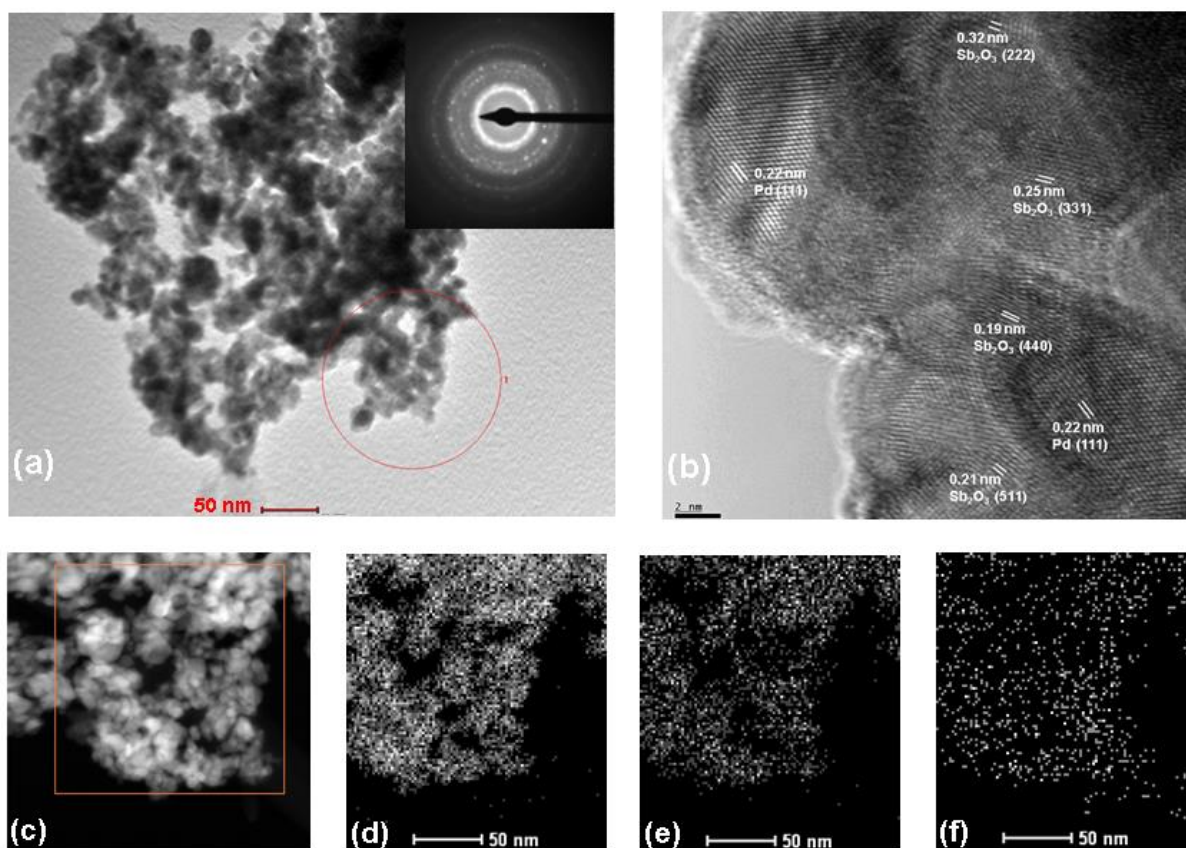
Análise Raman foi usada para confirmar a qualidade cristalina e a composição da amostra. A Figura 61-b mostra o espectro obtido em temperatura ambiente para $\text{Pd/Sb}_2\text{O}_3$. Conforme mostra a figura, o espectro de $\text{Pd/Sb}_2\text{O}_3$ apresenta os modos de vibração característicos da estrutura cúbica de Sb_2O_3 localizados em 86, 122, 193, 255, 375, 453 e 598 cm^{-1} [230,231]. Conforme esperado, devido à insensibilidade da espectroscopia Raman a metais, não foram detectados picos de Pd no espectro obtido. Comparando a figura acima com a Figura 49-d, onde é mostrado o espectro das micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 cúbico, é possível verificar que a funcionalização com Pd produz uma perda na forma e intensidade dos modos vibracionais. Além disso, é observada a ausência das bandas em 147, 356 e 709 cm^{-1} e

a presença de uma nova banda em 598 cm^{-1} . Estas mudanças provavelmente são resultado da incorporação de Pd ao suporte.

Considerando os dados de raios X e espectroscopia Raman pode-se concluir que a mudança observada na morfologia com a funcionalização afeta apenas a superfície das partículas e não afeta a estrutura cristalina do suporte. Assim, é esperado que a atividade observada para Pd/Sb₂O₃ seja resultado de efeitos superficiais.

Caracterizações por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram realizadas na amostra de Pd-Sb₂O₃ no intuito de examinar a distribuição e as dimensões das nanopartículas de Pd sobre o suporte. A Figura 62 apresenta os dados obtidos na análise.

Figura 62: (a) Imagem de TEM da amostra de Pd/Sb₂O₃. A área destacada foi usada para análise de SAED que é mostrada no detalhe; (b) Imagem de HRTEM para um conjunto de nanopartículas de Pd/Sb₂O₃ com indicação dos planos cristalinos identificados; (c-f) Imagem de TEM e mapa dos elementos correspondentes (Pd, Sb e O, respectivamente) obtidos por EDX.



Fonte: Autor.

Conforme mostra a imagem na Figura **62-a**, as partículas na amostra possuem dimensões nanométricas com tamanho variando entre 5 e 25 nm e possuem forma quase esférica. A perda na forma esférica das partículas de Sb_2O_3 está em bom acordo com os dados de FEG-SEM apresentados na Figura **60**. É importante destacar que partículas micrométricas tais como aquelas observadas no FEG-SEM não podem ser vistas utilizando-se TEM e, por isso, não estão presentes na imagem. Considerando-se os dados obtidos por ambas as técnicas, é possível concluir que a amostra de $\text{Pd/Sb}_2\text{O}_3$ é composta tanto por partículas micro- quanto nanométricas. O detalhe mostra o padrão de difração de elétrons (SAED) da área destacada na Figura **62-a**, composto de anéis concêntricos, como esperado, dado que a amostra é composta de partículas cristalinas com diferentes orientações.

A imagem de HRTEM (Figura **62-b**) da área selecionada confirmou a múltipla orientação das partículas de óxido. A partir da imagem foi possível detectar os planos (222), (331), (440) e (511) da fase cúbica de Sb_2O_3 e o plano (111) de Pd cúbico. As regiões mais opacas na figura, onde não é possível distinguir planos atômicos, são regiões fora do eixo de zona.

Devido à proximidade dos números atômicos (Z) de Pd (Z = 46) e Sb (Z = 51), um contraste adequado não foi obtido na imagem, tornando a determinação da distribuição dos elementos inconclusiva. A fim de contornar esta limitação, uma área da amostra foi selecionada, e um mapa dos elementos foi obtido por EDX (Figura **62-c**). A análise mostra que as nanopartículas de Pd estão uniformemente distribuídas sobre toda a superfície da amostra. A razão em massa de O/Sb é igual a 0,17 que concorda perfeitamente com o valor esperado para Sb_2O_3 . A razão em massa de Pd/Sb é igual a 0,5, valor acima do esperado visto que foram utilizadas 20% em massa de Pd na síntese. A discrepância nesses valores está relacionada ao uso de partículas nanométricas na análise de TEM (apenas uma pequena fração da amostra é analisada); além disso, nanopartículas de Pd aderem mais facilmente às estruturas nanométricas de Sb_2O_3 , desbalanceando a razão em massa de Pd/Sb.

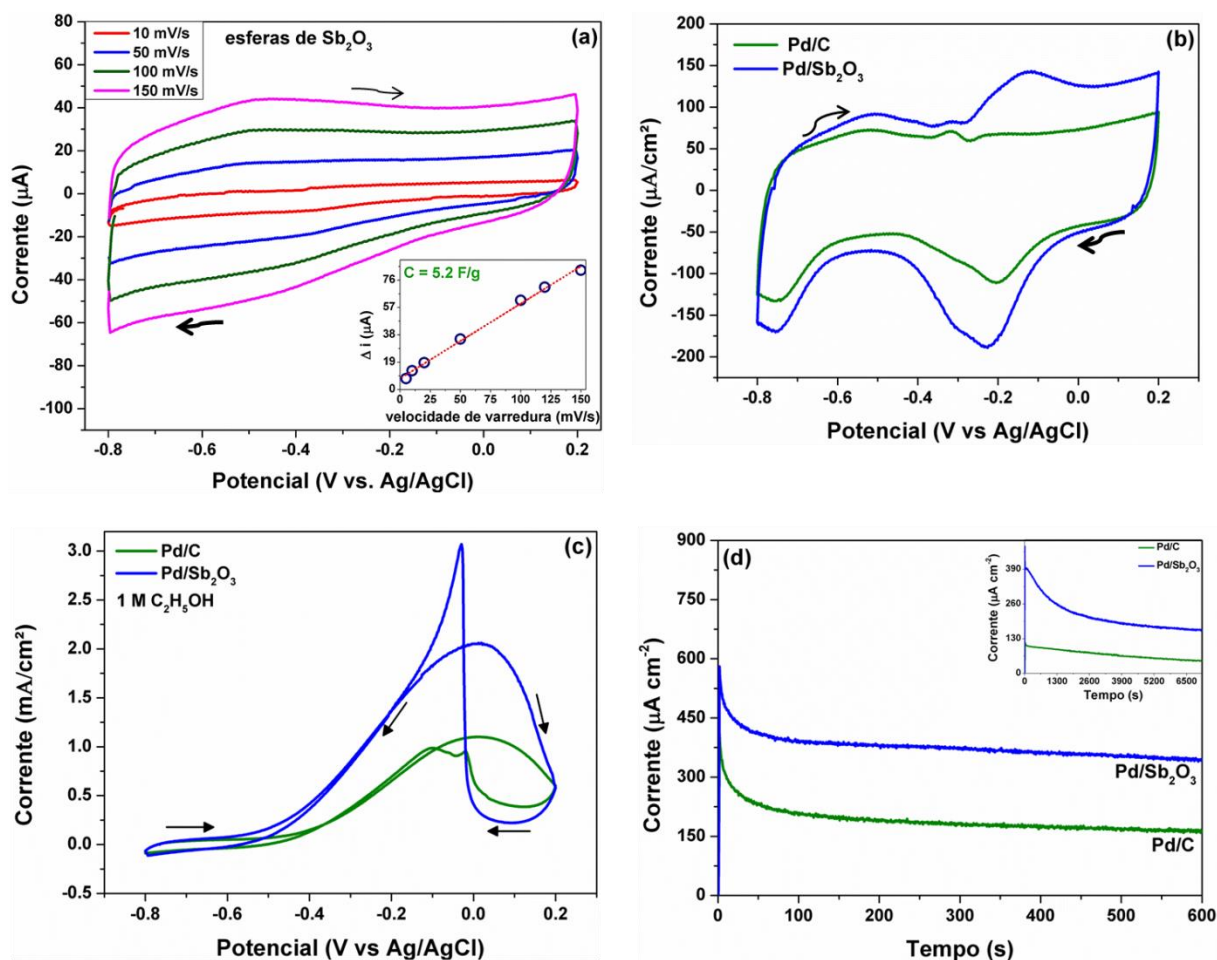
Após a caracterização morfológica e estrutural foi realizada a caracterização eletroquímica da amostra.

A literatura das propriedades eletroquímicas de Sb_2O_3 em meio aquoso é escassa, a maioria dos dados publicados refere-se ao seu comportamento em solventes orgânicos relacionados a baterias de íons sódio e íons lítio. Assim, antes de testar a atividade eletrocatalítica e as propriedades sensoras do $\text{Pd/Sb}_2\text{O}_3$ para etanol, foram realizados estudos de voltametria cíclica das micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 no intuito de obter informações

intrínsecas sobre o material *as-grown*. O eletrodo de trabalho foi preparado conforme descrito na sessão 5.3.1.

A Figura 63-a apresenta as curvas de corrente-potencial obtidas para Sb_2O_3 em taxas de varreduras diferentes variando entre 10 e 150 mV s^{-1} .

Figura 63: (a) Voltamogramas cíclicos para o suporte Sb_2O_3 em diferentes taxas de varredura. O detalhe mostra o gráfico de Δi versus velocidade de varredura e o ajuste linear usado para determinar a capacitância específica; (b) Perfis VC comparativos para Pd- Sb_2O_3 e Pd-C em 0,1 M de KOH; (c) perfis VC de oxidação de etanol nos eletrodos de Pd- Sb_2O_3 e Pd/C; (d) medidas de cronoamperometria em uma solução de 0,1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ para Pd- Sb_2O_3 e Pd/. O detalhe mostra a mesma medida de cronoamperometria para um período de 2 horas.



Fonte: Autor.

No geral, as VCs de Sb_2O_3 mostram um comportamento pseudo-capacitivo típico da interface sem nenhum pico evidente ao longo da janela de potencial. Conforme a velocidade

de varredura aumenta a camada de difusão diminui e como consequência a corrente detectada aumenta. A partir das VCs obtidas, a capacitância específica de Sb_2O_3 foi estimada de acordo com o método descrito por E. Gileadi [241], no qual o módulo da diferença entre as correntes anódica e catódica ($\Delta i = i_a - i_c$, onde i_a e i_c correspondem às correntes anódica e catódica, respectivamente), em um dado potencial (-0,3 V), é plotada como uma função da taxa de varredura; a inclinação da curva corresponde a duas vezes (2x) o valor da pseudo-capacitância. O detalhe na Figura **63-a** mostra a curva construída a partir das VCs. A capacitância específica (C_e) foi determinada como 5,2 F/g. Este valor pode ser considerado baixo quando comparado a óxidos tais como TiO_2 , RuO_2 e ITO, mas este valor está em bom acordo com os valores obtidos para óxidos como SnO_2 , ATO, GO e RGOSb [242–246].

O perfil VC para a amostra de $\text{Pd/Sb}_2\text{O}_3$ é mostrado na Figura **63-b**. É possível observar que o perfil VC de $\text{Pd/Sb}_2\text{O}_3$ é consideravelmente diferente daquele da amostra de Sb_2O_3 . Em potenciais entre $-0,8 < E < -0,3$ V, as correntes voltamétricas podem ser descritas pelos processos de adsorção, absorção e dessorção de hidrogênio na fase de Pd [247]. Em potenciais mais positivos que -0,2 V, as correntes estão relacionadas a formação (correntes anódicas) e redução (correntes catódicas) de óxidos de paládio (PdO).

Considerando que carbono é o suporte mais comumente utilizado para nanopartículas de Pd, o perfil VC de uma amostra de Pd ancorado em carbono (Pd-C), sintetizado através de um processo semelhante ao de $\text{Pd/Sb}_2\text{O}_3$ utilizando a mesma concentração de Pd, também é mostrado na Figura **63-b** para comparação. Há uma diferença na magnitude das correntes relacionadas à formação de PdO entre $\text{Pd-Sb}_2\text{O}_3$ e Pd-C (varredura anódica): o eletrodo de $\text{Pd-Sb}_2\text{O}_3$ parece formar uma quantidade maior de óxido do que o de Pd-C. O aumento da formação de óxidos de Pd em $\text{Pd-Sb}_2\text{O}_3$ com relação a Pd-C pode ser uma indicação de maiores quantidades de sítios ativos para a formação de PdO no primeiro, provavelmente devido à interface metal-óxido e as interações eletrônicas entre essas fases associadas às interações metal-suporte forte (SMSI) [248–252]. Assim, através das VCs é possível concluir que a superfície do Sb_2O_3 foi funcionalizada com nanopartículas de Pd e o material resultante apresenta propriedades distintas de Pd ancorado sobre um suporte “inerte” tal como carbono.

Baseado em relatos anteriores mostrando que metais óxidos podem melhorar a densidade de corrente de oxidação de etanol sobre platina [249], o comportamento eletrocatalítico de $\text{Pd-Sb}_2\text{O}_3$ para oxidação de etanol foi sondado por voltametria cíclica e cronoamperometria em um potencial fixo. As curvas VC obtidas utilizando-se 1,0 M de etanol em solução de 0,1 M KOH, para $\text{Pd-Sb}_2\text{O}_3$ e Pd-C, são mostradas na Figura **63-c**.

Para ambos os eletrodos, o perfil VC apresenta um pico de oxidação em cerca de 0,0 V na varredura direta; na varredura reversa, uma reativação da superfície define um novo pico em potenciais próximos a -0,1 V.

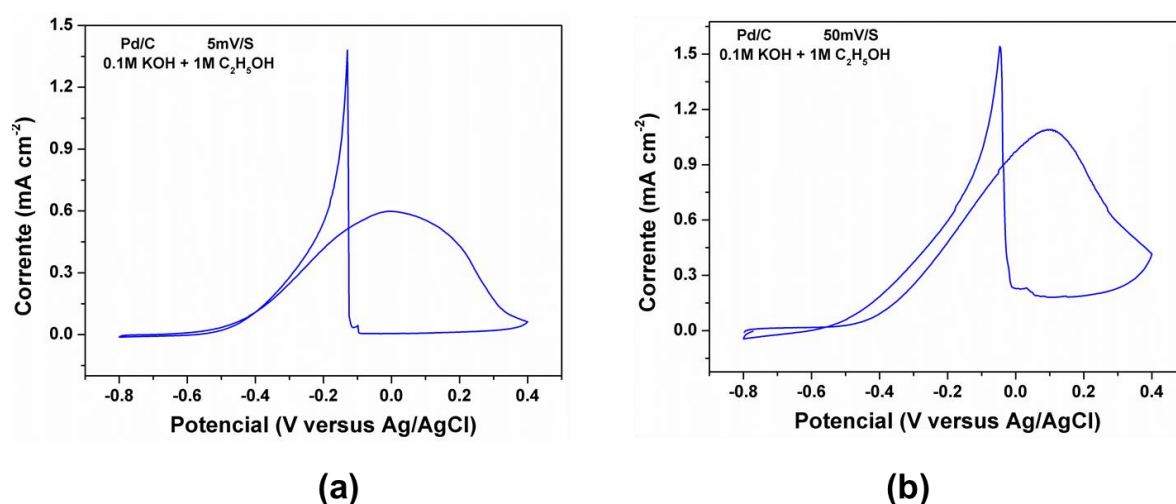
Em baixos potenciais, o etanol é adsorvido nos sítios do catalisador Pd que bloqueia a adsorção de hidrogênio. Como mostrado nos voltamogramas, a região de dessorção/adsorção de hidrogênio é fortemente suprimida na presença de etanol. O etanol adsorvido pode ser dissociado e interagir com espécies contendo oxigênio, iniciando a reação de oxidação de etanol (EOR) em $\sim -0,6$ V. A reação prossegue e a corrente aumenta com o potencial alcançando o valor máximo em 0,0 V. Em seguida, a corrente começa a diminuir em potenciais mais elevados devido à formação de óxido de Pd na superfície do catalisador o qual bloqueia os sítios ativos para adsorção de etanol reduzindo a atividade eletrocatalítica. Na varredura reversa, o óxido de paládio é reduzido liberando os sítios ativos e a atividade eletrocatalítica é recuperada dando origem a um novo pico em $\sim -0,1$ V.

O potencial de início (*onset potential*), definido aqui como o valor do potencial onde a densidade de corrente é 10% da densidade de corrente de pico, para a oxidação eletroquímica de etanol é cerca de -0,48 V para Pd-Sb₂O₃ e -0,43V para Pd-C, o que sugere uma maior atividade para as nanopartículas de Pd suportadas em Sb₂O₃. Além disso, fazendo uma comparação dos perfis VC obtido para ambos os eletrodos, duas características podem ser destacadas: i) Pd-Sb₂O₃ apresenta maiores correntes de oxidação que Pd-C, e ii) na varredura reversa, as correntes de reativação em $\sim 0,0$ V são muito mais intensas para Pd-Sb₂O₃ do que para Pd/C. Estas características reforçam a eficiência da atividade catalítica de Pd-Sb₂O₃.

De acordo com algumas publicações [253,254], a taxa entre a densidade de corrente obtida na varredura direta (I_f) e a densidade de corrente observada na varredura reversa (I_r), isto é, (I_f/I_r) pode indicar a tolerância da superfície ao envenenamento causado por espécies carbonáceas formadas durante a oxidação do etanol. Nestas publicações, sugere-se que quanto maior o valor da taxa I_f/I_r maior a tolerância a intermediários carbonáceos. A taxa de I_f/I_r para os catalisadores Pd-Sb₂O₃ e Pd-C foi calculado como 0,67 e 1,16, respectivamente, o que indica que Pd-C poderia ser mais resistente ao envenenamento da superfície. Contudo, esses valores devem ser interpretados com cuidado, dado que a reativação da superfície está relacionada à quantidade de óxidos formados na varredura direta. Além disso, a presença ou não de espécies carbonáceas adsorvidas na superfície do eletrodo poderia ser determinada apenas através de uma sonda *in situ* adequada, por exemplo, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) eletroquímica *in situ*.

De fato, há um consenso na comunidade de eletrocatalise de que, quanto maior a quantidade de óxido formado na superfície, maior a corrente de reativação [255]. Isso pode ser facilmente observado através da realização de CVs com um potencial superior mais alto, por exemplo, +0,4 V (vs. Ag/AgCl), conforme mostrado na Figura 64 para Pd/C em duas taxas de varredura distintas (5 e 50 mV/s).

Figura 64: Voltamogramas cíclicos para catalisador Pd/C em uma solução de 0,1 M KOH + 1,0 M C₂H₅OH a uma (a) velocidade de varredura de 5 mV/s (b) e 50 mV/s usando um limite positivo superior de 0,4 V vs. Ag/AgCl (3M).



Fonte: Autor.

Note que, utilizando um potencial mais alto (limite superior), uma corrente de reativação mais alta é observada na presença de 1M de etanol (Figura 64). Nesse caso, as taxas I_f/I_r são 0,43 e 0,71 para velocidades de varredura de 5 e 50 mV/s, respectivamente, o que poderia sugerir baixa resistência ao envenenamento da superfície por espécies carbonáceas. No entanto, nesse caso, o aumento da corrente de reativação está relacionado ao aumento da formação de óxido de paládio em função do uso de um potencial mais alto (limite superior).

Isso confirma que os resultados apresentados na Figura 63-c refletem uma propriedade intrínseca do material nas condições experimentais utilizadas. O Pd/Sb₂O₃ apresenta correntes de reativação mais altas que Pd/C devido à maior quantidade de óxidos formados em sua superfície na mesma janela de potencial (Figura 63-b), o que explica a redução na taxa I_f/I_r ; o processo não está necessariamente relacionado ao envenenamento da superfície.

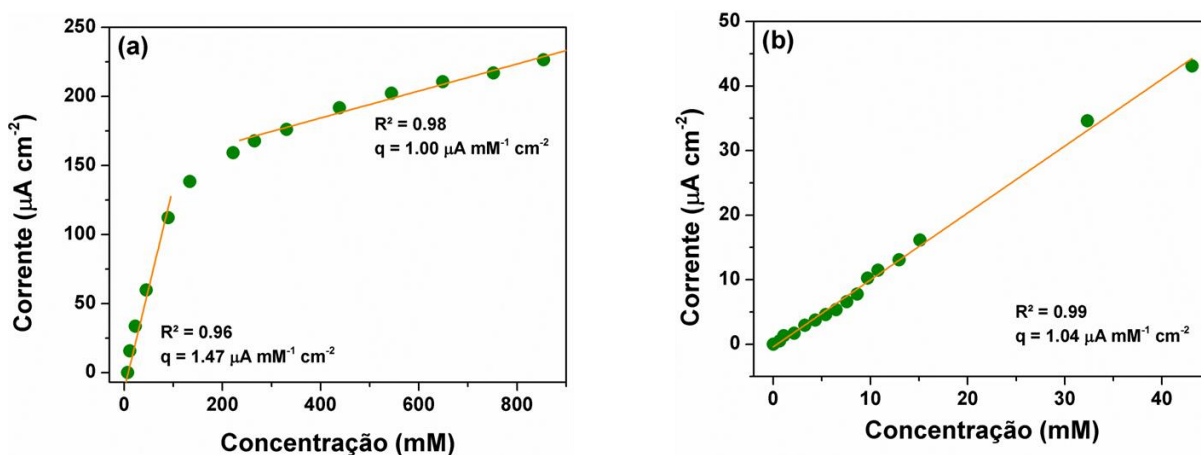
Embora, os resultados das VCs indiquem uma atividade catalítica superior para Pd-Sb₂O₃ em relação à Pd-C, experimentos cronoamperométricos em um potencial fixo são mais

adequados para determinar a atividade de um eletrocatalisador. A razão é que experimentos potenciodinâmicos tais como varreduras voltamétricas podem envolver correntes pseudo-capacitivas transientes relacionadas a processos de adsorção distintos (não-faradáicos) e, portanto, podem ser apropriadas para discutir a taxa de uma dada reação faradáica. Assim, um experimento potenciostático (cronoamperometria) em um potencial fixo de -0,3V foi realizado, conforme mostra a Figura **63-d**.

A densidade de corrente para Pd-Sb₂O₃ é maior que a de Pd/C ao longo de todo o intervalo de tempo. Nos primeiros 100 s verifica-se que a densidade de corrente diminui rapidamente, para ambos os eletrodos, e então começa a decair lentamente até atingir o estado quase estacionário. Experimentos de longo prazo (detalhe da Figura **63-d**) mostraram que mesmo após duas horas de polarização, uma densidade de corrente quase estacionária de 160 $\mu\text{A cm}^{-2}$ foi obtida para Pd-Sb₂O₃, que é 3,3x maior do que a apresentada para Pd-C (48 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Este resultado indica que Pd-Sb₂O₃ apresenta maior atividade catalítica e é mais estável que Pd-C para oxidação de etanol [253,256]. Além disso, este resultado indica que a presença de Sb₂O₃ praticamente multiplica por 2 a atividade eletrocatalítica do Pd. Essa descoberta é de importância primordial, considerando que alguns artigos publicados na literatura têm mostrado que a adição de óxidos tais como RuO₂ diminui a atividade catalítica de Pd em meio alcalino para a oxidação de etanol [165]. Além disso, de acordo com a revisão bibliográfica realizada, este é o primeiro relato que demonstra que o uso de Sb₂O₃ como suporte aumenta a atividade eletroquímica de Pd para a oxidação de etanol.

Considerando a alta atividade eletroquímica de Pd/ Sb₂O₃ para a oxidação de etanol, este material foi testado como um sensor amperométrico. Para esta análise foi utilizada a mesma célula eletroquímica e o mesmo procedimento de preparação do eletrodo descrito na seção **5.3.1**. A curva de calibração foi obtida medindo-se a corrente em um potencial fixado em -0,15 V (curvas cronoamperométricas semelhantes às mostradas na Figura **63-d**) após a adição de quantidades crescentes de etanol no eletrólito de suporte. As correntes foram amostradas 180 s após a adição de etanol na célula eletroquímica. As curvas analíticas são mostradas na Figura **65** junto com o ajuste linear dos dados obtidos.

Figura 65: Curva de calibração da amostra de Pd/Sb₂O₃ para detecção de etanol com concentrações até (a) 900 mM e (b) 50 mM.



Fonte: Autor.

Conforme mostra a Figura 65-a, há duas regiões distintas na curva de calibração (em baixas e altas concentrações) com uma clara resposta linear para a corrente como função da concentração de etanol. Além disso, não há um limite de saturação superior para o sensor amperométrico na faixa testada. A sensibilidade (q), definida como a inclinação da reta obtida no ajuste linear, foi determinada em ambas as faixas de concentração. A região em baixas concentrações de etanol, entre 0 e 90 mM, tem uma sensibilidade ligeiramente maior ($1,47 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$) que a região em altas concentrações de etanol, entre 220 e 850 mM, cuja sensibilidade é de $1,00 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Como mostra a Figura 65-b, considerando uma faixa de concentração menor (até 50 mM) um fator de correlação de 0,99 e uma sensibilidade de $1,04 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ são obtidos. Esses valores de sensibilidade estão em bom acordo com os valores reportados para outros sensores de etanol baseados em óxidos [257–259]. Rahman et al. [260] e Alqahtani et al. [261], por exemplo, reportaram uma sensibilidade de 2,19 e 2,93 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ para sensores de etanol construídos a partir de *nanokernels* de Co₃O₄ dopado com Sm e α -Fe₂O₃ mesoporoso dopado com Ag, respectivamente.

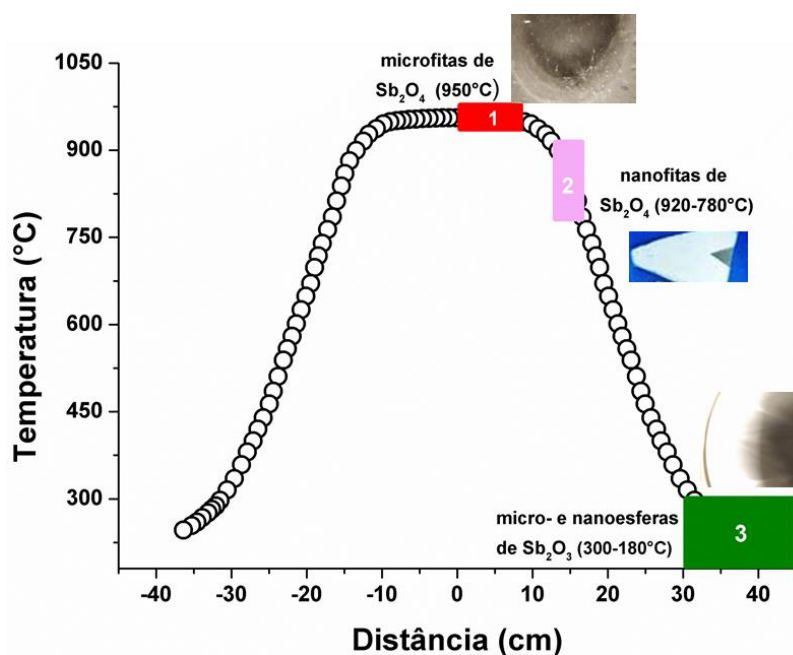
O limite de detecção (calculado conforme descrição na referência [262]) para Pd/Sb₂O₃ foi determinado como 0,10 μM . Limites de detecção similares também têm sido obtidos para sensores de etanol baseados em eletrodos cobertos com Pd e PdNi e camadas de espuma de níquel revestidas com filmes finos catalisadores [263–266]. A boa sensibilidade e o baixo limite de detecção, indicam que Pd/Sb₂O₃ é bastante promissor para aplicação em um sensor amperométrico não-enzimático de etanol.

6.2 TETRÓXIDO DE ANTIMÔNIO (Sb_2O_4)

Tradicionalmente, nanoestruturas de Sb_2O_4 , têm sido obtidas através de sínteses químicas tais como microemulsão, hidrotermal, solvotérmica, etc. [12]. A síntese de nanofios de Sb_2O_4 via oxidação do mineral estibinita e de nanopartículas pela oxidação de Sb_2O_3 também têm sido reportadas na literatura [89,105]. No entanto, o processo de síntese via oxidação térmica de Sb têm sido pouco explorada na produção de nanoestruturas de Sb_2O_4 apesar de suas vantagens tais como alta reprodutibilidade, bom rendimento e baixa emissão de resíduos.

Assim, neste trabalho, amostras de Sb_2O_4 foram sintetizadas através da técnica de oxidação térmica associada ao mecanismo vapor-líquido-sólido, conforme descrito na **seção 5.1.2**. Devido ao gradiente de temperatura no forno, foram obtidas amostras em três regiões distintas do forno com morfologias e estruturas cristalinas diferentes. A Figura 66 apresenta o mapa de temperatura com a indicação das regiões onde estas estruturas foram obtidas acompanhadas de fotos das amostras *as-grown* onde o seu aspecto macroscópico pode ser observado.

Figura 66: Perfil de temperatura do forno Lindberg Blue M para temperatura de patamar de 950 °C usado na síntese de Sb_2O_4 . Em detalhe observa-se o caráter macroscópico de cada amostra produzida nas diferentes regiões do forno.



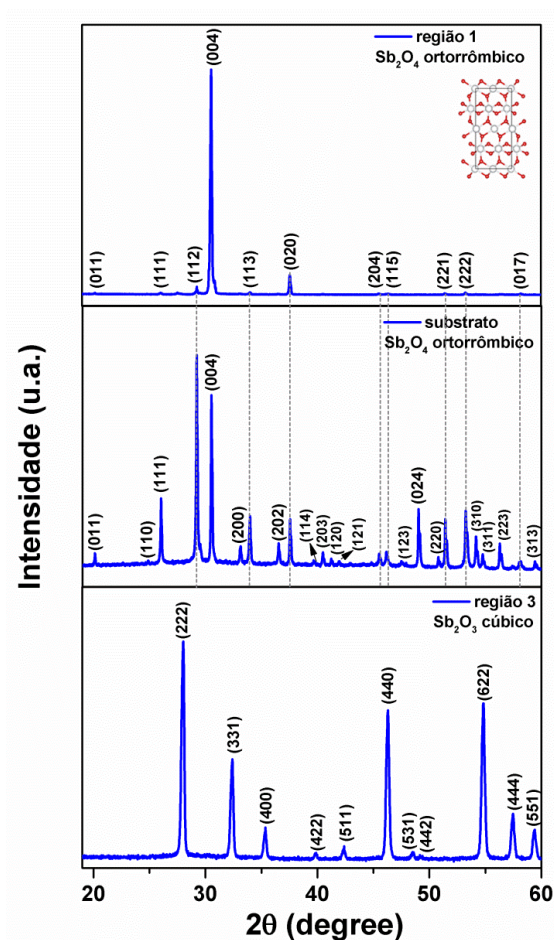
Fonte: Autor.

Conforme mostra a Figura 66, na região 1 ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$) foram coletadas microfítas translúcidas nas bordas do cadinho, na região 2 ($920\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 780\text{ }^{\circ}\text{C}$) nanoestruturas de coloração branca cresceram sobre os substratos dando origem a uma morfologia conhecida como “prato de macarrão” e na região 3 ($250\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) um pó claro, constituído por partículas, foi depositado nas paredes do tubo.

É importante ressaltar que apenas os substratos localizados na faixa de temperatura indicada ($780\text{ a }920\text{ }^{\circ}\text{C}$) na Figura 66 são completamente recobertos com material. Assim, a zona de crescimento efetivo está localizada entre 12,5 e 17,0 cm.

Inicialmente, as amostras obtidas foram caracterizadas estruturalmente através de medidas de difratometria de raios X no intuito de identificar a fase e avaliar a cristalinidade das amostras *as-grown*. A Figura 67 apresenta os padrões de difração obtidos para cada estrutura.

Figura 67: Padrão de difração de raios X obtido para as amostras *as-grown* coletadas na (a) região 1, (b) nos substratos e na (c) região 3. O detalhe em (a) mostra o esquema da estrutura cristalina de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$.



Fonte: Autor.

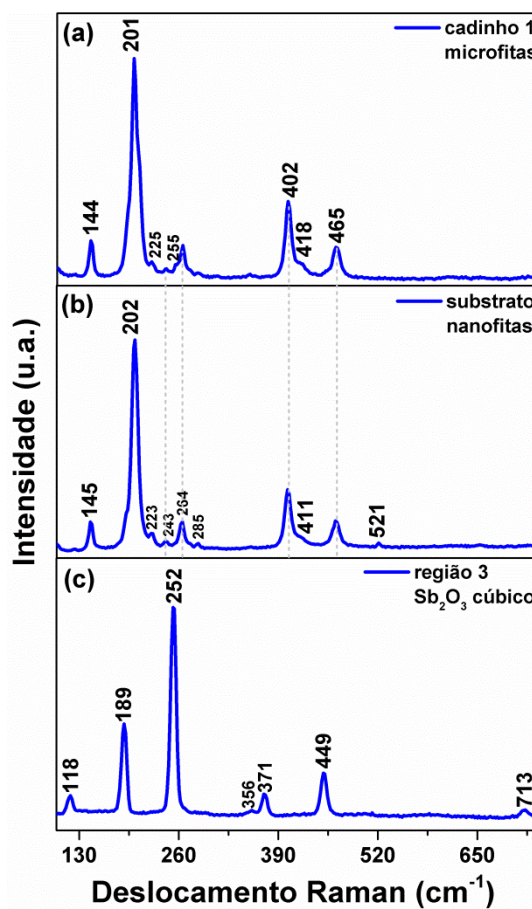
Todas as amostras coletadas apresentam alto grau de cristalinidade conforme indica os picos estreitos e bem definidos nos padrões de difração mostrados na **Figura 67**. A amostra coletada na região 1 e as nanoestruturas crescidas sobre os substratos foram indexadas como a fase ortorrômbica de Sb_2O_4 (JCPDS 71-0143) com parâmetros de rede $a = 5,456 \text{ \AA}$, $b = 4,814 \text{ \AA}$, $c = 11,787 \text{ \AA}$. O detalhe na **Figura 67-a** mostra a estrutura de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ indexado nos difratogramas. A amostra coletada na região 3 é constituída por partículas de Sb_2O_3 cúbico (JCPDS 72-1854) com parâmetro de rede $a = b = c = 11,100 \text{ \AA}$. Os padrões de difração obtidos estão em bom acordo com os dados apresentados na literatura para estas estruturas [72,267].

A amostra $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ coletada na região 1 (**Figura 67-a**) apresenta forte orientação ao longo do plano (004), indicando que o crescimento pode ocorrer preferencialmente na direção perpendicular a esse plano. O plano (004) tem uma intensidade 25 vezes maior que o do plano (112), que teoricamente é previsto para ser o de maior intensidade.

No difratograma das estruturas crescidas sobre o substrato é possível observar dois picos mais intensos representando os planos cristalinos (112) e (004). A razão experimental entre as intensidades desses picos é $I_{(004)}/I_{(112)} = 0,82$ enquanto a razão prevista teoricamente é 0,30. Esse resultado indica que não há orientação preferencial para o crescimento; pelo contrário, ele indica uma competição entre os planos cristalinos (004) e (112).

Espectroscopia Raman também foi usada para avaliar a qualidade cristalina e a composição da amostra. A **Figura 68** apresenta os espectros Raman, obtidos em temperatura ambiente, das amostras *as-grown*.

Figura 68: Espectro Raman obtido para as (a) microfítas coletadas na região 1 e para as (b) nanofítas ramificada crescidas sobre os substratos.



Fonte: Autor.

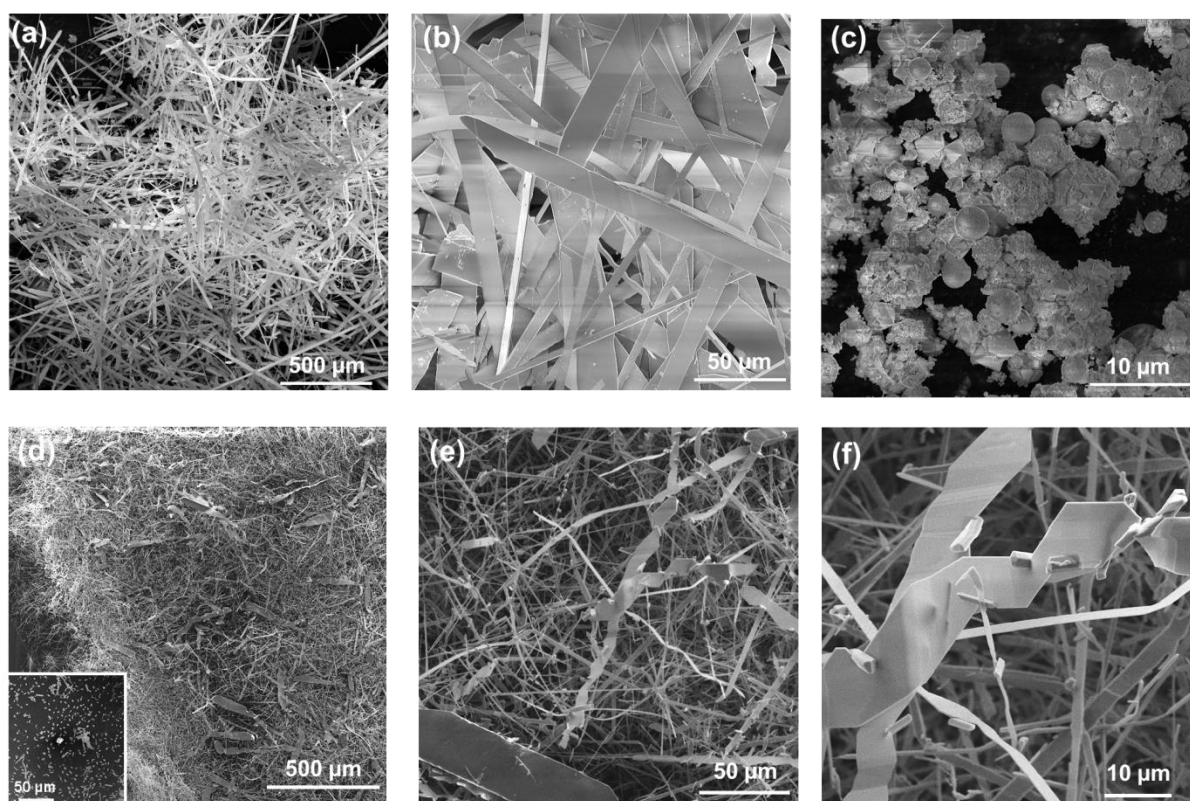
O espectro Raman das microfítas coletadas na região 1 e das nanoestruturas crescidas sobre os substratos (**Figura 68**) apresenta bandas em $\sim 144, 202, 224, 243, 255, 264, 285, 402, 41, 418$ e 465 cm^{-1} em bom acordo com o que tem sido reportado na literatura para o *bulk* de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e nanofios de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ [105,232]. O espectro Raman das microesferas e tetraedros coletados na região 3 (**Figura 68-c**) apresenta bandas em $118, 189, 252, 356, 371, 449$ e 713 cm^{-1} correspondente a assinatura de Sb_2O_3 cúbico. A presença de picos intensos e bem definidos nos espectros é uma evidência da qualidade cristalina das amostras, em concordância com os dados de difratometria de raios X apresentados.

Dada a estrutura cristalina complexa da cervantita (grupo espacial $\text{Pna}2_1$), o espectro Raman mostra um comportamento complexo com três modos vibracionais principais que podem ser relacionados às assinaturas das ligações $\text{O}-\text{Sb}^{3+}-\text{O}$, $\text{O}-\text{Sb}^{5+}-\text{O}$ e $\text{Sb}^{3+}-\text{O}-\text{Sb}^{5+}$ [12]. As bandas abaixo de 400 cm^{-1} pertencem aos modos de rede externos controlados pelo grupo espacial do cristal e pelo acoplamento de células unitárias, enquanto que as bandas registradas acima de 400 cm^{-1} são principalmente controladas pelas características estruturais das cadeias

poliméricas de Sb-O [268]. Assim, as bandas em 144, 202 e 264 cm^{-1} estão associadas à vibração O–Sb³⁺–O no poliedro tetragonal SbO₄ e as bandas em 402 e 464 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento da ligação Sb³⁺–O–Sb⁵⁺ [12]. O pico localizado em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ é assinatura de silício e, resulta do uso deste material como substrato para o crescimento.

A morfologia das amostras obtidas na síntese foi avaliada através de FEG-SEM. Na Figura 69 são mostradas as imagens obtidas para as estruturas coletadas nas três regiões do forno.

Figura 69: Imagens de FEG-SEM das amostras coletadas na (a-b) região 1, (c) na região 3 e (d-f) nos substratos.



Fonte: Autor.

A partir da Figura 69-a,b é possível verificar que as microestruturas coletadas na região 1 do forno, sobre as bordas do cadinho contendo precursor, têm morfologia do tipo fita (seção transversal retangular). As microfibras são longas e flexíveis e possuem superfície lisa e homogênea, livre de ramificações e/ou outros indícios de renucleação. A largura das estruturas é bastante heterogênea variando entre 1,60 e 26,0 μm enquanto a espessura das microfibras, estimada como um décimo da largura, varia entre 0,16 e 2,60 μm .

Conforme mostra Figura **69-c**, o pó esbranquiçado coletado na região 3 do forno é constituído por uma mistura de micro- e nanoesferas e partículas octaédricas, semelhantes as estruturas observadas na mesma região na síntese de Sb_2O_3 (Figura **47-d**). Nessa síntese, também se observa a formação das microesferas a partir da aglomeração das partículas (Figura **69-c**). O diâmetro das esferas varia entre 0,40 e 6,50 μm e os octaedros têm dimensões entre 0,18 e 3,70 μm . Este resultado mostra que é possível obter micro- e nanoesferas da fase cúbica de Sb_2O_3 tanto através dos processos de redução carbotérmica quanto oxidação térmica.

As estruturas crescidas sobre os substratos apresentam uma distribuição uniforme ao longo de toda a superfície, recobrando-o completamente conforme se observa na Figura **69-d**. Além disso, pode se observar através das imagens na Figura **69-d,e** que a amostra consiste de estruturas mistas com diferentes morfologias: nanofitas ramificadas, fitas e bastões de formas variadas.

As nanofitas são longas com comprimento variando entre dezenas e centenas de microns e com a largura variando entre 0,8 e 9,7 μm . A partir da Figura **69-e** é possível verificar que as microfítas têm uma estrutura complexa com dobras ao longo de todo o seu comprimento dando origem a uma nanofita em forma de zigue-zague. Essas estruturas apresentam um intenso processo de renucleação que resulta na formação de bastões nos pontos de dobramento como pode ser observado na Figura **69-f**. Os bastões germinados possuem formas variadas e têm largura variando de 0,33 a 2,44 μm .

A morfologia de zigue-zague das nanofitas pode estar associada com um processo de competição entre planos cristalinos, iniciado a partir de fatores tais como deformação por cisalhamento e ligeiras flutuações nas condições da reação (pressão parcial dos reagentes, temperatura, etc.), que afetam diretamente a direção de crescimento. [269,270] É bem conhecido que a tensão por cisalhamento é alta em estruturas como nanopartículas, nanofitas e filmes finos nanoestruturados [271,272]. A deformação por cisalhamento atua liberando a tensão, permitindo que a estrutura em zigue-zague possa ser construída. Os pontos de dobramento nas nanofitas resultantes da mudança abrupta na direção de crescimento são superfícies ricas em defeitos atômicos o que os torna pontos favoráveis para renucleação dos bastões vistos na Figura **69-f**.

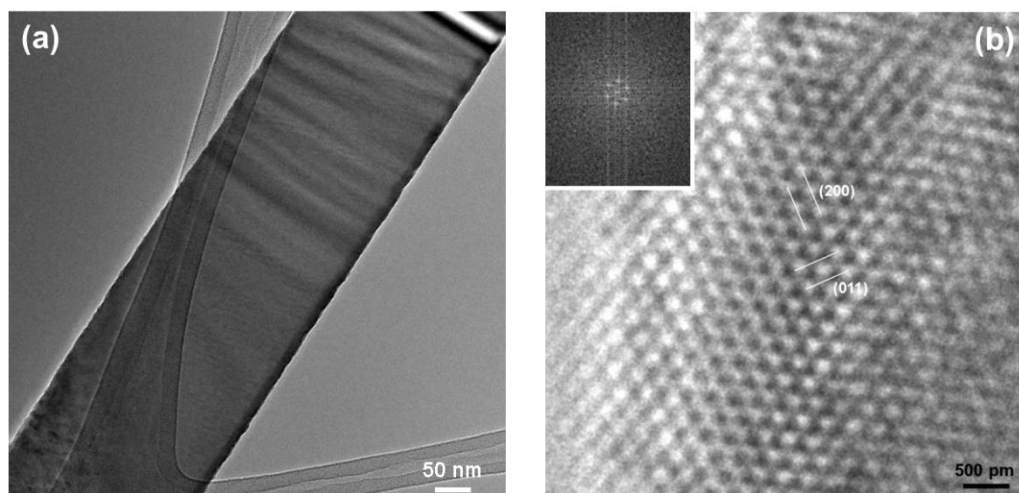
Essa morfologia do tipo zigue-zague têm sido observada nas sínteses de outros semicondutores tradicionais tais como Si e SnO_2 , em materiais ternários nanoestruturados e isolantes topológicos como Bi_2Se_3 [28,273,274]. Hui et al. [275], por exemplo, reportou a síntese de nanofios de nitreto de alumínio dopados com Mg, com morfologia zigue-zague,

crescidos sobre substratos de safira utilizando o método CVD. Os nanofios apresentam estrutura altamente simétrica e dada sua morfologia apresentam anisotropia magnética. Zhai et al [271], por sua vez, produziu nanofios em zigue-zague de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ utilizando o método de deposição química a vapor de metal-orgânico (MOCVD) com fortes propriedades luminescentes na região do verde.

As outras microestruturas observadas na Figura 69-e são basicamente fitas e bastões com formas irregulares. Estas estruturas são longas atingindo algumas dezenas de microns de comprimento e possuem largura variando entre 0,17 e 5,0 μm . Por outro lado, eles não apresentam nenhum processo de renucleação, como o observado nas nanofitas em forma de zigue-zague. Estruturas semelhantes a essas também são observadas, em menor quantidade, em regiões próximas as bordas do substrato onde não houve deposição do filme fino de Au como mostra o detalhe na Figura 69-d.

A morfologia e a estrutura das nanofitas de Sb_2O_4 também foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figura 70).

Figura 70: (a) Imagem de TEM de uma nanofita de Sb_2O_4 e (b) imagem de HRTEM de uma região na borda da nanofita.



Fonte: Autor.

A Figura 70-a apresenta a imagem de TEM de uma nanofita de Sb_2O_4 crescida sobre os substratos de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Au}$. A estrutura se assemelha àquelas observadas na Figura 69 com uma morfologia retangular e contornos regulares sem partícula catalisadora na extremidade. A nanofita possui alguns microns de comprimento, uma largura de 270 nm e uma espessura estimada em 27 nm. Na Figura 70-b é mostrada uma imagem de HRTEM de uma região na borda da nanofita na qual foram detectados os planos (200) e (011) da fase ortorrômbica de

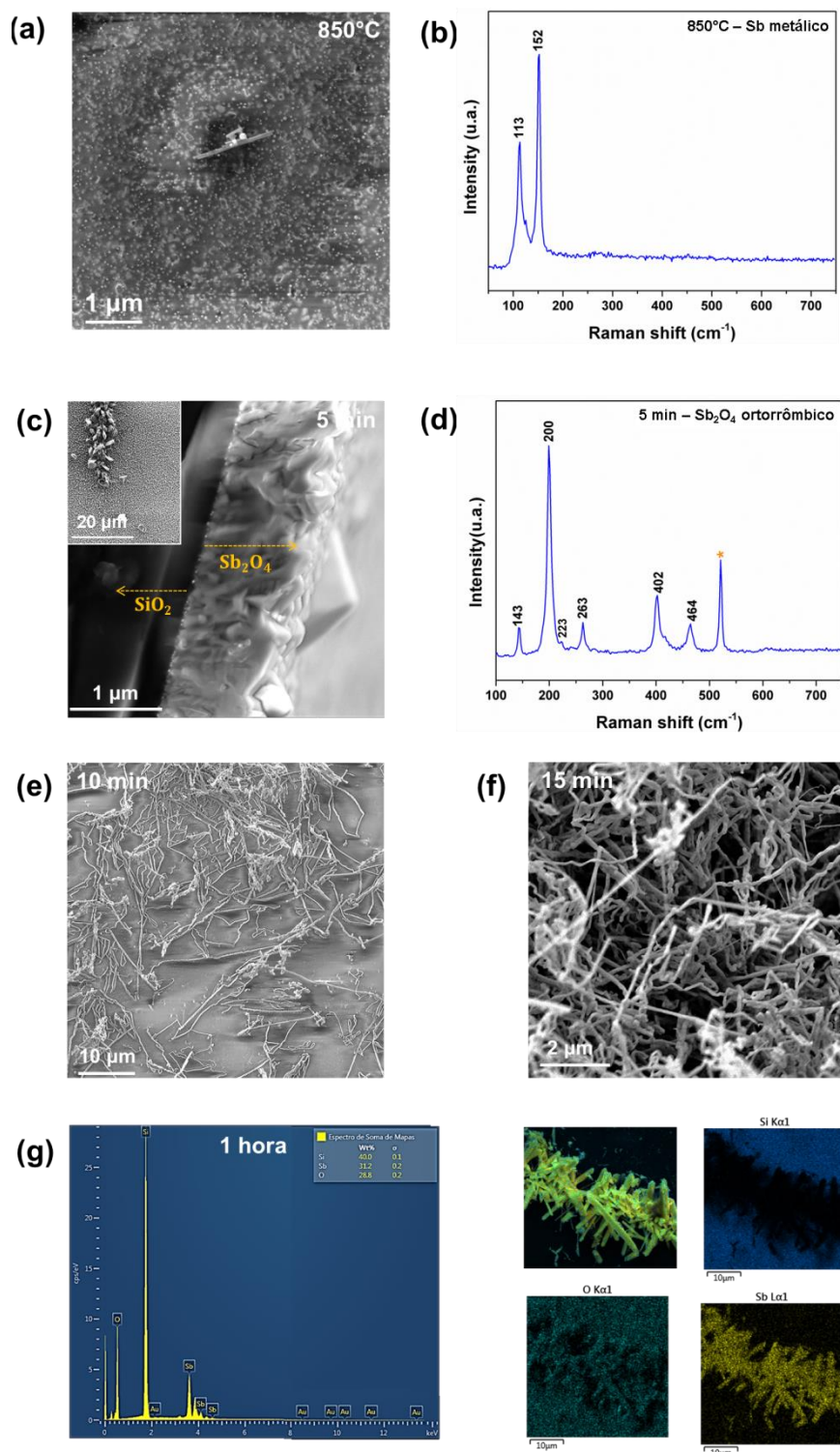
Sb_2O_4 , corroborando os dados de DRX e espectroscopia Raman. O detalhe no canto direito da figura apresenta a Transformada de Fourier (FFT) da imagem de HRTEM. O padrão obtido por FFT, com pontos simetricamente organizados, confirma o caráter monocristalino da nanofita.

Embora nanopartículas de Au tenham sido utilizadas como catalisadores para o crescimento das amostras, nenhuma partícula catalisadora, foi identificada nas extremidades das fitas e bastões, como esperado para um crescimento VLS típico.

Vários testes foram realizados a fim de responder a essa questão. No primeiro teste, foram realizadas sínteses partindo das mesmas condições iniciais, porém utilizando substratos de Si/SiO₂ com Au apenas em algumas regiões de sua superfície. Em geral, o que se observa é que há crescimento significativo apenas nas regiões onde as partículas catalisadoras de Au foram depositadas (vide detalhe da Figura **69-a**). Esse teste prova que as partículas de Au têm um papel fundamental no crescimento das estruturas.

A partir disso, foram realizadas novas sínteses utilizando substratos de Si/SiO₂/Au com interrupções intencionais em diferentes momentos no intuito de determinar o mecanismo de crescimento das nanofitas em zigue-zague e entender o porquê Au não está presente nas extremidades das nanoestruturas, como em processo VLS típico. As interrupções foram feitas: i) durante o aquecimento em 850°C (antes do início da oxidação) e em ii) 5 min iii) 10 min e iv) 15 min após o começo da oxidação. A Figura **71** apresenta imagens de FEG-SEM das estruturas obtidas em cada uma das sínteses.

Figura 71: Imagens de FEG-SEM do substrato cuja síntese foi interrompida em (a) 850°C antes da oxidação e após (c) 5 min, (e) 10 min e (f) 15 min o início da oxidação. O espectro Raman da amostra obtida em 850°C e após 5 min de oxidação é mostrado nos painéis (b) e (d), respectivamente. No painel (g) é apresentado um mapa de composição para uma região da amostra obtida após 1 hora de oxidação.



Fonte: Autor.

Conforme mostra a Figura 71-a, a superfície do substrato cuja síntese foi interrompida em 850°C está repleto de partículas arredondadas com tamanhos variando entre 5 e 100 nm. O espectro Raman da superfície desse substrato é mostrado na Figura 71-b. Devido à elevada supersaturação, apenas as bandas características de Sb metálico localizadas em 113 e 152 cm⁻¹ correspondentes, respectivamente, aos modos vibracionais E_g e A_{1g} são observadas no espectro [276,277].

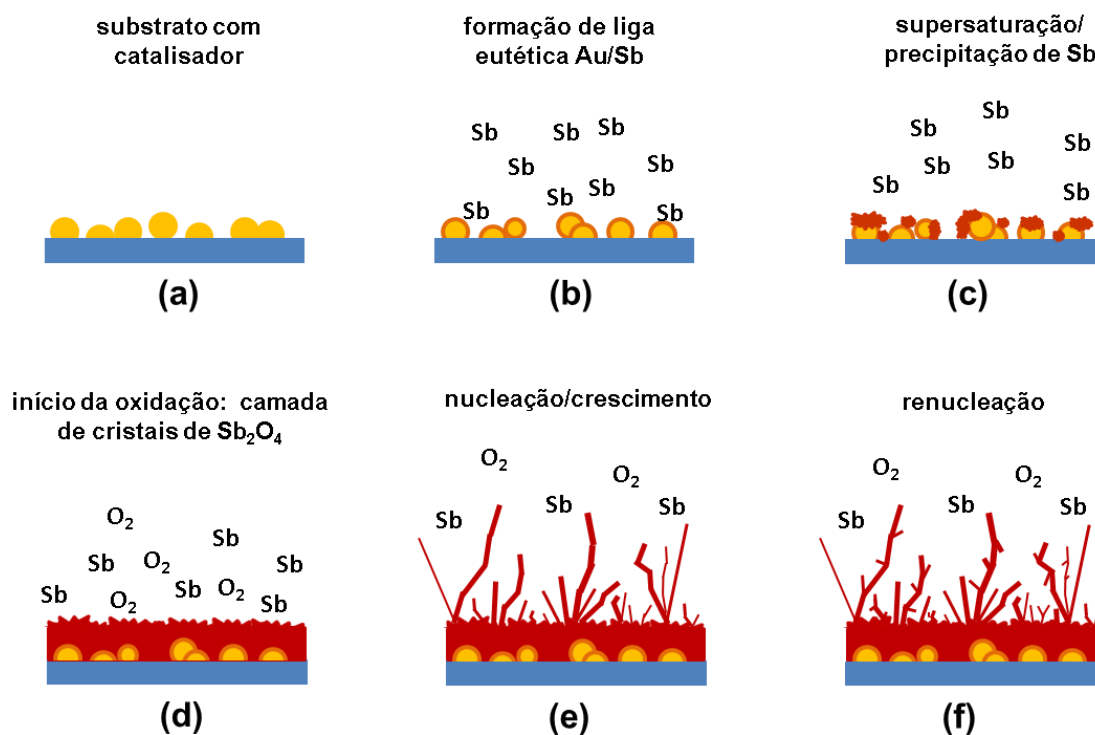
Após 5 minutos de oxidação, é possível observar a formação de uma densa camada de cristais cobrindo a superfície do substrato (detalhe na Figura 71-c). A imagem da seção transversal do substrato na Figura 71-c mostra que a camada de cristais têm cerca de 1 µm de espessura. Além disso, nessa imagem partículas esféricas podem ser vistas na interface entre o substrato e a camada de cristais. A Figura 71-d apresenta o espectro Raman da camada de cristais crescida sobre o substrato, o qual é constituído pelas bandas características de α-Sb₂O₄ similar ao observado para as nanofitas em zigue-zague (Figura 68-b).

Na Figura 71-e, com 10 minutos de oxidação, é observado o início da formação de nanofitas sobre a camada de cristais. Essas estruturas têm formas irregulares e suas dimensões variam entre 50 e 530 nm na largura e algumas dezenas de micrômetros no comprimento. A partir desse momento, estas estruturas continuam a evoluir e novas estruturas são formadas. Conforme mostra a Figura 71-f, com 15 minutos de oxidação, há uma maior densidade de nanofitas no substrato e estruturas assimétricas em forma de zigue-zague podem ser observadas. Em nenhuma dessas sínteses, foram observadas partículas catalisadoras nas extremidades das amostras. Nos substratos com 10 e 15 min de oxidação, é possível observar também a presença de nanobastões sobre a camada de cristais em algumas regiões. O espectro Raman obtido para as nanofitas nesses estágios (não mostrado aqui) é semelhante ao mostrado na Figura 71-d, o que confirma que estas estruturas são constituídas por α-Sb₂O₄. Conforme o sistema é continuamente alimentado com oxigênio e vapor de Sb, as nanofitas evoluem para as estruturas observadas na Figura 69.

Na Figura 71-g é mostrado um mapa de composição obtido a partir de EDX de nanoestruturas crescidas sobre o substrato com 1 hora de oxidação. O mapa mostra uma distribuição uniforme de Sb e O na nanoestrutura. Conforme indicado pela análise semi-quantitativa dos elementos (à esquerda), não foi possível identificar Au nas estruturas ou no substrato, corroborando as análises anteriores.

A partir dos vários testes e análises feitos para esta síntese, o seguinte mecanismo de crescimento é proposto (Figura 72).

Figura 72: Esquema do modelo de crescimento das nanofitas em zigue-zague ramificadas de Sb_2O_4 .



Fonte: Autor.

Nos estágios iniciais do crescimento, antes da oxidação (Figura 72-a), o Au depositado sobre o substrato de Si/SiO₂ sofre fusão e aglomera-se dando origem a pequenas partículas esféricas. Simultaneamente a esse processo, Sb metálico volatiliza e é catalisado pelas gotículas de Au, formando uma liga líquida como previsto para o mecanismo VLS (Figura 72-b). Com o tempo e aumento da temperatura, Sb metálico começa a ser expelido das gotículas (Figura 72-c). Devido à elevada supersaturação de vapor Sb, ao invés de dar origem a nanofitas ou nanofios há a formação de uma densa camada de Sb sobre o substrato. Quando oxigênio é adicionado à síntese, este material rapidamente forma uma espessa camada de óxido sobre o substrato (Figura 72-d). Assim, as partículas de Au que poderiam promover o crescimento das nanofitas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ via mecanismo VLS são bloqueadas pela camada de cristais conforme mostrado na Figura 71-c. Depois disso, com a redução dos níveis de supersaturação, os cristais atuam como sítios preferenciais para o crescimento das nanofitas e nanobastões a partir do mecanismo VS, conforme mostrado na Figura 71-e,f e no esquema da Figura 72-e.

O crescimento das fitas continua sendo alimentado pelo fluxo constante de novos radicais. Algumas estruturas sofrem variações na direção de crescimento dando origem à

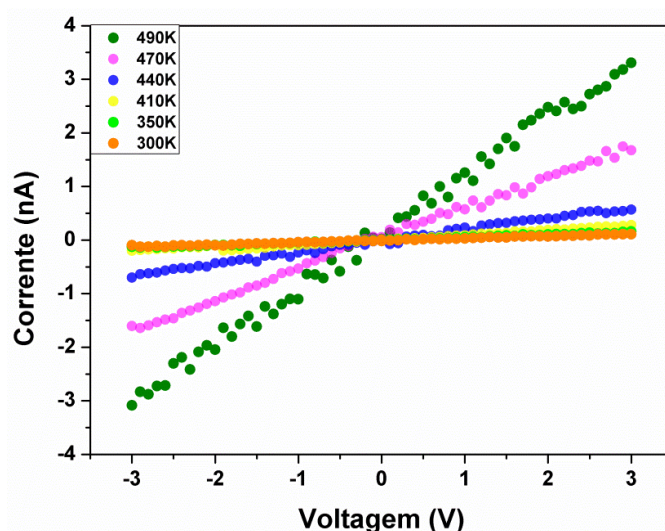
morfologia zigue-zague com dobramentos ao longo de todo o seu comprimento. Os pontos de dobramento são ricos em defeitos atômicos, o que faz deles sítios favoráveis para o crescimento; no estágio final, bastões nucleiam sobre estes pontos (Figura 72-f). Estruturas que não foram afetadas pelas mudanças na direção de crescimento crescem continuamente sem morfologia zigue-zague ou renucleação.

Assim, o mecanismo de crescimento das nanofitas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ em zigue-zague ocorre em um processo de dois-passos: primeiro, a catálise e precipitação de Sb pelas gotículas de Au durante o aquecimento; em seguida, a formação de uma camada de cristais de Sb_2O_4 nos instantes iniciais da oxidação, a partir do qual nanofitas nucleiam via mecanismo VS.

Até então, esse é o primeiro relato da síntese de nanofitas de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ em zigue-zague ramificadas na literatura. Como destacado por Cheng e Fan [4] estruturas com este tipo de morfologia são bastante atrativas para aplicações de conversão de energia e fabricação de dispositivos de armazenamento. Assim a síntese de estruturas, como as obtidas aqui, abre caminhos para a investigação e aperfeiçoamento de novas tecnologias.

Os relatos sobre as propriedades elétricas de Sb_2O_4 , especialmente para nanoestruturas unidimensionais como fitas e fios (vide **seção 3.3.2**), são escassos na literatura. Assim, a fim de investigar o comportamento elétrico das amostras de Sb_2O_4 depositadas nos substratos, dispositivos de dois terminais foram construídos (conforme descrito na **seção 5.2.2**) e medidas de corrente em função da voltagem, em diferentes temperaturas, foram obtidas. A Figura 73 apresenta as medidas realizadas no dispositivo.

Figura 73: Curvas I-V para o dispositivo de dois-terminais baseado nas estruturas de Sb_2O_4 crescidas sobre o substrato de Si/SiO₂, obtidas em diferentes temperaturas.

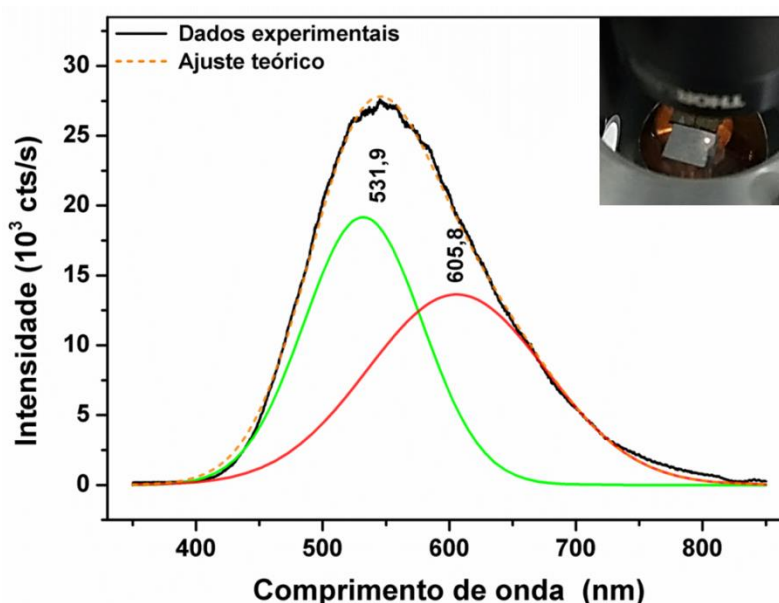


Fonte: Autor.

Conforme mostra a Figura 73, as curvas I-V apresentam um comportamento linear para todas as temperaturas analisadas o que indica que o dispositivo obedece a Lei de Ohm nesta faixa de potencial. Pode-se verificar que conforme a temperatura aumenta ocorre uma redução na resistência R do material analisado e, com o consequente aumento da condução, correntes maiores são observadas.

No intuito de investigar as propriedades ópticas de Sb_2O_4 ortorrômbico e identificar a presença de defeitos em sua estrutura, medidas de fotoluminescência foram realizadas. A amostra foi excitada com um laser de comprimento de onda de 325 nm e o espectro de emissão foi registrado em uma temperatura de $T = 7,7$ K. A Figura 74 apresenta o espectro obtido.

Figura 74: Espectro de fotoluminescência das microfitas ramificadas de Sb_2O_4 obtidas com uma excitação de $\lambda = 325$ nm em $T = 7,7$ K.



Fonte: Autor.

A amostra apresenta uma forte intensidade de emissão na região do visível observada, inclusive, a olho nu (detalhe na Figura 74). Este efeito é resultado da aquisição do espectro em baixa temperatura. Nessa configuração, a intensidade da emissão é muito maior devido a redução na recombinação não-radiativa dos portadores foto-excitados. Assim, estados de mais baixa energia tais como os gerados por éxcitons, impurezas e defeitos rasos que geralmente não são observados em temperatura ambiente podem ser identificados através dessa técnica [278].

Conforme mostra a Figura 74, apenas uma banda larga foi registrada no espectro de emissão. A assimetria da banda indica que ela é formada pela sobreposição de duas ou mais bandas. No intuito de determinar essas contribuições, foi realizado um ajuste teórico do espectro no programa Peak Fit utilizando-se gaussianas. O ajuste (linha pontilhada na Figura 74) mostra uma boa concordância com os dados experimentais e indica que a banda no espectro é resultante da combinação de duas outras localizadas em 531,9 e 605,8 nm (2,33 e 2,05 eV), respectivamente.

Nos óxidos metálicos, as vacâncias e os defeitos relacionados a oxigênio são os sítios emissores mais comuns. Esses sítios absorvem a energia da fonte de excitação via transferência de energia de ressonância Forster (FRET) e emitem radiação em comprimentos de onda maiores do que a da luz incidente [279]. Assim, as bandas identificadas no espectro devem estar associadas a vacâncias e defeitos relacionados a oxigênio presentes nas microestruturas ramificadas de Sb_2O_4 .

Bandas relacionadas a defeitos e vacâncias de oxigênio são comumente observadas em muitos óxidos metálicos tanto em baixas temperaturas quanto em temperatura ambiente. Para Sb_2O_4 , os relatos são mais escassos. Em baixas temperaturas, por exemplo, nenhum relato foi encontrado na literatura. Kim et al. [105] identificou duas bandas no espectro de emissão de nanobastões de Sb_2O_4 excitados com laser de 325 nm em temperatura ambiente, em 439 nm e 525 nm. Ambas as bandas foram relacionados a defeitos e vacâncias de oxigênio. Um espectro semelhante, com bandas localizadas em 550 nm e 416 nm, também foi obtido por Zhang et al. [267] para nanobastões de Sb_2O_4 excitados com um laser de 333 nm em temperatura ambiente.

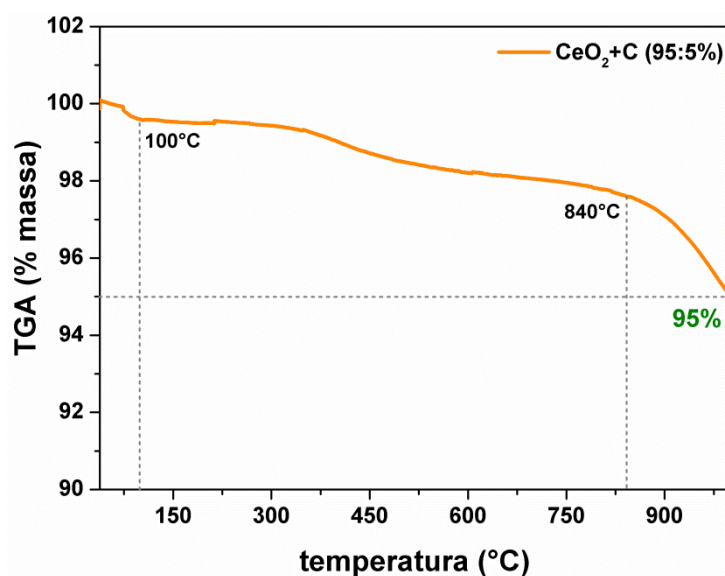
A condutividade das micro- e nanofitas ramificadas de Sb_2O_4 aliadas a sua alta emissão na região do visível são duas características que tornam este material promissor para construção de dispositivos optoeletrônicos. Além disso, dada a morfologia ramificada da estrutura e as propriedades catalíticas de Sb_2O_4 este material pode ser bastante propício para aplicações em sensores.

6.3 ÓXIDO DE CÉRIO (CeO_2)

Conforme discutido na **seção 3.4**, devido à facilidade com que Ce metálico é oxidado para CeO_2 em atmosfera ambiente e dada às altas temperaturas de fusão e volatilização deste óxido, sínteses via métodos de evaporação térmica têm sido pouco exploradas. Assim, no intuito de obter nanoestruturas de CeO_2 em temperaturas mais baixas através de um método novo, optou-se por utilizar o processo de redução carbotérmica associada ao mecanismo vapor-sólido para síntese das amostras.

O primeiro passo para o desenvolvimento da síntese foi analisar como ocorre a evaporação e/ou decomposição do precursor (CeO_2+C), através de uma análise termogravimétrica. A Figura 75 mostra a curva de TGA obtida para o precursor em uma atmosfera de nitrogênio (100 mL/min) com um taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 75: Curva de TGA realizada em uma atmosfera de N_2 com um taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ do precursor (9,6 mg) com uma composição de 95:5 em massa de $\text{CeO}_2:\text{C}$, utilizado na síntese de CeO_2 .



Fonte: Autor.

A curva de TGA mostra uma perda de massa sutil em temperaturas abaixo de 100°C (0,4%) associada à evaporação de água adsorvida na superfície do precursor. A perda de massa observada entre 350 e 840°C pode estar associada à decomposição e a evaporação de oxigênio, hidróxidos e outros compostos orgânicos adsorvidos ou mesmo a formação de CO ou CO_2 devido à interação de carbono com moléculas de oxigênio presentes na atmosfera

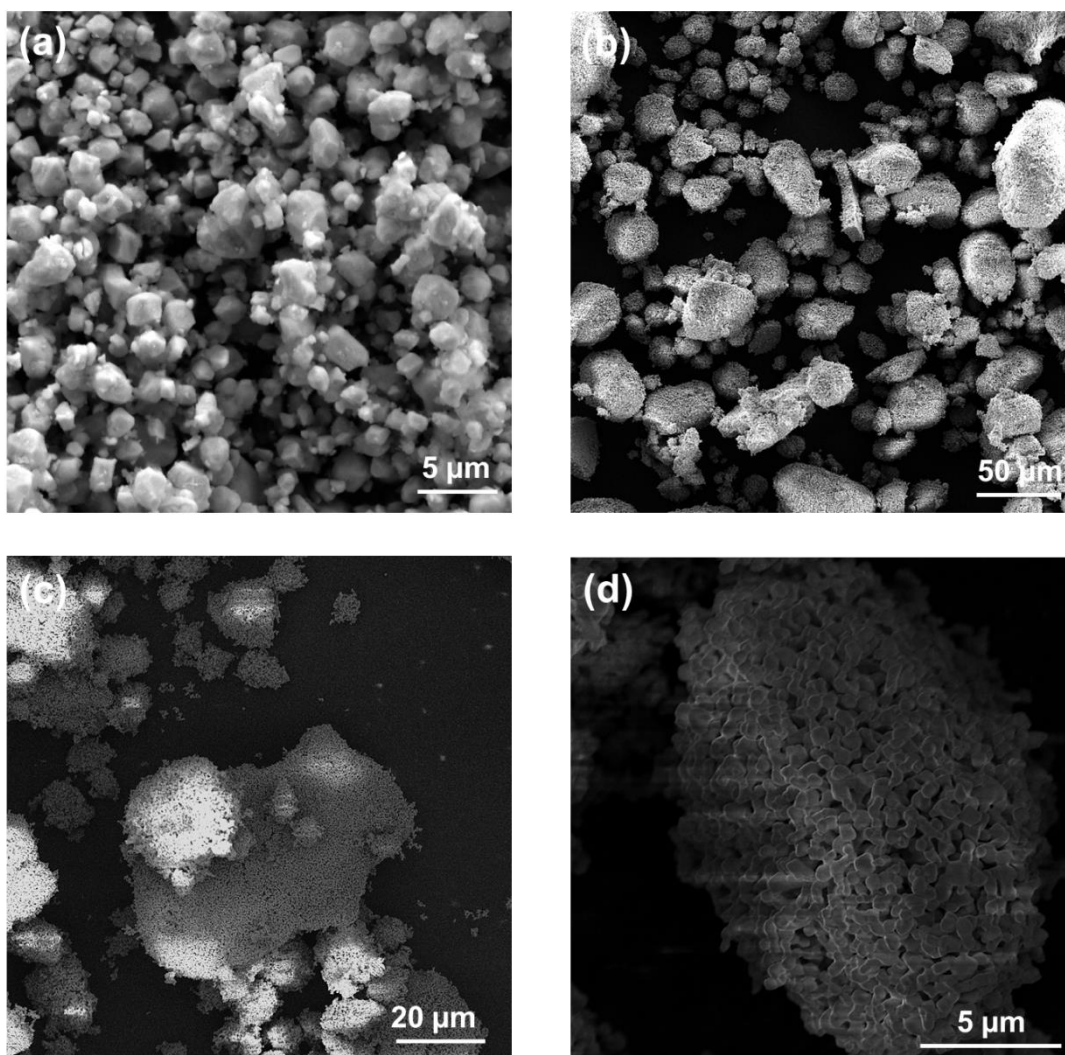
gasosa, como observado na literatura para outras estruturas de CeO_2 [280,281]. A partir de 840°C , é observada uma perda de massa mais acentuada ($0,16 \mu\text{g}/^\circ\text{C}$) na curva de TGA. No entanto, na faixa de temperatura analisada, a perda de massa é de apenas 5% indicando que não houve efetivamente evaporação de CeO_2 nesse intervalo.

A partir dessa análise, as sínteses de CeO_2 foram realizadas em uma temperatura de 1200°C . As sínteses foram preparadas conforme descrito na **seção 5.1.3** utilizando-se um tubo de alumina (2,5 cm de diâmetro) como câmara de síntese e N_2 industrial como gás de arraste. O forno foi aquecido utilizando-se uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, mantido na temperatura de patamar (1200°C) por 1 hora e, então desligado. O gás de arraste foi mantido até que o forno alcançasse a temperatura ambiente. A Figura 38 mostra o aparato experimental e o mapa de temperatura do forno, utilizados nas sínteses.

Em ambas as sínteses, não foram observadas a formação de estruturas nas paredes do tubo ou mesmo sobre as bordas do cadinho. O material permaneceu no interior do cadinho e a única mudança observada foi a alteração na coloração do material: de preto para cinza esbranquiçado, sugerindo que houve evaporação de carbono.

No intuito de verificar, se houve alguma alteração na morfologia do material, tanto o material precursor quanto as amostras obtidas na síntese foram analisadas utilizando-se FEG-SEM. A Figura 76 apresenta imagens do precursor e das amostras *as-grown*.

Figura 76: Imagens de FEG-SEM obtidas para o (a) material precursor (95:5) e para as (b-d) estruturas obtidas na síntese.



Fonte: Autor.

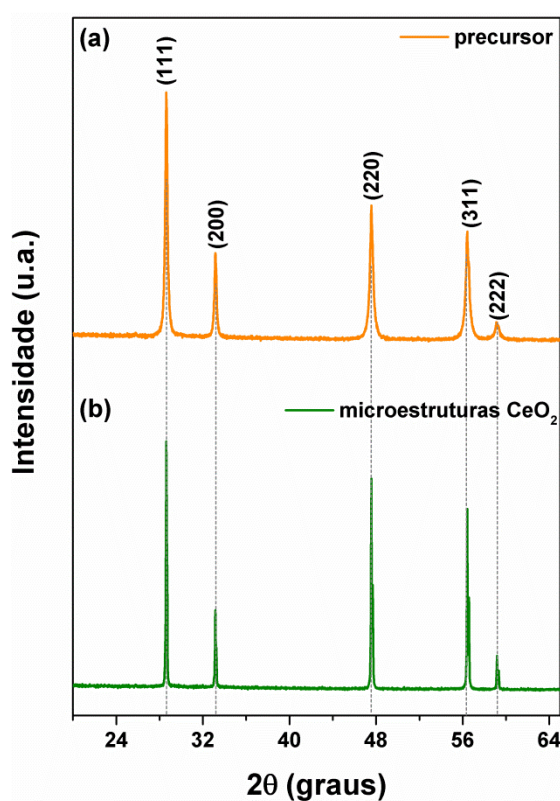
A partir da **Figura 76-a** observa-se que o material precursor (95:5) é constituído de micro- e nanopartículas bem-facetadas, com formas variadas. O material constitui-se em uma mistura homogênea, não se observa segregação de fase entre carbono e CeO_2 , o que confirma a eficiência do processo de moagem. O tamanho das partículas varia entre 60 e 810 nm.

A amostra obtida na síntese é constituída por microestruturas ligeiramente ovaladas com comprimento variando entre e 1,7 a 76,6 µm, conforme mostra a **Figura 76-b**. As microestruturas apresentam uma estrutura complexa: são formadas pela aglomeração de partículas menores com formas e contornos irregulares (**Figura 76-c**). Estas partículas não se ligam umas as outras completamente, não formando uma estrutura maciça; ao contrário, as lacunas entre as partículas dão origem a uma estrutura altamente porosa. Esses poros dão

acesso à parte interna da estrutura e, aumentam significativamente a área superficial da amostra, o que torna este material interessante para aplicações eletroquímicas e fabricação de sensores.

A fase e a estrutura cristalina dos precursores e das amostras *as-grown* obtidas nas sínteses foram avaliadas utilizando-se difratometria de raios X. A Figura 77 apresenta o padrão de difração coletado para cada uma das estruturas.

Figura 77: Padrão de difração de raios X obtido para (a) o precursor (95:5) e para (b) microestruturas *as-grown* obtidas na síntese.



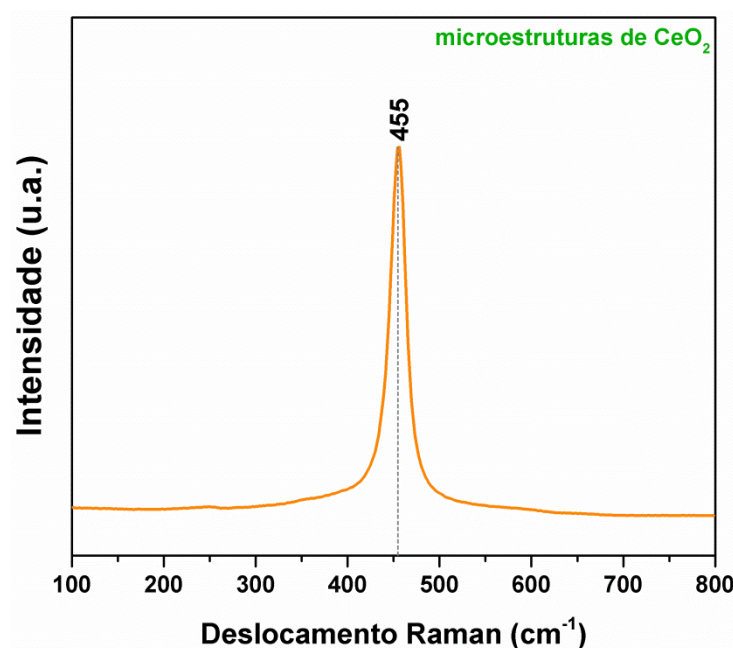
Fonte: Autor.

O padrão obtido para o precursor (95:5) é semelhante ao obtido para as amostras sintetizadas a partir dele. Ambos os padrões de difração foram indexados como a estrutura cúbica de CeO_2 (JCPDS 65-5923) pertencente ao grupo espacial Fm-3m com parâmetro de rede 5,40 Å. Ambos os difratogramas, apresentam picos estreitos e bem definidos o que evidencia a alta qualidade cristalina das amostras. Nenhum dos materiais analisados apresenta indícios de orientação preferencial de crescimento. Os padrões de difração obtidos estão em bom acordo com aqueles reportados para nanopartículas e nanofios de CeO_2 [30,282].

O ligeiro alargamento observado nos picos de difração do precursor em relação ao das microestruturas de CeO_2 está relacionado às dimensões nanométricas das partículas que o constituem (60 a 810 nm).

Espectroscopia Raman também foi utilizada para caracterização estrutural das microestruturas porosas de CeO_2 . A Figura 78 mostra o espectro Raman obtido em temperatura ambiente para a amostra *as-grown* sintetizada a partir do precursor (95:5).

Figura 78: Espectro Raman das microestruturas porosas de CeO_2 obtido em temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

O espectro Raman das microestruturas porosas é constituído por uma única banda centrada em 455 cm^{-1} correspondente ao modo triplamente degenerado F_{2g} associado ao modo de estiramento simétrico da unidade Ce-O_8 para fase cúbica de CeO_2 [130,131]. A banda forte e bem definida confirma a qualidade cristalina da amostra, corroborando os dados de difratometria de raios X.

Assim, a partir da caracterização morfológica e estrutural das amostras, é possível concluir que embora não haja evidências na TGA de vaporização do CeO_2 no material precursor, a síntese permite a formação de microestruturas de CeO_2 em temperaturas mais baixas que as reportadas na literatura, provavelmente a partir de um processo de recristalização durante o resfriamento.

6.3.1 Determinação da capacitância das microesferas porosas de CeO_2

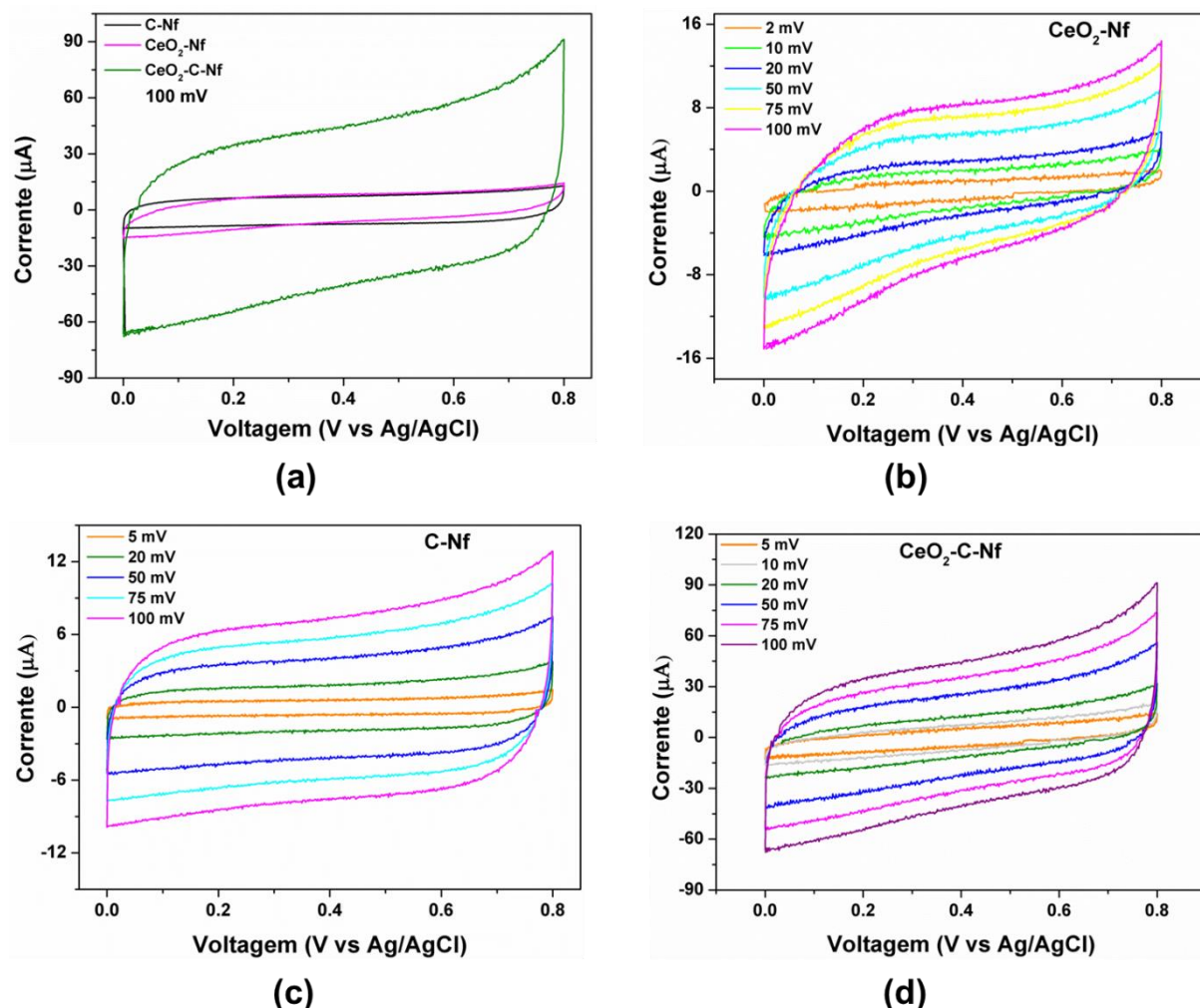
Nanoestruturas de céria têm surgido como um material bastante promissor para aplicações em supercapacitores e baterias. Ambas as aplicações exploram a alta capacidade desse material em acumular vacâncias de oxigênio em sua superfície permitindo uma rápida redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Geralmente, as nanoestruturas são ancoradas em materiais carbonosos tais como grafite, óxido de grafeno e fibras de carbono no intuito de melhorar suas propriedades. Estes trabalhos têm reportado capacitâncias excepcionalmente altas para eletrodos baseados em CeO_2 .

Considerando estes aspectos, a capacitância das microestruturas porosas de CeO_2 puro foi determinada através de medidas eletroquímicas e comparada às obtidas para um compósito contendo carbono. Este estudo foi realizado no intuito de avaliar as propriedades eletroquímicas para CeO_2 puro em meio aquoso, ainda escassa na literatura, e analisar a influência de carbono sobre a capacitância de compósitos com este material.

A análise foi realizada em meio neutro ($\text{pH} = 7$) utilizando-se uma solução de 1 M NaCl como eletrólito de suporte, um fio de platina em espiral e um eletrodo de Ag/AgCl foram usados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Os eletrodos e trabalho foram preparados conforme descrito na **sessão 5.3.2**. O eletrólito de suporte e o pH foram definidos com base em estudos da literatura que indicam que nanoestruturas de céria apresentam maior capacitância específica nessas condições [129].

A Figura 79 apresenta as curvas de voltametria cíclica obtidas para os três eletrodos preparados em velocidades de varredura variando entre 2 mV e 100 mV s⁻¹.

Figura 79: (a) Comparação dos perfis voltamétricos dos eletrodos, obtidos em uma velocidade de varredura de 100 mV. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos (b) $\text{CeO}_2\text{-Nf}$ (20mg-20 μL), (c) C-Nf (20mg-20 μL) e (d) $\text{CeO}_2\text{-C-Nf}$ (18mg-2mg-20 μL) em diferentes taxas de varredura.



Fonte: Autor.

As VCs, no geral, apresentam um perfil quase-retangular, sem picos, indicando um comportamento pseudo-capacitivo dos materiais em estudo. Além disso, observa-se que as correntes voltamétricas são proporcionais às velocidades de varredura. Isso ocorre devido à redução da camada de difusão em taxas de varredura mais elevadas.

A partir da Figura 79-a é possível notar que a corrente coletada para os eletrodos $\text{CeO}_2\text{-Nf}$ e C-Nf, em uma velocidade de varredura de 100 mV, têm quase a mesma intensidade embora o eletrodo de C-Nf apresente um comportamento capacitivo mais próximo do ideal (forma mais retangular). Por outro lado, nas mesmas condições, a corrente coletada para o eletrodo de $\text{CeO}_2\text{-C-Nf}$ é $\sim 7\times$ maior que a dos outros eletrodos. Este comportamento é

um indicativo de um armazenamento de carga mais efetivo no eletrodo de CeO₂-C-Nf, mesmo em velocidades de varredura mais altas.

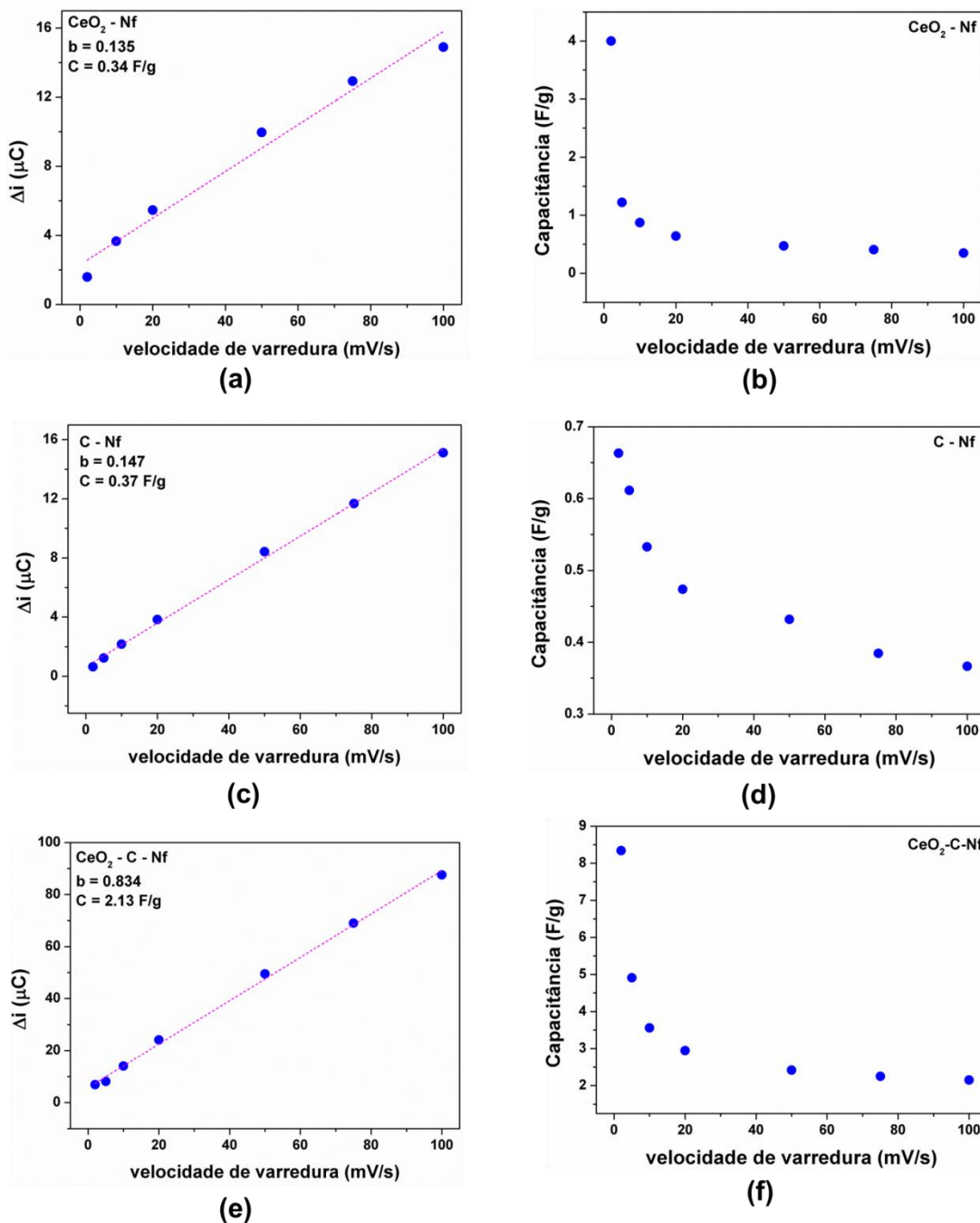
A partir das medidas de voltametria cíclica, a capacitância de cada um dos eletrodos foi determinada a partir de dois métodos distintos: o método determinado por Gileadi et al. [241], descrito na **seção 6.1.2**, e o método utilizado por Nagamuthu et al. [283] em que a capacitância específica é calculada a partir da seguinte equação:

$$C_e = \frac{Q_m}{m_a \Delta V}, \quad (36)$$

onde C_e é a capacitância específica (F/g) do material, Q_m é a carga média durante uma varredura catódica e anódica, m_a é a massa (g) de material ativo depositado no eletrodo e ΔV é a janela de potencial utilizado na medida.

A Figura 80 apresenta os gráficos de Δi versus a velocidade de varredura e o ajuste linear utilizado para determinar a capacitância específica, construídos de acordo com o método de Gileadi et al. e os gráficos de capacitância específica em função da velocidade de varredura obtidos pelo método de Nagamuthu et al, para os eletrodos estudados.

Figura 80: Gráficos obtidos através dos métodos de (a,c,e) Gileadi et al. e (b,d,f) Nagamuthu et al. para determinação da capacitância específica dos eletrodos de $\text{CeO}_2\text{-Nf}$, C-Nf e $\text{CeO}_2\text{-C-Nf}$, respectivamente.



Fonte: Autor.

Como pode ser visto na Figura 80-(a,c,e), conforme esperado, Δi varia de maneira linear com a velocidade de varredura em todos os eletrodos. Uma capacitância específica 0,37 F/g foi determinada para o eletrodo de C-Nf, ligeiramente superior, ao valor de 0,34 F/g

obtido para o eletrodo de CeO₂-Nf enquanto uma capacitância de 2,13 F/g, seis vezes maior que a dos outros eletrodos, foi determinada para o eletrodo de CeO₂-C-Nf.

As Figura 80-(b,d,f) mostram que a capacitância específica, determinada pelo método de Nagamuthu et al., decai de maneira exponencial com o aumento da velocidade de varredura. Para o eletrodo de CeO₂-Nf, por exemplo, a capacitância diminui de 4,00 para 0,35 F/g quando a taxa de varredura aumenta de 2 para 100 mV/s. Este efeito está relacionado ao processo de difusão dos íons na interface eletrodo-solução. Em velocidades de varredura menores, os íons do eletrólito se difundem completamente no material, e assim, têm tempo suficiente para usar todos os sítios ativos do material para armazenamento de carga. Em velocidades de varredura mais altas, o tempo mais curto para interação dos íons reduz a camada de difusão e apenas os íons mais externos são usados para armazenamento de carga [129]. Assim, observa-se uma estabilização no valor da capacitância específica.

O mecanismo proposto para armazenamento de carga de eletrodos baseados em CeO₂ é a intercalação dos cátions alcalinos monovalentes. A equação química para o mesmo é dada por [129]:



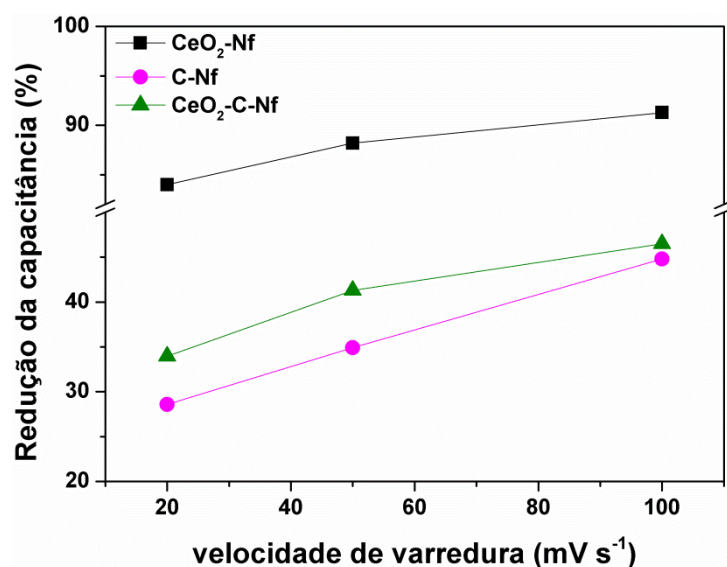
Considerando o método de Nagamuthu et al., a capacitância específica do eletrodo de CeO₂-C-Nf é maior que a dos demais eletrodos, em qualquer velocidade de varredura, com um valor máximo de 8,34 F/g em 2 mV/s. Além disso, esta capacitância específica é aproximadamente duas vezes maior que as capacitâncias dos eletrodos de CeO₂-Nf e C-Nf juntas, isso mostra que a capacitância da céria não é simplesmente acrescida da capacitância do carbono durante a formação do composto CeO₂-C-Nf. Há uma sinergia entre os materiais, atribuída ao aumento da interface efetiva entre o material ativo e o eletrólito e à aceleração da transferência elétron-íon, que resulta em uma melhor performance eletroquímica do material.

A partir dos valores de capacitância específica determinados pelo método de Nagamuthu et al., foi calculada a redução da capacitância em função da velocidade de varredura. A redução da capacitância (R_{C_e}) foi determinada calculando-se a razão:

$$R_{C_e} = \frac{C_{e,i} - C_{e,s}}{C_{e,s}} \times 100, \quad (38)$$

onde $C_{e,i}$ é a capacitância específica do eletrodo a 2 mV/s e a $C_{e,s}$ é a capacitância específica na velocidade de varredura de interesse. Os dados obtidos são mostrados na Figura 81.

Figura 81: Gráficos da redução da capacitância específica determinada pelo método de Nagamuthu et al. em relação ao valor inicial em função da velocidade de varredura para os eletrodos em estudo.



Fonte: Autor.

Note que embora, a capacitância específica do eletrodo C-Nf seja a mais baixa obtida alcançando o valor máximo de 0,66 F/g em uma velocidade de varredura de 2 mV/s, este é o material que apresenta maior retenção de carga no intervalo de velocidades de varredura analisado, conforme mostra a Figura 81.

Mesmo em velocidades de varredura mais elevadas, a perda capacitiva é menor para o eletrodo de C-Nf que para os demais eletrodos. Por outro lado, o eletrodo de CeO₂-Nf sofre uma severa redução da capacitância com o aumento das taxas de varredura, alcançando uma perda capacitiva de 91% em 100 mV/s enquanto o eletrodo de CeO₂-C-Nf possui uma eficiência intermediária entre os outros dois eletrodos. A partir desses dados, é possível inferir que o carbono presente no eletrodo de CeO₂-C-Nf atua, dentre outras formas, melhorando o armazenamento de carga no compósito.

Foram encontrados alguns relatos na literatura, utilizando o mesmo método de preparação de eletrodo descrito neste trabalho para determinação da capacitância específica. Kim et al. [284] obtiveram uma capacitância específica de 8,50 F/g para nanofibras de carbono dopadas com Co e CeO₂ em solução de 1M de KOH a uma taxa de 10 mV/s. Apesar

do uso de proporções diferentes do material ativo e do ligante (Nafion) na suspensão, o valor é comparável ao obtido neste trabalho para o eletrodo de $\text{CeO}_2\text{-C-Nf}$. Ghouri et al. [285], por sua vez, obtiveram uma capacitância específica de 56 F/g para nanofibras de carbono dopadas com Fe e CeO_2 a partir do mesmo método.

Os valores de capacitância específica obtidos nesse estudo, através de ambos os métodos de cálculo, estão muito abaixo dos valores reportados na literatura para eletrodos baseados em CeO_2 “puro” (superiores, em alguns casos, a 1000 F/g). Isso se deve ao modo de preparação dos eletrodos de trabalho. Normalmente nestes trabalhos, os eletrodos são preparados revestindo-se uma grade de Ni ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) com uma pasta, formada pelo material ativo, carbono e PTFE (ou mesmo, PVDF e Nafion) [118,119]. Além disso, cabe ressaltar que a quantidade de material ativo utilizado, as dimensões das estruturas utilizadas e a própria cristalinidade do material interferem nos valores de capacitância obtidos [119,286]. De modo geral, mesmo utilizando carbono na preparação do material (entre 10 e 15 %), os eletrodos são descritos como eletrodos de CeO_2 “puro”.

Muito estudos têm reportado o aumento da capacitância específica de compósitos formados pela ancoragem de CeO_2 em materiais carbonosos, mas surpreendentemente o efeito da adição de carbono ao material ativo na preparação dos eletrodos têm sido negligenciada.

No entanto, mesmo através do método de preparação dos eletrodos utilizado neste trabalho, está claro que carbono tem um papel fundamental na capacitância específica dos eletrodos. Os resultados apontam que a capacitância específica para o eletrodo de $\text{CeO}_2\text{-C-Nf}$ é no mínimo 2x maior que a de $\text{CeO}_2\text{-Nf}$, para qualquer velocidade de varredura. A partir desse estudo, é possível afirmar que os estudos na literatura têm negligenciado os efeitos da adição de carbono aos eletrodos na determinação da capacitância específica de nanoestruturas de CeO_2 .

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, micro- e nanoestruturas de óxido de Sb e Ce foram sintetizadas através das técnicas de oxidação térmica e redução carbotérmica. Diferentes técnicas foram utilizadas para caracterizar a morfologia e estrutura cristalina dos materiais sintetizados. O mecanismo de crescimento e possíveis aplicações foram propostos para tais estruturas.

A síntese de Sb_2O_3 via redução carbotérmica resultou no crescimento de estruturas em três regiões do forno com fases e morfologia distintas: micro- e nanobastões ramificados de Sb_2O_3 ortorrômbico, microcristais e micro- e nanoesferas de fase cúbica. A partir das imagens de FEG-SEM, um modelo de crescimento no qual defeitos superficiais atuam como sítios de renucleação foi proposto para os microbastões ramificados. A quebra de regras de seleção Raman também indica a presença de defeitos estruturais, tais como vacâncias de oxigênio, nesse material. A partir de medidas elétricas, uma altura de barreira de $\phi = 0,44 \text{ eV}$ foi obtida e o caráter semicondutor de Sb_2O_3 foi confirmado pela primeira vez.

Micro- e nanoesferas de Sb_2O_3 foram funcionalizadas com nanopartículas de Pd e testadas como eletrocatalisador na reação de oxidação de etanol. As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria indicam que Pd/ Sb_2O_3 é promissor tanto para aplicação em eletrodos nas DEFCs, com uma atividade catalítica duas vezes maior que a de Pd-C; quanto para construção de um sensor amperométrico de etanol, com uma resposta linear em uma larga faixa de concentrações e um bom limite de detecção e sensibilidade.

Além disso, um refinamento da síntese de Sb_2O_3 foi realizado no intuito de reduzir as dimensões e suprimir o efeito de renucleação dos microbastões. As mudanças na cinética e termodinâmica do processo permitiram obter, pela primeira vez, nanofitas e nanobastões de Sb_2O_3 ortorrômbico com alta qualidade cristalina em baixas temperaturas (650°C), livres do efeito de renucleação e sem o uso de catalisadores ou substratos. A partir desse estudo, o limite de temperatura para obtenção de estruturas ortorrômbicas também foi determinado.

As amostras de Sb_2O_4 foram produzidas pelo método de evaporação térmica. A síntese resultou no crescimento de microfitas de Sb_2O_4 ortorrômbico, através do mecanismo VS, flexíveis e transparentes, nas bordas do cadinho de síntese e de microfitas ramificadas em forma de zigue-zague sobre substratos de Si/SiO₂ com partículas catalisadoras de Au. Não foram detectados indícios de esferas catalisadoras, assinatura do mecanismo VLS, nas extremidades das microfitas ramificadas. A partir das demais análises realizadas, um novo mecanismo de dois-passos foi proposto para explicar o crescimento destas nanoestruturas. Além disso, medidas elétricas e de fotoluminescência comprovaram que as microfitas em

forma de zigue-zague são semicondutoras e apresentam alta emissão na região do visível, duas características promissoras para construção de dispositivos optoeletrônicos.

Microestruturas porosas de CeO_2 cúbico foram obtidas através de redução carbotérmica em uma temperatura de 1200°C , muito abaixo dos valores reportados na literatura para este material. A capacitância específica das microestruturas de CeO_2 foi determinada através de medidas eletroquímicas e comparada a de $\text{CeO}_2\text{-C}$. Os dados apontam que a incorporação de carbono ao eletrodo produz um significativo aumento da capacitância específica e uma melhora na retenção de carga em velocidades de varredura mais elevadas. O estudo aponta que os efeitos da adição de carbono aos eletrodos têm sido desconsiderados no cálculo da capacitância específica de nanoestruturas de CeO_2 nos registros presentes na literatura.

REFERÊNCIAS

- [1] SCHULZ, P. A. Há mais história lá embaixo - um convite para rever uma palestra. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, n. 4, p. e4210, 2018.
- [2] FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.
- [3] DRBOHLAVOVA, J. et al. Quantum dots - characterization, preparation and usage in biological systems. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 2, p. 656–673, 2009.
- [4] CHENG, C.; FAN, H. J. Branched nanowires: Synthesis and energy applications. **Nano Today**, v. 7, n. 4, p. 327–343, 2012.
- [5] SUMAN, P. H.; ORLANDI, M. O. Influence of processing parameters on nanomaterials synthesis efficiency by a carbothermal reduction process. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 5, p. 2081–2088, 2011.
- [6] MA, D. D. D. et al. Small-diameter silicon nanowire surfaces. **Science**, v. 299, p. 1874–1877, 2003.
- [7] MOHANTA, D.; AHMARUZZAMAN, M. Tin oxide nanostructured materials: an overview of recent developments in synthesis, modifications and potential applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 112, p. 110996–111015, 2016.
- [8] YU, X.; MARKS, T. J.; FACCHETTI, A. Metal oxides for optoelectronic applications. **Nature Materials**, v. 15, n. 4, p. 383–396, 2016.
- [9] PEREIRA, M. DE S. **Síntese e Caracterização Estrutural de óxidos semicondutores magnéticos diluídos tipo SnO₂ dopados com Fe, Co ou Mn produzidos pelo método sol-gel** Proteico. 2013. 103 f. Universidade Federal do Ceará. 2013.
- [10] DENG, Z. et al. Synthesis and Purple-Blue Emission of Antimony Trioxide Single-Crystalline Nanobelts with Elliptical Cross Section. **Nano. Res.**, v. 2, p. 151–160, 2009.
- [11] OROSEL, D. et al. Sb₂O₄ at high pressures and high temperatures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 9, p. 2602–2607, 2005.
- [12] REN, G. et al. Synthesis of α -Sb₂O₄ nanorods by a facile hydrothermal route. **Materials Letters**, v. 63, n. 6–7, p. 605–607, 2009.
- [13] CASALI, G. P. et al. Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 371–378, 2014.
- [14] SAHOO, S. K. et al. Hydrothermal synthesis of single crystalline nano CeO₂ and its structural, optical, and electronic characterization. **Materials and Manufacturing Processes**,

v. 25, n. 9, p. 982–989, 2010.

[15] LIN, K. S.; CHOWDHURY, S. Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: A review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 9, p. 3226–3251, 2010.

[16] OMIDVAR, A. Catalytic role of transition metals supported on niobium oxide in O₂ activation. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1239–1247, 2018.

[17] PAN, C. J. et al. Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 154–186, 2017.

[18] JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, n. 1, p. 1050–1074, 2018.

[19] WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering R**, v. 60, p. 1–51, 2008.

[20] AGUIAR, R. **Síntese e caracterização de nanofitas de óxido de estanho**. 2004. 88 f. Universidade Federal de são Carlos. 2004.

[21] HUANG, J. et al. β -Sialon nanowires, nanobelts and hierarchical nanostructures: Morphology control, growth mechanism and cathodoluminescence properties. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 424–432, 2014.

[22] HSU, Y. J.; LU, S. Y. Vapor-solid growth of Sn nanowires: Growth mechanism and superconductivity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 10, p. 4398–4403, 2005.

[23] WOODRUFF, D. P. How does your crystal grow? A commentary on Burton, Cabrera and Frank (1951) “The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces”. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 373, p. 20140230, 2015.

[24] LIU, Y.; GOEBL, J.; YIN, Y. Templated synthesis of nanostructured materials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2610–2653, 2013.

[25] YAN, L.; MIN, W. Fabrication of nanostructure by template method in microfluidics. **Fenxi Huaxue/ Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 37, n. 6, p. 923–928, 2009.

[26] MENSAH, S. L. et al. Formation of single crystalline ZnO nanotubes without catalysts and templates. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 113108, 2007.

[27] LIU, L. et al. Highly sensitive and selective trimethylamine sensors based on WO₃ nanorods decorated with Au nanoparticles. **Physica E**, v. 90, n. October 2016, p. 109–115, 2017.

[28] DASGUPTA, N. P. et al. 25th anniversary article: Semiconductor nanowires - Synthesis,

- characterization, and applications. **Advanced Materials**, v. 26, n. 14, p. 2137–2183, 2014.
- [29] DJURIĆ, A. B.; NG, A. M. C.; CHEN, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. **Progress in Quantum Electronics**, v. 34, n. 4, p. 191–259, 2010.
- [30] TOK, A. I. Y. et al. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 190, n. 1–3, p. 217–222, 2007.
- [31] VIRJI, M. A.; STEFANIAK, A. B. **A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures**. [s.l.] Elsevier, 2014. v. 8
- [32] GUO, B. et al. Single-crystalline metal oxide nanostructures synthesized by plasma-enhanced thermal oxidation. **Nanomaterials**, v. 9, n. 10, 2019.
- [33] DAI, Z. R.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 1, p. 9–24, 2003.
- [34] FECHETE, A. C. et al. Growth of indium oxide nanostructures by thermal evaporation. **Proceedings of the 2006 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, ICONN**, n. August, p. 138–141, 2006.
- [35] DAI, E. et al. Highly dispersed Au nanoparticles decorated WO₃ nanoplatelets: Laser-assisted synthesis and superior performance for detecting ethanol vapor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 514, p. 165–171, 2018.
- [36] GOMES, U. P. et al. Nucleation and growth mechanism of self-catalyzed InAs nanowires on silicon. **Nanotechnology**, v. 27, p. 255601, 2016.
- [37] SCHMIDT, V.; WITTEMANN, J. V.; GOSELE, U. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 361–388, 2010.
- [38] RAO, C. N. R. et al. Inorganic nanowires. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 31, p. 5–147, 2003.
- [39] SCHMIDT, V. et al. Silicon nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties. **Advanced Materials**, v. 21, p. 2681–2702, 2009.
- [40] BEZERRA, J. C. et al. Epitaxia por feixe molecular de semicondutores II-V. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 8, p. 1–2, 1989.
- [41] NILIUS, N. et al. Atomic Scale Characterization of Defects on Oxide Surfaces. In: JUPILLE, J.; THORNTON, G. (Eds.). **Defects at Oxide Surfaces**. New York: Springer, 2015. p. 472.
- [42] BAI, J.; ZHOU, B. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 10131–10176, 2014.

- [43] SUMAN, P. H. **Caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho como sensores de gás**. 2012. 112 f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 2012.
- [44] SAYAGO, I.; HONTAÑÓN, E.; ALEIXANDRE, M. Preparation of tin oxide nanostructures by chemical vapor deposition. In: ORLANDI, M. O. (Ed.). . **Tin Oxide Materials-Synthesis, Properties, and Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2020. p. 247–280.
- [45] KUMAR, M. et al. Growth, properties, and applications of β -Ga₂O₃ nanostructures. In: PEARTON, S.; MASTRO, M.; REN, F. (Eds.). . **Gallium Oxide: Tecnology, Device and Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 91–115.
- [46] BERENGUE, O. M. **Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos**. 2010. 145 f. Universidade Federal de São Carlos. 2010.
- [47] ORLANDI, M. O. et al. Nanofitas de óxido de estanho: controle do estado de oxidação pela atmosfera de síntese. **Cerâmica**, v. 50, p. 58–61, 2004.
- [48] DAMASCHIO, C. J. et al. Sn₃O₄ single crystal nanobelts grown by carbothermal reduction process. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 20, p. 2881–2886, 2010.
- [49] RACKAUSKAS, S. et al. In situ study of noncatalytic metal oxide nanowire growth. **Nano Letters**, v. 14, p. 5810–5813, 2014.
- [50] LEE, J. S. et al. Growth of zinc oxide nanowires by thermal evaporation on vicinal Si(1 0 0) substrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, n. 1–2, p. 201–207, 2003.
- [51] LUO, S. et al. Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts. **Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 1695–1699, 2006.
- [52] LI, Z. M.; XU, F. Q. Synthesis and characterization of SnO₂ one-dimensional nanostructures. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 23, p. 337–340, 2005.
- [53] LU, W.; LIEBER, C. M. Semiconductor nanowires. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 21, p. R387–R406, 2006.
- [54] YU, H. et al. Semiconductor nanowires - Materials, Synthesis, Characterization and applications. In: ARBIOL, J.; XIONG, Q. (Eds.). . **Semiconductor Nanowires - Materials, Synthesis, Characterization and applications**. 1^a ed. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 29–77.
- [55] KOLASINSKI, K. W. Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 10, p. 182–191, 2006.
- [56] WACASER, B. A. et al. Preferential interface nucleation: An expansion of the VLS growth mechanism for nanowires. **Advanced Materials**, v. 21, p. 153–165, 2009.
- [57] MANDL, B. et al. Growth mechanism of self-catalyzed group III-V nanowires. **Nano**

Letters, v. 10, p. 4443–4449, 2010.

[58] ARAUJO, L. S. **Fabricação e Caracterização de Dispositivos Baseados em Nanofitas de Óxido de Estanho (SnO₂)**. 2012. 59 f. Universidade Federal de São Carlos. 2012.

[59] SMITH, A. M. et al. A planar-defect-driven growth mechanism of oxygen deficient tungsten oxide nanowires. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 6121–6129, 2014.

[60] BLAKELY, J. M.; JACKSON, K. A. Growth of crystal whiskers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, p. 428–430, 1962.

[61] SILVA, B. C. **Síntese e Caracterização Estrutural de Nanofios de GaP**. 2016. 67 f. Universidade Estadual de Campinas. 2016.

[62] DUBROVSKII, V. G. **Nucleation Theory and Growth of Nanostructures**. [s.l: s.n.].

[63] MARKOV, I. V. **Crystal Growth for Beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy**. 3^a ed. New Jersey: World Scientific, 2003.

[64] LI, J. et al. In Situ Atomic-Scale Study of Particle-Mediated Nucleation and Growth in Amorphous Bismuth to Nanocrystal Phase Transformation. **Advanced Science**, v. 5, n. 6, p. 1700992, 2018.

[65] MANRICH, S.; ZANOTTO, E.; HAGE JUNIOR, E. Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 2, n. 1, p. 15–20, 1992.

[66] ZHIGILEI, L. **Thermodynamics and Kinetics of Materials** Virginia University of Virginia, , 2018.

[67] OLIVEIRA, R. C. **Cinética de formação de nanocristais ferroelétricos em sistema vítreo à base de TeO₂**. 2019. 129 f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus de Ilha Solteira. 2019.

[68] NASCIMENTO, M. L. F. **Problemas coerentes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros**. 2004. 415 f. Universidade Federal de São Carlos. 2004.

[69] KELTON, K. F.; GREER, A. L. **Nucleation in Condensed Matter - Applications in Materials and Biology**. 1^a ed. Oxford: Pergamon -Elsevier, 2010.

[70] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2^a ed. [s.l.] Springer Science+Business Media, 1992.

[71] ASRYAN, N. A.; ALIKHANYAN, A. S.; NIPAN, G. D. p-T-x Phase Diagram of the Sb-O System. **Inorganic Materials**, v. 40, n. 6, p. 626–631, 2004.

[72] PEREIRA, A. L. J. et al. Structural and vibrational study of cubic Sb₂O₃ under high pressure. **Physical Review B**, v. 85, p. 174108, 2012.

[73] CEBRIANO, T. et al. Study of mechanical resonances of Sb₂O₃ micro- and nanorods.

Nanotechnology, v. 25, p. 235701, 2014.

[74] ORMAN, R. G.; HOLLAND, D. Thermal phase transitions in antimony (III) oxides.

Journal of Solid State Chemistry, v. 180, n. 9, p. 2587–2596, 2007.

[75] CEBRIANO, T. Raman study of phase transitions induced by thermal annealing and laser irradiation in antimony oxide micro- and nanostructures. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 18, p. 2541–2545, 2016.

[76] ALLEN, J. P. et al. Electronic Structures of Antimony Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 14759–147769, 2013.

[77] DENG, Z. et al. Orientated Attachment Assisted Self-Assembly of Sb₂O₃ Nanorods and Nanowires: End-to-End versus Side-by-Side. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 5325–5330, 2007.

[78] FAN, G.; HUANG, Z. Simple carbothermal reduction route for Sb₂O₃ submicron rods. **Micro & Nano Letters**, v. 6, n. 1, p. 55–58, 2011.

[79] PRADEEP, N. et al. Antimony oxide nanobelts: Synthesis by chemical vapour deposition and its characterisation. **International Journal of Nanotechnology**, v. 14, p. 752–761, 2017.

[80] LÓPEZ, I. et al. The role of impurities in the shape, structure and physical properties of semiconducting oxide nanostructures grown by thermal evaporation. **AIMS Materials Science**, v. 3, n. 2, p. 425–433, 2016.

[81] MÉNDEZ, B. et al. Waveguiding and confinement of light in semiconductor oxide microstructures. **Proceedings of SPIE**, v. 8626, p. 1–7, 2013.

[82] LI, K.; LIU, H.; WANG, G. Sb₂O₃ Nanowires as Anode Material for Sodium-Ion Battery. **Arab. J. Sci. Eng.**, v. 39, n. 9, p. 6589–6593, 2014.

[83] YE, C. et al. Controlled Synthesis of Sb₂O₃ Nanoparticles, Nanowires, and Nanoribbons. **Journal of Nanomaterials**, v. 2006, p. 1–5, 2006.

[84] ZHANG, Y. et al. Shape-controlled growth of one-dimensional Sb₂O₃ nanomaterials. **Nanotechnology**, v. 15, n. 7, p. 762–765, 2004.

[85] WANG, Y. et al. Facile synthesis and photoelectrochemical characterization of Sb₂O₃ nanoprism arrays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 469–474, 2017.

[86] CEBRIANO, T.; MENDEZ, B.; PIQUERAS, J. Study of luminescence and optical resonances in Sb₂O₃ micro- and nanotriangles. **J. Nanopart. Res.**, v. 14, p. 1215, 2012.

[87] CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Micro- and nanostructures of Sb₂O₃ grown by evaporation-deposition: Self assembly phenomena, fractal and dendritic growth. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2–3, p. 1096–1103, 2012.

[88] XU, C. H. et al. Synthesis of antimony oxide nano-particles by vapor transport and

condensation. **J. Mat. Sci.**, v. 42, p. 9855–9858, 2007.

[89] CHIN, H. S.; CHEONG, K. Y.; RAZAK, K. A. Review on oxides of antimony nanoparticles: synthesis, properties, and applications. **J. Mat. Sci.**, v. 45, p. 5993–6008, 2010.

[90] CEBRIANO, T.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Sb₂O₃ microrods: self-assembly phenomena, luminescence and phase transition. **J. Nanopart. Res.**, v. 15, p. 1667, 2013.

[91] DENG, Z. et al. A Simple Solution Route to Single-Crystalline Sb₂O₃ Nanowires with Rectangular Cross Sections. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 18225–18230, 2006.

[92] FAN, G. et al. Synthesis of micro-sized Sb₂O₃ hierarchical structures by carbothermal reduction method. **Materials Letters**, v. 65, n. 8, p. 1141–1144, 2011.

[93] QI, Y.; ZHANG, J. Chemically modified Sb₂O₃, a new member of high solar-reflective material family, incorporating with ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate copolymer) for fabrication of cooling composite with lower wetting behavior. **Composites Part B**, v. 162, p. 112–121, 2019.

[94] TIGAU, N.; CIUPINA, V.; PRODAN, G. Structural, optical and electrical properties of Sb₂O₃ thin films with different thickness. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, v. 8, n. 1, p. 37–42, 2006.

[95] LAKHDAR, M. H. A. J. et al. Structural, dielectric and a.c. conductivity study of Sb₂O₃ thin film obtained by thermal oxidation of Sb₂S₃. **Bull. Mater. Sci.**, v. 39, n. 7, p. 1801–1808, 2016.

[96] TIGAU, N. et al. Structure and Optical Properties of thermally vacuum evaporated Sb₂O₃ thin films. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, v. 6, n. 2, p. 449–457, 2004.

[97] TIGAU, N. et al. Vacuum annealing effect on the structural and optical properties of antimony trioxide thin films. **Romanian Journal of Physics**, v. 62, p. 604, 2017.

[98] TIGAU, N. Structure and electrical conduction of Sb₂O₃ thin films. **Cryst. Res. Technol.**, v. 41, n. 11, p. 1106–1111, 2006.

[99] TUDORACHE, F.; TIGAU, N.; CONDURACHE-BOTA, S. Humidity sensing characteristics of Sb₂O₃ thin films with transitional electrical behavior. **Sensors and Actuators A**, v. 285, p. 134–141, 2019.

[100] CAREY, J. J. et al. The electronic structure of the antimony chalcogenide series: Prospects for optoelectronic applications. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 213, p. 116–125, 2014.

[101] LAKHDAR, M. H.; SMIDA, Y. BEN; AMLOUK, M. Synthesis, optical characterization and DFT calculations of electronic structure of Sb₂O₃ films obtained by

- thermal oxidation of Sb₂S₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 681, p. 197–204, 2016.
- [102] MATSUMOTO, A. et al. Electronic structures of dynamically stable As₂O₃, Sb₂O₃, and Bi₂O₃ crystal polymorphs. **Physical Review B**, v. 83, p. 214110, 2011.
- [103] NOOR, N. B. M. **Characterization of antimony and antimony-bismuth oxides synthesized by precipitation technique**. 2007. 118 f. Universiti Putra Malaysia. 2007.
- [104] OUNI, B. et al. Investigation of electrical and dielectric properties of antimony oxide (Sb₂O₄) semiconductor thin films for TCO and optoelectronic applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 367, p. 1–7, 2013.
- [105] KIM, H. W. et al. Synthesis and Characterization of Orthorhombic Sb₂O₄ Nanowire Prepared by Heating Sb₂S₃ Powder. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 15, n. 6, p. K49–K52, 2012.
- [106] YI, Z. et al. Two-step oxidation of bulk Sb to one-dimensional Sb₂O₄ submicron-tubes as advanced anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 101–107, 2017.
- [107] OUNI, B. et al. Some transparent semi-conductor metal oxides: Comparative investigations in terms of Wemple-DiDomenico parameters, mechanical performance and Amlouk-Boubaker opto-thermal expansivity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 13, n. 4, p. 281–287, 2010.
- [108] KIM, C. E. et al. Uncovering the Thermo-Kinetic Origins of Phase Ordering in Mixed-Valence Antimony Tetroxide by First-Principles Modeling. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 6545–6550, 2017.
- [109] ZAVAHIR, S. et al. Selective Oxidation of Aliphatic Alcohols using Molecular Oxygen at Ambient Temperature: Mixed-Valence Vanadium Oxide Photocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 6, p. 3580–3588, 2016.
- [110] ZALESKA-MEDYNSKA, A. **Metal Oxide-Based Photocatalysis - Fundamentals and prospects for Application**. 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2018.
- [111] JAMAL, A. et al. Simple Growth and Characterization of α -Sb₂O₄: Evaluation of their Photo-catalytic and Chemical Sensing Applications. **J. Chem. Soc. Pak.**, v. 35, n. 3, p. 570–576, 2013.
- [112] KHALIFI, M. EL; PICAUD, F.; BIZI, M. Electronic and optical properties of CeO₂ from first principles calculations. **Analytical Methods**, v. 8, n. 25, p. 5045–5052, 2016.
- [113] GRACIANI, J. et al. Comparative study on the performance of hybrid DFT functionals in highly correlated oxides: The case of CeO₂ and Ce₂O₃. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, n. 1, p. 56–65, 2011.

- [114] ERIKSSON, P. et al. Cerium oxide nanoparticles with antioxidant capabilities and gadolinium integration for MRI contrast enhancement. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2018.
- [115] YANG, C. **Spectroscopic Studies of Surface Chemistry on Cerium Oxide**. 2016. 140 f. Karlsruhe Institute of Technology (KIT). 2016.
- [116] XU, C.; QU, X. Cerium oxide nanoparticle: A remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. **NPG Asia Materials**, v. 6, n. 3, p. e90, 2014.
- [117] SKORODUMOVA, N. V. et al. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 16, p. 166601, 2002.
- [118] PRASANNA, K. et al. Highly porous CeO₂ nanostructures prepared via combustion synthesis for supercapacitor applications. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 454–460, 2018.
- [119] JEYARANJAN, A. et al. Morphology and Crystal Planes Effects on Supercapacitance of CeO₂ Nanostructures: Electrochemical and Molecular Dynamics Studies. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 35, n. 10, p. 1–9, 2018.
- [120] SASIDHARAN, M. et al. CeO₂ hollow nanospheres as anode material for lithium ion batteries. **Chemistry Letters**, v. 41, n. 4, p. 386–388, 2012.
- [121] SIGMA ALDRICH. **Cerium Oxide**, 2020.
- [122] SINGH, M.; GOYAL, M.; DEVLAL, K. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. **Journal of Taibah University for Science**, v. 12, n. 4, p. 470–475, 2018.
- [123] AHUJA, G.; SHARMA, S.; ARORA, G. Investigation of electronic structure of CeO₂: first principles calculations. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 14, n. 4, p. 1907–1917, 2016.
- [124] KEATING, P. R. L. et al. Analysis of intrinsic defects in CeO₂ using a Koopmans-like GGA+U approach. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 3, p. 2443–2452, 2012.
- [125] SANGSEFIDI, F. S.; SABET, M.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and characterization of ceria nanostructures with different morphologies via a simple thermal decompose method with different cerium complexes and investigation the photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 8, p. 8793–8801, 2016.
- [126] LI, T.; LIU, H. A simple synthesis method of nanocrystals CeO₂ modified rGO composites as electrode materials for supercapacitors with long time cycling stability. **Powder Technology**, v. 327, p. 275–281, 2018.

- [127] PADMANATHAN, N.; SELLADURAI, S. Shape controlled synthesis of CeO₂ nanostructures for high performance supercapacitor electrodes. **RSC Advances**, v. 4, n. 13, p. 6527–6534, 2014.
- [128] SARAIVANAN, T. et al. Facile synthesis of graphene-CeO₂ nanocomposites with enhanced electrochemical properties for supercapacitors. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 21, p. 9901–9908, 2015.
- [129] MAHESWARI, N.; MURALIDHARAN, G. Supercapacitor Behavior of Cerium Oxide Nanoparticles in Neutral Aqueous Electrolytes. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 12, p. 8246–8253, 2015.
- [130] RAJENDRAN, R. et al. Dimensionally integrated nanoarchitectonics for a novel composite from 0D, 1D, and 2D nanomaterials: RGO/CNT/CeO₂ ternary nanocomposites with electrochemical performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 43, p. 18480–18487, 2014.
- [131] MAITI, S.; PRAMANIK, A.; MAHANTY, S. Extraordinarily high pseudocapacitance of metal organic framework derived nanostructured cerium oxide. **Chemical Communications**, v. 50, n. 79, p. 11717–11720, 2014.
- [132] S. MOFARAH, S. et al. Proton-assisted creation of controllable volumetric oxygen vacancies in ultrathin CeO_{2-x} for pseudocapacitive energy storage applications. **Nature Communications**, v. 10, p. 2594, 2019.
- [133] RIBEIRO, T. S. **Caracterização estrutural e magnética de óxidos semicondutores magnéticos SnO₂ e ZnO dopados com Fe, Co ou Mn sintetizados por moagem mecânica e sol-gel proteico**. 2016. 146 f. Universidade Federal do Ceará. 2016.
- [134] MARTINS, D. E. **Propriedades elétricas de óxidos semicondutores transparentes obtidos por spray-pirólise**. 2018. 80 f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 2018.
- [135] SCHRODER, D. K. **Semiconductor material and Device Characterization**. 3^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- [136] SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3^a edição ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.
- [137] OHTA, H.; HOSONO, H. Transparent oxide optoelectronics. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 42–51, 2004.
- [138] KIJENSKI, J.; OSAWARU, O. Modified main groups metal oxides as potential active fillers for polymers. **Polimery**, v. 51, n. 2, p. 115–123, 2006.
- [139] SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Electronic properties of doped Semiconductors**.

1^a ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

[140] JUNIOR, E. R. V. **Propriedades Elétricas e Fotoelétricas de SnO₂**. 2014. 99 f. Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

[141] RAJA, R. P.; KATHIRESAN, G.; ILAVARASI, R. Nano titanium dioxide -An effective photocatalyst for emerging applications. **International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering**, v. 8, n. 10, p. 4464–4472, 2019.

[142] ELMOUWAHIDI, A. et al. Carbon-TiO₂ composites as high-performance supercapacitor electrodes: Synergistic effect between carbon and metal oxide phases. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 2, p. 633–644, 2018.

[143] SINGH, P.; ABDULLAH, M. M.; IKRAM, S. Role of nanomaterials and their applications as photo-catalyst and sensors: A review. **Nano Research & Applications**, v. 2, n. 1, p. 1–10, 2016.

[144] GEORGE, J. M.; ANTONY, A.; MATHEW, B. Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 7, 2018.

[145] MAJUMDAR, D.; MAIYALAGAN, T.; JIANG, Z. Recent Progress in Ruthenium Oxide-Based Composites for Supercapacitor Applications. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 17, p. 4343–4372, 2019.

[146] LEE, H. et al. An Efficient Electrochemical Sensor Driven Biologically Relevant Molecules. p. 28–30, 2019.

[147] OZOUF, G. et al. Sb-Doped SnO₂ Aerogels Based Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Pt Deposition Routes, Electrocatalytic Activity and Durability. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 6, p. F3036–F3044, 2018.

[148] GODOI, D. R. M. et al. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 311, p. 81–90, 2016.

[149] BONU, V. et al. Electrochemical supercapacitor performance of SnO₂ quantum dots. **Electrochimica Acta**, v. 203, n. September 2018, p. 230–237, 2016.

[150] GEIGER, S. et al. Stability limits of tin-based electrocatalyst supports. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 3–9, 2017.

[151] GONÇALVES, R. A. et al. Nanostructured Pd/Sb₂O₃: A new and promising fuel cell electrocatalyst and non-enzymatic amperometric sensor for ethanol. **Applied Surface Science**, v. 491, p. 9–15, 2019.

[152] TAN, Y. et al. Synthesis of a symmetric bundle-shaped Sb₂O₃ and its application for anode materials in lithium ion batteries. **Materials Letters**, v. 212, p. 103–106, 2018.

- [153] LIU, Y. et al. Enhanced Electrochemical Performance of Sb₂O₃ as an Anode for Lithium-Ion Batteries by a Stable Cross-Linked Binder. **Applied Sciences**, v. 9, p. 2677, 2019.
- [154] LIU, S. et al. High-performance sodium-ion batteries and flexible sodium-ion capacitors based on Sb₂X₃ (X = O, S)/carbon fiber cloth. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 19, p. 9169–9176, 2017.
- [155] SUN, Q. et al. High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1462–1464, 2011.
- [156] ZHOU, X. et al. Sb₂O₄/reduced graphene oxide composite as high-performance anode material for lithium ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 699, p. 611–618, 2017.
- [157] RAMAKRISHNAN, K. et al. Sb₂O₄@rGO Nanocomposite Anode for High Performance Sodium-Ion Batteries. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5090–5098, 2017.
- [158] SUCHORSKI, Y. et al. The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during CO oxidation. **Nature Materials**, v. 17, n. 6, p. 519–522, 2018.
- [159] HORSLEY, J. A. A Molecular Orbital Study of Strong Metal-Support Interaction between Platinum and Titanium Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 11, p. 2870–2874, 1979.
- [160] FIGUEIREDO, W. T. et al. Understanding the Strong Metal–Support Interaction (SMSI) Effect in Cu_xNi_{1–x}/CeO₂ (0<x<1) Nanoparticles for Enhanced Catalysis. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 4, p. 2559–2573, 2019.
- [161] HAYEK, F.; KRAMER, R.; PAÁL, Z. Metal-support boundary sites in catalysis. **Applied Spectroscopy**, v. 162, p. 1–15, 1997.
- [162] YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. **Energies**, v. 3, n. 8, p. 1499–1528, 2010.
- [163] OZOEMENA, K. I. Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: Catalyst design, principles and applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89523–89550, 2016.
- [164] AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4214–4228, 2016.
- [165] GUO, J. et al. New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, n. October 2017, p. 602–611, 2018.

- [166] CHATTERJEE, A. K. X-Ray Diffraction. In: RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. (Eds.). . **Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology**. New York: William Andrew, 2001. p. 1003.
- [167] FREITAS, C. R. S. **Estudo cristalográfico de dois derivados do lapachol utilizando a difração de Raios X**. 2006. 108 f. Universidade Federal de Alagoas. 2006.
- [168] HILDEBRANDT, G. The Discovery of the Diffraction of X-rays in Crystals - A Historical Review *. **Cryst. Res. Technol.**, v. 28, n. 6, p. 747–766, 1993.
- [169] LIMA, S. C. **Estudo da técnica de Difração de Raios X**. 2006. 69 f. Universidade Estadual de Feira de Santana. 2006.
- [170] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The Reflection of X-rays by crystals. **Royal Society of London**, v. 17, p. 428–438, 1913.
- [171] BRAGG, W. H. The Reflection of X-rays by Crystals. (II.). **Royal Society of London**, v. 88, p. 246–248, 1913.
- [172] GONÇALVES, R. A. **Filmes finos de diamante CVD: estudo da incorporação de boro por XPS**. 1ª ed. Balti: Novas Edições Acadêmicas, 2017.
- [173] BUNACIU, A. A.; UDRUSTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- [174] PEREIRA, A. et al. **Caracterização térmica de nanopartículas de quitosana**. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. **Anais...**2010
- [175] CREMASCO, M. A.; NAZARENO, B. P. Síntese do piperonal a partir do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC). **Acta Amazonica**, v. 42, n. 2, p. 275–278, 2012.
- [176] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica** IQSC/USP São Carlos IQSC/USP, , 2012.
- [177] RAMBO, M. K. D. et al. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 862–868, 2015.
- [178] FARIA, D. L. A. DE; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de Luz: repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997.
- [179] NATAF, G. F. **New approaches to understand conductive and polar domain walls by Raman spectroscopy and low energy electron microscopy**. 2016. 155 f. Université Paris-Saclay; Université du Luxembourg. 2016.

- [180] EBNESAJJAD, S.; EBNESAJJAD, C. F. Surface and Material Characterization Techniques. In: **Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding**. 2^a ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2014. p. 360.
- [181] GFROERER, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. In: MEYERS, R. A. (Ed.). . **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 9209–9231.
- [182] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.
- [183] AOKI, T. Photoluminescence Spectroscopy. In: KAUFMANN, E. K. (Ed.). . **Characterization of Materials**. New York: John Wiley & Sons, 2012.
- [184] LUCENA, P. R. DE et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138–144, 2004.
- [185] AKHTAR, K. et al. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In: SHARMA, S. (Ed.). . **Handbook of Materials Characterization**. [s.l.] Springer, 2018. p. 113–145.
- [186] TESCAN. **3rd Generation od MIRA FE-SEMs**. Disponível em: <http://www.microscopiaelettronica.it/images/48-48-microscopio_tescan-mira3.pdf>. Acesso em: 17 out. 2019.
- [187] JEOL. **Scanning Electron Microscope A To Z**. Disponível em: <https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf>. Acesso em: 17 out. 2019.
- [188] MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2019.
- [189] DEDAVID, B.; GOMES, C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica De Varredura: aplicações e preparação das amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [190] ZHOU, W.; APKARIAN, R. P.; WANG, Z. L. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. In: ZHOU, W.; WANG, Z. L. (Eds.). . **Scanning Microscopy for Nanotechnology**. New York: Springer, 2006. p. 1–40.
- [191] PENNYCOOK, S. J. et al. Scanning Transmission Electron Microscopy for Nanostructure Characterization. In: ZHOU, W.; WANG, Z. L. (Eds.). . **Scanning Microscopy for Nanotechnology**. New York: Springer, 2006. p. 152–191.
- [192] HERRERA-RAMIREZ, J. M.; PEREZ-BUSTAMANTE, R.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A. An Overview of the Synthesis , Characterization , and Applications of

Carbon Nanotubes. In: YARAGALLA, S. et al. (Eds.). . **Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 47–75.

[193] KLEIN, N. D. et al. Dark Field Transmission Electron Microscopy as a Tool for Identifying Inorganic Nanoparticles in Biological Matrices. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 4356–4362, 2015.

[194] OLIVEROS, M. E. M. **Produção e caracterização analítico/estrutural/propriedades de nanocompósitos de Cu-MWCNT**. 2012. 146 f. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO). 2012.

[195] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

[196] SWAMINATHAN, P. **Semiconductor Materials, Devices and Fabrication**. [s.l.] Wiley India, 2017.

[197] PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

[198] QUIROGA, A. **Cyclic Voltammetry**. Disponível em:

<[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry)>. Acesso em: 26 out. 2019.

[199] P.S., J.; SUTRAVE, D. S. A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis. **International Journal of ChemTech Research**, v. 11, n. 9, p. 77–88, 2018.

[200] ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

[201] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. 2ª edição ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

[202] HARVEY, D. **Voltammetric Methods**. Disponível em:

<[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/11_Electrochemical_Methods/11.4%3A_Voltammetric_Methods](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/11_Electrochemical_Methods/11.4%3A_Voltammetric_Methods)>. Acesso em: 26 out. 2019.

[203] HU, C. **Fluid Coke derived activated carbon as electrode material for electrochemical double layer capacitor**. 2008. 127 f. Univeristy of Totonto. 2008.

[204] COSTENTIN, C.; SAVÉANT, J. M. Energy storage: Pseudocapacitance in prospect. **Chemical Science**, v. 10, p. 5656, 2019.

[205] BREITKOPF, C.; SWIDER-LYONS, K. (EDS.). **Handbook of Electrochemical energy**. New York: Springer, 2013.

[206] REZAEI, B.; IRANNEJAD, N. Electrochemical detection techniques in biosensor

- applications. In: ENSAFI, A. A. (Ed.). . **Electrochemical Biosensors**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 11–43.
- [207] HONEYCHURCH, K. C. Printed thick-film biosensors. In: PRUDENZIATI, M.; HORMADALY, J. (Eds.). . **Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 366–409.
- [208] LEE, J. **Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes**. 2014. 251 f. Curtin Univeristy. 2014.
- [209] FERREIRA, R. D. Q.; AVACA, L. A. Determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de sucos de frutas industrializados usando o CRAC assay. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2169–2173, 2008.
- [210] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.
- [211] ANDRIENKO, D. **Cyclic Voltammetry**. Disponível em: <https://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/cyclic_voltammetry.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2020.
- [212] AVCI, E. **An electrochemical Study of the Deposition of Copper and silver on Thymine Modified Au (111)**. 2007. 169 f. Freie Universitat Berlin. 2007.
- [213] RAHANGDALE, S. **Preparation and Characterization of a Ferrocene Containing Main-Chain PEG-CNT Phase for Hybrid Supercapacitor Application**. 2018. 101 f. San José State University. 2018.
- [214] LOMBARDI, G. A. **Propriedades Eletrônicas de Nanofios Semicondutores de Fosfeto de Zinco (Zn3P2)**. 2018. 63 f. Universidade Federal de São Carlos. 2018.
- [215] LIN, Y. F. et al. Electron transport in high-resistance semiconductor nanowires through two-probe measurements. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 36, p. 10928–10932, 2010.
- [216] COSTA, I. M. **Transporte eletrônico em nanofios de SnO₂ dopado com Sb: transição metal-isolante induzida pela dopagem e fotocondutividade persistente**. 2019. 145 f. Universidade Federal de São Carlos. 2019.
- [217] PHELPS, G. **Introduction to Electroanalytical Chemistry**. Disponível em: <<https://slideplayer.com/slide/12190661/>>. Acesso em: 26 out. 2019.
- [218] FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão. **Corrosão e Protecção de Materiais**, v. 34, n. 1, p. 12–21, 2015.
- [219] CIAPINA, E. G.; TICIANELLI, E. A. E. A. The effect of electrochemical CO

- annealing on platinum–cobalt nanoparticles in acid medium and their correlation to the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, v. 58, n. 1, p. 172–178, dez. 2011.
- [220] SCHMIDT, T. J. Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354, 1998.
- [221] CIAPINA, E. G. et al. Metal loading effects on carbon-supported Pd electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 37, p. 17748–17752, 2018.
- [222] SHAO, M. et al. Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles. **Electrochemistry Communications**, v. 31, p. 46–48, 2013.
- [223] SHI, J. et al. Pd/Ni/Si-microchannel-plate-based amperometric sensor for ethanol detection. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 11, p. 4197–4202, 2011.
- [224] MARTIN, M. H.; LASIA, A. Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6317–6322, 2008.
- [225] HOLM, T. et al. Method for studying high temperature aqueous electrochemical systems: Methanol and glycerol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1792–1799, 2016.
- [226] VIANA, L. B.; CIAPINA, E. G. **Free software for the determination of the real surface area of Fuel Cells electrocatalysts**: Research Gate. [s.l: s.n.].
- [227] ZENG, D. W. et al. Characteristics of Sb₂O₃ nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method. **Materials Letters**, v. 58, p. 312–315, 2004.
- [228] RAJAN, A. S.; SAMPATH, S.; SHUKLA, A. K. An in situ carbon-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 3, p. 1110–1116, 2014.
- [229] YU, R. et al. Crystal networks in supramolecular gels: Formation kinetics and mesoscopic engineering principles. **CrystEngComm**, v. 17, n. 42, p. 7986–8010, 2015.
- [230] VOIT, E. I.; PANASENKO, A. E.; ZEMNUKHOVA, L. A. Vibrational spectroscopic and quantum chemical study of antimony(III) oxide. **Journal of Structural Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 60–66, 2009.
- [231] CODY, C. A.; DICARLO, L.; DARLINGTON, R. K. Vibrational and Thermal Study of Antimony Oxides. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1572–1576, 1979.
- [232] MESTL, G. et al. Sb₂O₃/Sb₂O₄ in Reducing/Oxidizing Environments: An in Situ Raman Spectroscopy Study. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 11276–11282, 1994.
- [233] BERNATH, P. F. **Inelastic Light Scattering and the Raman Effect**. 3^a ed. New York: Oxford University Press, 2016.
- [234] SANDER, T.; REINDL, C. T.; KLAR, P. J. Breaking of Raman selection rules in Cu₂O

- by intrinsic point defects. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 1633, p. 81–86, 2014.
- [235] GONÇALVES, R. A. et al. Synthesis of orthorhombic Sb₂O₃ branched rods by a vapor–solid approach. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 16, p. 127–133, 2018.
- [236] CHIQUITO, A. J. et al. Back-to-back Schottky diodes: The generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, p. 225303, 2012.
- [237] NISHIMURA, T.; KITA, K.; TORIUMI, A. Evidence for strong Fermi-level pinning due to metal-induced gap states at metal/germanium interface. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 12, p. 91–94, 2007.
- [238] OLIVEIRA, J. R. DE et al. Transport properties of polycrystalline boron doped diamond. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 5–8, 2014.
- [239] ZHOU, Y.; ZHANG, L.; TAO, S. Porous TiO₂ with large surface area is an efficient catalyst carrier for the recovery of wastewater containing an ultrahigh concentration of dye. **RSC Advances**, v. 8, p. 3433–3442, 2018.
- [240] GUO, X.; TAN, Y. Synthesis of branched Pd nanocrystals with tunable structures, their growth mechanism, and enhanced electrocatalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 31956–31965, 2015.
- [241] GILEADI, E. **Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientist**. New York: Wiley Online Library, 1993.
- [242] SALARI, M. et al. Enhancement of the electrochemical capacitance of TiO₂ nanotube arrays through controlled phase transformation of anatase to rutile. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. 4770–4779, 2012.
- [243] SEPHRA, P. J. et al. Size controlled synthesis of SnO₂ and its electrostatic self-assembly over reduced graphene oxide for Photocatalyst and Supercapacitor application. **Materials Research Bulletin**, v. 106, p. 103–112, 2018.
- [244] JOSHI, P. S.; SUTRAVE, D. S. Mn doped Ruthenium Oxide Permeable Structures and Their Electrochemical. **Elixir Materials Science**, v. 105, p. 46136–46140, 2017.
- [245] CISZEWSKI, M. et al. Reduced Graphene Oxide Supported Antimony Species for High-Performance Supercapacitor Electrodes. **ISRN Electrochemistry**, v. 2014, p. 826832, 2014.
- [246] ROKOVIC, M. K. et al. SnO₂ for Supercapacitor Application. **Croat. Chem. Acta**, v. 90, p. 289–295, 2017.
- [247] GRDEŃ, M. et al. Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 26, p. 7583–7598,

nov. 2008.

[248] TAUSTER, S. J. Strong Metal-Support Interactions. **Accounts of Chemical Research**, v. 20, n. 11, p. 389–394, nov. 1987.

[249] CIAPINA, E. G.; SANTOS, S. F. S. F.; GONZALEZ, E. R. E. R. The electro-oxidation of carbon monoxide and ethanol on supported Pt nanoparticles: the influence of the support and catalyst microstructure. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 7, p. 1831–1842, jul. 2013.

[250] GODOI, D. R. M. et al. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. **Journal of Power Sources**, v. 311, p. 81–90, 2016.

[251] PAPAETHIMIOU, V. et al. Probing metal-support interaction in reactive environments: An in situ study of PtCo bimetallic nanoparticles supported on TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 27, p. 14342–14349, jul. 2012.

[252] YOON, S. et al. Specific Metal-Support Interactions between Nanoparticle Layers for Catalysts with Enhanced Methanol Oxidation Activity. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 6, p. 5391–5398, 2018.

[253] MAUMAU, T. R.; MODIBEDI, R. M.; MATHE, M. K. Electro-oxidation of alcohols using carbon supported gold, palladium catalysts in alkaline media. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 4, p. 10542–10550, 2018.

[254] SAFAVI, A.; TOHIDI, M. Palladium Paste Nanocomposite Electrode as a New Metallic Electrocatalyst for Ethanol Oxidation and Nonenzymatic Amperometric Sensor in Alkaline Medium. **Electroanalysis**, v. 24, n. 6, p. 1453–1462, 2012.

[255] LOPES, P. P. et al. Double layer effects in electrocatalysis: The oxygen reduction reaction and ethanol oxidation reaction on Au(1 1 1), Pt(1 1 1) and Ir(1 1 1) in alkaline media containing Na and Li cations. **Catalysis Today**, v. 262, p. 41–47, 2016.

[256] FUKU, X. et al. Single step synthesis of bio-inspired NiO/C as Pd support catalyst for dual application: Alkaline direct ethanol fuel cell and CO₂ electro-reduction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 545, p. 138–152, 2019.

[257] FAISAL, M. et al. Role of ZnO-CeO₂ Nanostructures as a Photo-catalyst and Chemi-sensor. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 27, n. 7, p. 594–600, 2011.

[258] ABDULLAH, M. M. et al. Sensitive and fast response ethanol chemical sensor based on as-grown Gd₂O₃ nanostructures. **J. Rare Earths**, v. 33, n. 2, p. 214–220, 2015.

[259] FAISAL, M. et al. Ethanol chemi-sensor: Evaluation of structural, optical and sensing properties of CuO nanosheets. **Materials Letters**, v. 65, n. 9, p. 1400–1403, 2011.

- [260] RAHMAN, M. M. et al. Fabrication of Highly Sensitive Ethanol Chemical Sensor Based on Sm-Doped Co₃O₄ Nanokernels by a Hydrothermal Method. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 9503–9510, 2011.
- [261] ALQAHTANI, M. M. et al. Highly Sensitive Ethanol Chemical Sensor Based on Novel Ag-Doped Mesoporous α -Fe₂O₃ Prepared by Modified Sol-Gel Process. **Nanoscale Res. Lett.**, v. 13, p. 157, 2018.
- [262] BENEDITO DA SILVA, O.; MACHADO, S. A. S. Evaluation of the detection and quantification limits in electroanalysis using two popular methods: Application in the case study of paraquat determination. **Analytical Methods**, v. 4, n. 8, p. 2348–2354, 2012.
- [263] HUANG, H. Y.; CHEN, P. Y. PdNi- and Pd-coated electrodes prepared by electrodeposition from ionic liquid for nonenzymatic electrochemical determination of ethanol and glucose in alkaline media. **Talanta**, v. 83, n. 2, p. 379–385, 2010.
- [264] WU, L. et al. Amperometric sensor for ethanol based on one-step electropolymerization of thionine-carbon nanofiber nanocomposite containing alcohol oxidase. **Talanta**, v. 74, n. 3, p. 387–392, 2007.
- [265] BLANCO, S. et al. A novel nickel nanowire amperometric sensor: Direct current vs. alternating current strategies for ethanol, acetaldehyde and acetylcholine detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 740, p. 61–67, 2015.
- [266] LI, Y. S.; ZHAO, T. S. A high-performance integrated electrode for anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7707–7713, 2011.
- [267] ZHANG, Z. J.; CHEN, X. Y. Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of Sb₂S₃ and Bi₂S₃ nanocrystals and their elevated-temperature oxidation behavior for conversion into a-Sb₂O₄ and Bi₂O₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 1121–1131, 2009.
- [268] MAKRESKI, P.; PETRUSEVSKI, G.; JOVANOVSki, G. Laser-induced transformation of stibnite (Sb₂S₃) and other structurally related salts. **Vibrational Spectroscopy**, v. 68, p. 177–182, 2013.
- [269] SINHA, S. K.; GHOSH, S. Catalyst-free growth of Al-doped SnO₂ zigzag-nanobelts for low ppm detection of organic vapours. **Physica E**, v. 84, p. 434–443, 2016.
- [270] ZHAI, T. et al. One-dimensional CdS nanostructures: Synthesis, properties, and applications. **Nanoscale**, v. 2, n. 2, p. 168–187, 2010.
- [271] ZHAI, T. et al. Fabrication, structural characterization and photoluminescence of single-crystal Zn_xCd_{1-x}S zigzag nanowires. **Nanotechnology**, v. 17, n. 18, p. 4644–4649, 2006.

- [272] FANG, X. S. et al. Twinning-mediated growth of Al₂O₃ nanobelts and their enhanced dielectric responses. **Advanced Materials**, v. 17, n. 13, p. 1661–1665, 2005.
- [273] DUAN, J. et al. Single crystal SnO₂ zigzag nanobelts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 17, p. 6180–6181, 2005.
- [274] CUI, Y. et al. Topological Insulator Nanowires and Nanoribbons. **Nano letters**, v. 10, n. 1, p. 329–333, 2010.
- [275] HUI, Y. Y. et al. Magnetic properties of Mg-doped AlN zigzag nanowires. **Physica Status Solidi (A)**, v. 209, n. 10, p. 1988–1992, 2012.
- [276] JI, J. et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy. **Nature Communications**, v. 7, n. May, p. 1–9, 2016.
- [277] DREWETT, N. E. et al. Sol-gel synthesized antimony anodes for sodium-ion batteries: Identifying key parameters for optimization. **Batteries**, v. 3, n. 3, 2017.
- [278] CHO, H. D. et al. Low-temperature photoluminescence of WO₃ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 195, p. 344–347, 2018.
- [279] ALGAR, W. R. et al. Quantum dots as simultaneous acceptors and donors in time-gated Förster resonance energy transfer relays: Characterization and biosensing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 3, p. 1876–1891, 2012.
- [280] TAGUCHI, M. et al. Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO₂ nanoparticles. **CrystEngComm**, v. 13, n. 8, p. 2841–2848, 2011.
- [281] IRSHAD, M. et al. High performance of SDC and GDC core shell type composite electrolytes using methane as a fuel for low temperature SOFC. **AIP Advances**, v. 6, n. 2, p. 025202, 2016.
- [282] ZHANG, Z. et al. Synthesis of Ba-doped CeO₂ nanowires and their application as humidity sensors. **Nanotechnology**, v. 18, p. 465504, 2007.
- [283] NAGAMUTHU, S.; VIJAYAKUMAR, S.; MURALIDHARAN, G. Synthesis of Mn₃O₄/amorphous carbon nanoparticles as electrode material for high performance supercapacitor applications. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 6, p. 3508–3515, 2013.
- [284] KIM, J. et al. Experimental study on synthesis of Co/CeO₂-doped carbon nanofibers and its performance in supercapacitors. **Carbon Letters**, v. 16, n. 4, p. 270–274, 2015.
- [285] GHOURI, Z. K. et al. Facile synthesis of Fe/CeO₂-doped CNFs and their capacitance behavior. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 3, p. 2064–2071, 2015.
- [286] WAN, C.; YUAN, L.; SHEN, H. Effects of electrode mass-loading on the

electrochemical properties of porous MnO₂ for electrochemical supercapacitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 7, p. 4024–4038, 2014.