



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Programa de Pós-Graduação em Física

JOÃO VICTOR NASCIMENTO DE PALMA

**Propriedades Microestruturais e Elétricas de  
Nanoestruturas de  $\text{WO}_3$  Puras e Dopadas com Mn**

SÃO CARLOS

2024

JOÃO VICTOR NASCIMENTO DE PALMA

Propriedades Microestruturais e Elétricas de Nanoestruturas de  $\text{WO}_3$   
Puras e Dopadas com Mn

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.*

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Waldir Avansi Junior

São Carlos

2024

*Esta dissertação de mestrado é dedicada aos meus pais, Rosalina e João Agnaldo e àquele João Victor que, quando criança, inspirou o João Victor de hoje a chegar até esse momento.*

# Agradecimentos

Ao longo da realização deste projeto, tive o privilégio de contar com o apoio de diversas pessoas e instituições, às quais gostaria de expressar minha mais sincera gratidão.

Primeiramente, sou eternamente grato aos meus pais, Rosalina e João Agnaldo, por todo amor, carinho, paciência e dedicação em me proporcionar as melhores condições possíveis para que eu chegasse na posição de cursar o mestrado em Física. Muito obrigado, eu amo vocês.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Fernando da Silva, por sua amizade e orientação durante esses dois anos intensos de trabalho, e pela oportunidade e confiança depositada em mim no desenvolvimento desta dissertação. Ao meu coorientador, Prof. Dr. Waldir Avansi Jr, por sua instrução atenta e cuidadosa, e por seus conselhos pertinentes durante esses anos.

Agradeço à minha namorada, Luisa, por ser tão essencial nesta reta final sempre estando do meu lado, pacientemente me dando conselhos, sendo minha confidente de todos os desafios e me apoiando em todas as decisões tomadas. Obrigado por todo amor, carinho e companheirismo.

Agradeço ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro pela realização das medidas de XPS e à Dra. Ariadne Catto pela colaboração nas análises dos dados de XPS. Agradeço à Dra. Maria Inês Basso Bernardi, por ser tão fundamental no processo de construção deste trabalho, principalmente na síntese das amostras e nos conselhos concedidos a mim durante esses dois anos. Ao Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko pela contribuição científica, principalmente nas caracterizações elétricas realizadas para esse trabalho. Ao Dr. Marcelo de Assis pelas contribuições e discussões científicas acerca do desenvolvimento do mestrado. Ao Geraldo Frigo e ao Luis Carlos Caraschi pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos meus amigos Nathan, Gabriel, José Andrés e Guilherme por serem tão companheiros e crentes no meu potencial, sou profundamente grato por terem feito parte da minha vida durante estes dois anos, me acompanhando com tanta proximidade nos momentos bons e ruins desta jornada.

Agradeço ao Murillo, Mayron e João Almas, os quais foram colegas de trabalho que viraram amigos e sempre estiveram dispostos a ouvir os meus desabafos, dúvidas e me ajudarem nos passos percorridos durante o mestrado.

Agradeço ao Prof. Eduard Llobet por permitir a realização das medidas sensoras em seu grupo de pesquisa na Universidade Rovira i Virgili, em Tarragona, Espanha. Ao Dr. Francesc Gispert Guirado, da Universidade de Rovira i Virgili, pela contribuição com o refinamento dos dados de difração de raios X.

Adicionalmente, gostaria de estender meus agradecimentos ao Prof. Dr. Elson Longo por permitir o uso das instalações do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF-FAPESP), e ao Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro pelo auxílio com a realização das medidas de fotoluminescência.

Agradeço também ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - Sirius (Projeto No. IPE-20231461) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) (Projeto No. MNF- 27743) (Grupo de Microfabricação) pelo suporte no desenvolvimento do trabalho.

Este trabalho de mestrado foi suportado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (Processo No. 88887.667095/2022-00), a qual agradeço pela bolsa destinada para desenvolver este trabalho. Além disso, gostaria de destacar a importância do suporte financeiro das agências de fomento CNPq e FAPESP (Proc. 2022/02927-3 e 2013/07296-2).

*Meus passos vêm de longe e me trouxeram aqui  
Dos preto que já se foram e que tiveram que partir  
Pelas irmã que tiveram que desistir  
Nos tira o chão, nós cria asa, fé não vai tirar de mim  
Abençoado por meus ancestrais  
O que eu tiver eu devo a eles, divido com meus iguais.  
(Djonga, Cristal - Deus Dará)*

# Resumo

O composto trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) é um semicondutor de *gap* largo do tipo-n que tem se destacado devido suas propriedades, sendo empregado na geração de energia elétrica "*water splitting*", catálise, sensores de gás, entre outras. Tradicionalmente, os sensores de gás necessitam ser aquecidos ( $> 150^\circ\text{C}$ ) para que as reações entre superfície/gás sejam ativadas. Alguns trabalhos na literatura reportam que a fotoestimulação pode ser uma estratégia eficiente para substituir a ativação térmica. Apesar dos resultados promissores, a alta taxa de recombinação dos portadores de carga fotogerados tem sido umas das desvantagens dos sensores de gás fotoestimulados. Desta forma, este trabalho teve como objetivo a síntese de nanoestruturas do sistema  $\text{W}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,0 \leq x \leq 3,0\%$ ; WMO) pelo método dos precursores poliméricos para serem aplicados como sensores de gás fotoestimulados. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas, tais como análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons de raios X, espectroscopia de absorção de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, medidas elétricas foram realizadas nas amostras do sistema WMO na ausência e presença de gás, sendo também avaliado o efeito da fotoestimulação sobre as propriedades sensoras. As medidas de difração de raios X (DRX) revelaram a cristalização da amostra pura para tratamentos térmicos realizados acima de  $450^\circ\text{C}$ , sendo encontrada a fase monoclinica do  $\text{WO}_3$ . Além disso, medidas de DRX, espectroscopia Raman e espectroscopia XANES indicaram que a adição de íons de Mn não modificou a estrutura cristalina do composto  $\text{WO}_3$ , no entanto, foi identificada a presença da fase secundária  $\text{MnWO}_4$ . Análises de microscopia eletrônica de varredura confirmaram a natureza nanométrica das amostras de WMO, com o aumento do tamanho das partículas em função do conteúdo de Mn, i.e., de 102 nm a 370 nm. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X permitiram identificar a presença de  $\text{Mn}^{2+}$  em todas as amostras, além de indicar o aumento da deficiência de oxigênio nas amostras com a concentração de Mn. No que tange a caracterização elétrica das amostras, as medidas mostraram que as amostras de WMO foram fotossensíveis ao UV, além de exibirem comportamento típico varistor. A avaliação do desempenho sensor das amostras de WMO mostrou que todas foram sensíveis à gases oxidantes ( $\text{O}_3$ , e  $\text{NO}_2$ ) quando operadas a temperatura ambiente e sob fotoestimulação. Em relação a influência dos íons de Mn, as medidas revelaram que as amostras exibiram um bom intervalo de detecção para o gás  $\text{NO}_2$  (100 a 1000 ppb), além de exibir uma boa seletividade a gases redutores ( $\text{CO}$ , e  $\text{NH}_3$ ). Adicionalmente, a adição de Mn favoreceu o aumento da resposta sensora ao gás  $\text{NO}_2$ , o qual foi atribuído a boa separação dos portadores de carga fotogerados devido a presença da fase secundária  $\text{MnWO}_4$ .

Palavras-chave: Óxidos semicondutores; Síntese Química;  $\text{WO}_3$ ; Manganês; Propriedades Estrutural, Sensor Resistivo de Gás; Fotoestimulação.

# Abstract

Tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) is an n-type wide bandgap semiconductor that has been widely studied due to its properties, being used in the generation of electricity “water splitting”, catalysis, gas sensors, among others. Traditionally, gas sensors require relatively high heating temperatures ( $>150^\circ\text{C}$ ) for surface/gas reactions to be activated. Some studies report that photostimulation can be an efficient strategy to replace thermal activation. Despite promising results, the high recombination rate of photogenerated charge carriers has been one of the disadvantages of photostimulated gas sensors. Therefore, in this work we aimed to synthesize nanostructures of  $\text{W}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 3.0\%$ ; WMO) using the polymeric precursor method to be applied as photostimulated gas sensors. The samples were characterized by different techniques, such as thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, and scanning electron microscopy. Furthermore, electrical measurements were carried out on samples from the WMO system in the absence and presence of gas, and the effect of photostimulation on the sensing properties was also evaluated. X-ray diffraction (XRD) measurements revealed the crystallization of the pure  $\text{WO}_3$  sample for thermal treatments carried out above  $450^\circ\text{C}$ , presenting the monoclinic structure of  $\text{WO}_3$ . Furthermore, XRD measurements, Raman spectroscopy and XANES spectroscopy indicated that the addition of Mn ions did not modify the crystalline structure of  $\text{WO}_3$ , however, the presence of a secondary phase,  $\text{MnWO}_4$ , was identified. Scanning electron microscopy analyzes confirmed the nanometric nature of the WMO samples, with particle size increasing as a function of Mn content, i.e., from 102 nm to 370 nm. X-ray photoelectron spectroscopy measurements allowed identifying the presence of  $\text{Mn}^{2+}$  in all samples, in addition to indicating the increase in oxygen deficiency in samples with the concentration of Mn. Regarding the electrical characterization of the samples, the measurements showed that the WMO samples were photosensitive to UV, besides they exhibited typical varistor behavior. The evaluation of the sensor performance of the WMO samples showed that they were all sensitive to oxidizing gases ( $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_2$ ) at room temperature and under photostimulation. Regarding the influence of Mn ions, the measurements revealed that the samples exhibited a good detection range for  $\text{NO}_2$  gas (100 to 1000 ppb), and good selectivity for reducing gases ( $\text{CO}$  and  $\text{NH}_3$ ). Moreover, the addition of Mn ions caused an increase in the sensing response to  $\text{NO}_2$  gas, which was attributed to the good separation of photogenerated charge carriers due to the presence of the  $\text{MnWO}_4$  secondary phase.

Keywords: Semiconductor oxides; Chemical Synthesis;  $\text{WO}_3$ ; Manganese; Structural Properties, Resistive Gas Sensor; Photostimulation.



# Lista de abreviaturas e siglas

A tabela a seguir reúne as várias abreviaturas e/ou siglas usadas ao longo da dissertação, em ordem alfabética, e seus significados. A página da primeira ocorrência de uma abreviatura e/ou sigla está apresentada na última coluna a direita da tabela abaixo.

<b>Abreviatura/Sigla</b>	<b>Significado</b>	<b>Página</b>
AC	corrente alternada	31
BC	banda de condução	20
BV	banda de valência	24
CO	monóxido de carbono	15
CuO	óxido de cobre	21
DC	corrente direta	31
DRX	difração de raios X	38
DTA	análise térmica diferencial	39
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raios X	40
EG	etilenoglicol	33
FEG-MEV	microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão por campo	40
FL	espectroscopia de fotoluminescência	40
Gii	índice de instabilidade global	52
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>	38
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>	38
LED	<i>light emitting diode</i>	27
MOX <sub>s</sub>	<i>semiconducting metal oxides</i>	14
MPP	método dos precursores poliméricos	14
OMS	Organização Mundial da Saúde	18
ppb	partes por bilhão	44
ppm	partes por milhão	19
SCCM	centímetros cúbicos por minuto	45
TG	termogravimetria	39
UV	ultravioleta	15
WMO	W <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	16
XANES	espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda de absorção	16
XAS	espectroscopia de absorção de raios X	41
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	30

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>14</b>
<b>1 Revisão Bibliográfica</b>	<b>17</b>
1.1 Óxidos metálicos semicondutores (MOXs)	17
1.2 MOXs aplicados como sensores resistivos de gás	18
1.3 O composto $\text{WO}_3$ e a presença de dopantes	23
1.4 Propriedades sensoras do $\text{WO}_3$	25
1.5 Sensores de gás fotoestimulados	26
1.6 Síntese de Nanoestruturas: Métodos dos precursores poliméricos	28
<b>2 Objetivos</b>	<b>30</b>
<b>3 Metodologia</b>	<b>32</b>
3.1 Síntese do sistema $\text{W}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ na forma de pó cerâmico	33
3.1.1 Trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ )	33
3.1.2 Sistema $\text{W}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (WMO)	35
3.2 Preparação das amostras na forma de filmes espessos	37
3.3 Técnicas de Caracterização	38
3.3.1 Difractometria de raios X	38
3.3.2 Espectroscopia micro-Raman	39
3.3.3 Análises térmicas (TG e DTA)	39
3.3.4 Caracterização morfológica	40
3.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	40
3.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência	40
3.3.7 Espectroscopia de absorção de raios X (região de XANES)	41
3.3.8 Espectroscopia de impedância	42
3.3.9 Medidas elétricas DC e experimentos de sensores de gás	43

---

<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>48</b>
4.1	Influência da temperatura de tratamento térmico no composto $WO_3$ . . . . .	48
4.2	Investigação da concentração de Mn no composto $WO_3$ . . . . .	52
4.3	Avaliação do desempenho sensor das amostras cristalinas do sistema WMO	77
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>Perspectivas e trabalhos futuros</b>	<b>92</b>
<b>7</b>	<b>ANEXO I: Caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis)</b>	<b>93</b>
	<b>Referências</b>	<b>95</b>

# Introdução

A física de materiais é uma das áreas que mais tem atraído atenção devido aos distintos materiais que exibem propriedades funcionais, como por exemplo, supercondutividade, fotoluminescência, ferroeletricidade e magnetismo. Dentre estes, os óxidos metálicos semicondutores (MOXs, do inglês *semiconducting metal oxides*) tem desempenhado importante papel não somente na física, mas também em outras áreas da ciência, tais como química, biologia e nas engenharias. Ao longo dos últimos anos, muitos pesquisadores têm direcionado seus estudos ao processamento e aperfeiçoamento dos MOXs, de maneira que esses materiais apresentem propriedades diferenciadas de forma a utilizá-los em aplicações tecnológicas que envolvam por exemplo a (foto)degradação de poluentes, detecção de gases, geração de energia, entre outras (1–4).

O interesse nas diferentes aplicações destes materiais se deve principalmente às suas características únicas. Os MOXs são materiais que em possuem uma ampla faixa de energia de banda proibida (do inglês, *band-gap*), permitindo ajustar sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, suas características funcionais (5–7). Além disso, a possibilidade de se obter esses materiais na forma nanométrica tem sido um dos grandes interesses científico e tecnológico, visto que suas propriedades são geralmente influenciadas pelo tamanho de partícula e efeitos de superfície (3, 7).

Em relação ao uso destes materiais como camada ativa sensora em dispositivos de detecção de gás, a sua grande área superficial e a possibilidade da formação da camada de depleção dos portadores de carga quando expostas aos gases favorecem o processo de adsorção do gás na superfície do sensor são características desejáveis (5, 6, 8). Ademais, a preparação destes materiais em dimensões nanométricas possibilita a preparação de dispositivos com tamanho reduzido, facilitando sua miniaturização e integração em circuitos eletrônicos (5, 6, 8).

A detecção de gases por meio de sensores baseados em MOXs geralmente envolve uma reação catalítica (por exemplo, oxidação ou redução) de um determinado gás ou vapor na superfície do material sensor, que pode implicar na variação da resistência elétrica

do material sensor em função da concentração do gás de interesse (5, 9). Os MOXs apresentam características sensoras interessantes, mas as temperaturas de funcionamento requeridas são relativamente altas, variando entre 150°C a 500°C (10, 11). Esta tem sido uma das principais desvantagens destes materiais ao serem aplicados como camada sensora. É importante salientar que, estas temperaturas aumentam a complexidade e o consumo de energia, podendo causar mudanças estruturais e de superfície nos MOXs limitando sua estabilidade a longo prazo (11).

Neste aspecto, o uso da luz para realçar (fotoestimulação) as propriedades sensoras destes materiais tem sido uma estratégia alternativa para obter dispositivos sensores eficientes sem a necessidade de empregar a ativação térmica tradicional destes MOXs (11–14). Com este objetivo, diversos MOXs têm sido utilizados como sensores de gás fotoestimulados, em especial usando como fonte de excitação a luz ultravioleta (UV). Dentre estes, o trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) puro e/ou dopado tem sido aplicado com sucesso na detecção de diferentes gases quando submetido a fotoestimulação (10, 15–17).

A necessidade em monitorar diferentes espécies químicas possivelmente presentes na atmosfera, se deve a muitas destes exibirem alto grau toxicidade à saúde humana. Dentre estas determinadas espécies nocivas que podem ser encontradas na atmosfera, podemos citar por exemplo os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ ), o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), a amônia ( $\text{NH}_3$ ) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ). A presença destes gases em determinados níveis pode até levar à morte. Devido ao recente período de pandemia do SARS-CoV-2 (COVID-19), diversos estudos foram realizados no intuito de relacionar a poluição do ar com a proliferação do vírus em diversos locais (18, 19). Por exemplo, Zoran e colaboradores conduziram um estudo com moradores da cidade Milão, Itália, no qual investigaram a relação entre os níveis de gás  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}_2$  e a incidência do vírus SARS-CoV-2 na população. Os autores concluíram que a presença destas espécies gasosas na atmosfera em associação com condições climáticas específicas pode atuar no agravamento da COVID e ampliar a proliferação do vírus (19). Estes estudos têm demonstrado a importância de se monitorar eficientemente estas espécies nocivas utilizando sensores de alto desempenho.

Além do processo de fotoestimulação, uma das estratégias utilizadas para aprimorar o desempenho sensor se dá pela modificação das propriedades microestruturais e eletrônicas dos MOXs a partir da introdução controlada de determinadas impurezas na matriz cristalina. Este processo comumente chamado de “dopagem” tem por finalidade induzir

---

a criação de defeitos nesses materiais como por exemplo as vacâncias de oxigênio, que podem vir a ser benéficos ao desempenho sensor destes materiais (14, 20).

Diversas pesquisas têm sido dedicadas ao estudo das propriedades sensoras de nanoestruturas dopadas de  $\text{WO}_3$  (21–24). No caso do sistema  $\text{W}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (WMO), a substituição do  $\text{W}^{6+}$  por átomos de  $\text{Mn}^{2+}$  pode contribuir na formação de vacâncias de oxigênio devido as condições de eletroneutralidade. Estas vacâncias podem atuar positivamente na atividade sensora do  $\text{WO}_3$ , além de viabilizar o uso de comprimentos de onda na região do visível para a ativação do sensor.

Com a finalidade de estudar o efeito da adição de dopantes nas propriedades do composto  $\text{WO}_3$ , neste trabalho foi escolhida uma rota de síntese química denominada de método dos precursores poliméricos. Esta metodologia tem sido empregada na síntese de diversos MOXs, pois possibilita um alto grau de controle sobre a composição, fácil reprodutibilidade e, principalmente, na capacidade de obter partículas de dimensões nanométricas (25–27). Ao nosso conhecimento, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho reportando a síntese do composto  $\text{WO}_3$  dopado com Mn pelo método dos precursores poliméricos. Assim, a utilização desta metodologia de síntese para obter o composto WMO visando sua aplicação como sensor de gás se mostra cientificamente relevante.

Desta forma, neste trabalho de mestrado foi desenvolvido um estudo dedicado a síntese e caracterização de amostras de  $\text{WO}_3$  pura e dopadas com Mn sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. As propriedades estruturais, morfológicas, superficiais e elétricas das amostras foram investigadas empregando diferentes técnicas de caracterização, como a difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção de raios X (região de XANES - *X-ray Absorption Near Edge Structure*) e espectroscopia de impedância.

## Capítulo

## 1

# Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é realizada uma breve revisão bibliográfica das informações mais relevantes e recentes a respeito dos MOXs e de sua aplicação em sensores de gás, além do composto  $WO_3$  e suas propriedades sensoras. Por fim, discorreremos sobre o uso da fotoestimulação em sensores de gás.

## 1.1 Óxidos metálicos semicondutores (MOXs)

Os MOXs são uma classe de materiais que possuem propriedades únicas que os qualificam para diversas aplicações, por conta disso são geralmente classificados como materiais multifuncionais (28, 29). Semicondutores de gap largo (do inglês *wide band-gap*)(energia de *gap*,  $E_{gap}$ , superior a 2,5 eV) possuem alto grau de ligação iônica já que são compostos de íons metálicos positivos, íons negativos de oxigênio (28–30). A interação entre os orbitais do metal e do oxigênio resulta em duas modalidades no transporte de portadores de carga: os MOXs do tipo-n e os do tipo-p, sendo que um tem a condutividade baseada no transporte de elétrons e o outro no transporte de buracos (28–30). Esse tipo de condução nos MOXs não pode ser alcançada intrinsecamente, sendo necessário que haja a dopagem extrínseca de maneira controlada para se obter uma boa condutividade (28, 29). Apesar de existirem os dois tipos de transporte, é importante salientar que a natureza da estrutura eletrônica dos MOXs também leva a uma limitação para se obter MOXs do tipo-p funcionais, pois nesses materiais há uma alta densidade eletrônica decorrente da formação de defeitos e impurezas não intencionais oriundos do processo de síntese (28, 29).

## 1.2 MOXs aplicados como sensores resistivos de gás

Na década de 60, Seiyama e colaboradores reportaram que a interação de moléculas gasosas com a superfície de um MOX poderia, em determinados casos, alterar as propriedades destes materiais, como por exemplo sua resistência elétrica (31). Desde então, inúmeros estudos têm focado no desenvolvimento de sensores resistivos de gás baseados em MOXs.

Os dispositivos para detecção de gases são utilizados para o monitoramento de diferentes gases em diversos ambientes, tanto internos quanto externos. Estes dispositivos têm a função de prevenir e evitar danos à saúde humana e também ao meio ambiente causados pela presença de gases tóxicos. Além disso, investigar maneiras de aprimorar o desempenho destes dispositivos se torna essencial para melhores resultados na detecção destes gases (7, 32).

A atmosfera terrestre está repleta de moléculas gasosas naturais e/ou artificiais que respiramos a todo momento. Nas últimas décadas, houve um aumento da emissão de diversos tipos de gases nocivos na atmosfera, por exemplo monóxido de carbono (CO), óxidos nitrogenados ( $\text{NO}_2$ , NO, e  $\text{NO}_x$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ). Este aumento se deve principalmente ao desenvolvimento e a prática de maneira intensa de atividades industriais, urbanas e agrícolas (7, 33). Estes gases liberados na atmosfera apresentam malefícios à saúde humana e ao meio ambiente quando presentes acima de determinados níveis (7, 9, 33). A Tabela 1.1 mostra as fontes principais, as concentrações e o tempo de exposição que esses gases poluentes vem a ser mais nocivos, além dos efeitos provocados sobre a saúde humana.



**Tabela 1.1:** Fontes, níveis tóxicos, tempo de exposição e efeitos dos gases O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e CO na saúde humana e no meio ambiente.

<b>Gás poluente</b>	<b>Fontes principais</b>	<b>Nível mínimo de toxicidade (ppm)</b>	<b>Tempo de exposição</b>	<b>Efeitos causados</b>
O <sub>3</sub>	Produzido na reação de óxidos nitrogenados e compostos orgânicos na presença da radiação solar	0,05	8h diárias	Inflamação e redução das defesas pulmonares, possibilitando o desenvolvimento de doenças agudas e crônicas (e.g. asma, bronquite crônica, rinite alérgica). Danos à vegetação.
NO <sub>2</sub>	Formado em todos os processos de combustão, principalmente em veículos e indústrias.	0,013	24h diárias	Inflamação e redução da defesa contra infecções pulmonares que também possibilitam o desenvolvimento de doenças agudas e crônicas (e.g. asma, bronquite, câncer de pulmão, leucemia). Formação de ácido nítrico, componente da chuva ácida.
NH <sub>3</sub>	É formado principalmente em processos agrícolas, como na pecuária e em aplicações de fertilizantes.	30	8h diárias	Causa danos à pele, aos olhos e ao sistema respiratório dos seres humanos devido ao seu poder corrosivo.
CO	Resulta da queima incompleta de combustíveis.	100	15 minutos	A curto prazo como dor de cabeça, fadiga, náusea, tontura e falta de ar, e a longo prazo podem causar isquemia cardíaca, ataques cardíacos e insuficiência cardíaca.

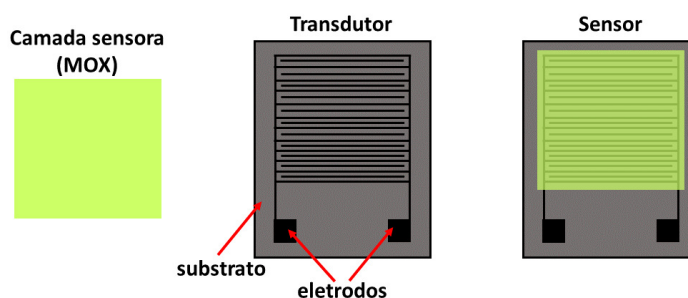
Fonte: OMS (33); CETESB(34); Behera (2013)(35); Devi (2020)(36); Comitê do Conselho Nacional de Pesquisa sobre Níveis de Diretrizes de Exposição Aguda dos Estados Unidos (NRC-COAEGL)(37).

### ***Estrutura de um dispositivo sensor***

De maneira simplificada, a estrutura de um sensor é constituída de duas partes essenciais: a camada sensora e o transdutor, como mostrado na Fig. 1.1. A camada sensora é formada pelo MOX e tem como função adsorver as moléculas do gás alvo. Neste processo de adsorção, a reação química de oxidação/redução entre as moléculas do analito e os elétrons livres na superfície do MOX pode alterar suas propriedades elétricas, como por exemplo a condutância elétrica deste material. Esta mudança das propriedades elétricas é então captada pelo transdutor, permitindo o monitoramento da atividade sensora do material quando na presença de um determinado gás (5, 9, 38). Tradicionalmente, os MOXs empregados como camada sensora são o dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), o trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), o trióxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), o óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) e o óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) (5, 8, 39–41).

A camada sensora é constituída por partículas do MOX que estão interconectadas e depositadas sobre o substrato/eletrodo, como ilustrado na Fig. 1.2. Inicialmente, as moléculas de  $\text{O}_2$  presente na atmosfera são adsorvidas sobre as superfícies do MOX, capturando os elétrons livres da banda de condução (BC) deste material. Dependendo da temperatura de operação do elemento sensor, diferentes ânions de oxigênio podem ser encontrados na superfície do material, tais como o  $\text{O}_2^-$  ( $< 147^\circ\text{C}$ ),  $\text{O}^-$  (entre  $147^\circ\text{C}$  e  $397^\circ\text{C}$ ), e  $\text{O}^{2-}$  ( $> 397^\circ\text{C}$ ) (1, 5, 32).

**Figura 1.1:** Estrutura de um dispositivo sensor de gás.

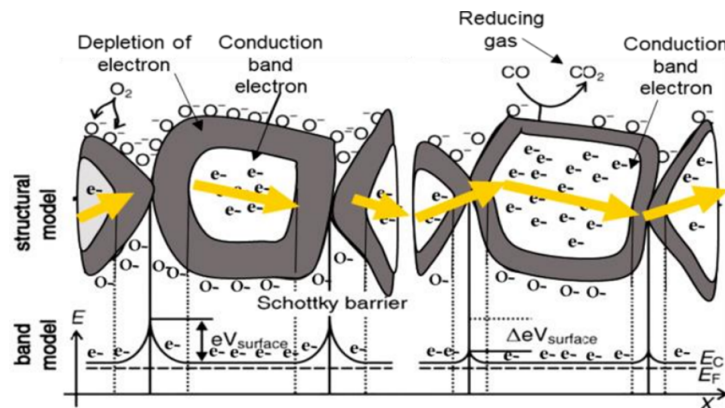


Fonte: Elaborada pelo autor.

Estes íons de oxigênio formam uma camada de depleção de alta resistência, que dificulta o fluxo dos portadores de carga, criando uma região que é denominada de camada de depleção. A espessura da camada de depleção e a altura da barreira de potencial dependem do gás alvo. Essa região pode aumentar essa barreira de potencial já existente devido ao tamanho das partículas do MOX, conseqüentemente aumentando a resistência

do material sensor (1, 32).

**Figura 1.2:** Processo de detecção de gás realizado por um material policristalino. (a) Antes e (b) após a exposição a um gás redutor.



Fonte: Imagem extraída da referência (42).

Estes dispositivos têm sido construídos baseados em nanoestruturas, pois essa escala permite algumas vantagens na aplicação na detecção de gases, uma dessas vantagens se refere a alta área superficial para adsorção das moléculas do gás alvo, também facilitam a penetração de moléculas de  $O_2$  o que permite a formação da camada de depleção de elétrons ou de acúmulo de buracos mais próxima dos eletrodos (1, 32). Assim, fica evidente que a investigação de MOXs nanoestruturados é relevante para o desenvolvimento de dispositivos sensores de alto desempenho.

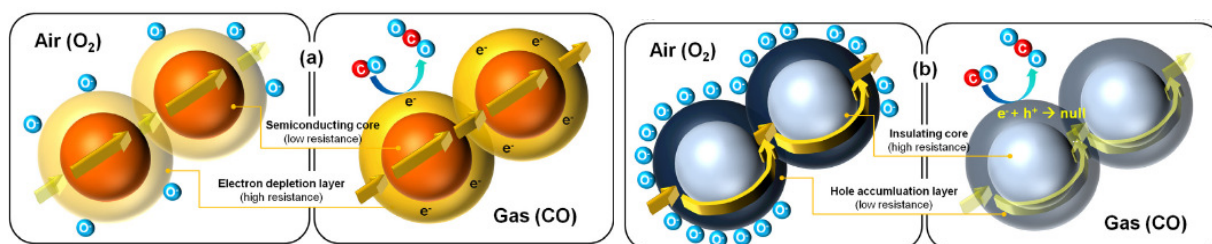
Os dispositivos baseados em MOXs se destacam por seu desempenho na detecção de gases devido às suas propriedades físicas, químicas e estruturais únicas. As propriedades dos MOXs são significativamente dependentes de suas características microestruturais, por exemplo, estrutura cristalina, forma e tamanho das partículas, e homogeneidade (32). Estas características permitem que suas propriedades sejam ajustadas visando um desempenho aprimorado na detecção de gases (32).

Quando utilizados em dispositivos sensores de gás, os MOXs podem ser classificados de acordo com seu comportamento condutor quando na presença de gás, isto é, como um semiconductor do tipo-n ou do tipo-p. Os MOXs que geralmente se comportam como do tipo-n (e.g.  $ZnO$ ,  $SnO_2$  e  $WO_3$ ) têm estrutura eletrônica baseada na camada de depleção superficial de elétrons. Desta forma, ao estar em contato com um gás oxidante (e.g.  $O_3$ ,  $NO_2$ ) apresentam um aumento da resistência elétrica devido à presença dos elétrons livres da BC serem utilizados no processo de redução do gás oxidante. Em contrapartida, estes semicondutores quando expostos à gases redutores (e.g.  $CO$ ,  $NH_3$ ) apresentam uma

diminuição da resistência, pois os ânions de oxigênio atuam na oxidação do gás redutor, e consequentemente os elétrons remanescentes são injetados no núcleo semicondutor (43).

Em relação aos MOXs do tipo-p (e.g. NiO e CuO), estes formam uma camada de acúmulo de buracos e apresentam comportamento semicondutor contrário aos do tipo-n, ou seja, na presença de um gás oxidante têm sua resistência elétrica diminuída e na presença de um gás redutor apresentam comportamento contrário (5, 43, 44). Logo, a maneira como os MOXs respondem à exposição aos gases oxidantes e redutores é explicada pela forma de como estes gases são quimissorvidos na superfície desse material, i.e., como eles interagem com as espécies presentes na superfície do MOX e se “injetam” ou removem elétrons na BC desse material (5, 43, 45). Na Figura 1.3 é apresentada uma ilustração esquemática dos mecanismos de funcionamento de MOXs do tipo-n e tipo-p na presença do gás CO.

**Figura 1.3:** Mecanismos de detecção de gás de MOXs do (a) tipo-n e do (b) tipo-p para o gás CO.



Fonte: Imagem extraída da referência (43).

Os MOXs são escolhidos para a detecção de gases tóxicos devido à algumas características que são desejáveis para essa aplicação, como por exemplo, sua sensibilidade ao gás de interesse, a estabilidade ao longo do tempo e principalmente se são seletivos quando na presença de gases interferentes. Baseado nestas informações, diferentes estratégias têm sido empregadas visando a obtenção de MOXs exibindo alto desempenho. Dentre elas podemos citar a adição de dopantes, como por exemplo, átomos de metais nobres, compostos a base de carbono, entre outros (46, 47).

A literatura tem mostrado que a introdução de metais de transição (e.g. Mn, Fe, Cr e Ag) podem modificar a atividade catalítica do MOXs pela formação de sítios ativos (46–49). A interação do gás com o material sensor é um fenômeno de superfície no qual as propriedades químicas da superfície do MOX representam um importante papel na resposta sensora. A presença de outros tipos de átomos ou de nanopartículas na superfície

do MOX visa favorecer o surgimento de novos sítios de adsorção e estados eletrônicos que contribuam para uma melhor reatividade química fazendo com que o sensor apresente uma maior eficiência a temperaturas de funcionamento relativamente menores (13, 48, 50).

Ganesh e colaboradores reportaram que a introdução de íons de Mn na rede do ZnO melhorou significativamente as propriedades sensoras ao gás NH<sub>3</sub> em comparação a amostra pura. De acordo com os autores, a adição de Mn induziu a formação de sítios de adsorção adicionais na superfície do ZnO, aumentando assim sua atividade sensora ao NH<sub>3</sub> (49). Em outro trabalho, Mathankumar e colaboradores investigaram o efeito da adição de íons de Ag em nanoestruturas de WO<sub>3</sub> aplicadas como sensores de NO<sub>2</sub>. Os autores reportaram uma melhor resposta sensora das amostras dopadas em comparação a amostra pura. Essa melhora foi atribuída a maior presença de vacâncias de oxigênio e no aumento da área superficial nas amostras dopadas (47).

No caso do composto WO<sub>3</sub>, poucos trabalhos têm sido reportados sobre a introdução de íons de Mn, mais especificamente dedicados à investigação das propriedades sensoras do WO<sub>3</sub>. Por exemplo, Zhang e colaboradores investigaram as propriedades sensoras de compósitos de WO<sub>3</sub>/MnO<sub>2</sub> crescidos pela técnica de RF-sputtering. Eles observaram que a presença do MnO<sub>2</sub> favoreceu a detecção de baixas concentrações de gás NO<sub>2</sub>, além de aumentar a seletividade à outros analitos, tais como o CO e H<sub>2</sub> (51).

### 1.3 O composto WO<sub>3</sub> e a presença de dopantes

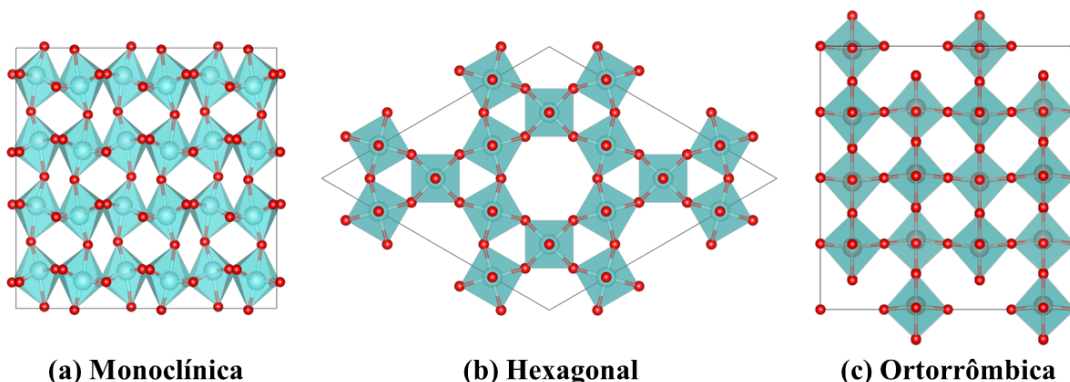
O WO<sub>3</sub> em sua forma estequiométrica e na ausência de defeitos é considerado um semicondutor de *gap* largo do tipo-n que possui energia de *band-gap* variando de 2,6 a 3,2 eV, dependendo de sua estrutura cristalina (5). Este composto é comumente encontrado em sua forma não-estequiométrica WO<sub>3-x</sub> devido à presença de defeitos intrínsecos de oxigênio formados durante o processamento do material (52). Além disso, sob tratamento térmico, algumas ligações W-O podem ser rompidas, fazendo com que as moléculas de oxigênio deixem a rede do WO<sub>3</sub>, criando vacâncias de oxigênio (53, 54).

Apesar dos aspectos positivos como a melhora nos processos de adsorção pela criação de sítios ativos, e também pela possível modificação na energia de *band-gap* que viabilizaria a utilização da luz visível. Embora possua estas características, o WO<sub>3</sub> exibe algumas

desvantagens como uma grande taxa de recombinação de portadores de carga e o fato do  $O_2$  gerado na superfície deste MOX não ter potencial suficiente para um determinado processo de redução, diminuindo sua eficiência catalítica (52, 53, 55). No entanto, ainda é possível ajustar a densidade de elétrons por meio da criação de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente aprimorar suas propriedades eletrônicas e catalíticas (52).

O composto  $WO_3$  exibe uma rede cristalina que se constitui de cadeias tridimensionais formada por octaedros do tipo  $WO_6$  unidos pelos vértices ou arestas. No entanto, devido à distorções atômicas e rotações dos octaedros  $WO_6$  e da cadeia tridimensional o composto pode exibir transformações estruturais. Estes detalhes caracterizam o  $WO_3$  como um composto polimorfo podendo ser encontrado nas seguintes estruturas cristalinas: monoclinica, triclinica, cúbica, hexagonal e ortorrômbica, sendo a monoclinica, ortorrômbica e hexagonal as mais comumente obtidas obtidas. A Figura 1.4 ilustra as estruturas monoclinica, hexagonal e ortorrômbica do  $WO_3$  (44, 53).

**Figura 1.4:** Fases cristalinas do  $WO_3$  comumente obtidas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Outra maneira que tem sido utilizada para aprimorar as propriedades do  $WO_3$  é pela introdução de determinadas impurezas à matriz cristalina. Este processo comumente chamado de “dopagem” pode induzir a criação de determinados tipos de defeitos que podem atuar favoravelmente em determinadas aplicações (53, 54). Por exemplo, Gao e colaboradores reportaram a melhora no desempenho de nanoplacas de  $WO_3$  na fotodegradação do corante azul de metileno e na detecção de acetona devido a adição de átomos de ferro na rede do  $WO_3$  (56).

Assim, a literatura tem apresentado inúmeros trabalhos que reportam o quão promissor é o composto  $WO_3$  puro e/ou dopado para uma vasta gama de aplicações (1, 10, 57, 58).

## 1.4 Propriedades sensoras do $\text{WO}_3$

A respeito do uso do composto  $\text{WO}_3$  como sensor resistivo de gás, diversos trabalhos têm sido recentemente reportados (22–24, 46). Por exemplo, Pi e colaboradores estudaram o composto  $\text{WO}_3$  decorado com nanopartículas de metais de transição visando a aplicação como sensores de acetona assistido por luz visível (14). Em outro trabalho, Wang e colaboradores reportaram o uso da junção das fases cristalinas hexagonal e monoclinica do  $\text{WO}_3$  dopadas com ferro como um sensor de acetona aplicado em diagnóstico médico não invasivo de pacientes diabéticos (1).

No caso do sistema WMO, este surge com grande potencial na detecção de gases pelo fato de que a substituição parcial ou total do átomo de tungstênio pelo manganês pode gerar diferentes tipos de defeitos devido a diferença no estado de oxidação do tungstênio ( $\text{W}^{6+}$ ) e do manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ). É importante frisar que, em sua forma mais estável o manganês apresenta estado de oxidação 2+, contudo é possível encontrá-lo nos estados de oxidação desde 2+ até 7+ (59). A presença destes defeitos podem contribuir para uma melhora no desempenho sensor do  $\text{WO}_3$  através da melhora nos processos de adsorção por meio da criação de sítios ativos, e também pela possível modificação na energia de *band-gap* que permitiria a ativação de sensores fotoativados com fótons de maior comprimento de onda (14, 23, 46).

Ressaltamos que, apesar dos vários trabalhos reportando as propriedades sensoras do  $\text{WO}_3$  puro e dopado como pode ser visto na Tabela 1.2, não foi encontrado até o momento da escrita desta dissertação estudos dedicados à investigação da adição de íons de Mn na rede cristalina do  $\text{WO}_3$  sobre as propriedades de detecção de gás.

**Tabela 1.2:** Alguns recentes trabalhos dedicados ao estudo das propriedades sensoras do composto  $\text{WO}_3$  puro e dopado.

Composto	Método de síntese	Temperatura de trabalho	Gás alvo	Referência
$\text{WO}_3$ dopado com Ag	AACVD	150°C	$\text{NO}_2$	Zhu (2023)(60)
$\text{WO}_3$ dopado com Cu	Deposição por spray	Temperatura ambiente	$\text{NH}_3$	Sriram (2023)(61)
$\text{WO}_3$	Pirólise em spray flamejante	125°C	$\text{NO}_2$	Wu (2022)(21)
$\text{WO}_3$ dopado com Ag	Hidrotermal	150°C	$\text{NO}_2$	Mathankumar (2023)(47)

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 1.5 Sensores de gás fotoestimulados

Como anteriormente mencionado, os sensores resistivos de gás baseados em MOX necessitam, comumente, de estimulação térmica para as reações de quimissorção. Estas temperaturas de operação são relativamente altas, podendo variar de 150 a 500°C, dependendo do MOX e do analito investigado. Essas temperaturas de operação relativamente altas têm sido uma das principais desvantagens de se ativar esses sensores, visto que isto exige um maior gasto energético além da possibilidade de danificar permanentemente o MOX (e.g. sinterização parcial) (5, 11, 62, 63). Tradicionalmente, este aquecimento dos sensores de gás se dá com o auxílio de um elemento aquecedor (do inglês, *self-heater*) que permite a ativação térmica da amostra. É importante ressaltar que, a necessidade da ativação térmica torna mais complexo o processo de construção do dispositivo sensor em razão da integração do *self-heater* (5).

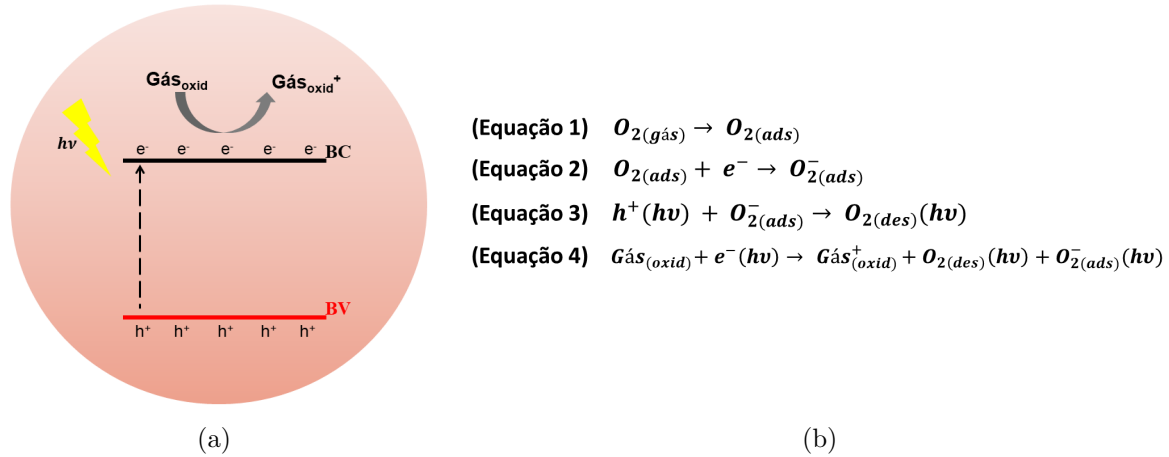
Uma alternativa eficiente que tem sido investigada para superar esses obstáculos do aquecimento na ativação de sensores resistivos de gás é a substituição total/parcial da ativação térmica pela luminosa (fotoestimulação), de maneira a permitir que os sensores funcionem adequadamente próximo da temperatura ambiente (64–66).

Na Fig. 1.5 é ilustrado o mecanismo esquemático de funcionamento de um sensor fotoativado. Ao irradiar um MOX com o auxílio de uma fonte de luz com energia maior ou igual ao de sua energia de *gap* ( $E_g$ ), os elétrons da banda de valência (BV) são excitados para a BC com a geração simultânea da mesma quantia de buracos na BV. Este processo



visa que os portadores de carga foto gerados participem diretamente tanto no processo de adsorção quanto de dessorção do gás analisado (64).

**Figura 1.5:** (a) Mecanismo esquemático da fotoestimulação de um MOX do tipo-n na presença de um gás oxidante (b) e as equações químicas correspondente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa conduziu uma investigação teórica-experimental sobre o efeito da fotoestimulação de nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> aplicadas como sensores de gás O<sub>3</sub>. Neste trabalho, nós reportamos a existência de uma dependência do desempenho da detecção de O<sub>3</sub> no comprimento de onda da estimulação luminosa, concluindo que a luz UV proporciona a maior resposta sensora para o SnO<sub>2</sub> (11).

Em outro trabalho, Silva e colaboradores estudaram o desempenho de detecção de gás de heterojunções de ZnO/SnO<sub>2</sub> fotoestimuladas pela luz UV. Os autores atribuíram a melhora do desempenho sensor à boa separação dos portadores de carga foto gerados na interface da heterojunção, que contribuiu para uma redução significativa na recombinação de carga, permitindo com que esses portadores participassem ativamente nos processos de adsorção e dessorção de gás (67).

No que diz respeito ao composto WO<sub>3</sub>, alguns estudos dedicados a suas propriedades sensoras fotoativadas tem sido reportados (14, 15, 57). Em um destes trabalhos, Bouchikhi e colaboradores reportaram a melhora na detecção do formaldeído com a irradiação de luz UV e também com a decoração de nanofios de WO<sub>3</sub> com nanopartículas metálicas (13). Em outro estudo, González e colaboradores investigaram o desempenho de nanoestruturas de WO<sub>3</sub> como sensores de gás NO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> (10). Estes autores utilizaram um LED (do inglês, *light emitting diode*) UV pulsado na ativação de um sensor operando entre a temperatura ambiente e 100°C. Os autores reportaram que a combinação da ativação tér-

mica com a fotoativação por luz UV resultou em uma melhoria significativa da atividade sensora do  $\text{WO}_3$ , além de contribuírem para reduzir o consumo de energia do dispositivo sensor.

## 1.6 Síntese de Nanoestruturas: Métodos dos precursores poliméricos

O composto  $\text{WO}_3$  micro e/ou nanoestruturado tem sido preparado por diferentes métodos físicos e químicos de síntese, tais como, sol-gel, *rf-magnetron sputtering*, solvo/hidrotermal e método dos precursores poliméricos (1, 6, 50, 68–70).

Neste trabalho, utilizamos o método dos precursores poliméricos modificado para a obtenção das amostras de  $\text{WO}_3$  e WMO. Esta metodologia de síntese tem sido utilizada com sucesso na preparação de diferentes compostos puros e/ou dopados apresentando interessantes propriedades multifuncionais (71, 72). Ao nosso conhecimento, esta foi a primeira vez que este composto foi sintetizado por esta rota de síntese.

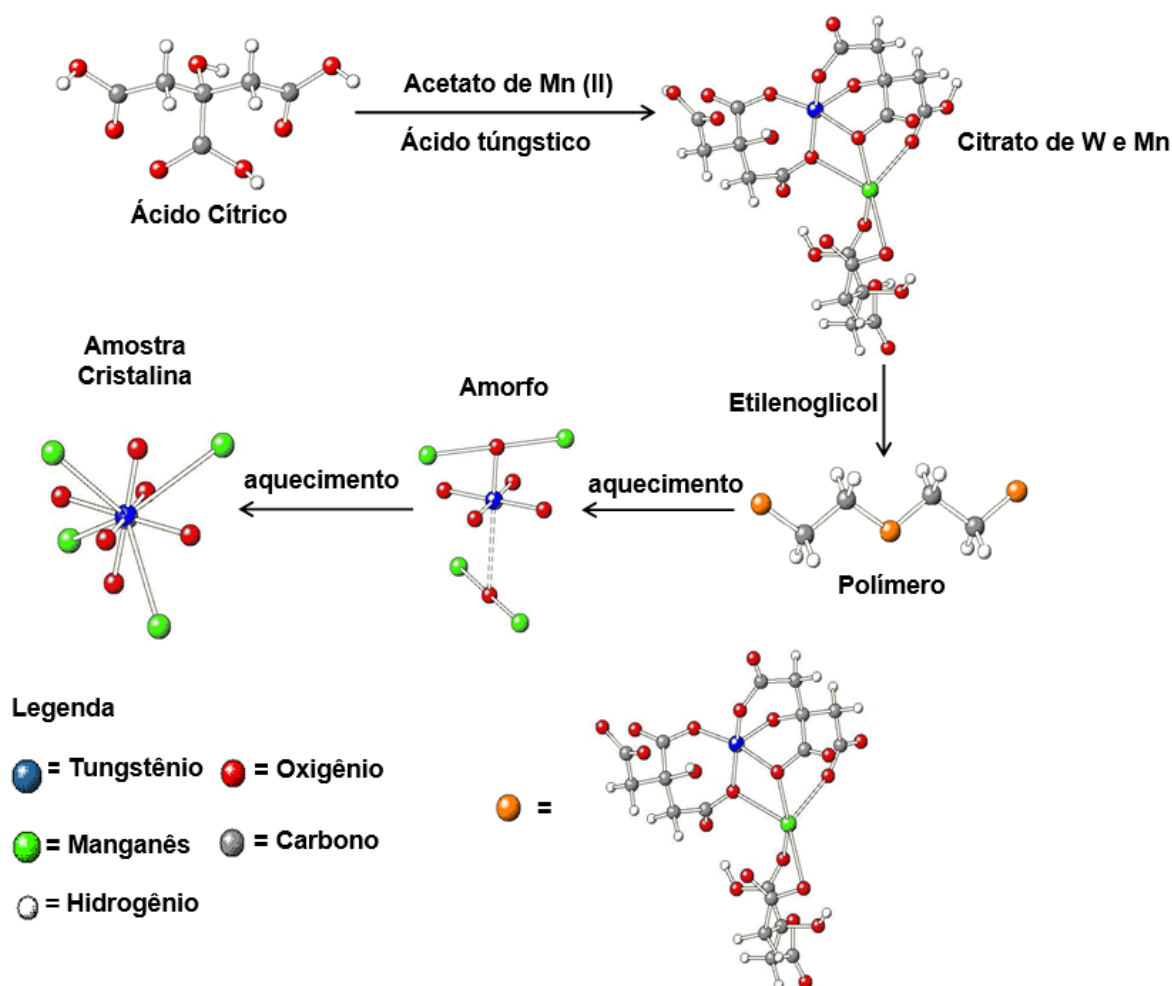
Os métodos químicos são tradicionalmente utilizados por proporcionar um controle da estequiometria em nível molecular. Dentre as principais vantagens destes métodos podemos destacar a possibilidade de obtenção de materiais com alto grau de cristalinidade e de superior homogeneidade química. Dentre os diferentes métodos químicos que vem sendo utilizados na síntese de materiais nanoestruturados, pode-se citar o método sol-gel, que consiste basicamente na obtenção de um gel ou resina polimérica a partir de precursores orgânicos (73).

A rota de gel onde ocorre a formação de polímeros orgânicos baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica através da preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico com aumento da concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions, distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. A imobilização dos cátions em uma cadeia polimérica rígida possibilita a redução da segregação dos metais, particularmente durante o processo de decomposição do polímero em altas temperaturas (74, 75).

O método dos precursores poliméricos (MPP) é fundamentado na quelação ou complexação dos cátions por um ácido hidrocarboxílico, comumente empregado o ácido cítrico. O processo de complexação ocorre com a reação em solução aquosa entre os sais metá-

licos e o ácido cítrico, formando um citrato metálico. A esta solução é adicionado um diálcool, como o etilenoglicol. O grupo hidroxila alcoólico (-OH) reage com o grupo ácido carboxílico (-COOH), tendo como produtos desta reação água e dímero do éster. Neste processo, o ácido cítrico e o etilenoglicol são os agentes quelante e polimerizante. Esta reação ocorre sucessivamente, sendo então formada a cadeia polimérica por meio de uma reação de esterificação (74, 75). A representação esquemática do processo dos precursores poliméricos é apresentada na Fig. 1.6.

**Figura 1.6:** Representação esquemática do método dos precursores poliméricos convencional.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além das vantagens já mencionadas, o MPP apresenta grande versatilidade e relativa simplicidade para sintetizar óxidos de considerável complexidade, proporcionando boa homogeneidade química no controle da estequiometria das amostras, além de permitir a obtenção de materiais nanoestruturados (73).

# Capítulo 2

## Objetivos

Apesar do progresso apresentado nos últimos anos em relação a síntese e aplicação de MOXs nanoestruturados como camada sensora, ainda existem diversas questões a serem respondidas como discorrido na breve introdução à literatura apresentada, principalmente acerca da síntese do composto  $WO_3$  com a adição do Mn e suas propriedades sensoras.

Diante disso, o objetivo geral do presente trabalho consiste na síntese de nanoestruturas do sistema WMO pelo método dos precursores poliméricos, visando obter amostras na forma de pós e filmes espessos. Pretende-se investigar as propriedades microestruturais, elétricas e de superfície, além de avaliar o desempenho dos materiais obtidos como sensores de gás ozônio com e sem a associação de excitação por luz.

Com relação ao potencial tecnológico dos materiais sintetizados, espera-se obter de forma controlada nanoestruturas do sistema WMO apresentando propriedades adequadas com grande potencial para a detecção e monitoramento de gases tóxicos em temperaturas de operação mais próximas do ambiente.

Para atingir este objetivos, neste trabalho propomos:

- i- Síntese de nanopartículas do sistema WMO pelo método dos precursores poliméricos;
- ii- Estudo da influência da concentração dos íons de Mn sobre as propriedades estruturais e morfológicas do  $WO_3$ ;
- iii- Caracterização das propriedades de superfície das nanopartículas de WMO pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- iv- Caracterização das propriedades elétricas das nanopartículas do sistema WMO por meio da realização de medidas de corrente direta (DC) de corrente alternada (AC);

- 
- v- Avaliação do desempenho das nanopartículas de WMO como sensores resistivos de gás O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e CO com e sem associação de excitação por luz UV.

# Capítulo 3

## Metodologia

Neste capítulo será apresentada a metodologia de síntese empregada para a obtenção das amostras investigadas neste trabalho, além dos métodos de caracterização utilizados para estudo das amostras de  $\text{WO}_3$  puro e do sistema WMO na forma de pós e filmes espessos. Os reagentes químicos utilizados na síntese destas amostras são apresentados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Características dos reagentes químicos utilizados na síntese do composto  $\text{WO}_3$  dopado com Mn.

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido túngstico	$\text{H}_2\text{WO}_4$	99,0	Sigma-Aldrich
Acetato de manganês (II)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98,0	Neon
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Synth
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,0	Neon
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	27,0	Synth

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 3.1 Síntese do sistema $W_{1-x}Mn_xO_3$ na forma de pó cerâmico

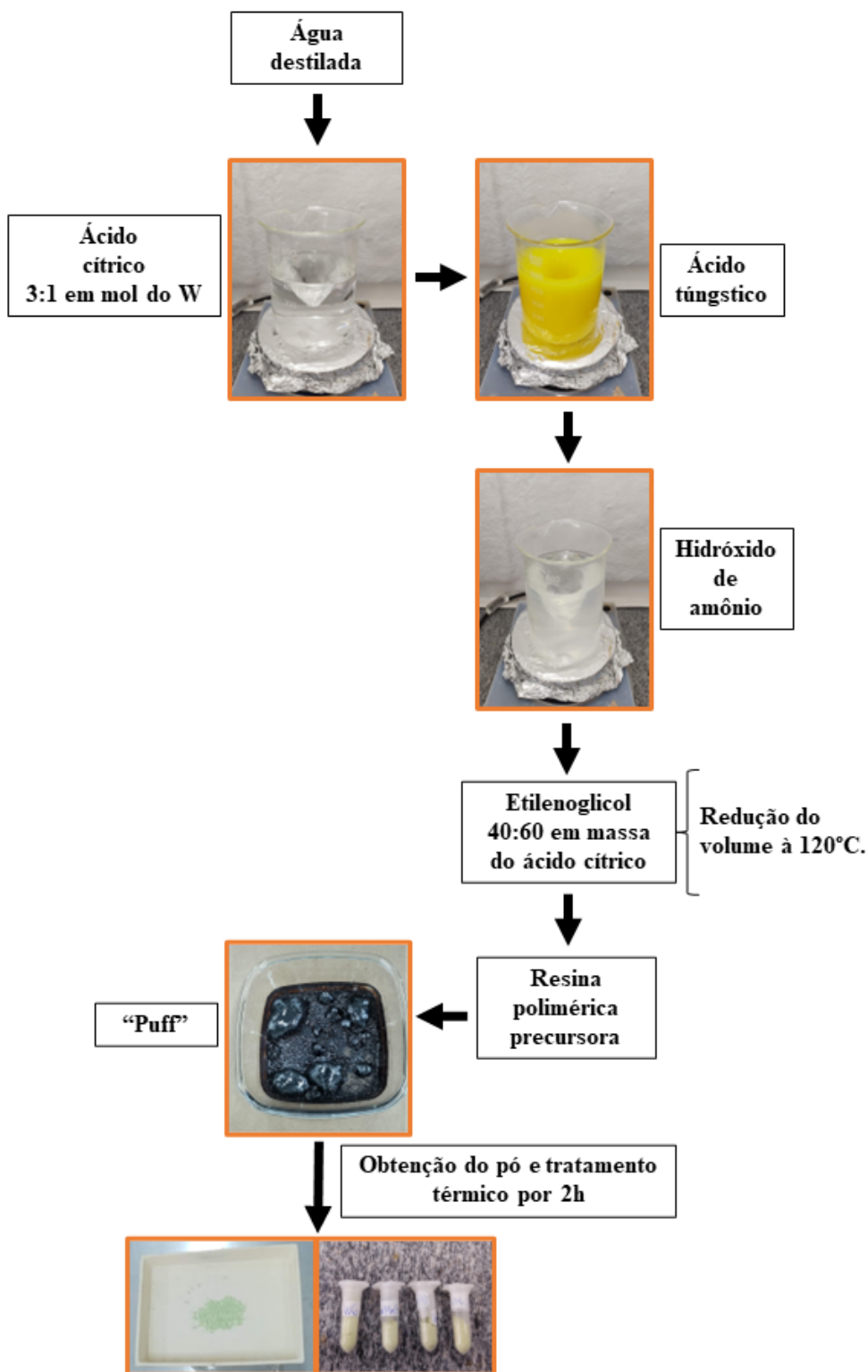
### 3.1.1 Trióxido de tungstênio ( $WO_3$ )

A síntese do composto puro de  $WO_3$  foi realizada utilizando o método dos precursores poliméricos modificado, de acordo com os procedimentos publicados na referência (76).

Inicialmente, para a amostra pura de  $WO_3$  o processo de síntese consistiu na dissolução, sob agitação constante, do ácido cítrico em água destilada a temperatura ambiente. Após a completa dissolução do ácido cítrico, a temperatura da solução foi elevada a  $90^\circ\text{C}$ , e então o ácido tungstico foi lentamente dissolvido na solução aquosa de ácido cítrico sob contínua agitação, sendo a razão molar entre o cátion e o ácido cítrico (W:ácido cítrico) de 1:3. Após a sua completa homogeneização, obtivemos uma solução amarelada, sendo à esta adicionado o hidróxido de amônio até que esta atingisse pH igual a 11, todo este processo mantendo a solução sob constante agitação. Após um determinado tempo, a solução apresentou aspecto transparente, e então foi adicionado o etilenoglicol (EG) em uma proporção em massa (ácido cítrico:EG) de 60:40. Em seguida, a temperatura da solução precursora foi elevada a  $120^\circ\text{C}$  a fim de promover a reação de poliesterificação e também eliminar parte da água envolvida no processo. Ao final do procedimento, foi então obtida uma solução límpida e viscosa, denominada de resina precursora polimérica.

Para se obter as amostras de  $WO_3$  na forma de pó, esta resina precursora foi submetida ao processo de pirólise a  $300^\circ\text{C}$  durante 2 horas em um forno elétrico em atmosfera ambiente utilizando uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ao final do tratamento térmico, foi obtido um pó preto denominado de "puff", o qual foi cuidadosamente macerado e então armazenado. Este pó preto relativamente fino é denominado de pó precursor. A Fig. 3.1 apresenta o fluxograma do processo de síntese das nanoestruturas da amostra pura de  $WO_3$ .

**Figura 3.1:** Fluxograma da síntese das amostras de  $WO_3$  na forma de pó cerâmico pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

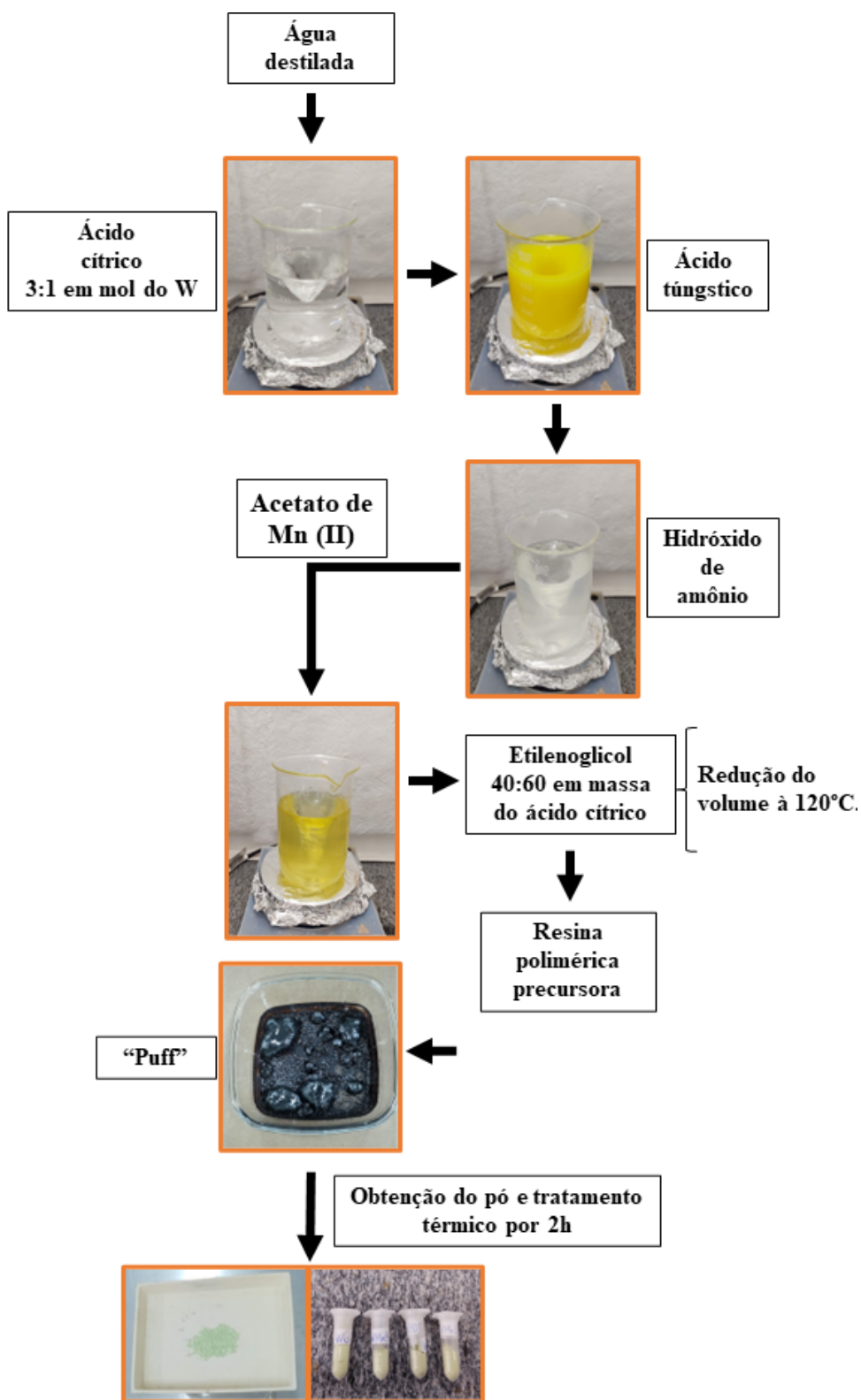


### 3.1.2 Sistema $W_{1-x}Mn_xO_3$ (WMO)

As amostras de  $WO_3$  dopadas contendo diferentes concentrações de Mn foram sintetizadas empregando a mesma metodologia, de maneira similar a descrita anteriormente para as amostras puras de  $WO_3$ . Entretanto, antes da adição do EG à solução reacional foram adicionados diferentes concentrações de uma solução de manganês (água destilada + acetato de Mn). Neste trabalho foram investigadas as seguintes concentrações molares de Mn: 0,3%, 0,9%, 1,9% e 3,0%, identificadas como WM03, WM09, WM19 e WM30, respectivamente. A variação da concentração de manganês foi realizada mantendo a relação molar W:Mn igual a 1:1. Após a homogeneização dos reagentes, uma solução transparente foi obtida, sendo então o processo de síntese conduzido de maneira similar ao descrito na seção anterior.

Para a obtenção das amostras cristalinas puras de WMO na forma de pó, foi realizado tratamento térmico nos respectivos pós precursores. Estes tratamentos foram conduzidos em forno elétrico sob atmosfera ambiente, empregando diferentes temperaturas (450°C, 500°C, 600°C e 700°C) para a amostra de  $WO_3$  e uma temperatura de 700°C para as demais amostras, em um patamar de 2 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min. Ao final de cada tratamento térmico, o pó resultante foi cuidadosamente macerado e armazenado. A Fig. 3.2 apresenta o fluxograma da obtenção das nanopartículas do sistema WMO.

**Figura 3.2:** Fluxograma da síntese das amostras do sistema WMO na forma de pó cerâmico pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

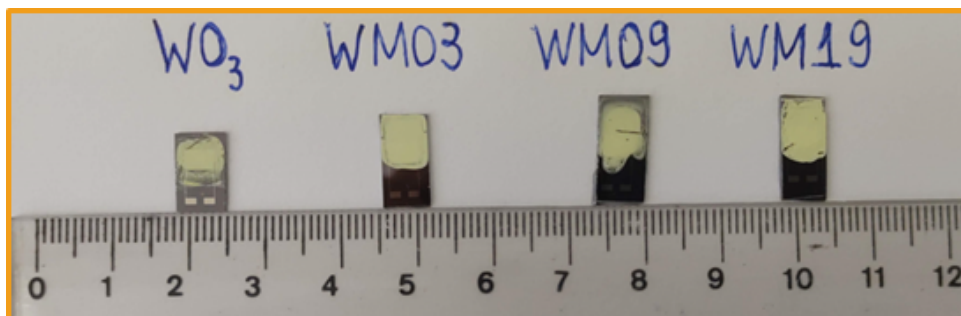
## 3.2 Preparação das amostras na forma de filmes espessos

A preparação dos filmes espessos das amostras puras de  $\text{WO}_3$  e do sistema WMO foi realizada por gotejamento. Os filmes espessos foram depositados sobre substrato de Si(111), e para a caracterização elétrica e sensoras sobre substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  contendo eletrodos de Pt de 120 nm de espessura separados por 50  $\mu\text{m}$ , e substratos comerciais (METROHM A.G.) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com eletrodos de Pt interdigitados. Ressaltamos que essas dimensões e geometria foram as mesmas em todas plataformas sensoras empregadas neste trabalho.

Antes do processo de deposição, os substratos foram devidamente limpos. Para isto, estes foram introduzidos em um béquer contendo álcool isopropílico (Neon, >99%) e então submetidos a um tratamento ultrassom durante 30 minutos. Em seguida, os substratos foram colocados em forno convencional à 500°C por 30 minutos à uma taxa de 10°C/min, em atmosfera ambiente, para a decomposição térmica de quaisquer resíduos da manipulação dos substratos. Ressaltamos que, imediatamente após o processo de limpeza, os substratos foram utilizados para depositar as amostras na forma de filmes.

Para a deposição dos filmes espessos, uma pasta adesiva foi preparada a partir da amostra cristalina de WMO na forma de pó. Foram utilizados 9 mg da amostra cristalina de interesse, e então se adicionou 50  $\mu\text{L}$  de propanediol (Sigma-Aldrich, 98%). Essa solução foi mantida a temperatura ambiente e sob constante agitação durante 20 minutos. Após esse procedimento, a deposição foi realizada a partir do gotejamento da pasta formada sobre os substratos de Si(111) e  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  contendo os eletrodos interdigitados de Pt que foram mantidos aquecidos à 80°C. Para a formação dos filmes foram necessários 3 gotas da solução sobre os substratos. No final desse processo, com o objetivo de eliminar os resíduos orgânicos oriundos dos solventes orgânicos utilizados, os filmes submetidos a tratamento térmico em atmosfera ambiente à 500°C por 2 horas, sob taxa de aquecimento de 10°C/min. Uma fotografia dos filmes do sistema WMO depositados sobre substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  é apresentada na Fig. 3.3.

**Figura 3.3:** Fotografia dos filmes das amostras de WMO depositados sobre as plataformas sensoras de SiO<sub>2</sub>/Si contendo eletrodos de Pt. A identificação sobre os filmes na fotografia indica a composição das amostras depositadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3 Técnicas de Caracterização

#### 3.3.1 Difractometria de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma fundamental técnica de caracterização aplicada ao estudo de materiais cristalinos a fim de determinar informações estruturais a longa distância, tais como identificação de fases cristalinas, determinação dos parâmetros de rede, estudo da textura orientacional, entre outros.

Nesse trabalho, as medidas de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente usando um difratômetro Rigaku (modelo Ultima IV) com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). As medidas foram feitas utilizando incidência normal no intervalo de  $2\theta = 20$  a  $60^\circ$ , com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,02^\circ/\text{min}$ . A realização destas medidas teve por finalidade identificar a formação da estrutura cristalina das amostras puras de WO<sub>3</sub> e WMO, além da possível formação de fase(s) secundária(s), em especial relacionadas a adição do Mn. Os padrões de DRX das amostras sintetizadas neste trabalho foram comparados a padrões existentes na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para a confirmação da(s) fase(s) presente(s).

Com o objetivo de obter parâmetros quantitativos a respeito da adição do Mn, análises de refinamento Rietveld foram realizadas. Para isto, as medidas de DRX foram realizadas usando um difratômetro Bruker (modelo AXS D8-Advance) com goniômetro theta-theta vertical, fendas de Soller de feixe incidente e difratado de  $2,5^\circ$ , uma fenda receptora fixa de  $0,5^\circ$  e um espalhador de ar automático face na superfície da amostra. A faixa angular  $2\theta$  ficou entre  $5$  e  $80^\circ$ . Os dados foram coletados com passo angular de  $0,02^\circ$  em passo/tempo de 2 s. A radiação CuK $\alpha$  foi obtida a partir de um tubo de raios X de cobre operado a 40

kV e 40 mA. Os raios X difratados foram detectados com um detector PSD LynxEye-XE-T com ângulo de abertura de  $2,94^\circ$ .

Os difratogramas foram interpretados com o *software* DIFFRAC.EVA 5.2 da BRUKER.AXS e o banco de dados PDF-2 versão 2022 do ICDD (International Center for Diffraction Data).

Os difratogramas de raios X foram analisados empregando um algoritmo de convolução Fundamental Parameters Approach implementado no programa TOPAS (77, 78). O TOPAS foi necessário configurar previamente para ajustar os difratogramas obtidos na geometria de incidência rasante. Adicionalmente, um filme de  $\text{LaB}_6$  do NIST (SRM 676b) foi empregado como referência a fim de obter os parâmetros fundamentais necessários para o TOPAS. Este refinamento dos dados de DRX foram realizados em cooperação com o Dr. Francesc Gispert Guirado, da Universidade de Rovira i Virgili, cidade de Tarragona, Espanha.

### 3.3.2 Espectroscopia micro-Raman

Medidas de espectroscopia micro-Raman foram realizadas com a finalidade de avaliar a estrutura a média distância das amostras puras de  $\text{WO}_3$  do sistema WMO. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro micro-Raman (HORIBA Jobin-Yvon<sup>®</sup> modelo T64000) com um laser de 5 mW de potência e comprimento de onda de 633 nm.

### 3.3.3 Análises térmicas (TG e DTA)

A caracterização térmica dos precursores poliméricos da amostra pura de  $\text{WO}_3$  foi analisada por de ensaios termogravimétricos (TG) (NETZCH, 409 Cell) e empregando a técnica de análise térmica diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*). Os ensaios de TG e DTA foram realizados no intervalo de 30 e  $1200^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera de  $\text{O}_2$  com fluxo de 50 mL/min. Estes ensaios foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) no Departamento de Química da UFSCar de São Carlos.

### 3.3.4 Caracterização morfológica

As amostras na forma de pó cerâmico e de filmes espessos foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão por campo (FEG-MEV). No que tange às análises nas amostras na forma de pó, estas foram realizadas em um microscópio Thermo Scientific (modelo Scios 2 DualBeam) operado em diferentes ampliações. O tamanho médio das partículas foi obtida pela contagem de aproximadamente 300 partículas, sendo utilizado o programa *ImageJ* (79). Adicionalmente, estas amostras foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Estas análises permitiram avaliar a composição química das amostras *bulk*, bem como a distribuição dos elementos químicos que compõem as amostras. Essas análises foram realizadas em colaboração com o grupo MinoS (Universitat Rovira i Virgili - Tarragona, Espanha) liderado pelo Prof. Dr. Eduard Llobet.

### 3.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas com a finalidade de obter informações referentes à composição química da superfície puras e do sistema WMO bem como o estado de oxidação dos elementos químicos presentes. Os experimentos foram realizados utilizando um espectrômetro de fotoelétrons de raios X Scienta - Omicron ESCA+ com um fonte monocromática de raios X  $AlK\alpha$ . Estas medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro (IFSC/USP).

Os espectros tiveram seus picos ajustados utilizando o *software Casa XPS (versão 2.3.25)* (80). Todas as energias de ligação foram ajustadas utilizando como referência o sinal da região C 1s (284,8 eV) proveniente carbono superficial na amostra oriundos da atmosfera.

### 3.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência

Medidas de espectroscopia de fotoluminescência (FL) também foram realizadas com a finalidade de investigar os defeitos presentes nas amostras devido ao processamento e à adição dos íons de Mn no composto  $WO_3$ . Estes experimentos foram realizados em cooperação com Prof. Dr. Márcio Daldin (DF/UFSCar).

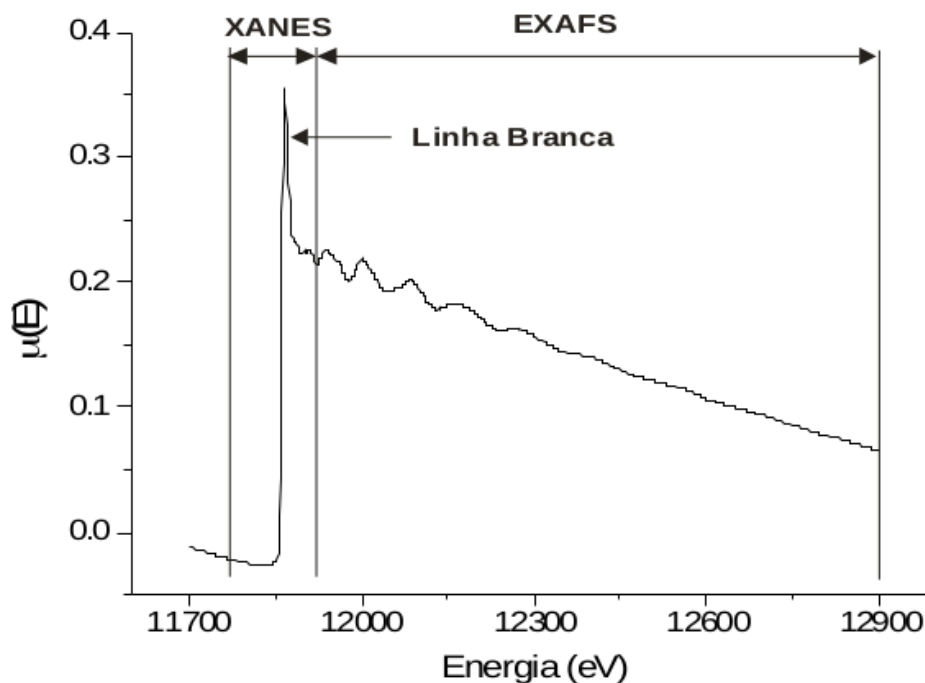
### 3.3.7 Espectroscopia de absorção de raios X (região de XANES)

Com a finalidade de investigar as propriedades estruturais de curto-alcance das amostras do sistema WMO foi empregada a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), mais especificamente a região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*).

De acordo com a literatura, o espectro XAS pode ser dividido em duas regiões como ilustrado na Figura 3.4. Neste trabalho, a coleta de dados e análise foram restritos à primeira parte do espectro de absorção, mais especificamente a região do espectro próxima à estrutura da borda de absorção, i.e., a região de XANES (81–83). Essa região é delimitada a um intervalo de aproximadamente 50 eV antes da borda de absorção e que se estende até 50 eV após a borda de absorção (81–83).

Ademais, essa região é responsável principalmente pelas informações da estrutura eletrônica, fornecendo informações a respeito da simetria e do estado de oxidação do átomo absorvedor (81–83).

**Figura 3.4:** Espectro de absorção de raios X na borda-K do gálio de um filme de GaAs cristalino com a região de XANES, EXAFS e a linha branca indicada.



Fonte: Fonte: Adaptado de (84).

Neste trabalho, com o objetivo de avaliar as propriedades eletrônicas das amostras puras e dopadas de  $\text{WO}_3$  foram realizadas medidas de espectroscopia XANES ao redor da camada K do átomo de oxigênio. Os experimentos foram realizados na linha de luz

IPE (Inelastic scattering and PhotoElectron spectroscopy) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) - Sirius - localizado na cidade de Campinas-SP. O anel de armazenamento foi operado a 3,0 GeV com uma corrente nominal de 350,0 mA. Os espectros de XANES foram coletados na borda K do átomo de O (530 eV) no modo TEY (*Total Electron Yield*). e foram coletados no intervalo de 510 a 580 eV utilizando um passo de 0,1 eV. Para fins de comparação, todos os espectros tiveram o *background* removidos e foram normalizados usando como referência o software Athena, pertencente ao pacote IFEFFIT (disponível em: <https://bruceravel.github.io/demeter/>).

### 3.3.8 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização utilizada para investigar o comportamento elétrico de materiais iônicos, semicondutores e dielétricos, e dispositivos eletrônicos complexos (85–87). Esta técnica é útil na determinação da contribuição de diferentes mecanismos no processo de condução elétrica, permitindo a análise da relação entre microestrutura e propriedades elétricas (86, 87).

Em um circuito sujeito a uma corrente elétrica alternada, a noção de resistência elétrica como um parâmetro precisa ser estendida pois, além dos resistores, os capacitores e os indutores também oferecem resistência ao fluxo dessa corrente. As resistências que esses outros elementos exercem em um circuito são denominadas reatâncias. A ação conjunta de resistências e reatâncias são definidas como impedância (85).

A impedância de um dispositivo pode ser representadas de diversas maneiras, umas destas é o diagrama de Nyquist, no qual é apresentada a curva da parte imaginária versus parte real da impedância. A impedância  $Z$  pode ser escrita como (88):

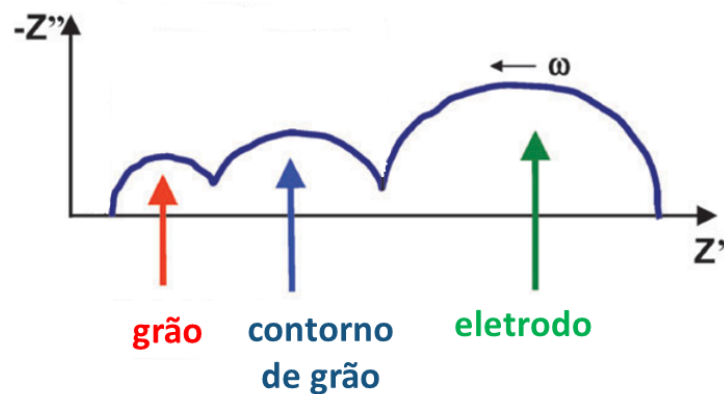
$$Z = Z' - iZ'' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - i \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (3.1)$$

onde  $Z'$  é a parte real e a  $Z''$  é a parte imaginária da impedância representadas pela frequência de excitação  $\omega$ , pela resistência  $R$  e a capacitância  $C$ .

Do ponto de vista microestrutural de uma camada sensora, as partes real e imaginária da impedância expressam as contribuições do grão, contorno de grão e do eletrodo na resposta do sistema ao estímulo da corrente alternada (86, 87). O diagrama de Nyquist ideal apresenta semicírculos, os quais podem ser deconvoluídos, conforme a Fig. 3.5, demonstrando a influência das regiões do material nas propriedades elétricas (86, 87).



**Figura 3.5:** Diagrama de Nyquist ilustrativo com as contribuições de cada região dos MOXs na impedância.



Fonte: Adaptado de (87).

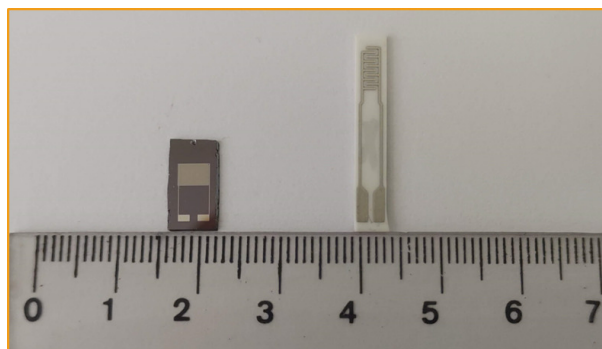
Nesse trabalho, as medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em um impedancímetro Materials Lab XM (Solartron Analytical), variando o potencial AC e DC aplicado e a frequência aplicada de 1 a  $10^6$  Hz. Estas medidas foram realizadas na amostra pura de  $WO_3$  em temperatura ambiente na presença e ausência de fotoestimulação da luz UV.

### 3.3.9 Medidas elétricas DC e experimentos de sensores de gás

As medidas elétricas DC através da caracterização corrente-tensão (I-V) foram realizadas em temperatura ambiente, na ausência e na presença de luz UV, no intervalo de -2 V até 2 V utilizando o mesmo equipamento de impedância descrito anteriormente. Estes experimentos foram realizados a fim de investigar a influência da fotoestimulação por luz no comportamento elétrico das amostras de WMO.

A avaliação das propriedades elétricas das amostras de WMO quando expostas a determinados gases tóxicos foi realizada por meio da caracterização dos filmes depositados sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub>/Pt para o gás O<sub>3</sub> e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt para os demais gases. A Figura 3.6 apresenta uma fotografia das duas plataformas sensoras utilizadas nos experimentos sensores, os quais tiveram a finalidade de avaliar a o desempenho das amostras de WMO.

**Figura 3.6:** Fotografia dos eletrodos de Si/SiO<sub>2</sub>/Pt (à esquerda) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt (à direita) utilizados na deposição dos filmes espessos utilizados nos experimentos de detecção de gás.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras foram investigadas para os seguintes gases tóxicos: NO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>. Os experimentos utilizando o O<sub>3</sub> foram realizados na bancada disponível em nosso grupo (LM2N/DF/UFSCar). No caso dos demais gases, os experimentos foram conduzidos no laboratório do grupo espanhol MinoS (Tarragona), em cooperação com o Prof. Dr. Eduard Llobet. É importante ressaltar que as medidas realizadas com gás O<sub>3</sub> não foram comparadas com as realizadas empregando os outros gases investigados, uma vez que as mesmas foram realizadas em câmaras de diferentes geometrias, além de distintos fluxos de gás de arraste.

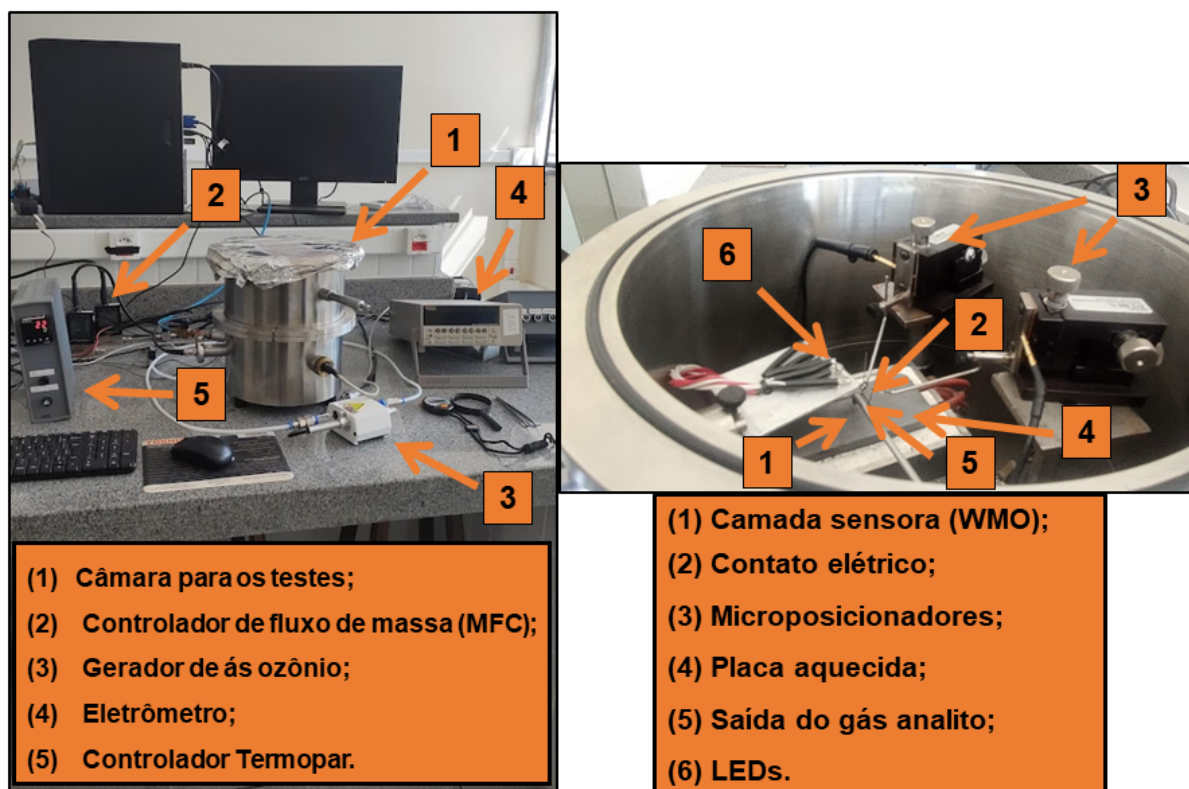
No caso das medidas realizadas com gás O<sub>3</sub>, estas medidas elétricas DC foram realizadas em uma câmara que permite controlar a temperatura de aquecimento da amostra investigada, além da variação da concentração de diferentes gases, por meio do uso de controladores de fluxo de massa, como ilustrado na Figura 3.7. Esta estação experimental também permite investigar o processo de fotoativação empregando um LED UV ( $\lambda = 315$  nm - 0,6 mW).

Estes experimentos tiveram como finalidade avaliar a influência das características microestruturais, bem como da concentração de Mn sobre as propriedades elétricas e o desempenho das nanoestruturas de WMO na detecção de gás O<sub>3</sub>.

Em nossa bancada de testes, o gás O<sub>3</sub> é obtido a partir do uso de um gerador comercial (UVP, modelo 97-0067-01). No processo de formação do O<sub>3</sub>, as moléculas de O<sub>2</sub>, provenientes do fluxo ar sintético, são oxidadas quando expostas à lâmpada UV do gerador, sendo também o ar sintético utilizado como linha de base (quando não em contato com a luz UV). Este gerador comercial permite obter distintos níveis de alguns ppb (partes por

bilhão) de gás  $O_3$ . O ajuste da concentração de gás  $O_3$  é feito a partir do deslocamento de uma campânula que envolve a lâmpada UV, controlando assim a exposição das moléculas de oxigênio, presentes no ar sintético, em relação à fonte de luz UV. É importante ressaltar que, apesar da calibração fornecida pela empresa que comercializa o gerador, a efetiva concentração de  $O_3$  gerada é regularmente calibrada com o auxílio de um analisador comercial de gases tóxicos (ATI, modelo F12). O fluxo para o gás  $O_3$  foi ajustado em 500 SCCM (centímetros cúbicos por minuto, tradução do inglês *Standard Cubic Centimeters per Minute*).

**Figura 3.7:** Fotografia do sistema utilizado para a avaliação do desempenho de sensores resistivos de gás ao gás  $O_3$ .

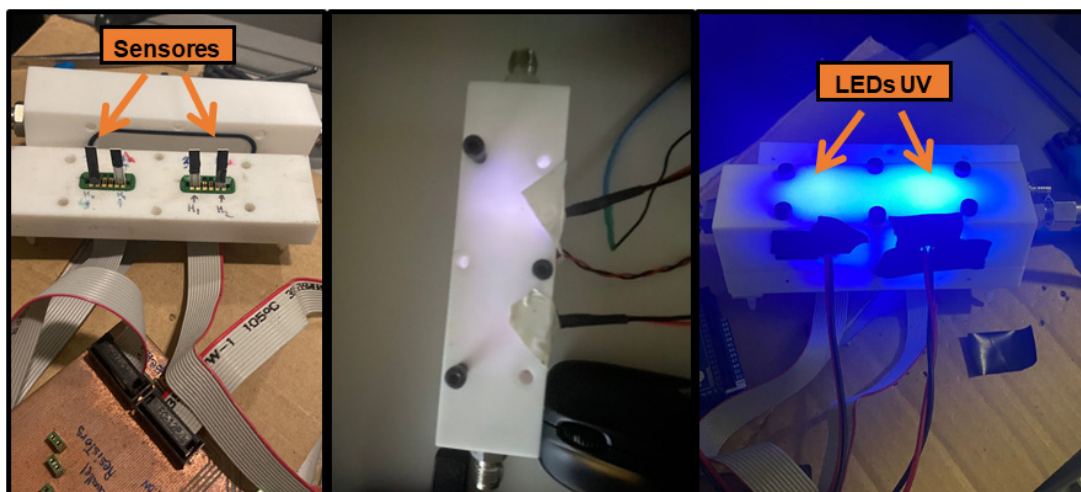


Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso dos experimentos realizados no laboratório do grupo espanhol, as medidas elétricas DC foram realizadas empregando os seguintes gases  $NO_2$ ,  $CO$  e  $NH_3$ . Estas medidas foram realizadas em uma câmara de Teflon<sup>®</sup> que permite a investigação simultânea de até 4 sensores como ilustrado na Fig. 3.8. A câmara utilizada se comporta como um sistema dinâmico para medidas sensoras, estando conectada a um misturador e distribuidor de gases (Enviroics Company). Nestes experimentos foi utilizada uma atmosfera de ar sintético como gás de arraste, sendo o fluxo total de 100 SCCM. As concentrações

investigadas foram 100, 300, 500, 700 e 1000 ppb para o gás  $\text{NO}_2$ , e de 10, 30, 50, 70 e 100 ppm para os gases  $\text{CO}$  e  $\text{NH}_3$ . Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, sendo as amostras continuamente irradiadas por dois LEDs UV ( $\lambda = 385 \text{ nm}$ ; 3 mW; RS Company).

**Figura 3.8:** Fotografia do sistema utilizado para a avaliação do desempenho de sensores para os gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{NH}_3$ .

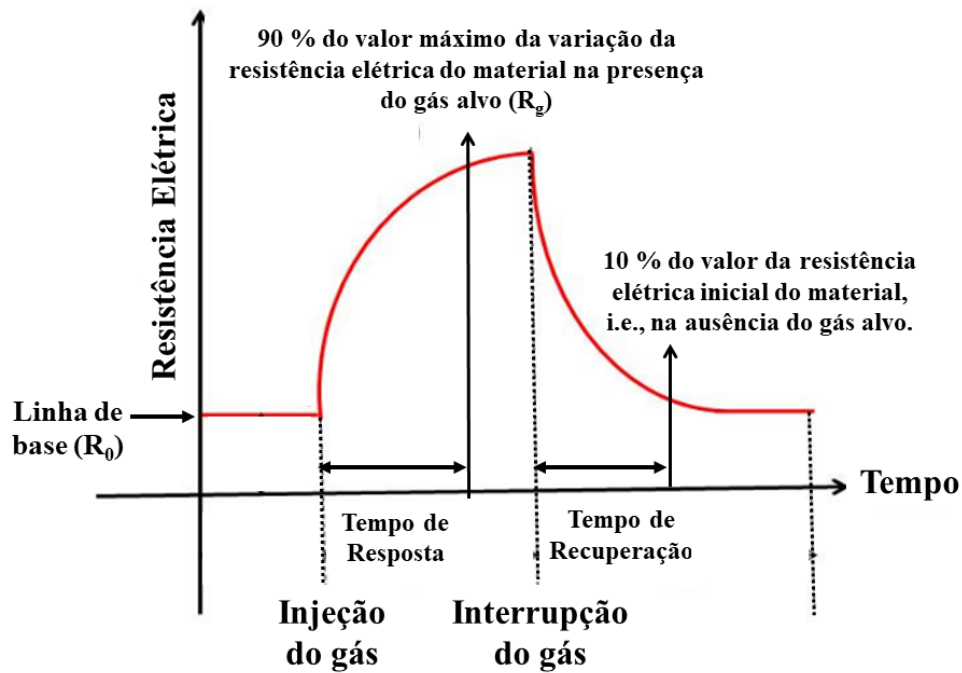


Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos experimentos, os sensores foram expostos a um determinado analito por 10 minutos e em seguida, foi injetado ar sintético na câmara por um período de 1 hora para a recuperação da linha de base. A tensão DC aplicada foi mantida constante, enquanto a resistência elétrica foi monitorada utilizando um multímetro (Keysight, modelo 34972A).

A partir das medidas DC foi possível obter informações a respeito das propriedades sensoras do sistema WMO, tais como a magnitude da resposta sensora, tempos de resposta e recuperação. O procedimento para determinação destes parâmetros é ilustrado na Fig. 3.9.

A magnitude da resposta sensora ( $S$ , do inglês *Sensitivity*) corresponde a variação relativa da resistência elétrica da amostra quando na presença do gás alvo. Para a quantificação dessa magnitude considera-se a variação relativa da resistência da linha de base, i.e., a resistência elétrica da camada sensora sem a presença do gás ( $R_0$ ), até 90% da resistência elétrica atingida quando a camada sensora está em contato com o gás de interesse ( $R_g$ ). A partir desses valores de resistência  $R_0$  e  $R_g$  é possível determinar a resposta sensora.

**Figura 3.9:** Ilustração de um ciclo de exposição de um MOX exposta à um gás hipotético.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando um semicondutor do tipo-n, quando este está na presença de um gás redutor a resposta sensora  $S$  é dada por:

$$S = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Na presença de um gás oxidante  $S$  é dada por:

$$S = \frac{R_g - R_0}{R_0} \times 100 \quad (3.3)$$

O tempo de resposta sensora representa o tempo que decorre desde o contato do gás com a camada sensora até o tempo em que é atingido 90% máxima resposta sensora do material quando exposto ao gás de interesse. O tempo de recuperação é o tempo decorrido do máximo de resposta sensora até o material sensor recuperar 10% do valor de sua resistência elétrica antes da exposição ao gás. (5, 45).

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural, microestrutural, óptica e elétrica de amostras pura de  $\text{WO}_3$  e do sistema WMO na forma de pós e filmes. Este capítulo está dividido em duas partes: (i) efeito da temperatura de tratamento térmico nos pós cerâmicos de  $\text{WO}_3$ , e o (ii) efeito da adição e da concentração de manganês no composto  $\text{WO}_3$ .

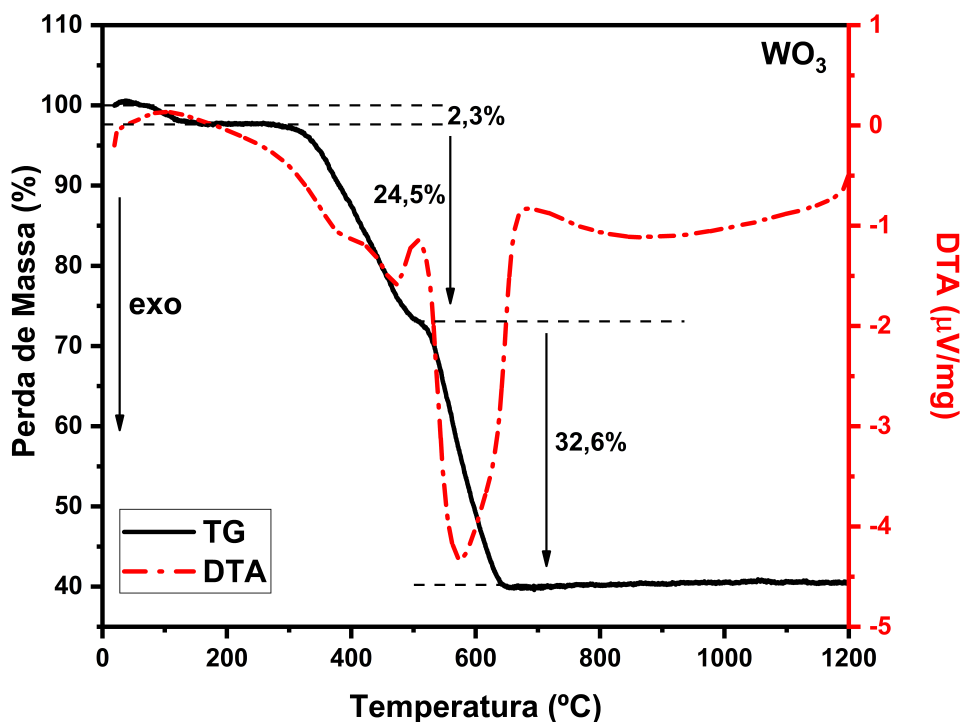
### 4.1 Influência da temperatura de tratamento térmico no composto $\text{WO}_3$

Os resultados de TG e DTA do material precursor da amostra pura de  $\text{WO}_3$  são apresentados na Figura 4.1. Essas análises foram realizadas no pó precursor do composto, visando analisar sua perda de massa e o comportamento térmico.

A partir da análise da curva de termogravimetria (TG) foi possível identificar três regiões principais de perda de massa da amostra. A primeira região de perda de massa que se estende até aproximadamente  $115^\circ\text{C}$  foi atribuída à desidratação da amostra, que resultou em uma perda de 2,3% de sua massa inicial (89–91). Na segunda região, intervalo de  $115^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ , houve uma perda de aproximadamente 24,5% de massa, e na terceira região da curva de TG, no intervalo de 500 a  $600^\circ\text{C}$ , a amostra apresentou uma perda de massa de 32,6%. Esta perda de massa nessas regiões pode ser atribuída à decomposição e combustão dos compostos orgânicos provenientes dos componentes orgânicos envolvidos no processo de síntese e ao processo de cristalização da amostra em  $\sim 450^\circ\text{C}$  (89–91). Isto se confirma, pois no intervalo de temperatura das duas regiões foi observado um grande pico

exotérmico na curva de DTA, curva tracejada em vermelho. Para temperaturas acima de 600°C nenhum evento térmico no material foi observado.

**Figura 4.1:** Análise termogravimétrica (TG e DTA) do pó precursor da amostra pura de  $\text{WO}_3$ .



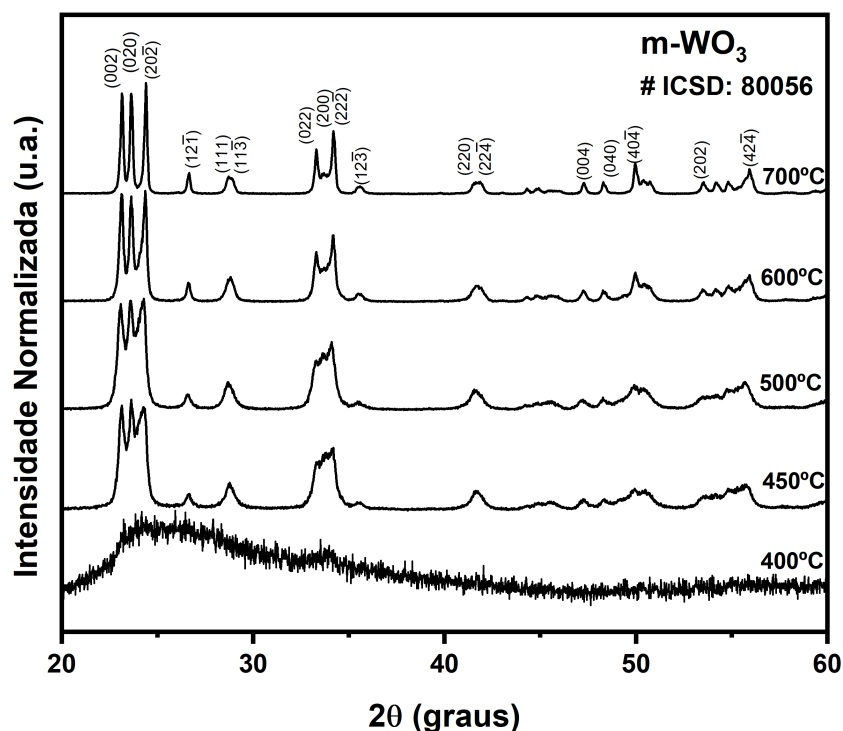
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para uma análise do desenvolvimento das fases cristalinas durante o tratamento térmico do pó precursor do composto  $\text{WO}_3$ , medidas de DRX foram realizadas. Os padrões de DRX das amostras de  $\text{WO}_3$  puro na forma de pó calcinadas em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.2.

É possível observar a partir desses difratogramas que a amostra calcinada a 400°C apresenta uma banda alargada, padrão típico de materiais amorfos. Ao submeter a amostra a tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas (desde 450°C a 700°C), observamos nos difratogramas o surgimento de picos atribuídos à cristalização do material (92, 93). Estes resultados estão em concordância com os resultados de análise térmica anteriormente discutidos.

Estas reflexões de DRX identificadas na Figura 4.2 confirmam que a estrutura cristalina obtida está relacionada à fase monoclinica do  $\text{WO}_3$  ( $\gamma\text{-WO}_3$ ), de acordo com o Inorganic Crystal Structure Database (ICSD - ficha #80056).

**Figura 4.2:** Difratoograma de raios X das amostras na forma de pó de  $\text{WO}_3$  puro calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

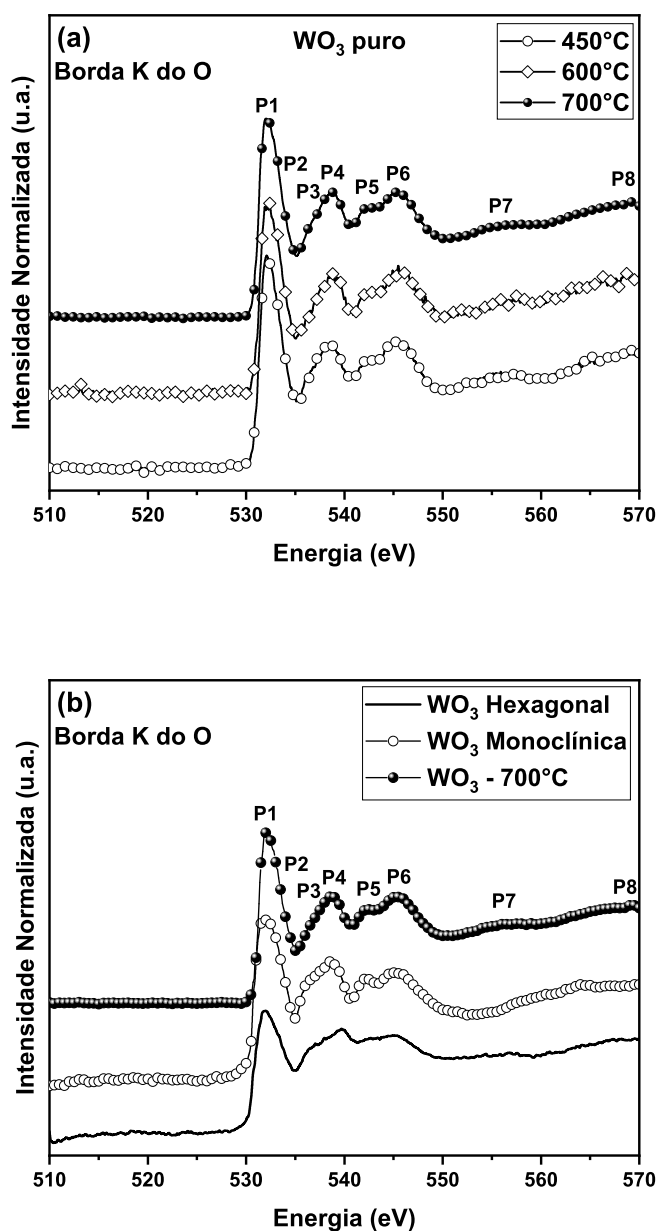
Com o objetivo de avaliar a existência de possíveis distorções estruturais ao redor dos átomos de O provocadas pelo aumento da temperatura de calcinação, medidas de espectroscopia XANES na borda K do oxigênio foram realizadas. Na Figura 4.3 são apresentados os espectros de XANES de amostras de  $\text{WO}_3$  puro calcinadas em diferentes temperaturas (450, 600 e 700°C), além de duas amostras padrão de  $\text{WO}_3$  puro exibindo estrutura hexagonal e monoclinica.

A análise dos espectros da Figura 4.3(a) revelou a presença de 8 transições eletrônicas denominadas de P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e P8 na região pós-borda de absorção. A origem das transições P1 e P2 consiste na contribuição principal da linha branca e do vale do pico P2. A transição P1 está relacionada aos estados de oxigênio 2p(O) na banda de condução  $d(t_{2g})$  devido à interação entre o orbital triplamente degenerado  $5d(t_{2g})$  do tungstênio e os orbitais 2p do oxigênio (94–97). A P2 está relacionada à anisotropia da banda  $d(t_{2g})$  apresentada também em estruturas cristalinas do tipo perovskita não-cúbicas. Essa anisotropia é causada por átomos de oxigênio não-equivalentes da primeira camada de coordenação (94–97). As transições P3 e P4 são relacionadas à hibridização entre o orbital duplamente degenerado  $5d(e_g)$  do tungstênio e o orbital 2p do oxigênio,



fortemente influenciada pela distorção dos octaedros  $[\text{WO}_6]$  (94–97). Os picos P5 e P6 se referem à interação  $6\text{sp}(\text{W})-2\text{p}(\text{O})$  (94–97). Por fim, P7 e P8 são identificadas como ressonâncias de espalhamento nos átomos mais próximos (94–97).

**Figura 4.3:** Espectros XANES na borda K do oxigênio. (a) Espectros da amostra pura de  $\text{WO}_3$  tratada termicamente a diferentes temperaturas. (b) Comparação dos espectros da amostra pura de  $\text{WO}_3$  calcinada a  $700^\circ\text{C}$ , e de dois padrões de  $\text{WO}_3$  exibindo distintas estruturas cristalinas (hexagonal, e monoclinica).



Fonte: Elaborada pelo autor.

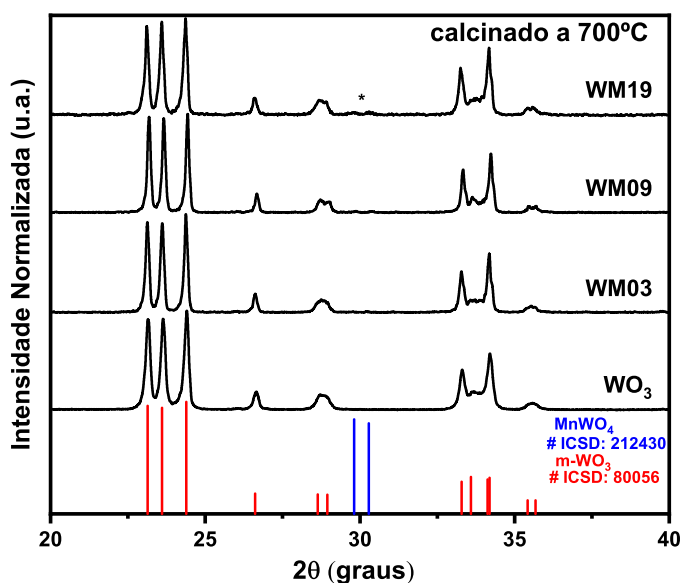
Como pode ser observado na Figura 4.3(a), esses picos não apresentaram nenhuma alteração significativa (e.g. novas transições eletrônicas) com o aumento da temperatura de calcinação, como esperado, uma vez que de acordo com as análises de DRX as amostras calcinadas a essas temperaturas são cristalinas. Dessa forma, estes resultados indicaram que o aumento da temperatura de calcinação de 450 a 700°C e o grau de cristalinidade do material não afetou a simetria local ao redor dos átomos de oxigênio no composto  $\text{WO}_3$ .

No que tange aos espectros apresentados na Figura 4.3(b), é possível observar que o pico P5 está presente somente nas amostras de  $\text{WO}_3$  calcinada a 700°C e na amostra comercial de fase monoclinica de  $\text{WO}_3$ , sendo esta a principal diferença com o espectro da amostra comercial de fase hexagonal. Isto significa que o ambiente ao redor os átomos de oxigênios na amostra calcinada a 700°C é similar ao da amostra padrão de  $\text{WO}_3$  de estrutura monoclinica, que corrobora com os os resultados do DRX.

## 4.2 Investigação da concentração de Mn no composto $\text{WO}_3$

Com o objetivo de investigar a influência da concentração de Mn na estrutura do  $\text{WO}_3$  cristalino, amostras do sistema WMO foram estudadas.

**Figura 4.4:** Difratoograma de raios X de amostras na forma de pó do sistema WMO calcinadas a 700°C.

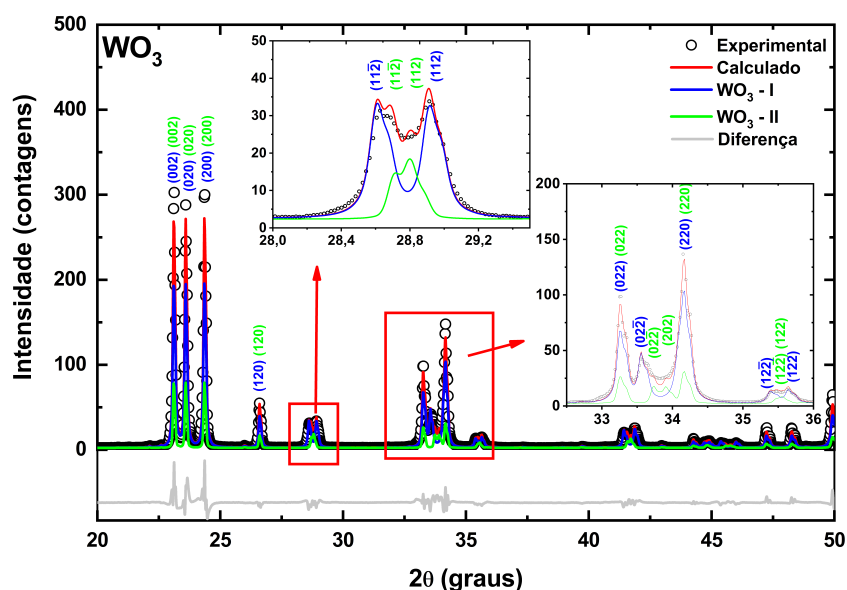


Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando que a amostra pura exibe picos de difração bem definidos e sem evidência da componente amorfa quando calcinada a 700°C, as amostras WMO foram todas tratadas a esta mesma temperatura. Os difratogramas de raios X destas amostras são apresentados na Figura 4.4. É importante frisar que, para efeito de comparação, as barras verticais na Figura 4.4 correspondem as posições ( $2\theta$ ) dos seguintes padrões:  $\text{WO}_3$  monoclinico (barras vermelhas) e  $\text{MnWO}_4$  (barras azuis). Assim, a análise dos padrões de DRX revelaram que a adição de Mn não afetou a fase cristalina do  $\text{WO}_3$  até a concentração de 0,9 mol% de Mn. Para a amostra com 1,9 mol% de Mn também observamos a presença de reflexões adicionais relacionadas a fase cristalina do composto  $\text{MnWO}_4$  (ficha ICSD #212430).

Para compreender melhor a presença da fase secundária no composto  $\text{WO}_3$ , os difratogramas de raios X foram refinados empregando o método Rietveld. Nesse refinamento, a valência foi calculada para átomos de W utilizando a Teoria da Ligação de Valência, índice de distorção de Baur para o octaedro  $[\text{WO}_6]$  e Índice de Instabilidade Global (Gii) para a estrutura refinada  $\text{WO}_3$ -I. As fases identificadas em todas as amostras foram  $\text{WO}_3$  (PDF 83-951, ficha ICSD: 080057, Grupo Espacial:  $P21/n$ ) e  $\text{MnWO}_4$  (PDF 80-0133, ficha ICSD: 067907, Grupo Espacial:  $P2/c$ ) nas amostras do sistema WMO. A Figura 4.5 apresenta os difratogramas observados, calculados e a diferença entre a curva experimental e calculada para o  $\text{WO}_3$ .

**Figura 4.5:** Refinamento Rietveld: Difratogramas observados, calculados e diferença para a amostra  $\text{WO}_3$ . Os difratogramas individuais calculados para  $\text{WO}_3$ -I e  $\text{WO}_3$ -II também são mostrados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados do refinamento revelaram que todas as amostras apresentaram duas estruturas cristalinas do  $\text{WO}_3$ , com parâmetros de rede ligeiramente distintos. A presença destas fases pode ser observada na presença de algumas reflexões menos intensas distintas, atribuídas ao  $\text{WO}_3$ . Estas reflexões podem ser explicadas pela presença de uma segunda fase do polimorfo, aqui denominada de  $\text{WO}_3$ -II.

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 4.5 é possível observar as reflexões entre os picos  $(11\bar{2})$  e  $(112)$ ,  $(02\bar{2})$  e  $(220)$ , e por fim entre os picos  $(12\bar{2})$  e  $(122)$ , reflexões estas que não são esperadas contribuir para intensidade. No entanto, uma alta intensidade foi observada, indicando que uma segunda fase contribuiu construtivamente neste intervalo  $2\theta$ . Ao pesquisar os diferentes polimorfos da fase  $\text{WO}_3$ , é possível concluir que esta segunda fase  $\text{WO}_3$ -II deveria ter a mesma estrutura que a fase principal  $\text{WO}_3$ -I (Grupo Espacial:  $P21/n$ ), no entanto, exibindo parâmetros de rede ligeiramente diferentes.

A estrutura cristalina das fases minoritárias ( $\text{WO}_3$ -II e  $\text{MnWO}_4$ ) foram fixadas, assim apenas a célula cristalina e os parâmetros relacionados à forma do pico de DRX foram refinados. A análise quantitativa relativa das fases foi obtida refinando o fator de escala de Rietveld para cada uma das fases e aplicando as equações correspondentes (98). A largura do pico de cada fase foi ajustada empregando o modelo *Double-Voigt*, considerando apenas uma contribuição do tipo *Lorentziana* do efeito do tamanho do cristalito e descartando qualquer contribuição de possíveis microdeformações sobre a largura do pico (99).

A Tabela 4.1 lista os parâmetros de rede refinados para cada uma das fases cristalinas nas amostras, juntamente com a porcentagem em peso calculada dessas fases. Nestes cálculos realizados a partir do refinamento Rietveld, foi considerado que cada átomo de W é cercado por 6 oxigênios formando octaedros irregulares do tipo  $[\text{WO}_6]$ .

**Tabela 4.1:** Porcentagem em peso de cada fase calculada das amostras e os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X ilustrados na Figura 4.5. Entre parênteses está indicada a incerteza fornecida pelo método empregado.

Amostra	WO <sub>3</sub> -I		WO <sub>3</sub> -II		MnWO <sub>4</sub>	
	%wt	Parâmetros de Rede (Å)	%wt	Parâmetros de Rede (Å)	%wt	Parâmetros de Rede (Å)
WO <sub>3</sub>	69,2(9)	7,3051(1) 7,5387(2) 7,6933(1)	30,8(9)	7,3062(4) 7,5370(5) 7,6943(4)	-	-
WM03	67,30(11)	7,3049(1) 7,5389(2) 7,6932(1)	32,20(11)	7,3056(3) 7,5377(4) 7,6947(3)	0,5(1)	4,826(3) 5,758(4) 5,002(4)
WM09	71,40(10)	7,3049(1) 7,5391(2) 7,6933(1)	27,3(9)	7,3053(3) 7,5379(4) 7,6942(3)	1,3(1)	4,829(2) 5,758(1) 5,001(1)
WM19	69,10(10)	7,3052(1) 7,5388(2) 7,6934(1)	28,1(9)	7,3053(3) 7,5379(4) 7,6951(3)	2,7(1)	4,828(9) 5,759(1) 4,999(1)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Adicionalmente, foi calculado o índice de distorção de Baur dos octaedros W1 e W2 para comparar como a concentração de Mn pode afetar a estrutura do WO<sub>3</sub> (100). Finalmente, o índice Gii para a estrutura cristalina do WO<sub>3</sub>-I e cada amostra foi calculado: de acordo com a literatura, o índice Gii deve ser <0,2 para estruturas estáveis à temperatura ambiente (101, 102).

A Tabela 4.2 lista a valência para W, índice de distorção de Baur e Gii para estrutura WO<sub>3</sub>-I em cada amostra.

**Tabela 4.2:** Valência calculada para átomos de W com a Teoria da Ligação de Valência, índice de distorção de Baur para o octaedro [WO<sub>6</sub>] e Índice de Instabilidade Global para a estrutura refinada WO<sub>3</sub>-I. Estes cálculos foram realizados a partir dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 4.5.

Amostra	Valência W1	Valência W2	Baur W1	Baur W2	Gii
WO <sub>3</sub>	5,7(2)	5,8(2)	0,029(4)	0,023(4)	0,15(3)
WM03	5,9(3)	5,8(2)	0,037(5)	0,031(5)	0,17(5)
WM09	5,8(3)	5,9(2)	0,030(4)	0,027(4)	0,17(3)
WM19	5,8(3)	5,8(3)	0,034(5)	0,030(5)	0,18(4)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 4.1 mostra que os parâmetros de rede do WO<sub>3</sub>-I são os mesmos para todas as amostras, indicando que a concentração de Mn não afetou a estrutura cristalina das

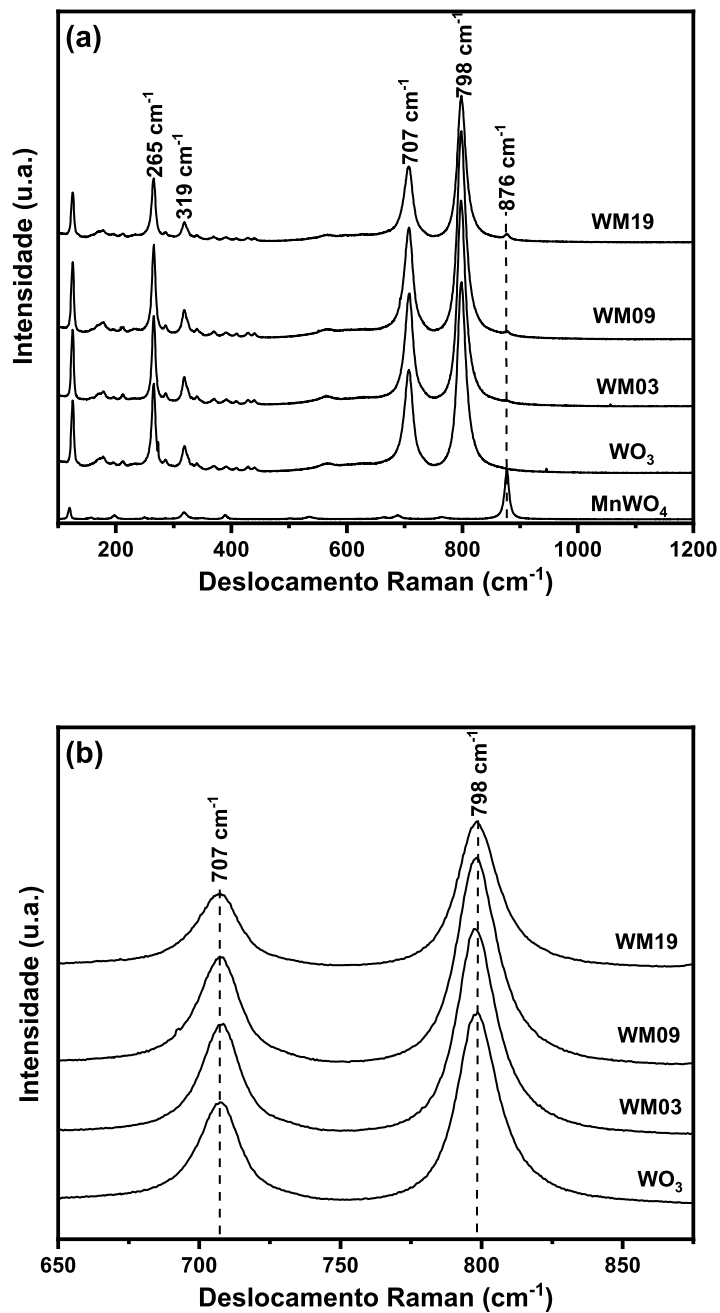
amostras. Esse padrão também é observado na Tabela 4.2 onde tanto a valência do W quanto os octaedros  $[\text{WO}_6]$  não foram afetados em razão da adição de Mn nas amostras. Note que o índice Gii também permanece inalterado, indicando que a estabilidade não foi alterada (103). Resultados similares foram obtidas para a fase  $\text{WO}_3\text{-II}$ , como pode ser observado na Tabela 4.1. Desta forma, estes resultados indicam que a presença de Mn nas amostras está concentrada na fase  $\text{MnWO}_4$ , que teve sua fração em peso aumentada conforme a concentração de Mn aumentou. A única diferença entre as estruturas  $\text{WO}_3\text{-I}$  e  $\text{WO}_3\text{-II}$  é o ângulo  $\beta$  que assume um valor de  $90,87^\circ$  para  $\text{WO}_3\text{-I}$  enquanto assume um valor ligeiramente menor de  $90,32^\circ$  para  $\text{WO}_3\text{-II}$ . Essa diferença é suficiente para sobrepor quase todos os picos. O volume calculado para ambas as fases é muito próximo, com uma diferença de apenas  $0,063 \text{ \AA}$ .

Em suma, os resultados de refinamento Rietveld revelaram que a introdução de Mn nas amostras favoreceu a formação da fase secundária  $\text{MnWO}_4$ , indicando que não houve a substituição dos átomos de W pelo Mn, desde que o parâmetro de rede das amostras não foi alterado, independente do conteúdo de Mn.

Com a finalidade de melhor investigar os efeitos da adição de Mn nas propriedades estruturais das amostras de  $\text{WO}_3$ , medidas de espectroscopia Raman foram realizadas. Os espectros micro-Raman das amostras do sistema WMO são apresentados na Figura 4.6.

A partir desses espectros é possível observar picos principais em  $270 \text{ cm}^{-1}$  e  $319 \text{ cm}^{-1}$  que são atribuídos aos modos vibracionais de flexão ( $\text{W}=\text{O}$ ). Os picos mais intensos estão localizados em  $707$  e  $798 \text{ cm}^{-1}$  e são atribuídos aos modos de alongamento simétrico ( $\text{W-O-W}$ ), referente à fase monoclinica de  $\text{WO}_3$ , estando de acordo com os resultados anteriormente obtidos (104, 105). Estes espectros também revelaram que a adição de íons Mn na rede  $\text{WO}_3$  não introduziu modos vibracionais adicionais nas amostras com concentração de até  $0,9 \text{ mol\% Mn}$ . Para a amostra com maior concentração (WM19), foi observado um pequeno pico adicional em torno de  $876 \text{ cm}^{-1}$ . A presença deste pico pode ser atribuída ao alongamento simétrico da ligação terminal  $\text{W-O}$  no tungstato de manganês,  $\text{MnWO}_4$  (106). Este resultado está de acordo com os resultados obtidos pela análise de DRX, que indicaram a formação da fase  $\text{MnWO}_4$  nas amostras com concentração de Mn superior a  $0,9 \text{ mol\%}$ .

**Figura 4.6:** (a) Espectros micro-Raman das amostras cristalinas de WMO. (b) Ampliação da região dos espectros, que evidencia as bandas localizadas em  $707\text{ cm}^{-1}$  e  $798\text{ cm}^{-1}$ .



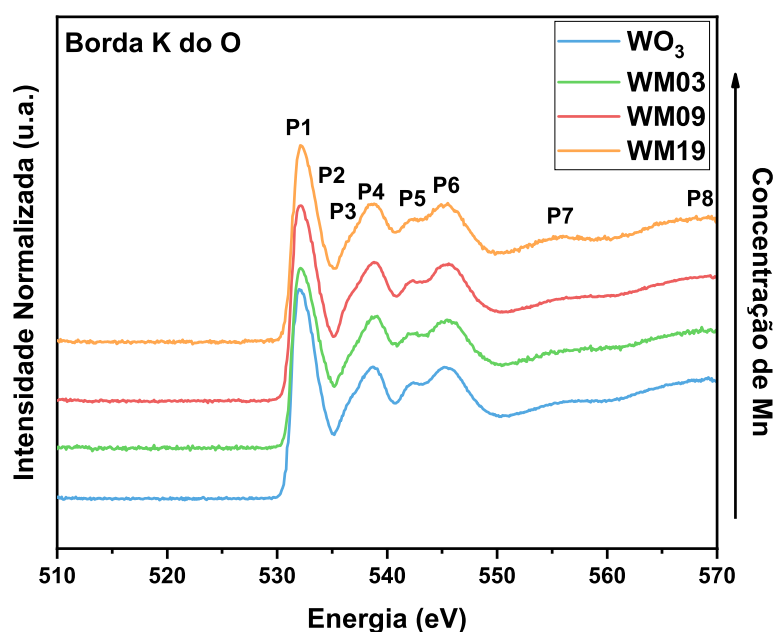
Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise da Figura 4.6(b) também revela que o aumento da concentração de Mn nas amostras não implicou em nenhuma distorção significativa em sua rede cristalina, visto que não foi identificado deslocamentos significativos e alargamentos das bandas Raman.

Estas características sugerem que a estrutura a médio alcance das amostras permanece inalteradas, comportamento este motivado pela não substituição dos íons de Mn pelo W na estrutura do trióxido de tungstênio, como revela as diferentes técnicas experimentais empregadas neste trabalho.

Na sequência, a fim de avaliar de avaliar o efeito da adição do Mn na estrutura local ao redor dos átomos de O das amostras de WMO, medidas de espectroscopia XANES foram realizadas. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.7.

**Figura 4.7:** Espectros XANES na borda K do O das amostras cristalinas do sistema WMO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

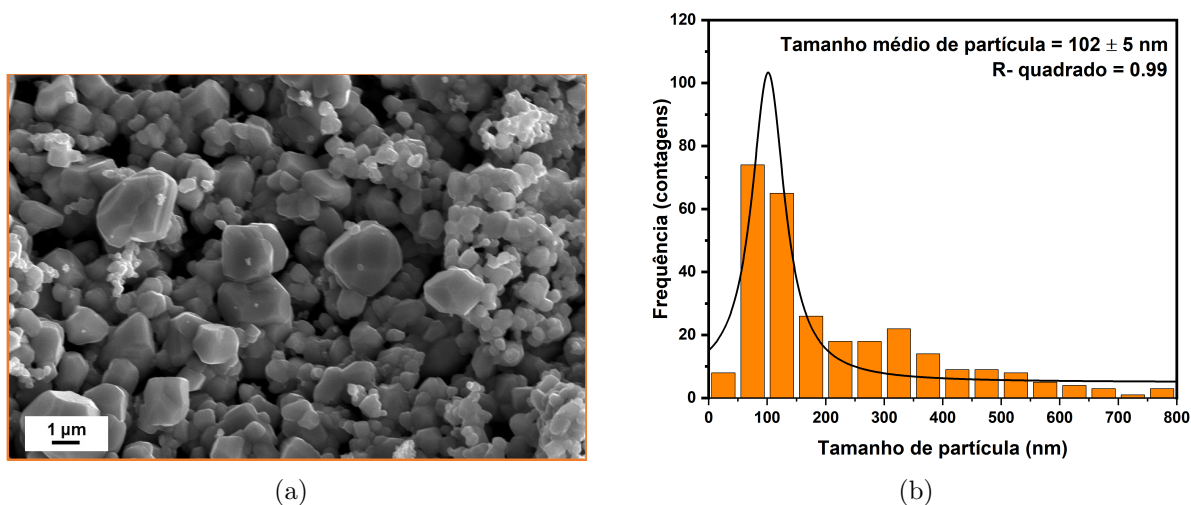
A análise dessa figura nos revela a presença de 8 transições eletrônicas, a quais foram identificadas e tiveram sua origem física discutida anteriormente, na análise dos espectros na Figura 4.3. Os espectros XANES da Figura 4.7 exibem perfil similar entre eles, indicando que a adição de Mn não modificou a estrutura local ao redor dos átomos de oxigênio. É importante frisar que, apesar da presença da fase MnWO<sub>4</sub> revelada pelas análises de DRX e Raman, esta não afetou a estrutura local das amostras. Este comportamento pode ser atribuído à sua pequena fração em massa nas amostras, que foi suprimida pela fração majoritária da fase monoclinica de WO<sub>3</sub>.

Na sequência deste trabalho, as propriedades morfológicas das amostras foram in-



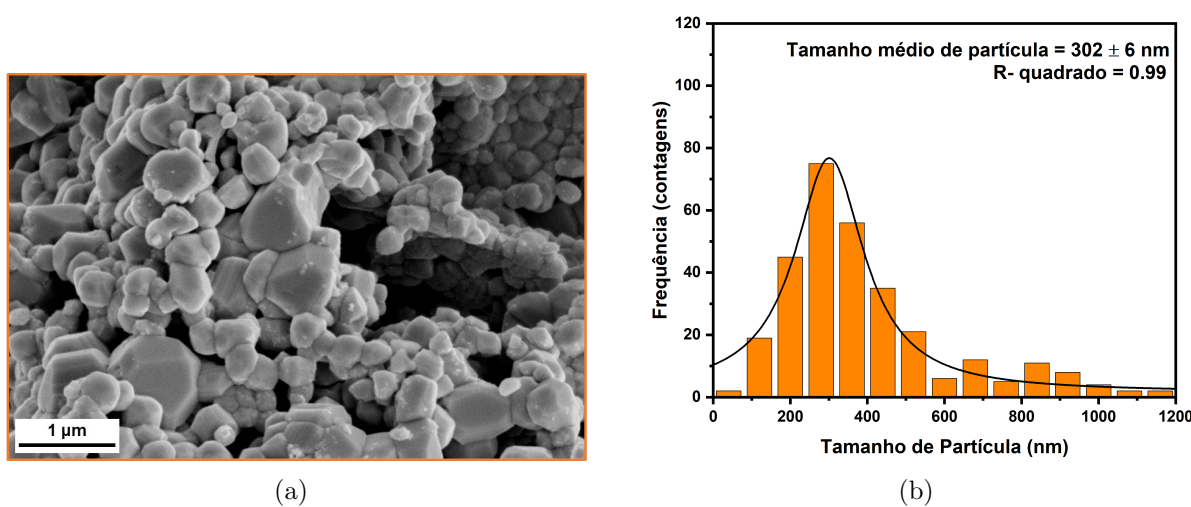
vestigadas utilizando microscopia eletrônica de varredura. Estas análises de microscopia permitiram analisar a forma das partículas bem como estimar o tamanho médio destas. As micrografias e as curvas de distribuição de tamanho das partículas são apresentadas nas Figuras 4.8 a 4.11. As distribuições de tamanho de partícula foram obtidas a partir da contagem de aproximadamente 300 partículas para cada amostra.

**Figura 4.8:** Micrografia obtidas por MEV e distribuição *Lorentziana* dos tamanhos de partícula para amostra de  $\text{WO}_3$ .



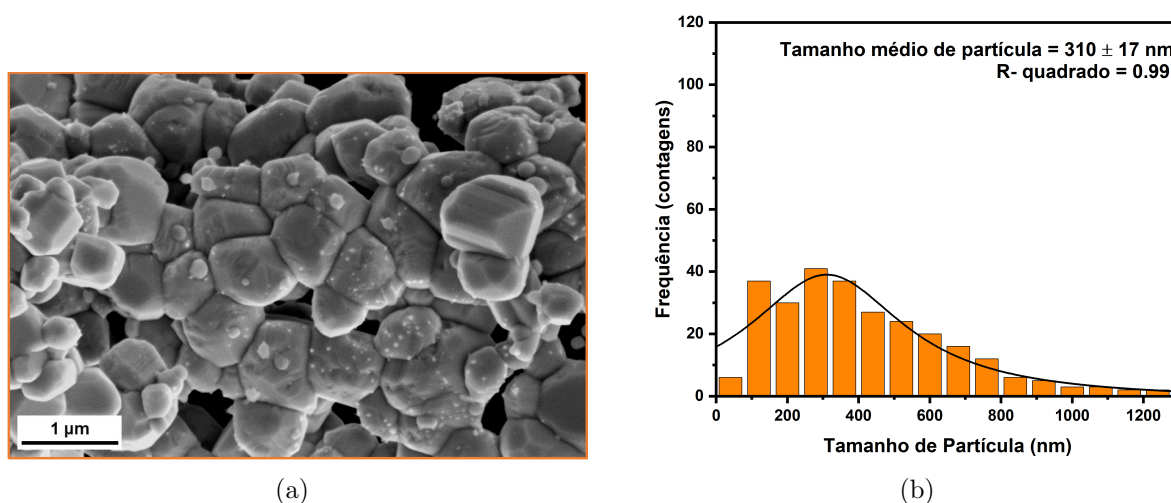
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 4.9:** Micrografia obtidas por MEV e distribuição *Lorentziana* dos tamanhos de partícula para amostra de WM03.



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 4.10:** Micrografia obtidas por MEV e distribuição *Lorentziana* dos tamanhos de partícula para amostra de WM09.

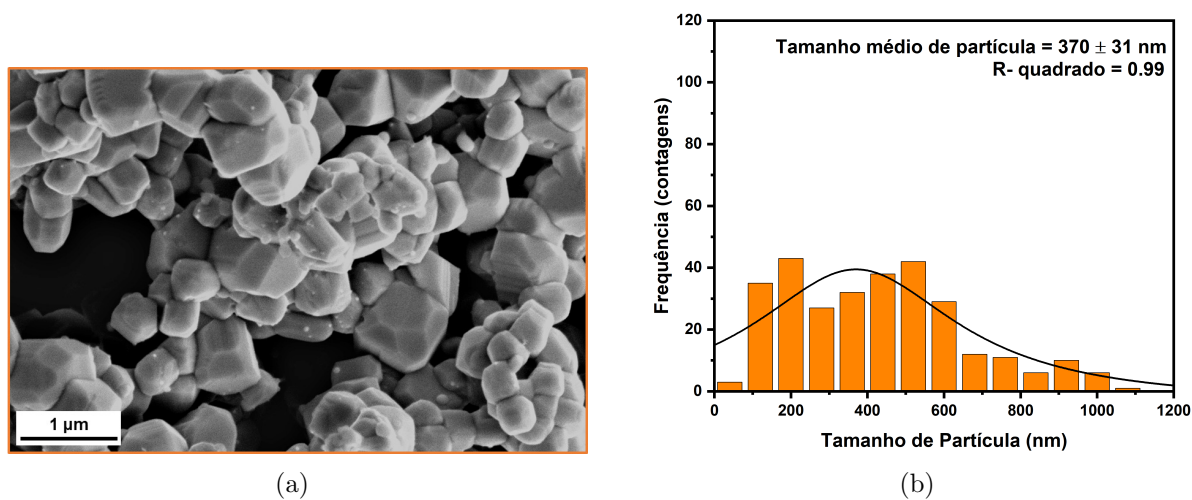


(a)

(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 4.11:** Micrografia obtidas por MEV e distribuição *Lorentziana* dos tamanhos de partícula para amostra de WM19.



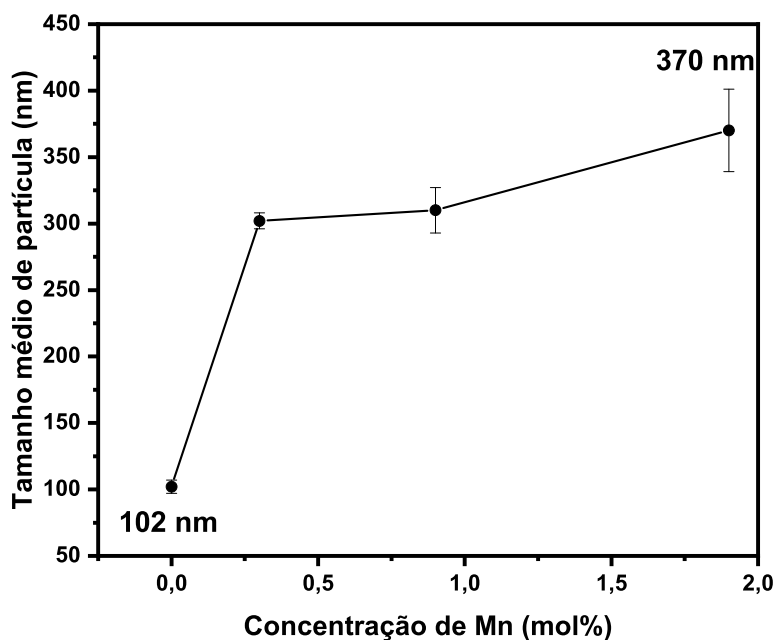
(a)

(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através dessas micrografias é possível observar partículas de morfologia não-homogêneas com alto grau de aglomeração. Mohan e colaboradores, e Khartik e colaboradores, também reportaram um alto grau de aglomeração das partículas de  $\text{WO}_3$  devido a adição de Mn (104, 107).

A análise do curva apresentada na Figura 4.12 revela o aumento do tamanho das partículas com a adição de Mn, variando de  $102 \pm 5$  nm (amostra pura de  $\text{WO}_3$ ) para  $370 \pm 31$  nm (WM19).

**Figura 4.12:** Tamanho médio das partículas obtidos a partir das imagens de MEV.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Estes resultados demonstram que a adição de Mn à rede do  $\text{WO}_3$  promoveu o aumento do tamanho das partículas de  $\text{WO}_3$  e as faces das partículas ficam mais bem definidas. Este comportamento pode estar sendo causado por uma diminuição da temperatura de cristalização para as amostras com Mn, dessa forma o excedente de calor para a calcinação em  $700^\circ\text{C}$  dessas amostras é destinado ao crescimento das partículas.

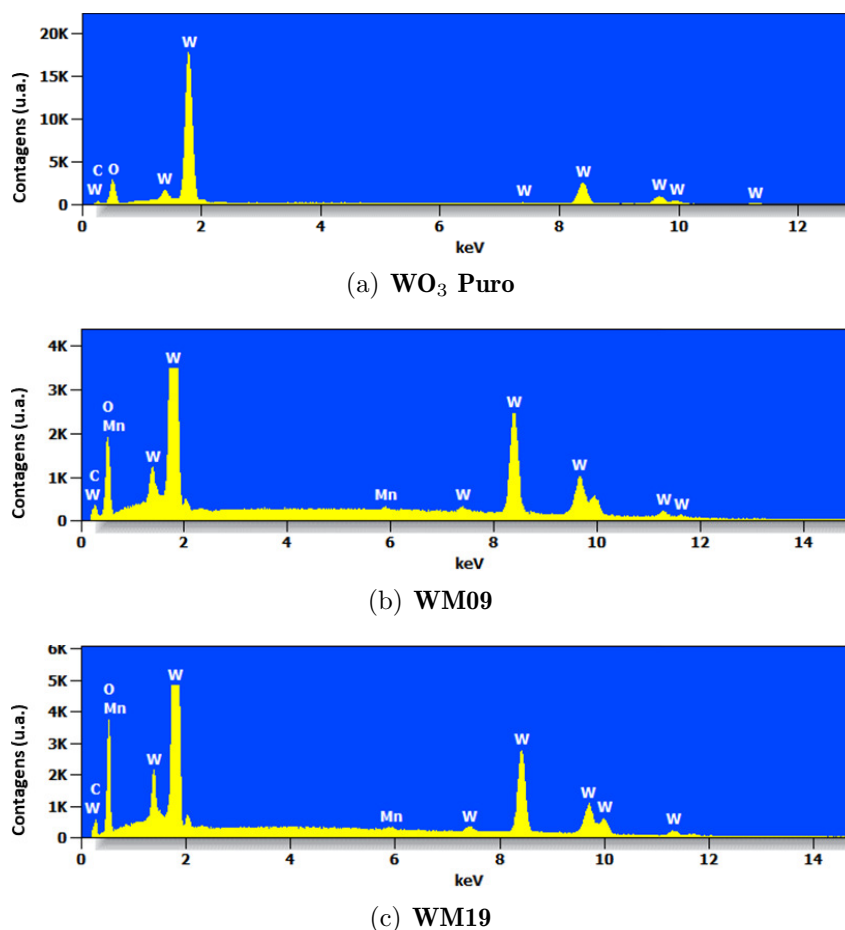
Por exemplo, Silva e colaboradores reportaram na substituição de átomos de maior valência para um átomo de menor valência, no caso a substituição dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  por íons  $\text{Fe}^{3+}$  em nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$ , há uma diminuição na temperatura de cristalização dessas amostras com a adição do Fe (89). Dessa maneira, como estamos introduzindo átomos de Mn nas amostras de  $\text{WO}_3$ , esse pode ser um efeito que pode causar o aumento do tamanho das partículas.

Medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas para identificar e os elementos químicos (W, Mn) presente nas amostras. Os espectros de EDS são apresentados na Figura 4.13. Ressaltamos que a composição das amostras foi realizada a partir de medidas de espectroscopia de XPS e serão abordadas ainda neste trabalho.

A partir dos espectros de EDS da Figura 4.13 para as amostras de  $\text{WO}_3$ , WM09 e

WM19 é possível observar a presença de W e O em todas as amostras, enquanto que o Mn está presente apenas nas amostras dopadas, conforme o esperado.

**Figura 4.13:** Espectros de EDS das amostras cristalinas do sistema WMO.

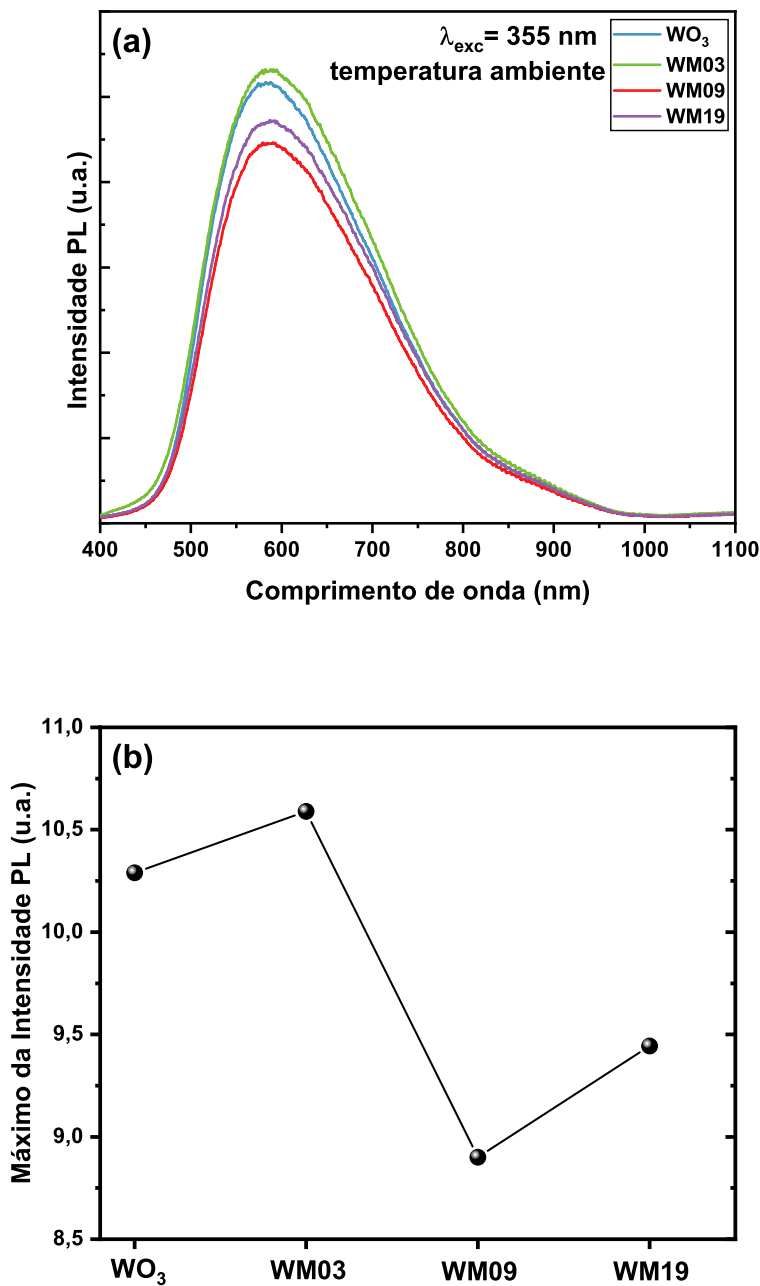


Fonte: Elaborada pelo autor.

A caracterização das propriedades óticas das amostras foi realizada empregando a técnica de espectroscopia de fotoluminescência (FL). Assim, as medidas foram conduzidas a temperatura ambiente, a fim de identificar os possíveis defeitos provocados no WO<sub>3</sub> em razão da adição de íons de Mn. Na Figura 4.14 são apresentados os espectros de emissão FL das amostras WMO, empregando uma excitação 355 nm ( $\sim 3,49$  eV).

A análise desta figura revela que os espectros de emissão de todas as amostras WMO se estendem por toda a região visível do espectro eletromagnético para além do vermelho com grande intensidade, formando uma banda de emissão alargada típica dos MOXs. Essa característica corresponde a um processo de recombinação elétron-buraco por vários caminhos, envolvendo a participação de vários estados dentro do *gap* do material, originados por defeitos localizados na região entre a BV e a BC do WO<sub>3</sub> (108).

**Figura 4.14:** (a) Espectros de emissão FL das amostras WMO em temperatura ambiente. (b) Variação do máximo da intensidade FL em função da concentração de Mn.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A banda de emissão apresentada pelas amostras WMO possui um máximo de emissão na região do amarelo em 585 nm ( $\sim 2,11 \text{ eV}$ ), não sendo observado deslocamento significativo da posição do pico em função da adição de Mn. Esta característica sugere

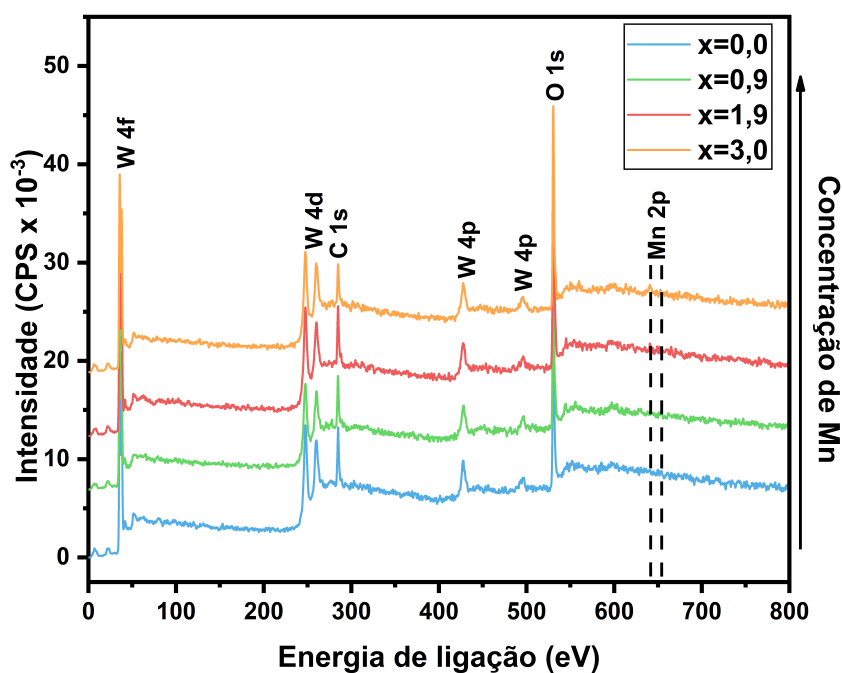
que a presença dos íons de Mn nas amostras não favoreceu a criação de níveis de energia adicionais na região da banda proibida do  $\text{WO}_3$ .

Jia e colaboradores investigaram a emissão FL de nanofolhas de  $\text{WO}_3$  exibindo as fases triclínica e monoclínica. Os autores observaram uma larga banda de emissão centrada em 420 nm para a fase monoclínica do  $\text{WO}_3$  (108). Em outro trabalho, Zhang e colaboradores estudaram nanoplacas de  $\text{WO}_3$  monoclínico sintetizadas pelo método hidrotermal. Os autores reportaram a existência de uma banda de FL em torno de 450 nm (109).

A análise da Figura 4.14(a) também permite observar a diminuição da intensidade FL com a concentração de Mn. A variação da intensidade de FL em função da concentração de Mn é ilustrada na Figura 4.14(b). Este é um indício de que os íons Mn adicionados ao  $\text{WO}_3$  retardou o tempo de recombinação dos pares elétron-buraco formados durante a excitação do material. Por exemplo, Loka e Lee ao estudar nanoestruturas de heterojunções híbridas baseadas em  $\text{WO}_3$  atribuíram a menor emissão FL de nanoestruturas de  $\text{WO}_3$  dopadas com Cu, ao fato de ocorrer o retardamento da recombinação elétron-buraco devido a presença do cobre (110).

A caracterização da superfície das amostras cristalinas do sistema WMO foi realizada pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

**Figura 4.15:** Espectros exploratórios (*survey*) das amostras WMO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros exploratórios (*survey*) das amostras WMO, Figura 4.15, revelaram a

presença apenas dos elementos W, O, Mn e C principalmente com os picos relativos aos níveis W 4f, O 1s, e C 1s. No caso das amostras dopadas, além dos elementos químicos anteriormente mencionados também foi observado picos relacionados ao Mn, mais especificamente relacionado ao nível Mn 2p.

Além disso, a partir destes espectros a concentração atômica desses elementos da superfície da amostra foi estimada utilizando o *software* CasaXPS e apresentada na Tabela 4.3.

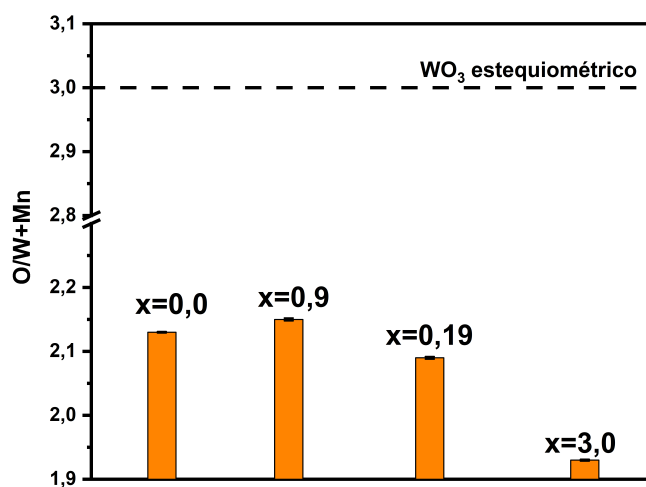
**Tabela 4.3:** Análise quantitativa da concentração atômica dos elementos presentes nas amostras de WMO.

Amostra	W (at%)	O (at%)	Mn (at%)
WO <sub>3</sub>	31,9 ± 0,8	68,0 ± 0,8	—
WM09	31,0 ± 0,9	68,2 ± 1,2	0,8 ± 1,3
WM19	30,4 ± 0,8	67,7 ± 1,0	1,9 ± 1,0
WM30	30,8 ± 0,8	65,9 ± 1,1	3,2 ± 1,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise dos dados apresentados na Tabela 4.3 revela a presença de Mn em todas as amostras dopadas e, que a concentração nominal de Mn difere da atômica. É importante frisar que, estes dados correspondem a composição da superfície das amostras, enquanto que a concentração nominal a amostra *bulk*. A partir dos valores obtidos foi possível estimar a relação O/metal(W+Mn) sendo estes apresentados na Figura 4.16.

**Figura 4.16:** Razão oxigênio-metal das amostras de WMO.



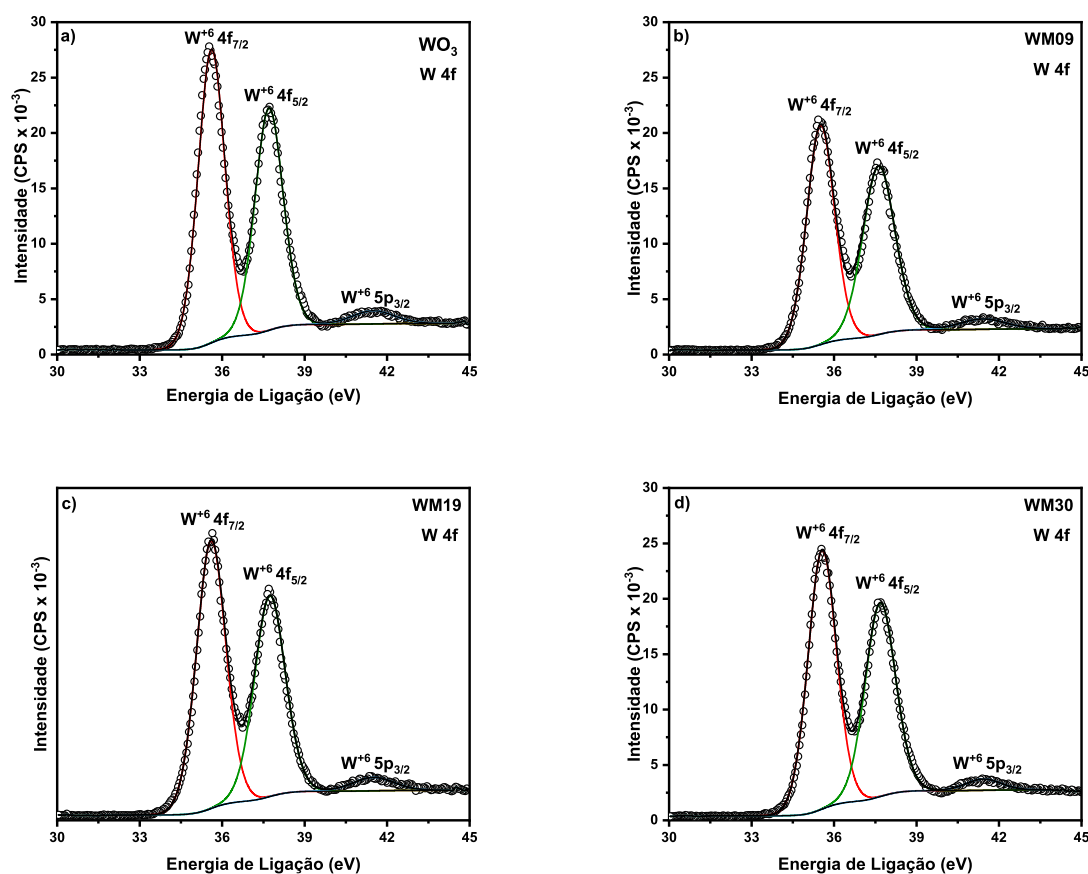
Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da Figura 4.16, observa-se o aumento da razão O/metal para a amostra WM09 comparada à amostra pura. Entretanto, para concentrações maiores de Mn esta

razão diminuiu, sugerindo um maior deficiência de íons metálicos na amostra. Sriram e colaboradores reportaram o mesmo fenômeno na adição de cobre ao  $\text{WO}_3$ , associando este comportamento à deficiência de oxigênio, i.e., vacâncias. (61). Em outro estudo, Papadaki e colaboradores realizaram um estudo da adição de Co, Cu e Mn em nanoestruturas de ZnO. Os autores observaram que a adição do dopante Mn provocou um deslocamento e uma redução da intensidade do pico do nível O 1s referente as ligações O-metal, sendo este comportamento atribuído ao aumento da concentração de vacâncias de oxigênio no ZnO (111).

Os espectros de alta resolução do nível W 4f das amostras  $\text{WO}_3$ , WM09, WM19 e WM30 são apresentados na Figura 4.17 (a)-(d).

**Figura 4.17:** Espectros de XPS em alta resolução do nível W 4f das amostras WMO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar na figura abaixo que, esses espectros são caracterizados pela presença de um duplete devido ao acoplamento spin-órbita, com picos referentes ao nível W



$4f_{5/2}$  e  $W 4f_{7/2}$ . Estes picos estão centrados em 35,6 eV e 37,7 eV, assim a energia de separação entre os picos do dubleto é de 2,1 eV. Estes valores estão de bom acordo com os valores encontrados na literatura para o  $WO_3$  (112, 113). Além disso, nesses espectros é possível observar um pico centrado em 41,5 eV referente ao nível  $5 p_{3/2}$  (114). Esses picos são característicos dos íons  $W^{6+}$ , i.e., confirmando a presença destes íons na superfície da amostra (113–115).

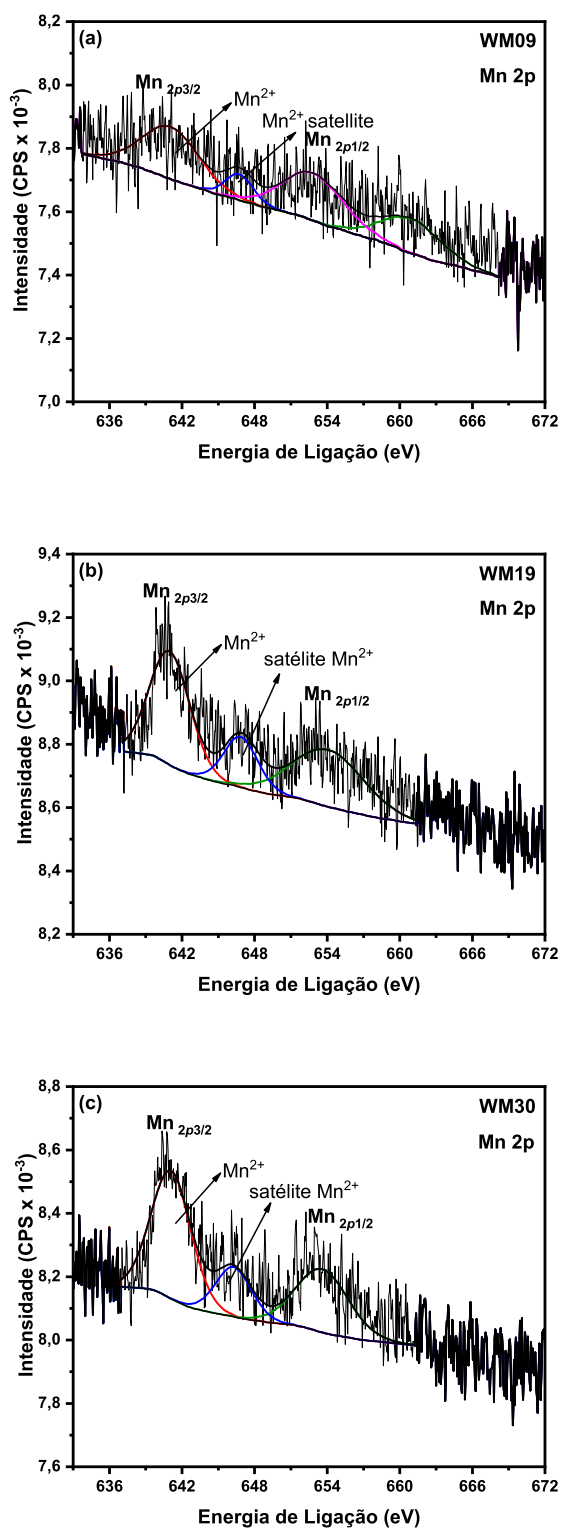
Os espectros de alta resolução do nível Mn 2p das amostras WM09, WM19 e WM30 são apresentados na Figura 4.18 (a)-(c). Ressaltamos que, a baixa relação sinal/ruído apresentada nos espectros se deve à baixa concentração de Mn nas amostras.

Os espectros do nível Mn 2p foram deconvoluídos em 4 componentes para a amostra WM09 e em 3 componentes para as outras duas amostras. Todas as amostras possuem componentes centrados em 640,7 eV, 646,6 eV e 653,3 eV. Essas componentes comuns em todos os espectros, incluindo o satélite em 646,6 eV, foram identificadas como características aos íons manganês com estado de oxidação 2+ (116, 117). Essa valência para os íons Mn é consistente com o tipo de precursor empregado, i.e., o acetato de Mn(II). Além disso, o estado de oxidação 2+ para manganês é o mais estável dentre os demais estados (118).

A região em torno dos átomos de oxigênio das amostras do sistema WMO foi também analisada, mais especificamente o nível 1s do oxigênio, como apresentado na Figura 4.19.

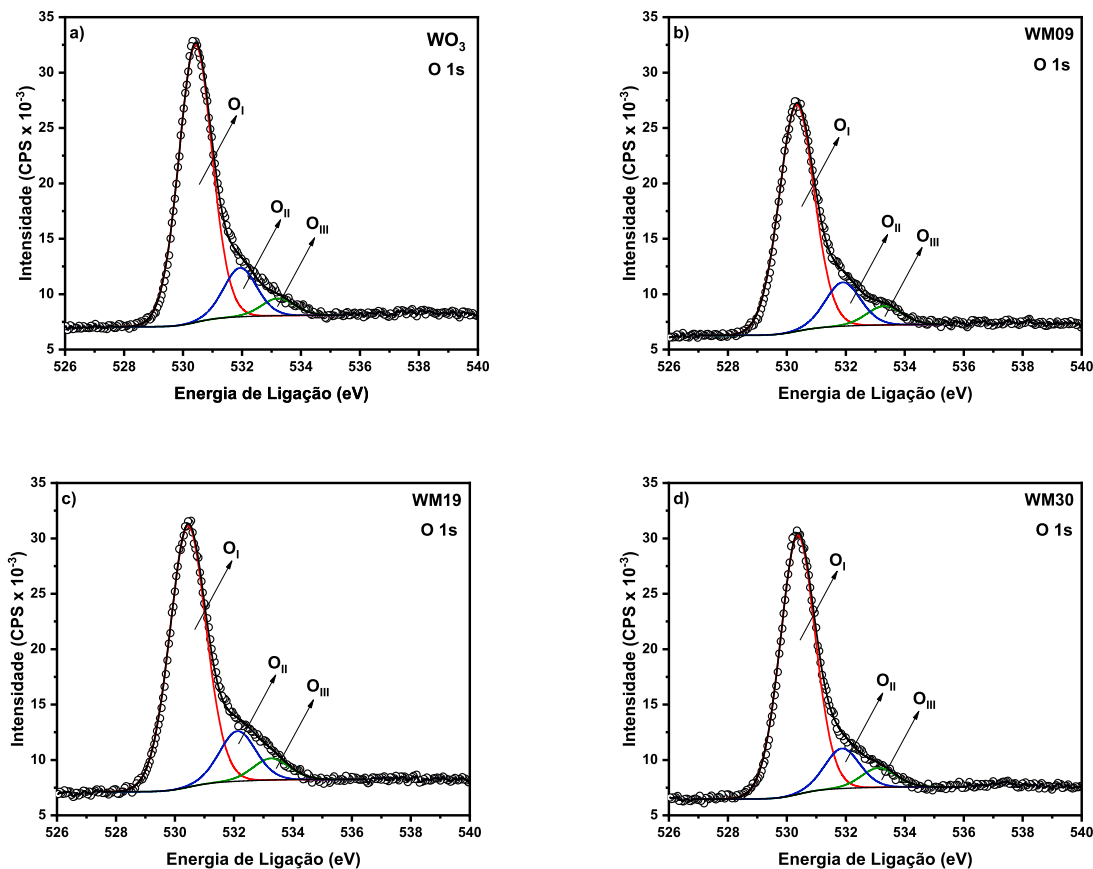
Os espectros de alta resolução do nível O 1s foram todos deconvoluídos em três componentes:  $O_I$ ,  $O_{II}$  e  $O_{III}$ , centrados em 530,4 eV, 531,9 eV, e 533,2 eV. A componente  $O_I$  foi atribuída às ligações ânions de oxigênio estruturais ligados aos cátions metálicos presentes na amostra, i.e., as ligações O-metal, a componente  $O_{II}$  foi atribuída às espécies O-H adsorvidas na amostra e por fim a componente  $O_{III}$  foi atribuída ao carbono presente na amostra, i.e., as ligações O-C (113, 114, 119). Ademais, é possível observar que a presença do manganês não afetou significativamente as componentes encontradas do nível O 1s nas amostras WMO.

**Figura 4.18:** Espectros de XPS em alta resolução do nível Mn 2p das amostras WMO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 4.19:** Espectros de XPS em alta resolução do nível O 1s das amostras cristalinas do sistema WMO. (a)WO<sub>3</sub>, (b)WM09, (c)WM19 e (d)WM30.



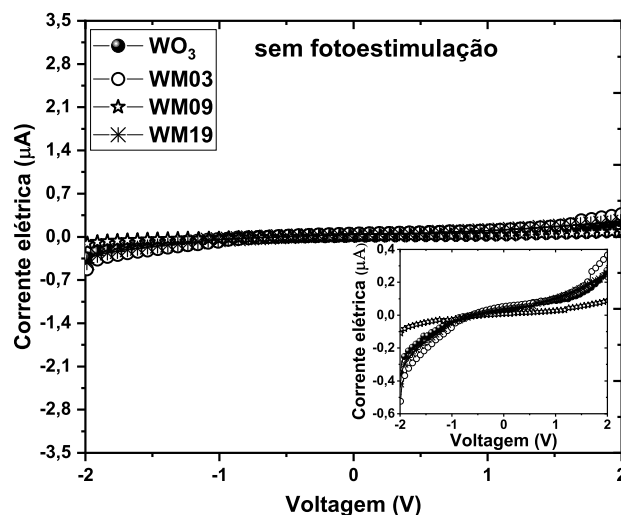
Fonte: Elaborada pelo autor.

### *Caracterização elétrica: Efeito da fotoestimulação.*

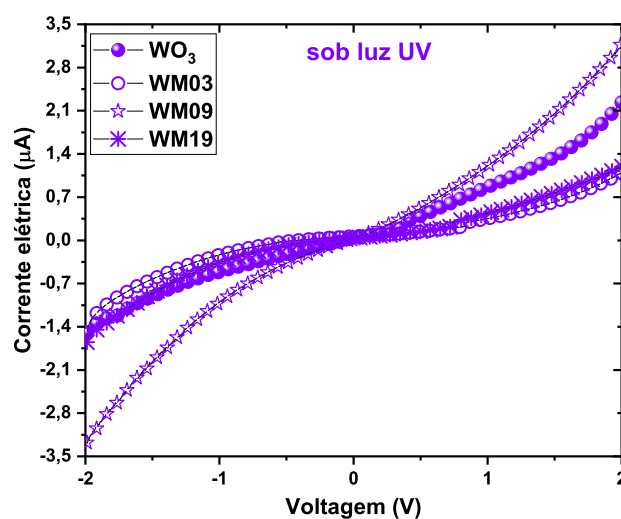
Com a finalidade de avaliar a influência da fotoestimulação nas propriedades elétricas do sistema WMO, medidas de corrente versus tensão (I-V) foram realizadas a temperatura ambiente, com e sem o uso de fotoestimulação. As curvas características I-V são apresentadas na Figura 4.20.

A análise das curvas ilustradas na Figura 4.20(a) revela que as amostras de WMO respondem ao aumento da tensão aplicada com uma mesma característica, apresentando um aumento relativamente pequeno da corrente elétrica, sendo a maior variação para a amostra WM03 ( $\sim 0,31 \mu\text{A}$ ). Essa característica é ressaltada no detalhe da Figura 4.20(a). Além disso, nessa figura é possível observar que as amostras WMO apresentam um comportamento não-linear na característica I-V. Esse resultado indica a formação de contatos não-ôhmicos entre as amostras WMO e os eletrodos de Pt.

**Figura 4.20:** Curvas I-V das amostras WMO (a) sem fotoestimulação e (b) sob fotoestimulação por luz UV. Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente.



(a)



(b)

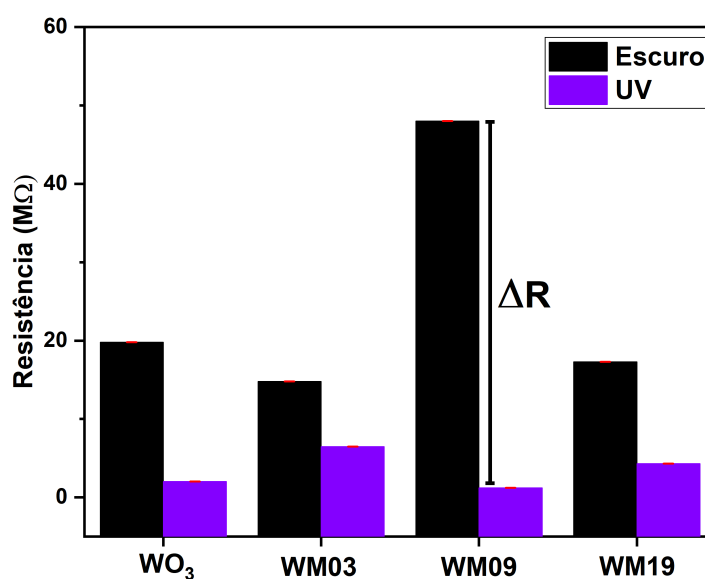
Fonte: Elaborada pelo autor.

Por exemplo, He e colaboradores observaram a mesma característica de contatos não-ôhmicos entre nanofios de  $\text{WO}_3$  e eletrodos de ouro. Esse comportamento não-ôhmico foi observado pelos autores quando aplicaram tensões maiores que  $\pm 0,1$  V (120).

Ao analisar o comportamento das mesmas amostras submetidas a iluminação por luz UV, Figura 4.20(b), verificamos que todas foram sensíveis à fotoestimulação. Este comportamento é verificado pelo aumento significativo da corrente elétrica das amostras

comparado às medidas realizadas na ausência de luz. Com relação a este aumento da fotocorrente, destacamos que a amostra WM09 exibiu a maior intensidade comparada as demais amostras (comportamento ainda não compreendido). Além disso, estes resultados revelam que o caráter não-ôhmico das curvas I-V não foi afetado pela fotoestimulação. Apesar de amostras com características não-ôhmicas, estimamos o valor da resistência elétrica das amostras considerando apenas a região linear das curvas I-V (-0,5 V a 0,7 V) ilustradas nas Figuras 4.20(a) e (b). A resistência elétrica foi estimada por meio da equação  $I = \frac{1}{R}U$ , onde  $\frac{1}{R}$  é o coeficiente angular da reta. O valor da resistência elétrica das amostras do sistema WMO na ausência e na presença de fotoestimulação é apresentado na Figura 4.21.

**Figura 4.21:** Resistência elétrica das amostras de WMO na ausência e na presença de fotoestimulação da luz UV.

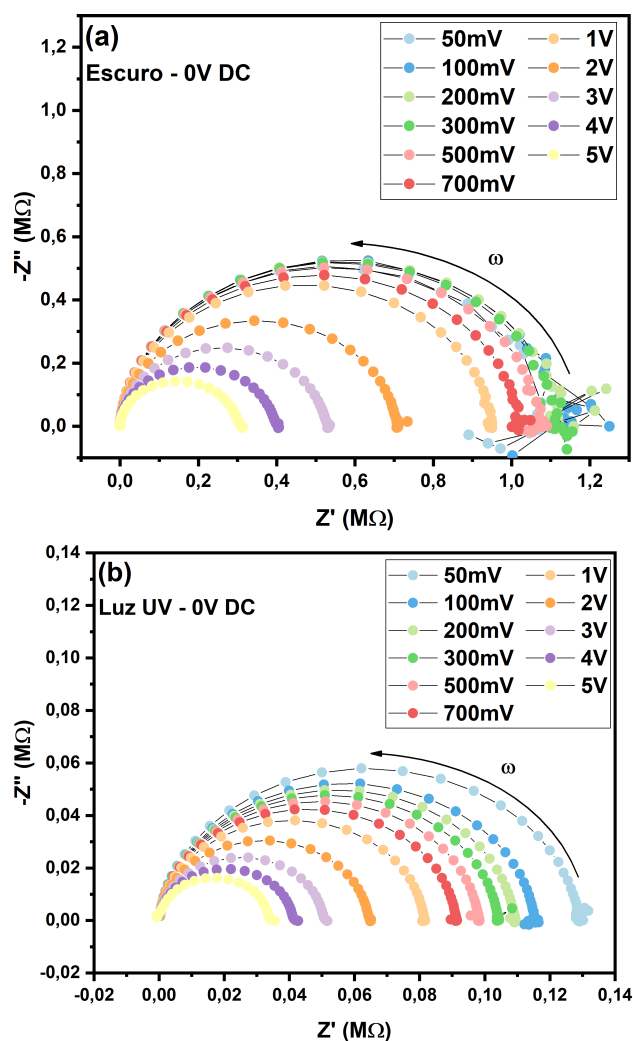


Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise dos resultados apresentados nessa figura evidencia a maior magnitude da variação da resistência elétrica ( $\Delta R$ ) devido a fotoestimulação por luz UV da amostra WM09.

Com o objetivo de compreender melhor o efeito da fotoestimulação nas propriedades elétricas do composto  $WO_3$ , realizamos medidas de impedância na amostra pura de  $WO_3$ . Na Figura 4.22(a) 4.22(b) temos os espectros (parte imaginária versus parte real da impedância) para a amostra de  $WO_3$  na ausência e sob a fotoestimulação por luz UV. Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente, sendo utilizado um potencial DC de 0 V, e variando o potencial AC desde 0,05 até 5 V.

**Figura 4.22:** Diagramas de resistividade no plano complexo com potencial DC em 0 V e potencial AC variável (a) no escuro e (b) sob luz UV.



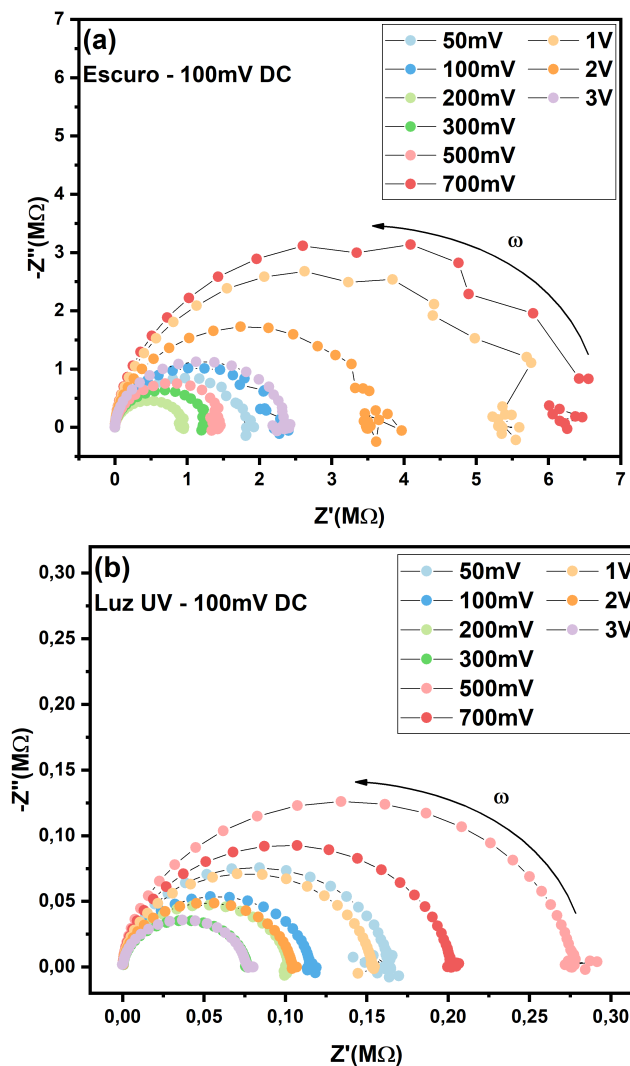
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nestes espectros podemos observar que com o aumento do potencial AC aplicado, o diâmetro dos semicírculos medido no eixo real:  $Z'$ , diminui, indicando que a resistência da amostra diminuiu com o aumento da tensão AC, comportamento semelhante ao de um varistor (121, 122). Estes elementos têm sido aplicados especialmente como para-raios para proteger linhas de energia elétrica e para proteger componentes elétricos contra mudanças abruptas de tensão elétrica (123). Além disso, ao compararmos os espectros coletados no escuro e sob iluminação UV, é possível verificar, no eixo real, a redução da resistência elétrica em aproximadamente uma ordem de grandeza devido à fotoestimulação.

Nas Figuras 4.23(a) e 4.23(b) são apresentados os espectros demonstrativos com potencial DC de 100 mV para a amostra de  $\text{WO}_3$  na ausência de fotoestimulação e sob a fotoestimulação da luz UV. Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente

com o potencial DC variando de 0,05 a 8 V, enquanto o potencial AC esteve no intervalo de 0,05 a 3 V.

**Figura 4.23:** Diagramas de resistividade no plano complexo com potencial DC de 100 mV e potencial AC variável (a) no escuro e (b) sob iluminação UV.

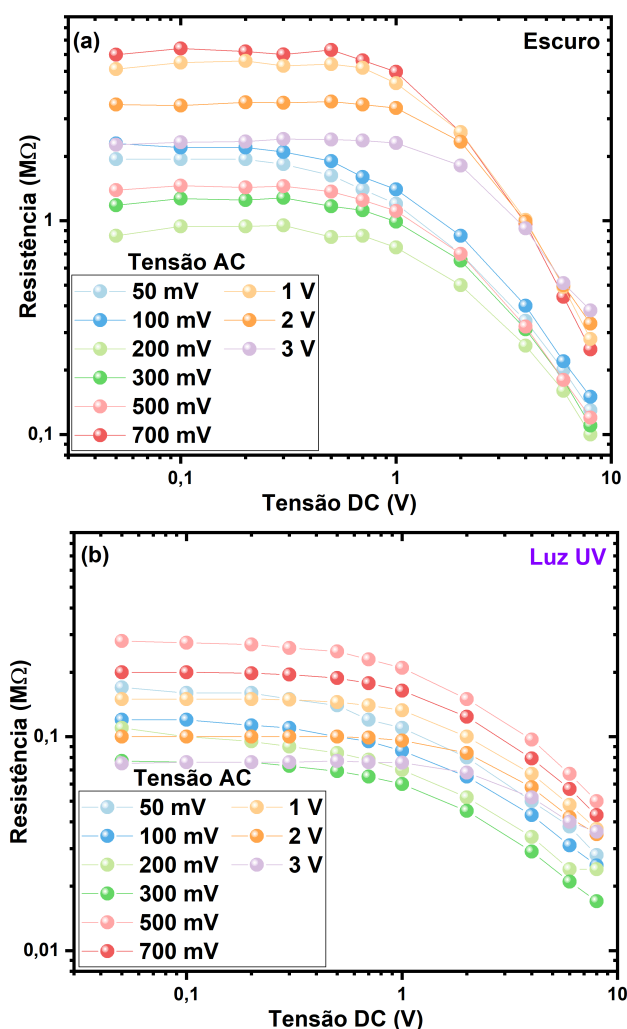


Fonte: Elaborada pelo autor.

Primeiramente, através da comparação da Figura 4.22 com a Figura 4.23 é possível observar que a resistência elétrica das amostras aumentam com a aplicação da tensão DC tanto na ausência como na presença da fotoestimulação. Além disso, a análise dos espectros apresentados na Figura 4.23 permite observar a formação de semicírculos bem definidos, os quais apresentaram uma variação do diâmetro (parte real,  $Z'$ ) em função da tensão AC aplicada, independente da amostra ser (ou não) fotoestimulada. Como dito anteriormente, isto indica a variação da resistência elétrica do material com a tensão DC aplicada que apresenta um comportamento irregular. Este comportamento foi

atribuído ao limite experimental do impedancímetro utilizado quanto a sua corrente elétrica. Em razão deste comportamento, investigamos a resistência elétrica da amostra com a tensão aplicada com o auxílio de um impedancímetro e de um eletrômetro (Keithley - modelo 6517b). A Figura 4.24 mostra as curvas da resistência elétrica da amostra de  $\text{WO}_3$  em função do potencial DC aplicado obtidas através das medidas de impedância anteriormente apresentadas. Nesta figura é apresentado o comportamento das amostras sem fotoestimulação (Fig. 4.24(a)) e sob fotoestimulação por luz UV (Fig. 4.24(b)).

**Figura 4.24:** Curvas em escala logarítmica da resistência elétrica observada em modo AC do  $\text{WO}_3$  em função do potencial DC aplicado (a) no escuro e (b) sob fotoestimulação por luz UV.



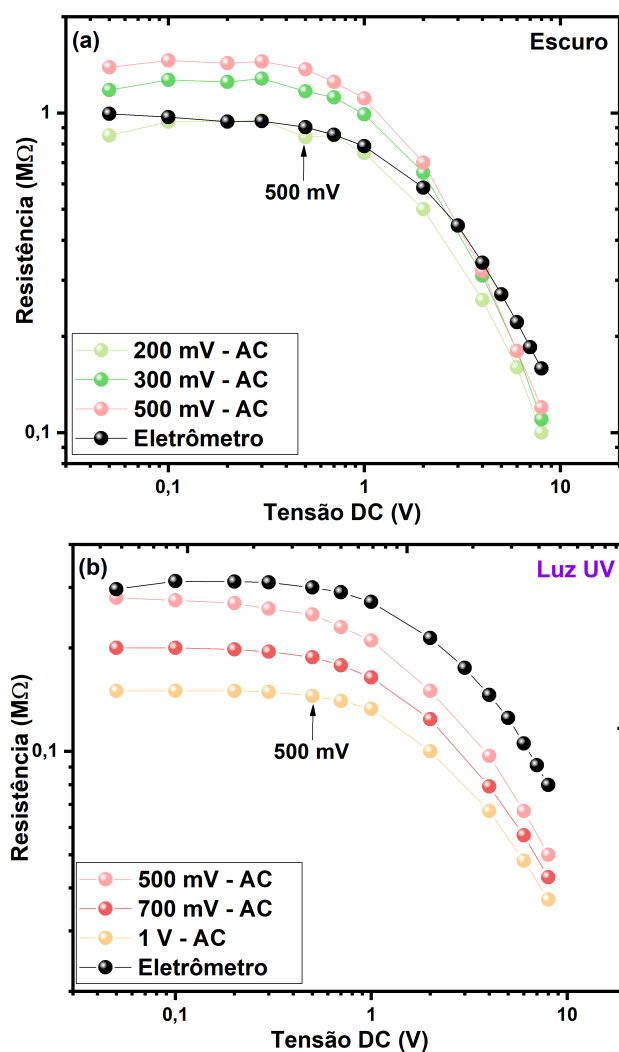
Fonte: Elaborada pelo autor.

Essas curvas na Figura 4.24 (a) e (b) apresentam duas regiões principais para cada potencial AC aplicado, uma região de resistência constante e uma região que apresenta uma diminuição abrupta da resistência elétrica, este comportamento está em concordância



cia com o que foi observado nos espectros de impedância, no qual foi observado que o material possui características de um varistor. É importante notar que, para tensões DC inferiores a 500 mV, a variação da resistência elétrica é praticamente nula. Para tensões DC maiores que 500 mV, a resistência elétrica da amostra diminui independente da tensão AC aplicada, evidenciando a característica de um varistor. Ao comparar os dados experimentais coletados sem uso da fotoestimulação (Fig. 4.24(a)) e sob fotoestimulação (Fig. 4.24(b)), observa-se que a região de diminuição da resistência elétrica é menor para os experimentos realizados sob fotoestimulação. Este comportamento pode ser atribuído à excitação da amostra por luz UV, a qual favorece a maior densidade de portadores de carga disponíveis para condução elétrica (121, 124).

**Figura 4.25:** Curvas em escala logarítmica da resistência elétrica obtida em modo AC e DC do  $\text{WO}_3$  em função do potencial DC aplicado (a) no escuro e (b) sob iluminação UV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para efeito de comparação medimos a resistência elétrica da amostra  $\text{WO}_3$  com o auxílio de um eletrômetro variando o potencial DC, sendo também investigado o papel da fotoestimulação. Na Figura 4.25(a) e (b) são apresentados os resultados dessas medidas junto com as curvas de resistência obtidas pela impedância AC semelhantes.

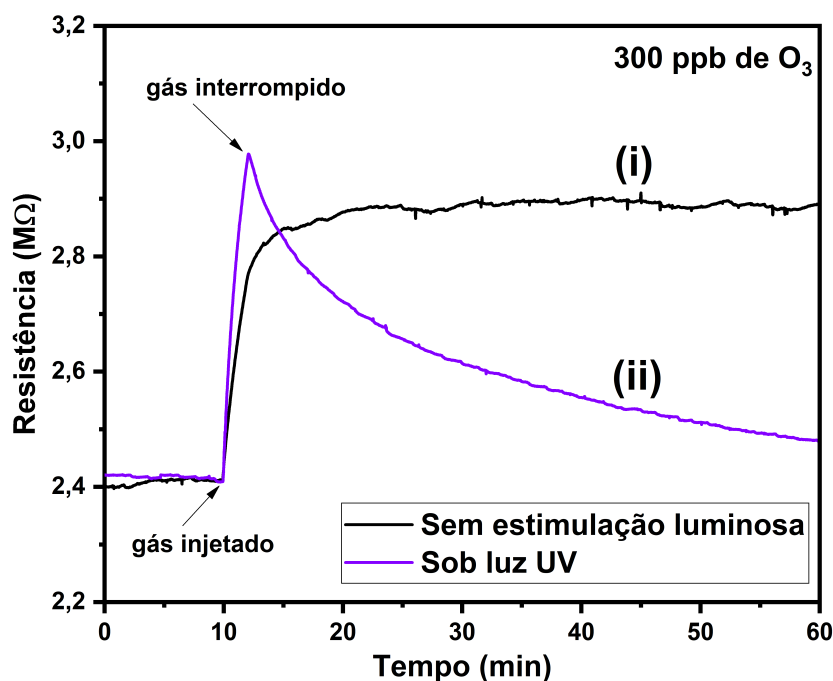
A partir dessas medidas é possível observar que tanto no escuro quanto sob luz UV o potencial DC de corte é 500 mV, pois a partir dessa voltagem a resistência começa diminuir com o potencial DC. É interessante notar que temos valores da resistência do  $\text{WO}_3$  medidos em modo AC e DC coincidindo no potencial de corte (500 mV) e no perfil da curva obtida para alguns valores do potencial AC aplicado, verificando a resistência obtida para o  $\text{WO}_3$  no escuro e sob a fotoestimulação.

### 4.3 Avaliação do desempenho sensor das amostras cristalinas do sistema WMO

Nesta seção, apresentamos os dados obtidos nos testes de detecção de gás realizados em nosso laboratório (Laboratório de Materiais Multifuncionais Nanoestruturados - LM2N) utilizando o ozônio como gás alvo. No caso dos testes empregando os gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , e  $\text{CO}$ , estes foram realizados em cooperação com o Prof. Eduard Llobet, responsável pelo grupo MinoS, Universidade de Rovira i Virgili, Espanha.

Primeiro, para se avaliar o comportamento das amostras quando na ausência ou presença de fotoestimulação, a amostra pura foi mantida a temperatura ambiente e então exposta a 300 ppb de gás  $\text{O}_3$ , sendo submetida a duas situações: (i) curva preta (sem iluminação UV) e (ii) curva roxa (sob iluminação UV), como ilustrado na Figura 4.26. O mecanismo do processo de fotoestimulação foi discutido anteriormente, estando ilustrado na Figura 1.5.

**Figura 4.26:** Variação da resistência elétrica da amostra de  $\text{WO}_3$  exposta a 300 ppb de gás  $\text{O}_3$  (i) sem iluminação e, (ii) fotoestimulada por luz UV.



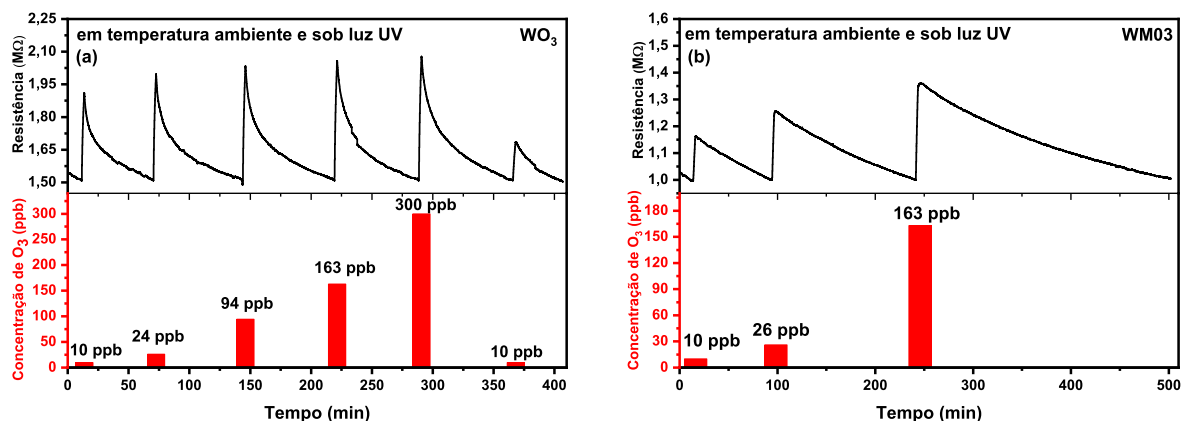
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.26 permite comparar o desempenho da amostra de  $\text{WO}_3$  na detecção de gás  $\text{O}_3$ , na presença ou ausência de iluminação UV. Podemos observar que na ausência da luz UV, a amostra foi sensível ao  $\text{O}_3$ , entretanto quando o gás foi interrompido a resistência

elétrica da amostra não retornou ao seu valor inicial, i.e., à linha de base, indicando que a dessorção das moléculas da superfície da amostra não ocorreu. Por outro lado, quando a amostra foi mantida sob iluminação UV, pudemos verificar que ela apresentou resposta quando exposta ao gás  $O_3$ , e quando o gás é interrompido a resistência da amostra diminui até voltar ao seu valor inicial. Esses resultados indicam, portanto, que a luz UV favoreceu o processo de dessorção das moléculas do gás da superfície da amostra. Além do mais, foi possível observar um pequeno aumento da resposta sensora quando a amostra é mantida sob iluminação. Assim, podemos concluir que a luz UV não desempenhou o papel de ativar as propriedades sensoras da amostra, mas contribuiu para que os processos e reações de quimissorção ocorressem eficientemente.

Para a avaliação do desempenho sensor, as amostras  $WO_3$  e  $WM03$  foram expostas à distintas concentrações do gás  $O_3$  (10, 26, 94, 163 e 300 ppb), sendo fotoestimuladas com luz UV ( $\lambda = 315$  nm). Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente com incidência contínua de luz como pode ser visto na Figura 4.27.

**Figura 4.27:** Comportamento da resistência elétrica sensora a temperatura ambiente e sob fotoestimulação por luz UV das amostras de (a)  $WO_3$  (b)  $WM03$  expostas a distintas concentrações de  $O_3$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.27(a) é possível observar que a amostra de  $WO_3$  foi sensível à todas as concentrações de gás  $O_3$  à qual foi exposta, exibindo total recuperação após os ciclos de exposição. Além disso, esta amostra demonstrou uma boa reversibilidade, visto que após detectar diferentes níveis de  $O_3$  foi ainda capaz de detectar o menor nível de  $O_3$  disponível na bancada de testes.

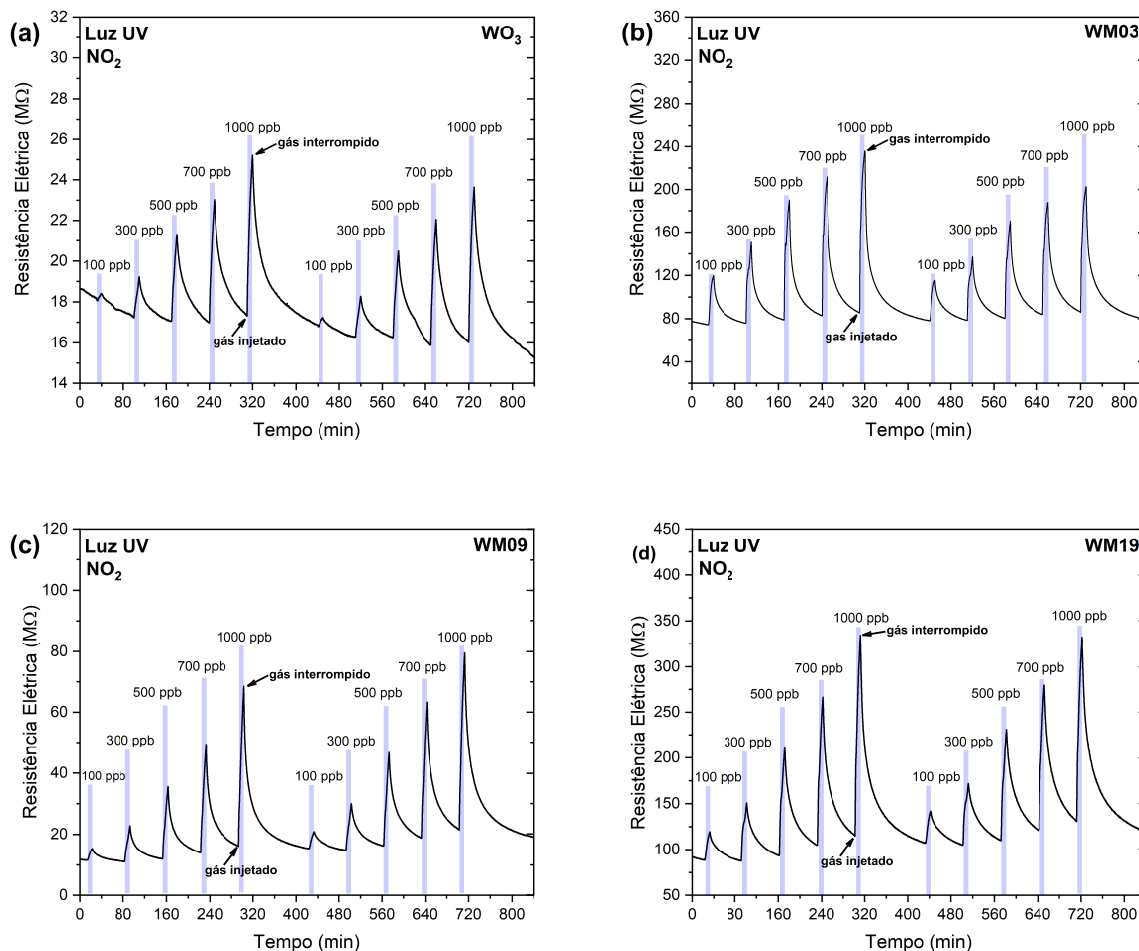
No que tange a Figura 4.27(b), a análise do comportamento da amostra WM03 revela que a mesma foi sensível aos 3 diferentes níveis a que foi exposta ao gás  $O_3$ . Apesar da amostra exibir total recuperação após os ciclos de exposição, verificamos um tempo de recuperação mais prolongado. Por exemplo, para uma exposição de 163 ppb de  $O_3$ , foram necessários aproximadamente 42 minutos para a amostra pura recuperar sua resistência inicial (completa dessorção), enquanto que para a WM03 o processo foi ainda mais longo, i.e., quase 5 vezes mais prolongado que o da amostra pura. Em razão desta característica, realizamos apenas 3 exposições para esta amostra, não sendo possível dar prosseguimento a estes experimentos para as demais amostras em razão do longo tempo para a aquisição das medidas.

Dessa forma, para as medidas de detecção do gás  $O_3$  observamos que as amostras com maior concentração de Mn apresentavam maior tempo de recuperação. Considerando que o tamanho das partículas aumentou em função do conteúdo de Mn, como revelado pelas análises de MEV, acreditamos que este comportamento do tempo de recuperação possa estar associado ao aumento do tamanho das partículas. Isto porque, este aumento corresponde a uma diminuição na razão área de superfície/volume, a qual pode estar prejudicando o processo de dessorção do gás a partir da superfície da amostra (125).

Como mencionado anteriormente, em colaboração com o grupo MinoS (Espanha), as amostras foram investigadas para outros gases. O desempenho sensor das amostras WMO para o gás  $NO_2$  foi avaliado também para diferentes concentrações do gás (100, 300, 500, 700 e 1000 ppb), utilizando fotoestimulação por luz UV (LED UV,  $\lambda = 385$  nm, RS Company). As medidas para o gás  $NO_2$  foram realizadas em temperatura ambiente e são apresentadas na Figura 4.28.

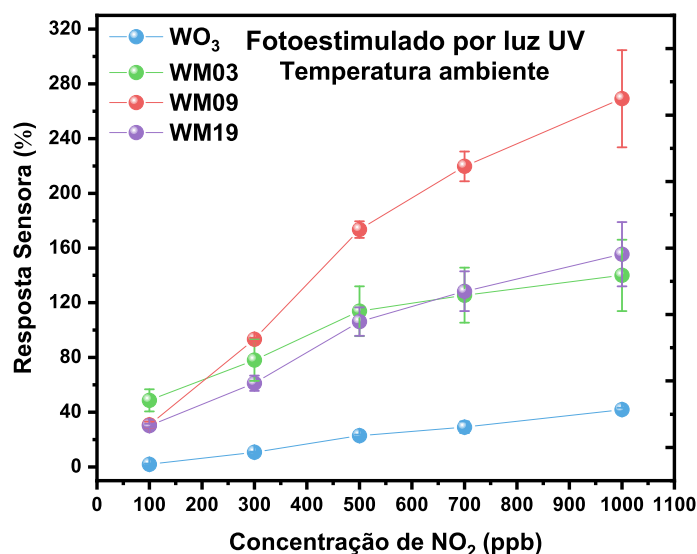
Na Figura 4.28 é possível observar que todas as amostras foram sensíveis ao gás  $NO_2$  em todas as concentrações em que foram expostas, apresentando completa dessorção do gás e reversibilidade nos dois ciclos de exposição ao gás  $NO_2$ . Além disso, a resposta sensora exibe boa reprodutibilidade ao gás  $NO_2$ , pois reproduzem o conjunto de ciclos de exposição às diferentes concentrações investigadas. É possível notar também que as amostras com Mn apresentam linhas de base mais estáveis, sugerindo que a presença do Mn favoreceu a estabilidade da linha de base das amostras de  $WO_3$  empregadas como sensores de gás  $NO_2$ .

**Figura 4.28:** Comportamento da resistência elétrica sensoras a temperatura ambiente e sob fotoestimulação por luz UV das amostras (a)  $\text{WO}_3$ , (b) WM03, (c) WM09, (d) WM19 expostas a distintas concentrações de  $\text{NO}_2$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.29 ilustra o comportamento da resposta sensora das amostras de WMO expostas a diferentes concentrações de  $\text{NO}_2$ . Podemos observar que as amostras dopadas com Mn se sobressaem na detecção do gás  $\text{NO}_2$ , apresentando maiores respostas sensoras que a amostra pura de  $\text{WO}_3$  para todas as concentrações de  $\text{NO}_2$  aqui investigadas. Este resultado indica que a adição de Mn favoreceu a criação de sítios adicionais nas amostras, os quais corroboraram para o aumento da atividade sensora.

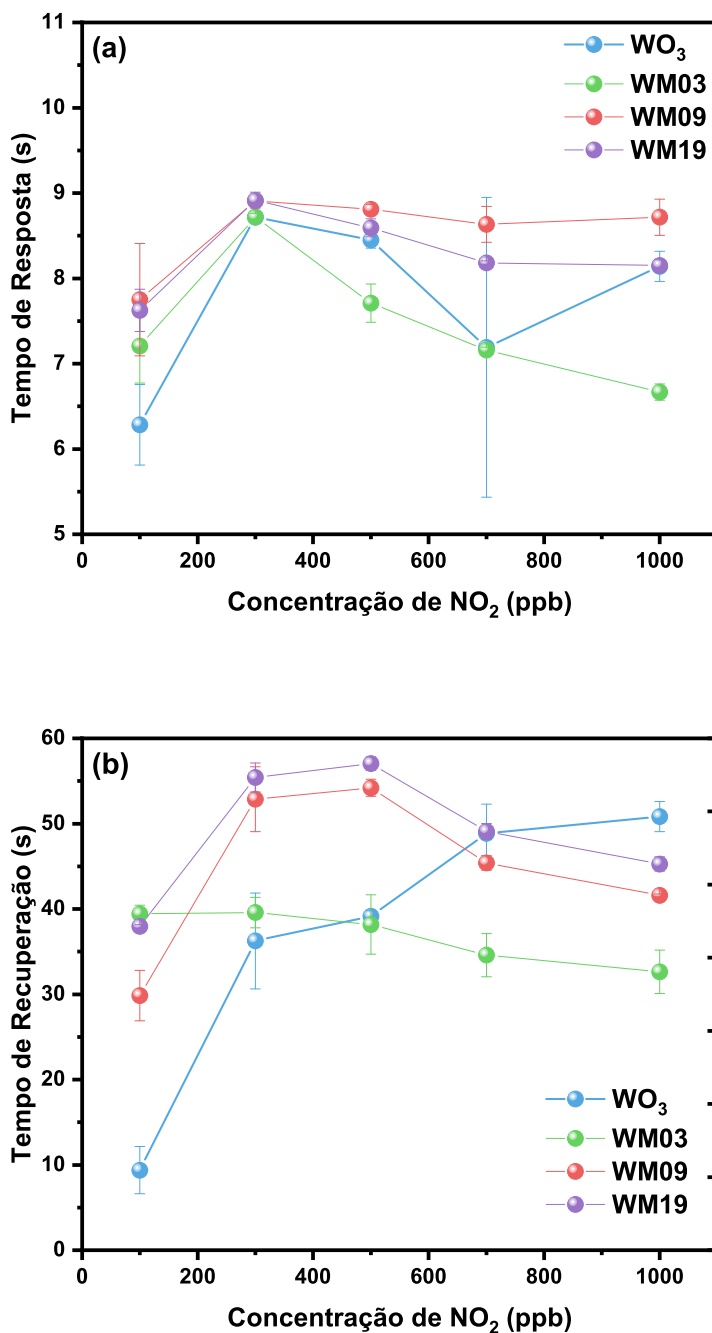
**Figura 4.29:** Resposta sensora das amostras WMO ao gás  $\text{NO}_2$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos ciclos de exposição das amostras WMO ao gás  $\text{NO}_2$ , Figura 4.28, foi estimado alguns parâmetros que permitem avaliar quantitativamente o desempenho das amostras como sensores de gás, tais como o tempo de resposta e tempo de recuperação.

A partir dessa figura podemos observar que o tempo de resposta (Fig. 4.30(a)) não foi significativamente afetado com a adição do Mn no composto  $\text{WO}_3$ , sendo observado comportamento similar entre as amostras. Em relação ao tempo de recuperação (Fig. 4.30(b)) as amostras dopadas com Mn exibiram maiores tempos de recuperação em todas concentrações, exceto para 1000 ppb, quando comparadas com a amostra de  $\text{WO}_3$ , que apresentou um maior tempo de recuperação, 49 segundos, para a concentração de 1000 ppb de  $\text{NO}_2$ . Apesar desse aumento do tempo de recuperação observado da amostra pura para maiores concentrações de  $\text{NO}_2$ , as amostras dopadas exibiram maior sensibilidade ao gás  $\text{NO}_2$ , e tempos de recuperação mais extensos, indica que a presença do Mn favoreceu a criação de sítios de adsorção adicionais nas amostras, os quais corroboraram para o aumento da atividade sensora.

**Figura 4.30:** Comportamento do tempo (a) de resposta e (b) de recuperação das amostras do sistema WMO aplicadas como sensores de gás NO<sub>2</sub>.



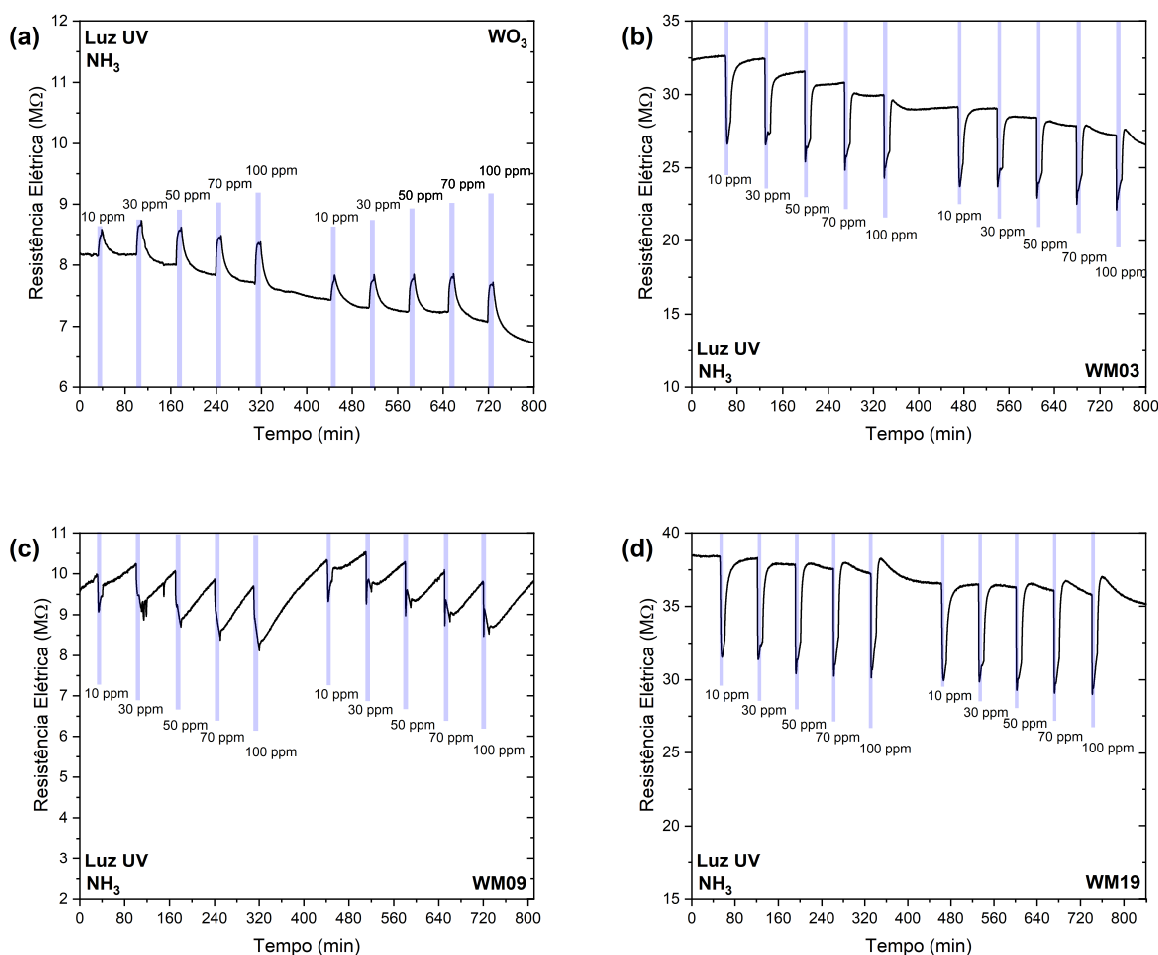
Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras do sistema WMO foram também avaliadas para a detecção do gás NH<sub>3</sub>. Para isto, as configurações do sistema empregadas foram as mesmas para o gás NO<sub>2</sub>, exceto pelas concentrações avaliadas (desde 10 até 100 ppm). Ressaltamos que, durante



todo o experimento as amostras foram mantidas em temperatura ambiente e sob a fotoestimulação por luz UV. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.31.

**Figura 4.31:** Comportamento da resistência elétrica sensoras a temperatura ambiente e sob fotoestimulação por luz UV das amostras (a)  $\text{WO}_3$ , (b) WM03, (c) WM09, (d) WM19 expostas a distintas concentrações de  $\text{NH}_3$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

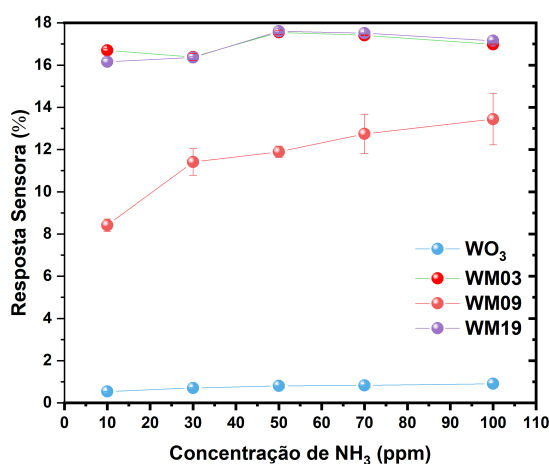
Na Figura 4.31 podemos observar que todas as amostras foram sensíveis ao gás  $\text{NH}_3$  para todas as concentrações investigadas, exibindo completa dessorção. Estas medidas revelaram que o desempenho sensor das amostras para o gás  $\text{NH}_3$  são reprodutíveis e reversíveis na exposição ao gás  $\text{NH}_3$ . Além disso, é possível observar que a adição do Mn também proporcionou maior estabilidade a linha de base da amostras, como observado anteriormente nos testes para o gás  $\text{NO}_2$ . Uma característica que se destaca nessa figura é que a resposta para o sensor de  $\text{WO}_3$  puro inverte o seu comportamento para um comportamento típico de um sensor do tipo-p. Esse comportamento, inclusive para a amostra

pura de  $\text{WO}_3$ , já foi observado outras vezes na literatura (126–128). Os mecanismos por trás deste comportamento anômalo geralmente não são bem compreendidos e tendem a ser específicos a cada combinação MOX-gás, sem uma teoria geral que descreva a maioria dos casos (127).

Por exemplo, Duong e colaboradores, ao estudarem nanocompósitos de MWCNT/ $\text{WO}_3$  na detecção de  $\text{NH}_3$  em temperatura ambiente sob 50% de umidade observaram um comportamento tipo-p para amostra de  $\text{WO}_3$ . Os autores atribuíram esse efeito à existência de camadas de inversão superficial causadas pela forte adsorção de moléculas de oxigênio e água na superfície do  $\text{WO}_3$ . As moléculas de oxigênio e água capturam elétrons da superfície do  $\text{WO}_3$  para formar ânions de oxigênio ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) (126). Bartolomé e colaboradores, ao estudarem a detecção de gás etanol pelo óxido de níquel (NiO), encontraram uma inversão do comportamento de tipo-p para tipo-n ao expor o NiO ao etanol em temperatura ambiente. Os autores obtiveram uma diminuição desse comportamento anômalo com o aumento da temperatura de trabalho do sensor. O comportamento anômalo foi atribuído ao fato de que os elétrons do NiO são aprisionados por moléculas de etanol fisissorvidas, levando a uma diminuição da resistência após a exposição ao etanol, que apresentam barreiras energéticas menores ou insignificantes quando comparadas com a quimissorção. Assim, a resposta normal do tipo-p pode aumentar em temperaturas mais altas, e a anomalia é mais ausente nessas temperaturas (127).

A Figura 4.32 ilustra o comportamento da resposta sensora das amostras para diferentes concentrações do gás  $\text{NH}_3$ .

**Figura 4.32:** Resposta sensora das amostras WMO para diferentes concentrações do gás  $\text{NH}_3$ .

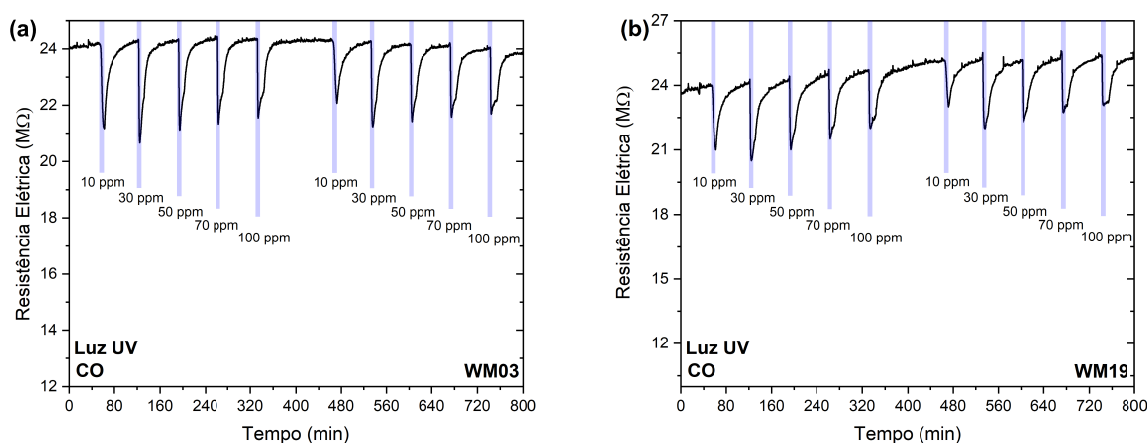


Fonte: Elaborada pelo autor.

Nessa figura podemos observar novamente que as amostras dopadas com Mn exibem maiores respostas sensoras que a amostra de  $\text{WO}_3$  para todas as concentrações de  $\text{NH}_3$ . Dentre as amostras com Mn, as amostras WM03 e WM19 apresentam as maiores respostas sensoras. Entretanto, é possível observar todas as amostras exibiram a mesma resposta sensora independente da concentração do gás  $\text{NH}_3$ , um indicativo da saturação das amostras nessas concentrações do gás  $\text{NH}_3$ .

As medidas do desempenho sensor do gás CO são apresentadas na Figura 4.33. As amostras de WMO foram expostas a 100, 300, 500, 700 e 1000 ppb de CO e sob luz UV incidente de  $\lambda = 385 \text{ nm}$ .

**Figura 4.33:** Propriedades sensoras a temperatura ambiente iluminadas com luz UV das amostras de (a)  $\text{WO}_3$ , de (b) WM03, de (c) WM09 e de (d) WM19 expostas às concentrações 10, 30, 50, 70 e 100 ppm de CO.



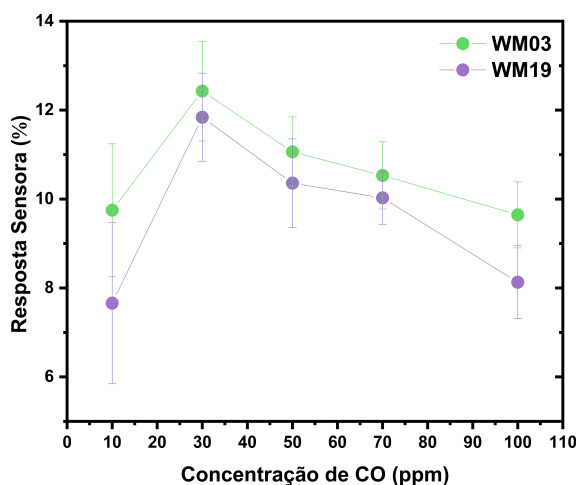
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse caso, os resultados obtidos revelam que as amostras WM03 e WM19 são as únicas que exibiram sensibilidade o gás CO em todas as concentrações em que foram expostas. Estas amostras apresentaram dessorção completa do gás. Além disso, também apresentam reprodutibilidade e reversibilidade ao longo dos ciclos de exposição ao gás CO. Nesse caso, o comportamento sensor observado foi o do tipo-n para as duas amostras, sem inversão do comportamento sugerindo que o resultado apresentado anteriormente na Figura 4.31(a) está associado especificamente a interação luz/MOX/ $\text{NH}_3$ , visto que mesmo o CO é classificado com gás redutor assim como o  $\text{NH}_3$ .

O comportamento da resposta sensora das amostras em função da concentração do

gás CO é apresentado na Figura 4.34. Nessa figura as amostras exibem a mesma resposta sensora, sem nenhuma variação significativa em todas as concentrações de gás CO em que foram expostas. Esta é uma evidência da saturação das amostras quando expostas a essas concentrações de gás CO e era esperado um padrão crescente da resposta sensora com a concentração do gás CO, sendo assim, temos também um indicativo de que o sensor não é promissor para a detecção do gás CO.

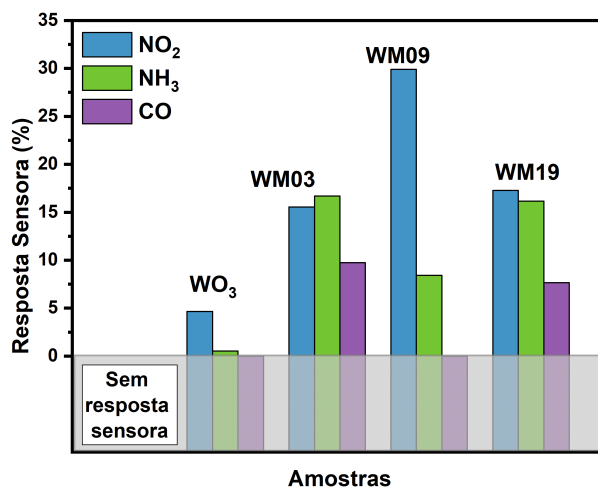
**Figura 4.34:** Resposta sensora das amostras WMO ao gás CO sob fotoestimulação por luz UV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.35 com o intuito de avaliar a seletividade das amostras WMO são comparadas as respostas sensoras obtidas para todas as amostras para os gases investigados em concentrações próximas, i.e., 1000 ppb ( $\text{NO}_2$ ), 10 ppm ( $\text{NH}_3$ ) e 10 ppm (CO).

**Figura 4.35:** Seletividade ao gás  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e CO para as amostras WMO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados obtidos revelam a seletividade das amostras  $\text{WO}_3$  e WM09 ao gás  $\text{NO}_2$  comparada aos outros gases. Ambas as amostras não foram sensíveis ao gás CO (comportamento ainda não compreendido), mas apresentaram uma resposta sensora ao gás  $\text{NO}_2$  10 vezes ( $\text{WO}_3$ ) e 3 vezes (WM09) maior que ao gás  $\text{NH}_3$ . Dessa forma, é um indicativo de que são materiais promissores na detecção do gás  $\text{NO}_2$ , como pode ser comparado com alguns trabalhos da literatura apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Resultados reportados sobre sensores de gás  $\text{NO}_2$  baseados em MOXs.

Camada Sensora	Método de síntese	Temperatura de operação	Intervalo de detecção	Referência
$\text{WO}_3$	Hidrotermal	100°C	1-100 ppm	(69)
$\text{WO}_3$	Spray pirólise	125°C	0,15-1,2 ppm	(21)
$\text{WO}_3$	Hidrotermal	200°C	0,25-1 ppm	(47)
ZnO	Solvotermal	200°C	0,5-10 ppm	(129)
Au/ $\text{SnO}_2$	<i>Electrospinning</i>	Temperatura ambiente (25°C, Luz UV)	1-5 ppm	(130)
$\text{WO}_3$ dopado com Mn	<i>Método dos Precursores Poliméricos</i>	Temperatura ambiente (30°C, Luz UV)	0,1-1 ppm	<b>Este trabalho</b>

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para elucidar o funcionamento das amostras WMO quanto a detecção de gases, a seguir propomos um mecanismo da detecção do gás  $\text{NO}_2$ .

Inicialmente, quando as amostras são expostas ao ar atmosférico, na ausência de fotoativação, as moléculas de oxigênio são adsorvidas sob as diferentes superfícies das amostras WMO (24, 67, 131),



As moléculas de oxigênio adsorvidas capturam os elétrons livres da BC do WMO, formando ânions de oxigênio ionizados. No caso de temperaturas próximas a temperatura ambiente já vimos que as espécies do tipo  $O_2^-$  são predominantes (5, 1), assim temos:



Os ânions de oxigênio adsorvidos são responsáveis por formar uma camada de depleção de elétrons na superfície das partículas do WMO, essa camada dificulta o fluxo de portadores de carga, aumentando da resistência elétrica da amostra, como visto anteriormente nas curvas de I-V (Fig. 4.20) (21, 24, 67).

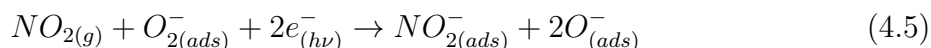
A irradiação da amostra por uma fonte de luz UV irá gerar pares elétron-buraco são fotogerados ( $h\nu \rightarrow h^+ + e^-$ ) devido à energia dos fótons ser maior que a energia do *band-gap* do WMO. Os elétrons fotogerados podem ser responsáveis na adsorção de um número adicional de moléculas oxigênio, enquanto que os buracos fotogerados ( $h^+$ ) migram para a superfície do material contribuindo para a dessorção dos ânions de oxigênio (67, 132),



A dessorção destas espécies reduz a largura da camada de depleção, enquanto os elétrons fotogerados ( $e^-$ ) remanescentes contribuem para a diminuição da resistência elétrica da amostra (21, 24, 67).

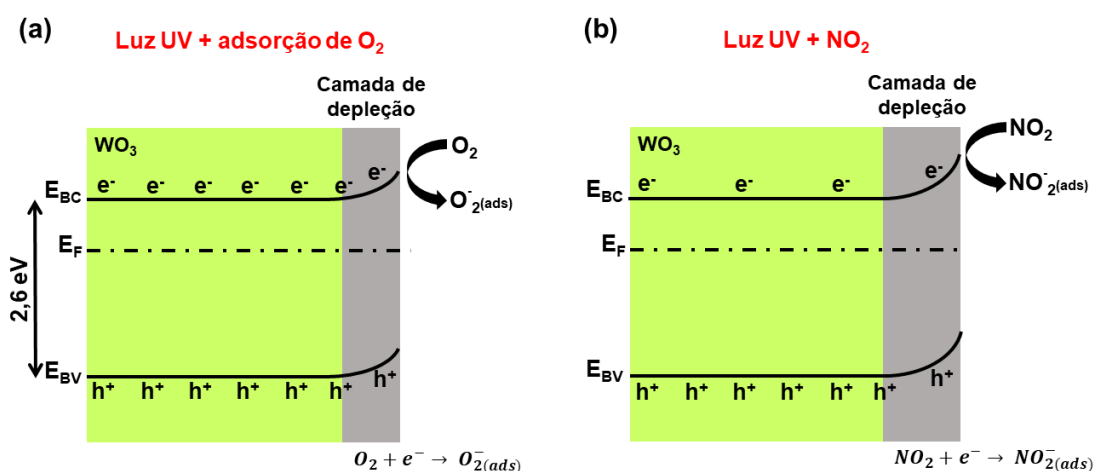
Quando as amostras estão sendo fotoestimuladas pela luz UV em conjunto com a exposição ao gás  $\text{NO}_2$ , estas adsorvem o respectivo gás, o qual irá reagir com os elétrons fotogerados ou com as espécies de oxigênio adsorvidas da forma a seguir, respectivamente (21, 24, 47):





Essa reação de adsorção das moléculas de  $NO_2$ , implica no aumento da camada de depleção na superfície das amostras WMO, e portanto aumentam a resistência elétrica do material quando esta é exposta ao gás  $NO_2$ . O mecanismo de detecção do gás  $NO_2$  pelas amostras WMO proposto é ilustrado na Figura 4.36.

**Figura 4.36:** Ilustração esquemática do mecanismo de detecção do gás  $NO_2$  pela amostra do sistema WMO fotoestimulada por luz UV (a) antes e (b) após exposição ao gás  $NO_2$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

# Capítulo 5

## Conclusões

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste projeto mostraram a eficiência do método dos precursores poliméricos para a obtenção de nanopartículas do composto  $\text{WO}_3$  com a presença de manganês.

A caracterização térmica da amostra pura de  $\text{WO}_3$  indicou que a completa eliminação das espécies orgânicas envolvidas no processo de síntese ocorre para temperaturas acima de  $650^\circ\text{C}$ , enquanto a cristalização da amostra em torno de  $450^\circ\text{C}$ . Este resultado está em bom acordo com os difratogramas de raios X (DRX), que revelaram a presença de picos associados a fase monoclinica do  $\text{WO}_3$ , para tratamentos térmicos realizados a partir de  $450^\circ\text{C}$ . Além disso, as análises de DRX e espectroscopia XANES indicaram que a estrutura cristalina da amostra pura não foi afetada devido ao tratamento térmico das amostras a temperaturas superiores (desde  $450^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ ). Ressaltamos que, o caráter amorfo foi identificado para as amostras apenas quando tratadas a  $400^\circ\text{C}$ , sendo observados picos de DRX para as demais temperaturas de tratamento térmicos investigadas neste trabalho.

No que tange às nanoestruturas do sistema  $\text{W}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (WMO), as análises de DRX, e espectroscopia Raman e XANES permitiram identificar a presença da fase monoclinica do  $\text{WO}_3$ . Entretanto, os refinamentos de DRX revelaram que a adição dos íons de Mn à estrutura do  $\text{WO}_3$  contribuiu para a formação da fase secundária  $\text{MnWO}_4$ , para todas as concentrações de Mn investigadas. As análises de espectroscopia Raman além de indicar a existência de modos vibracionais associados à fase  $\text{MnWO}_4$ , também indicaram que as bandas atribuídas ao  $\text{WO}_3$  não foram significativamente afetadas devido a adição de Mn, possivelmente em razão da não ocupação destes átomos na rede do  $\text{WO}_3$ . Com relação a caracterização microestrutural das amostras, a análise das micrografias revelou que todas



as amostras de WMO consistem de partículas com formato não homogêneo. Além disso, observamos que a adição do Mn favoreceu o aumento do tamanho médio das partículas, ou seja, de 102 nm (0,0 mol% de Mn) para 370 nm (1,9 mol% de Mn).

Medidas de espectroscopia XPS indicaram a presença de íons  $\text{Mn}^{+2}$  nas amostras do sistema WMO. A análise dos espectros também revelou o aumento da deficiência de oxigênio nas amostras em função do conteúdo de Mn, a qual pode ser atribuída à formação da fase secundária  $\text{MnWO}_4$  que afetou a estequiometria das amostras deste sistema.

No que tange a caracterização elétrica, as curvas I-V revelaram que as amostras WMO foram sensíveis à iluminação UV, além de apresentarem comportamento não-ôhmico independente do uso de fotoestimulação. As medidas de espectroscopia de impedância revelaram comportamento varistor para todas as amostras com tensão de corte em torno de 500 mV, a qual permaneceu inalterada mesmo com as amostras sob fotoestimulação.

Em relação as medidas elétricas na presença de gás, as curvas obtidas mostraram que as amostras WMO apresentaram boa atividade sensora a gases oxidantes ( $\text{O}_3$ , e  $\text{NO}_2$ ), sendo o uso da fotoestimulação favorável especialmente para a dessorção do gás, devido ao papel desempenhado pelos portadores fotogerados durante o processo sensor. Os experimentos realizados empregando o gás  $\text{NO}_2$  demonstraram o potencial das amostras para aplicações práticas, considerando os bons limites de detecção atingido (100 a 1000 ppb), completa recuperação, boa reprodutibilidade e seletividade. Os resultados também mostraram que a adição dos íons de Mn contribuiu para o aumento da resposta sensora, além de permitir a obtenção de uma linha de base mais estável para as amostras a temperatura ambiente e sob contínua iluminação. Estes resultados foram atribuídos à presença da fase secundária, que pode estar formando a heterojunção  $\text{WO}_3/\text{MnWO}_4$ , e assim contribuindo para diminuir a recombinação dos portadores fotogerados e, conseqüentemente permitindo os portadores participarem do processo de detecção do gás. Baseados nestes resultados, acreditamos que apesar das dificuldades envolvidas na obtenção de fase única para o sistema  $\text{W}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  pelo método dos precursores poliméricos, as nanoestruturas sintetizadas exibiram potencial para serem empregadas como elemento sensor em dispositivos para detecção de gases tóxicos funcionando a temperatura ambiente e sob iluminação por UV.

# Capítulo 6

## Perspectivas e trabalhos futuros

1. Caracterização por espectroscopia XANES, investigando as bordas de absorção do W e do Mn, a fim de confirmar/investigar especialmente o ambiente dos átomos de Mn na rede do  $\text{WO}_3$ ;
2. Estender a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância realizada para amostra pura de  $\text{WO}_3$  para as demais amostras do sistema WMO;
3. Medidas de espectroscopia de impedância na presença e ausência de gás visando investigar a contribuição das diferentes regiões do material sensor;
4. Produção de filmes finos (espessura inferior a 100 nm) com as amostras do sistema WMO visando a comparação dos resultados obtidos para os filmes espessos; avaliando o efeito da espessura sobre o desempenho sensor.

# Capítulo 7

## ANEXO I: Caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram realizadas com a finalidade de estimar o valor da energia do gap óptico ( $E_g$ ) das amostras do sistema WMO. Os espectros de reflectância óptica foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, UV-2600) com o auxílio de uma esfera integradora.

Para estimar o valor de  $E_g$  dos espectros de reflectância utilizamos o método empírico de Kubelka-Munk que permite relacionar a reflectância difusa e energia dos fótons de um material cristalino à sua energia  $E_g$  por meio da transformação (133)

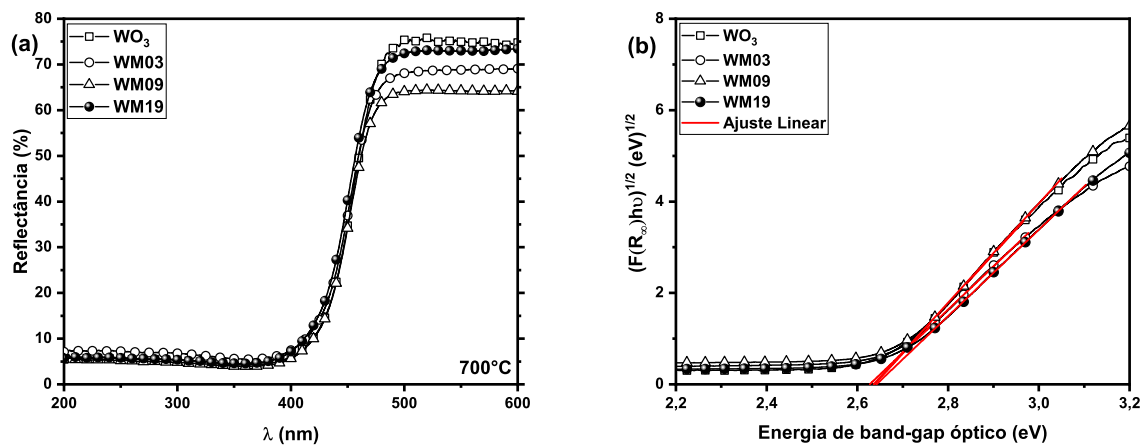
$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R}, F(R) \propto \alpha \quad (7.1)$$

onde  $F(R)$  é a função de Kubelka-Munk,  $R$  é a reflectância difusa,  $k$  é o coeficiente de absorção da amostra,  $s$  é o coeficiente de espalhamento e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção.

Assim, construindo um gráfico de  $F(R)$  em função de  $h\nu$ , obtivemos a energia do *band-gap* pela extrapolação da parte linear da curva até o eixo das abscissas, i.e., quando o valor da ordenada é igual a zero.

Na Fig. 7.1 é apresentado os espectros de reflectância difusa para as amostras WMO e a energia de *band-gap* óptico estimado pela equação de Kubelka-Munk para as amostras de WMO.

**Figura 7.1:** (a) Espectros de reflectância difusa para as amostras WMO e (b) energia de *band-gap* óptico das amostras WMO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## Referências

- 1 WANG, J.-C.; CHI, W.; SUN, X.-Q.; WU, F.-Y.; LI, Y.; HOU, Y. Enhanced photo-assisted acetone gas sensor and efficient photocatalytic degradation using Fe-doped hexagonal and monoclinic WO<sub>3</sub> phase-junction. **Nanomaterials**, v. 10, p. 398, 2020. DOI: [10.3390/nano10020398](https://doi.org/10.3390/nano10020398). Citado nas pp. 14, 20, 21, 24, 25, 28, 88.
- 2 RANI, B.J.; KUMAR, M. P.; RAVICHANDRAN, S.; RAVI, G.; GANESH, V.; GUDURU, R. K.; YUVAKKUMAR, R.; HONG, S. I. WO<sub>3</sub> nanocubes for photoelectrochemical water-splitting applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 134, p. 149, 2019. DOI: [10.1016/j.jpics.2019.06.005](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.06.005). Citado na p. 14.
- 3 LI, S.; LI, X.; YANG, J.; JIANG, Q.; LAI, H.; TAN, Y.; XIAO, B.; XU, T. Improvement of photovoltaic performance of perovskite solar cells by interface modification with CaTiO<sub>3</sub>. **Journal of Power Sources**, v. 449, p. 227504, 2020. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2019.227504](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227504). Citado na p. 14.
- 4 PARTHIBAVARMAN, M.; KARTHIK, M.; PRABHAKARAN, S. Facile and one step synthesis of WO<sub>3</sub> nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material. **Vacuum**, v. 155, p. 224, 2018. DOI: [10.1016/j.vacuum.2018.06.021](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.06.021). Citado na p. 14.
- 5 DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science & Engineering B**, v. 229, p. 206–217, 2018. DOI: [10.1016/j.mseb.2017.12.036](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036). Citado nas pp. 14, 15, 20, 22, 23, 26, 47, 88.
- 6 KUMAR, N.; CAPEK, J.; HAVIAR, S. Nanostructured CuWO<sub>4</sub>/WO<sub>3-x</sub> films prepared by reactive magnetron sputtering for hydrogen sensing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 35, p. 18066, 2020. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.04.203](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.203). Citado nas pp. 14, 28.

- 7 SILVA, L. F. da; CATTO, A. C.; BERNARDINI, S.; FIORIDO, T.; PALMA, J. V. N.; AVANSI JR, W.; AGUIR, K.; BENDAHAN, M. BTEX gas sensor based on hematite microrhombuses. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 326, p. 128817, 2021. DOI: [10.1016/j.snb.2020.128817](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128817). Citado nas pp. 14, 18.
- 8 SARUHAN, B.; FOMEKONG, R. L.; NAHIRNIAK, S. Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics. **Frontiers in Sensors**, v. 2, 2021. DOI: [10.3389/fsens.2021.657931](https://doi.org/10.3389/fsens.2021.657931). Citado nas pp. 14, 20.
- 9 DHALL, S.; MEHTA, B. R.; TYAGI, A. K.; SOOD, K. A review on environmental gas sensors: Materials and technologies. **Sensors International**, v. 2, p. 100116, 2021. DOI: [10.1016/j.sintl.2021.100116](https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100116). Citado nas pp. 15, 18, 20.
- 10 GONZALEZ, O.; WELEAREGAY, T. G.; VILANOVA, X.; LLOBET, E. Using the transient response of WO<sub>3</sub> nanoneedles under pulsed UV light in the detection of NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub>. **Sensors**, v. 18, p. 1346, 2018. DOI: [10.3390/s18051346](https://doi.org/10.3390/s18051346). Citado nas pp. 15, 24, 27.
- 11 PALMA, J. V. N.; CATTO, A. C.; OLIVEIRA, M. C.; RIBEIRO, R. A. P.; TEODORO, M. D.; SILVA, L. F. da. Light-assisted ozone gas-sensing performance of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Experimental and theoretical insights. **Sensors and Actuators Reports**, v. 4, p. 100081, 2022. DOI: [10.1016/j.snr.2022.100081](https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100081). Citado nas pp. 15, 26, 27.
- 12 MA, Z.; WANG, Z.; GAO, L. Light-Assisted Enhancement of Gas Sensing Property for Micro-Nanostructure Electronic Device: A Mini Review. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 2021. DOI: [10.3389/fchem.2021.811074](https://doi.org/10.3389/fchem.2021.811074). Citado na p. 15.
- 13 BOUCHIKHI, B.; CHLUDZINSKI, T.; SAIDI, T.; SMULKO, J.; EL BARI, N.; WEN, H.; IONESCU, R. Formaldehyde detection with chemical gas sensors based on WO<sub>3</sub> nanowires decorated with metal nanoparticles under dark conditions and UV light irradiation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 320, p. 128331, 2020. DOI: [10.1016/j.snb.2020.128331](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128331). Citado nas pp. 15, 23, 27.
- 14 PI, M.; ZHENG, L.; DUAN, S.; LI, C.; YANG, J.; ZHANG D. AD CHEN, S. Improved acetone gas sensing performance based on optimization of a transition metal doped WO<sub>3</sub> system at room temperature. **Journal of Physics D: Applied**

- Physics**, v. 54, p. 155107, 2021. DOI: [10.1088/1361-6463/abd8f0](https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd8f0). Citado nas pp. [15](#), [16](#), [25](#), [27](#).
- 15 GONZÁLEZ, E.; CASANOVA-CHAFFER, J.; ALAGH, A.; ROMERO, A.; VILANOVA, X.; ACOSTA, S.; COSSEMENT, D.; BITTENCOURT, C.; LLOBET, E. On the use of pulsed UV or visible light activated gas sensing of reducing and oxidising species with WO<sub>3</sub> and WS<sub>2</sub> nanomaterials. **Sensors**, v. 21, p. 3736, 2021. DOI: [10.3390/s21113736](https://doi.org/10.3390/s21113736). Citado nas pp. [15](#), [27](#).
- 16 NAVARRETE, È.; BITTENCOURT, C.; NOIRFALISE, X.; UMEK, P.; GONZÁLEZ, E.; GÜELL, F.; LLOBET, E. WO<sub>3</sub> nanowires loaded with cobalt oxide nanoparticles, deposited by a two step AACVD for gas sensing applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 298, p. 126868, 2019. DOI: [10.1016/j.snb.2019.126868](https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126868). Citado na p. [15](#).
- 17 SAIDI, T.; PALMOWSKI, D.; BABICZ-KIEWLICZ, S.; WELEAREGAY, T. G.; EL BARI, N.; IONESCU, R.; SMULKO, J.; BOUCHIKHI, B. Exhaled breath gas sensing using pristine and functionalized WO<sub>3</sub> nanowire sensors enhanced by UV-light irradiation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 2738, p. 1719, 2018. DOI: [10.1016/j.snb.2018.07.098](https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.098). Citado na p. [15](#).
- 18 ANBARI, K.; KHANIABADI, Y. O.; SICARD, P.; NAQVI, H. R.; RASHIDI, R. Increased tropospheric ozone levels as a public health issue during COVID-19 lockdown and estimation the related pulmonary diseases. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, p. 101600, 2022. DOI: [10.1016/j.apr.2022.101600](https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101600). Citado na p. [15](#).
- 19 ZORAN, M. A.; SAVASTRU, R. S.; SAVASTRU, D. M.; TAUTAN, M. N. Assessing the relationship between ground levels of ozone (O<sub>3</sub>) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) with coronavirus (COVID-19) in Milan, Italy. **Science of the Total Environment**, v. 740, p. 140005, 2020. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.140005](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140005). Citado na p. [15](#).
- 20 TANG, M.; SHANG, J.; ZHANG, Y. Oxygen vacancy and doping atom effect on electronic structure and optical properties of Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. **RSC Advances**, v. 8, p. 640, 2018. DOI: [10.1039/c7ra10641f](https://doi.org/10.1039/c7ra10641f). Citado na p. [16](#).

- 21 WU, C.; ZHANG, Y.; YANG, L.; XIAO, B.; JIAO, A.; LI, K.; CHEN, T.; HUANG, Z.; LIN, H. Flame spray pyrolysis synthesis of WO<sub>3</sub> sensing materials: Effects of flame parameters on particle size distribution and NO<sub>2</sub> sensing performance. **Langmuir**, v. 38, n. 50, p. 15506, 2022. DOI: [10.1021/acs.langmuir.2c01945](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01945). Citado nas pp. 16, 26, 87, 88.
- 22 YANG, J.; TONG, Y.; RONG, Q.; GAO, C.; WU, Q.; LIU, X. Sensing mechanism studies of WO<sub>3</sub> nanoplates with an orthorhombic crystal phase to Trimethylamine gas. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 29, p. 12274, 2022. DOI: [10.1021/acs.jpcc.2c03159](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03159). Citado nas pp. 16, 25.
- 23 HU, X.; LI, Xi.; YANG, H.; XU, C.; XIONG, W.; GUO, X.; XIE, C.; ZENG, D. Active W sites promoted by defect engineering enhanced C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub> Sensing Performance of WO<sub>3</sub> Nanosheets. **ACS Sensors**, v. 7, n. 7, p. 1894, 2022. DOI: [10.1021/acssensors.2c00487](https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00487). Citado nas pp. 16, 25.
- 24 GU, K.; SONG, X.; ZHANG, Q.; ZHANG, M. Novel ginkgo-like core-shell WO<sub>3</sub> for enhanced ppb-level NO<sub>2</sub> sensing at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 382, p. 133453, 2023. DOI: [10.1016/j.snb.2023.133453](https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133453). Citado nas pp. 16, 25, 88.
- 25 BYZYNSKI, G.; MELO, C.; VOLANTI, D. P.; FERRER, M. M.; GOUVEIA, A. F.; RIBEIRO, C.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. The interplay between morphology and photocatalytic activity in ZnO and N-doped ZnO crystals. **Materials & Design**, v. 120, p. 363, 2017. DOI: [10.1016/j.matdes.2017.02.020](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.020). Citado na p. 16.
- 26 MUÑOZ-BOLAÑOS, J. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J.E. WO<sub>3</sub> mono-nanocrystals: Synthesis, characterization and evaluation of their electrical behavior in oxygen and acetone atmospheres. **Materials Science and Engineering: B**, v. 274, p. 115472, 2021. DOI: [10.1016/j.mseb.2021.115472](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115472). Citado na p. 16.
- 27 WEBER, I. T.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO<sub>2</sub> systems. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 97, n. 1, p. 31, 2004. DOI: [10.1016/S0925-4005\(03\)00577-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00577-X). Citado na p. 16.



- 28 SHI, J.; ZHANG, J.; YANG, L.; QU, M.; QI, D.-C.; ZHANG, K. H. L. Wide bandgap oxide semiconductors: from materials physics to optoelectronic devices. **Advanced Materials**, v. 33, n. 50, p. 2006230, 2021. DOI: [10.1002/adma.202006230](https://doi.org/10.1002/adma.202006230). Citado na p. 17.
- 29 HE, H. 2 - Metal oxide semiconductors and conductors. In: CUI, Z.; KOROTCENKOV, G. (Ed.). **Solution processed metal oxide thin films for electronic applications**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 7–30. ISBN 978-0-12-814930-0. DOI: [10.1016/B978-0-12-814930-0.00002-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814930-0.00002-5). Citado na p. 17.
- 30 GANOSE, Alex M.; SCANLON, David O.; WALSH, Aron; HOYE, Robert L. Z. The defect challenge of wide-bandgap semiconductors for photovoltaics and beyond. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 4715, 2022. DOI: [10.1038/s41467-022-32131-4](https://doi.org/10.1038/s41467-022-32131-4). Citado na p. 17.
- 31 SEIYAMA, T.; KATO, A.; FUJIISHI, K.; NAGATANI, M. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. **Analytical Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 1502, 1962. DOI: [10.1021/ac60191a001](https://doi.org/10.1021/ac60191a001). Citado na p. 18.
- 32 JI, H.; ZENG, W.; LI, Y. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. **Nanoscale**, v. 11, p. 22664, 2019. DOI: [10.1039/c9nr07699a](https://doi.org/10.1039/c9nr07699a). Citado nas pp. 18, 20, 21.
- 33 OMS. **WHO global air quality guidelines: Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. Geneva: Organização Mundial da Saúde, 2021. ISBN 978-92-4-003421-1. Citado nas pp. 18, 19.
- 34 CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2022**. São Paulo, 2023. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2023/07/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2022.pdf>>. Citado na p. 19.
- 35 BEHERA, S. N.; SHARMA, M.; ANEJA, V. P.; BALASUBRAMANIAN, R. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 11, p. 8092, 2013. DOI: [10.1007/s11356-013-2051-9](https://doi.org/10.1007/s11356-013-2051-9). Citado na p. 19.

- 36 DEVI K. R. SELVAN, G.; KARUNAKARAN, M.; RAJ, I. L. P.; GANESH, V.; ALFAIFY, S. Enhanced room temperature ammonia gas sensing properties of strontium doped ZnO thin films by cost-effective SILAR method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 119, p. 105117, 2020. DOI: [10.1016/j.mssp.2020.105117](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105117). Citado na p. 19.
- 37 ACUTE EXPOSURE GUIDELINE LEVELS, National Research Council (US) Committee on. Ammonia Acute Exposure Guideline Levels. In: ACUTE Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals. Washington (DC): National Academies Press (EUA), 2008. v. 6. ISBN 0-309-11214-1. Citado na p. 19.
- 38 BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 121, p. 18, 2007. DOI: [10.1016/j.snb.2006.09.0478](https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.0478). Citado na p. 20.
- 39 WANG, X.; REN, P.; TIAN, H.; FAN, H.; CAI, C.; LIU, W. Enhanced gas sensing properties of SnO<sub>2</sub>: the role of the oxygen defects induced by quenching. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 669, p. 29–37, 2016. DOI: [10.1016/j.jallcom.2016.01.225](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.225). Citado na p. 20.
- 40 JI, H.; QIN, W.; YUAN, Z.; MENG, F. Qualitative and quantitative recognition method of drug-producing chemicals based on SnO<sub>2</sub> gas sensor with dynamic measurement and PCA weak separation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 348, p. 130698, 2021. DOI: [10.1016/j.snb.2021.130698](https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130698). Citado na p. 20.
- 41 MORAIS, P. V.; SUMAN, P. H.; SILVA, R. A.; ORLANDI, M. O. High gas sensor performance of WO<sub>3</sub> nanofibers prepared by electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 864, p. 158745, 2021. DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.158745](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158745). Citado na p. 20.
- 42 ASRI, M. I. A.; HASAN, Md. N.; FUAAD, M. R. A.; YUNOS, Y. Md.; ALI, M. S. M. MEMS gas sensors: A review. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 17, p. 18381, 2021. DOI: [10.1109/JSEN.2021.3091854](https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3091854). Citado na p. 21.
- 43 KIM, H.-J.; LEE, J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p. 607, 2014. DOI: [10.1016/j.snb.2013.11.005](https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005). Citado na p. 22.

- 44 STAERZ, A.; SOMACESCU, S.; EPIFANI, M.; KIDA, T.; WEIMAR, U.; BARSAN, N. WO<sub>3</sub>-based gas sensors: identifying inherent qualities and understanding the sensing mechanism. **ACS Sensors**, v. 5, p. 1624, 2020. DOI: [10.1021/acssensors.0c00113](https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00113). Citado nas pp. 22, 24.
- 45 G., Krishna K.; PARNE, S.; POTHUKANURI, N.; KATHIRVELU, V.; GANDI, Suman; JOSHI, D. Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review. **Sensors & Actuators: A. Physical**, v. 341, p. 113578, 2022. DOI: [10.1016/j.sna.2022.113578](https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113578). Citado nas pp. 22, 47.
- 46 SRIRAM, S. R.; PARNE, S. R.; POTHUKANURI, N.; JOSHI, D.; EDLA, D. R. Facile synthesis of pure and Cr-doped WO<sub>3</sub> thin films for the detection of Xylene at room temperature. **ACS Omega**, v. 7, p. 47796, 2022. DOI: [10.1021/acsomega.2c05589](https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05589). Citado nas pp. 22, 25.
- 47 MATHANKUMAR, G.; HARISH, S.; MOHAN, M. K.; BHARATHI, P.; KANNAN, S. K.; ARCHANA, J.; NAVANEETHAN, M. Enhanced selectivity and ultra-fast detection of NO<sub>2</sub> gas sensor via Ag modified WO<sub>3</sub> nanostructures for gas sensing applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 381, p. 133374, 2023. DOI: [10.1016/j.snb.2023.133374](https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133374). Citado nas pp. 22, 23, 26, 87, 88.
- 48 CATTO, A. C.; SILVA, L. F. da; BERNARDI, M. I. B.; BERNARDINI, S.; AGUIR, K.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R. Local structure and surface properties of Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O thin films for ozone gas sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 26066, 2016. DOI: [10.1021/acsami.6b08589](https://doi.org/10.1021/acsami.6b08589). Citado nas pp. 22, 23.
- 49 GANESH, R. S.; DURGADEVI, E.; NAVANEETHAN, M.; PATIL, V.L.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C.; KAWASAKI, S.; PATIL, P.S.; HAYAKAWA, Y. Low temperature ammonia gas sensor based on Mn-doped ZnO nanoparticle decorated microspheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 182, 2017. DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.05.315](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.315). Citado nas pp. 22, 23.
- 50 KOU, X.; MENG, F.; CHEN, K.; WANG, T.; SUN, P.; LIU, F.; YAN, X.; SUN, Y.; LIU, F.; SHIMANOE, K.; LU, G. High-performance acetone gas sensor based on Ru-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 320, p. 128292, 2020. DOI: [10.1016/j.snb.2020.128292](https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128292). Citado nas pp. 23, 28.

- 51 ZHANG, C.; BOUDIBA, A.; NAVIO, C.; OLIVIER, Marie-Georges; SNYDERS, R.; DEBLIQUY, M. Study of selectivity of NO<sub>2</sub> sensors composed of WO<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> thin films grown by radio frequency sputtering. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, p. 914, 2012. DOI: [10.1016/j.snb.2011.11.062](https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.11.062). Citado na p. 23.
- 52 YAO, Y.; SANG, D.; ZOU, L.; WANG, Q.; LIU, C. A review on the properties and applications of WO<sub>3</sub> nanostructurebased optical and electronic devices. **Nanomaterials**, v. 11, n. 8, p. 2136, 2021. DOI: [10.3390/nano11082136](https://doi.org/10.3390/nano11082136). Citado nas pp. 23, 24.
- 53 SHANDYLIA, P.; SAMBYAL, S.; SHARMA, R.; MANDYAL, P.; FANG, B. Properties, optimized morphologies, and advanced strategies for photocatalytic applications of WO<sub>3</sub> based photocatalysts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 428, p. 128218, 2022. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2022.128218](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128218). Citado nas pp. 23, 24.
- 54 DONG C.AND ZHAO, R.; YAO, L.; RAN, Y.; ZHANG, X.; WANG, Y. A review on WO<sub>3</sub> based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 820, p. 153194, 2020. DOI: [10.1016/j.jallcom.2019.153194](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153194). Citado nas pp. 23, 24.
- 55 CAMPOSECO, R.; CASTILLO, S.; RODRIGUEZ-GONZÁLEZ, V.; HINOJOSA-REYES, M.; MEDINA-ÁLVARES, M. I.; MEJÍA-CENTENO, I. Promotional effect of Rh nanoparticles on WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> titanate nanotube photocatalysts for boosted hydrogen production. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 114, 2018. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2017.11.014](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.014). Citado na p. 24.
- 56 GAO, H.; ZHU, L.; PENG, X.; ZHOU, X.; QIU, M. Fe-doped WO<sub>3</sub> nanoplates with excellent bifunctional performances: Gas sensing and visible light photocatalytic degradation. **Applied Surface Science**, v. 592, p. 153310, 2022. DOI: [10.1016/j.apsusc.2022.153310](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153310). Citado na p. 24.
- 57 GONZALEZ, O.; WELEAREGAY, T. G.; LLOBET, E.; VILANOVA, X. Pulsed UV light activated gas sensing in tungsten oxide nanowires. **ACS Sensors**, v. 168, p. 351, 2016. DOI: [10.1016/j.proeng.2016.11.118](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.118). Citado nas pp. 24, 27.

- 58 LIU, X.; ZHAI, H.; WANG, P.; ZHANG, Q.; ZEYAN, W.; LIU, Y.; DAI, Y.; HUANG, B.; QIN, X.; ZHANG, X. Synthesis of a WO<sub>3</sub> photocatalyst with high photocatalytic activity and stability using synergetic internal Fe<sup>3+</sup> doping and superficial Pt loading for ethylene degradation under visible light irradiation. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 652, 2019. DOI: [10.1039/c8cy02375a](https://doi.org/10.1039/c8cy02375a). Citado na p. 24.
- 59 AUDI, A. A.; SHERWOOD, P. M. A. Valence-band x-ray photoelectron spectroscopic studies of manganese and its oxides interpreted by cluster and band structure calculations. **Surface and Interface Analysis**, v. 33, n. 3, p. 274, 2002. DOI: [10.1002/sia.1211](https://doi.org/10.1002/sia.1211). Citado na p. 25.
- 60 ZHU, Y.; BLACKMAN, C.; ZHOU, P.; AYYALA, S. K.; COVINGTON, J. A.; SHEN, Y.; LIANG, J.; ZHONG, X.; KNAPP, C.; ZHOU, Y. Facile synthesis of Ag nanoparticles-decorated WO<sub>3</sub> nanorods and their application in O<sub>2</sub> sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 936, p. 167930, 2023. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.167930](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167930). Citado na p. 26.
- 61 SRIRAM, S. R.; PARNE, S. R.; POTHUKANURI, N.; EDLA, D. R. Synthesis and characterization of pure and Cu-doped WO<sub>3</sub> thin films for high performance of toxic gas sensing applications. **Applied Surface Science Advances**, v. 15, p. 100411, 2023. DOI: [10.1016/j.apsadv.2023.100411](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100411). Citado nas pp. 26, 66.
- 62 GENG, X.; YU, J.; WANG, J.; WANG, C. Visible light assisted nitrogen dioxide sensing using tungsten oxide - Graphene oxide nanocomposite sensors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 191, p. 114–120, 2017. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2017.01.046](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.046). Citado na p. 26.
- 63 GENG, X.; LUO, Y.; ZHENG, B.; ZHANG, C. Photon assisted room-temperature hydrogen sensors using PdO loaded WO<sub>3</sub> nanohybrids. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 9, p. 6425–6434, 2017. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2016.12.117](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.117). Citado na p. 26.
- 64 CASALS, O.; MARKIEWICZ, N.; FABREGA, C.; GRÀCIA, I.; CANÉ, C.; WASISTO, H. S.; WAAG, A.; PRADES, J. D. A parts per billion (ppb) sensor for NO<sub>2</sub> with microwatt ( $\mu$ W) power requirements based on micro light plates. **ACS**

- Sensors**, v. 4, p. 822, 2019. DOI: [10.1021/acssensors.9b00150](https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00150). Citado nas pp. 26, 27.
- 65 GONZÁLEZ, E.; LLOBET, E.; ROMERO, A.; VILANOVA, X. A new approach to NO<sub>2</sub> gas sensing based on pulsed UV light and FFT analysis using MOX sensors. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 1, p. 397, 2020. DOI: [10.1109/JSEN.2019.2942490](https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2942490). Citado na p. 26.
- 66 SUH, J. M.; EOM, T. H.; CHO, S. H.; KIM, T.; JANG, H. W. Light-activated gas sensing: prospective of integration with micro-LEDs and plasmonic nanoparticles. **Materials Advances**, v. 2, n. 3, p. 827, 2021. DOI: [10.1039/D0MA00685H](https://doi.org/10.1039/D0MA00685H). Citado na p. 26.
- 67 SILVA, L. F.; M'PEKO, J.-C.; CATTO, A. C.; BERNARDINI, S.; MASTELARO, V.; AGUIR, K.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO<sub>2</sub> heterojunctions at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 573, 2017. DOI: [10.1016/j.snb.2016.08.158](https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.158). Citado nas pp. 27, 88.
- 68 GHASEMI, L.; JAFARI, H. Morphological characterization of tungsten trioxide nanopowders synthesized by sol-gel modified Pechini's method. **Materials Research**, v. 20, n. 6, p. 1713, 2017. DOI: [10.1590/1980-5373-MR-2017-0467](https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0467). Citado na p. 28.
- 69 HINGANGAVKAR, G. M.; NAVALE, Y. H.; NIMBALKAR, T. M.; MULIK, R. N.; PATIL, V. B. Hydrothermally engineered WO<sub>3</sub> nanoflowers: A selective detection towards toxic NO<sub>2</sub> gas. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 371, p. 132584, 2022. DOI: [10.1016/j.snb.2022.132584](https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132584). Citado nas pp. 28, 87.
- 70 ZANETTI, S.M.; ROCHA, K.O.; RODRIGUES, J.A.J.; LONGO, E. Soft-chemical synthesis, characterization and humidity sensing behavior of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanopowders. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, p. 40, 2014. DOI: [10.1016/j.snb.2013.08.053](https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.053). Citado na p. 28.
- 71 SILVA, L. F.; AVANSI JR, W.; CATTO, A. C.; RODRIGUES, J. E. F. S.; BERNARDI, M. I. B.; MASTELARO, V. R. The role of Nb addition in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Phase transition and photocatalytic properties. **physica status solidi**

- (a), v. 215, n. 21, p. 1870049, 2018. DOI: [10.1002/pssa.201870049](https://doi.org/10.1002/pssa.201870049). Citado na p. 28.
- 72 BIASOTTO, G.; RANIERI, M. G. A.; FOSCHINI, C. R.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; ZAGHETE, M. A. Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 40, 9, Part B, p. 14991, 2014. DOI: [10.1016/j.ceramint.2014.06.099](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.099). Citado na p. 28.
- 73 SILVA, L. F.; M'PEKO, J.-C.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; BERNARDI, M. I. B.; MESQUITA, A.; ANTONELLI, E.; MOREIRA, M. L.; MASTELARO, V. R. Insight into the effects of Fe addition on the local structure and electronic properties of SrTiO<sub>3</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 9, p. 4930, 2014. DOI: [10.1021/jp408839q](https://doi.org/10.1021/jp408839q). Citado nas pp. 28, 29.
- 74 LEITE, E.R.; SOUSA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 143, 1995. DOI: [10.1016/0272-8842\(95\)90903-V](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)90903-V). Citado nas pp. 28, 29.
- 75 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. [S.l.: s.n.], jul. 1967. Citado nas pp. 28, 29.
- 76 BORGES, J. L. **Síntese de nanoestruturas de WO<sub>3</sub>: caracterização e investigação das propriedades sensoras**. 2021. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. DOI: [10.11606/D.18.2021.tde-23082022-162615](https://doi.org/10.11606/D.18.2021.tde-23082022-162615). Citado na p. 33.
- 77 CHEARY, R. W.; COELHO, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, n. 2, p. 109, 1992. DOI: [10.1107/S0021889891010804](https://doi.org/10.1107/S0021889891010804). Citado na p. 39.
- 78 COELHO, Alan A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. **Journal of Applied Crystallography**, v. 51, n. 1, p. 210, 2018. DOI: [10.1107/S1600576718000183](https://doi.org/10.1107/S1600576718000183). Citado na p. 39.

- 79 SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671. DOI: [10.1038/nmeth.2089](https://doi.org/10.1038/nmeth.2089). Citado na p. 40.
- 80 FAIRLEY, N.; FERNANDEZ, V.; RICHARD-PLOUET, M.; GUILLOT-DEUDON, C.; WALTON, J.; SMITH, E.; FLAHAUT, D.; GREINER, M.; BIESINGER, M.; TOUGAARD, S.; MORGAN, D.; BALTRUSAITIS, J. Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science Advances**, v. 5, p. 100112, 2021. DOI: [10.1016/j.apsadv.2021.100112](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100112). Citado na p. 40.
- 81 CONRADSON, S. XAFS: A technique to probe local structure. **Los Alamos Science**, v. 26, p. 422, 2000. Disponível em: <https://la-science.lanl.gov/lascience26.shtml>. Citado na p. 41.
- 82 KONINGSBERGER, D.; MOJET, B.; DORSSSEN, G. van; RAMAKER, D. XAFS spectroscopy: fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, p. 143, 2000. DOI: [10.1023/A:1019105310221](https://doi.org/10.1023/A:1019105310221). Citado na p. 41.
- 83 NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 78, n. 1, p. 33, 2014. DOI: [10.2138/rmg.2014.78.2](https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.2). Citado na p. 41.
- 84 SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto SrTiO<sub>3</sub> e SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> através do método hidrotermal assistido por microondas**. 2013. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. DOI: [10.11606/T.18.2013.tde-26092013-150719](https://doi.org/10.11606/T.18.2013.tde-26092013-150719). Citado na p. 41.
- 85 CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008. DOI: [10.1590/S1806-11172008000400013](https://doi.org/10.1590/S1806-11172008000400013). Citado na p. 42.
- 86 TAWICHAI, N.; SUTJARITTANGTHAM, K.; TUNKASIRI, T.; PENGPAT, K.; RUJIJANAGUL, G.; WANG, J. Dielectric dispersion and impedance spectroscopy of B<sup>3+</sup>-doped Ba(Ti<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. **Ceramics International**, v. 39, s145, 2013. DOI: [10.1016/j.ceramint.2012.10.051](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.051). Citado na p. 42.



- 87 TULLER, H. L.; LITZELMAN, S. J.; JUNG, W. Micro-ionics: next generation power sources. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 17, p. 3023, 2009. DOI: [10.1039/B901906E](https://doi.org/10.1039/B901906E). Citado nas pp. 42, 43.
- 88 CHAOUCHI, A.; KENNOUR, S. Impedance spectroscopy studies on lead free  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 6, n. 4, p. 201, 2012. DOI: [10.2298/PAC1204201C](https://doi.org/10.2298/PAC1204201C). Citado na p. 42.
- 89 SILVA, L. F.; BERNARDI, M.I.B.; MAIA, L. J. Q.; FRIGO, G. J. M.; MASTELARO, V. R. Synthesis and thermal decomposition of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.1$ ) powders obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 173, 2009. DOI: [10.1007/s10973-009-0241-y](https://doi.org/10.1007/s10973-009-0241-y). Citado nas pp. 48, 61.
- 90 LI, W.; LI, J.; WANG, X.; MA, J.; CHEN, Q. Photoelectrochemical and physical properties of  $\text{WO}_3$  films obtained by the polymeric precursor method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 24, p. 13137, 2010. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.011). Citado na p. 48.
- 91 DIAS, H. B.; BERNARDI, M.I.B.; MARANGONI, V. S.; BERNARDI, A. C. A.; RASTELLI, A. N. S.; HERNANDES, A. C. Synthesis, characterization and application of Ag doped ZnO nanoparticles in a composite resin. **Materials Science and Engineering: C**, v. 96, p. 391, 2019. DOI: [10.1016/j.msec.2018.10.063](https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.063). Citado na p. 48.
- 92 OLIVEIRA, A. L. M.; FERREIRA, J. M.; SILVA, M. R. S.; SOUZA, S. C.; VIEIRA, F. T. G.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Influence of the thermal treatment in the crystallization of  $\text{NiWO}_4$  and  $\text{ZnWO}_4$ . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 167, 2009. DOI: [10.1007/s10973-009-0244-8](https://doi.org/10.1007/s10973-009-0244-8). Citado na p. 49.
- 93 LAL, M.; SHARMA, P.; RAM, C. Calcination temperature effect on titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) nanoparticles synthesis. **Optik**, v. 241, p. 166934, 2021. DOI: [10.1016/j.ijleo.2021.166934](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166934). Citado na p. 49.
- 94 PURANS, J.; KUZMIN, A.; PARENT, P.; LAFFON, C. Study of the electronic structure of rhenium and tungsten oxides on the O K-edge. **Physica B: Condensed**

- Matter**, v. 259-261, p. 1157, 1999. DOI: [10.1016/S0921-4526\(98\)00877-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)00877-1).  
Citado nas pp. 50, 51.
- 95 PURANS, J.; KUZMIN, A.; PARENT, P.; LAFFON, C. X-ray absorption study of the electronic structure of tungsten and molybdenum oxides on the O K-edge. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 13, p. 1973, 2001. DOI: [10.1016/S0013-4686\(01\)00370-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00370-X). Citado nas pp. 50, 51.
- 96 FRATI, F.; HUNAULT, M. O. J. Y.; GROOT, F. M. F. de. Oxygen K-edge X-ray Absorption Spectra. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 9, p. 4056, 2020. DOI: [10.1021/acs.chemrev.9b00439](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00439). Citado nas pp. 50, 51.
- 97 AMINI, M.; HEYDARLOO, D. B.; RAHIMI, M.; KIM, M. G.; GAUTAM, S.; CHAE, K. H. Mizoroki Heck reaction over palladium nanoparticles supported on WO<sub>3</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 83, p. 179, 2016. DOI: [10.1016/j.materresbull.2016.06.007](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.007). Citado nas pp. 50, 51.
- 98 HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 6, p. 467, 1987. DOI: [10.1107/S0021889887086199](https://doi.org/10.1107/S0021889887086199). Citado na p. 54.
- 99 BALZAR, D. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. In: DEFECT and Microstructure Analysis by Diffraction (International Union of Crystallography Monographs on Crystal). Oxford: Oxford University Press, 1999. p. 94–124. ISBN 978-0198501893. Citado na p. 54.
- 100 BAUR, W. H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. **Acta Crystallographica Section B**, v. 30, n. 5, p. 1195, 1974. DOI: [10.1107/S0567740874004560](https://doi.org/10.1107/S0567740874004560). Citado na p. 55.
- 101 D., Brown. I. Modelling the structures of La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 199, n. 1-4, p. 255, 1992. DOI: [10.1524/zkri.1992.199.14.255](https://doi.org/10.1524/zkri.1992.199.14.255). Citado na p. 55.
- 102 SALINAS-SANCHEZ, A.; GARCIA-MUÑOZ, J. L.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; SAEZ-PUCHE, R.; MARTINEZ, J. L. Structural characterization of R<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (R = Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu and Sm) oxides by X-ray and neutron diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 100,

- n. 2, p. 201–211, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90094-C](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90094-C). Citado na p. 55.
- 103 HOLSA, J.; KOSKI, K.; LAMMINMAKI, R.-J.; RAHIALA, H.; SAILYNOJA, E. Application of Bond Valence Model to Stability of RE Oxycompounds. **Acta Physica Polonica Series a**, v. 91, n. 3, p. 563, 1997. DOI: [10.12693/APhysPolA.91.563](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.91.563). Citado na p. 56.
- 104 MOHAN, L.; AVANI, A. V.; KHATIRVEL, P.; MARNADUD, R.; PACKIARAJ, R.; JOSHUA, J. R.; NALLAMUTHU, N.; SHKIR, M.; SARAVANAKUMAR, S. Investigation on structural, morphological and electrochemical properties of Mn doped WO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by co precipitation method for supercapacitor applications. **Microchimica Acta**, v. 882, p. 160670, 2021. DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.160670](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160670). Citado nas pp. 56, 60.
- 105 WANG, Q.; CHENG, X.; WANG, Y.; YANG, Y.; SU, Q.; LI, J.; AN, B.; LUO, Y.; WU, Z.; XIE, E. Sea urchins-like WO<sub>3</sub> as a material for resistive acetone gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 355, p. 131262, 2022. DOI: [10.1016/j.snb.2021.131262](https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131262). Citado na p. 56.
- 106 SRIDHARAN, M.; MAIYALAGAN, T. Synergistically enhanced electrocatalytic activity of cerium oxide/manganese tungstate composite for oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, p. 9538, 2022. DOI: [10.1007/s10854-021-07505-x](https://doi.org/10.1007/s10854-021-07505-x). Citado na p. 56.
- 107 KHARTIK, M.; PARTHIBAVARMAN, M.; KUMARESAN, A.; PRABHAKARAN, S.; HARIHARAN, V.; POONGUZHALI, R.; SATHISHKUMAR, S. One-step microwave synthesis of pure and Mn doped WO<sub>3</sub> nanoparticles and its structural, optical and electrochemical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 6635, 2017. DOI: [10.1007/s10854-017-6354-3](https://doi.org/10.1007/s10854-017-6354-3). Citado na p. 60.
- 108 JIA, Q.; JI, H.; BAI, X. Selective sensing property of triclinic WO<sub>3</sub> nanosheets towards ultra-low concentration of acetone. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 8, p. 7824, 2019. DOI: [10.1007/s10854-019-01101-w](https://doi.org/10.1007/s10854-019-01101-w). Citado nas pp. 62, 64.

- 109 ZHANG, H.; YANG, J.; LI, D.; GUO, W.; QIN, Q.; ZHU, L.; ZHENG, W. Template-free facile preparation of monoclinic WO<sub>3</sub> nanoplates and their high photocatalytic activities. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 274, 2014. DOI: [10.1016/j.apsusc.2014.03.061](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.061). Citado na p. 64.
- 110 LOKA, C.; LEE, K.-S. Dewetted silver nanoparticle-dispersed WO<sub>3</sub> heterojunction nanostructures on glass fibers for efficient visible-light-active photocatalysis by magnetron sputtering. **ACS Omega**, v. 7, n. 1, p. 1483, 2022. DOI: [10.1021/acsomega.1c06239](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06239). Citado na p. 64.
- 111 PAPADAKI, D.; MHLONGO, G. H.; MOTAUNG, D. E.; NKOSI, S. S.; PANAGIOTAKI, K.; CHRISTAKI, E.; ASSIMAKOPOULOS, M. N.; PAPADIMITRIOU V. C. A ND ROSEI, F.; KIRIAKIDIS, G.; RAY, S. S. Hierarchically Porous Cu-, Co-, and Mn-Doped Platelet-Like ZnO Nanostructures and Their Photocatalytic Performance for Indoor Air Quality Control. **ACS Omega**, v. 4, n. 15, p. 16429, 2019. DOI: [10.1021/acsomega.9b02016](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02016). Citado na p. 66.
- 112 PILIAI, L.; DINHOVÁ, T. N.; JANATA, M.; BALAKIN, D.; VALLEJOS, S.; OTTA, J.; STEFKOVÁ, J.; FIŠER, L.; FITL, P.; NOVOTNÝ, M.; HUBÁLEK, J.; VOROCHTA, M.; MATOLINOVÁ, I.; VRAATA, M. NAP-XPS study of surface chemistry of CO and ethanol sensing with WO<sub>3</sub> nanowires-based gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 397, p. 134682, 2023. DOI: [10.1016/j.snb.2023.134682](https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134682). Citado na p. 67.
- 113 JI, R.; ZHENG, D.; ZHOU, C.; CHENG, J.; YU, J.; LI, L. Low-temperature preparation of tungsten oxide anode buffer layer via ultrasonic spray pyrolysis method for large-area organic solar cells. **Materials**, v. 10, n. 7, p. 820, 2017. DOI: [10.3390/ma10070820](https://doi.org/10.3390/ma10070820). Citado na p. 67.
- 114 CIFTYUREK, E.; SMÍD, B.; LI, Z.; MATOLÍN, V.; SCHIERBAUM, K. Spectroscopic Understanding of SnO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> Metal Oxide Surfaces with Advanced Synchrotron Based; XPS-UPS and Near Ambient Pressure (NAP) XPS Surface Sensitive Techniques for Gas Sensor Applications under Operational Conditions. **Sensors**, v. 19, n. 21, p. 4737, 2019. DOI: [10.3390/s19214737](https://doi.org/10.3390/s19214737). Citado na p. 67.

- 115 CUI, Y.; PAN, L.; CHEN, Y.; AFZAL, N.; ULLAH, S.; LIU, D.; WANG, L.; ZHANG, X.; ZOU, J.-J. Defected ZnWO<sub>4</sub>-decorated WO<sub>3</sub> nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting. **RSC Advances**, v. 9, n. 10, p. 5492, 2019. DOI: [10.1039/C8RA10060H](https://doi.org/10.1039/C8RA10060H). Citado na p. 67.
- 116 KAR, P.; SARDAR, S.; GHOSH, S.; PARIDA, M. R.; LIU, B.; MOHAMMED, O. F.; LEMMENS, P.; PAL, S. K. Nano surface engineering of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for potential light-harvesting application. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 31, p. 8200, 2015. DOI: [10.1039/C5TC01475A](https://doi.org/10.1039/C5TC01475A). Citado na p. 67.
- 117 SU, H.; WANG, X.; SUN, Y.; XU, D.; LI, L.; LIU, C.; ZENG, S.; SUN, D. Enhancing the adsorption capacity of hematite by manganese doping: Facile synthesis and its application in the removal of Congo Red. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 38, n. 10, p. 1155, 2017. DOI: [10.1002/bkcs.11239](https://doi.org/10.1002/bkcs.11239). Citado na p. 67.
- 118 ARMSTRONG, F. A. Why did Nature choose manganese to make oxygen? **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 363, n. 1494, p. 1263, 2008. DOI: [10.1098/rstb.2007.2223](https://doi.org/10.1098/rstb.2007.2223). Citado na p. 67.
- 119 FRANKCOMBE, T. J.; LIU, Y. Interpretation of oxygen 1s X-ray photoelectron spectroscopy of ZnO. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 14, p. 5468, 2023. DOI: [10.1021/acs.chemmater.3c00801](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00801). Citado na p. 67.
- 120 HE, X.; YIN, Y.; GUO, J.; YUAN, H.; PENG, Y.; ZHOU, Y.; ZHAO, D.; HAI, K.; ZHOU, W.; TANG, D. Memristive properties of hexagonal WO<sub>3</sub> nanowires induced by oxygen vacancy migration. **Nanoscale Research Letters**, v. 50, n. 8, p. 1, 2013. DOI: [10.1186/1556-276X-8-50](https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-50). Citado na p. 70.
- 121 HUA, Z.; WANG, Y.; WANG, H.; DONG, L. NO<sub>2</sub> sensing properties of WO<sub>3</sub> varistor-type gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 150, n. 2, p. 588, 2010. DOI: [10.1016/j.snb.2010.08.035](https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.08.035). Citado nas pp. 72, 75.
- 122 SAIDI, H.; ALOUI, W.; BOUAZIZI, A. Bias voltage effect on the dielectric properties of organic–inorganic blend SiNWs elaborated via metal assisted chemical etching. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 21, p. 18051, 2018. DOI: [10.1007/s10854-018-9914-2](https://doi.org/10.1007/s10854-018-9914-2). Citado na p. 72.

- 123 WANG, Y.; ABURAS, Z.; YAO, K. L.; LIU, Z. L. Effects of doping and temperature on nonlinearity of WO<sub>3</sub> varistor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, n. 1, p. 51, 1999. DOI: [10.1016/S0254-0584\(98\)00250-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00250-8). Citado na p. 72.
- 124 WANG, H.; WANG, Y.; HE, B.; LI, W.; SULAMAN, M.; XU, J.; YANG, S.; TANG, Y.; ZOU, B. Charge carrier conduction mechanism in PbS quantum dot solar cells: Electrochemical Impedance Spectroscopy study. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 28, p. 18526, 2016. DOI: [10.1021/acsami.6b03198](https://doi.org/10.1021/acsami.6b03198). Citado na p. 75.
- 125 CHEN, H.; ZHAO, Y.; SHI, L.; LI, G.-D.; SUN, L.; ZOU, X. Revealing the Relationship between Energy Level and Gas Sensing Performance in Heteroatom-Doped Semiconducting Nanostructures. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 35, p. 29795, 2018. DOI: [10.1021/acsami.8b10057](https://doi.org/10.1021/acsami.8b10057). Citado na p. 79.
- 126 DUONG, V. T.; NGUYEN, C. T.; LUONG, H. B.; NGUYEN, D. C.; NGUYEN, H. L. Ultralow-detection limit ammonia gas sensors at room temperature based on MWCNT/WO<sub>3</sub> nanocomposite and effect of humidity. **Solid State Sciences**, v. 113, p. 106534, 2021. DOI: [10.1016/j.solidstatesciences.2021.106534](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106534). Citado na p. 84.
- 127 BARTOLOMÉ, J.; TAEÑO, M.; MARTÍNEZ-CASADO, R.; MAESTRE, D.; CREMADES, A. Ethanol gas sensing mechanisms of p-type NiO at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 579, p. 152134, 2022. DOI: [10.1016/j.apsusc.2021.152134](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152134). Citado na p. 84.
- 128 BENIWAL, A.; SRIVASTAVA, V.; SUNNY. Sol-gel assisted nano-structured SnO<sub>2</sub> sensor for low concentration ammonia detection at room temperature. **Materials Research Express**, v. 6, n. 4, p. 046421. DOI: [10.1088/2053-1591/aafdd8](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafdd8). Citado na p. 84.
- 129 CHOI, M. S.; KIM, M. Y.; MIRZAEI, A.; KIM, H.-S.; KIM, S.-i.; BAEK, S.-H.; CHUN, D. W.; JIN, C.; LEE, K. H. Selective, sensitive, and stable NO<sub>2</sub> gas sensor based on porous ZnO nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 568, p. 150910, 2021. DOI: [10.1016/j.apsusc.2021.150910](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150910). Citado na p. 87.

- 130 ZHANG, B.; ZHANG, S.; XIA, Y.; YU, P.; XU, Y.; DONG, Y.; WEI, Q.; WANG, J. High-performance room-temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on Au-loaded SnO<sub>2</sub> nanowires under UV light activation. **Nanomaterials**, v. 12, n. 22, 2022. DOI: [10.3390/nano12224062](https://doi.org/10.3390/nano12224062). Citado na p. 87.
- 131 XIA, H.; WANG, Y.; KONG, F.; WANG, S.; ZHU, B.; GUO, X.; ZHANG, J.; WANG, Y.; WU, S. Au-doped WO<sub>3</sub>-based sensor for NO<sub>2</sub> detection at low operating temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 1, p. 133, 2008. DOI: [10.1016/j.snb.2008.04.018](https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.04.018). Citado na p. 88.
- 132 CHIZHOV, A.; KUTUKOV, P.; ASTAFIEV, A.; RUMYANTSEVA, M. Photoactivated processes on the surface of metal oxides and gas sensitivity to oxygen. **Sensors**, v. 23, n. 3, p. 1055, 2023. DOI: [10.3390/s23031055](https://doi.org/10.3390/s23031055). Citado na p. 88.
- 133 KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593–601, 1931. Citado na p. 93.