

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

JULIA COELHO TAGLIAFERRO

**Estudo do efeito da morfologia do ZnO e da formação de heteroestruturas
entre o ZnO (tipo n) e o NiO (tipo p) na detecção de gases tóxicos**

São Carlos

2023

JULIA COELHO TAGLIAFERRO

**Estudo do efeito da morfologia do ZnO e da formação de heteroestruturas
entre o ZnO (tipo n) e o NiO (tipo p) na detecção de gases tóxicos**

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

T125e Tagliaferro, Julia Coelho
Estudo do efeito da morfologia do ZnO e da formação de heteroestruturas entre o ZnO (tipo n) e o NiO (tipo p) na detecção de gases tóxicos / Julia Coelho Tagliaferro; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2023.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. Sensores de gases tóxicos. 2. Morfologias. 3. Heterojunção. 4. ZnO. 5. NiO. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **JULIA COELHO TAGLIAFERRO**.

Título da dissertação: "Estudo do efeito da morfologia do ZnO e da formação de heteroestruturas entre o ZnO (tipo n) e o NiO (tipo p) na detecção de gases tóxicos".

Data da defesa: 08/12/2023.

Comissão Julgadora

Prof. Associado Valmor Roberto Mastelaro
(Orientador)

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

Prof. Dr. Waldir Avansi Junior

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. Luis Fernando da Silva

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Resultado

APROVADA

Aprovada

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:
Prof. Assoc. **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

Para meus pais, Celso e Benedita, meu irmão Pedro e a todas as pessoas que me ajudaram nesta jornada.

Agradecimentos

Inicio estes agradecimentos pelos meus pais Celso e Dita e meu irmão Pedro, que forneceram todo o apoio para que eu conseguisse chegar ao final deste trabalho, além de sempre confiarem que eu conseguiria ir além do que eu mesma acreditei. E eu consegui.

Agradecimento extra ao meu pai, que me ajudou a processar muitos dados das minhas medidas quando eu estava sem tempo e ao meu irmão que tirou várias dúvidas e me indicou bons livros para a minha fundamentação teórica.

Agradeço ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro por ter me aceitado como mestrandia e por toda a orientação, suporte, compreensão e infraestrutura que foram cruciais durante o desenvolvimento desta pesquisa. Ficam meus agradecimentos também aos técnicos Inês, Geraldo e Luís por toda a ajuda, treinamento e apoio que precisei nas técnicas experimentais, e à Erica por sempre estar disposta a resolver todos os problemas relacionados às burocracias.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado e ao programa de pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e à universidade pública, que continua resistindo e sendo a grande casa de conhecimento, diversidade e avanço científico e tecnológico brasileiro. Um viva à educação livre, pública e de qualidade!

Gratidão imensa pelos meus colegas do Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas, principalmente à Amanda que é uma das mulheres mais dedicadas e inteligentes que tive a felicidade de conhecer, à Natalia e Rayssa, com quem aprendi muito, dividi perrengues, risadas, humilhações e formei amigas lindas. Foi muito bom dividir esse processo com vocês e espero que a gente continue "comentando" muito. Ao Ramon, Bruno, Weverton e outros integrantes que ajudaram de alguma forma durante estes dois anos, meu muito obrigada.

Aos meus queridos Vitor, Mariana e Jefferson que me deram tanto apoio emocional, incentivo e aconselhamentos. Agradecimentos especiais ao Vitor, que me ajudou a revisar muitas partes deste texto, assistiu minhas prévias sem entender nada, cuidou de mim nas crises de pânico e nas insônias, fez noites de jogos pra me distrair e é um dos meus maiores apoiadores em todas as coisas da vida (e meu maior fã também).

Às minhas colegas de apartamento Surieli e Ana Flávia, com quem eu dividi muito mais do que uma casa e que se tornaram amigas muito importantes que vou levar pra vida.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA-IFSC) pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, ao Laboratório de Caracterizações Estruturais (LCE-Ufscar) pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e ao Laboratório de Microfabricação (LMF-LNNano) pela preparação dos eletrodos interdigitados. Agradeço também o suporte dado pela CDMF e ao apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP n° do processo 2022/07880-5)

A todos que ajudaram de qualquer forma na produção deste trabalho, meu profundo agradecimento.

“Você tem que agir como se fosse possível transformar radicalmente o mundo. E você tem que fazer isso o tempo todo”
(Angela Davis)

Resumo

TAGLIAFERRO, J.C. **Estudo do efeito da morfologia do ZnO e da formação de heteroestruturas entre o ZnO (tipo n) e o NiO (tipo p) na detecção de gases tóxicos** 2023. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A detecção de diferentes tipos de gases e vapores tóxicos tem se tornado cada vez mais importante para a segurança ambiental e humana. Emissões industriais e automotivas de gases como monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂) e amônia (NH₃) representam risco mesmo a baixas concentrações e tempos curtos de exposição, portanto, a fim de detectar estes gases de forma rápida e eficiente, é importante o desenvolvimento de sensores que apresentem um rápido tempo de resposta e capacidade de detecção de baixas concentrações destes gases de forma seletiva. Dentre os materiais estudados para esta finalidade, encontram-se os óxidos metálicos semicondutores (SMO), que apresentam baixos tempos de resposta e alta sensibilidade a diferentes gases, além de apresentarem um relativo baixo custo e facilidade de preparação. Entretanto, os SMO apresentam uma baixa seletividade e uma alta temperatura de operação (150-400 °C). Estas propriedades podem ser melhoradas através de mudanças na morfologia, pela dopagem ou pela formação de heterojunções entre dois ou mais diferentes materiais. Dentre os SMO's, o ZnO tem sido amplamente estudado devido às suas propriedades elétricas e térmicas, baixo custo e facilidade na síntese em diferentes morfologias. Neste trabalho, amostras de ZnO apresentando duas diferentes morfologias foram sintetizadas por meio do método de precipitação controlada, denominadas "agulhas"(AG) e "donuts"(DN). Posteriormente, ambas as amostras foram submetidas a um processo hidrotérmico para a formação do óxido de níquel (NiO) sobre as partículas de ZnO, formando assim uma heteroestrutura. As amostras foram submetidas a caracterização estrutural, morfológica e composicional, e em seguida foram realizados testes de sensibilidade aos gases O₃, NO₂, CO e NH₃ para três diferentes temperaturas. A amostra de morfologia DN apresentou os melhores resultados de resposta em relação à AG para medidas realizadas com os gases O₃ e NO₂, enquanto a amostra de morfologia AG apresentou os melhores resultados de resposta em relação à morfologia DN para os gases CO e NH₃. A formação de uma heterojunção entre o ZnO e o NiO levou a um aumento da seletividade para a amostra de morfologia DN, sendo esta sensível apenas ao gás NO₂. A formação de uma heteroestrutura entre a amostra AG-ZnO e o NiO levou a um aumento da resposta em relação ao gás O₃. Ambas as amostras heteroestruturadas não apresentaram sensibilidade aos gases redutores.

Palavras-chaves: sensores de gases tóxicos, ZnO, heterojunção, NiO.

Abstract

TAGLIAFERRO, J.C. **Study of the effects of the morphology and heterojunction formation between ZnO (type p) and NiO (type n) in the detection of toxic gases** 2023. 96 p. Dissertation (Master) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2023.

The detection of different types of toxic gases and vapors has become increasingly important for environmental and human safety. Industrial and automotive emissions of gases such as carbon monoxide (CO), ozone (O₃), nitrogen dioxide (NO₂), and ammonia (NH₃) pose risks even at low concentrations and short exposure times. Therefore, in order to rapidly and efficiently detect these gases, it is important to develop sensors that have a fast response time and the ability to detect low concentrations of these gases. Among the materials studied for this purpose are semiconductor metal oxides (SMO), which have low response times and high sensitivity to different gases, as well as relative low cost and ease of preparation. However, SMO exhibit low selectivity and a high operating temperature (150-400 °C). These properties can be improved through changes in morphology, doping, or the formation of heterojunctions between two or more different materials. Among SMO, ZnO has been widely studied due to its electrical and thermal properties, low cost, and ease of synthesis in various morphologies. In this work, ZnO samples with two different morphologies were synthesized using the controlled precipitation method, referred to as "needles" (AG) and "donuts" (DN). Subsequently, both samples underwent a hydrothermal process for the formation of nickel oxide (NiO) on the surface of the ZnO particles, forming a heterojunction. The samples were subjected to structural, morphological, and compositional characterization, besides the sensitivity tests to gases O₃, NO₂, CO and NH₃ that were performed at three different temperatures. The DN morphology sample showed better response results compared to for measurements with gases O₃ and NO₂, while the AG morphology sample showed better response results compared to DN for gases CO and NH₃. The formation of a heterojunction between ZnO and NiO led to an increase in selectivity for the DN morphology sample, making it sensitive only to NO₂ gas. The formation of a heterostructure between the AG-ZnO sample and NiO increased the response towards O₃ gas. Both heterostructured samples showed no sensitivity to reducing gas.

Keywords: gas sensors, ZnO, heterojunction, NiO

Lista de figuras

Figura 1 – Mecanismos de funcionamento de sensores de gases a base de SMO de (a) tipo n e (b) tipo p	27
Figura 2 – Ilustração da camada de depleção formada pela adsorção de espécies de oxigênio na superfície do material	27
Figura 3 – Esquematização da definição dos tempos de resposta e recuperação. . .	29
Figura 4 – Efeito do tamanho de partícula na sensibilidade do gás CO.	30
Figura 5 – Efeito do tamanho da partícula na sensibilidade do WO_3 quando exposto a (a) NO_2 e (b) NO	31
Figura 6 – Efeito da espessura do filme e temperatura na resposta de sensores a base de ZnO	32
Figura 7 – (a) Resposta dos sensores F3, F5 e ZnO comercial quando expostos a 5 ppm de NO_2 para diferentes temperaturas de operação; (b) Resposta dos sensores F3, F5 e ZnO comercial a diferentes concentrações de NO_2 em suas respectivas temperaturas ótimas de operação.	33
Figura 8 – Resposta do SnO_2 dopado com Sm_2O_3 a diferentes concentrações de acetileno em diferentes umidades.	34
Figura 9 – Estrutura cristalina do ZnO , sendo os átomos em amarelo o zinco e em branco o oxigênio.	36
Figura 10 – a) Exposições do sensor a diferentes concentrações de CO e b) resposta a diferentes gases.	37
Figura 11 – Resposta de nanobarras de ZnO ao gás etanol em diferentes concentrações.	38
Figura 12 – Resposta da heterojunção entre ZnO e NiO em comparação ao ZnO e NiO para o gás acetona.	39
Figura 13 – (a) Gráfico de barras representando as respostas das amostras de NiO , CuO e $NiO@CuO$ em diferentes proporções quando expostas a diferentes concentrações de NO_2 (b) Gráfico de barras representando os tempos de resposta para as amostras quando expostas ao NO_2	40
Figura 14 – Diagrama do diagrama de bandas na interface de uma heterojunção entre semicondutores n e p.	42
Figura 15 – Esquematização do eletrodo utilizado para a deposição do material sensor.	50

Figura 16 – Esquemática do sistema de gás construído pelo grupo NaCA.	51
Figura 17 – Difractogramas de raios-X obtidos para as morfologias "agulhas"(AG) e "donuts"(DN) de ZnO e das heteroestruturas de ZnO/NiO	56
Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a, b) Agulhas - ZnO e (c, d) Donuts - ZnO	58
Figura 19 – Histogramas de distribuição de tamanho para as amostras (a) diâmetro da amostra Agulhas - ZnO e (b) diâmetro da amostra Donuts - ZnO	59
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnO/NiO heteroestruturadas (a, b) morfologia AG-ZnO/NiO e (c, d) morfologia DN-ZnO/NiO	60
Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra heteroestruturada AG-ZnO/NiO.	61
Figura 22 – Imagem em alta resolução apresentando a distância entre os planos cristalinos (002) do NiO.	62
Figura 23 – mapas EDS para os elementos (a) Zn (camada K), (b) Ni e (c) O.	63
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra heteroestruturada DN-ZnO/NiO (a) aumento de 79000 mil vezes e (b) aumento de 630000 vezes.	63
Figura 25 – Imagem em alta resolução apresentando a distância entre os planos cristalinos (002) da fase NiO.	64
Figura 26 – Mapas EDS para os elementos (a) Zn (camada K), (b) Ni e (c) O.	65
Figura 27 – Espectro survey de uma amostra de NiO, das amostras de ZnO (AG e DN) e das amostras de ZnO/NiO (AG e DN).	66
Figura 28 – Espectros de alta resolução do nível Zn 2p para as amostras (a) AG-ZnO (b) DN-ZnO (c) AG-ZnO/NiO e (d) DN-ZnO/NiO.	67
Figura 29 – Espectros em alta resolução do nível O 1s para as amostras (a) AG-ZnO (b) DN-ZnO (c) AG-ZnO/NiO e (d) DN-ZnO/NiO.	68
Figura 30 – Espectros em alta resolução do nível Ni 2p para as amostras (a) AG-ZnO/NiO e (b) DN-ZnO/NiO.	69
Figura 31 – Bandas de valência medidas por XPS das amostras Agulhas - ZnO, Donuts - ZnO, Agulhas - ZnO/NiO e Donuts - ZnO/NiO	70

Figura 32 – Curvas referentes às medidas da variação da resistência elétrica em função do tempo para o gás O ₃ para as amostras: (a, b, c) AG-ZnO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C, (d, e, f) DN-ZnO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C e (g, h, i) AG-ZnO/NiO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C.	73
Figura 33 – (a, b, c) respostas, tempos de respostas e tempos de recuperação para a amostra AG-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C (c, d, e) respostas, tempos de respostas e tempos de recuperação para a amostra DN-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C e (f, g, h) respostas, tempos de respostas e tempos de recuperação para a amostra AG-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.	74
Figura 34 – Comparação de (a) resposta e (b) tempo de resposta para as medidas de O ₃ com concentração de 0,05 ppm das amostras AG-ZnO, DN-ZnO, AG-ZnO/NiO e DN-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.	75
Figura 35 – Curvas referentes às medidas da variação da resistência elétrica em função do tempo para o gás NO ₂ para as amostras: (a, b, c) AG-ZnO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C, (d, e, f) DN-ZnO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C, (g, h) AG-ZnO/NiO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C e (i, j, k) DN-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.	76
Figura 36 – (a, b) respostas e tempos de respostas para a amostra AG-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C (c, d) respostas e tempos de respostas para a amostra DN-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C, (e, f) respostas, tempos de respostas para a amostra AG-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C e (g, h) respostas, tempos de respostas para a amostra DN-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.	77
Figura 37 – Comparação de (a) resposta e (b) tempo de resposta para as medidas de NO ₂ com concentração de 0,05 ppm das amostras AG-ZnO, DN-ZnO, AG-ZnO/NiO e DN-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.	78
Figura 38 – Curvas referentes às medidas da variação da resistência elétrica em função do tempo para o gás CO para as amostras: (a, b) AG-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C, (c, e d) DN-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C.	79

Figura 39 – (a, b) respostas e tempos de respostas para a amostra AG-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C (c, d) respostas e tempos de respostas para a amostra DN-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C.	80
Figura 40 – Comparação de (a) resposta e (b) tempo de resposta para as medidas de CO com concentração de 30 ppm das amostras AG-ZnO e DN-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C	80
Figura 41 – Curvas referentes às medidas da variação da resistência elétrica em função do tempo para o gás NH ₃ para as amostras: (a, b e c) AG-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C, (d e e) DN-ZnO nas temperaturas de 200 e 250 °C.	81
Figura 42 – (a, b) respostas e tempos de resposta para a amostra AG-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C (c, d) respostas e tempos de respostas para a amostra DN-ZnO nas temperaturas de 200 e 250 °C.	82
Figura 43 – Comparação de (a) resposta e (b) tempo de resposta para as medidas de NH ₃ com concentração de 11,1 ppm das amostras AG-ZnO e DN-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.	82
Figura 44 – Análise da seletividade das amostras AG-ZnO, DN-ZnO, AG-ZnO/NiO e DN-ZnO/NiO em relação aos gases O ₃ , NO ₂ , CO e NH ₃ nas temperaturas de (a) 200 °C, (b) 250 °C e (c) 300 °C	84

Lista de tabelas

Tabela 1 – Resposta típica da resistência elétrica de acordo com a natureza do semicondutor e do tipo de gás analisado.	28
Tabela 2 – Dados obtidos a partir da análise dos difratogramas de raios-X das amostras de ZnO e das amostras heteroestruturadas de ZnO/NiO. . . .	57
Tabela 3 – Composição química das amostras analisadas em at%.	66
Tabela 4 – Valor aproximado da energia das componentes do nível O 1s e quantidades de ligações atômicas em at%.	69
Tabela 5 – Picos, energias de ligação e bandas de valência para as amostras analisadas.	71
Tabela 6 – Concentrações e temperaturas de operação utilizadas para a análise da seletividade dos sensores.	83

Sumário

1	Introdução	23
2	Revisão Bibliográfica	25
2.1	Mecanismo de Funcionamento dos Sensores de Gases a Base de SMO	25
2.2	Fatores que Influenciam as Propriedades Sensoras de um SMO	29
2.2.1	Tamanho da Partícula	29
2.2.2	Efeito da Espessura do Filme e Área Superficial nas Propriedades Sensoras	31
2.2.3	Efeito da Umidade do Ar nas Propriedades Sensoras	33
2.2.4	Efeito da Dopagem nas Propriedades Sensoras	34
2.3	O Óxido de Zinco como Sensor de Gases Tóxicos	35
2.4	Heteroestruturas na Detecção de Gases Tóxicos	38
2.4.1	Alinhamento das Bandas de Energia nas Heterojunções de Tipo n-p	41
2.5	Método de Síntese: Precipitação Controlada	42
3	Objetivos	45
4	Metodologias	47
4.1	Síntese das Partículas de ZnO	47
4.2	Síntese das Heteroestruturas de ZnO/NiO e da Amostra de NiO	48
4.3	Caracterização Estrutural, Morfológica e Química das Amostras Obtidas	49
4.4	Preparação dos Eletrodos para as Medidas de Sensibilidade aos Gases Tóxicos	49
4.5	Equipamento Utilizado nas Medidas de Detecção dos Gases Tóxicos	50
4.5.1	Gás O ₃	51
4.5.2	Gás CO	52
4.5.3	Gás NO ₂	52

4.5.4	Gás NH ₃	52
5	Resultados e Discussão	55
5.1	Caracterização Estrutural	55
5.1.1	Caracterização Estrutural das Partículas de ZnO	55
5.2	Caracterização Morfológica das Amostras de ZnO e da Heterojunção ZnO/NiO	57
5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	60
5.3.1	Amostra Heteroestruturada AG-ZnO/NiO	60
5.3.2	Amostra Heteroestruturada DN-ZnO/NiO	63
5.4	Caracterização Química e Composicional das Partículas de ZnO e ZnO/NiO	65
5.5	Medidas de Detecção de Gases Tóxicos	72
5.5.1	Propriedades de Detecção em Relação ao Gás O ₃	72
5.5.2	Propriedades de Detecção em Relação ao Gás NO ₂	75
5.5.3	Propriedades de Detecção em Relação ao Gás CO	78
5.5.4	Propriedades de Detecção em Relação ao Gás NH ₃	81
5.6	Análise da Propriedade de Seletividade	83
6	Conclusões	85
	Referências	87

1 Introdução

A detecção de diferentes tipos de gases e vapores tóxicos tem tornado-se cada vez mais importante para a segurança ambiental e humana. Emissões industriais e automotivas de gases como monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂) representam risco mesmo em baixas concentrações e tempos curtos de exposição, portanto, a fim de detectar estas baixas quantidades de forma rápida e eficiente é importante o desenvolvimento de sensores com rápido tempo de resposta e capacidade de detecção de baixas concentrações destes gases^[1].

A demanda criada por estes sensores de gases tem ampliado a busca por materiais que apresentem uma melhor sensibilidade, seletividade e rápida resposta ao gás analisado, além de um tempo de recuperação curto após a exposição ao gás. Ao serem expostos a diferentes gases, estes materiais devem apresentar alterações reversíveis em suas propriedades físicas e químicas, podendo assim ser utilizados como dispositivos de detecção^[2].

Diferentes materiais têm sido utilizados como sensores de gases, como por exemplo, os polímeros semicondutores^[3,4], nanotubos de carbono^[5,6] e os óxidos metálicos semicondutores (SMO)^[7].

Dentre estes materiais, os SMO apresentam as melhores características em termos de tempo de resposta e sensibilidade a diferentes gases, além de apresentarem um baixo custo e facilidade de fabricação. Os SMO apresentam mudanças na resistência elétrica de acordo com o gás a que são expostos; no caso dos SMO do tipo n, gases oxidantes como o ozônio (O₃) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) causam um aumento na resistência elétrica do material, enquanto gases redutores como o monóxido de carbono (CO) e a amônia causam uma diminuição na resistência elétrica do material.

Entretanto, os SMO apresentam uma baixa seletividade e uma relativa alta temperatura de operação, entre 150 °C e 400 °C. Estas características podem ser melhoradas através de mudanças estruturais e químicas do material, bem como sua associação com outro tipo de material.

Atualmente, a melhora da seletividade e da temperatura de operação são focos de pesquisa intensa na área de sensores de gases. Estas propriedades podem ser melhoradas através de mudanças na morfologia, pela dopagem ou pela formação de heterojunções entre dois ou mais diferentes materiais^[8-13].

As morfologias podem ser categorizadas por sua dimensionalidade^[14] e materiais apresentando diferentes morfologias podem ser obtidas através de diferentes metodologias de síntese, como processamento hidrotérmico, oxidação térmica, processamento sol-gel, deposição de camada atômica, precipitação controlada, etc. que apresentam uma alta área superficial^[15] e uma grande quantidade de sítios ativos^[16], que são parâmetros importantes nos materiais sensores de gases.

Dispositivos sensores heteroestruturados baseados em SMO têm ganhado importância na área de sensores de gases devido a seu maior desempenho em comparação aos mesmos materiais quando utilizados individualmente^[17]. A interface entre os dois materiais nanoestruturados modifica o mecanismo de transporte de cargas e aumenta a área superficial com a qual o gás é capaz de reagir ao formar uma única plataforma de detecção composta por dois materiais nanoestruturados.

Desta forma, os objetivos deste trabalho foram realizar a síntese de partículas de ZnO apresentando diferentes morfologias através do método da precipitação controlada a fim de analisar como suas características morfológicas afetam as propriedades sensoras do ZnO. Além disso, heteroestruturas entre o ZnO e o NiO foram sintetizadas por meio do método hidrotérmico e as propriedades sensoras desta heterojunção foram comparadas com as propriedades do composto ZnO.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Mecanismo de Funcionamento dos Sensores de Gases a Base de SMO

Quando exposto a um gás alvo, a resposta típica de um sensor à base de SMO é uma alteração em sua resistência elétrica (ou condutância). Essa alteração ocorre por conta da interação química entre as moléculas do gás alvo e as espécies reativas de oxigênio que se encontram adsorvidas na superfície do material. A quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do material depende da área superficial, que pode ser alterada por meio da mudança da morfologia, assim como por modificações na porosidade, dopagens e construção de heterojunções^[18-21].

O mecanismo de funcionamento dos sensores de gases SMO, é baseado no processo de adsorção/dessorção de oxigênio, onde o tipo de interação do gás analisado com a superfície do sensor está diretamente relacionada a resposta esperada. Quando os óxidos metálicos semicondutores são expostos ao ar atmosférico a determinadas temperaturas, moléculas de oxigênio são quimicamente adsorvidas na superfície das partículas dos SMO e capturam elétrons da banda de condução do material, formando íons de oxigênio^[18].

Desta forma, a temperatura de operação tem uma grande influência no funcionamento dos sensores de gases à base de SMO. Em baixas temperaturas a quantidade de elétrons excitados termicamente é pequena, o que faz com que a formação de espécies reativas de oxigênio seja baixa. Além disso, este pequeno número de sítios reativos é termicamente estável e com grande energia de adsorção, tornando o mecanismo de funcionamento do sensor menos eficiente e resultando em piores desempenhos^[10]. Na temperatura de operação da maioria dos SMO, que varia entre 100 e 450 °C, os tipos de espécies reativas de oxigênio que podem ser adsorvidas na superfície dependem da temperatura de operação do sensor e são O_2^- , O^- e O^{2-} , de acordo com as reações abaixo^[22]:

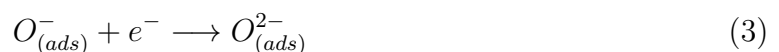
Para $T < 150^\circ C$:



Para $150^\circ C < T < 400^\circ C$:



Para $T > 400^\circ C$:



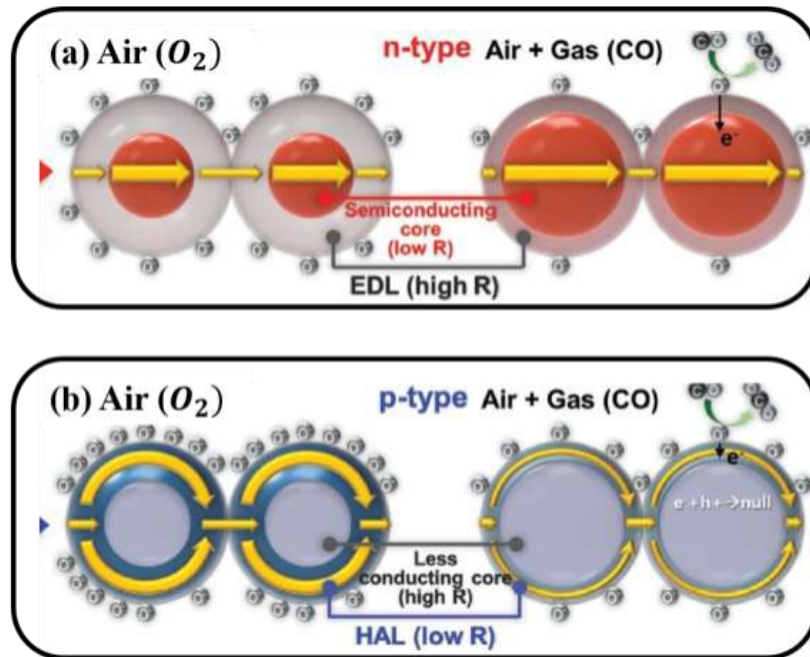
Para um semicondutor de tipo n, os elétrons são capturados da banda de condução do SMO pelos íons de oxigênio, o que torna a região próxima à superfície deficiente em elétrons e leva a uma região de depleção de cargas na superfície do material (*space-charge layer*), além de propiciar a criação de uma barreira de potencial (Λ_{ar}) e de uma deformação na banda de condução^[22]. A altura e profundidade da camada de depleção são dependentes da quantidade e tipo de espécies de oxigênio adsorvidas. Para que o material se torne condutor, o diâmetro das partículas deve ter pelo menos o dobro da largura da camada de depleção e o elétron deve vencer esta barreira^[2].

Já nos sensores de tipo p, os oxigênios ionizados oferecem uma maior quantidade de buracos à banda de condução, gerando uma camada de acumulação de buracos que também leva à criação de uma barreira de potencial e de um dobramento nas bandas de condução das partículas. Para que o material conduza eletricidade, a partícula deve ser duas vezes maior que a largura da camada de acumulação.

Há uma diferença nos mecanismos de condução de cargas entre os semicondutores de tipo p e n^[23,24]. Em semicondutores tipo n, a condução é explicada por uma conexão em série entre a camada de depleção de elétrons e o núcleo da partícula, já para os semicondutores tipo p a condução pode ser explicada por um arranjo paralelo entre a camada de acumulação de buracos e o núcleo da partícula (Figura 1). Por consequência, os SMO de tipo n têm uma resistência elétrica maior e conduzem eletricidade de forma mais eficiente, sendo que a variação da resistência é em geral maior em óxidos metálicos de tipo n quando os materiais de diferentes naturezas são expostos a um mesmo gás.

Isso ocorre porque as cargas negativas adsorvidas (O_2^- e O^-) na superfície de um material do tipo n aumenta a barreira de potencial a passagem de corrente enquanto essas cargas adsorvidas na superfície de um material do tipo p aumenta o caminho livre a passagem de corrente^[24]. Uma esquematização do mecanismo de condução elétrica nos materiais SMO está apresentada na Figura 1.

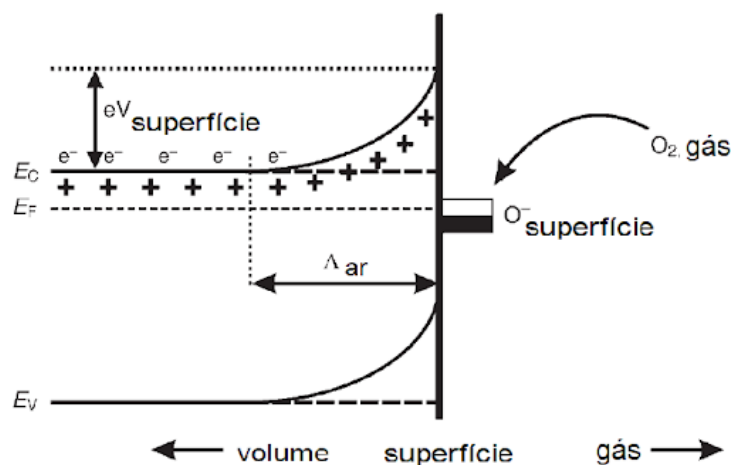
Figura 1 – Mecanismos de funcionamento de sensores de gases a base de SMO de (a) tipo n e (b) tipo p



Fonte: Jeong et al. (2020)^[24]

O aumento da temperatura facilita o processo de adsorção do oxigênio pois aumenta a mobilidade das moléculas. Para temperaturas entre 150 a 400 °C, a principal espécie de oxigênio adsorvida é o O^- . A formação da camada de depleção está ilustrada na Figura 2.

Figura 2 – Ilustração da camada de depleção formada pela adsorção de espécies de oxigênio na superfície do material



Fonte: adaptação de Wang Chengxiang, (2010)^[25]

Quando o sensor tipo n é exposto a um gás oxidante, como o O_3 , as moléculas do gás capturam os elétrons da banda de condução do ZnO e interagem com as espécies

de oxigênio adsorvidas na superfície do sensor^[22], o que resulta em uma diminuição da densidade de portadores de carga na banda de condução do SMO e como consequência, observa-se um aumento na resistência elétrica.

Nos semicondutores de tipo p, os portadores de carga são os buracos, o que provoca alterações na dinâmica de transporte de cargas. O comportamento de um SMO tipo p quando exposto a um gás apresenta características contrárias às discutidas anteriormente, ou seja, durante a exposição a um gás oxidante observa-se uma redução da resistência elétrica, pois ocorre um aumento da quantidade de portadores de carga disponíveis para a condução. Já na exposição a um gás redutor ocorre a recombinação dos elétrons disponíveis nas moléculas do gás e dos buracos existentes na banda de condução do material, o que diminui a quantidade de buracos disponíveis para a condução e aumenta a resistência elétrica do semicondutor^[2]. Um resumo destas características está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Resposta típica da resistência elétrica de acordo com a natureza do semicondutor e do tipo de gás analisado.

Classificação do semicondutor	Resposta a um gás oxidante	Resposta a um gás redutor
Tipo n	Aumento da resistência	Diminuição da resistência
Tipo p	Diminuição da resistência	Aumento da resistência

Fonte: Adaptado de Dey (2018)^[2]

A performance dos sensores de gases pode ser avaliada de acordo com diferentes parâmetros: resposta, tempo de resposta, tempo de recuperação, seletividade, limite de detecção e estabilidade^[26]. A resposta, ou sensibilidade para um semicondutor de tipo n é definida como a razão entre a resistência elétrica do dispositivo quando exposto ao ar e quando exposto ao gás analito, como mostrado nas Equações 4 e 5.

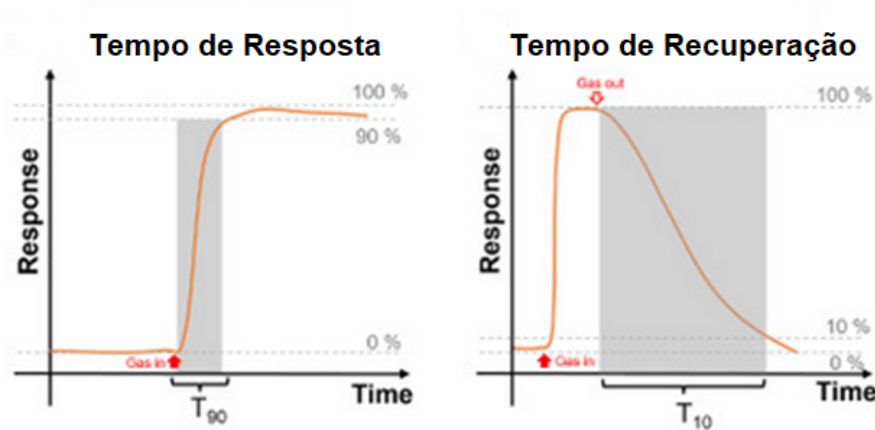
$$R_{\text{ox}} = \frac{R_g}{R_a} \quad \text{para um gás oxidante} \quad (4)$$

$$R_r = \frac{R_a}{R_g} \quad \text{para um gás redutor} \quad (5)$$

onde R_a é a resistência do semicondutor quando exposto ao ar seco e R_g é a resistência do sensor quando exposto a um gás de interesse.

O tempo de resposta é definido como o tempo necessário para que o semicondutor, quando exposto ao gás analito, atinja 90% da sua resistência de saturação, ou seja, quando a resistência do sensor exposto ao gás se torna constante. Já o tempo de recuperação representa o tempo necessário para que a resistência do semicondutor retorne ao seu valor de base a partir do momento que a exposição ao gás é cessada^[2], como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Esquemática da definição dos tempos de resposta e recuperação.



Fonte: Franco *et al.* (2022)^[27]

2.2 Fatores que Influenciam as Propriedades Sensoras de um SMO

2.2.1 Tamanho da Partícula

O tamanho das partículas causa um grande efeito no desempenho do sensor, sendo que partículas menores são mais reativas^[28]. Para partículas com um tamanho de grão muito maior do que a largura da camada de depleção ($D \gg 2L$), a condutância é limitada pela barreira Schottky, que é a barreira de potencial criada pela interface entre grãos. A altura da barreira energética entre grãos é um importante fator na sensibilidade do material, que pode ser aproximada pela Equação de Arrhenius^[29]:

$$\sigma = \sigma_0 - eV_s kT \quad (6)$$

onde σ_0 é a condutância intragranular, eV_s é a energia potencial da barreira na interface entre duas partículas, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta^[29]. A energia potencial eV_s depende da concentração dos íons oxigênio adsorvidos quimicamente na superfície das partículas, de dopantes adicionados e do tamanho das

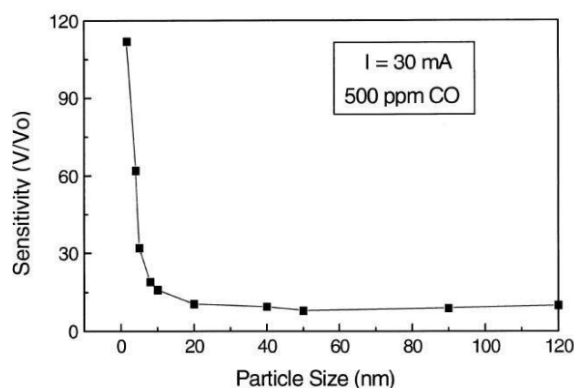
partículas, principalmente quando estas são reduzidas à largura da camada de depleção (L).

A largura da camada de depleção não tem relação direta com o tamanho da partícula. Se a partícula for muito maior que L , o dobramento das bandas de condução é restrita apenas à região superficial e a sensibilidade se torna praticamente independente do tamanho da partícula, e caso o tamanho seja reduzido à ordem de grandeza da camada de depleção, a partícula inteira participa das reações sólido-gás, o que muda dramaticamente suas propriedades e causa uma melhora substancial na resposta do sensor^[30].

Caso a partícula tenha um tamanho intermediário ($D = 2L$), a condutância é afetada pelos pescoços formados entre partículas, neste caso, o caminho condutor entre nos pescoços entre grãos é pequeno e afeta a condutância de forma negativa a sensibilidade do sensor^[31].

Lu *et al.*^[32] sintetizaram partículas de SnO_2 para a detecção simultânea de CO , H_2 e CH_4 com tamanhos de 2, 5, 8, 10, 20, 50, 120 e 300 nm e realizou testes de sensibilidade ao gás CO com concentração de 500 ppm. Foi reportado que quanto menor o tamanho da partícula, maior a sensibilidade do sensor. Entretanto, para tamanhos acima de 50 nm, não houve mudança significativa na sensibilidade da amostra. Testes realizados em temperaturas entre 20 e 150 °C mostraram que as amostras com partículas de tamanho entre 8 e 10 nm apresentaram tempo de resposta e recuperação menores, como apresentado na Figura 4. Entretanto, testes de estabilidade mostraram que para tamanhos de partícula menores que 20 nm houve modificação no valor da resistência, principalmente em amostras com os menores tamanhos de partícula^[32].

Figura 4 – Efeito do tamanho de partícula na sensibilidade do gás CO .



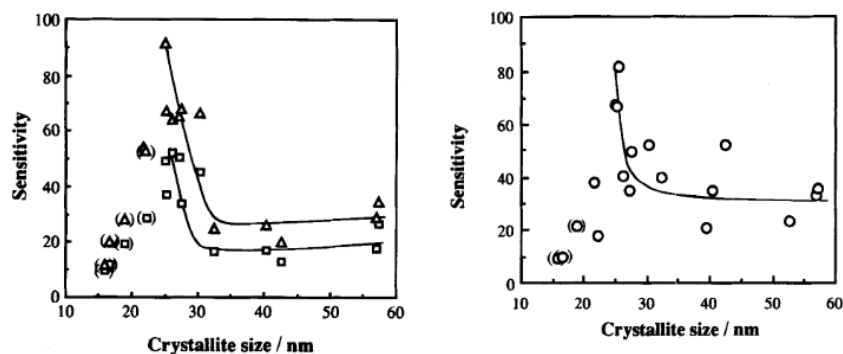
Fonte: Lu *et al.* (2000)^[32]

Ansari *et al.*^[33] obtiveram resultados que corroboram os de Xu *et al.*^[34], variando o tamanho das partículas de SnO₂ entre 20 e 50 nm e realizando medidas de sensibilidade ao gás H₂ com concentração de 300 ppm.

Tamaki *et al.*^[35] estudaram nanopartículas de óxido de tungstênio (WO₃) na detecção de óxidos de nitrogênio (NO e NO₂). Para sensores expostos a 5 e 10 ppm de NO₂ com tamanhos maiores que 33 nm, não foi observada uma dependência do tamanho na sensibilidade, entretanto, na diminuição de 33 para 25 nm, houve um aumento significativo na sensibilidade do sensor e para partículas menores que 25 nm, foi observada uma diminuição na sensibilidade.

No teste realizado com 200 ppm de NO diluído em ar, partículas com tamanhos menores que 29 nm apresentaram maior sensibilidade, porém, uma maior instabilidade foi observada devido a ações de oxidação catalítica do NO na superfície do material. Os resultados são apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Efeito do tamanho da partícula na sensibilidade do WO₃ quando exposto a (a) NO₂ e (b) NO



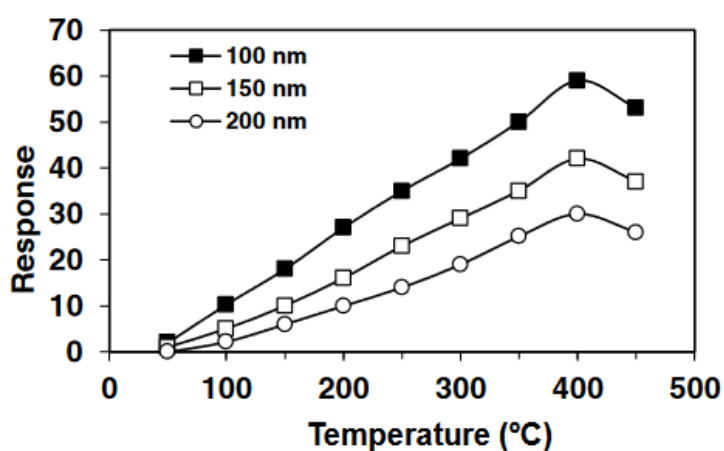
Fonte: Tamaki *et al.* 1994^[35]

2.2.2 Efeito da Espessura do Filme e Área Superficial nas Propriedades Sensoras

Para que o sensor seja o mais eficiente possível, é necessário que se tenha a maior quantidade possível de sítios ativos disponíveis para a adsorção química do oxigênio, o que pode ser atingido ao aumentar a área superficial total do filme. Além do tamanho das partículas, as porosidades desempenham um papel importante no aumento da área superficial, e a espessura do filme tem influência na taxa de difusão do gás analito pelo material. Sendo assim, estruturas porosas e filmes finos são preferíveis para a construção de sensores de gás.

Teimoori *et al.* estudaram a dependência da espessura de filmes de ZnO na detecção de gás hidrogênio (H_2). Ao avaliar filmes com 100, 150 e 200 nm de espessura foi concluído que os filmes de 100 nm apresentaram a melhor resposta e menor tempo de resposta, e que a sensibilidade ao H_2 diminui com o aumento da espessura, como apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Efeito da espessura do filme e temperatura na resposta de sensores a base de ZnO.

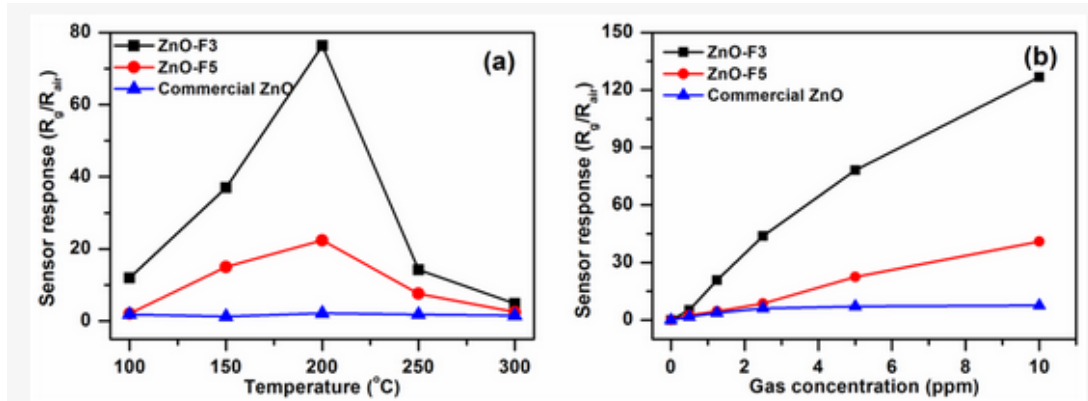


Fonte: Teimoori *et al.* 2015^[36]

Korotcenkov *et al.*^[37] avaliou os efeitos da espessura em sensores de SnO_2 para os gases O_3 e H_2 e os resultados indicam que os filmes finos apresentam tempos de resposta mais rápidos, e para baixas temperaturas (200 °C) a resposta ao ozônio também é maior para filmes mais finos^[37].

Chang *et al.*^[38] sintetizou partículas de ZnO com diferentes morfologias e porosidades, com a morfologia "flores" (F3) apresentando uma área superficial de 72,8 m^2/g e a morfologia "plaquetas" (F5) com área superficial de 52,4 m^2/g . Os sensores foram expostos a diferentes concentrações de NO_2 e a diferentes temperaturas, a fim de avaliar a resposta e a melhor temperatura de operação para este gás. Os resultados de Chang *et al.*^[38] mostram que a morfologia que apresenta maior área superficial tem também a maior resposta, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 – (a) Resposta dos sensores F3, F5 e ZnO comercial quando expostos a 5 ppm de NO₂ para diferentes temperaturas de operação; (b) Resposta dos sensores F3, F5 e ZnO comercial a diferentes concentrações de NO₂ em suas respectivas temperaturas ótimas de operação.



Fonte: Chang *et al.* 2009^[39]

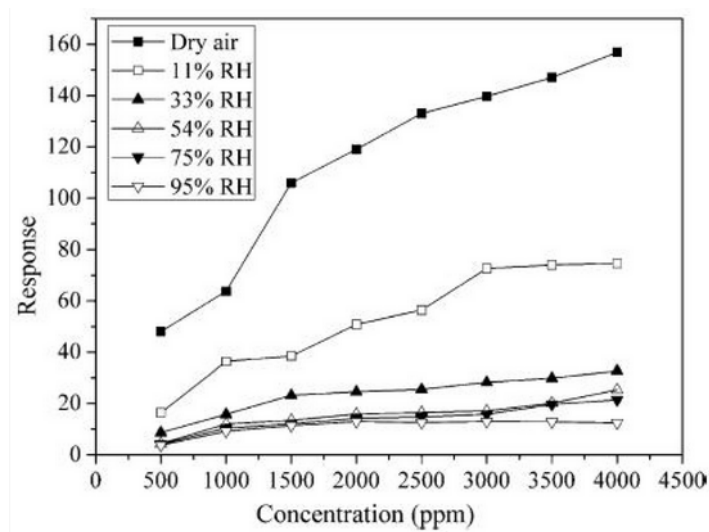
2.2.3 Efeito da Umidade do Ar nas Propriedades Sensoras

A umidade do ar é um parâmetro que influencia nas propriedades sensoras dos materiais. Entre 100 e 500 °C, que é a faixa em que se encontram as temperaturas de operação dos sensores à base de SMO, o contato com vapor de água induz a adsorção de grupos OH na superfície das partículas, o que resulta em uma menor quantidade de sítios ativos disponíveis para participar do processo de adsorção e dessorção química do oxigênio.

Além disso, a adsorção de água causa uma queda no valor de base da resistência elétrica do material, tornando-o menos sensível. A camada de água também pode servir como barreira para a reação entre o gás analito e os sítios ativos da superfície da partícula, o que leva a maiores tempos de resposta e recuperação^[25].

Qi *et al.*^[40] investigaram a influência da umidade na sensibilidade de partículas de SnO₂ dopado com Sm₂O₃ na detecção do gás acetileno e constatou que a resposta diminui significativamente com a umidade do ar. Outro importante resultado é o de que a concentração de saturação do sensor, ou seja, a concentração a partir da qual o sensor não consegue diferenciar uma concentração da outra foi reduzida de 4000 ppm para 3000 ppm, os resultados obtidos por Qi *et al.* estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Resposta do SnO₂ dopado com Sm₂O₃ a diferentes concentrações de acetileno em diferentes umidades.



Fonte: Qi *et al.* 2008^[40]

2.2.4 Efeito da Dopagem nas Propriedades Sensoras

A adição de átomos a baixas concentrações na estrutura cristalina dos SMO pode melhorar a sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e recuperação, estabilidade e reduzir a temperatura de operação dos sensores^[2]. A adição de diferentes metais causa diferentes efeitos nas características dos materiais sensores e pode diminuir ou eliminar aspectos indesejados do ponto de vista estrutural e das características físicas dos semicondutores.

A dopagem afeta a microestrutura do cristal, a quantidade de vacâncias de oxigênio e a largura do *band gap* do material, o que pode causar melhoras no desempenho dos sensores. Metais de transição (como o Fe, Cu, Ni, etc.) são muito utilizados como dopantes e se mostram hábeis em melhorar a sensibilidade dos sensores^[41–43]. Já a adição de metais nobres provoca além de uma melhora na sensibilidade uma diminuição dos tempos de resposta e recuperação.^[44,45] Há dois modos em que a influência de dopantes pode ser explicada: pela sensibilização eletrônica e química.

Na sensibilização eletrônica, o dopante em seu estado oxidado é um aceitador de elétrons do semicondutor principal, o que induz uma camada de depleção de cargas (*space-charge layer*) próxima à interface. Quando o material entra em contato com um gás analito redutor, por exemplo, o dopante é reduzido e libera elétrons de volta ao semicondutor.

Neste mecanismo as moléculas de um gás analito reagem com a superfície do dopante, formando espécies reativas no local e então, através de um processo chamado *spillover mechanism* (ou transbordamento), onde estas moléculas migram para a superfície do semiconductor principal e se ionizam, sendo adsorvidas no SMO. Como consequência, a camada de oxigênio que recobre o semiconductor é reduzida, o que provoca também uma diminuição da energia potencial de superfície (eV_s) acompanhada de uma mudança na condutância da superfície^[46,47]. O mecanismo destas duas formas de sensibilização por dopantes está apresentado na Figura ??.

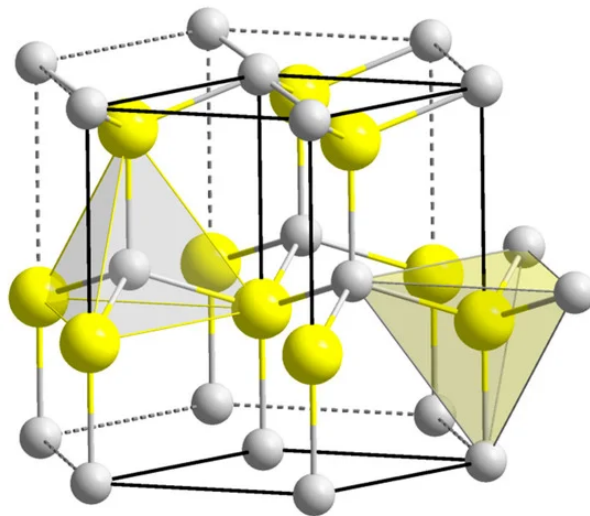
2.3 O Óxido de Zinco como Sensor de Gases Tóxicos

O óxido de zinco (ZnO) é um material amplamente utilizado em sensores de gases tóxicos por conta de suas ótimas propriedades físicas e químicas. O ZnO é um semiconductor de tipo n com gap direto de 3.37 eV, alta mobilidade de elétrons, boas propriedades elétricas e estabilidade térmica que o torna ideal para a aplicação em sensores de gases^[27].

O ZnO é um material estudado para diversas aplicações por conta de suas propriedades. Há na literatura aplicações piezoelétricas, ópticas e térmicas, sendo empregado em células fotovoltaicas, diodos emissores de luz (LED), lasers, *displays* de cristal líquido e sensores piezoelétricos^[48], além de ser um material que pode ser obtido por diversas rotas de síntese, como a precipitação controlada, método hidrotérmico, sol gel, entre outras^[49-51], com diferentes morfologias e dopagens^[19,20].

A estrutura cristalina do ZnO é hexagonal, conhecida como wurtzita, do grupo espacial P63mc com parâmetros de rede $a = 0,325$ nm, $c = 0,521$ nm e densidade 5,6 g/cm³^[52] que pode ser descrita como duas redes hexagonais entrelaçadas de zinco e oxigênio. Para cada Zn²⁺ há quatro O²⁻ coordenados em um arranjo tetraédrico^[53], como apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Estrutura cristalina do ZnO, sendo os átomos em amarelo o zinco e em branco o oxigênio.



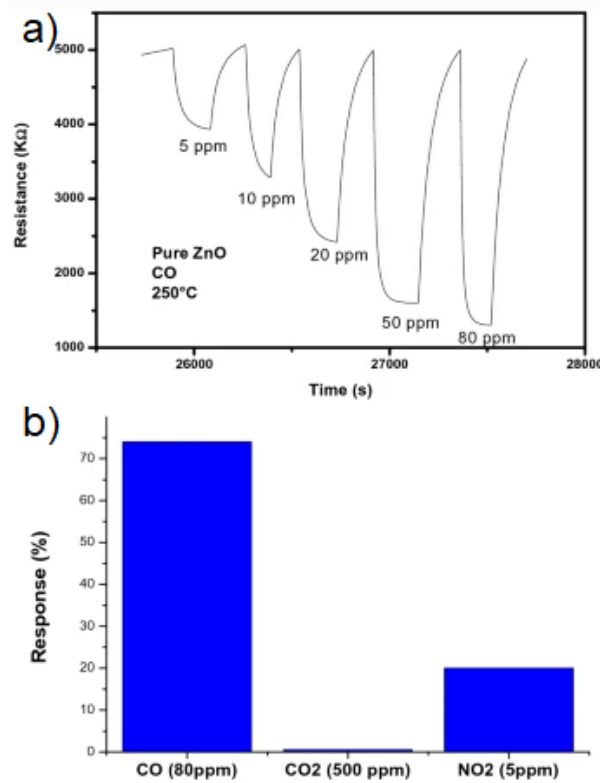
Fonte: Borysiewicz (2019)^[54]

Além da estrutura cristalina descrita acima, o óxido de zinco também apresenta as estruturas de blenda e *rock salt*, sendo estas instáveis em condições de pressão e temperatura ambientes. O ZnO apresenta planos polares causados pela interpolação de íons Zn^{2+} e O^{2-} na estrutura hexagonal da wurtzita, sendo estes os planos $(0001) \text{Zn}_{2p}$ e o $(000\bar{1})\text{O}^{-}$ ^[55] que conferem ao material uma polarização espontânea na direção c .

O ZnO apresenta ótimas propriedades sensoras para diversos gases tóxicos, como o ozônio (O_3), o monóxido de carbono (CO), a acetona (propanona), dióxido de nitrogênio (NO_2), etanol e hidrogênio (H_2)^[56-60]. A variedade de gases aos quais o ZnO é sensível indica uma baixa seletividade, entretanto a seletividade pode ser melhorada por mudanças de forma das partículas, tamanho e temperatura de operação^[57].

Hjiri *et al.*^[57] sintetizou nanopartículas de ZnO pela rota sol-gel com tamanho médio de 50 nm e realizou testes de sensibilidade acerca dos gases CO , CO_2 e NO_2 na temperatura de 250 °C. O sensor se mostrou muito mais sensível ao gás CO , com uma resposta de 74% e tempos de resposta e recuperação de 21 e 70 segundos respectivamente, além de apresentar ótima estabilidade ao longo do tempo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – a) Exposições do sensor a diferentes concentrações de CO e b) resposta a diferentes gases.

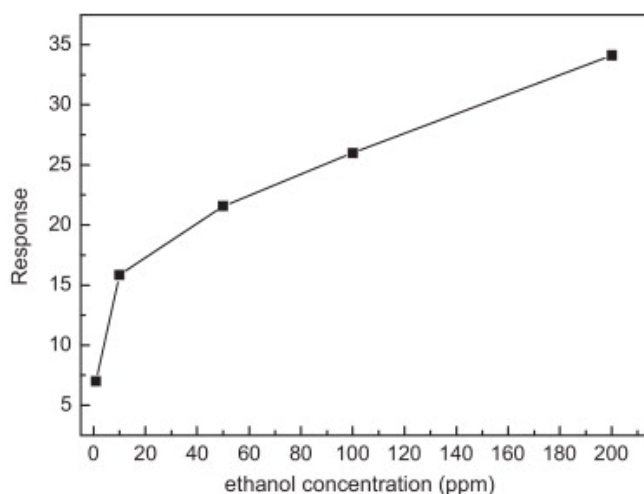


Fonte: Hjiri *et al.* (2020)^[57]

Sonker *et al.*^[58] produziu nanopétalas de ZnO por meio do método de precipitação para a detecção de NO₂. Testes de resposta foram realizados para a concentração de 20 ppm do gás com tempos de resposta e recuperação de 1,42 e 1,71 minutos respectivamente.

O trabalho de Wang *et al.*^[60] reportou a produção de nanobarras de ZnO por meio da síntese hidrotérmica para a detecção de etanol. A temperatura de operação ótima encontrada foi de 320 °C com tempos de resposta e recuperação abaixo de um minuto. Os sensores foram funcionais a baixas concentrações de até 1 ppm e apresentaram reversibilidade total a altas concentrações, como mostra a Figura 11.

Figura 11 – Resposta de nanobarras de ZnO ao gás etanol em diferentes concentrações.



Fonte: Wang *et al.* (2012)^[60]

A fim de facilitar a detecção de baixas concentrações de gases, é necessário aumentar o máximo possível a quantidade de sítios ativos de oxigênio que podem participar da reação de adsorção/dessorção. O controle da morfologia é um dos modos estudados para a melhora nas propriedades do óxido de zinco, sendo as morfologias nanoestruturadas com alta área superficial específica (área/volume) as mais promissoras.

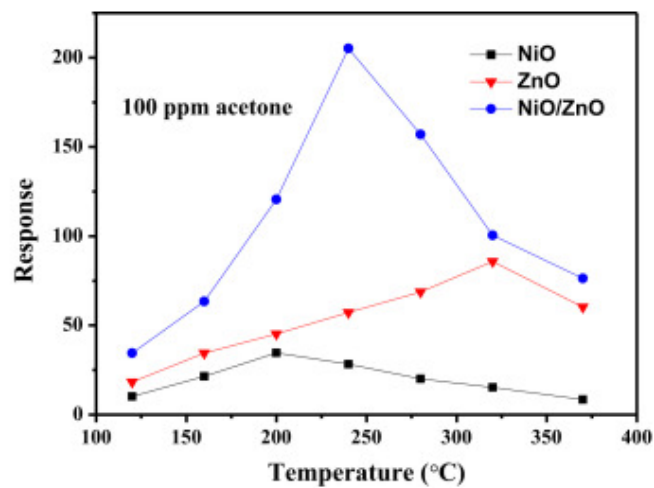
2.4 Heteroestruturas na Detecção de Gases Tóxicos

De forma a melhorar as propriedades do sensor, principalmente no que diz respeito a seletividade, a formação de heteroestruturas entre diferentes óxidos metálicos semicondutores tem sido explorada. Heteroestruturas são formadas pelo contato de dois semicondutores diferentes, e em nível microscópico, são denominadas heterojunções.

Da física do estado sólido é conhecido que ao estabelecer um contato entre dois diferentes semicondutores, os níveis de Fermi, que é o nível mais energético que pode ser ocupados por elétrons, tendem a se equilibrar, fazendo com que elétrons de maior energia fluam através da interface para níveis desocupados de menor energia e criando uma região de depleção de portadores de carga nesta interface^[18] para heterojunções de tipo p-n ou n-p. Uma barreira de potencial é formada na interface por conta da flexão banda eletrônica causada pela diferença nos níveis de Fermi originais dos materiais, portanto os portadores de carga devem superar esta barreira de potencial para atravessar a interface.

As heterojunções p-n e n-p são amplamente estudadas atualmente, apresentando melhores características de resposta, seletividade, tempo de resposta e recuperação em comparação aos materiais constituintes separadamente^[61]. Lu *et al.* sintetizou nanofolhas porosas de óxido de níquel (NiO) sobre nanobarras hexagonais de ZnO por meio de uma síntese hidrotérmica em dois passos. As partículas obtidas apresentaram uma alta resposta e seletividade em relação ao gás acetona em comparação com medidas realizadas com os materiais ZnO e NiO puros. Os resultados estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Resposta da heterojunção entre ZnO e NiO em comparação ao ZnO e NiO para o gás acetona.



Fonte: Lu *et al.* (2017)^[62]

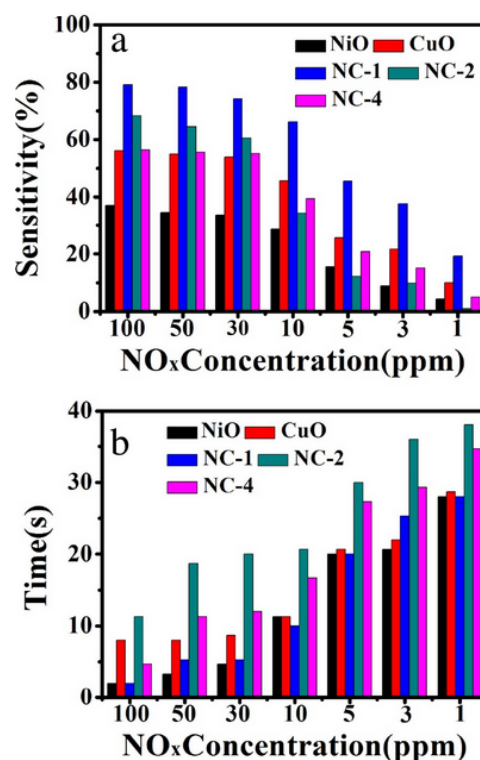
Heterojunções de tipo p-p e n-n também podem ser construídas. Contrariamente às junções p-n, onde há a criação de uma região de depleção de cargas pela recombinação de elétrons e buracos das bandas de condução dos materiais constituintes, nas junções n-n há apenas uma transferência de elétrons do material com nível de Fermi mais energético para o de menor energia, formando uma região de acumulação de cargas. A camada de acumulação pode ser consumida pela adsorção de oxigênio na superfície, o que aumenta a energia da barreira de potencial na interface e melhora a sensibilidade do sensor^[18].

Foi reportado por Deng *et al.* a construção de heteroestruturas de tipo n-n compostas por SnO₂ e ZnO. Nanofibras de SnO₂ foram sintetizadas por meio da técnica de electrospinning e em seguida, por meio da síntese hidrotérmica ocorreu o crescimento de cristais de ZnO com morfologia de nanobarras sobre as fibras de SnO₂. O compósito foi testado para a detecção de etanol, sulfeto de hidrogênio (H₂S), metano, acetona, CO,

metanol e acetileno, sendo o gás etanol o que apresentou melhores resultados de resposta, o que indica uma boa seletividade do sensor. Os tempos de resposta e recuperação variaram de 5 a 10 segundos nas medidas conduzidas a 320 °C para 20-500 ppm de etanol^[63].

Heterojunções de tipo p-p compostas por NiO e CuO foram sintetizadas por Xu *et al.* por meio de um processo hidrotérmico para a formação de Ni(OH)₂ seguido por um processo de refluxo do Ni(OH)₂ com acetato de cobre em diferentes proporções e subsequente adição de 0.1 g de NaOH à mistura para a precipitação das partículas. Após a calcinação foram obtidas nanofolhas de níquel decoradas com nanopartículas de cobre em proporções de Ni:Cu - 4:1, 2:1 e 1:1. As amostras foram utilizadas para testes de detecção do gás NO₂ com concentrações variando de 1 a 100 ppm a temperatura ambiente. Os resultados mostram que a amostra que apresentou melhores resultados de resposta foi a de proporção 1:1 de Ni:Cu, com respostas variando de 19,23 a 77,16% a depender da concentração e tempo de resposta variando entre 2 e 4,7 s. As amostras ainda apresentaram uma ótima seletividade do NO₂ em relação aos gases CO, CH₄ e H₂. Os resultados referentes à resposta e tempo de resposta se encontram na Figura 13

Figura 13 – (a) Gráfico de barras representando as respostas das amostras de NiO, CuO e NiO@CuO em diferentes proporções quando expostas a diferentes concentrações de NO₂ (b) Gráfico de barras representando os tempos de resposta para as amostras quando expostas ao NO₂.



Fonte: Xu *et al.* (2017)^[64]

2.4.1 Alinhamento das Bandas de Energia nas Heterojunções de Tipo n-p

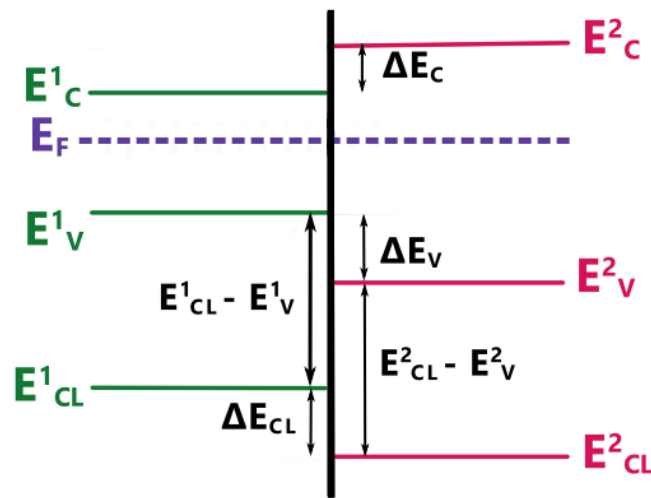
Um dos modelos disponíveis para determinar o *offset* das bandas de energia na interface das heterojunções é o método de Kraut. Este modelo foi desenvolvido levando em conta as propriedades de transporte de cargas na interface entre dois materiais, utilizando informações diretas obtidas por XPS^[65].

O método de Kraut consiste em medir a energia de ligação dos níveis do núcleo (E_{CL}) e do máximo da banda de valência (E_V) para as amostras dos semicondutores separadamente. Em seguida são realizadas medidas de XPS das amostras heteroestruturadas, a fim de obter as energias de ligação dos fotoelétrons ejetados da camada de núcleo do material e também da banda de valência para os dois elementos que compõe a heterojunção. Em seguida, são medidas as distâncias relativas entre os picos obtidos para as amostras dos semicondutores puros e das heteroestruturadas. A diferença entre os máximos da banda de valência é dada pela Equação^[65]:

$$\Delta E_V = (E_{CL}^2 - E_V^2)_2 - (E_{CL}^1 - E_V^1)_1 + (E_{CL}^1 - E_{CL}^2)_{HJ} \quad (7)$$

onde $(E_{CL}^2 - E_V^2)_2$ é a diferença de energias de ligação entre o nível de núcleo do semicondutor 2 e seu máximo da banda de valência, $(E_{CL}^1 - E_V^1)_1$ é a diferença entre as energias de núcleo do semicondutor 1 e sua banda de valência e $(E_{CL}^1 - E_{CL}^2)_{HJ}$ é a diferença entre energias de ligação dos níveis de núcleo do semicondutor 1 e 2 medidos na heterojunção^[66]. Uma representação das bandas de energia é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Diagrama do diagrama de bandas na interface de uma heterojunção entre semicondutores n e p.



Fonte: autoria própria

Também é possível calcular o *offset* da energia da banda de condução nos materiais heteroestruturados com base nas energias de valência máxima e energias de *gap* dos materiais ZnO e NiO, de acordo com a Equação:

$$\Delta E_C = E_g^{ZnO} - E_g^{NiO} - \Delta E_g \quad (8)$$

Deng *et al.* calculou o *offset* das bandas de valência e condução para a heterojunção ZnO/NiO obtendo os valores de $\Delta E_V = 2,60eV$ e $\Delta E_C = 2,93eV$, entretanto, estes valores variam de acordo com a concentração dos semicondutores, quantidade de defeitos cristalinos, entre outros parâmetros.

2.5 Método de Síntese: Precipitação Controlada

Dentre os métodos de síntese de partículas de ZnO, a precipitação controlada apresenta um baixo custo, alta reprodutibilidade e um produto final com alta cristalinidade e homogeneidade em forma e tamanho das partículas apresentando diferentes morfologias^[67,68].

A precipitação controlada é uma rota química de síntese onde as características das partículas obtidas são controladas pelos processos de nucleação, crescimento, envelhecimento e lavagem das partículas em solução^[69]. A supersaturação da solução precursora é

necessária para a formação do precipitado por meio da nucleação da fase sólida e uma rápida cristalização, o que tem como consequência que o tamanho médio das partículas é limitado pela velocidade desta cristalização.

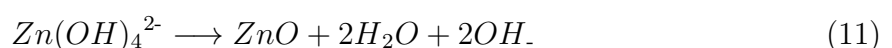
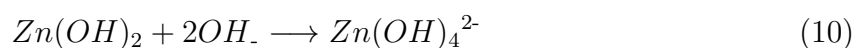
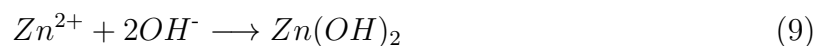
A síntese por precipitação controlada é baseada em três processos^[49]: (1) formação de complexos metaestáveis de zinco pela adição de amônia à solução supersaturada de zinco, (2) a transformação de fase parcial destes precursores metaestáveis para óxido de zinco após a lavagem da suspensão coloidal e (3) a consolidação da fase cristalina do óxido de zinco após tratamento térmico.

Pequenas mudanças nos parâmetros de síntese (pH, temperatura, tempo de agitação) afetam fortemente a morfologia final, sendo necessário um controle rigoroso a fim de se obter o produto esperado. O método de síntese via precipitação controlada utilizado neste trabalho foi baseado na tese de Muñoz (2018)^[69].

Um aspecto importante a ser considerado na formação dos cristais é a interação solvente-soluto. As moléculas de solvente são adsorvidas preferencialmente em certas faces do cristal de acordo com sua polaridade, portanto há a formação de camadas de solvente que devem ser removidas para que possa ocorrer a deposição da camada de soluto e o crescimento do cristal. Este processo causa um crescimento lento das faces onde o solvente preferencialmente é adsorvido, o que causa uma mudança no hábito de crescimento do cristal^[70].

A água, por ser um solvente polar, interage preferencialmente com as faces polares do ZnO ((0001)Zn_{2p} e (000 $\bar{1}$)O⁻) e o etanol interage com as faces não polares, portanto os hábitos de crescimento de cristais sintetizados em água e em etanol são diferentes e o tipo de solvente utilizado é determinante na morfologia final da estrutura. Para a síntese de cristais de ZnO é necessária uma solução básica, pois em geral íons de metais divalentes não hidrolizam em soluções ácidas^[55].

O processo de crescimento dos cristais segue o seguinte mecanismo^[71]:



Inicialmente, os agregados de moléculas contêm menos de 50 íons e a formação de íons O^{2-} provoca grandes mudanças nestes agregados. As moléculas de H_2O formadas pela desidratação migram para a solução durante o processo. Após os agregados chegarem a um número próximo a 150 íons, domínios da estrutura da wurtzita são nucleadas na região central do agregado, com núcleos compostos apenas de íons Zn^{2+} e O^- enquanto a superfície do agregado consiste de íons Zn^{2+} e OH^- . Núcleos com mais de 200 íons apresentam tamanhos da ordem de um nanômetro, e a estrutura da wurtzita cresce pela associação e desidratação de íons Zn^{2+} e OH^- [55].

Oliveira *et al.* sintetizaram partículas de ZnO com morfologias de flores e elipsóides por meio da precipitação do nitrato de zinco pelo hidróxido de sódio em solução aquosa [67].

Foi reportado por Dubal *et al.* a formação de nanobarras de óxido de titânio (TiO_2) pela precipitação do tricloreto de titânio com o peróxido de hidrogênio como agente precipitante [72].

Em sua tese, Muñoz sintetizou cinco diferentes morfologias de ZnO variando os parâmetros de temperatura, solvente utilizado na síntese e processo de lavagem, utilizando como precursor o acetato de zinco e como agente precipitante o hidróxido de amônio a fim de estudar a capacidade fotocatalítica das partículas de ZnO em moléculas orgânicas [69].

3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a investigação da influência da morfologia da fase ZnO e da formação de uma heterojunção ZnO/NiO nas propriedades de detecção de gases tóxicos. Os objetivos específicos incluem:

- Aplicação do método de síntese de precipitação controlada na síntese de partículas de ZnO apresentando diferentes morfologias;
- Caracterização estrutural e morfológica por difração de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura;
- Formação de uma heterojunção entre o ZnO (tipo n) e o NiO (tipo p) através da síntese hidrotérmica;
- Medidas da detecção de gases tóxicos (O_3 , CO, NO_2 , NH_3) e comparação do desempenho entre amostras apresentando diferentes morfologias e amostras heteroestruturadas.

4 Metodologias

4.1 Síntese das Partículas de ZnO

A síntese das partículas de ZnO foi realizada por meio do método de precipitação controlada usando como base a tese de doutorado de Marly Montero Muñoz^[69]. Foram selecionadas duas morfologias diferentes para o desenvolvimento do estudo, denominadas "agulhas"(AG) e "donuts"(DN).

Para ambas as morfologias, o precursor utilizado foi o acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) e o agente precipitante o hidróxido de amônio (NH_4OH). O controle rigoroso das condições de síntese é determinante para a morfologia final, sendo estes parâmetros a temperatura, o pH, o solvente de lavagem, o número de lavagens do precipitado e a velocidade de adição do agente precipitante.

Para a morfologia AG foi utilizada uma solução de acetato de zinco (AZ) a 0,3 M em água a temperatura ambiente. Sob constante agitação magnética a 1200 rpm, o hidróxido de amônio (HA) foi gotejado lentamente até que o pH de 8.8 foi atingido.

A morfologia DN foi preparada a partir de uma solução de acetato de zinco em etanol a 0.15 M e a uma temperatura de 100 °C. Em seguida, o HA foi adicionado lentamente sob agitação até que o pH 8.0 fosse atingido.

Ambas as suspensões das morfologias AG e DN foram então envelhecidas por sete dias. Através do processo de envelhecimento são possíveis modificações nas características primárias das partículas após seu crescimento, como um incremento no tamanho médio, aglomeração, mudanças na morfologia e estrutura cristalina das partículas^[69]. Após o processo de envelhecimento, foi realizada a lavagem da suspensão contendo as partículas em forma de “agulhas”, as quais foram lavadas quatro vezes em água destilada sob agitação mecânica e subsequente centrifugação e redispersão. A suspensão contendo a morfologia “donuts” foi lavada quatro vezes em etanol.

Ambas foram levadas para secagem a 100 °C a fim de desidratar as espécies de hidróxido de zinco presentes na estrutura e consolidar a morfologia final. Finalmente, foi realizado um tratamento térmico a 300 °C por 2h para eliminar as impurezas que podem estar adsorvidas na superfície das partículas já formadas, sem que haja alteração de morfologia durante este processo.

4.2 Síntese das Heteroestruturas de ZnO/NiO e da Amostra de NiO

O processo de síntese das heteroestruturas utilizado neste trabalho foi baseado no método descrito por Lu *et al.*^[62], onde a amostra de ZnO na forma de pó com a morfologia desejada foi colocada em um reator hidrotérmico contendo uma solução de cloreto de níquel, promovendo assim o crescimento de nanopartículas de NiO sobre as partículas de ZnO.

Para a síntese da heterojunção da amostra de ZnO na forma de "agulhas" com o NiO, foram utilizados 80 mg do pó com partículas já sintetizadas de AG-ZnO e 25 mg de cloreto de níquel (NiCl_2). Estes materiais foram dispersos em uma mistura de 20 ml de etanol e 40 ml de água deionizada, e a mistura foi homogeneizada por agitação magnética. Posteriormente, a mistura foi transferida para um recipiente de teflon e mantida a 120 °C por 10 horas em um processo hidrotérmico. Em seguida, o precipitado foi lavado duas vezes com água deionizada e duas vezes com etanol com o auxílio de um agitador mecânico e de centrifugação. Após a lavagem, o precipitado foi submetido a um processo de secagem a 60 °C por 24 h, seguido por um processo de calcinação com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min a uma temperatura de patamar de 500 °C por duas horas.

Para a síntese da heterojunção entre a amostra DN-ZnO e o NiO, foi preparada uma mistura com 40 mg do pó de ZnO, 25 mg de NiCl_2 , 10 ml de etanol e 20 ml de água deionizada. A mistura já homogeneizada por agitação magnética foi transferida para uma autoclave a 120 °C por 10 h, seguido do mesmo processo de lavagem, secagem e calcinação descrito anteriormente para a morfologia "agulhas".

Na síntese da amostra de NiO, utilizada como referência para algumas análises, foi utilizado o método descrito por Zhao *et al.*. Foram misturados 2,90 g de cloreto de níquel (NiCl_2) em 50 ml de água deionizada. Em seguida, foram gotejados 20 ml de uréia lentamente, sob agitação magnética. Após um período de agitação, a solução foi levada a uma autoclave a 140 °C por 6 horas, seguida de lavagem do precipitado 3 vezes com água e uma vez com etanol para remover possíveis íons adsorvidos. Após a secagem a 80 °C, o precipitado foi levado a um forno para calcinação a 700 °C por 4 horas.

4.3 Caracterização Estrutural, Morfológica e Química das Amostras Obtidas

A caracterização estrutural e morfológica das partículas foi realizada através das técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku Ultima IV (NACA-IFSC) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) e monocromador LiF (100). Foi utilizada a configuração convencional ($\theta - 2\theta$).

Para a microscopia eletrônica de varredura foi utilizado um microscópio ZEISS modelo SIGMA equipado com um canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV). As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA IFSC). Todas as amostras analisadas foram preparadas por gotejamento de uma suspensão das partículas em etanol com concentração de 1 mg/ml em uma matriz de silício.

A análise da área superficial das partículas foi realizada através da BET na temperatura de 77 K com um equipamento Micromeritics ASAP-2020, sendo que as amostras foram previamente degaseificadas a 70 °C por 24 h.

Para a análise química e estrutural das amostras, utilizou-se a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), que foram realizadas em um espectrômetro Scientia Omicron ESCA+ com radiação Al-K α monocromatizada de 1486,7 eV e potência incidente de 280 W, com um neutralizador de cargas. As amostras foram preparadas depositando o pó de partículas de ZnO a uma fita de carbono presa ao porta-amostra do equipamento. Os dados foram ajustados usando o software CasaXPS e calibrados pela energia do carbono adventício (284,8 eV).

Para a microscopia eletrônica de transmissão, foi utilizado o microscópio FEI TECNAI G² F20 HRTEM, que opera a 200 kV e tem alta capacidade analítica.

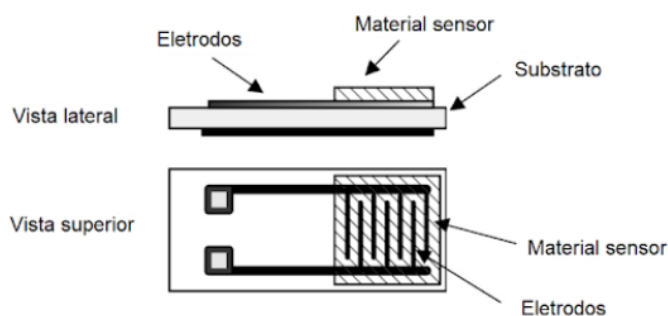
4.4 Preparação dos Eletrodos para as Medidas de Sensibilidade aos Gases Tóxicos

Como mencionado anteriormente, a espessura dos filmes de ZnO interfere no desempenho final do sensor. Portanto é importante que seja utilizado um mesmo procedimento na fabricação dos sensores a fim de manter uma maior consistência nos resultados.

As medidas da sensibilidade dos materiais aos gases foram realizadas por meio de substratos de silício recobertos por uma fina camada de SiO₂ contendo eletrodos de platina.

O método empregado para a deposição do material sobre o eletrodo foi o de gotejamento. O *design* do eletrodo utilizado é representado na Figura 15

Figura 15 – Esquematização do eletrodo utilizado para a deposição do material sensor.



Arshak *et al.* (2004)^[73]

Para as amostras utilizadas para medir os gases O_3 e NO_2 , foi usada a técnica do gotejamento para preparar os eletrodos. Uma suspensão aquosa com concentração de 10 mg/ml das amostras foi preparada e submetida a lavagem ultrassônica por quinze minutos para garantir a baixa aglomeração das partículas e boa homogeneidade da suspensão. Em seguida a suspensão foi gotejada no eletrodo cinco vezes sobre uma placa aquecida, a fim de secar cada camada antes da deposição da próxima. Finalmente os eletrodos foram submetidos a um tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas para sinterização do filme, evitando que ele fique frágil e quebradiço.

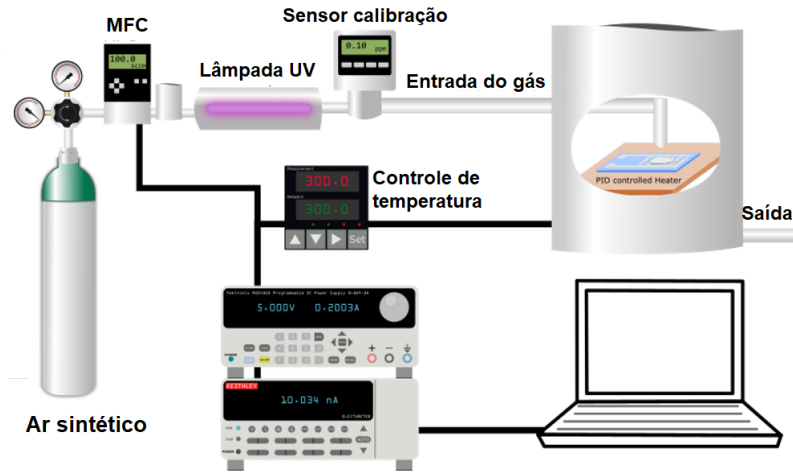
Para as amostras destinadas a medidas com o gás CO foi utilizada a técnica de *spin coating* a fim de obter um filme mais fino e, conseqüentemente, mais sensível. Para este caso, foram utilizadas 1,5 mg de pó das partículas de ZnO e 2.5 ml de etileno glicol para formar uma suspensão viscosa. Após passar pela lavagem ultrassônica, a suspensão foi generosamente espalhada sobre o eletrodo e então rotacionada a uma velocidade de 500 rpm por 10 segundos. Após a secagem do filme, foi realizada uma sinterização a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com velocidade de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.5 Equipamento Utilizado nas Medidas de Detecção dos Gases Tóxicos

O aparato experimental utilizado nas medidas de detecção de gás foi construído pelo grupo NaCA e é mostrado esquematicamente na Figura 16. A sensibilidade das amostras foi avaliada para os gases O_3 , CO, NO_2 e NH_3 . A linha de base da resistência elétrica

foi obtida expondo as amostras ao ar sintético composto por 20% de oxigênio e 80% de nitrogênio, em um fluxo constante de 100 ml/min.

Figura 16 – Esquemática do sistema de gás construído pelo grupo NaCA.



de Lima *et al.* (2021)^[74]

Os dados de resposta foram tratados utilizando as definições dadas pelas Equações 4 e 5, o tempo de resposta e o tempo de recuperação foram calculados de acordo com as definições apresentadas na Figura 3. As figuras foram plotadas com o auxílio do programa OriginLab.

A fim de variar a temperatura de operação dos sensores, o sistema conta com uma chapa aquecedora dentro da câmara de exposição e a resistência elétrica é medida por um eletrômetro Keithley, duas agulhas de tungstênio revestidas por ouro fazem os contatos e uma tensão de 1 V foi aplicada aos eletrodos. As temperaturas de operação avaliadas foram de 300, 250 e 200 °C e os parâmetros experimentais referentes aos gases analisados são descritos a seguir.

4.5.1 Gás O₃

O gás ozônio (gás oxidante) foi produzido utilizando uma lâmpada de ultravioleta (UV), localizada ao longo do trajeto do ar sintético no interior de uma câmara fechada. A concentração de O₃ foi calibrada utilizando um sensor comercial ATI F123513-00-1388 e exposições do sensor foram realizadas nas concentrações de 0,05; 0,23; 0,39 e 0,57 ppm de O₃. A concentração é controlada por uma régua que é proporcional à quantidade de O₃ que é inserida dentro da câmara onde se encontra a amostra.

Em todas as medidas, os sensores foram expostos ao gás ozônio por 10 minutos, com um intervalo de 10 minutos entre as exposições, onde o fluxo de ozônio é interrompido e o sensor é novamente exposto ao ar sintético para avaliar o processo de recuperação do sensor.

4.5.2 Gás CO

O gás CO (gás redutor) utilizado provém de um cilindro de gás comercial contendo 100 ppm de CO diluído em gás nitrogênio. Neste caso, a concentração é modulada pela proporção de CO e ar sintético que são misturados antes de entrar na câmara de análise. Estas concentrações foram previamente determinadas pela calibração do aparato por meio de um sensor comercial, e foram utilizadas proporções de 25% de CO (8 ppm), 50% (15 ppm), 75% (22 ppm) e 100% (30 ppm).

Durante as medidas, os sensores foram expostos ao gás CO por 10 minutos e o tempo de recuperação também foi de 10 minutos.

4.5.3 Gás NO₂

O gás de NO₂, obtido através de um tubo de permeação em um sistema Owlstone OVG-4. O tubo foi aquecido até atingir 35 °C, conforme indicado pelo fabricante. A taxa de permeação do tubo é de 4000 ng/min, e as concentrações utilizadas foram calibradas de acordo com a planilha fornecida pelo fabricante. As concentrações são geradas pela mistura do gás de NO₂ e ar sintético diretamente na exaustão do sistema. Foram utilizados os volumes de exaustão de 1000, 750, 500, 250 e 100 ml/min, gerando concentrações de 0,9; 1,1; 1,6; 2,0 e 2,6 ppm para cada fluxo, respectivamente. Para as medidas, os sensores operando a 200, 250 e 300 °C foram expostos ao gás por 10 minutos, com 10 minutos de recuperação.

4.5.4 Gás NH₃

O gás de NH₃ também obtido através de um tubo de permeação em um sistema Owlstone OVG-4. O tubo foi aquecido até atingir 40 °C, conforme indicado pelo fabricante. A taxa de permeação do tubo é de 4000 ng/min, e as concentrações utilizadas foram

calibradas de acordo com a planilha fornecida pelo fabricante. As concentrações são geradas pela mistura do gás de NO_2 e ar sintético diretamente na exaustão do sistema. Os volumes de exaustão utilizados foram 750, 500, 250 e 100 ml/min, gerando concentrações de 11,5; 15,7; 26,8 e 47 ppm para cada fluxo, respectivamente. Para as medidas, os sensores operando a 200, 250 e 300 °C foram expostos ao gás por 10 minutos, com 10 minutos de recuperação.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização Estrutural

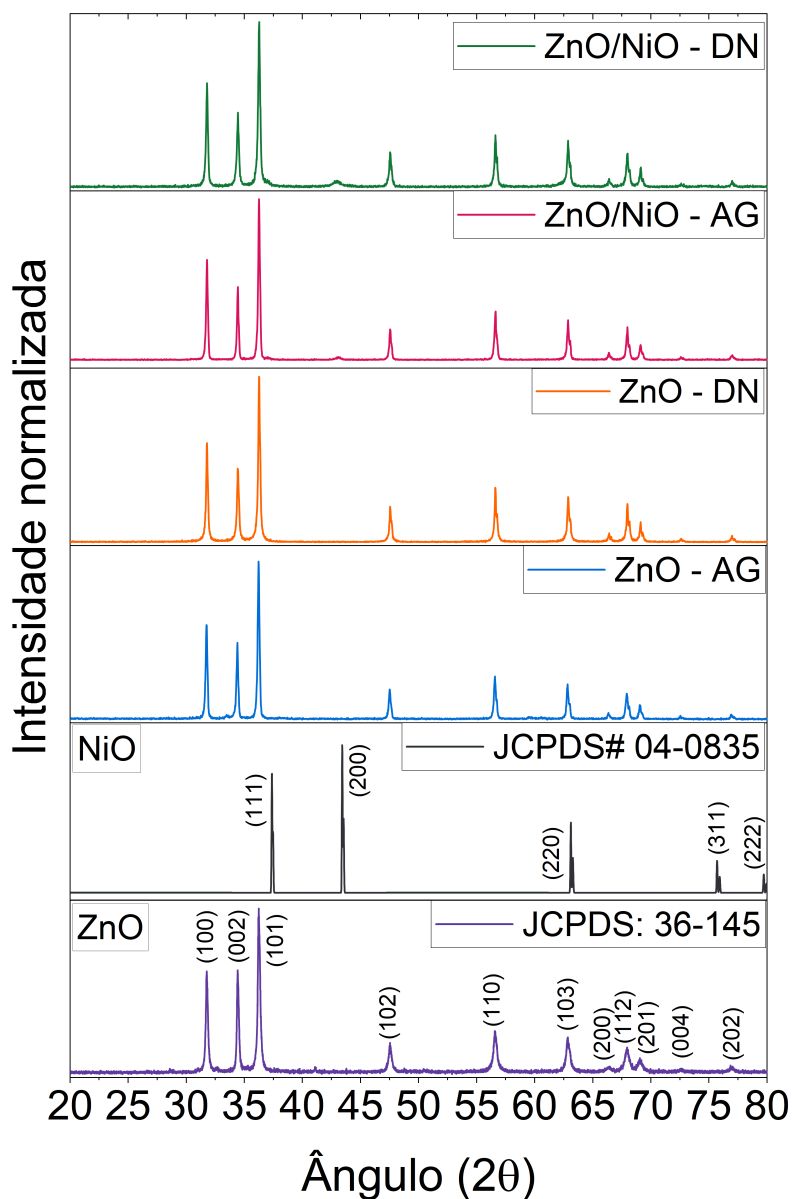
5.1.1 Caracterização Estrutural das Partículas de ZnO

A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de ZnO e ZnO/NiO, juntamente com difratogramas das fases ZnO e NiO obtidos através das fichas JCPDS: 36-1451 (ZnO) e JCPDS# 04-0835 (NiO). O difratograma das amostras ZnO, na faixa 2θ de 20 a 80° mostra onze picos característicos do óxido de zinco, sendo os três principais picos de difração localizados em 31,87°, 34,38° e 36,24°, correspondendo aos planos (100), (002) e (101). Os picos medidos estão alinhados aos picos do difratograma disponível na literatura para o ZnO, o que indica que não ocorreu a formação de fases secundárias e que a fase formada é de estrutura wurtzita.

Para as amostras heteroestruturadas, além da fase ZnO, é esperado que também se observem picos de difração relacionados à estrutura do NiO. O NiO apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, conhecida como estrutura *rock salt* com sítios octaédricos de Ni²⁺ e O²⁻, portanto seus picos de difração encontram-se em posições diferentes daquelas encontradas no ZnO. Entretanto, alguns dos picos coincidem em posição, sendo que os planos (111), (220) e (311) do NiO difratam em ângulos muito próximos dos planos (101), (103) e (202) do ZnO.

A baixa concentração de NiO presente no material torna a intensidade dos picos muito baixa quando comparadas aos picos da fase ZnO; no entanto, é possível observar um pico de difração correspondente ao plano (200) na posição de 43,44°, sendo este o pico que apresenta a maior intensidade no difratograma padrão da fase NiO. Portanto, conclui-se que foi formada a fase cúbica de face centrada do NiO sobre as partículas de ZnO.

Figura 17 – Difratomogramas de raios-X obtidos para as morfologias "agulhas"(AG) e "do-nuts"(DN) de ZnO e das heteroestruturas de ZnO/NiO



A tabela 2 apresenta os ângulos de difração, os planos cristalinos e a intensidade dos picos observados para as fases do ZnO e do NiO. Os difratogramas foram comparados com resultados da literatura e apresentaram boa concordância para os picos das fases esperadas. O pico do plano cristalino (002) é referente à direção cristalográfica [0001] (eixo c), que é conhecida por ser a direção de crescimento preferencial para os cristais do ZnO. Esse pico apresenta uma maior intensidade tanto para a fase ZnO na morfologia de agulhas quanto para as heteroestruturas AG-ZnO/NiO, o que indica que a morfologia de agulhas é formada pelo empilhamento das faces [0001] do ZnO^[69].

Tabela 2 – Dados obtidos a partir da análise dos difratogramas de raios-X das amostras de ZnO e das amostras heteroestruturadas de ZnO/NiO.

Ângulo de Difração (°)	Plano	Intensidade (AG-ZnO)	Intensidade (DN-ZnO)	Intensidade (AG-ZnO/NiO)	Intensidade (DN-ZnO/NiO)
31,9	(100)	636	984	1045	711
34,4	(002)	699	574	778	503
36,2	(101)	1495	164	1747	1196
43,4 (NiO)	(200)	-	-	20	28
47,5	(102)	273	389	352	275
56,5	(110)	393	361	374	254
62,9	(103)	160	376	239	234
66,4	(200)	43	73	54	47
67,9	(112)	256	419	308	261
69,1	(201)	143	169	154	118
72,5	(004)	31	35	26	22
77,0	(202)	35	73	58	38

5.2 Caracterização Morfológica das Amostras de ZnO e da Heterojunção ZnO/NiO

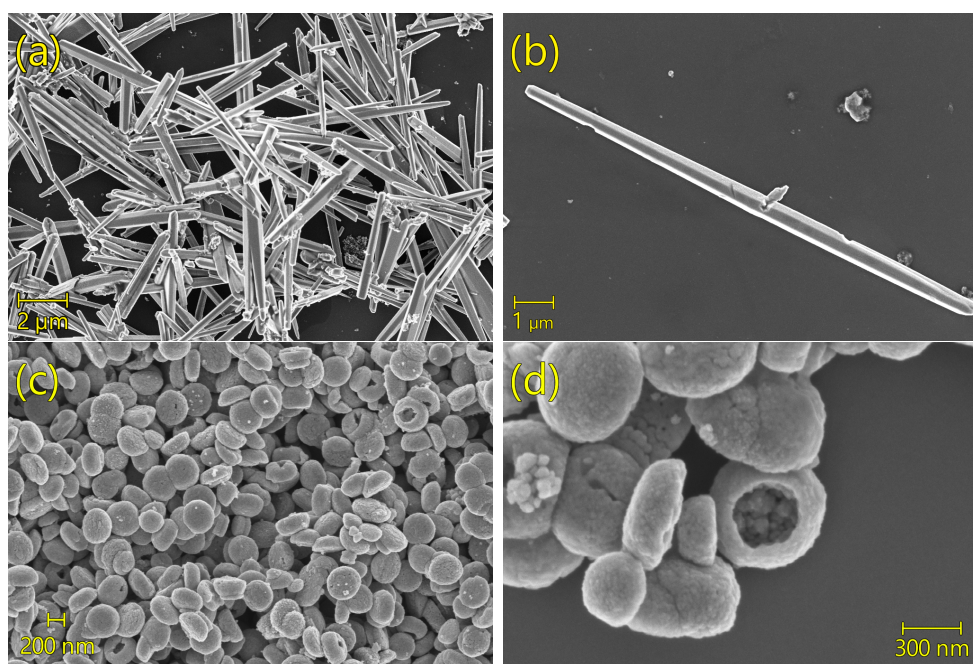
A Figura 18 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de ZnO nas morfologias "agulhas" e "donuts". Observa-se que as partículas apresentam uma homogeneidade na sua forma e tamanho, tendo sido formada a morfologia desejada.

Na Figura 18(a), é possível observar que a morfologia de agulhas do ZnO foi formada conforme o desejado. A partir da Figura 18(b), que apresenta uma ampliação de uma das microagulhas sintetizadas, pode-se distinguir a estrutura facetada dessas partículas e observa-se que elas são formadas pela deposição de camadas orientadas na direção cristalográfica [0001]. Após a adição de amônia à solução, o precursor aniônico é absorvido preferencialmente pela face positivamente carregada (face [0001]), iniciando o crescimento ao longo do eixo *c*. Isso ocorre pois o zinco aniônico $[Zn(OH)_4]^{2-}$ é predominantemente encontrado em condições básicas (pH 8,8). Além disso, como a face [0001] também é a que apresenta a maior taxa de crescimento, isso faz com que essa diferença inicial de

comprimento seja ampliada ao longo do processo de síntese, o que resulta na morfologia observada^[70].

A partir das Figuras 18(c) e 18(d), observa-se que a morfologia de "donuts" do ZnO foi formada conforme a literatura^[69]. As partículas sintetizadas têm formato de esferas achatadas e apresentam superfície porosa. Também é possível notar que algumas dessas partículas apresentam uma cavidade central, o que as assemelha aos doces "donuts". A formação da morfologia donuts observada é resultado da temperatura de síntese da amostra (100°C), que é acima da temperatura de ebulição do etanol (78,37 °C). A visível porosidade da superfície das nanoestruturas pode ser atribuída à rápida evaporação do solvente (etanol) durante a síntese. Já a depressão observada no centro das partículas é resultado da diferença de pressão entre a parte interna e externa das partículas a pressão na parte interna é maior que na parte externa, o que impulsiona o movimento da parede interna para formar os donuts^[70].

Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a, b) Agulhas - ZnO e (c, d) Donuts - ZnO

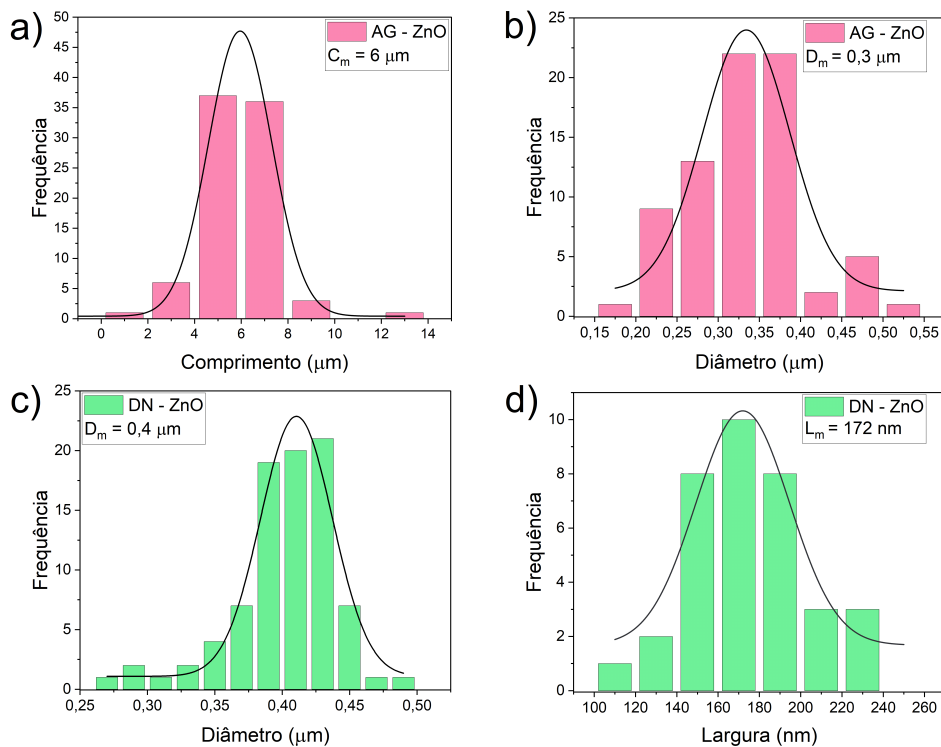


Na figura 19 são apresentados resultados da distribuição de tamanho das partículas, medidas por meio do software ImageJ. Foi analisado o comprimento médio e o diâmetro médio para as morfologias agulhas e donuts. O comprimento médio das agulhas foi de 6,0 μm , com diâmetro médio de 0,3 μm , enquanto o diâmetro médio das partículas donuts foi de 0,4 μm com largura de 0,2 μm . A razão de aspecto média das partículas, definida pela

razão entre o comprimento e a largura, foi de 19 para a morfologia "agulhas" e 2,3 para a morfologia "donuts" respectivamente.

As medidas indicam que a morfologia DN tem tamanhos de partícula menores em relação à morfologia AG, e que são ocas, aumentando a área superficial total disponível para a adsorção de espécies reativas de oxigênio, entretanto, a morfologia AG possui uma menor razão de aspecto, o que indica que seu formato se distancia muito de uma forma com razão de aspecto 1 (esfera ou cubo). Ambas as características de tamanho e razão de aspecto têm influência sobre a área superficial da partícula.

Figura 19 – Histogramas de distribuição de tamanho para as amostras (a) diâmetro da amostra Agulhas - ZnO e (b) diâmetro da amostra Donuts - ZnO



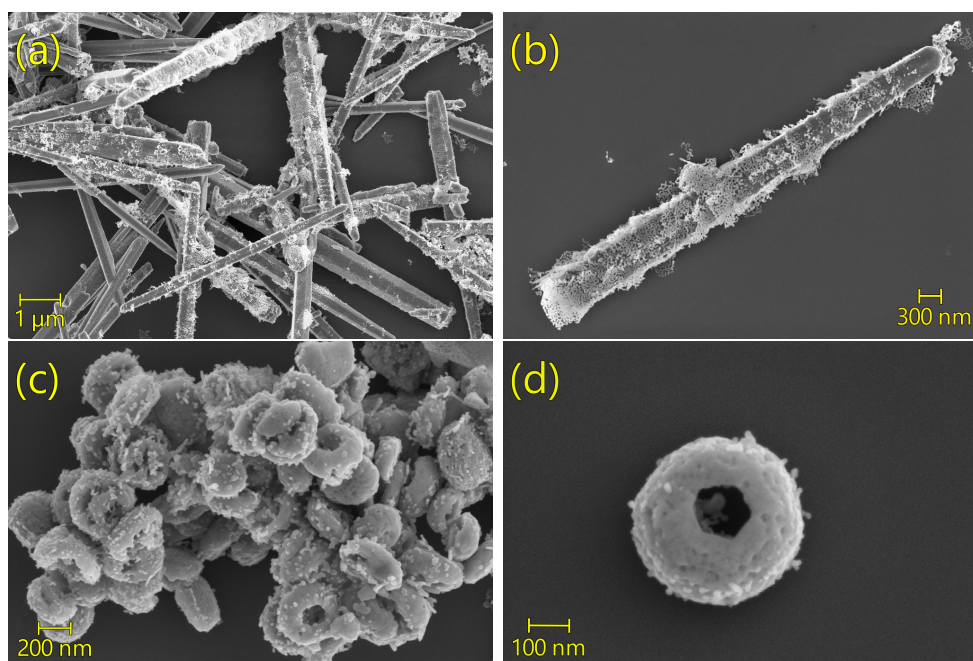
A área superficial das partículas foi determinada por meio da técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que fornece dados sobre a área superficial, tamanho e distribuição das porosidades do material. A área superficial obtida para a morfologia "agulhas" foi de $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto para a morfologia "donuts" foi obtida uma área superficial de $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$. A diferença entre as áreas superficiais das partículas pode ser atribuída à diferença nos tamanhos, porosidade e razão de aspecto das morfologias^[75–77].

Na Figura 20 são apresentadas as imagens de MEV para as amostras de morfologias "agulhas" e "donuts" heteroestruturadas. É possível observar os cristais de NiO que foram crescidos sobre as partículas já formadas de ZnO. Para a morfologia "agulhas", as partículas

de NiO cresceram no formato de folhas finas e porosas sobre a superfície, enquanto na morfologia donuts, observa-se a formação de nanopartículas esféricas espalhadas sobre a superfície das partículas de ZnO.

Para ambas as morfologias não foram observadas mudanças significativas nas dimensões das partículas heteroestruturadas, entretanto pode inferir-se que a área superficial aumentou em ambos os casos após o crescimento dos cristais de NiO. Isso se deve ao fato de que as nanopartículas de NiO, que contribuem para a área superficial total das amostras, são significativamente menores do que as de ZnO.

Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnO/NiO heteroestruturadas (a, b) morfologia AG-ZnO/NiO e (c, d) morfologia DN-ZnO/NiO

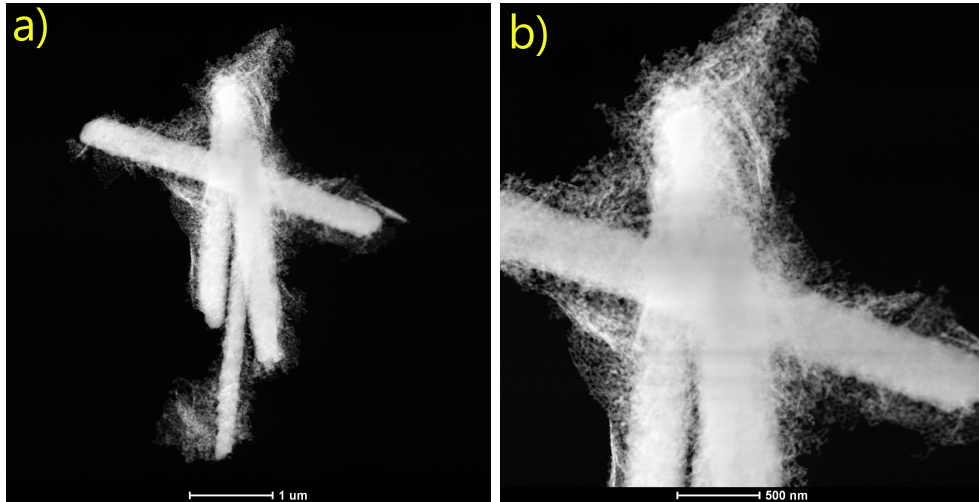


5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

5.3.1 Amostra Heteroestruturada AG-ZnO/NiO

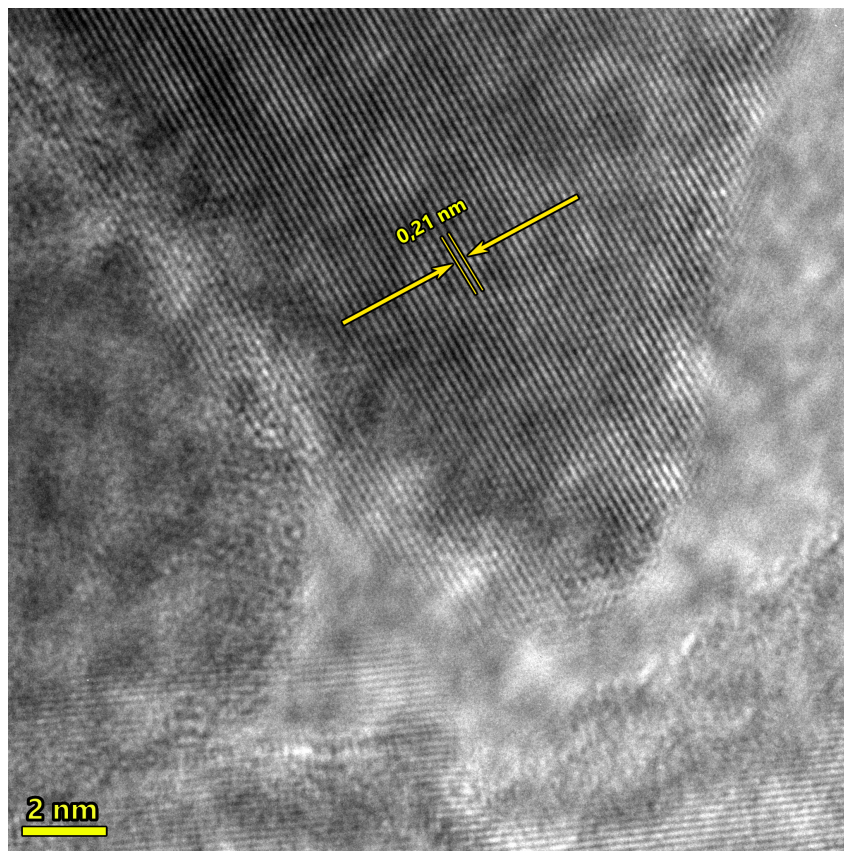
Na Figura 21, são apresentadas as imagens de microscopia de transmissão das áreas utilizadas para as análises subsequentes de HRTEM e EDS. É possível observar que a amostra é formada pela partícula de ZnO na morfologia inicialmente obtida por meio do método de precipitação controlada, coberta de nanopartículas de NiO aderidas à sua superfície, geradas pelo subsequente processo hidrotérmico utilizado para a formação da heteroestrutura.

Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra heteroestruturada AG-ZnO/NiO.



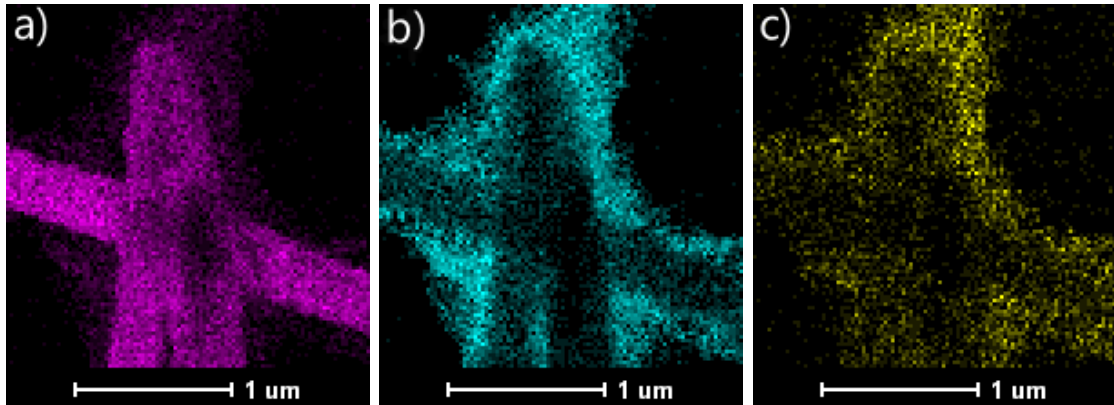
Por meio da técnica de alta resolução HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) foi possível medir a distância entre os planos cristalinos na área composta pelas nanopartículas de NiO com o auxílio do programa ImageJ. O valor obtido foi de 0,21 nm, que está em concordância com o valor encontrado na literatura para o plano (200) do NiO^[62]. A Figura 22 apresenta a imagem HRTEM analisada.

Figura 22 – Imagem em alta resolução apresentando a distância entre os planos cristalinos (002) do NiO.



Por meio da técnica de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) foi possível analisar a distribuição dos elementos nas partículas e elaborar imagens referentes à presença destes elementos. A Figura 23 apresenta o mapeamento químico para os elementos O, Zn-K e Ni. É possível observar que o Zn se concentra ao centro da partícula, como esperado pela análise das Figuras 20(a) e 21, enquanto o Ni se concentra nas áreas externas superficiais da partícula de ZnO, como é possível observar também nas Figuras 20(b) e 21(b). O oxigênio, por fazer parte da composição química dos dois materiais, encontra-se distribuído através da nanopartícula, com uma concentração levemente superior nas áreas que contam com uma maior presença do Ni.

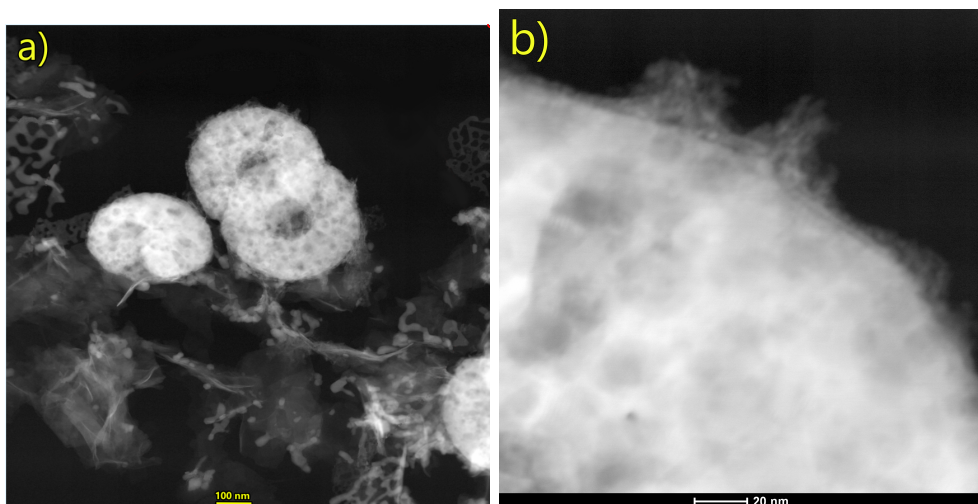
Figura 23 – mapas EDS para os elementos (a) Zn (camada K), (b) Ni e (c) O.



5.3.2 Amostra Heteroestruturada DN-ZnO/NiO

Na Figura 24 são apresentadas imagens das áreas utilizadas para as análises de HRTEM e EDX para a amostra heteroestruturada com a morfologia "donuts". Assim como para a morfologia "agulhas", as partículas consistem em partículas de ZnO com nanopartículas de NiO dispersas em sua superfície. As partículas de ZnO e de NiO são porosas, o que contribui para o aumento da área superficial total do material.

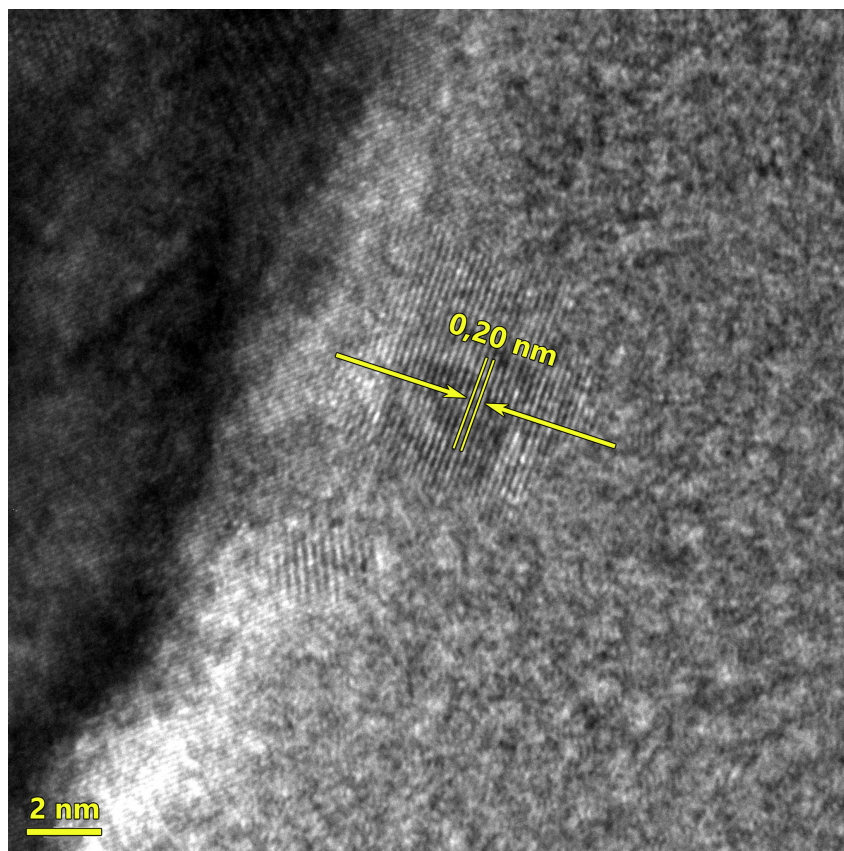
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra heteroestruturada DN-ZnO/NiO (a) aumento de 79000 mil vezes e (b) aumento de 630000 vezes.



Por meio da técnica de HRTEM, conforme apresentado na Figura 25 foi calculado o valor da separação entre os planos cristalinos para a amostra DN-ZnO/NiO, determinada como sendo de 0,20 nm, que também está em concordância com a literatura para o plano

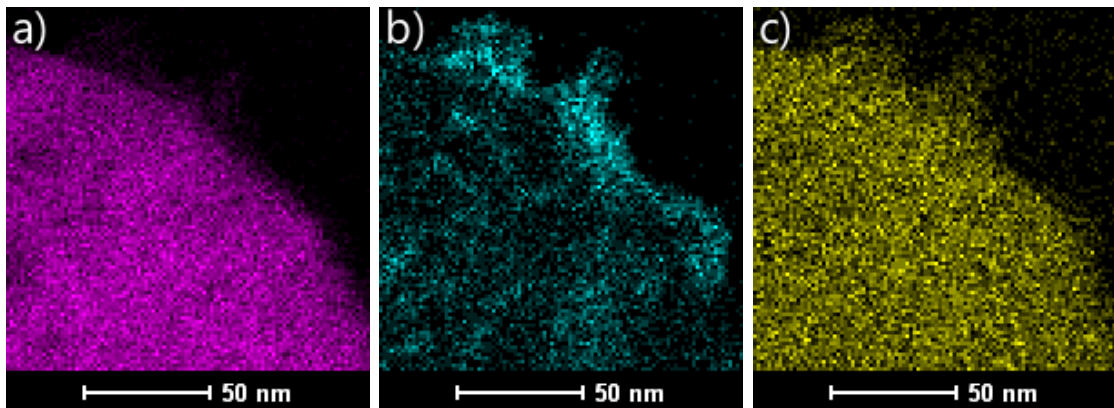
(002) da fase NiO^[62]. Os valores da distância interplanar são muito próximos para as duas morfologias, como esperado.

Figura 25 – Imagem em alta resolução apresentando a distância entre os planos cristalinos (002) da fase NiO.



A distribuição dos elementos obtidas por EDS para os elementos Zn-K, Ni e O é apresentada na Figura 26. Assim como observado no caso da morfologia "agulhas", na morfologia "donuts", a heteroestrutura é formada principalmente por Zn e O, enquanto na superfície encontram-se regiões ricas em Ni, que compõem as nanopartículas de NiO. O mapa referente ao oxigênio apresenta uma distribuição homogênea, indicando que está presente em ambas as partículas.

Figura 26 – Mapas EDS para os elementos (a) Zn (camada K), (b) Ni e (c) O.



5.4 Caracterização Química e Composicional das Partículas de ZnO e ZnO/NiO

Para a determinação da composição química superficial das partículas de ZnO e das heteroestruturas de ZnO/NiO, foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X (XPS). A figura 27 apresenta os espectros exploratórios das amostras, sendo possível identificar picos referentes às energias de ligação características dos orbitais eletrônicos C 1s, O 1s, Ni 2p e Zn 2p nas posições 285, 530, 853 e 1021 eV respectivamente. A Tabela 3 apresenta as porcentagens atômicas de cada elemento identificado.

As partículas com morfologia "agulhas" apresentam uma maior concentração de O e Zn tanto para as amostras de ZnO quanto para as amostras heteroestruturadas em relação à morfologia "donuts". Tanto nas amostras de ZnO puro quanto nas amostras heteroestruturadas, aquelas com morfologia "agulhas" apresentam uma concentração mais alta de oxigênio (O) e zinco (Zn) em comparação com as amostras de morfologia "donuts". A diferença na concentração de O é de aproximadamente 7% e na concentração de Zn é de cerca de 4% entre as morfologias. Observa-se que, entre as amostras heteroestruturadas, a amostra DN-ZnO/NiO contém uma maior quantidade de ligações de níquel do que na amostra AG-ZnO/NiO. Além disso, em ambos os casos, nota-se uma diminuição na quantidade de ligações Zn 2p em relação ao ZnO puro, o que sugere que os átomos de níquel substituem alguns dos átomos de zinco na superfície do material.

Figura 27 – Espectro survey de uma amostra de NiO, das amostras de ZnO (AG e DN) e das amostras de ZnO/NiO (AG e DN).

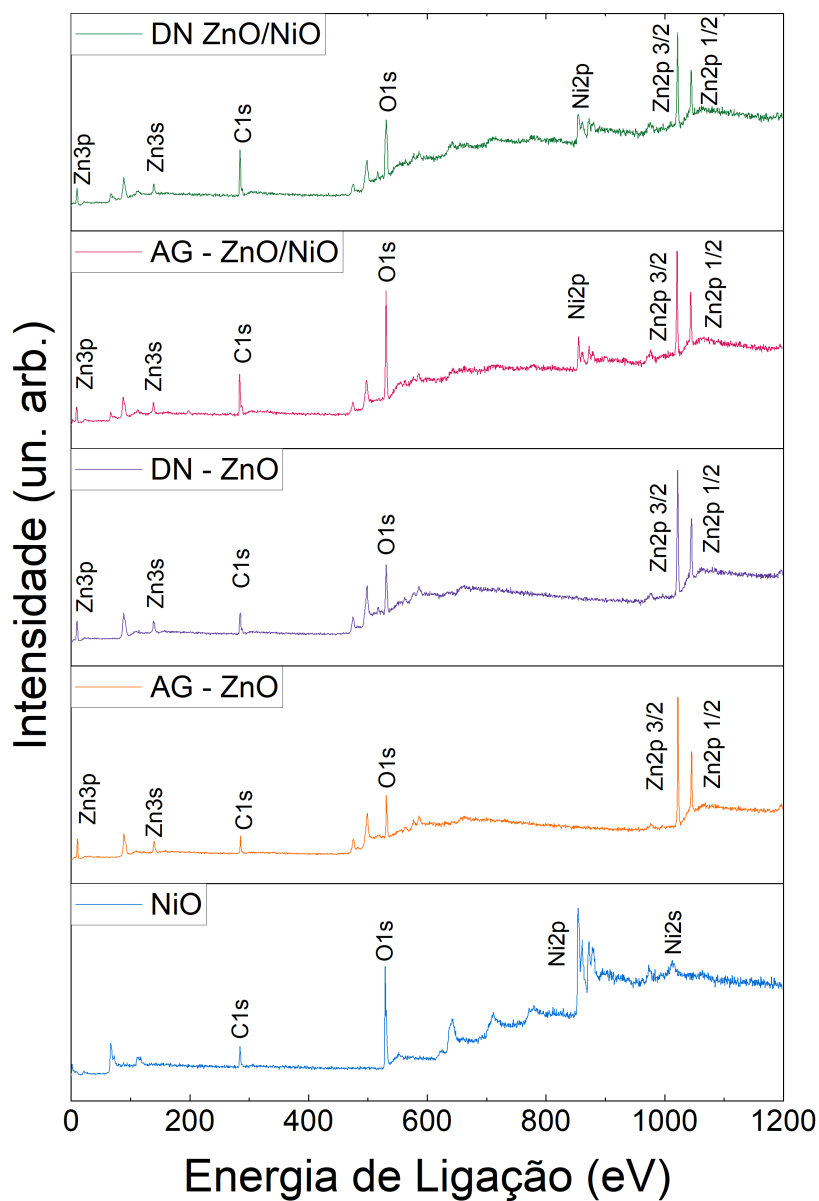


Tabela 3 – Composição química das amostras analisadas em at%.

Composição	C 1s (at%)	O 1s (at%)	Zn 2p (at%)	Ni 2p (at %)
AG-ZnO	43,3	45,4	11,3	-
DN-ZnO	54,3	38,4	7,3	-
AG-ZnO/NiO	48,1	43,6	7,1	1,1
DN-ZnO/NiO	57,8	35,9	3,1	3,2

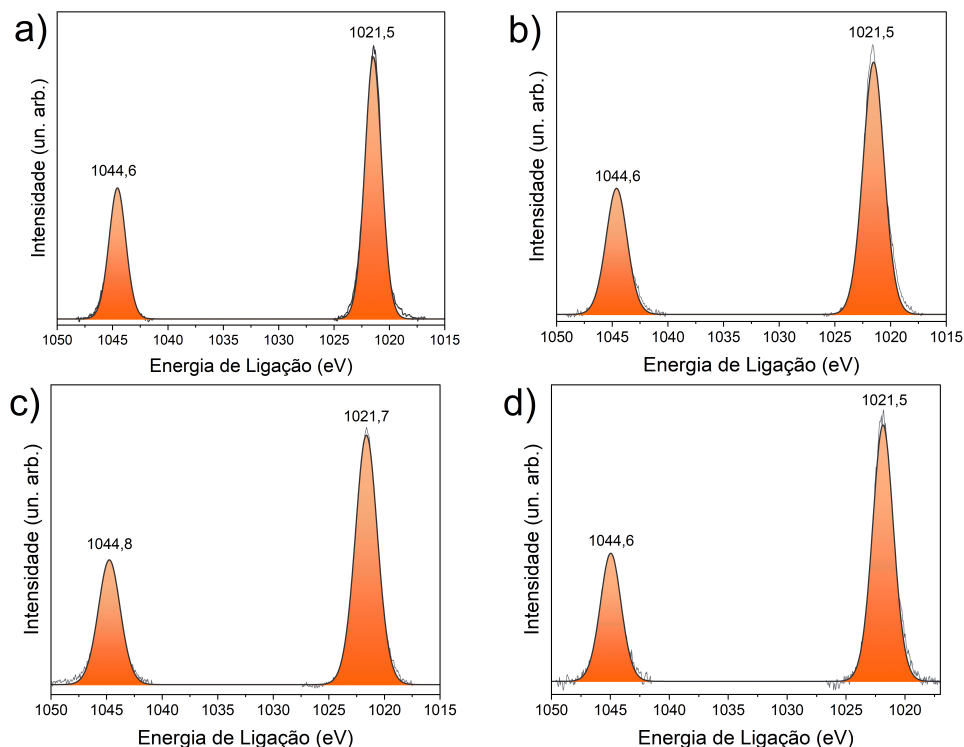
A análise dos espectros em alta resolução permitem obter informações sobre o estado de oxidação dos elementos analisados. As Figuras 28 e 29 mostram, respectivamente,

os espectros em alta resolução do nível Zn 2p e do nível O 1s das amostras de ZnO com diferentes morfologias e das heteroestruturas de ZnO/NiO.

Os espectros de alta resolução do Zn, apresentados na Figura 28 para as amostras de ZnO e ZnO/NiO, exibe dois picos característicos para os níveis Zn 2p_{3/2} e Zn 2p_{1/2}. O nível Zn 2p_{3/2} está localizado em aproximadamente 1021,5 eV para as amostras AG-ZnO e DN-ZnO, enquanto que para as amostras heteroestruturadas de ZnO/NiO, os valores encontrados são aproximadamente 1021,7 e 1021,9 eV para as morfologias "agulhas" e "donuts" respectivamente. Estes valores estão em concordância com a literatura^[78], sendo que a separação média entre os picos Zn 2p_{1/2} e Zn 2p_{3/2} é da ordem de 23 eV^[78].

As energias obtidas para o nível Zn 2p_{1/2} também se encontram coerentes com a literatura^[79,80], tendo sido obtidos os valores de 1044,6 eV para as amostras AG-ZnO e DN-ZnO. Para as amostras heteroestruturadas, os valores observados foram de 1044,8 eV para a morfologia AG-ZnO/NiO e 1045 eV para a amostra DN-ZnO/NiO.

Figura 28 – Espectros de alta resolução do nível Zn 2p para as amostras (a) AG-ZnO (b) DN-ZnO (c) AG-ZnO/NiO e (d) DN-ZnO/NiO.

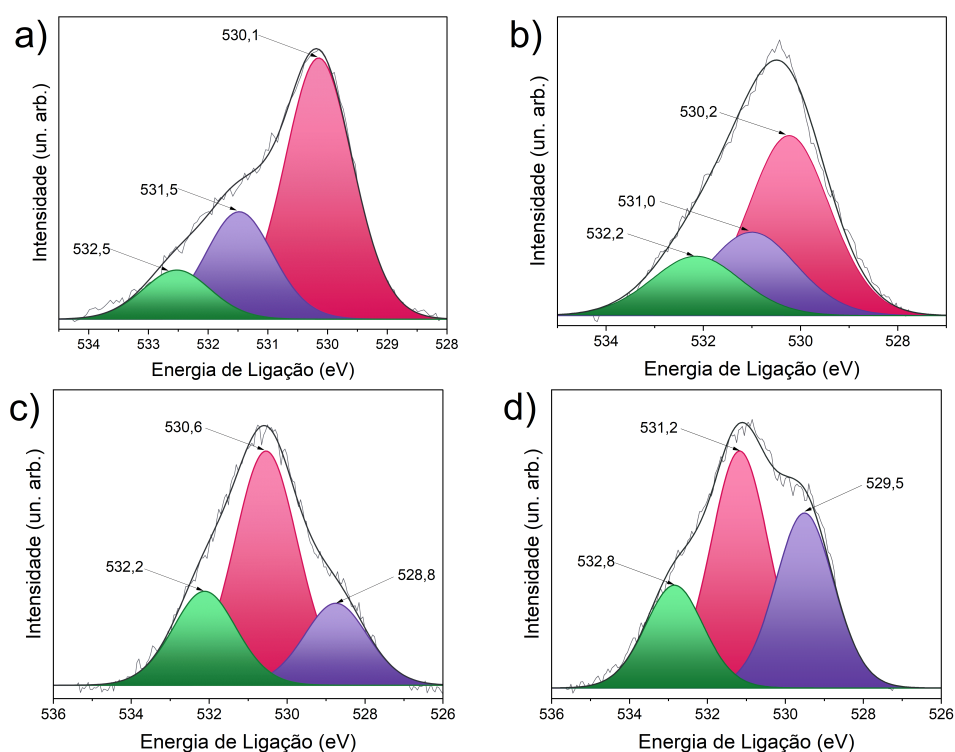


Para o orbital O 1s, apresentado na Figura 29 a deconvolução foi realizada considerando três componentes para as amostras de ZnO, sendo o primeiro, em aproximadamente 530 eV, atribuído às espécies O²⁻ ligadas ao Zn na rede cristalina^[78], o segundo pico, em aproximadamente 531 eV, tem sido atribuído por alguns autores aos íons O_x⁻ gerados pelas

vacâncias de oxigênio^[81]. Entretanto, componentes nesta mesma energia tem sido também atribuídas a ligações O-OH^[78,82]. A terceira componente, em 532 eV, tem sido atribuída a grupos funcionais adsorvidos quimicamente^[83].

Similarmente, a deconvolução dos picos O 1s das amostras heteroestruturadas, também apresentados na Figura 29, foi realizada em três componentes, sendo os picos localizados em aproximadamente 529 atribuídos às ligações de oxigênio com o zinco e o níquel da rede cristalina^[79], enquanto a componente localizada em aproximadamente 531 eV é frequentemente atribuída a defeitos da rede ou grupos funcionais adsorvidos^[84]. Finalmente, o pico localizado em 532 eV pode ser atribuído a ligações -OOH na superfície do material^[84].

Figura 29 – Espectros em alta resolução do nível O 1s para as amostras (a) AG-ZnO (b) DN-ZnO (c) AG-ZnO/NiO e (d) DN-ZnO/NiO.



A Tabela 4 apresenta as porcentagens atômicas dos tipos de ligações presentes no material. As bandas referentes às ligações Zn-O representam a maior parte da composição das amostras, sendo que nas amostras de ZnO puro há uma maior concentração de componentes referentes à ligação Zn-O (529 eV) e a amostra DN-ZnO apresenta uma menor quantidade de vacâncias de oxigênio e grupos funcionais adsorvidos (531-532 eV). Nas amostras heteroestruturadas, a banda de energia referente às ligações Zn-O e Ni-O (531 eV) representam a maior parte do total, o que também indica a ocorrência da

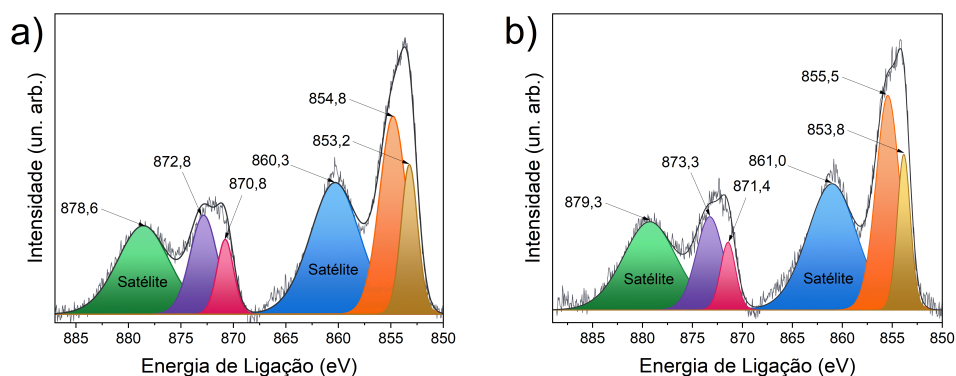
substituição dos átomos de Zn pelos de Ni na superfície do material. O pico em 532 eV é atribuído também a espécies fracamente adsorvidas nas amostras heteroestruturadas, e a morfologia "donuts" apresenta uma menor quantidade de vacâncias e espécies químicas adsorvidas tanto para os materiais de ZnO quanto para as amostras heteroestruturadas.

Tabela 4 – Valor aproximado da energia das componentes do nível O 1s e quantidades de ligações atômicas em at%.

Amostra	~530 eV (O-Zn, Ni)%	~531 eV (vacâncias de oxigênio)%	~532 eV (espécies adsorvidas)%
AG-ZnO	62,5	25,7	11,8
DN-ZnO	74,9	19,9	5,2
AG-ZnO/NiO	20	57,6	22,4
DN-ZnO/NiO	34	46,0	19,9

O espectro de XPS em alta resolução de Ni (Figura 30) das amostras heteroestruturadas de ZnO/NiO mostra a presença de dois picos degenerados localizados em 853-855 eV referentes ao nível Ni 2p_{3/2} e entre 871-873 eV relacionado ao nível Ni 2p_{1/2}, além de dois picos localizados em aproximadamente 861 eV e 879 eV atribuídos aos picos satélites do Ni²⁺, que são causados por emissão de fotoelétrons por diferentes mecanismos de perda de energia. Os dois picos localizados nas energias de 853 a 855 eV são atribuídos às ligações Ni-O da rede cristalina, e sua assimetria também é relacionada ao nível de oxidação dos elementos envolvidos. Na morfologia AG, os picos relacionados ao nível Ni 2p_{3/2} foram observados em 853,2 e 854,8 eV, enquanto para a morfologia DN obteve-se as energias de 853,8 e 855,5 eV.

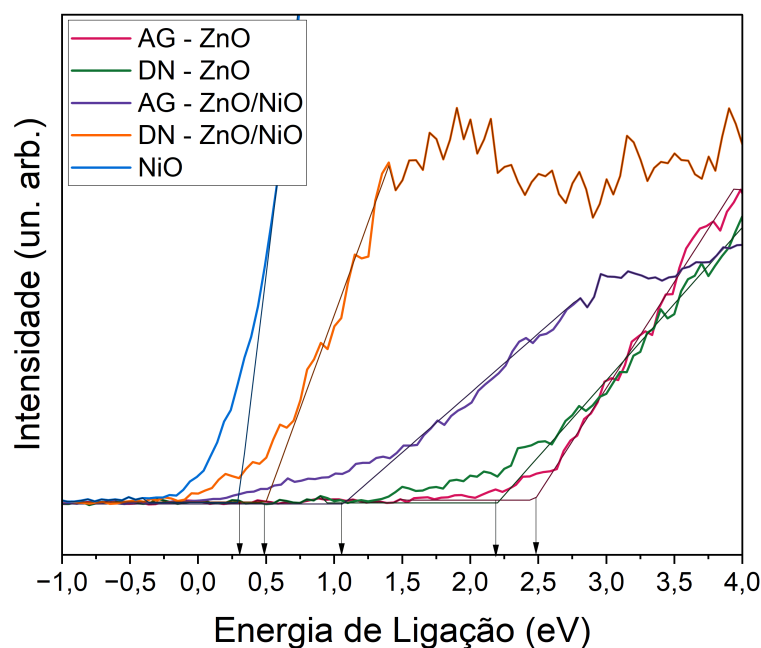
Figura 30 – Espectros em alta resolução do nível Ni 2p para as amostras (a) AG-ZnO/NiO e (b) DN-ZnO/NiO.



O pico localizado em 853 eV (orbital $2p_{3/2}$) é atribuído ao estado de oxidação Ni^{2+} , representando 19,0 at% das ligações presentes na amostra AG-ZnO/NiO e 19,2 at% na amostra DN-ZnO/NiO, enquanto o pico localizado em 855 é referente ao estado Ni^{3+} e apresenta concentrações de 47,8 at% para a amostra AG-ZnO/NiO e 47,6 at% para a amostra DN-ZnO/NiO. De acordo com a literatura, a componente localizada em 853 eV é atribuída às ligações entre os íons Ni^{2+} e os oxigênios da rede cristalina (Ni-O). As nanopartículas de NiO possuem vacâncias de oxigênio, o que é confirmado pela grande quantidade de íons Ni^{3+} , que podem estar ligados a espécies -OOH^[85]. Isso pode resultar a adsorção de moléculas de O_2 na superfície do material, levando à captura de elétrons da banda de condução e ao aumento da performance eletroquímica do sensor^[85].

Por meio da análise do espectro da banda de valência das amostras, apresentada na Figura 31, foi possível obter a energia da banda de valência das amostras AG-ZnO, DN-ZnO, AG-ZnO/NiO, DN-ZnO/NiO e para uma amostra de NiO. Para a amostra AG-ZnO, a energia de ligação obtida para a banda de valência foi de 2,5 eV, já para a amostra DN-ZnO o valor obtido foi de 2,2 eV. As amostras heteroestruturadas apresentaram energias da banda de valência bem menores em relação à amostra de ZnO, para a amostra AG-ZnO/NiO obteve-se $E_V=1,1$ eV e para a amostra DN-ZnO/NiO a energia de valência medida foi de 0,5 eV, já a amostra composta apenas por NiO apresentou uma energia de valência de 0,2 eV.

Figura 31 – Bandas de valência medidas por XPS das amostras Agulhas - ZnO, Donuts - ZnO, Agulhas - ZnO/NiO e Donuts - ZnO/NiO



Espera-se que a amostra AG-ZnO/NiO apresente um comportamento na detecção de gases mais similar ao das amostras Ag-ZnO e DN-ZnO (tipo n), uma vez que a energia de da banda de valência da amostra AG-ZnO/NiO é próxima da energia da banda de valência obtida das amostras de Ag-ZnO e DN-ZnOZnO. Por outro lado, para a amostra DN-ZnO/NiO, espera-se que tenha um comportamento na detecção de gases mais próximo da amostra de NiO (tipo p), por apresentar uma energia de da banda de valência mais próxima à da fase NiO. Este comportamento da amostra DN-ZnO (tipo n) após a formação da heteroestrutura DN-ZnO/NiO (tipo p), é reportado na literatura como sendo causado por mudanças na composição química e nos estados de valência na superfície do material por meio causados pela introdução de dopagens e defeitos^[86]. Experimentalmente, esta transição foi observada nas medidas de detecção de gases realizadas neste trabalho.

A Tabela 5 apresenta os valores da energia de ligação dos níveis Zn 2p_{3/2} e Ni 2p_{3/2}, assim como as respectivas bandas de valência (BV) obtidas a partir da Figura 31. De acordo com a literatura, o valor da energia da banda de valência para o ZnO varia de 1,75 a 3,58 eV^[79,80,84,87,88], enquanto para o NiO encontram-se valores entre 0,36 e 0,61 eV^[79,84,87]. A variação da energia de valência na literatura se deve a características como o método de síntese, tamanho das partículas, impurezas, largura da amostra, etc.

Tabela 5 – Picos, energias de ligação e bandas de valência para as amostras analisadas.

Amostras	Região	Energia de Ligação (eV)
AG-ZnO	Zn 2p _{3/2}	1021,5
	BV	2,5
DN-ZnO	Zn 2p _{3/2}	1021,5
	BV	2,2
AG-ZnO/NiO	Zn 2p _{3/2}	1021,7
	Ni 2p _{3/2}	853,2
	BV	1,1
DN-ZnO/NiO	Zn 2p _{3/2}	1021,9
	Ni 2p _{3/2}	853,8
	BV	0,5
NiO	Ni 2p _{3/2}	853,6
	BV	0,2

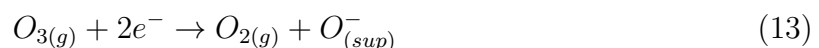
Utilizando a eq. 7, o *offset* da banda de valência para a morfologia "agulhas" foi calculado como sendo de 2,5 eV, enquanto para a morfologia "donuts" o valor calculado foi de 2,9 eV. Também é possível calcular a variação da energia de *gap* do material heteroestruturado baseado na variação da energia de valência obtida e das energias de *gap* dos materiais ZnO e NiO puros, como mostrado na Equação 8. As energias de *gap* medidas por meio de reflectância UV-VIS foram de 3,2 eV para o ZnO e de 3,7 eV para o NiO, o que leva aos valores de $\Delta E_C = 3$ eV para a morfologia "agulhas" e $\Delta E_C = 3,4$ eV para a morfologia "donuts". Estes valores se encontram em concordância com a literatura^[79].

5.5 Medidas de Detecção de Gases Tóxicos

As medidas de detecção de gases tóxicos foram realizadas para os gases O₃, NO₂, CO e NH₃ em diferentes concentrações e temperaturas, a fim de determinar qual a melhor temperatura de operação, a melhor sensibilidade, seletividade e menores tempos de recuperação e de resposta para as amostras ZnO e para as amostras heteroestruturadas ZnO/NiO.

5.5.1 Propriedades de Detecção em Relação ao Gás O₃

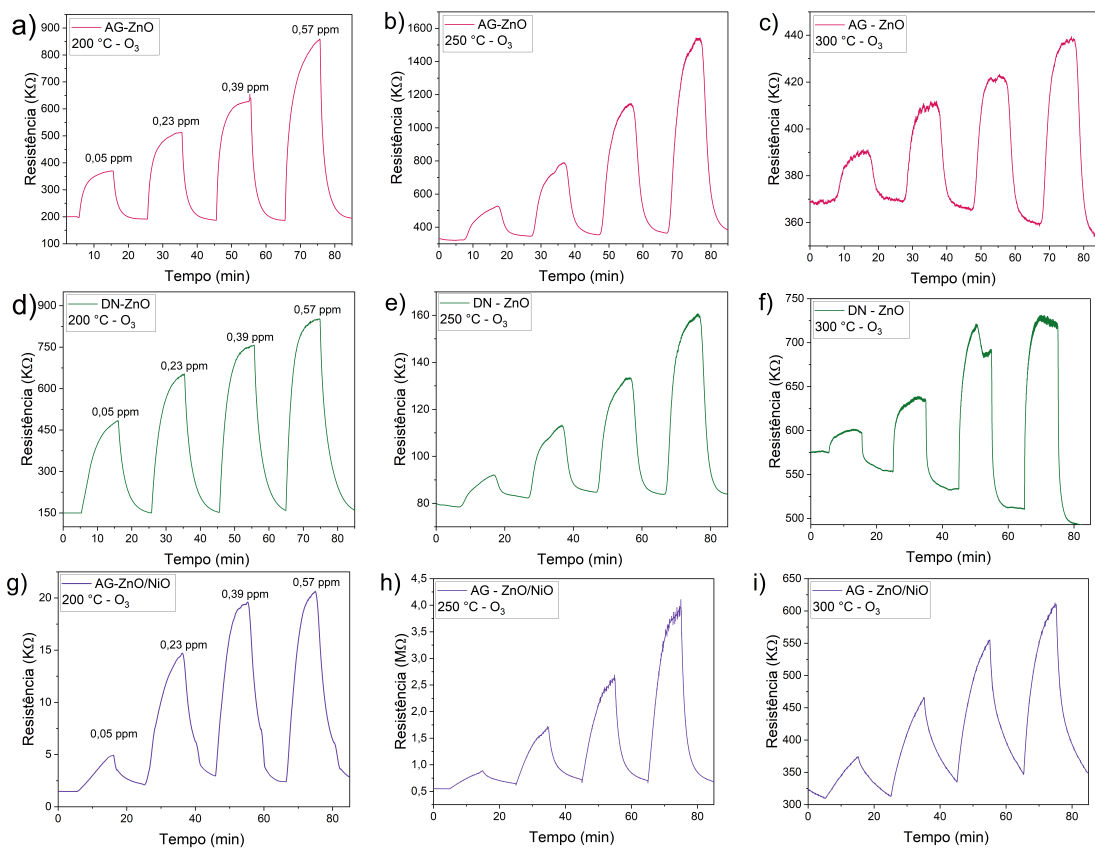
A resposta, medida por meio da variação da resistência elétrica da amostra, é gerada pela reação química entre as espécies reativas de oxigênio adsorvidas na superfície das partículas e o gás O₃ ao qual o SMO é exposto. As equações químicas que regem a adsorção de O₂ e O₃ são apresentadas nas Equações 12 e 13 respectivamente^[74].



A Figura 32 apresenta os resultados das medidas realizadas nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C para as amostras AG-ZnO, DN-ZnO e para a amostra heteroestruturada AG-ZnO/NiO quando expostas ao gás O₃ nas concentrações de 0,05, 0,23, 0,39 e 0,57 ppm, sendo que a amostra DN-ZnO/NiO não apresentou sensibilidade para o gás O₃. É possível observar que todas as amostras apresentam as maiores variações de resistência elétrica na

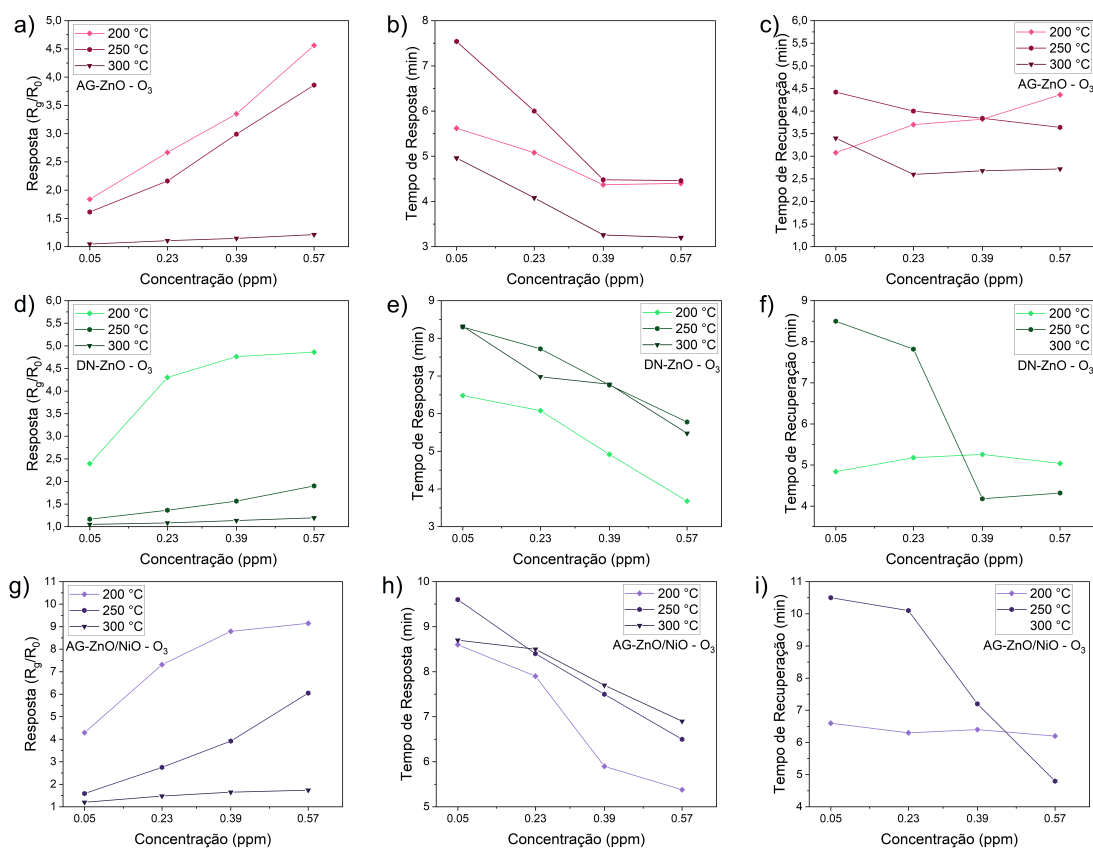
temperatura de operação de 200 °C, com bons resultados também para a temperatura de 250 °C, enquanto que nas medidas realizadas a 300 °C, observa-se irregularidades nas medidas e que as amostras não apresentam uma recuperação total após a interrupção da exposição ao gás O₃.

Figura 32 – Curvas referentes às medidas da variação da resistência elétrica em função do tempo para o gás O₃ para as amostras: (a, b, c) AG-ZnO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C, (d, e, f) DN-ZnO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C e (g, h, i) AG-ZnO/NiO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C.



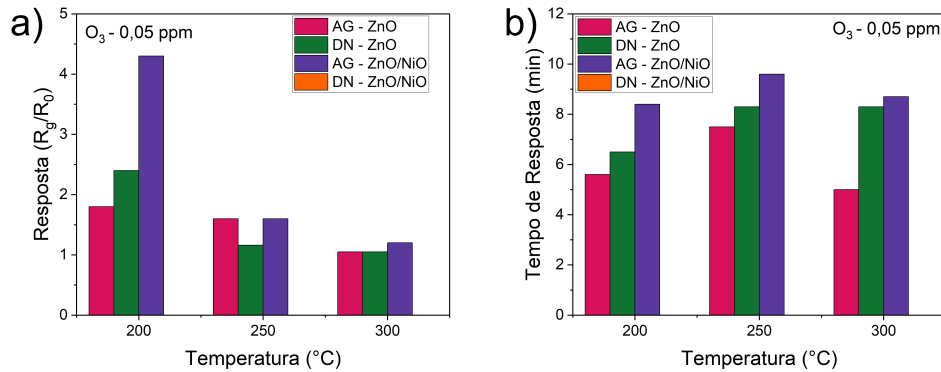
Na Figura 33 são apresentados os resultados referentes às respostas, tempos de resposta e tempos de recuperação em relação à concentração de O₃, calculados a partir dos gráficos apresentados na Figura 32. Observa-se que as maiores respostas foram obtidas para a temperatura de operação de 200 °C. Os tempos de resposta e de recuperação encontram-se próximos para as amostras AG-ZnO e DN-ZnO, com a amostra AG-ZnO apresentando os menores tempos de resposta e de recuperação, sendo que as amostras DN-ZnO e AG-ZnO/NiO não apresentaram uma recuperação completa no tempo estipulado para as medidas.

Figura 33 – (a, b, c) respostas, tempos de respostas e tempos de recuperação para a amostra AG-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C (c, d, e) respostas, tempos de respostas e tempos de recuperação para a amostra DN-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C e (f, g, h) respostas, tempos de respostas e tempos de recuperação para a amostra AG-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.



Na Figura 34, é apresentada uma comparação das respostas, tempos de resposta e de recuperação das amostras em relação ao gás O₃ na concentração de 0,05 ppm nas temperaturas de operação de 200, 250 e 300 °C. É possível observar que a resposta da amostra AG-ZnO/NiO a 200 °C é aproximadamente o dobro da resposta das amostras AG-ZnO e DN-ZnO nesta mesma temperatura, sendo, portanto, considerada a melhor amostra entre as analisadas neste trabalho para a detecção do gás O₃.

Figura 34 – Comparação de (a) resposta e (b) tempo de resposta para as medidas de O_3 com concentração de 0,05 ppm das amostras AG-ZnO, DN-ZnO, AG-ZnO/NiO e DN-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.



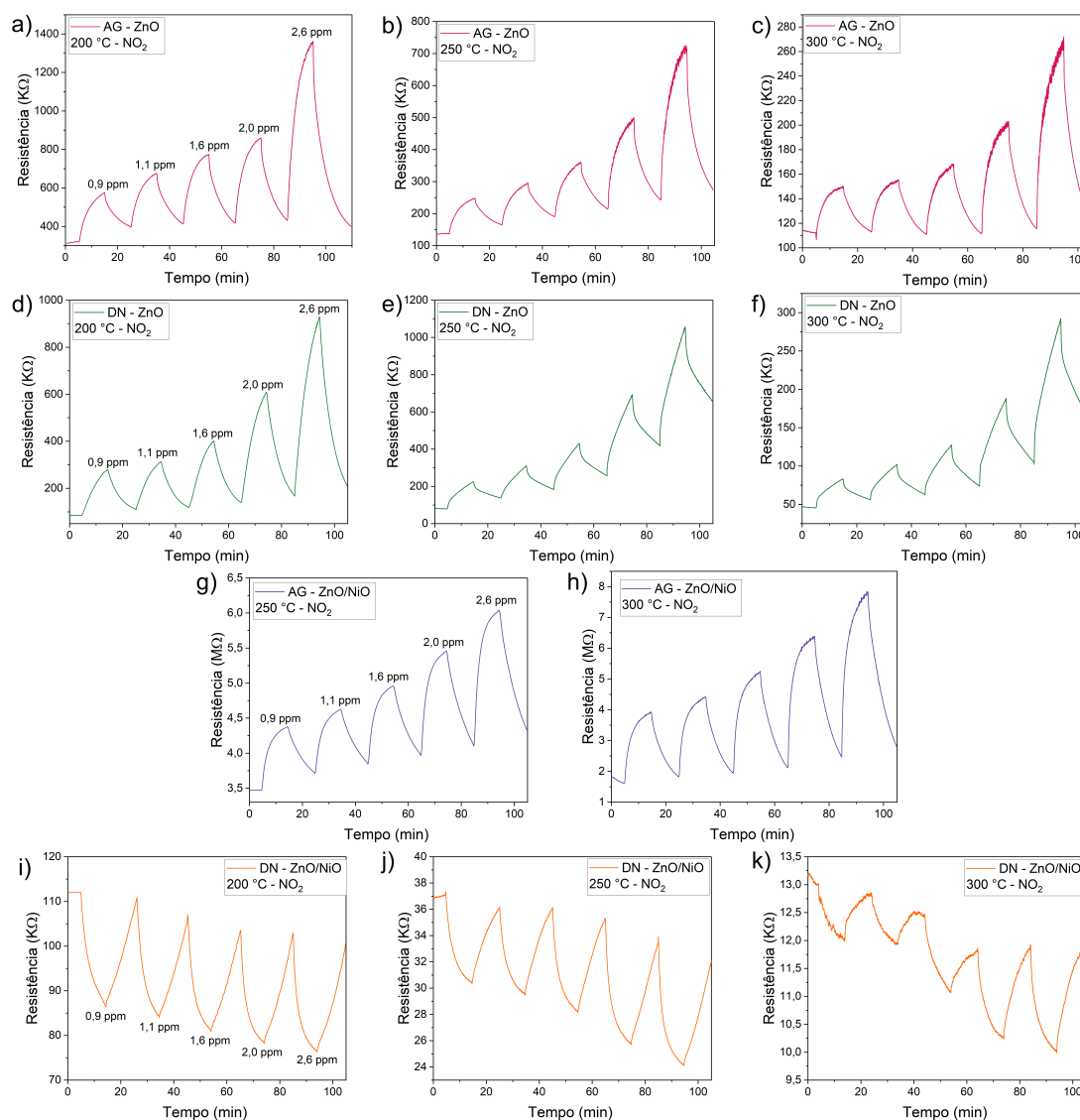
A OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) recomenda que a exposição de humanos ao gás O_3 não deve ultrapassar 0,05 ppm quando expostos por 8h ao dia^[89].

5.5.2 Propriedades de Detecção em Relação ao Gás NO_2

As medidas com o gás NO_2 foram realizadas nas mesmas temperaturas de operação (200, 250 e 300 °C) e com concentrações de 0,9, 1,1, 1,6, 2,0 e 2,6 ppm. Os resultados são apresentados na Figura 35, onde é possível observar a mudança do comportamento de semicondutor tipo n na amostra DN-ZnO para o tipo p na amostra heteroestruturada DN-ZnO/NiO, conforme foi descrito anteriormente. A melhor temperatura de operação foi novamente determinada como sendo a 200 °C por gerar a maior variação da resistência elétrica nas amostras.

É possível observar que para as temperaturas de operação de 250 e 300 °C, não ocorre a recuperação completa das amostras nos períodos estipulados. A amostra AG-ZnO/NiO foi sensível ao gás NO_2 na temperatura de operação de 200 °C, no entanto, devido à alta resistência elétrica da amostra, não foi possível realizar a medida no equipamento disponível.

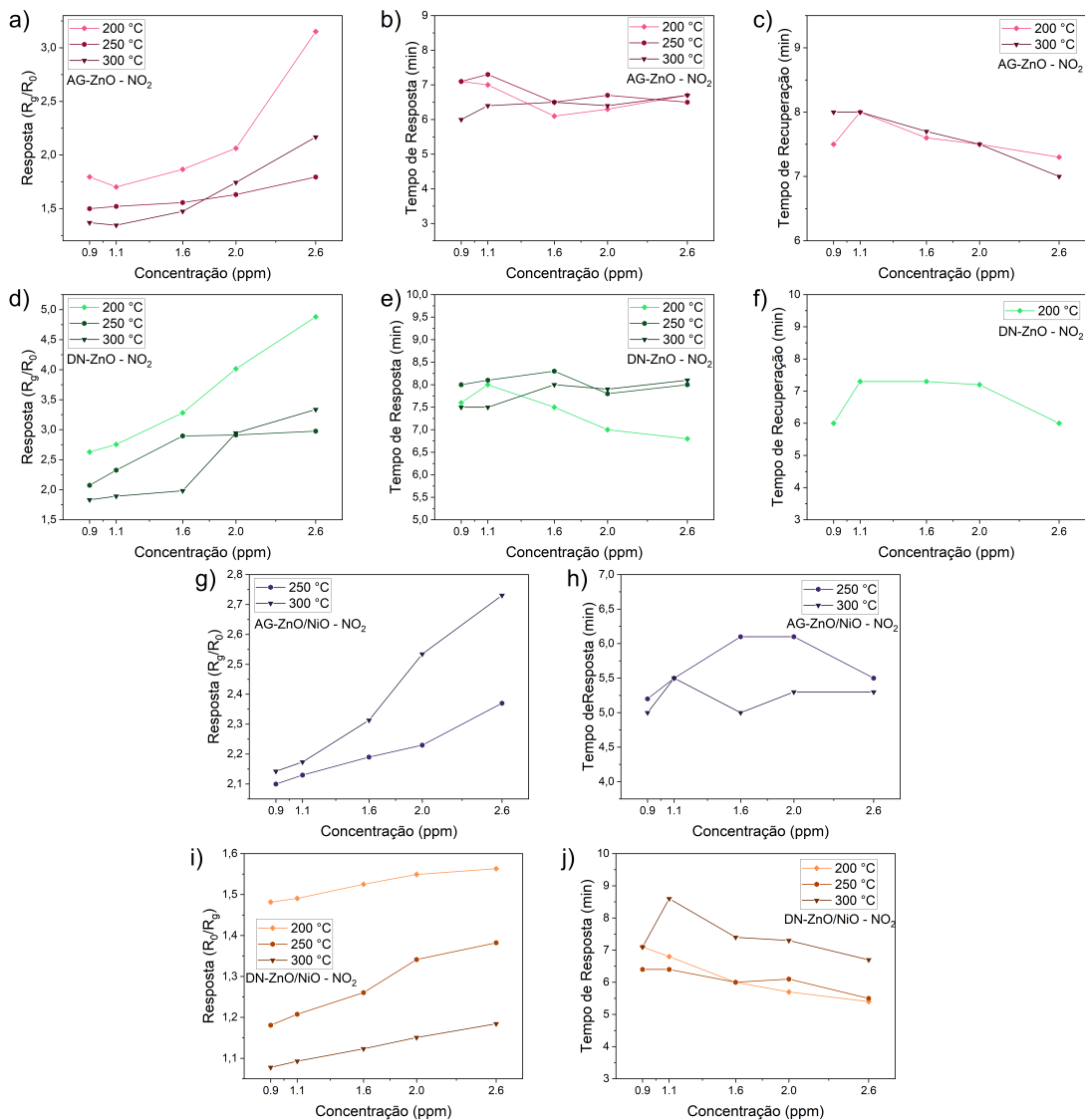
Figura 35 – Curvas referentes às medidas da variação da resistência elétrica em função do tempo para o gás NO_2 para as amostras: (a, b, c) AG-ZnO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C, (d, e, f) DN-ZnO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C, (g, h) AG-ZnO/NiO nas temperaturas 200, 250 e 300 °C e (i, j, k) DN-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.



Os resultados referentes às respostas, tempos de resposta e tempos de recuperação calculados a partir da variação de resistência elétrica em relação ao gás NO_2 são apresentados na Figura 36. De maneira geral, as medidas realizadas a 200 °C apresentaram as maiores respostas em comparação às medidas realizadas em maiores temperaturas. Os tempos de resposta também foram menores para esta temperatura de operação, com exceção da amostra AG-ZnO. Não foi observada uma recuperação total das amostras DN-ZnO, AG-ZnO/NiO e DN-ZnO/NiO no tempo estipulado. Observa-se também que, para as amostras AG-ZnO, DN-ZnO e DN-ZnO/NiO, as respostas encontram-se muito

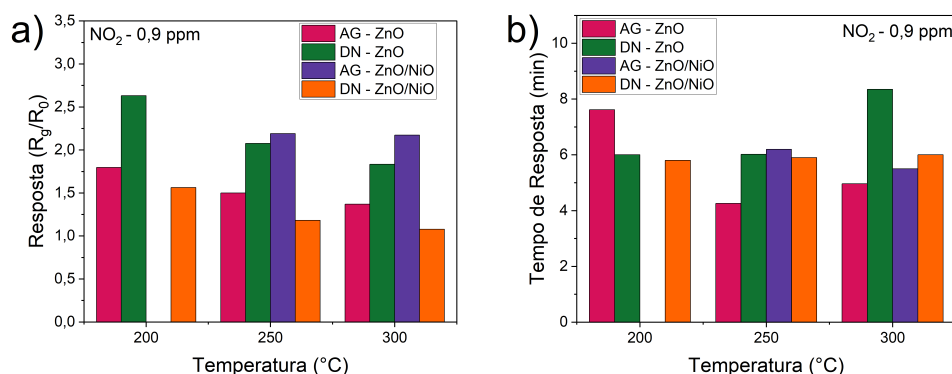
próximas para as concentrações de 0,9 e 1,1 ppm, indicando que estas amostras não são capazes de diferenciar as menores concentrações do gás.

Figura 36 – (a, b) respostas e tempos de respostas para a amostra AG-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C (c, d) respostas e tempos de respostas para a amostra DN-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C, (e, f) respostas, tempos de respostas para a amostra AG-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C e (g, h) respostas, tempos de respostas para a amostra DN-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.



Na Figura 37, é apresentada uma comparação dos resultados obtidos nas diferentes temperaturas em relação aos valores da resposta e tempos de resposta e de recuperação das medidas realizadas com a concentração de 0,9 ppm do gás NO_2 . É possível observar que a amostra DN-ZnO apresenta a maior resposta e bons tempos de resposta a 200 °C, e portanto esta foi considerada a melhor amostra para a detecção gás NO_2 .

Figura 37 – Comparação de (a) resposta e (b) tempo de resposta para as medidas de NO_2 com concentração de 0,05 ppm das amostras AG-ZnO, DN-ZnO, AG-ZnO/NiO e DN-ZnO/NiO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.

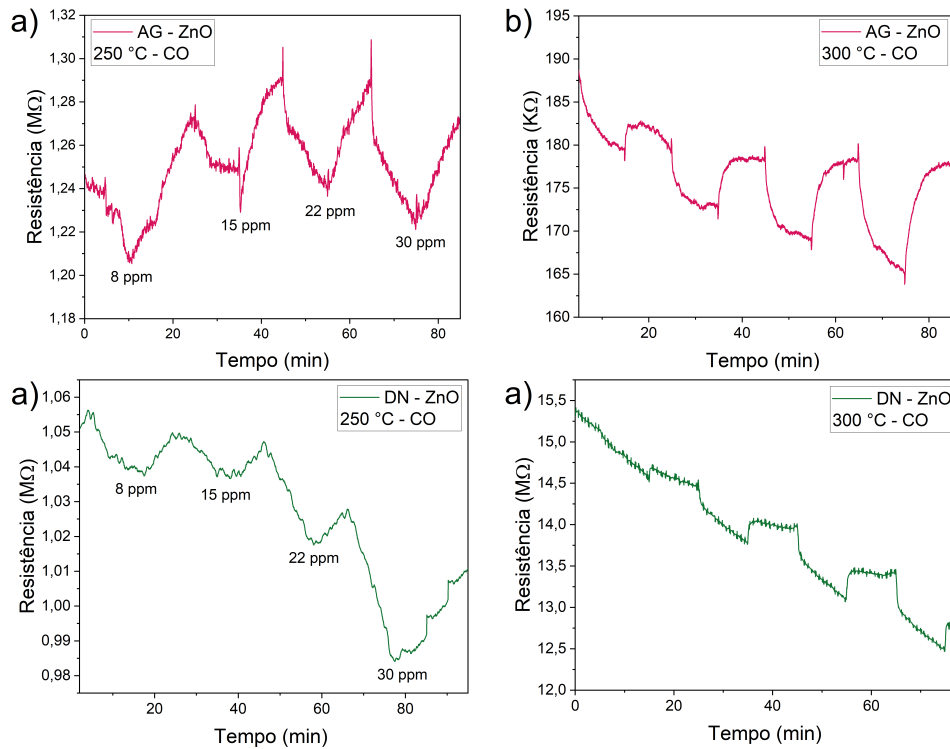


A OSHA recomenda uma exposição máxima de 5 ppm de NO_2 como a maior concentração permitida para este gás^[89]. O limite de detecção foi calculado para cada amostra a 200 °C, com exceção da amostra AG-ZnO/NiO, que foi calculado para a temperatura de 250 °C. Os valores obtidos foram: AG-ZnO: 0,3 ppm, DN-ZnO: 0,2 ppm, AG-ZnO/NiO: 12 ppb e DN-ZnO/NiO: 6,5 ppm.

5.5.3 Propriedades de Detecção em Relação ao Gás CO

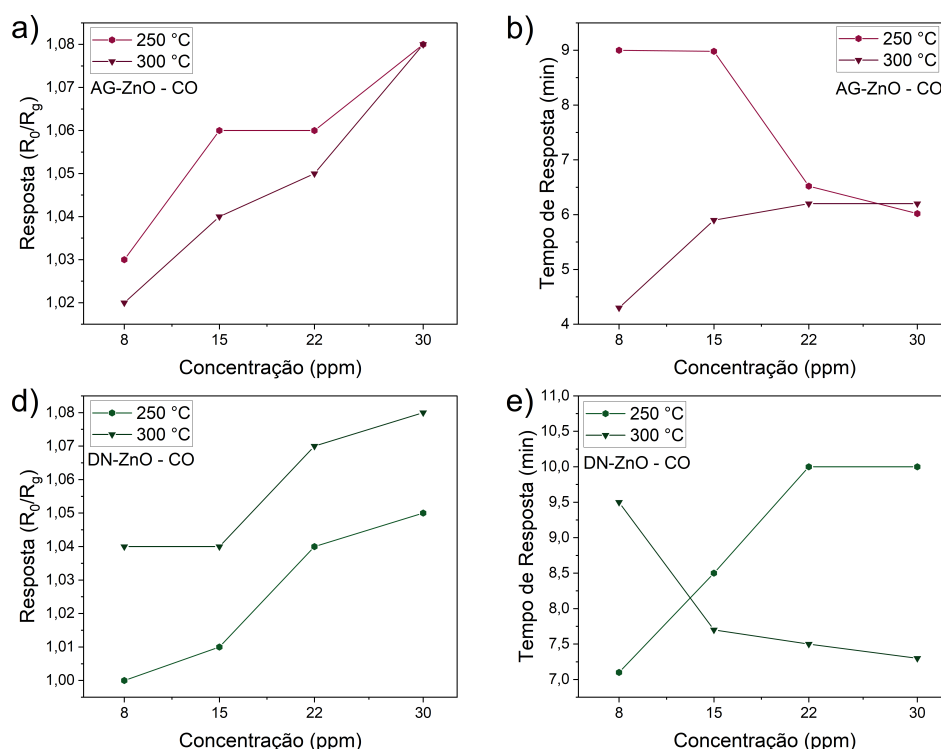
A Figura 38 apresenta as curvas de resistência em função do tempo nas temperaturas de operação de 250 e 300 °C para as amostras AG-ZnO e DN-ZnO nas concentrações de 8, 15, 22 e 30 ppm de CO. Observa-se que os picos são muito irregulares, com uma baixa variação da resistência elétrica, e a recuperação das amostras é incompleta. As amostras heteroestruturadas não se mostraram sensíveis ao gás CO, e as amostras de ZnO não apresentaram resposta para a temperatura de operação de 200 °C. As curvas indicam que as amostras apresentaram um processo de saturação, onde todos os sítios ativos disponíveis para a adsorção e dessorção são preenchidos para uma baixa concentração do gás alvo, o que impede que o sensor apresente respostas diferentes para diferentes concentrações do gás alvo.

Figura 38 – Curvas referentes às medidas da variação da resistência elétrica em função do tempo para o gás CO para as amostras: (a, b) AG-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C, (c, e d) DN-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C.



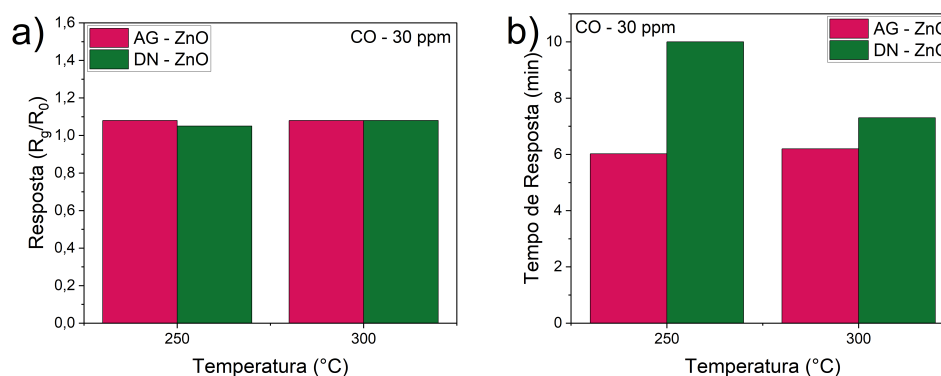
Os valores de resposta e tempo de resposta para as amostras analisadas são apresentados na Figura 39. Observou-se que os valores de resposta são próximos para ambas as amostras, sendo que a amostra AG-ZnO obteve uma maior resposta para a temperatura de 250 °C, com um valor de 1,08, enquanto a amostra DN-ZnO apresentou um maior resposta para a temperatura de 300 °C, também com um valor de 1,08. Em relação aos tempos de resposta, as duas amostras obtiveram um menor tempo de resposta para a temperatura de 300 °C, com a amostra AG-ZnO apresentando tempos de resposta menores. Os tempos de recuperação não foram avaliados pois não houve uma recuperação completa durante o tempo de exposição estipulado.

Figura 39 – (a, b) respostas e tempos de respostas para a amostra AG-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C (c, d) respostas e tempos de respostas para a amostra DN-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C.



Na Figura 40 é apresentada uma comparação em relação à resposta e ao tempo de resposta para as amostras AG-ZnO e DN-ZnO para a concentração de 30 ppm do gás CO. Como observado na Figura 39, as respostas das duas amostras são muito próximas para ambas as temperaturas (1,02 a 1,08), entretanto, o tempo de resposta para a morfologia "agulhas" é consideravelmente menor para as duas temperaturas, se mantendo por volta de 6 minutos. Portanto, a amostra AG-ZnO considerada a melhor amostra para a detecção de CO obtida neste trabalho.

Figura 40 – Comparação de (a) resposta e (b) tempo de resposta para as medidas de CO com concentração de 30 ppm das amostras AG-ZnO e DN-ZnO nas temperaturas de 250 e 300 °C

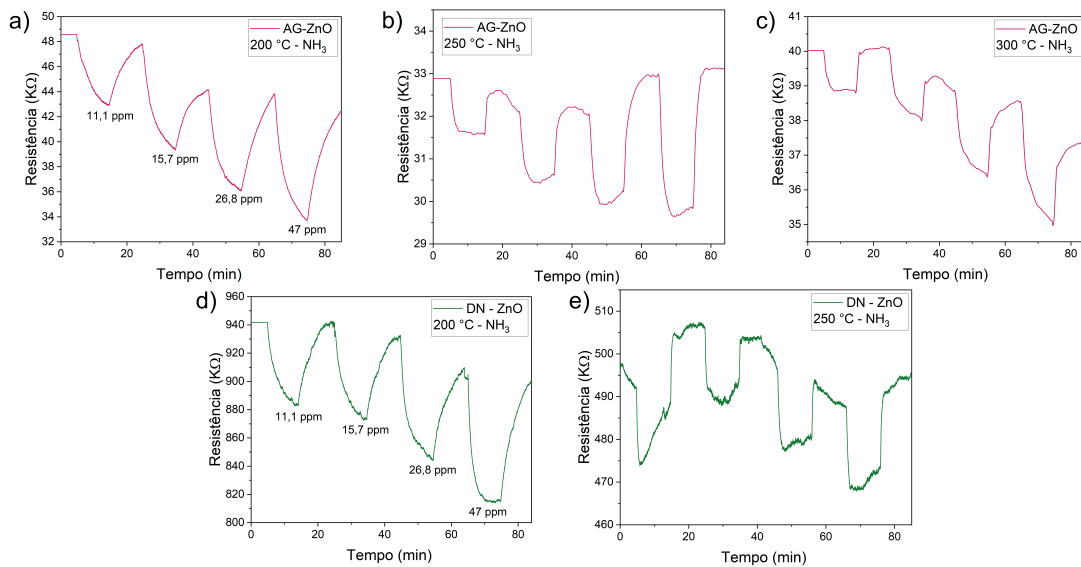


O limite de exposição determinado pela OSHA para o gás CO é de 50 ppm durante 8h^[89], entretanto, para o gás CO não foi possível calcular o limite de detecção, já que a linha de base da medida apresenta uma alta instabilidade. Entretanto, as concentrações do gás CO que foram analisadas se encontram abaixo do limite de toxicidade para este gás.

5.5.4 Propriedades de Detecção em Relação ao Gás NH₃

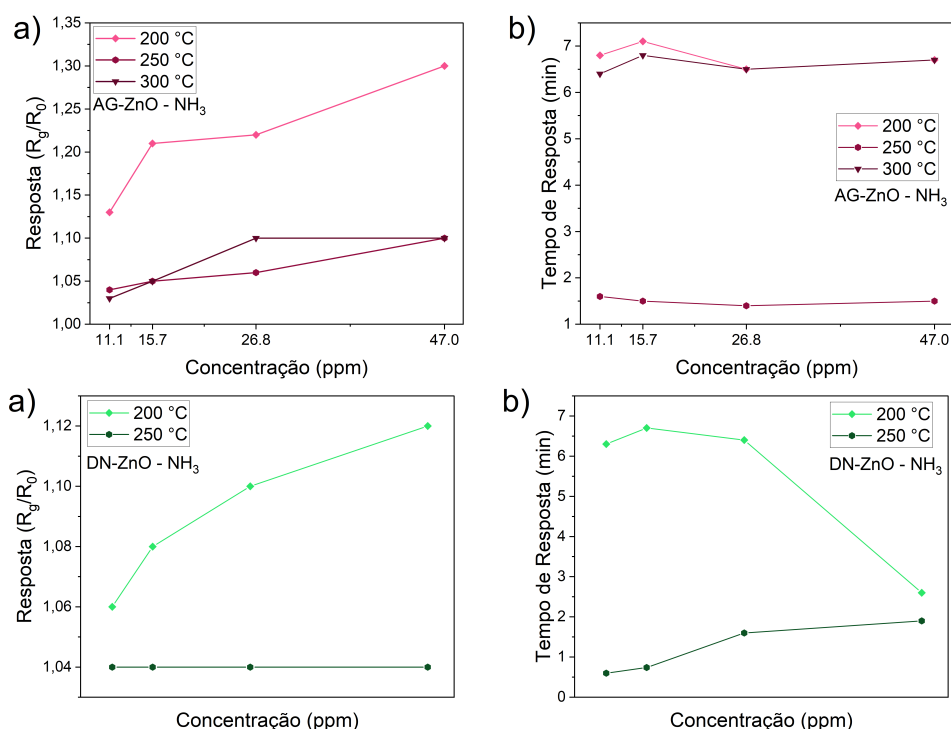
A Figura 41 apresenta os dados de resistência elétrica em função do tempo para as amostras AG-ZnO e DN-ZnO nas concentrações de 11,1; 15,7; 26,8 e 47 ppm, medidas a 200, 250 e 300 °C. É possível observar que as amostras não apresentam uma recuperação total, assim como para o gás redutor CO. Para a amostra DN-ZnO, observou-se que os picos são mais irregulares e as respostas diminuem com o aumento da temperatura, sendo que a 300 °C não foi possível observar uma resposta desta amostra. As amostras heteroestruturadas não apresentaram resposta para o gás NH₃.

Figura 41 – Curvas referentes às medidas da variação da resistência elétrica em função do tempo para o gás NH₃ para as amostras: (a, b e c) AG-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C, (d e e) DN-ZnO nas temperaturas de 200 e 250 °C.



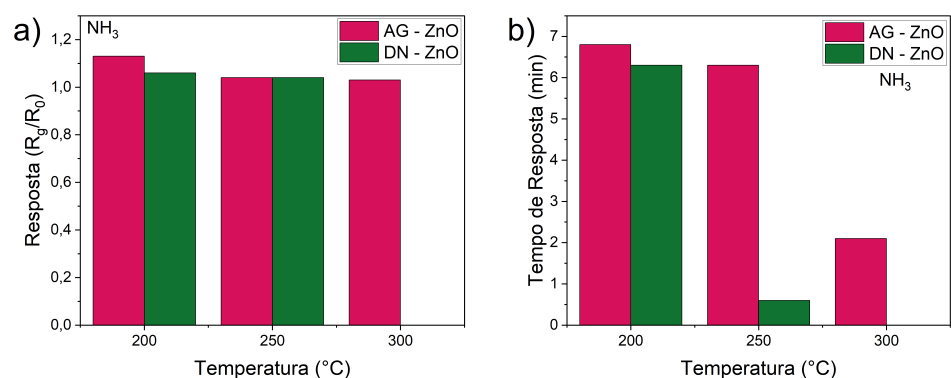
As respostas e tempos de resposta referentes às medidas com o gás NH₃ estão apresentadas na Figura 42. Observa-se que a resposta a 200 °C é maior para as duas amostras, mantendo-se entre 1,06 e 1,3, enquanto os tempos de resposta apresentam uma queda com o aumento da temperatura de 6 minutos para 2 minutos.

Figura 42 – (a, b) respostas e tempos de resposta para a amostra AG-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C (c, d) respostas e tempos de respostas para a amostra DN-ZnO nas temperaturas de 200 e 250 °C.



A figura 43 apresenta uma comparação da resposta e do tempo de resposta em relação à temperatura para as amostras AG-ZnO e DN-ZnO na concentração de 11,1 ppm de NH_3 . Foi observado que as respostas se mantêm muito próximas com a variação da temperatura de operação, entretanto, o tempo de resposta diminui com a temperatura para as duas amostras analisadas, sendo a amostra DN-ZnO a que apresenta o menor tempo de resposta.

Figura 43 – Comparação de (a) resposta e (b) tempo de resposta para as medidas de NH_3 com concentração de 11,1 ppm das amostras AG-ZnO e DN-ZnO nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.



Segundo a OSHA, o limite de tolerância para a exposição ao NH_3 é de 50 ppm em uma jornada de trabalho de 8h^[89]. O limite de detecção foi calculado para as amostras na temperatura de 200 °C, seguindo a Equação ???. Para a amostra AG-ZnO foi obtido o valor de 8,9 ppm, e para a amostra DN-ZnO o valor calculado foi de 8,1 ppm.

5.6 Análise da Propriedade de Seletividade

A seletividade das amostras foi analisada considerando a resposta registrada para uma única concentração, abaixo do limite de toxicidade, para cada gás estudado e na melhor temperatura de operação para cada amostra, como é apresentado na Tabela 6. Observa-se que a maior parte das amostras apresentou um melhor desempenho na temperatura de operação de 200 °C, com exceção das medidas realizadas com o gás CO, que não foi detectado a 200 °C e da amostra AG-ZnO/NiO em relação ao gás NO_2 , onde o aparato experimental não permitiu que a medida fosse completada a 200 °C por conta da resistência elétrica muito elevada da amostra.

Tabela 6 – Concentrações e temperaturas de operação utilizadas para a análise da seletividade dos sensores.

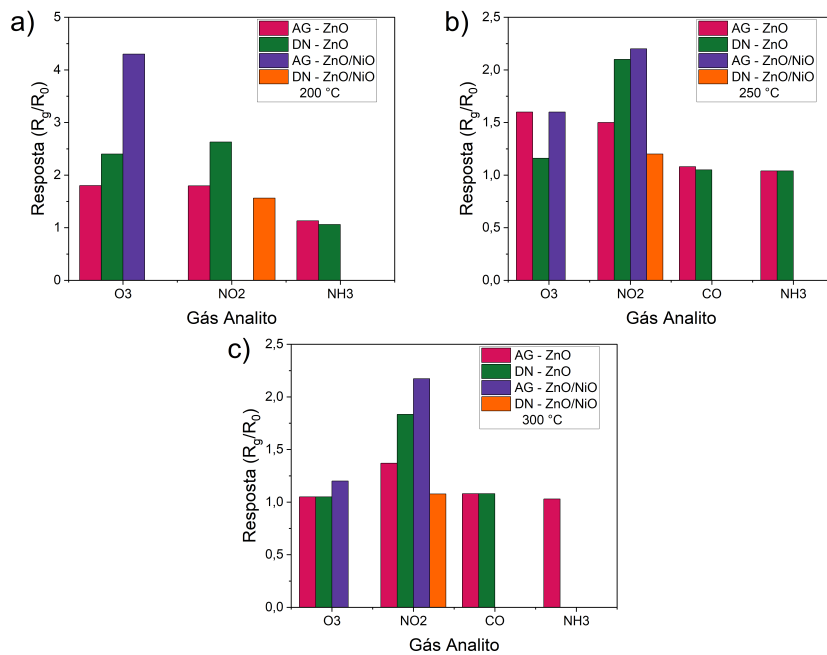
	O_3 (0,05 ppm)	NO_2 (0,9 ppm)	CO (30 ppm)	NH_3 (11,1 ppm)
AG-ZnO	200 °C	200 °C	250 °C	200 °C
DN-ZnO	200 °C	200 °C	300 °C	200 °C
AG-ZnO/NiO	200 °C	250 °C	-	-
DN-ZnO/NiO	-	200 °C	-	-

Na Figura 44 são apresentados os gráficos referentes às respostas registradas para as condições mostradas na Tabela 6. Observa-se que as amostras heteroestruturadas apresentam seletividade em relação aos gases oxidantes, sendo que estas amostras não apresentaram resposta aos gases redutores analisados. Entretanto, as amostras compostas por ZnO apresentaram baixa seletividade, pois estas amostras foram capazes de detectar todos os gases propostos.

A amostra AG-ZnO/NiO apresentou uma maior resposta para o gás O_3 na temperatura de operação de 200 °C em relação aos outros gases e temperaturas estudados, enquanto a amostra DN-ZnO/NiO detectou apenas o gás NO_2 em todas as temperaturas,

o que indica alta seletividade. De modo geral, a formação da heterojunção melhorou a seletividade das amostras com morfologia "agulhas" e "donuts" compostas por ZnO.

Figura 44 – Análise da seletividade das amostras AG-ZnO, DN-ZnO, AG-ZnO/NiO e DN-ZnO/NiO em relação aos gases O_3 , NO_2 , CO e NH_3 nas temperaturas de (a) 200 °C, (b) 250 °C e (c) 300 °C



6 Conclusões

O método de precipitação controlada mostrou-se eficiente na formação das partículas de ZnO nas morfologias "agulhas"(AG) e "donuts"(DN), o que foi confirmado por meio das caracterizações de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. A fase formada foi a Wurtzita, e as partículas apresentaram forma e tamanho homogêneos.

A análise da banda de valência dos materiais por meio da técnica de XPS permitiu mostrar a formação de uma heteroestrutura entre o ZnO e o NiO através da observação do dobramento da banda de valência. Os resultados obtidos estão em bom acordo com os resultados reportados na literatura, bem como bom acordo com o comportamento observado das amostras em relação à detecção dos gases analisados. Além disso, os resultados de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução e EDS confirmaram a formação da fase NiO sobre a fase ZnO por meio das medidas de distância interplanar e dos mapas composicionais das amostras.

Em relação às medidas de detecção dos gases tóxicos, a amostra AG-ZnO/NiO apresentou seletividade em relação aos gases oxidantes e a amostra DN-ZnO/NiO apresentou um comportamento semicondutor de tipo p e resposta apenas ao gás NO₂, indicando uma seletividade para este gás. A mudança de comportamento semicondutor é gerada pelo dobramento da banda de valência nos materiais heteroestruturados, sendo que a energia de valência da amostra DN-ZnO/NiO aproxima-se mais daquela do NiO, e portanto apresentam comportamentos semelhantes.

As amostras AG-ZnO e DN-ZnO apresentaram resposta a todos os gases analisados, o que indica baixa seletividade. De uma maneira geral, a melhor temperatura de operação dos sensores foi de 200 °C, exceto para o gás CO, onde a temperatura de operação ótima foi de 300 °C. As amostras apresentaram uma melhor resposta ao gás O₃, sendo a amostra AG-ZnO/NiO a que apresentou os melhores resultados para este gás. De maneira geral, a formação da heteroestrutura ZnO/NiO levou a um aumento da seletividade e da resposta das amostras em comparação com as amostras de ZnO.

Referências

- [1] N. S. Ramgir, K. Sinju, B. Bhangare, and A. Debnath, “Electronic nose based on chemiresistive sensors for toxic gas detection,” *Journal of Materials NanoScience*, vol. 9, no. 2, pp. 79–90, 2022.
- [2] A. Dey, “Semiconductor metal oxide gas sensors: A review,” *Materials science and Engineering: B*, vol. 229, pp. 206–217, 2018.
- [3] J. Janata and M. Josowicz, “Conducting polymers in electronic chemical sensors,” *Nature materials*, vol. 2, no. 1, pp. 19–24, 2003.
- [4] J. J. Miasik, A. Hooper, and B. C. Tofield, “Conducting polymer gas sensors,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 82, no. 4, pp. 1117–1126, 1986.
- [5] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan, “Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection,” *Nano letters*, vol. 3, no. 7, pp. 929–933, 2003.
- [6] Y. Wang and J. T. Yeow, “A review of carbon nanotubes-based gas sensors,” *Journal of sensors*, vol. 2009, 2009.
- [7] S. M. Kanan, O. M. El-Kadri, I. A. Abu-Yousef, and M. C. Kanan, “Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection,” *Sensors*, vol. 9, no. 10, pp. 8158–8196, 2009.
- [8] T. Li, W. Zeng, and Z. Wang, “Quasi-one-dimensional metal-oxide-based heterostructural gas-sensing materials: a review,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, pp. 1570–1585, 2015.
- [9] S. Park, S. Kim, H. Kheel, S. K. Hyun, C. Jin, and C. Lee, “Enhanced h₂s gas sensing performance of networked cuo-zno composite nanoparticle sensor,” *Materials Research Bulletin*, vol. 82, pp. 130–135, 2016.
- [10] L. Zhu and W. Zeng, “Room-temperature gas sensing of zno-based gas sensor: A review,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 267, pp. 242–261, 2017.

- [11] S. Park, H. Kim, C. Jin, S.-W. Choi, S. S. Kim, and C. Lee, "Enhanced co gas sensing properties of pt-functionalized wo3 nanorods," *Thermochimica acta*, vol. 542, pp. 69–73, 2012.
- [12] N. D. Khoang, N. Van Duy, N. D. Hoa, N. Van Hieu, *et al.*, "Design of sno2/zno hierarchical nanostructures for enhanced ethanol gas-sensing performance," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 174, pp. 594–601, 2012.
- [13] Y.-J. Chen, G. Xiao, T.-S. Wang, F. Zhang, Y. Ma, P. Gao, C.-L. Zhu, E. Zhang, Z. Xu, and Q.-h. Li, " α -moo3/tio2 core/shell nanorods: Controlled-synthesis and low-temperature gas sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 155, no. 1, pp. 270–277, 2011.
- [14] V. Pokropivny and V. Skorokhod, "Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, no. 5-8, pp. 990–993, 2007.
- [15] S. Yang, Z. Wang, Y. Hu, X. Luo, J. Lei, D. Zhou, L. Fei, Y. Wang, and H. Gu, "Highly responsive room-temperature hydrogen sensing of α -moo3 nanoribbon membranes," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 17, pp. 9247–9253, 2015.
- [16] Y. Lin, Y. Wang, W. Wei, L. Zhu, S. Wen, and S. Ruan, "Synergistically improved formaldehyde gas sensing properties of sno2 microspheres by indium and palladium co-doping," *Ceramics International*, vol. 41, no. 6, pp. 7329–7336, 2015.
- [17] N. Kaur, D. Zappa, M. Ferroni, N. Poli, M. Campanini, R. Negrea, and E. Comini, "Branch-like nio/zno heterostructures for voc sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 262, pp. 477–485, 2018.
- [18] D. Zappa, V. Galstyan, N. Kaur, H. M. M. Arachchige, O. Sisman, and E. Comini, "metal oxide-based heterostructures for gas sensors"-a review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 1039, pp. 1–23, 2018.
- [19] F. Xiu, J. Xu, P. C. Joshi, C. A. Bridges, and M. Parans Paranthaman, "Zno doping and defect engineering-a review," *Semiconductor materials for solar photovoltaic cells*, pp. 105–140, 2016.

- [20] S. J. Pearton, D. P. Norton, M. P. Ivill, A. F. Hebard, J. M. Zavada, W. M. Chen, and I. A. Buyanova, "Zno doped with transition metal ions," *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 54, no. 5, pp. 1040–1048, 2007.
- [21] G. Korotcenkov, "The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 61, no. 1-6, pp. 1–39, 2008.
- [22] J. Xuan, G. Zhao, M. Sun, F. Jia, X. Wang, T. Zhou, G. Yin, and B. Liu, "Low-temperature operating zno-based no 2 sensors: A review," *RSC advances*, vol. 10, no. 65, pp. 39786–39807, 2020.
- [23] H.-J. Kim and J.-H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 192, pp. 607–627, 2014.
- [24] S.-Y. Jeong, J.-S. Kim, and J.-H. Lee, "Rational design of semiconductor-based chemiresistors and their libraries for next-generation artificial olfaction," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 51, p. 2002075, 2020.
- [25] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors," *sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 2088–2106, 2010.
- [26] Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, and Y. Li, "Review of zno-based nanomaterials in gas sensors," *Solid State Ionics*, vol. 360, p. 115544, 2021.
- [27] M. A. Franco, P. P. Conti, R. S. Andre, and D. S. Correa, "A review on chemiresistive zno gas sensors," *Sensors and Actuators Reports*, p. 100100, 2022.
- [28] P. Hu, G. Du, W. Zhou, J. Cui, J. Lin, H. Liu, D. Liu, J. Wang, and S. Chen, "Enhancement of ethanol vapor sensing of tio2 nanobelts by surface engineering," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3263–3269, 2010.
- [29] V. Lantto, P. Romppainen, and S. Leppävuori, "A study of the temperature dependence of the barrier energy in porous tin dioxide," *Sensors and Actuators*, vol. 14, no. 2, pp. 149–163, 1988.
- [30] G. Zhang and M. Liu, "Effect of particle size and dopant on properties of sno2-based gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 69, no. 1-2, pp. 144–152, 2000.

- [31] X. Wang, S. S. Yee, and W. P. Carey, "Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 25, no. 1-3, pp. 454–457, 1995.
- [32] F. Lu, Y. Liu, M. Dong, and X. Wang, "Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards co, h₂ and ch₄," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, no. 1-3, pp. 225–227, 2000.
- [33] S. Ansari, P. Boroojerdian, S. Sainkar, R. Karekar, R. Aiyer, and S. Kulkarni, "Grain size effects on h₂ gas sensitivity of thick film resistor using sno₂ nanoparticles," *Thin solid films*, vol. 295, no. 1-2, pp. 271–276, 1997.
- [34] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous sno₂-based elements," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 3, no. 2, pp. 147–155, 1991.
- [35] J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura, and N. Yamazoe, "Grain-size effects in tungsten oxide-based sensor for nitrogen oxides," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no. 8, p. 2207, 1994.
- [36] F. Teimoori, K. Khojier, and N. Dehnavi, "On the dependence of h₂ gas sensitivity of zno thin films on film thickness," *Procedia Materials Science*, vol. 11, pp. 474–479, 2015.
- [37] G. Korotcenkov and B. Cho, "Thin film sno₂-based gas sensors: film thickness influence," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 142, no. 1, pp. 321–330, 2009.
- [38] J. Chang, H. Kuo, I. Leu, and M. Hon, "The effects of thickness and operation temperature on zno: Al thin film co gas sensor," *Sensors and actuators B: Chemical*, vol. 84, no. 2-3, pp. 258–264, 2002.
- [39] J. Chang, M. Z. Ahmad, W. Wlodarski, and E. R. Waclawik, "Self-assembled 3d zno porous structures with exposed reactive {0001} facets and their enhanced gas sensitivity," *Sensors*, vol. 13, no. 7, pp. 8445–8460, 2013.
- [40] Q. Qi, T. Zhang, X. Zheng, H. Fan, L. Liu, R. Wang, and Y. Zeng, "Electrical response of sm₂o₃-doped sno₂ to c₂h₂ and effect of humidity interference," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 134, no. 1, pp. 36–42, 2008.

- [41] A. Yu, J. Qian, H. Pan, Y. Cui, M. Xu, L. Tu, Q. Chai, and X. Zhou, "Micro-lotus constructed by fe-doped zno hierarchically porous nanosheets: preparation, characterization and gas sensing property," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 158, no. 1, pp. 9–16, 2011.
- [42] H. Gong, J. Hu, J. Wang, C. Ong, and F. Zhu, "Nano-crystalline cu-doped zno thin film gas sensor for co," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 115, no. 1, pp. 247–251, 2006.
- [43] A. Rambu, L. Ursu, N. Iftimie, V. Nica, M. Dobromir, and F. Iacomi, "Study on ni-doped zno films as gas sensors," *Applied Surface Science*, vol. 280, pp. 598–604, 2013.
- [44] N. Hongsith, C. Viriyaworasakul, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choo-pun, "Ethanol sensor based on zno and au-doped zno nanowires," *Ceramics International*, vol. 34, no. 4, pp. 823–826, 2008.
- [45] C. M. Hung, H. V. Phuong, V. Van Thinh, N. T. Thang, N. H. Hanh, N. Q. Dich, N. Van Duy, N. Van Hieu, N. D. Hoa, *et al.*, "Au doped zno/sno₂ composite nanofibers for enhanced h₂s gas sensing performance," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 317, p. 112454, 2021.
- [46] M. E. Franke, T. J. Koplín, and U. Simon, "Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter?," *small*, vol. 2, no. 1, pp. 36–50, 2006.
- [47] D. Degler, U. Weimar, and N. Barsan, "Current understanding of the fundamental mechanisms of doped and loaded semiconducting metal-oxide-based gas sensing materials," *ACS sensors*, vol. 4, no. 9, pp. 2228–2249, 2019.
- [48] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, no. 25, p. R829, 2004.
- [49] J. Rodriguez-Paéz, A. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Duran, and J. Fernandez, "Controlled precipitation methods: formation mechanism of zno nanoparticles," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 7, pp. 925–930, 2001.

- [50] A. N. P. Madathil, K. Vanaja, and M. Jayaraj, "Synthesis of zno nanoparticles by hydrothermal method," in *Nanophotonic materials IV*, vol. 6639, pp. 47–55, SPIE, 2007.
- [51] J. Hasnidawani, H. Azlina, H. Norita, N. Bonnia, S. Ratim, and E. Ali, "Synthesis of zno nanostructures using sol-gel method," *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 211–216, 2016.
- [52] C. Wöll, "The chemistry and physics of zinc oxide surfaces," *Progress in surface science*, vol. 82, no. 2-3, pp. 55–120, 2007.
- [53] A. A. Komorizono, *Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2021.
- [54] M. A. Borysiewicz, "Zno as a functional material, a review," *Crystals*, vol. 9, no. 10, p. 505, 2019.
- [55] S. Xu and Z. L. Wang, "One-dimensional zno nanostructures: solution growth and functional properties," *Nano research*, vol. 4, pp. 1013–1098, 2011.
- [56] A. C. Catto, L. F. da Silva, C. Ribeiro, S. Bernardini, K. Aguir, E. Longo, and V. R. Mastelaro, "An easy method of preparing ozone gas sensors based on zno nanorods," *Rsc advances*, vol. 5, no. 25, pp. 19528–19533, 2015.
- [57] M. Hjiri, F. Bahanan, M. Aida, L. El Mir, and G. Neri, "High performance co gas sensor based on zno nanoparticles," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 30, pp. 4063–4071, 2020.
- [58] R. K. Sonker, S. Sabhajeet, S. Singh, and B. Yadav, "Synthesis of zno nanopetals and its application as no₂ gas sensor," *Materials Letters*, vol. 152, pp. 189–191, 2015.
- [59] L.-J. Bie, X.-N. Yan, J. Yin, Y.-Q. Duan, and Z.-H. Yuan, "Nanopillar zno gas sensor for hydrogen and ethanol," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, no. 2, pp. 604–608, 2007.
- [60] L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, and S. Wang, "Zno nanorod gas sensor for ethanol detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 162, no. 1, pp. 237–243, 2012.

- [61] S. Yang, G. Lei, H. Xu, Z. Lan, Z. Wang, and H. Gu, “Metal oxide based heterojunctions for gas sensors: A review,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, p. 1026, 2021.
- [62] Y. Lu, Y. Ma, S. Ma, and S. Yan, “Hierarchical heterostructure of porous nio nanosheets on flower-like zno assembled by hexagonal nanorods for high-performance gas sensor,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 10, pp. 7508–7515, 2017.
- [63] J. Deng, B. Yu, Z. Lou, L. Wang, R. Wang, and T. Zhang, “Facile synthesis and enhanced ethanol sensing properties of the brush-like zno–tio₂ heterojunctions nanofibers,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 184, pp. 21–26, 2013.
- [64] H. Xu, J. Zhang, A. U. Rehman, L. Gong, K. Kan, L. Li, and K. Shi, “Synthesis of nio@ cuo nanocomposite as high-performance gas sensing material for no₂ at room temperature,” *Applied Surface Science*, vol. 412, pp. 230–237, 2017.
- [65] E. Kraut, R. Grant, J. Waldrop, and S. Kowalczyk, “Precise determination of the valence-band edge in x-ray photoemission spectra: application to measurement of semiconductor interface potentials,” *Physical Review Letters*, vol. 44, no. 24, p. 1620, 1980.
- [66] A. d. S. Corrêa, *Desenvolvimento de heterojunções n-BiVO₄/p-FeMO_x (M= Ni, Co e Mn) por pulverização catódica: elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento interfacial de bandas na fotoeletrolise da água*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2022.
- [67] A. P. A. Oliveira, J.-F. Hochepped, F. Grillon, and M.-H. Berger, “Controlled precipitation of zinc oxide particles at room temperature,” *Chemistry of materials*, vol. 15, no. 16, pp. 3202–3207, 2003.
- [68] H. R. Ghorbani, F. P. Mehr, H. Pazoki, B. M. Rahmani, *et al.*, “Synthesis of zno nanoparticles by precipitation method,” *Orient. J. Chem*, vol. 31, no. 2, pp. 1219–1221, 2015.
- [69] M. M. Muñoz, *Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas*. PhD thesis, Universidade de Brasília, 2018.

- [70] M. Montero-Muñoz, J. E. Ramos-Ibarra, J. Rodríguez-Páez, G. Marques, M. Teodoro, and J. Coaquira, "Growth and formation mechanism of shape-selective preparation of zno structures: correlation of structural, vibrational and optical properties," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 14, pp. 7329–7339, 2020.
- [71] J. Huang, Y. Wu, C. Gu, M. Zhai, K. Yu, M. Yang, and J. Liu, "Large-scale synthesis of flowerlike zno nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 146, no. 1, pp. 206–212, 2010.
- [72] D. Dubal, D. Dhawale, A. More, and C. Lokhande, "Synthesis and characterization of photosensitive tio 2 nanorods by controlled precipitation route," *Journal of materials science*, vol. 46, pp. 2288–2293, 2011.
- [73] K. Arshak, E. Moore, G. Lyons, J. Harris, and S. Clifford, "A review of gas sensors employed in electronic nose applications," *Sensor review*, 2004.
- [74] B. S. de Lima, A. A. Komorizono, W. A. d. S. Silva, A. L. Ndiaye, J. Brunet, M. I. B. Bernardi, and V. R. Mastelaro, "Ozone detection in the ppt-level with rgo-zno based sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 338, p. 129779, 2021.
- [75] I. E. Dubois, S. Holgersson, S. Allard, and M. Malmström, "Dependency of bet surface area on particle size for some granitic minerals," *Proceedings in Radiochemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 75–82, 2011.
- [76] H. Yin and P. S. Casey, "Effects of aspect ratio (ar) and specific surface area (ssa) on cytotoxicity and phototoxicity of zno nanomaterials," *Chemosphere*, vol. 124, pp. 116–121, 2015.
- [77] L. Michot and F. Villieras, "Surface area and porosity," *Developments in Clay Science*, vol. 1, pp. 965–978, 2006.
- [78] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. Daud, N. Tabet, and Y. Al-Douri, "Xps and optical studies of different morphologies of zno nanostructures prepared by microwave methods," *Ceramics International*, vol. 39, no. 3, pp. 2283–2292, 2013.
- [79] R. Deng, B. Yao, Y. Li, Y. Zhao, B. Li, C. Shan, Z. Zhang, D. Zhao, J. Zhang, D. Shen, *et al.*, "X-ray photoelectron spectroscopy measurement of n-zno/p-nio heterostructure valence-band offset," *Applied physics letters*, vol. 94, no. 2, 2009.

- [80] T. D. Veal, P. King, S. Hatfield, L. R. Bailey, C. F. McConville, B. Martel, J. Moreno, E. Frayssinet, F. Semond, and J. Zúñiga-Pérez, “Valence band offset of the zno/aln heterojunction determined by x-ray photoemission spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 20, 2008.
- [81] P.-T. Hsieh, Y.-C. Chen, K.-S. Kao, and C.-M. Wang, “Luminescence mechanism of zno thin film investigated by xps measurement,” *Applied Physics A*, vol. 90, pp. 317–321, 2008.
- [82] M. Kwoka, A. Kulis-Kapuscinska, D. Zappa, E. Comini, and J. Szuber, “Novel insight on the local surface properties of zno nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 46, p. 465705, 2020.
- [83] M. Chen, Z. Wang, D. Han, F. Gu, and G. Guo, “High-sensitivity no₂ gas sensors based on flower-like and tube-like zno nanomaterials,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 157, no. 2, pp. 565–574, 2011.
- [84] A. Echresh, C. O. Chey, M. Z. Shoushtari, V. Khranovskyy, O. Nur, and M. Willander, “Uv photo-detector based on p-nio thin film/n-zno nanorods heterojunction prepared by a simple process,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 632, pp. 165–171, 2015.
- [85] A. Kotta, E.-B. Kim, S. Ameen, H.-S. Shin, and H. K. Seo, “Communication—ultra-small nio nanoparticles grown by low-temperature process for electrochemical application,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 16, p. 167517, 2020.
- [86] A. D. Arulsamy, K. Eleršič, M. Modic, U. Cvelbar, and M. Mozetič, “Reversible carrier-type transitions in gas-sensing oxides and nanostructures,” *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 17, pp. 3704–3712, 2010.
- [87] Z.-G. Yang, L.-P. Zhu, Y.-M. Guo, W. Tian, Z.-Z. Ye, and B.-H. Zhao, “Valence-band offset of p-nio/n-zno heterojunction measured by x-ray photoelectron spectroscopy,” *Physics Letters A*, vol. 375, no. 16, pp. 1760–1763, 2011.
- [88] S. Leontiev, S. Koshcheev, V. Devyatov, A. Cherkashin, and É. P. Mikheeva, “Detailed xps and ups studies of the band structure of zinc oxide,” *Journal of structural chemistry*, vol. 38, pp. 725–731, 1997.

- [89] “Permissible exposure limits – annotated tables.” <https://www.osha.gov/annotated-pels>. Accessed: 2023-09-23.