



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**THAMIRES LAINE FERREIRA DA SILVA ALEXANDRINO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS BINÁRIOS DE NiO-SnO<sub>2</sub> PELO  
MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICO**

**CAMPINA GRANDE  
2022**

THAMIRES LAINE FERREIRA DA SILVA ALEXANDRINO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS BINÁRIOS DE NiO-SnO<sub>2</sub> PELO  
MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de licenciatura em química, da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciatura em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Orientador:** Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves.

**CAMPINA GRANDE  
2022**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

A374s Alexandrino, Thamires Laine Ferreira da Silva.  
Síntese e caracterização de óxidos binários de NiO-SnO<sub>2</sub> pelo método dos precursores polimérico [manuscrito] / Thamires Laine Ferreira da Silva Alexandrino. - 2022.  
43 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química - CCT."

1. Óxido de níquel. 2. Precursores poliméricos. 3. Semicondutores. 4. Óxidos binários. I. Título

21. ed. CDD 668.9

THAMIRES LAINE FERREIRA DA SILVA ALEXANDRINO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS BINÁRIOS DE NiO-SnO<sub>2</sub> PELO  
MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de licenciatura em química, da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciatura em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica

APROVADA EM: 09/03/2022.

**BANCA EXAMINADORA**



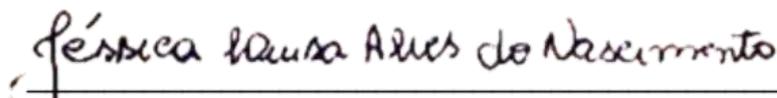
Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientador)

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr Deoclécio Ferreira de Brito

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Me. Jéssica Luisa Alves do Nascimento

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Dedico este trabalho à minha mãe, mulher guerreira que me ensinou a ser uma mulher forte, nunca mediu esforços para me proporcionar um ensino de qualidade durante todo o meu período escolar.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos.

A minha mãe Maria do Socorro, a mulher que tenho tanto orgulho de ser filha, onde apoio e incentivo para os estudos nunca faltaram.

A minha tia e prima postiça, Lúcia Helena e Paloma Reyes, respectivamente, mulheres de extrema importância na minha formação.

A professora e orientadora Mary Cristina Ferreira Alves, exemplo de inteligência e sabedoria, grata pela confiança depositada, seus conhecimentos fizeram total diferença nos resultados deste trabalho.

A todos os professores, ensino médio e graduação, em especial Leila Cordeiro, por todos os conselhos, pela ajuda e pelo exemplo de profissional a ser seguido.

A todos os meus amigos e colegas do curso de graduação, José Ulisses, Dayane Marinho, Hugo Benício, Glauber Almeida (*memória*), Hemilly Oliveira, Arthur Rogério, Jakênia Santos, Edson Matheus, Mariana Freitas, Joellyson Borba, Rénally Marraly e Paulo Ferreira que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos, sempre com o espírito colaborativo. Aos colegas que fazem parte do MATIPECA.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

## RESUMO

A junção de diferentes semicondutores, como forma de melhorar o desempenho catalítico e as suas propriedades, amplia o interesse para a produção. A heterojunção de diferentes óxidos metálicos, vem resultando em propriedades potencializadas quando comparadas com os constituintes isolados. O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), conhecido como cassiterita, um dos óxidos metálicos bastante estudado têm recebido grande atenção pela sua imensa gama de aplicações como: sensor de gases, célula fotovoltaicas, diodo emissores de luz, entre outros. Diante das boas propriedades, destaca-se o óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), como um importante catalisador, onde nota-se uma crescente aplicação em diferentes dispositivos capacitores, indutores, termistores, baterias e sensores, detectores ultravioletas (UV), detecção fotocatalítica e química. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de binários a base de  $\text{NiO-SnO}_2$ . Assim, óxidos binários ( $\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ ) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, método com ótimo controle de estequiometria dos produtos das reações, alta reprodutibilidade e homogeneidade, calcinados a  $700^\circ\text{C}$ , visando avaliar as modificações estruturais promovidas pelas diferentes quantidades em mol de Ni no sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ . As amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectroscopia na região do UV-Visível (UVVis). Os resultados estruturais por DRX, as amostras apresentaram qualidade cristalina, confirmando a presença do Ni no material proposto, devido a presença do pico principal do NiO (2 0 0) em torno de  $43.27^\circ$  do ângulo  $2\theta$ . Com os valores da largura a meia altura (FWMH) concluímos que ao aumentar a quantidade de níquel no sistema tem-se o aumento do tamanho do cristalito, e uma diminuição na FWMH, ou seja, quanto maior a quantidade de níquel, maior será a qualidade cristalina. Os resultados das análises do IV validam os resultados por DRX, as bandas intensas localizadas em torno de  $430$  e  $570\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos de estiramento vibracional da ligação Ni-O. Nos espectros de UV-Vis, foi possível calcular os valores de band gap, concluindo que tendem a diminuir a medida que se aumenta a quantidade de Ni no sistema binário, indicando a presença de níveis intermediários entre a banda de valência e banda de condução dos semicondutores, o que poderá favorecer uma melhor performance destes materiais como catalisadores.

**Palavras-Chave:** Óxido de Níquel. Precursores Poliméricos. Semicondutores. Óxidos Binários.

## ABSTRACT

The joining of different semiconductors, as a way to improve the catalytic performance and their properties, increases the interest for production. The heterojunction of different metallic oxides has resulted in enhanced properties when compared to the isolated constituents. Tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ), known as cassiterite, one of the most studied metal oxides, has received great attention due to its wide range of applications, such as: gas sensors, photovoltaic cells, light-emitting diodes, among others. Given its good properties, nickel oxide ( $\text{NiO}$ ) stands out as an important catalyst, where there is a growing application in different capacitors, inductors, thermistors, batteries and sensors, ultraviolet (UV) detectors, photocatalytic detection and chemistry. In this sense, the objective of this work was to obtain  $\text{NiO-SnO}_2$ -based binaries. Thus, binary oxides ( $\text{Sn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ ) were synthesized by the polymeric precursor method, a method with excellent stoichiometry control of the reaction products, high reproducibility and homogeneity, calcined at  $700^\circ\text{C}$ , aiming to evaluate the structural changes promoted by the different amounts in mol of Ni in the  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  system. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), spectroscopy in the infrared region (IR) and spectroscopy in the UV-Visible region (UVVis). The structural results by XRD, the samples showed crystalline quality, confirming the presence of Ni in the proposed material, due to the presence of the main peak of  $\text{NiO}$  (2 0 0) around  $43.27^\circ$  of the  $2\theta$  angle. With the values of the width at half height (FWHM) we conclude that when increasing the amount of nickel in the system, there is an increase in the size of the crystallite, and a decrease in FWHM, that is, the greater the amount of nickel, the greater the crystalline quality. The results of the IR analyzes validate the results by XRD, the intense bands located around 430 and  $570\text{cm}^{-1}$  correspond to the vibrational stretching modes of the Ni-O bond. In the UV-Vis spectra, it was possible to calculate the band gap values, concluding that they tend to decrease as the amount of Ni in the binary system increases, indicating the presence of intermediate levels between the valence band and the conduction band of the semiconductors, which may favor a better performance of these materials as catalysts.

**Keywords:** Nickel Oxide. Polymeric Precursors. Semiconductors. Binary Oxides.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Célula unitária do tipo cúbica de face centrada com íons de oxigênio(vermelho) intercalados com íons de níquel (cinza). .....	15
<b>Figura 2:</b> Estrutura tetragonal do óxido de estanho mostrando a coordenação octaédrica dos átomos de estanho. ....	18
<b>Figura 3:</b> Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos. ....	24
<b>Figura 4:</b> Fluxograma da síntese do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ pelo método dos precursores poliméricos .....	26

## LISTA DE GRÁFICOS

**Gráfico 1:** Difração de Raios-X dos Óxidos binários tratados à 700 °C por 2 horas, a)  $\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_2$ , b)  $\text{Sn}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$  e c)  $\text{Sn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ . ..... 29

**Gráfico 2:** Espectros de absorção na região do infravermelho, (a)  $\text{SnO}_2$  e (b) óxidos binários  
.....  
31

**Gráfico 3:** Valores do band gap dos óxidos binários, utilizando método Tauc (TAUC, 1972).  
.....  
32

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Reagentes utilizados para obtenção dos óxidos binários ..... 25

**Tabela 2:** Tamanho de cristalito (TC) e largura à meia altura (FWHM) dos óxidos binários. 30

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DRX – Difração de raios x

eV – Elétron-volt

FWHM – Largura a meia altura

ICDD – Centro Internacional de Dados de Difração

IV – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

TC – Tamanho do cristalito

UV-vis - Espectroscopia de absorção na região do visível

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
2. OBJETIVOS.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
3.1 ÓXIDO DE NÍQUEL .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
3.2 ÓXIDO DE ESTANHO.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
3.3 ÓXIDOS BINÁRIOS E SEUS POTENCIAIS .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
3.4 APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS BINÁRIOS .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
3.5 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
4. METODOLOGIA .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
4.1 SÍNTESE DO SnO <sub>2</sub> -NiO:.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
4.2.1 Difração de Raios X .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
4.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
4.2.3 Espectroscopia na região do UV-Visível .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
6. CONCLUSÕES .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
REFERÊNCIAS.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>

## 1. INTRODUÇÃO

As heteroestruturas são qualificadas por uma interface comum, ou seja, pela formação de uma interface entre dois materiais distintos, diante o parâmetro mais importante em uma interface heteroestruturada, a posição das bandas de energia que contém elétrons, chamada de banda de valência (BV) e das bandas que não contém elétrons, chamada de banda de condução (BC) de cada material (JACOMACI, 2019; SOARES, 2020).

A combinação de diferentes semicondutores, cresce o interesse para os pesquisadores, devido á possibilidade de melhorar o desempenho catalítico e suas propriedades (NURDIWIJAYANTO, 2018). Combinar diferentes semicondutores, procede em diferentes tipos de heteroestruturas, visando as mais apropriadas aplicações específicas, resultando em propriedades potencializadas quando comparadas com os constituintes isolados (BUENO *et al.*, 2019).

Entretanto, combinar diferentes semicondutores torna-se uma atividade bastante intimidante, obter experimentalmente heterojunções entre os semicondutores é um grande desafio, ao se pensar nas condições necessárias, como pH, mobilidade efetiva, band gap, índice de refração, temperatura, correndo o risco de não ser favorável para a obtenção do outro semicondutor constituinte da heteroestrutura. Numerosos trabalhos e sínteses são ainda necessários para as combinações apropriadas e que apresentem as propriedades físico-químicas desejadas. (MOURÃO *et al.*, 2009; YANG; WANG, 2018; BUENO *et al.*, 2019; EDUARDO *et al.*, 2021; CARMO; OLIVEIRA; SOUZA, 2021).

Diversos métodos de síntese, como métodos sol-gel, dos precursores poliméricos e hidrotérmico, vêm sendo aplicados para se obter combinações de diferentes semicondutores (BRINKER; SCHERER, 2013; XIAO *et al.*, 2019; BUENO *et al.*, 2019; ESPOSITO, 2019).

Óxido binário é a combinação de dois ou mais tipos de cátions metálicos em uma matriz de óxido, que pode produzir materiais com novas propriedades físicas e químicas, melhorando suas características, levando a um desempenho relativamente maior em várias aplicações tecnológicas (NASCIMENTO, 2018; CHENG *et al.*, 2016; SILVA, 2016).

O óxido de níquel (NiO) encontrado naturalmente na forma mineralógica, bunsenita, têm atraído um aumento no interesse tecnológico e industrial, devido as suas propriedades e características gerais, como mecânica dureza, estabilidade térmica ou passividade química, possui alta cristalinidade e transparência (MOHAMMAD; LEILA, 2014; CHENG *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2007; KORKIPLI; KAUS; MOHAMAD, 2016; CHEN *et al.*, 2017). Um óxido

considerado um semicondutor do tipo p, com energia de band gap entre 3,6 – 4,0 eV. (SASI *et al.*, 2003; SATO, 1993; BEACH *et al.*, 2009).

Por sua vez o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) sua forma mineralógica, a cassiterita, é a fonte mais importante de estanho no mundo. Isto se deve as suas propriedades como: alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química (SETZ; DA SILVA, 2019). O  $\text{SnO}_2$  é um semicondutor do tipo n (RANI, *et al.*, 2020) com band gap entre 3,6 e 4,0 eV, característica diretamente ligada a sua aplicabilidade (LAVANYA *et al.*, 2015; SAKTHIRAJ e BALACHANDRAKUMA, 2015; DAS *et al.*, 2018).

Dos diversos óxidos, o óxido de níquel (NiO) e o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), vem sendo alvo de inúmeros estudos, devido suas aplicações. Neste aspecto, diversos trabalhos apontam a utilização destes materiais, em dispositivos eletrocromico, catalisadores, varistores (BAPTISTE *et al.*, 2016; BENYOUSSEF; EL KENZ, 2014).

Mediante a importância dos óxidos mistos na literatura, indústria e tecnologia, preparamos diferentes binários  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x=0,05$ ; 0,10 e 0,15 em mol) pelo método dos precursores poliméricos, estudar as modificações estruturais promovidas pela substituição de Ni no sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  e assim avaliar as propriedades eletrônicas e estruturais a partir das caracterizações espectroscópicas dos óxidos, visando avaliar os potenciais de aplicação dos materiais obtidos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolver óxidos binários a base de NiO-SnO<sub>2</sub> pelo método dos precursores polimérico.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- ‡ Sintetizar catalisadores á base de óxidos binários a base de Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0,05; 0,10 e 0,15 em mol) pelo método dos precursores poliméricos;
- ‡ Caracterizar os materiais por DRX, IR, UV-visível;
- ‡ Estudar as modificações estruturais promovidas pela substituição de Ni no sistema Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>;
- ‡ Avaliar as propriedades eletrônicas e estruturais a partir das caracterizações espectroscópicas dos óxidos, visando avaliar os potenciais de aplicação dos materiais obtidos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

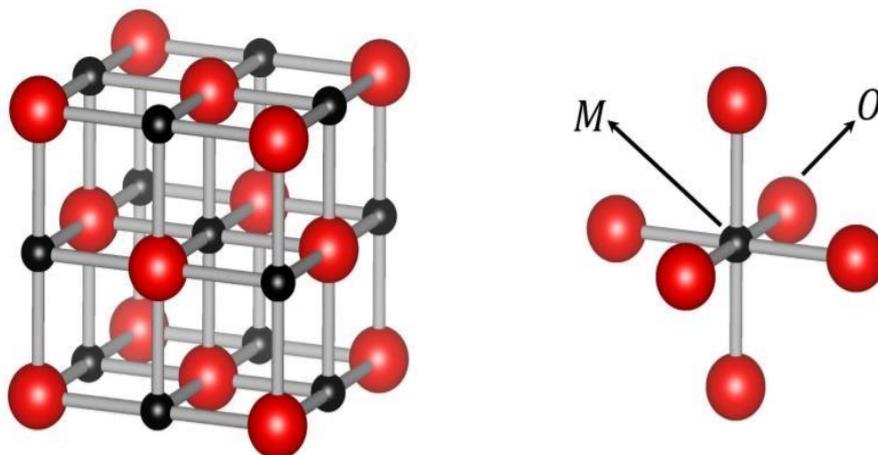
#### 3.1 ÓXIDO DE NÍQUEL

Óxido de níquel (NiO) é encontrado naturalmente na forma mineralógica, bunsenita, que é um revestimento de cristal verde escuro em outros minerais. Além da forma natural, algumas matérias-primas, compostos de níquel, são utilizadas para a obtenção de nanopartículas de NiO como: Cloreto de níquel, carbonato de níquel e nitrato de níquel (BEACH *et al.*, 2009).

Além disso, este óxido de metal de transição é abundante na natureza e não é prejudicial ao meio ambiente em comparação a materiais como óxidos de rutênio e irídio, por exemplo (PEI *et al.*, 2018). Sua estrutura eletrônica é alterada quando a rede cristalina apresenta falta de níquel, tornando-se assim um composto estequiométrico (FERREIRA, 1998; RIBEIRO; SOARES; MOHALLEM, 2014). O interesse no óxido de níquel está relacionado em ser considerado um material promissor, devido ao band gap, área de superfície, baixo custo e alta estabilidade. (NASCIMENTO, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018; PAULOSE; MOHAN; PARIHAR, 2017).

Como mostrado na figura 1, o NiO é um típico óxido de metal de transição binário, que apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), com parâmetro de rede igual a 4.176 Å, essa semelhante a estrutura do NaCl (cloreto de sódio) (LI *et al.*, 2001; GRACIEN *et al.*, 2019). Com os vértices e as faces do cubo ocupados pelos ânions de oxigênio ( $O^{2-}$ ) e com os cátions níquel ( $Ni^{2+}$ ) ocupando os interstícios octaédricos, ambos os íons apresentam número de coordenação octaédrica (CORDEIRO, 2015; ARIF *et al.*, 2019).

**Figura 1:** Célula unitária do tipo cúbica de face centrada com íons de oxigênio (vermelho) intercalados com íons de níquel (cinza).



Entretanto, a estrutura do óxido de níquel sofre algumas distorções devido ao maior tamanho do raio iônico do níquel em relação ao sítio octaédrico, resultando em uma rede cujos ângulos assumem valores de  $90^{\circ}4'$  ao invés de  $90^{\circ}$  (MATTOS, et al., 2012; NASCIMENTO, 2018; TORRES, 2020).

O óxido de níquel é considerado um semicondutor do tipo p, apresenta um gap de energia no ultravioleta próximo (3.6 – 4.0 eV) (SASI *et al.*, 2003; SATO, 1993; BEACH *et al.*, 2009) de banda larga. O NiO puro é um bom condutor segundo a teoria das bandas, pois a formação de cristais de NiO estequiométricos não é possível, pois sempre há deficiência de metal ou excesso de oxigênio na estrutura do óxido, devido ao oxigênio extra não poder ser localizado dentro da estrutura cúbica do NiO, isso favorece a formação de vacâncias  $Ni^{2+}$ , que dá propriedades de condutor tipo p (LI *et al.*, 2001; LIN; WU, 2020).

Com inúmeros potenciais aplicações do NiO, têm atraído um aumento no interesse tecnológico e industrial. Esse interesse é referente principalmente as suas propriedades (propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e catalíticas) associado a características gerais, como mecânica dureza, estabilidade térmica ou passividade química, possui alta cristalinidade e transparência (MOHAMMAD E LEILA, 2014; CHENG *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2007) (KORKIPLI; KAUS; MOHAMAD, 2016; CHEN *et al.*, 2017).

Demais variedades de aplicações são reportadas na literatura, dentre elas: detectores ultravioletas (UV), em sensores de gás camadas de transporte de orifícios de alta durabilidade em células solares orgânicas, dispositivos eletrocromicos e diodos emissores de luz UV, baterias, capacitores, janelas inteligentes e memórias resistivas de acesso aleatório – RRAM), detecção fotocatalítica e química e catalisadores, exibe elevada atividade catalítica em algumas reações, a exemplo: combustão catalítica do metano (LUI, F. *et al.*, 2017; AMIRZHANOVA *et al.*, 2019; ANANDAN E RAJENDRAN, 2011; AHN *et al.*, 2017; BROWNE *et al.*, 2016; THOMAS *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2018),

NiO também é usado como camadas antiferromagnético, em componentes estruturais leves na indústria aeroespacial, em filtros ópticos ativos, em materiais catódicos para baterias alcalinas e materiais para sensores de gás ou temperatura, como sensor de CO, sensor H e sensores de formaldeído (AzoNano, 2013).

De acordo com Baptiste *et al.* (2016), NiO é usado para fazer cerâmicas elétricas, como termistores e varistores, por exemplo ferrites (ferrite níquel-zinco Ni-Zn), pigmentos para

cerâmica, vidros e esmaltes. filmes de óxido de níquel dopados com ouro podem ser usados como eletrodos transparentes em dispositivos optoeletrônicos.

Muitos métodos de síntese para obtenção do óxido de níquel, também são reportados na literatura: nanopartículas de NiO foram preparadas por vários métodos, como sol-gel (KORKIPLI; KAUS; MOHAMAD, 2016), método de combustão de baixa temperatura de autopropagação (VIJAYADARSHAN *et al.*, 2017), decomposição térmica (FERESHTEH *et al.*, 2012), método de co-precipitação (THAMBIDURA *et al.*, 2020), técnicas de crescimento químico aquoso, síntese mediada por surfactante (WELDEKIRSTOS *et al.*, 2019), pirólise por spray (WANG *et al.*, 2004) e irradiação de microondas (GRACIEN *et al.*, 2019).

### 3.2 ÓXIDO DE ESTANHO

Em 2017, as reservas mundiais de estanho, têm a China como o país que possui as maiores reservas do mundo (24%), a Indonésia (18%), a Austrália (11%) e o restante dos países possuem 47% (USGS, 2018). Com aproximadamente 9% das reservas mundiais de estanho, o Brasil, torna-se o quarto maior do mundo. A mais importante fonte de estanho no mundo é a forma mineral do dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), a cassiterita (LIMA, 2019; LUTGENS; TARBUCK, 2012).

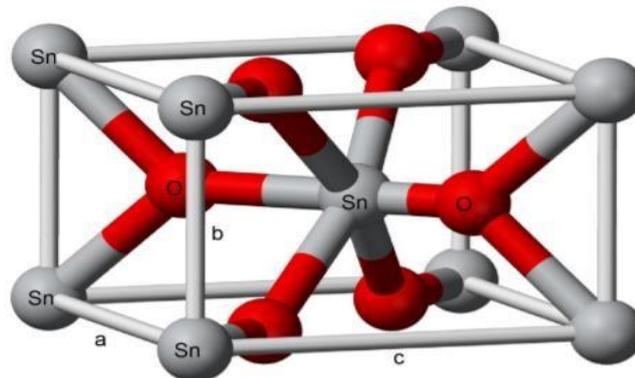
O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é obtido com a combinação de dois elementos Sn<sup>4+</sup> e O<sup>2-</sup> (DRABESKI, 2019). Os óxidos de estanho na forma de pó bruto podem ser processados para produzir outras morfologias, como nanobelts de óxido de estanho, nanobastões etc (LIMA, 2019).

O óxido de estanho é um semicondutor do tipo n (RANI, *et al.*, 2020) com band gap entre 3,6 e 4,0 eV, característica diretamente ligada à sua aplicabilidade (LAVANYA *et al.*, 2015; SAKTHIRAJ; BALACHANDRAKUMA, 2015; DAS *et al.*, 2018) e podendo ser encontrados em dois estados diferentes de oxidação: +2 e +4, nomeados como óxido de estanho (II) (SnO) e óxido de estanho (IV), ou dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), respectivamente. Os estados de energia dentro do band gap são promovidos pelas vacâncias de oxigênio (defeitos puntiformes) resultando no aparecimento de elétrons livres, com isso a existência da condução elétrica nesses materiais. (AGRAHARI, 2015). As vacâncias superficiais de oxigênio promovem também, uma não-estequiometria (KULKARNIL; NAIK, 2017).

Quanto a sua estrutura, sua célula unitária tetragonal, cada átomo de estanho está centralizado em um octaedro formado por 6 átomos de oxigênio, enquanto cada oxigênio é

rodeado por três átomos de estanho, com a mesma distância, formando um triângulo equilátero (SAVU, 2009; MACIEL, 2004; DO ROSÁRIO, 2017; NASCIMENTO, 2021) como ilustra a Figura 2.

**Figura 2:** Estrutura tetragonal do óxido de estanho mostrando a coordenação octaédrica dos átomos de estanho.



Fonte: PEREIRA, 2013.

Diante a coordenação da estrutura, 6:3, cada octaedro não é regular, resultando uma ligeira distorção ortorrômbica, onde nas extremidades existe o compartilhamento de pares de oxigênio e nos vértices, compartilhamento dos íons de oxigênio (BOLZAN *et al.*, 1997; STÖWE & WEBER, 2020; NASCIMENTO, 2021).

O SnO<sub>2</sub>, um dos óxidos metálicos bastante estudado têm recebido grande atenção pela sua imensa gama de aplicações, no passado, o estanho era mais comumente utilizado para produzir latas ou folhas de flandres. Na verdade, quando se referem as latas de estanho, são os aços estanhado utilizado para preservar os alimentos e prevenir a propagação de certas bactérias, o estanho torna-se adequado para esta aplicação, por ser um material resistente à corrosão. (VENUGOPAL *et al.*, 2014; ZIAT; BENYOUSSEF; EL KENZ, 2014).

Como mencionado anteriormente, o dióxido de estanho é um dos materiais mais comumente utilizados em campos nos quais os óxidos de metal semicondutor são necessários. Isto se deve as suas propriedades como: alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química (FELTRIN *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2018).

A literatura reporta algumas aplicações as quais podemos destacar a produção de células fotovoltaicas (SINGH; MATHPAL; AGARWAL, 2012; AKGUL, 2013), sensores de gás (XIAO *et al.*, 2018; YIN *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2020), dispositivos de transistor (SHIH *et al.*,

2019; REN *et al*, 2019), aplicação eletrocromica, (KONG *et al*, 2020), catalisadores (DUTTA *et al*, 2018), varistores (SHAHRAKI *et al*, 2019), sensores químicos (SHARMA *et al*, 2021), eletrocatálise, (CHEN *et al*, 2020). Em geral, um composto versátil, abundante na natureza, com excelentes propriedades ópticas, elétricas, estabilidade química e térmica (LIN *et al.*, 2016).

Para fabricar nanoestruturas de SnO<sub>2</sub>, muitos métodos são utilizados, método de precipitação (GNANASEKARAN *et al.* 2017), sol-gel (STÖWE & WEBER 2020), via método de combustão em gel (MALLIK *et al.* 2021), método dos precursores poliméricos (ASSIS *et al.*, 2018), Pechini (1967), entre outros.

### **3.3 ÒXIDOS BINÁRIOS E SEUS POTENCIAIS**

A heteroestrutura, um sistema contendo dois semicondutores dissimilares em contato direto, são sistemas nos quais materiais de diferentes composições ou estruturas dividem uma interface comum possibilitam o controle de diversos parâmetros de importância em tecnologias envolvendo semicondutores. Tal combinação de diferentes estruturas ou composições, chamamos heterojunção (BUENO *et al.*, 2019). Portanto, a heterojunção é a interface comum entre dois materiais, incluindo semicondutores, condutores e isolantes (LIMA, 2018).

Segundo Bueno *et al.* (2019), Band gap, mobilidade efetiva de portadores de massa e carga e índice de refração, são os parâmetros fundamentais em tecnologias envolvendo semicondutores, que a heterojunção permite o controle.

Entretanto, o comportamento de uma heteroestrutura de semicondutores também depende das posições relativas das bandas de energia que contém elétrons, chamada de banda de valência (BV) e das bandas que não contém elétrons, chamada de banda de condução (BC) dos semicondutores constituintes. A diferença em termos de energia entre BV e BC é conhecido como gap (BACCARO; GUTZ, 2018).

Com objetivo de habilitar uma nova gama de dispositivos, faz-se necessário controlar a condutividade dos óxidos, algo bastante intimidante. Muitos óxidos carregam uma ampla gama de aplicações mediante suas propriedades, seus méritos, porém para ir das propriedades à tecnologia, é desejável combinar óxidos com outros materiais para construir e investigar o desempenho de dispositivos de prova de princípio.

Os óxidos binários são de grande interesse no campo da eletrônica, pelas propriedades magnéticas e elétricas dos campos cristalinos que eles formam. Essas propriedades também são

de interesse químico porque são extremamente sensíveis a mudanças na composição e estrutura e permitem uma melhor compreensão da natureza das ligações químicas nos cristais.

PEREIRA *et al.* (2017) relata que a atividade catalítica de óxidos mistos é geralmente maior do que seus óxidos individuais. Entretanto, a construção de heterojunções do tipo SnO<sub>2</sub>/NiO tem sido interesse do nosso grupo de pesquisa, por ser uma maneira promissora de proporcionar um material com propriedades melhoradas e ou potencializadas, além de uma melhor elucidação estrutural, superficial e eletrônica da heterojunção. (ZHANG & JARONIEC, 2018; CHANG, *et al.*, 2019; ALSHEHRI, *et al.*, 2018; HUANG, *et al.* 2020; SONU, *et al.*, 2019).

### 3.4 APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS BINÁRIOS

Muitos estudos demonstraram que combinar SnO<sub>2</sub> com um semicondutor do tipo p é uma abordagem eficaz para melhorar as propriedades. A formação de heterojunções pn oferece um caminho importante para combinar as diferentes propriedades físicas e químicas de componentes individuais em um sistema (WANG; LIAO; TSENG, 2017).

Muitos óxidos metálicos, foram reconhecidos nos últimos anos, no entanto, entre uma ampla gama de óxidos metálicos, o óxido de níquel tornou-se mais interessante devido às suas propriedades eletrônicas, ópticas, eletroquímicas e catalíticas significativa. O NiO introduzido pode ser facilmente combinado com SnO<sub>2</sub> e construir a ligação p-n.

A junção do óxidos metálicos, óxido de estanho e óxido de níquel, cresce o interesse as pesquisas, tendo que o SnO<sub>2</sub> um semicondutor multifuncional do tipo n com um largo band gap de 3,6 eV, e o óxido de níquel, um semicondutor do tipo p com um largo band gap de 3,6– 4,0 eV, ambos apresentam potenciais propriedades específicas como: químicas, ópticas, elétricas, mecânicas e catalíticas (SHARMA; KUMAR; GHOSE, 2016; LIU *et al.*, 2014).

Liu *et al.* (2019) desenvolveram um novo método para o crescimento in situ de nanoestruturas hierárquicas NiO @ SnO<sub>2</sub> altamente uniformes (NiO @ SnO<sub>2</sub> HNSs) em chips sensores para detecção de H<sub>2</sub>S, por meio de um método simples e econômico de deposição em banho químico sem um sal aditivo, camada de semente de cristal ou surfactante. Este método fornece uma abordagem valiosa para o desenvolvimento de microssensores de gás de alto desempenho com alta uniformidade. Os autores concluíram que o microssensor de gás baseado em NiO @ SnO<sub>2</sub> HNS mostrou uma melhora excelente na resposta ao H<sub>2</sub>S em comparação com nanopartículas de NiO puro e sensores baseados em nanofolha de SnO<sub>2</sub>. Este aumento

significativo foi devido à grande área de superfície do NiO @ SnO<sub>2</sub> HNSs e da heterojunção NiO @ SnO<sub>2</sub> p-n.

MENG *et al.* (2018) sintetizaram um sensor de gás que foi fabricado com as microfiores de heterojunção NiO-SnO<sub>2</sub> usando uma rota hidrotérmica fácil de uma etapa, para a investigação das propriedades de detecção de gás de formaldeído. Como resultado, os autores concluíram que os resultados medidos de detecção indicaram que a introdução de NiO melhorou com eficiência as propriedades de detecção de formaldeído em comparação com o sensor de microfiores de SnO<sub>2</sub> puro. Além disso, também apresentou resposta rápida e características de recuperação, boa reprodutibilidade e estabilidade, e boa seletividade ao formaldeído. O desempenho de detecção aprimorado para formaldeído pode ser atribuído principalmente à formação de heterojunções p-n na interface e a alta atividade catalítica de NiO, que aumenta significativamente a região de depleção da superfície e aumenta a barreira potencial.

WANG, LIAO e TSENG (2017) prepararam nanofios híbridos de NiO / SnO<sub>2</sub> por um processo térmico fácil de duas etapas, envolvendo processos de vapor-líquido-sólido (VLS) e deposição úmida e seu desempenho de detecção de gás contra NO<sub>2</sub> das concentrações de ppm foi examinada e comparada com a contraparte de SnO<sub>2</sub> puro. Concluíram uma estrutura híbrida foi formada pela heterojunção locais p-n na interface NiO / SnO<sub>2</sub> de modo que uma camada de depleção ampliada foi obtida perto da superfície, a decoração de nanopartículas de NiO no SnO<sub>2</sub>, é de se esperar que expanda a camada de depleção para portadores de elétrons perto da heterojunção p-n, pois a camada de depleção de elétrons foi formada imediatamente após a adsorção de moléculas de gás NO<sub>2</sub> na superfície do SnO<sub>2</sub>, ou seja, a depleção decorre da adsorção de íons de oxigênio da atmosfera na superfície do sensor, e isso consome o elétron transportadores próximos à superfície.

MOGHADAM e SALAVATI-NIASARI (2017) sintetizaram o nanocompósito de NiO-SnO<sub>2</sub> por vários tipos de agente de precipitação (hidróxido de sódio, amônia, etilenodiamina, tris(2-aminoetil) amina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina) em partículas menores, pelo método de precipitação simples, para uma investigação da propriedade fotocatalítica dessas nanopartículas na degradação de diferentes corantes. Visto que, a porcentagem de degradação por Eriocromo Preto T e Rodamina-B foi cerca de 60%, o Azul de Metileno com a maior eficiência neste grupo de corantes orgânicos (cerca de 95%), e a porcentagem de eficiência de laranja de metila é de cerca de 25%, que é a mais baixa neste grupo.

ALSHEHRI *et al.* (2018) foi desenvolvido um novo fotocatalisador semiconductor de heterojunção p-n, feito de NiO / SnO<sub>2</sub> por meio da técnica solvotérmica assistida por microondas. Diante os resultados de difração de raios x, revelou que a heteroestrutura preparada é composta por nanoestruturas de NiO cúbico centrado na face e rutilo SnO<sub>2</sub>, onde também as nanopartículas de SnO<sub>2</sub> limitam o crescimento das nanopartículas de NiO, os autores concluíram que este desempenho animador pode abrir um novo caminho para desenvolver nanocatalisadores de heterojunção p-n semicondutores como estruturas promissoras para a remoção de poluentes orgânicos indesejáveis do meio ambiente.

Diante da importância da junção desses óxidos uma vez que cada um apresenta características e potenciais individuais e que a junção de ambos promoverá a obtenção de material com propriedades melhoradas e ou potencializadas, tendo poucos trabalhos, em relação a aplicação de catalisadores de óxido binários de NiO-SnO<sub>2</sub>, a busca por materiais mais eficientes aumenta, despertando bastante o interesse dos pesquisadores, visando as melhorias nas propriedades intrínsecas desses óxidos tanto na forma combinada como simples.

Dentre os métodos de sínteses utilizados para preparar os óxidos, o método dos precursores poliméricos tem sido bastante utilizado por apresentar boas vantagens, como por exemplo ser economicamente viável e de metodologia simples.

### **3.5 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS**

A boa escolha da síntese torna-se de grande importância para obtenção do material, priorizando as suas propriedades (NASCIMENTO, 2021). O método dos precursores poliméricos vem se destacando pela sua simplicidade, por seu custo-benefício, uma vez que os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos (ALVES, 2011), tamanho da partícula, qualidade cristalina, favorece um maior controle da estequiometria na síntese de partículas, alta homogeneidade química, e área superficial, além de garantir alta reprodutibilidade do material (LIMA *et al.*, 2020; ASSIS *et al.*, 2018).

Este método permite um excelente controle de estequiometria dos produtos das reações, alta reprodutibilidade e homogeneidade quando comparado aos métodos tradicionais. Características significativas no que diz respeito à determinação das propriedades catalíticas, ópticas, magnéticas e eletrônicas deste material.

Diante suas vantagens, o método de síntese tem suas desvantagens que é ocasionado pela larga quantidade de perda de massa ou decomposição do material orgânico, o que pode

gerar formação de fortes aglomerados parcialmente sinterizados (SILVA, 2016; NASCIMENTO, 2018).

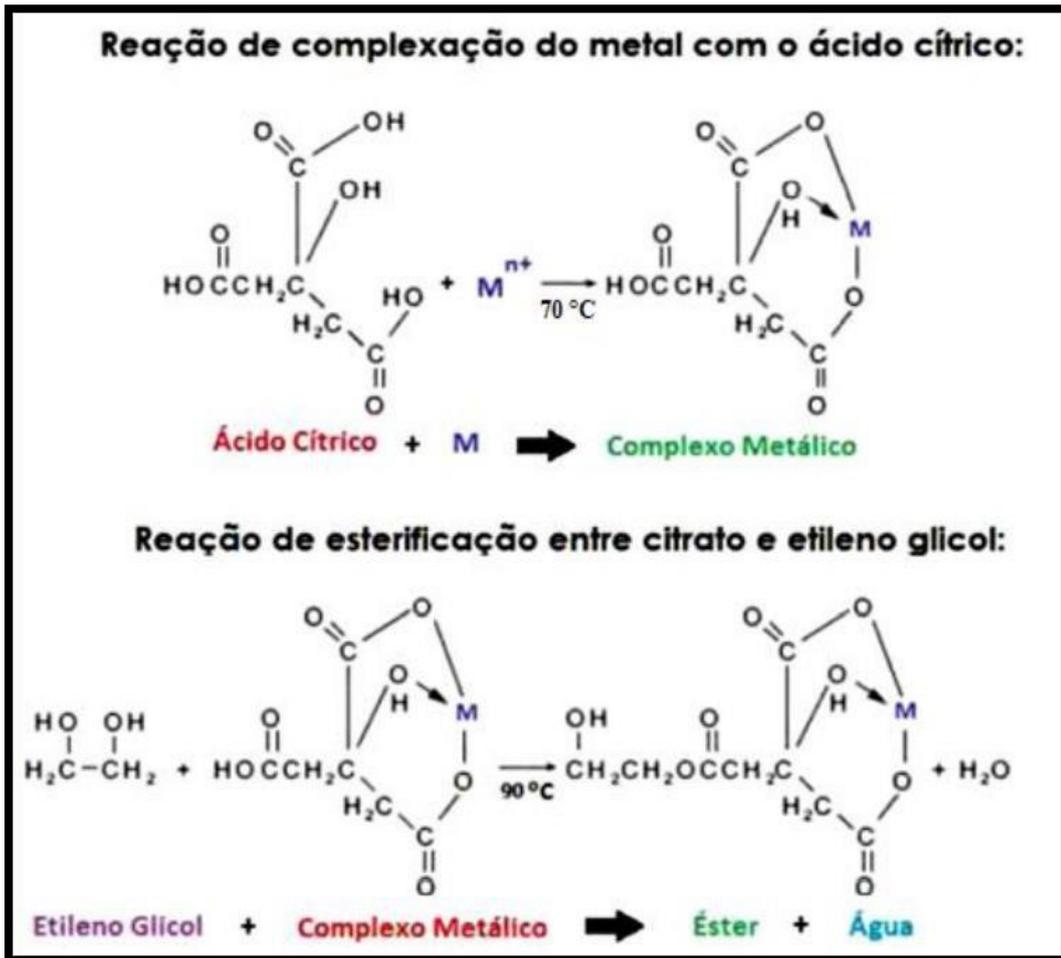
O método dos precursores poliméricos é uma derivação do método Pechini (1967), desenvolvido por Maggio Pechini, buscava preparar materiais dielétricos com elevado grau de pureza, em seu estudo utilizava ácidos, cítrico, láurico e glicólico como agente quelante, e um álcool polihidroxílico tipo etilenoglicol para realizações de suas sínteses (PECHINI, 1997).

As reações envolvidas no método de síntese, representado na figura 3, consiste na obtenção de uma resina polimérica, com etapas simples. Na primeira etapa ocorre a quelação de cátions metálicos que, ao reagir o metal com um ácido carboxílico (ácido cítrico) em meio aquoso, atua como agente quelante, com a finalidade de formar complexos metálicos estáveis (BRAGA *et al.*, 2014; GUALBERTO, 2018).

Posteriormente, para ocorrer a reação de poliesterificação, o complexo metálico estável reagirá com o agente polimerizador, o etilenoglicol, o resultado de todos esses processos é uma resina polimérica viscosa contendo metais, um poliéster, se caracteriza pela distribuição dos cátions quelados ao longo de sua estrutura molecular (LOPES *et al.*, 2014; SILVA, 2016).

Na última etapa ocorre à calcinação, poliéster é exposto a tratamento térmico para que seja possível a reação de pirólise, a qual resulta na eliminação dos constituintes orgânicos e da água que ainda podem estar presentes no material e obtenção do óxido (TEIXEIRA *et al.*, 2019; PACHECO-SALAZAR *et al.*, 2020; KAFKLE, *et al.*, 2021).

Figura 3: Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.



Fonte (ALVES, 2011; KAFKLE, *et al.*, 2021).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE DO $\text{SnO}_2\text{-NiO}$ :

A síntese consistiu na preparação de óxidos binários a base de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,05; 0,10$  e  $0,15$ ), pelo método dos precursores poliméricos, na tabela 1 apresenta os reagentes utilizados na preparação dos óxidos.

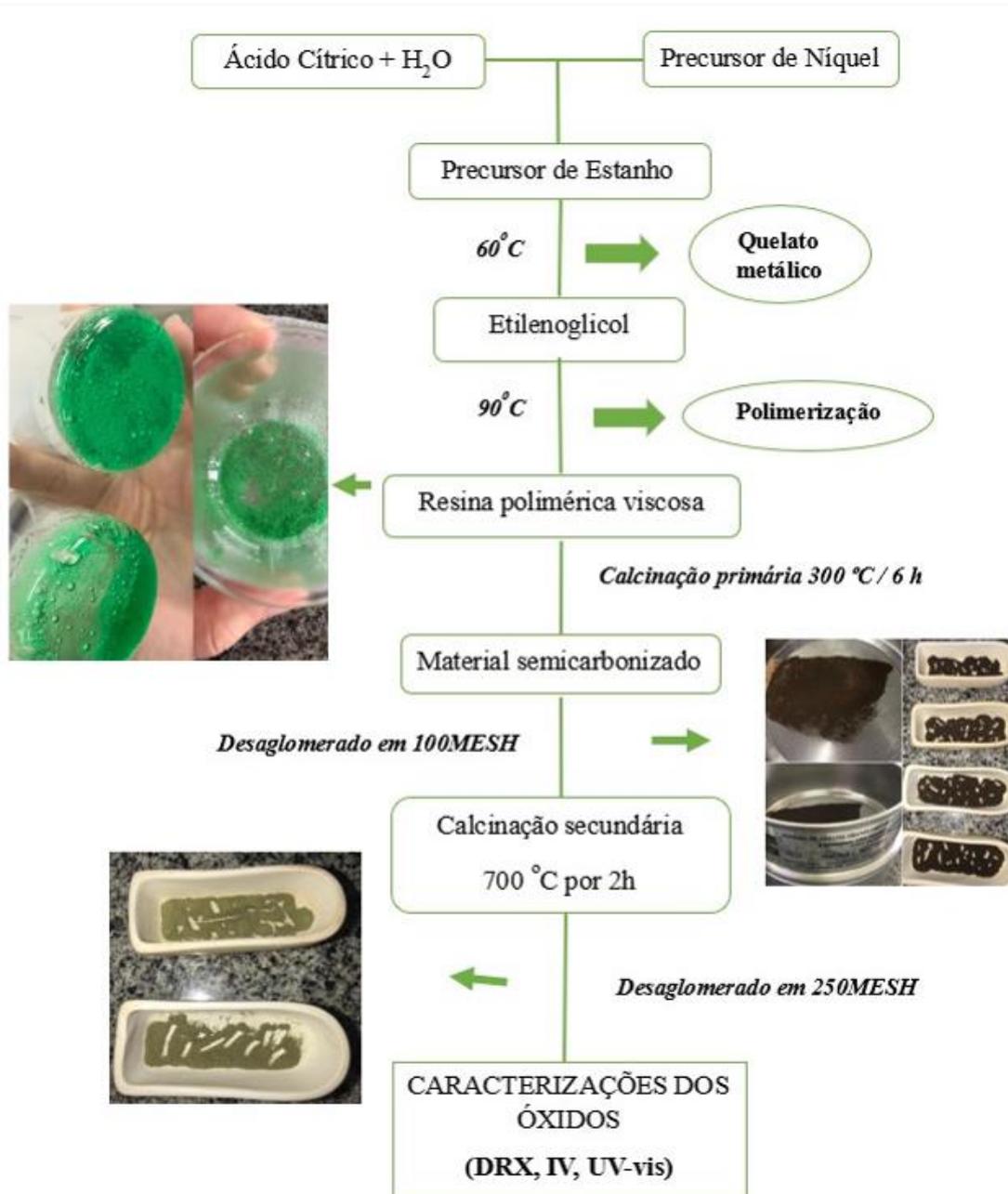
*Tabela 1: Reagentes utilizados para obtenção dos óxidos binários*

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido Cítrico Anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99%	SYNTH
Nitrato De Níquel II Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	NEON
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99%	SYNTH
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	68-70%	ALPHATEC
Cloreto de estanho	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9%	DINÂMICA

Fonte: Própria, (2021)

Inicialmente, a síntese dos óxidos binários consiste em dissolver o ácido cítrico com água destilada, após a diluição completa do ácido cítrico, foi adicionada uma quantidade estequiométrica do precursor (nitrato de níquel), ocorrendo total diluição (I). Em seguida, preparou-se uma pasta de citrato de estanho com água destilada, e após este procedimento foi adicionado o ácido nítrico, em pequena quantidade, a fim de realizarmos a abertura da amostra, formando uma solução contendo  $\text{Sn}^{4+}$ . A descrição da síntese é representada no fluxograma apresentado na Figura 4.

**Figura 4:** Fluxograma da síntese do sistema  $\text{Sn}1-x\text{Ni}x\text{O}_2$  pelo método dos precursores poliméricos



Fonte: Própria, (2021)

A solução preparada de citrato de estanho foi adicionada lentamente com a solução (I) (nitrato de níquel), para a formação do quelato metálico. A solução foi aquecida a  $60^\circ\text{C}$  sob agitação constante e após total homogeneização adicionou-se o etilenoglicol sob agitação, a temperatura foi elevada até  $90^\circ\text{C}$ , para ocorrer a redução do volume e favorecer a polimerização da reação (poliesterificação), e conseqüentemente a formação a resina polimérica viscosa.

A síntese dos óxidos mistos SnO<sub>2</sub>-NiO foi realizada de acordo com a relação molar de cícrico: metal precursor de 3:1 e o etilenoglicol foi adicionado a uma razão de (60/40) %, em massa de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967).

A resina polimérica foi submetida ao tratamento térmico primário a 300 °C por 6 h em uma mufla, para que ocorresse a eliminação da matéria orgânica, dando origem a um material semicarbonizado. O material foi desaglomerado, macerado e peneirado em 100 mesh. A calcinação primária, foi realizada de forma gradativa, onde se utilizou uma razão de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> e atmosfera de ar.

Sendo então, com o objetivo de obter o óxido, foi necessário o tratamento com uma calcinação secundária, a 700 °C por 2h em um forno tipo mufla com uma razão de aquecimento de 2 °C/ min<sup>-1</sup> e atmosfera de ar, o óxido obtido foi peneirado em 250 MESH, onde em seguida foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) e Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-vis).

## **4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS**

Todas as caracterizações foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão – LACOM, do CCEN da UFPB, através de uma parceria consolidada com o grupo de pesquisa.

### **4.2.1 Difração de Raios X**

O material foi caracterizado por DRX a fim de confirmarmos as fases obtidas dos materiais pretendidos, bem como, a qualidade cristalina. As amostras foram analisadas utilizando um difratômetro de raios-X DRX-6000, da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA, corrente de 30 mA e com radiação K $\alpha$  de 1.54056 Å. As fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de  $2\theta = 10-80^\circ$ .

Os cálculos de largura a meia altura foram realizados utilizando o software PeakFit V4, a partir do pico principal do NiO, que corresponde ao plano (2 0 0). O cálculo do tamanho médio do cristalito (TC) foi realizado utilizando a equação de Scherrer (1):

$$TC = 0,9 \lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

Onde:

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada;

$\theta$  é o ângulo de Bragg e;

$\beta$  é a largura à meia altura do pico mais intenso.

#### ***4.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho***

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), tem como finalidade avaliar as bandas dos espectros com base nos modos vibracionais dos óxidos. As amostras foram analisadas usando um Espectrômetro, da marca SHIMADZU modelo IR PRESTIGE-21, pelo método de pastilha de KBr, analisada na faixa de comprimento de onda na região de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***4.2.3 Espectroscopia na região do UV-Visível***

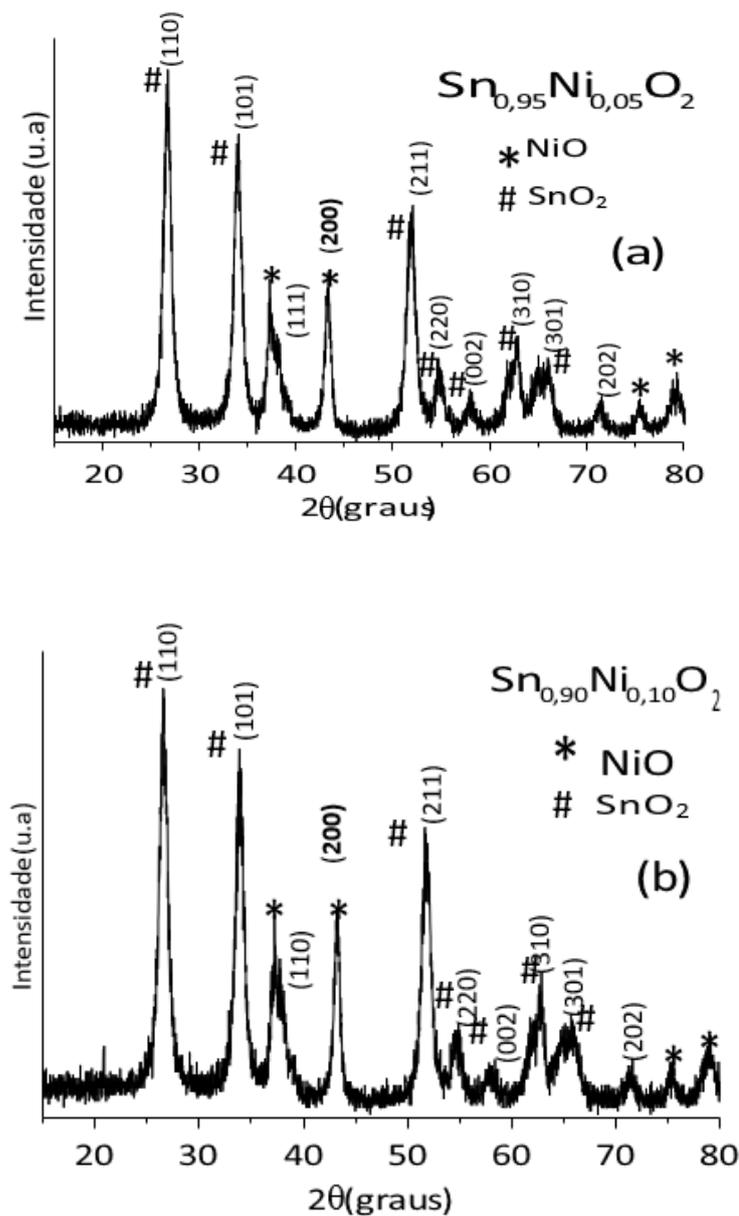
Os espectros de absorção na região do UV-visível para as amostras, foram analisados pelo espectrofotômetro de marca SHIMADZU, modelo UV-2550, e registrados na região de 190 a 900 nm, visando avaliar as transições eletrônicas. O método de TAUC (WOOD e TAUC, 1972), foi utilizado para interpretar o espectro UV-visível, como descrito na literatura.

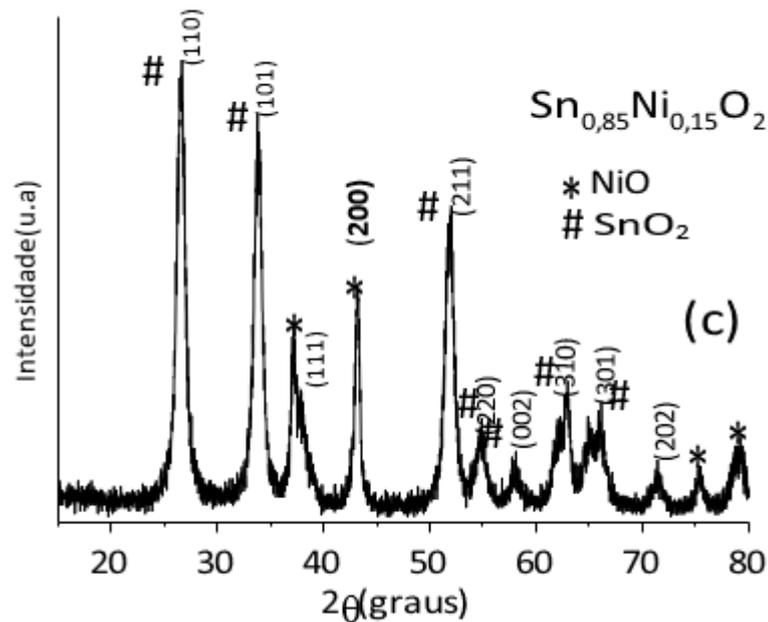
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os padrões de DRX dos óxidos binários são apresentados no Gráfico 1. As amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  preparadas a 700 °C por 2 horas em diferentes quantidades em mol de Ni ( $x= 0,05$ ; 0,10 e 0,15), foram obtidas com sucesso pelo método dos percussores polimérico, conforme os padrões de DRX apresentados no Gráfico 1 e nas fichas ICDD 88-0287( $\text{SnO}_2$ ) e ICDD 0471049 ( $\text{NiO}$ ).

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

**Gráfico 1:** Difração de Raios-X dos Óxidos binários tratados à 700 °C por 2 horas, a)  $\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_2$ , b)  $\text{Sn}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$  e c)  $\text{Sn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$ .





Fonte: Própria, (2021)

As amostras apresentaram qualidade cristalina, onde através das cartas ICDD é possível confirmar a presença do Ni no material proposto, como podemos confirmar devido a presença do pico principal do NiO (2 0 0) em torno de  $43.27^\circ$  do ângulo  $2\theta$ . Em adição, pode-se verificar que o aumento da quantidade de Ni no sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  promove aumento nas quantidades da fase NiO no sistema binário (Gráfico 1).

**Tabela 2:** Tamanho de cristalito (TC) e largura à meia altura (FWHM) dos óxidos binários.

Amostras	TC (nm)	FWMH (graus)
$\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_2$	8,31	1,00
$\text{Sn}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$	9,05	0,92
$\text{Sn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$	9,36	0,89

Fonte: Própria, (2021)

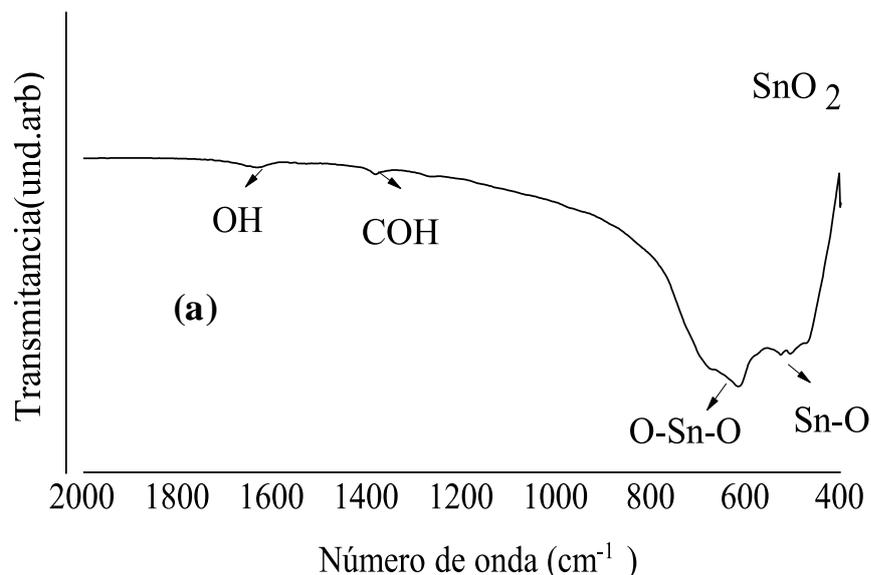
A fim de avaliarmos a qualidade cristalina dos óxidos binários e a influência das quantidades de Níquel no Sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  no tamanho de partículas dos óxidos realizamos os cálculos de tamanho de cristalito e largura a meia altura a partir DRX utilizando o plano (110). A tabela x apresenta os valores de FWHM e tamanho médio de cristalito (TC) calculado, sendo possível observar que a medida que aumenta a quantidade do níquel no sistema aumenta os valores TC e diminui o FWHM, indicando que as amostras com maiores quantidades de Ni tendem a apresentar maior qualidade cristalina.

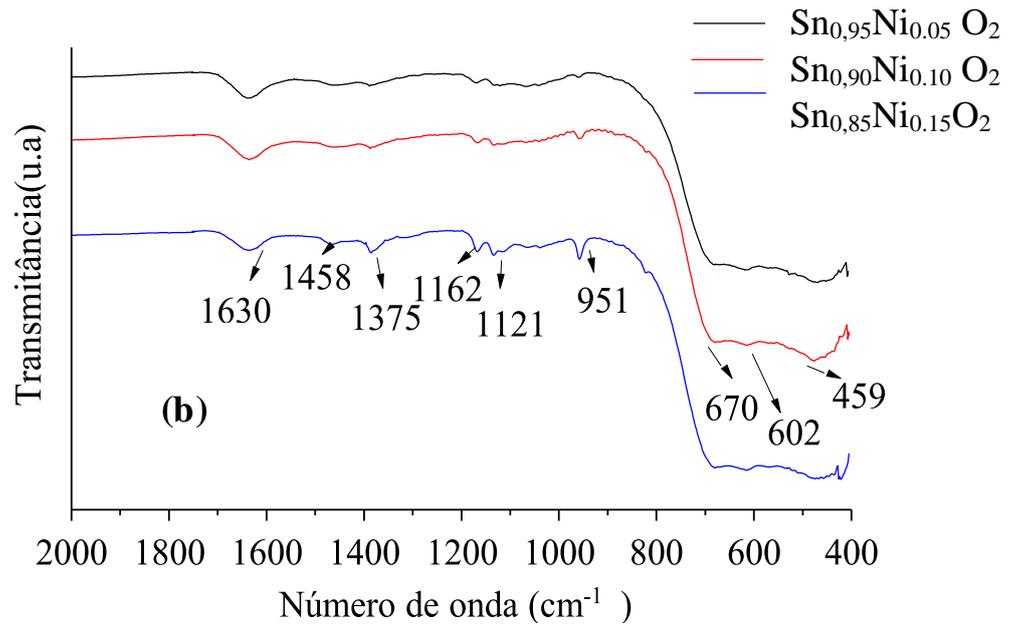
Segundo Alshehri et al. (2018), a presença de NiO causa um aumento no tamanho de cristalito de SnO<sub>2</sub>, enquanto o de SnO<sub>2</sub> limita o crescimento de nanocristais de NiO, o que pode ser argumentado para o forte impacto de tensão de rede dos cristais de SnO<sub>2</sub> sobre os cristais de NiO. No entanto, a fim de melhor avaliar o comportamento dos óxidos em relação a diferentes quantidades em mol de Níquel, se fez necessário novas investigações através das espectroscópicas de IR, e UV-vis, as quais serão apresentadas a seguir.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

No gráfico 2a, foram observadas bandas relacionadas com as estruturas do material em torno de 508 cm<sup>-1</sup> referente ao modo acústico A<sub>2u</sub>(TO) para ambas as amostras e uma em torno de 614 cm<sup>-1</sup> referente ao modo acústico duplamente degenerado E<sub>u</sub>, (TO), (COSTA, et al., 2018; Rehman et al., 2019). No gráfico 2b, as bandas intensas localizadas em torno de 430 e 570 cm<sup>-1</sup> correspondem aos modos de estiramento vibracional Ni-O (Usharani e Bhattacharya., 2020; Kayani et al., 2018).

**Gráfico 2:** Espectros de absorção na região do infravermelho, (a) SnO<sub>2</sub> e (b) óxidos binários





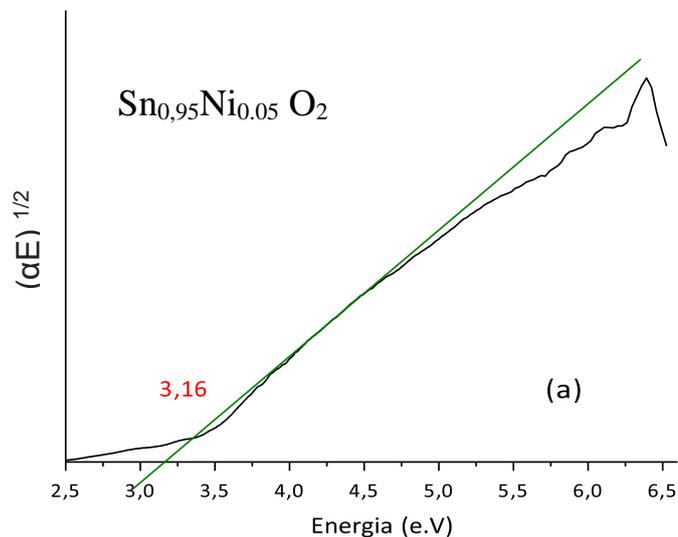
Fonte: Própria, (2021)

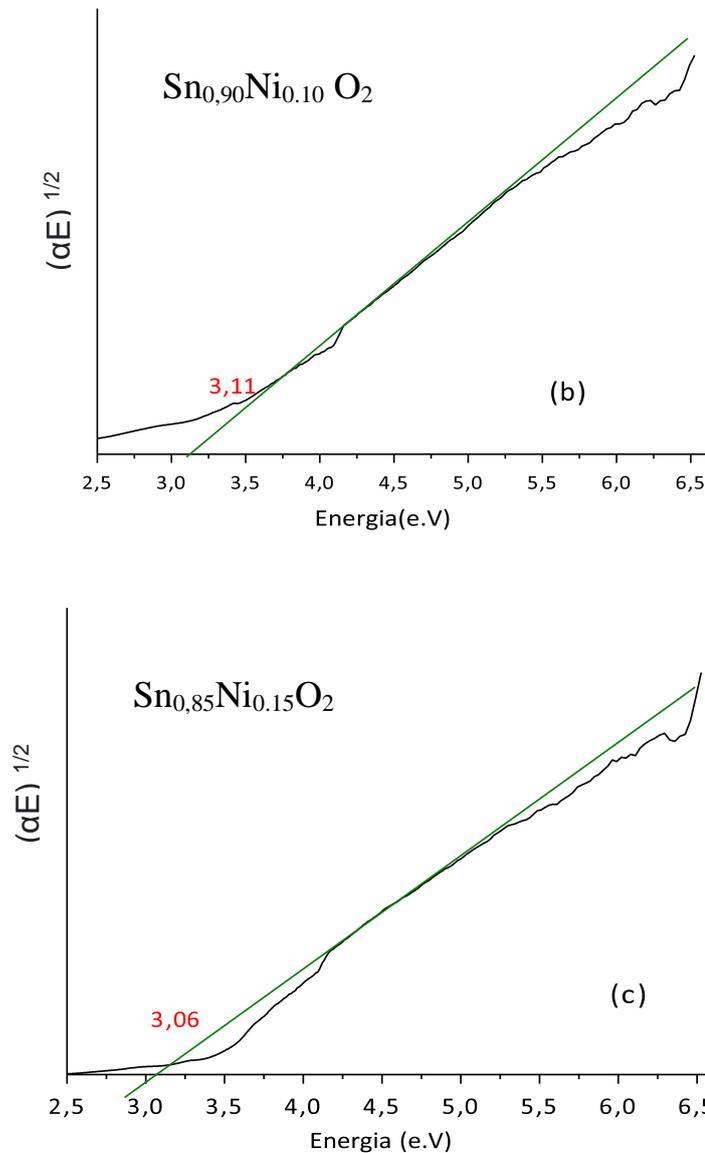
A absorção na região de 1630 e 1285  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à molécula de água e grupos hidroxilas complexadas ao metal, adsorvidos na superfície do material, respectivamente. Segundo Nakamoto (1986), conforme podemos observar no Gráfico 2, os espectros na região do infravermelho apresentaram bandas previstas pela literatura para todos os óxidos binários.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

A partir das curvas de absorbância dos óxidos binários foi possível calcular as energias do band gap, utilizando o método de TAUC (WOOD e TAUC, 1972), conforme apresentado no gráfico 3.

**Gráfico 3:** Valores do band gap dos óxidos binários: (a)  $\text{Sn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_2$ ; (b)  $\text{Sn}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$ ; (c)  $\text{Sn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_2$





Fonte: Própria, (2021)

Através do gráfico 3, podemos observar que o aumento da quantidade de níquel no sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  promove a diminuição do *band gap* do material. Este comportamento pode estar relacionado com a presença de níveis intermediários entre a banda de Valência e banda de Condução dos óxidos binários, podendo favorecer as propriedades catalíticas destes materiais, uma vez que, a presença destes níveis sugere maior migração de elétrons na rede cristalina dos óxidos. Adicionalmente, os valores observados na literatura para o  $\text{SnO}_2$  puro estão entre 3,6 a 4,0 eV (Lavanya *et al.*, 2015, Stöwe *et al.*, 2020), o que confirma a modificação da estrutura eletrônica para a matriz ( $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ) proposta neste trabalho.

## 6. CONCLUSÕES

Visto que o dióxido de estanho e o óxido de níquel têm excelentes propriedades individuais, o SnO<sub>2</sub> com sua alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química, o NiO com suas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e catalíticas, com o objetivo de potencializar as propriedades dos óxidos, a heterojunção desses semicondutores, foi bem-sucedida. Os óxidos binários Sn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>, Sn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub>, Sn<sub>0,85</sub>Ni<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos a 700°C por 2 h, conforme confirmado pela difração de raios-X e fichas cristalográficas ICDD 88-0287(SnO<sub>2</sub>) e ICDD 047-1049 (NiO).

A partir dos padrões de DRX foram calculados os valores de FWHM e tamanho de cristalito (TC), os quais foram influenciados pelo aumento da quantidade de Ni no sistema Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, onde pode ser observado uma diminuição da FWHM e aumento no TC, este comportamento pode indicar uma maior qualidade cristalina para as amostras com maior quantidade de Níquel. Os espectros de Infravermelho corroboraram com os resultados apresentados na análise de DRX, apresentaram dois modos vibracionais previstos pela literatura para o NiO e SnO<sub>2</sub> e a partir dos valores pudemos avaliar os espectros dos óxidos binários, os quais apresentaram bandas intermediárias entre SnO<sub>2</sub>-NiO. As bandas intensas localizadas em torno de 430 e 570cm<sup>-1</sup> correspondem aos modos de estiramento vibracional da ligação Ni-O.

Nos espectros de UV-Vis, os valores de band gap foram calculados a partir das curvas de absorção dos óxidos binários, foi observado uma diminuição sutil nos valores dos gaps destes materiais em função do aumento da quantidade de Ni no sistema Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (3,16; 3,11, e 3,06 e.V), indicando a presença de níveis intermediários entre as bandas de valência e banda de condução dos óxidos, o que poderá favorecer maior migração de elétrons na rede dos materiais e conseqüentemente uma performance da atividade catalítica dos óxidos binários.

## **REFERÊNCIAS**

- AGRAHARI, V. et al. Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, February. 2015. V.622, p.48-53.
- AHN, Y.; JANG, J.; SON, J. Y. Resistive switching characteristics and conducting nanobits of polycrystalline NiO thin films. **Journal of Electroceramics**, v. 38, n.1, jan. 2017.
- AKGUL, F. A. et al. Structural and electronic properties of SnO<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**. December. 2013. V.579, p. 50-56.
- ALSHEHRI, M., AL-MARZOUKI, F., ALSHEHRIE, A., HAFEZ, M. Synthesis, characterization and band alignment characteristics of NiO/SnO<sub>2</sub> bulk heterojunction nanoarchitecture for promising photocatalysis applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 2018, 757, 161-168.
- ALVES, M.C.F. **Ca 1-x Sr<sub>x</sub> SnO<sub>3</sub> (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1): Filmes obtidos por métodos físicos e químicos e pós obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos**. Tese (Doutorado), 2011. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- Paraíba – Brasil.
- AMIRZHANOVA, A.; KARAKAYA, I.; UZUNDAL, C. B.; KARAOLU, G.; KARADAS, F.; ULGUT, B.; DAG, Ö. Synthesis and water oxidation electrocatalytic and electrochromic behaviours of mesoporous nickel oxide thin film electrodes. **J. Mater. Chem. A**, vol. 38, 2019.
- ANANDAN, K.; RAJENDRAN, V. Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 14, p. 43, 2011.
- ANANDAN, K.; RAJENDRAN, V. Size Controlled Synthesis Of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles: Facile Solvothermal Process. **Journal of Non-Oxide Glasses**, Vol. 2, No 2, p. 83 – 89, 2010.
- ARIF, M. et al. Influence of interparticle interaction on the structural, optical and magnetic properties of NiO nanoparticles. **Physica B: Condensed Matter**, New Delhi, v. 552, n. 1, p. 8, 2019.
- ASSIS, G.C.; SKOVROINSKI E.; LEITE V. D.; RODRIGUES M.O.; GALEMBECK A.; ALVES M. C. F. EASTOE J. AND OLIVEIRA R. J. Conversion of “Waste Plastic” into Photocatalytic Nanofoams for Environmental Remediation. **Appl. Mater. Interfaces** 10, 8077–8085, 2018.
- AzoNano, (2013), Nickel Oxide (NiO) Nanoparticles: Properties, Applications retrieved from [www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3378](http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3378) on 2 February, 2022.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Quim. Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018.
- BAPTISTE, P., FRANCK, T., FRANÇOIS, C., LAURENT, C., FABRICE, O., STÉPHANE, J. Synthesis of Ni-poor NiO nanoparticles for p- DSSC Applications. **Solid State Sciences**, vol.54, pp.37-42, 2016.
- BEACH, E. R.; SHQAU, K.; BROWN, S. E.; ROZEVELD, S. J.; MORRIS, P.A.

- Solvothermal synthesis of crystalline nickel oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 371-372, 2009.
- BOLZAN, A. A.; FONG, C.; KENNEDY, B. J.; HOWARD, C. J. Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides. **Acta Crystallogr, Sect. B**, v. 53 Issue 3, p. 373–380, 1997.
- BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G.A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n.2, p.60-73, 2014.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. **Academic press**, 2013.
- BROWNE, M. P.; NOLAN, H.; BERNER, N. C.; et al. Electrochromic nickel oxide films for smart window applications. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 6636-6647, jul. 2016.
- BUENO, Romero T.; LOPES, Osmando F.; CARVALHO, Kele T. G.; RIBEIRO, Caue; MOURÃO, Henrique A. J. L. Semicondutores Heteroestruturados: Uma Abordagem Sobre Os Principais Desafios Para A Obtenção E Aplicação Em Processos Fotoquímicos Ambientais E Energéticos. **Quim. Nova**. v. 32, p. 1-15, 2019.
- CHANG, F., CHEN, H., ZHANG, X., LEI, B., HU, X. N-p heterojunction Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites with efficiently magnetic recyclability and enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. **Separation and Purification Technology**, 2019, 116442.
- CHEN, Y.; SAKATA, O.; YAMAUCHI, R.; YANG, A.; KUMARA, L. S. R.; SONG, C.; PALINA, N.; TAGUCHI, M.; INA, T.; KATSUYA, Y.; DAIMON, H.; MATSUDA, A.; YOSHIMOTO M. Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films. **Physical Review B**, vol. 95, n. 245301, 2017.
- CHEN, Zhou et al. Tuning adsorption strength of CO<sub>2</sub> and its intermediates on tin oxide-based electrocatalyst for efficient CO<sub>2</sub> reduction towards carbonaceous products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 277, p. 119252, 2020.
- CHENG, H. L.; LU, Y. M.; WU, J.Y.; HWANG, W. S. Effects substrate temperature and oxygen pressure on crystallographic orientations of sputtered nickel oxide films. **Materials Transactions**, v. 46, n. 11, p. 2530-2535, 2005.
- CHENG, Y.; LIN, Y.; XU, J.; HE, J.; WANG, T.; YU, G.; SHAO, D.; WANG, W.-H.; LU, F.; LI, L.; DU, X.; WANG, W.; LIU, H.; ZHENG, R. Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu<sub>2</sub>O microspheres for degrading organic pollutants. **Applied Surface Science**, v. 366, p. 120-128, 2016.
- CORDEIRO, G. L. **Estudo de síntese de catalisadores de níquel suportados em aluminalantônia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.
- COSTA, I.M.; COLMENARES Y.N.; PIZANI P.S.; LEITE E.R.; CHIQUITO A.J. Sb doping of VLS synthesized SnO<sub>2</sub> nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, 695, 125-130, 2018.

DAS O.R.; UDDIN M. T.; RAHMAN M.M.; BHOUMICK M.C. Highly active carbon supported Sn/sno<sub>2</sub> photocatalysts for degrading organic dyes. **Journal of Physics**, 1086, 012011, 2018.

DRABESKI, Regiane Gordia. **Desenvolvimento De Filmes Finos De Dióxido De Estanho Depositados Via Spin-Coating E Caracterização Das Propriedades Mecânicas E TermoÓpticas**. Tese (Mestrado) – Curso Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

DUTTA, Abhijit et al. Sondando o estado químico dos catalisadores NP de óxido de estanho durante a eletrorredução de CO<sub>2</sub>: Uma abordagem operando complementar. **Nano Energy**, v. 53, p. 828-840, 2018.

EDUARDO, A. C.; RODRIGUES, M. H. M.; MESQUISTA, W. D.; GONÇALVES, R. F.; GURGEL, M. F. C.; GODINHO, M. J. Estudo da degradação do pesticida fipronil utilizando heteroestruturas de semicondutores de BiVO<sub>4</sub>/CePO<sub>4</sub> e CePO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>. **Cerâmica**, v. 67, 2021.

ESPOSITO, S. “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. **Materials**, v. 12, n. 4, p. 668, 2019.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR, A. de; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.;

LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânio em substratos cerâmicos: parte I, síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, 2013. vol. 59, n. 352, p. 620 – 632

FERESHTEH, Zeinab et al. Síntese de nanopartículas de óxido de níquel a partir da decomposição térmica de um novo precursor. **Journal of Cluster Science**, v. 23, n. 2, pág. 577-583, 2012.

FERREIRA, Fabio Furlan. **Estrutura e intercalações de íons em filmes de óxidos metálicos**. Tese (Mestrado) - Ciências na área de Física do Estado Sólido, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

GNANASEKARAN, L.; HEMAMALIN R.; SARAVANAN R.; RAVICHANDRAN K.;

AGARWAL F.G.S. and GUPTA V.K. Synthesis and characterization of metal oxides (CeO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. **Journal of Photochemistry & Photobiology**, 173, 43–49, 2017.

GRACIEN, E. B.; JÉRÉMIE, M. L.; JOSEPH, L. K.; OMER, M. M.; NICOLE, N. K.;

FABRICE, N. M.; DENIS, M. B.; TRESOR, N.; PERBON, M.; GÉRARD, M. N. Nickel Oxide Nanocrystalline Fabricated Under Gamma Irradiation and Its Photocatalytic

Investigation for Textile Azo Dye Degradation. **Advances in Materials**; vol. 8, n. 3, p. 112-119, 2019.

GUALBERTO, Jessica Cristina Da Silva. **Síntese E Caracterização De Zno Pelo Método De Pechini Para Aplicação Em Fotocatálise**. Tese (Mestrado) – Curso Engenharia Dos Materiais, Universidade Federal Do Amazonas, Manaus, 2018.

HUANG, Y., ZHOU, G., QIN, J., WEI, D., SEO, H. J. LiBiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor heterojunctions with facile preparation and actively optical performances. **Powder Technology**, 2020, 362, 690-697.

- JACOMACI, Natalia. **Síntese e Caracterização de heteroestrutura á base de  $\alpha$  Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e ZnO**. 2019. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.
- KAFKLE, Y.R.; MATA, M.M.; SANTOS, I.M.G.; ALVES, M.C.F. and SIMÕES, S.S. Performance Evaluation of the SrZrxSn1-xO3 Photocatalytic System for Remazol Yellow Dye Degradation Employing Box-Behnken Design. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, 2021.
- KAYANI, Z. N.; BUTT, M. Z.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Synthesis of NiO nanoparticles by sol-gel technique. **Materials Science-Poland**, vol. 36, n. 4, p. 547-552, 2018.
- KONG, Ling Bing et al. Tin oxide-based electrochromics. In: **Tin Oxide Materials**. Elsevier, 2020. p. 489-517.
- KORKIPLI, N. N. M.; KAUS, N. H. M.; MOHAMAD, A. A. Synthesis of nickel oxide nanoparticles by sol gel method. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 626, 2016.
- KULKARNIL, S.; NAIK, J. B. **Synthesis of Tin oxide Nanoparticles and Effect of surfactants on the particle diameter of nanomaterial**. Department of Chemical Engineering, University Institute of Chemical Technology, North Maharashtra University, Jalgaon 425001, Maharashtra, India. 2017.
- LAVANYA, N.; FAZIO E.; NERI F.; BONAVITAC A.; LEONARDI S.G.; NERI G. and SEKAR C. Simultaneous electrochemical determination of epinephrine and uric acid in the presence of ascorbic acid using SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 1412–1422, dez. 2015
- LI, G-J.; HUANG, X-X.; SHI, Y.; GOU, J-K. Preparation and characteristics of nanocrystalline NIO organic solvent method. **Materials Letters**, v.51, p. 325, 2001.
- LIMA, Francisco Cleudio Aguiar. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MACAÚBA USANDO COMO CATALISADOR ÓXIDO MISTO DE ALUMÍNIO E ESTANHO**. Tese (Mestrado) – Curso Química, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2018.
- LIMA, G. M. de. Estanho: um metal estratégico ontem e hoje. **Química Nova**. v. 42, n. 10. 2019.
- LIMA, N. A.; ALENCAR, L. D. S.; SIU-LI, M.; FEITOSA, C. A. C.; MESQUITA, A.; M'PEKO, J. C.; BERNARDI, M. I. B. NiWO<sub>4</sub> powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. **Journal of Advanced Ceramics**, vol. 9, n. 1, p. 55-63, 2020.
- LIN, Chih Ming; WU, Chia Ching. Efeito da concentração de Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> nas propriedades optoeletrônicas de filmes de óxido de níquel dopados com lítio. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 3, n. 3, pág. 1050-1057, 2020.

LIN, S. S.; TSAI, Y. and BAI K. Structural and physical properties of tin oxide thin films for optoelectronic applications. **Applied Surface Science**, 380, 203-209, 2016.

LIU, Lin; WANG, Yingyi; DAI, Yanbin; LI, Guanghui; WANG, Shuqi; LI, Tie; ZHANG, Ting; QIN, Sujie. In situ Growth of NiO@SnO<sub>2</sub> Hierarchical Nanostructures for High Performance H<sub>2</sub>S Sensing. **Medicine, Materials Science, ACS applied materials & interfaces**, 2019.

LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. ÓXIDOS DE NÍOBIO: Uma revisão sobre a síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. XY, p.4, 2014

LUI, F.; SANG, Y.; MA, H.; LI, Z.; GAO, Z. Nickel oxide as an effective catalyst for catalytic combustion of methane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.41, p. 1-6, 2017

LUTGENS, F. K.; TARBUCK, E. J. Essentials of geology. **Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall**, 2012.

MACIEL, A. P. **Dióxido de estanho nanoestruturado deopado com terras raras como catalisador e sensor de gases**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP. 2004.

MALLICK, H.K.; ZHANG, Y.; PRADHAN, J.; SAHOO, M.P.K. and PATTANAIK, A.K. Influence of particle size and defects on the optical, magnetic and electronic properties of Al doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, 854, 156067, 2021.

MATTOS, Lisiane V. et al. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094-4123, 2012.

MENG D., LIU D.Y., WANG G.S., SHEN Y.B., SAN X.G., LI M., MENG F.L. Lowtemperature formaldehyde gas sensors based on NiO-SnO<sub>2</sub> heterojunction microflowers assembled by thin porous nanosheets. **Sens. Actuators B-Chem.**, p. 418–428, 2018.

MOGHADAM, Laya ; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Facile synthesis and characterization of NiO-SnO<sub>2</sub> ceramic nanocomposite and its unique performance in organic pollutants degradation. **Journal of Molecular Structure**, Volume 1146, p. 629-634, 2017.

MOHAMMAD, K. and LEILA, M. A Facile and Mild Method for Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles in the Presence of Various Surfactants. **Research and Reviews: Journal of Material Sciences**. Vol. 2, p.37. 2014.

MOURÃO, H.A.J.L.; MENDONÇA, V.R.D.; MALAGUTTI, A.R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova**. v. 32, p. 2181-2190, 2009.

NASCIMENTO, Iranilma Maciel. **Catalisadores á Base de NiO-ZnO Obtidos Pelo Método dos Precursores Poliméricos Para a Síntese de Biodiesel**. Tese (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

NASCIMENTO, Jéssica Alves do. **Efeitos Estruturais E Suas Influências Nas**

**Propriedades Fotocatalíticas De SnO<sub>2</sub> Sintetizado Pelo Método Dos Precursores Poliméricos.** Tese (Mestrado) – Curso Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2021.

NAKAMOTO K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4a ed., **John Wiley & Sons**, New York, 1986.

NURDIWIJAYANTO, L.; WU, J.; SAKAI, N.; MA, R.; EBINA, Y.; SASAKI, T.; **ACS Appl. Energy Mater.** 2018, 1, 6912.

OLIVEIRA, J. A.; NOGUEIRA, A. E.; GONÇALVES, M. C. P.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C.; POIRIER, G. Y.; GIRALDI, T. R. Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. **Applied Surface Science**, vol. 433, p. 879-886, 2018

PAULOSE, R.; MOHAN, R.; PARIHAR, V. Nanostructured nickel oxide and its electrochemical behavior—A brief review. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 11, p. 102–111, 2017,

PECHINI, M. P. United States Patent Office, N° 3.330.697. Julho, 1967.

PEI-JIANG, L., ZHENG-JUN, Y., VINCENT, M. H. N., JIN-TANG, Z., ZHI-HONG, Y., and LING-BING, K. Enhanced Microwave Absorption Properties of Double-Layer Absorbers Based on Spherical NiO and Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Composites. **Acta Metall**, vol.31, pp.171–179. 2018.

PEREIRA, Luis Gustavo Ferroni. **Efeito da Estrutura de Espinélios Mistos de Cobalto e Manganês na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio para aplicação em propulsores de satélites.** Tese (Doutorado) – Curso Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

RANI, A., SINGH, K., PATEL, A. S., CHAKRABORTI, A., KUMAR, S., GHOSH, K., SHARMA, P. Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO<sub>2</sub> decorated MoS<sub>2</sub> nanocomposites. **Chemical Physics Letters**, 738, 2020,

REN, Jin-hua et al. Effects of rare-earth erbium doping on the electrical performance of tin-oxide thin film transistors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 791, p. 11-18, 2019.

SAKTHIRAJ, K.; BALACHANDRAKUMAR, K. Influence of Ti addition on the room temperature ferromagnetism of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanocrystal. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 395, p. 205–212, dez. 2015.

SASI, B.; GOPCHANDRAN, K. G.; MANOJ, P. K.; KOSHY, P.; RAO, P. P.; VAIDYAN, V. K. Preparation of transparent and semiconducting NiO films. **Vacuum**, 68, 149–154, 2003.

SATO, H.; MINAMI, T.; TAKATA, S.; YAMADA, T. Transparent conducting p-type thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 236, p. 27, 1993.

SETZ, Luiz Fernando Grespan; DA SILVA, Antonio Carlos. **O processamento cerâmico sem mistério.** Editora Blucher, 2019.

SHAHRAKI, Mohammad Maleki et al. Ultra-high voltage SnO<sub>2</sub> based varistors prepared at low temperature by two-step sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 805, p. 794-801, 2019.

SHARMA, R. K.; KUMAR, D.; GHOSE, R. Synthesis of nanocrystalline ZnO-NiO mixed metal oxide powder by homogeneous precipitation method. **Ceramics International**, v. 42, p.4090-4098, 2016.

SHARMA, Asha et al. Recent advances in tin oxide nanomaterials as electrochemical/chemiresistive sensors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 168, n. 2, p. 027505, 2021.

SHIH, Cheng Wei et al. Low-temperature processed tin oxide transistor with ultraviolet irradiation. **IEEE Electron Device Letters**, v. 40, n. 6, p. 909-912, 2019.

SILVA, Suelen Alves de Lima. **Perovskitas SrSnO<sub>3</sub>:Cu<sup>2+</sup> impregnadas sobre suportes á base de SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante**. Tese (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SINGH, M. K.; MATHPAL, M. C.; AGARWAL, A. Optical properties of SnO<sub>2</sub> quantum dots synthesized by laser ablation in liquid. **Chemical Physics Letters**. May. 2012. v. 536, p.87-91.

SOARES, Fernando Camargo. **Síntese De Heteroestruturas TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> Via “Blocos De Construção” Para Aplicação Em Fotocatálise Heterogênea**. 2020. Tese (Mestrado) – Curso Ciências dos Materiais, Universidade Federal De São Carlos, Sorocaba, 2020.

SONU, Dutta, V., SHARMA, S., RAIZADA, P., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.,

KUMAR GUPTA, V., & SINGH, P.. Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water.

**Journal of Saudi Chemical Society**. 2019, 23, 1119-1136.

STÖWE K. and WEBER, M. Niobium, tantalum, and tungsten doped tin dioxides as potential support materials for fuel cell catalyst applications. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 646, 1–12, 2020.

TEIXEIRA, A.R.F.A., NERIS A.M., LONGO E., FILHO J.R.C., HAKKI A., DONALD MACPHEE D. and SANTOS I.M.G. SrSnO<sub>3</sub> perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry** 369, 181–188, 2019.

THAMBIDURAI, S. et al. Melhor desempenho bactericida de nanocompósitos de óxido de níquel-óxido de zinco sintetizados pelo método de co-precipitação química fácil. **Journal of Alloys and Compounds** , v. 830, p. 154642, 2020.

Thomas, J., Macdonald, J. X., Sait, E., Yatin, J. M., William, M. S., Haolan, X. and Thomas, N. (2014). NiO Nanofibers as a Candidate for a Nanophotocathode. **Nanomaterials**, vol. 2014(4), p. 256-266.

TIAN, F.; LIU, S.; TIAN, H.; DONG, R.; ZHANG, Y.; WEI, D.; YE, L.; WHITMORE, L.

Growth and Photocatalytic Properties of NiO Nanostructures Prepared in Acidic and Alkaline Solution with Same Reagents. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 123, p. 504-510, 2018.

TORRES, Cleber da Silva. **Avaliação Catalítica Do Nio Simples E Sulfatado (Nio-So4 2- )**

**Aplicado Na Reação De Transesterificação E Esterificação Eética.** Tese (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2020.

USHARANI, N. J.; BHATTACHARYA, S. S. Effect of defect states in the optical and magnetic properties of nanocrystalline NiO synthesised in a single step by an aerosol process. **Ceramics International**, vol. 46, p. 5671–5680, 2020.

VENUGOPAL, B.; NANDAN, B.; AYYACHAMY, A.; BALAJI, V.;

AMIRTHAPANDIAN, S.; PANIGRAHI, B.; PARAMASIVAM, T. Influence of manganese ions in the band gap of tin oxide nanoparticles: structure, microstructure and optical studies. **RSC Advances**, 2014. vol. 4, p. 6141 - 6150.

VIJAYADARSHAN, P. et al. Síntese em larga escala de óxido de níquel (NiO) por reação de combustão autopropagada. **Material Science Research India** , v. 14, n. 1, pág. 37-42, 2017.

WANG, Jun-Kai; LIAO, Kuan Ti; TSENG, Wenjea J. NiO/SnO<sub>2</sub> hybrid nanowires for enhanced NO<sub>2</sub> gas sensing. **Ceramics International**, v. 43, p. S541–S546, 2015.

WANG, Wei-Ning et al. Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis. **Materials Science and Engineering: B**, v. 111, n. 1, p. 69-76, 2004.

WELDEKIRSTOS, Hulugirgesh Degefu et al. Novos corantes orgânicos DA- $\pi$ -A contendo 2,3-difenilquinoxalina com fotocátodo de óxido de níquel preparados por síntese mediada por surfactante para células solares sensibilizadas por corante tipo p de alto desempenho. **Dyes and Pigments** , v. 163, p. 761-774, 2019.

WOOD, D.L. and TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, **Phys.Rev.** 5: 8, 1972.

WU, Y.; HE, Y.; WU, T.; CHEN, T.; WENG, W.; WAN, H. Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol-gel method. **Materials Letters**, v. 61, p. 3174-3178, 2007.

XIAO, Y.; PENG, Z. Y.; ZHANG, S.; JIANG, Y. H.; JING, X.; YANG, X. Y.; ZHANG, J. M.; NI, L.; J. **Mater. Sci.** 2019, 54, 9573.

XIAO, Xingyu et al. Ordered mesoporous tin oxide semiconductors with large pores and crystallized walls for high-performance gas sensing. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 2, p. 1871-1880, 2018.

XU, Yongshan et al. Platinum single atoms on tin oxide ultrathin films for extremely sensitive gas detection. **Materials Horizons**, v. 7, n. 6, p. 1519-1527, 2020.

YANG, X.; WANG, D.; **ACS Appl. Energy Mater.** 2018, 1, 6657.

YIN, Xi-Tao et al. Tin dioxide nanoparticles with high sensitivity and selectivity for gas sensors at sub-ppm level of hydrogen gas detection. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 15, p. 14687-14694, 2019.

ZHANG, L., & JARONIEC, M., Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, 430, 2018, 2- 17.

ZIAT, Y.; BENYOUSSEF, A.; EL KENZ, A. Magnetic and electronic properties of Cr- and Mb-doped SnO<sub>2</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. Jun. 2014. v. 75. n.6, p. 701709.