



**Universidade de Aveiro**  
**Ano 2016**

Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica

**Alexandre Manuel  
Gonçalves Araújo  
dos Santos**

**Sensores de Gás para Domótica**





**Alexandre Manuel  
Gonçalves Araújo  
dos Santos**

## **Sensores de Gás para Domótica**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho, Professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e da Professora Doutora Maria Elizabete Jorge Vieira da Costa, Professora auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro



*"It's kind of fun to do the impossible"*  
*Walt Disney*



## **o júri**

Presidente

**Prof. Doutor Jorge Ribeiro da Frade**

professor catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa**

professor associado com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho**

professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Primeiramente queria agradecer às minhas orientadoras, a Professora Doutora Paula Vilarinho e a Professora Doutora Elizabete Costa, por me terem acompanhado ao longo de todo este percurso e por me proporcionarem uma fonte de conhecimento enorme. A todos os meus colegas de laboratório, que desde sempre se mostraram disponíveis para me ajudar e que fizeram do ambiente laboratorial sempre excelente: Monika Tomczyk, Marisa Maltez, Pedro Duarte, Pedro Lemos, Manuela Fernandes, Rui Pinho e Nivas Selvaraj. A Sebastien Zlotnik, uma palavra em especial, pois sem todo o seu apoio seria impossível concluir este trabalho.

Agradeço ainda a todos os funcionários do DEMaC, em especial às engenheiras Ana Ribeiro e Célia Miranda, por toda a disponibilidade e alegria contagiante.

Aos meus grandes amigos, em especial, aos que comigo partilharam um ambiente laboratorial: Tomás Vasconcelos, André dos Santos, João Carvalheiras, Mónica Faria, Joana Miguel Baltazar e Pedro Moreira.

À minha família, em especial ao meu pai, mãe, irmão, irmã e tio.

Por último, ao meu grande colega Ricardo Serrazina, que partilhou comigo histórias para uma vida.



**palavras-chave**

Nanobastonetes, filmes espessos, SnO<sub>2</sub>, síntese Hidrotermal, deposição eletroforética, sensor de gás, monóxido de carbono.

**Resumo**

O presente trabalho propôs-se comparar sensores semicondutores de gases baseados em diferentes morfologias do óxido de SnO<sub>2</sub> para a detecção de monóxido de carbono, recorrendo aos métodos de síntese hidrotermal e deposição eletroforética. Este estudo visa entender a importância da morfologia na resposta elétrica e sensibilidade de um sensor semicondutor. Por alteração do precursor de Sn obtiveram-se partículas de SnO<sub>2</sub> de diferentes morfologias (nanopartículas e nanobastonetes). Para além da morfologia estas nanoestruturas comportam-se diferentemente em termos de grau de cristalinidade, de distribuição, de tamanho de partícula e de estabilidade coloidal. Estas diferenças a nível de suspensão afetam marcadamente a deposição eletroforética e a qualidade dos filmes obtidos. A deposição dos filmes é facilitada para as nanopartículas. Sensores de SnO<sub>2</sub> que combinam síntese hidrotermal das nanopartículas com deposição eletroforética do óxido sensor apresentam valores de sensibilidade de 11 e 3 para concentrações de 2000 e 5000 ppm respetivamente.



**keywords**

Nanorods, thick films, SnO<sub>2</sub>, hydrothermal synthesis, electrophoretic deposition, gas sensing, carbon monoxide.

**Abstract**

The main goal of this work is the comparison of semiconductor gas sensors based on different morphologies of SnO<sub>2</sub> for the carbon monoxide detection, using techniques such hydrothermal synthesis and electrophoretic deposition. This work compromises to study the importance of morphology in the electric response and sensibility of a semiconductor sensor. By changing the precursor Sn, SnO<sub>2</sub> particles were obtained with different morphologies (nanoparticles and nanorods). These different structures present different crystallinity, particle size distribution and colloidal stability.

For each suspension, the results of electrophoretic deposition and the quality of the obtained films were very distinct. Nanoparticles Deposition is easier when compared to nanorods. SnO<sub>2</sub> sensors that combine hydrothermal synthesis and electrophoretic deposition present values of sensibility of 11 and 3 to 2000 and 5000 ppm of carbon monoxide concentration.



# Índice

ÍNDICE DE FIGURAS .....	I
ÍNDICE DE TABELAS .....	V
ABREVIATURAS .....	VII
SÍMBOLOS.....	VIII
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVOS E METODOLOGIA ADOTADA .....	3
1.2 SENSORES DE GASES .....	3
1.3 CLASSIFICAÇÃO DE SENSORES E OS SEUS PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO .....	5
1.4 SENSOR SEMICONDUTOR.....	11
1.4.1 <i>Princípio de Funcionamento</i> .....	11
1.4.2 <i>Parâmetros de resposta de um sensor semicondutor tipo n</i> .....	17
1.4.3 <i>Produção de um sensor semicondutor baseado em nanobastonetes de SnO<sub>2</sub></i> .....	24
<b>2 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>41</b>
2.1 SÍNTESE DE PÓS .....	43
2.1.1 <i>SnSO<sub>4</sub></i> .....	43
2.1.2 <i>SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O</i> .....	46
2.2 CARACTERIZAÇÃO DE PÓS.....	49
2.2.1 <i>DRX</i> .....	49
2.2.2 <i>BET</i> .....	49
2.2.3 <i>SEM</i> .....	49
DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA .....	50
2.2.4 <i>Caraterização das suspensões</i> .....	51
2.3 SINTERIZAÇÃO DE FILMES .....	52
2.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES.....	52
2.4.1 <i>DRX</i> .....	52
2.4.2 <i>SEM</i> .....	53
2.5 TESTES DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	54
2.5.1 <i>Preparação da amostra</i> .....	54
2.5.2 <i>Acoplamento dos constituintes do sistema</i> .....	56
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
3.1 SÍNTESE DE PÓS.....	61
3.2 FILMES DE SnO <sub>2</sub> .....	65
3.2.1 <i>Filmes por EPD de Nanopartículas de SnO<sub>2</sub></i> .....	65
3.2.2 <i>Filmes por EPD de Nanobastonetes de SnO<sub>2</sub></i> .....	68
3.2.3 <i>Comparação entre filmes de nanopartículas e de nanobastonetes</i> .....	70
3.3 MEDIDAS ELÉTRICAS.....	78
3.3.1 <i>Nanopartículas</i> .....	78
3.3.2 <i>Nanobastonetes</i> .....	82
<b>4 CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
REFERÊNCIAS.....	89



## Índice de figuras

Figura 1- Critérios de classificação de um sensor. Os sensores de gases pertencem ao grupo de sensores com um princípio de operação químico [7]. .....	6
Figura 2-Diferentes tipos de sensores: (a) – sensor catalítico [10]; (b) – sensor de condutividade térmica [14]; sensores eletroquímicos [8]; (d) – sensor infravermelhos [9].10	10
Figura 3-Modelo TGS2610 -COO da empresa FIGARO para aplicações de domótica e industriais, usado para deteção de butano e propano [15]......	10
Figura 4 - Recetor e transdutor num sensor de gás semiconductor, onde o recetor tem como função a de adsorver as espécies gasosas à superfície e o tradutor traduz o sinal químico em elétrico. Adaptado de [1]......	12
Figura 5 – Representação da variação da barreira de potencial de acordo com a quantidade de oxigénio quimissorvido à superfície: em (a) o sensor não se encontra em contato com o gás e apresenta um valor de barreira de potencial elevado; em (b) o sensor está contato com o gás e apresenta um decréscimo no valor da barreira de potencial. Adaptado de [16] .....	16
Figura 6-Efeito do tamanho de grão na sensibilidade de um sensor de óxidos metálicos onde: (a) a condutividade de toda a estrutura depende dos transportadores de carga no interior do grão; (b) a formação de uma camada depletada em torno dos grãos leva a uma condutividade em função das fronteiras de grão; (c) a formação de uma região completamente depletada que leva a um controlo total da condução devido a uma perda enorme de transportadores de carga por parte dos grãos. Adaptado de [16]......	18
Figura 7-Influência do tamanho de grão na sensibilidade aos gases CO e H <sub>2</sub> (elementos sinterizados a 400 °C) de um sensor de óxido de SnO <sub>2</sub> . Adaptado de [1]......	19
Figura 8-Interação de um gás com um material poroso e um material compacto. Adaptado de [22]. .....	20
Figura 9-Tempo de resposta e de recuperação de um sensor utilizado na deteção de CO, para uma concentração de 300 ppm e uma temperatura de operação de 300 °C. Adaptado de [3]. .....	23
Figura 10-Sensibilidade ( $(\Delta R_a/R_g) \times 100$ ) de um sensor de SnO <sub>2</sub> constituído por nanobastonetes quando exposto a diferentes gases, para uma temperatura de operação de 250 °C. Adaptado de [25]......	28
Figura 11-Diferença entre a sensibilidade ( $R_a/R_g$ ) de SnO <sub>2</sub> puro (a) e aditivado com Pt (b) na deteção de gases como H, CO e LPG. Adaptado de [23]......	30

Figura 12 (a) Valores de sensibilidade em função da temperatura para amostras de SnO <sub>2</sub> puro e dopado com diferentes concentrações de Pd; (b) sensibilidade em função da concentração de gás para as diferentes amostras (dopados e não dopada). Adaptado de [21].	31
Figura 13-Esquema de uma deposição eletroforética utilizando um campo DC. Adaptado de [17].	34
Figura 14 – Massa (µg) de pó depositada num substrato em função do tempo (min) utilizado durante a deposição eletroforética. Adaptado de [36].	36
Figura 15-Massa (µg) de pó depositada num substrato de fita de carbono em função da voltagem (V) utilizada durante a deposição eletroforética. Adaptado de [36].	37
Figura 16-Ilustração referente à produção de pós de SnO <sub>2</sub> com a adição de SnSO <sub>4</sub> , NaOH e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a um volume de 40 mL de água destilada.	44
Figura 17- Autoclave a e interior de Teflon para síntese hidrotermal.	45
Figura 18-Centrifugadora Beckman LB-M Ultracentifuge.	46
Figura 19- Ilustração referente à produção de pós de SnO <sub>2</sub> com a utilização de SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O, NaOH, etanol e água destilada. O primeiro passo compreende a adição de SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O e NaOH a um volume de 30 mL de água destilada e o segundo passo à adição de etanol após 1 h de agitação mecânica da suspensão.	47
Figura 20-Esquematisação do procedimento realizado para a sintetização de nanobastonetes de SnO <sub>2</sub> de acordo com o precursor inicial utilizado.	48
Figura 21-Exemplares de uma deposição de SnO <sub>2</sub> sobre a superfície de fita de carbono condutora. Ao contrário de (c), (a) e (b) apresentam ainda uma posterior cobertura de carbono realizada em vácuo (9x10 <sup>-3</sup> mbar).	50
Figura 22- Equipamento utilizado para deposição eletroforética.	51
Figura 23-Forno utilizado na sinterização dos filmes a 500 °C durante 2 h, com um aquecimento e arrefecimento gradual de 10 °C/min.	52
Figura 24-Filme de SnO <sub>2</sub> depositado num substrato de aço para visualização em SEM. ....	53
Figura 25-Filmes de SnO <sub>2</sub> depositados por deposição eletroforética para visualização da sua estrutura em secção transversal.	54
Figura 26- Método de Sputtering utilizando o equipamento Polaron Equipment Limited SEM Coating Unit E5000.	55
Figura 27- Identificação de todos os elementos envolvidos na preparação da amostra-....	56

Figura 28-Esquemática do sistema de medidas utilizado durante os trabalhos experimentais, desde a injeção de gás CO no interior do forno até à saída do mesmo por um tubo de ventilação. ....	57
Figura 29- Comparação entre os padrões de DRX de diferentes amostras (a) pó sintetizado a partir do precursor SnSO <sub>4</sub> e (b) pó sintetizado a partir de SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O. Ambos os pós são SnO <sub>2</sub> , sem evidências de segundas fases. ....	62
Figura 30-Diferença morfológica entre partículas sintetizadas a partir de SnSO <sub>4</sub> (imagens a e b) e SnCl <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O (imagens (c) e (d)). Para as micrografias (a) e (b) é notória a existência de agregados irregulares, e para as micrografias (c) e (d), partículas em forma de nanobastonetes organizados sob uma estrutura de flor. ....	63
Figura 31- Micrografia SEM do pó de SnO <sub>2</sub> , onde se encontram, circundadas a verde, partículas individualizadas que permitem uma estimativa de cerca de 900 a 1000 nm para o comprimento e cerca de 100 nm para a largura de partícula, aproximadamente.....	64
Figura 32-Variação da espessura de um filme em função da voltagem utilizada (40, 60 e 80 V) para um tempo de deposição de 60 min, utilizando nanopartículas de SnO <sub>2</sub> suspensas numa mistura de etanol e trietanolamina. ....	66
Figura 33- Microestrutura de um filme depositado, com uma voltagem de 80 V e um tempo de deposição de 60 min: (a) existência de fendas que podem comprometer a qualidade da amostra para posterior caracterização elétrica; (b) evidência da existência de partículas com morfologia de nanobastonetes na constituição do filme; (c) micrografia onde se observa que a maior parte da estrutura do filme é composta por nanobastonetes, bastante aglomerados.....	67
Figura 34- Variação da espessura dos filmes constituídos por nanobastonetes para voltagens de 40, 60 e 80 V e para tempos de deposição de 5, 10 e 15 min. As imagens correspondem aos melhores filmes (já sinterizados) correspondentes a cada voltagem, sendo que para 40 e 60 V foram registados os melhores filmes para um tempo de 10 min e para 80 V um tempo de 15 min. ....	69
Figura 35- Micrografias SEM para um filme depositado com uma voltagem de 80 V durante 10 min: é notória a existência de nanobastonetes organizados sob uma estrutura de flor e uma superfície de filme sem fissuras. ....	70
Figura 36-Análise e comparação da composição cristalina entre os filmes depositados com nanopartículas e nanobastonetes de SnO <sub>2</sub> já sinterizados. Em ambas as análises é possível identificar a fase de SnO <sub>2</sub> (sendo esta o principal e maioritário constituinte do filme) e uma fase constituída por Mo-Ni, que é referente ao substrato utilizado de aço. ....	71
Figura 37-Micrografias SEM que representam as secções de corte de um filme depositado com nanopartículas de SnO <sub>2</sub> (a) com uma voltagem de 80 V durante 60 min, e um filme depositado com nanobastonetes de SnO <sub>2</sub> (b) com uma voltagem de 80 V durante 10 min. ....	73

Figura 38-Potencial Zeta das diferentes suspensões utilizadas, sendo que a azul (nanobastonetes) e a verde (nanopartículas) correspondem às suspensões onde se utilizou etanol, TEA e SnO <sub>2</sub> e a laranja a suspensão de nanobastonetes de SnO <sub>2</sub> com etanol, TEA e solução de iodo.....	75
Figura 39- Transmitância das diferentes suspensões utilizadas, curva azul (nanobastonetes) e a verde (nanopartículas) correspondem às suspensões onde se utilizou etanol, TEA e SnO <sub>2</sub> e a laranja a suspensão de nanobastonetes de SnO <sub>2</sub> com etanol, TEA e solução de iodo.....	76
Figura 40- Distribuição granulométrica das diferentes suspensões utilizadas, sendo que a verde (nanopartículas) correspondem às suspensões onde se utilizou etanol, TEA e SnO <sub>2</sub> e a laranja a suspensão de nanobastonetes de SnO <sub>2</sub> com etanol, TEA e solução de iodo. ....	78
Figura 41- Gráfico representativo da variação da resistividade (MΩ·m) em função de um tempo de 1000 s, uma frequência de ≈ 68 KHz e uma concentração de CO de 2000 ppm: onde foi utilizado um filme constituído por nanopartículas, com espessura de aproximadamente 47 μm de espessura e uma temperatura de operação 150 °C. ....	79
Figura 42- Gráfico representativo da variação da resistividade (MΩ·m) em função de um tempo de 1000 s, uma frequência de ≈ 68 KHz e uma concentração de CO de 5000 ppm: onde foi utilizado um filme constituído por nanopartículas, com espessura de aproximadamente 47 μm de espessura e uma temperatura de operação 150 °C. ....	80
Figura 43-Comparação de gráficos representativos da variação da resistividade (MΩ·m) em função de um tempo de 1000 s, uma frequência de ≈ 68 KHz e uma concentração de CO de 2000 e 5000 ppm: onde foi utilizado um filme constituído por nanopartículas, com espessura de aproximadamente 47 μm de espessura e uma temperatura de operação 150 °C. ....	81
Figura 44-Filmes de nanobastonetes de SnO <sub>2</sub> destruídos após tentativas de fixação de fios condutores ao eléctrodo depositado na amostra. ....	83

## Índice de tabelas

Tabela 1- - Classificação e princípio de operação de diferentes sensores de gás (catalítico, condutividade térmica, infravermelhos e eletroquímico) e respectivos gases detetados [8–11]. .....	7
Tabela 2 - Gases detetados, tempos de resposta ao gás e diferentes temperaturas de operação para a utilização de diferentes tipos de óxidos semicondutores do tipo p. Para $\eta_s = (R_g/R_a)$ onde $R_g$ representa resistência do sensor ao gás e $R_a$ a resistência do sensor ao ar. Adaptado de [19]. .....	14
Tabela 3-Sensibilidade do sensor de SnO <sub>2</sub> aditivado com CuO para diferentes gases. Adaptado de [1]. .....	22
Tabela 4-Detecção de diferentes gases com a utilização de um sensor semicondutor baseado em SnO <sub>2</sub> com morfologia 1-D. Adaptado de [13]. .....	26
Tabela 5- Detecção de H <sub>2</sub> com a utilização de um sensor semicondutor baseado em SnO <sub>2</sub> com morfologia 1-D. Adaptado de [13]. .....	27
Tabela 6- Estudos realizados sobre deposição de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> com a método de deposição eletroforética. ....	38



## Abreviaturas

AC	Corrente alternada
BET	<i>Brunauer, Emmet and Teller</i>
DC	Corrente contínua
DRX	Difração de Raios-x
EPD	Deposição eletroforética
LPG	Gás Liquefeito de petróleo
<i>MWCNTs</i>	Multiwall Carbon Nanotubes
SEM	Microscópio Eletrónico de Varrimento
TEA	Trietanolamina
1-D	1 Dimensão

## Símbolos

$A$	Área superficial do eletrodo
$C$	Concentração da suspensão
$E$	Campo elétrico
$h$	Altura do Cilindro
$L$	Camada de depleção
$P^+$	Buraco de eletrão
$r$	Tamanho de grão
$r_b$	Raio da base do Cilindro
$R_a$	Resistência do sensor ao ar
$R_g$	Resistência do sensor ao gás
$t$	Tempo
$T_{rec}$	Tempo de recuperação
$T_{res}$	Tempo de resposta
$V_c$	Volume Cilindro
$W$	Espessura de deposição
$\mu$	Mobilidade eletroforética
$\Lambda$	Comprimento de onda
$\eta_s$	Sensibilidade
$\Theta$	Ângulo de <i>Bragg</i>

# **1 Introdução**



## 1.1 Objetivos e metodologia adotada

Este trabalho tem como objetivo a produção de um sensor semicondutor de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) para a detecção de monóxido de carbono (CO) sob a forma de filme espesso de partículas aciculares de  $\text{SnO}_2$ .

Pretende-se neste trabalho explorar soluções a nível do material que alavanquem a otimização de propriedades como sensibilidade e seletividade, essenciais ao bom desempenho deste tipo de sensores num ambiente de domótica. De modo a explorar a maior área de contato entre o óxido e o gás a detetar, são objeto de estudo deste trabalho filmes espessos porosos de nanobastonetes de  $\text{SnO}_2$ . O seu desempenho é comparado com a atuação de filmes equivalentes produzidos com partículas com diferente morfologia.

Na produção de partículas de  $\text{SnO}_2$  será utilizado o método de síntese hidrotermal e para o desenvolvimento dos filmes espessos a técnica de deposição eletroforética.

## 1.2 Sensores de Gases

No quotidiano, o nosso organismo encontra-se em contato com os mais diferentes tipos de gases, podendo estes serem passivos ou nocivos para a saúde. Os gases nocivos são sem dúvida foco de uma grande preocupação, visto que podem provocar graves problemas de saúde no ser humano que, em casos extremos, podem mesmo levar à morte. Por esse motivo e porque muitos destes gases são inodoros para o ser humano (cite-se como exemplo o monóxido de carbono) foram desenvolvidos aparelhos capazes de detetar concentrações mínimas destes gases, e evitar as consequências graves causadas pela sua inalação, vulgarmente designados como sensores de gases. No entanto existem propriedades inerentes aos sensores de gases que os podem definir como bons ou maus sensores de gases, entre eles a sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e tempos de recuperação.

A sensibilidade de um sensor ( $\eta_s$ ) pode ser expressa como a razão entre a resistência do sensor ( $R_a$ ) quando exposto ao gás de referência (ar, normalmente) e a resistência do

sensor ( $R_g$ ) quando exposto à mistura (gás de referencia + gás a detetar) [1] ou seja, poderá ser expressa de acordo com a seguinte equação:

$$\eta_s = \frac{R_a}{R_g} \quad (1)$$

Num sensor de gás baseado num óxido semiconductor tipo  $n$ , e perante um gás redutor, quanto maior o valor de sensibilidade obtido, melhor o sensor.

Já a seletividade representa a capacidade de um sensor em detetar apenas o gás para o qual foi concebido, ou seja, um sensor muito seletivo detetará no ambiente circundante unicamente o gás para o qual foi desenhado; pelo contrário um sensor pouco seletivo pode detetar outros compostos gasosos para além do gás desejado, o que leva muitas vezes a falsos alarmes [2].

O tempo de resposta de um sensor é um parâmetro muito importante que quantifica o tempo que o sensor leva a responder a uma alteração de concentração de gás na atmosfera que o rodeia. Pode ser definido como o tempo necessário para que, quando em contato com o gás a detetar, a sua resposta elétrica atinja 90% do seu valor final. Para além do tempo de resposta é ainda possível analisar o tempo de recuperação do sensor, sendo este definido pelo tempo necessário para que o sensor recupere 10% da sua resposta elétrica inicial quando o gás é removido do seu ambiente [3].

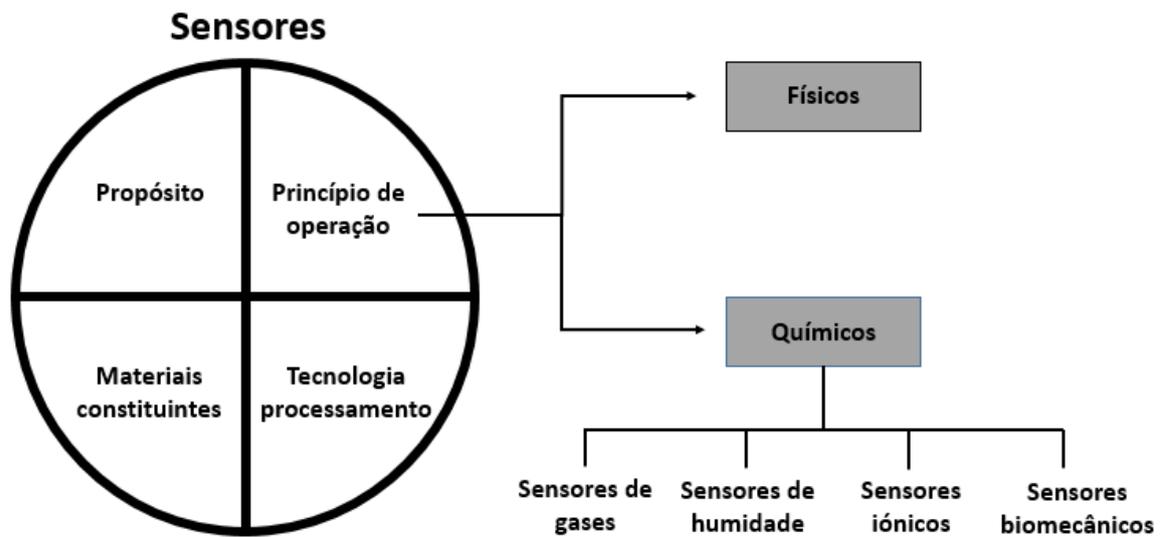
Entre os gases que são alvo de maiores e apertadas medidas de controlo em contexto industrial e em domótica destacam-se o dióxido de carbono, o monóxido de carbono, o hidrogénio, hidrocarbonetos (metano, etano, propano, butano), azoto, álcool (etanol), amónia e oxigénio. O gás monóxido de carbono (CO) apresenta como principais características o facto de ser incolor e inodoro, tornando assim a sua deteção praticamente impossível por parte do ser humano. Para além deste gás apresentar uma elevada toxicidade, um dos seus maiores problemas é também o facto de este estar bastante presente no quotidiano do ser humano, pois é normalmente um produto da combustão incompleta de combustíveis, podendo estar presente em indústrias (onde normalmente as concentrações deste gás resultam da combustão dos combustíveis fósseis utilizados para

propósitos energéticos), habitações (onde se dão grande parte dos casos de intoxicação por parte deste gás devido a combustões pouco eficientes de gás de aquecimento) e em grandes cidades com elevados níveis de transito rodoviário. Segundo o *ASHRAE Standard 62-1989*, o valor limite da exposição a CO não deve nunca exceder os 9 ppm para um tempo médio de 8 h [4].

As razões pelas quais o CO representa um perigo enorme para a saúde humana, devem-se à ligação irreversível do CO com o centro férrico da hemoglobina (molécula transportadora de oxigénio no sangue), o que impossibilita a absorção do oxigénio pela corrente sanguínea, levando a sequelas neurológicas graves, lesões hemorrágicas em diversos órgãos e hemorragias cerebrais e em casos extremos conduz à morte [5] [6].

### **1.3 Classificação de Sensores e os seus Princípios de Funcionamento**

Existem muitos tipos de sensores e a sua classificação pode ser muito diversificada dependendo do critério usado, sendo que um dos critérios de classificação passa por distinguir os sensores de acordo com o seu princípio de operação, que pode ser físico ou químico. De entre os sensores químicos destacam-se os sensores de gás, sensores de humidade, sensores iónicos e sensores biomecânicos. [7] Na Figura 1 apresentam-se diferentes critérios para classificar um sensor.



*Figura 1- Critérios de classificação de um sensor. Os sensores de gases pertencem ao grupo de sensores com um princípio de operação químico [7].*

Os sensores de gás podem também por si só ser classificados de forma diferente de acordo com diferentes princípios, tais como a região sensível do cerâmico (divididos entre região de superfície ou volúmica), o mecanismo de condução (eletrónico ou iónico), campo de aplicabilidade (sensores de gases redutores, gases tóxicos, oxigénio, entre outros) ou ainda, de forma mais lata, segundo o seu princípio de operação em que se destacam os sensores catalíticos, os sensores de condutividade térmica, os sensores por infravermelho, os sensores eletroquímicos e os sensores semicondutores. Os diferentes tipos de sensor são utilizados para a deteção de diferentes tipos de gases e a cada tipo de sensor estão associados distintos ambientes a monitorizar, tempos de vida, vantagens e desvantagens [7].

*Tabela 1- - Classificação e princípio de operação de diferentes sensores de gás (catalítico, condutividade térmica, infravermelhos e eletroquímico) e respectivos gases detetados [8–11].*

Tipo de sensor	Gases detetados	Princípio de Operação
Catalítico	CH <sub>4</sub> ; CH <sub>3</sub> OH; C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Combustão catalítica
Condutividade térmica	H; He; CH <sub>4</sub>	Alteração da temperatura em função da diferença de condutividade térmica
Eletroquímico	CO; H <sub>2</sub> ; Cl <sub>2</sub> ; SO <sub>2</sub>	Reações de oxidação e redução
Infravermelhos	Hidrocarbonetos; CO	Deteção por infravermelhos
Semicondutores	Hidrocarbonetos; H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S; NH <sub>3</sub> ; CO; O <sub>2</sub> ; NO <sub>2</sub>	Alteração da condutividade da camada do óxido metálico

Utilizados há mais de 50 anos os sensores catalíticos (Figura 2 – (a)) eram inicialmente utilizados em minas para monitorar o ambiente circundante dos mineiros e serviram para substituir o uso de canários até então usados. [10] Este tipo de sensor é ideal para a deteção de gases como metano, propano, butano, metanol, etanol, acetona, entre outros. Estes sensores baseiam-se em princípios básicos catalíticos, onde as moléculas de gás oxidam na superfície catalisadora do sensor a uma temperatura muito inferior à sua temperatura normal de ignição, onde por sua vez, com a alteração da temperatura é provocada uma mudança na condutividade do sensor.

Normalmente estão associadas reações de combustão a este sensor, daí que deve ser montada uma proteção metálica em torno do mesmo, funcionando como pára-chamas. No entanto a utilização do pára-chamas reduz a velocidade de resposta do sensor, sendo os valores de T90 (tempo de resposta em termos do tempo necessário para o sensor atingir 90 % da sua resposta final) conhecidos para estes sensores de, tipicamente, 20 a 30 segundos [10] [12].

Os sensores de condutividade térmica (Figura 2 – (b)) são utilizados na deteção de gases como metano e hidrogénio, gases estes que apresentam uma condutividade térmica diferente da do ar (normalmente utilizado como gás de referência). Quando o elemento sensor aquecido previamente a uma dada temperatura entra em contato com um gás cuja condutividade é superior à da referência utilizada pelo sensor, irá sofrer uma diminuição da sua temperatura, que por sua vez será registada com auxílio de instrumentação eletrónica. Nos casos em que a condutividade do gás a detetar seja inferior, será provocado um aumento da temperatura no elemento sensor. O princípio de funcionamento deste sensor baseia-se assim na alteração da temperatura em função de uma diferença de condutividade térmica [11].

Como não apresenta processos catalíticos durante o seu funcionamento, este sensor não necessita de oxigénio para operar, o que constitui uma vantagem. No entanto gases com condutividade térmica semelhante à do ar, como amônia e monóxido de carbono, não podem ser detetados por este tipo de sensores [11].

Os sensores eletroquímicos (Figura 2 – (c)) podem ser usados na deteção de gases tóxicos como o CO, hidrogénio ( $H_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ) e dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e são, normalmente, utilizados para monitorar ambientes confinados. Estes baseiam-se em reações de oxidação e redução e operam reagindo com o gás e produzindo um sinal elétrico proporcional à concentração do gás. Um sensor eletroquímico consiste num elétrodo sensível e um contra elétrodo. Este tipo de sensor apresenta normalmente alta seletividade relativamente ao gás para o qual foi concebido, embora o seu grau de seletividade dependa muito da concentração e tipo de gás a detetar. Uma das desvantagens deste sensor é o facto das condições ambientais (temperatura, pressão e humidade) onde irá operar poderem diminuir a sua esperança média de vida (normalmente de 1 a 3 anos) [8].

Conhecidos como sensores de alto custo, os sensores de gás por infravermelhos (Figura 2 – (d)) operam essencialmente na deteção de hidrocarbonetos. O princípio do sensor tem como base a absorção de radiação infravermelha por parte das moléculas de gás: ao absorver esta radiação, o estado de vibração das moléculas aumentará, aumentando também a temperatura que é detetada pelo sensor.

Um sensor que não esteja em contato com o gás a detetar, apresenta um tempo de vida superior (de aproximadamente 3 a 5 anos) relativamente a outros sensores, que por estarem em contato direto com o gás a detetar, sofrem maiores danos e, por sua vez podem sofrer “morte prematura”. Os sensores de gases por infravermelhos podem apresentar um tempo de vida mais longo, pelo facto dos elementos constituintes do sensor que são expostos ao gás poderem ser facilmente substituídos e tratados. No entanto, o elevado custo inicial destes aparelhos e a impossibilidade de detetar hidrocarbonetos clorados pode apresentar-se como uma desvantagem [9].

Os sensores de óxidos metálicos semicondutores (Figura 3) têm atraído o interesse de grande parte da comunidade científica devido ao facto de apresentar baixo preço comparativamente com outros sensores de gás e exibir propriedades relevantes como elevada sensibilidade, tempo de resposta curto, elevada robustez, leveza, vida útil longa, simplicidade de manuseio e ainda a possibilidade de serem utilizados com boa eficiência na deteção de um elevado número de gases como  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $NO_2$  e hidrocarbonetos [2] [13].

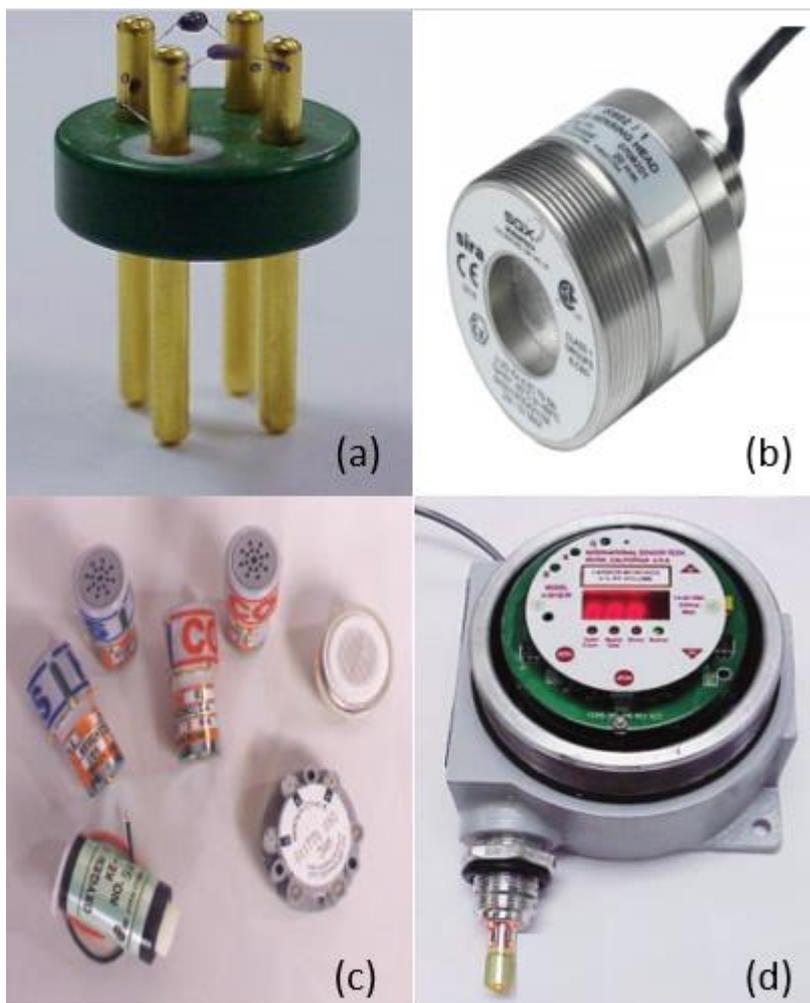


Figura 2-Diferentes tipos de sensores: (a) – sensor catalítico [10]; (b) – sensor de condutividade térmica [14]; sensores eletroquímicos [8]; (d) – sensor infravermelhos [9].



Figura 3-Modelo TGS2610 -C00 da empresa FIGARO para aplicações de domótica e industriais, usado para deteção de butano e propano [15].

## 1.4 Sensor semicondutor

Durante a última década foram utilizados os mais diversos tipos de óxidos metálicos no fabrico de sensores semicondutores, que dependendo do campo de aplicação e do método de fabrico podem ser constituídos por trióxido de tungsténio ( $\text{WO}_3$ ), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), óxido de cádmio ( $\text{CdO}$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), trióxido de molibdénio ( $\text{MoO}_3$ ) e dióxido de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ) [13]. Atualmente existem várias empresas que fabricam este tipo de sensores, como é o caso da *Figaro*, *FIS*, *MICS*, *UST*, *CityTech* e *NewCosmos* [2].

### 1.4.1 Princípio de Funcionamento

Desde 1962 [5] que é conhecido que a adsorção de gás à superfície de um óxido metálico altera a sua condutividade elétrica. O princípio de funcionamento deste tipo de sensores de gás baseia-se na alteração da condutividade da camada do óxido metálico quando este é exposto a um gás [16]. Esta alteração da condutividade do semicondutor pode ser causada por reações de oxidação e redução do semicondutor, trocas iónicas com as espécies gasosas e reações de adsorção à superfície [17].

Num sensor semicondutor identifica-se a função recetora, que reconhece e identifica uma espécie química, e a função transdutora, que traduz um sinal químico num sinal elétrico (Figura 4). Após o contato com o gás redutor, a função recetora está associada à superfície livre para interação com o gás a detetar e às reações de superfície, i.e. adsorção (física ou química), desorção, combinação com espécies de superfície (iões da rede ou espécies pré-adsorvidas), dissociação, ionização, etc. A função transdutora está associada aos mecanismos de condução elétrica segundo os quais a interação na superfície do sensor com as moléculas de gás a detetar é convertida numa alteração do transporte de carga elétrica através do sensor. A função transdutora pode ser afetada pela espessura do grão, pela fronteira de grão e pela utilização de dopantes, fatores estes que podem condicionar a condução elétrica através do sensor [1].

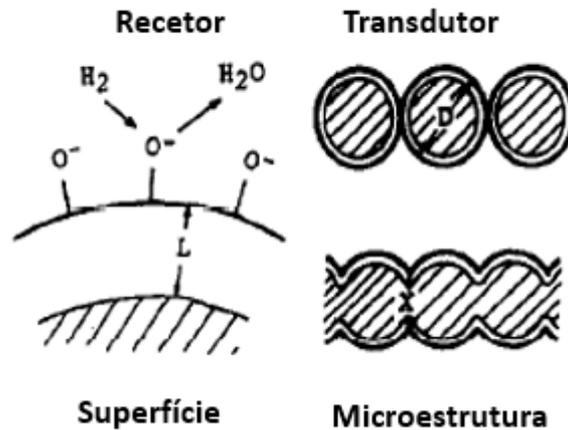
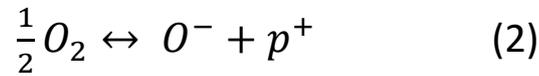


Figura 4 - Recetor e transdutor num sensor de gás semiconductor, onde o recetor tem como função a de adsorver as espécies gasosas à superfície e o tradutor traduz o sinal químico em elétrico. Adaptado de [1].

Quando um gás interage com a superfície de um óxido metálico, onde normalmente existe uma camada adsorvida de iões de oxigénio, ocorre uma alteração de transportadores de carga eléctrica que se traduz na variação da condutividade (ou resistividade) do óxido. O tipo e natureza da variação da propriedade física vai depender da natureza do semiconductor, tipo  $n$  ou  $p$ . Num óxido semiconductor do tipo  $n$  em que os transportadores de carga são maioritariamente eletrões ( $e^-$ ), a interação com um gás redutor (fornecedor de eletrões) traduz-se num aumento de condutividade. Contrariamente a esta situação e quando se trata da interação com um gás oxidante (captador de eletrões), irá ocorrer uma depleção de eletrões que resultará num aumento de resistividade por parte do sensor. No caso de um semiconductor do tipo  $p$  em que o transporte de carga é maioritariamente assegurado por buracos eletrónicos ( $h^+$ ), a adsorção de gases redutores ou oxidantes produzem efeitos opostos aos referidos anteriormente: o óxido exhibe um aumento de condutividade na presença de um gás oxidante e uma diminuição de condutividade quando interage com um gás redutor [5].

Para um semicondutor tipo  $p$ , a adsorção dos átomos de oxigénio à superfície provoca a ionização do átomo, deixando ainda um buraco de eletrão ( $p^+$ ), como descrito na equação seguinte (eq. 2) [18]:



Assim quando exposto ao gás a detetar, os buracos de eletrão e os iões reagem com o gás redutor, como monóxido de carbono, e forma-se dióxido de carbono. A diferença da concentração de cargas que resulta desta reação induz uma alteração da resistência, que é registada e quantificada através dos elétrodos do sensor e circuitos elétricos associados [5]. Para aumentar a sensibilidade de um sensor de gás com base num semicondutor do tipo  $p$  podem ser utilizadas várias técnicas, como a alteração da morfologia das partículas dos óxidos semicondutores, a adição de aditivos e de metais nobres ou metais óxidos [19]. Já a seletividade neste tipo de semicondutores é garantida pelo simples facto de que a maioria dos óxidos semicondutores do tipo  $p$  ( $CuO$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ ) serem óxidos de metais de transição, apresentando assim vários estados de oxidação relacionados com os eletrões presentes na orbital  $d$  dos átomos metálicos [19].

Tudo isto permite que os óxidos semicondutores do tipo  $p$  sejam uma plataforma promissora no desenvolvimento de sensores de gás de alto desempenho (com elevados valores de sensibilidade, alta seletividade e tempos de resposta e recuperação curtos) [19]. Na Tabela 2 são apresentados diversos óxidos semicondutores do tipo  $p$ , e consoante a morfologia (como *nanofibers* ou *nanorods*) do óxido ou aditivos utilizados, as suas respostas, gases detetados e temperaturas de operação são distintas [19].

Tabela 2 - Gases detetados, tempos de resposta ao gás e diferentes temperaturas de operação para a utilização de diferentes tipos de óxidos semicondutores do tipo p. Para  $\eta_s = (R_g/R_a)$  onde  $R_g$  representa resistência do sensor ao gás e  $R_a$  a resistência do sensor ao ar. Adaptado de [19].

Constituintes do sensor Semicondutor tipo p	Morfologia	Gás a detetar	Limite mínimo de detecção (ppm)	Temperatura de operação (°C)	Sensibilidade ( $\eta_s=R_a/R_g$ )
PdO-NiO	Nanopartículas	CO	20	180	27,5
Pt-NiO-Pt	Nanofibras	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	400	11,7
Au-NiO	Filmes finos	H <sub>2</sub>	300	200	1,3
Au-NiO	Microesferas	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	50	240	10,1
Pt-NiO	Nanotubos	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	200	20,8
Au/Pt-CuO	Nanofitas	HCHO	500	200	7,9 para Pt-CuO; 6,2 para Au-CuO

Recorrendo à Tabela 2, e tendo em conta a utilização de diferentes aditivos como PdO, Pt e Au em materiais constituídos por NiO, podem ser detetados CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e H<sub>2</sub> respetivamente. Utilizando diferentes aditivos (como Pt e Au) e morfologias do óxido semicondutor (como nanofibras e nanotubos) são obtidos diferentes tempos de resposta.

Os óxidos semicondutores não estequiométricos do tipo *n*, como por exemplo o SnO<sub>2</sub>, em condições de operação normais apresentam uma certa quantidade de oxigénio adsorvido

na sua superfície, que se dissocia e ioniza, captando um elétron do material, o que provoca uma diminuição da densidade de elétrons na camada superficial do óxido e aumenta a sua resistência [1]. A espessura desta camada de depleção, também conhecida por comprimento de *Debye* (característico do semiconductor utilizado), e o potencial de barreira superficial existentes na partícula são determinados pela carga superficial (determinada pela quantidade de oxigênio quimissorvido) [1]. O comprimento de *Debye* é assim a distância medida a partir da superfície até onde é possível captar elétrons por parte dos átomos de oxigênio (com valores na ordem dos 2 a 100 nm) [18]. A região delimitada pelo comprimento de *Debye*, região de depleção, é uma região pobre em transportadores de carga [18]. Dependendo da quantidade de oxigênio existente à superfície do material, o valor do comprimento de *Debye* poderá variar, o que por sua vez também altera os valores de resistência base do sensor [1].

Na figura seguinte (Figura 5) são apresentadas esquematizações para um sensor em contato com e na ausência do gás a detetar.

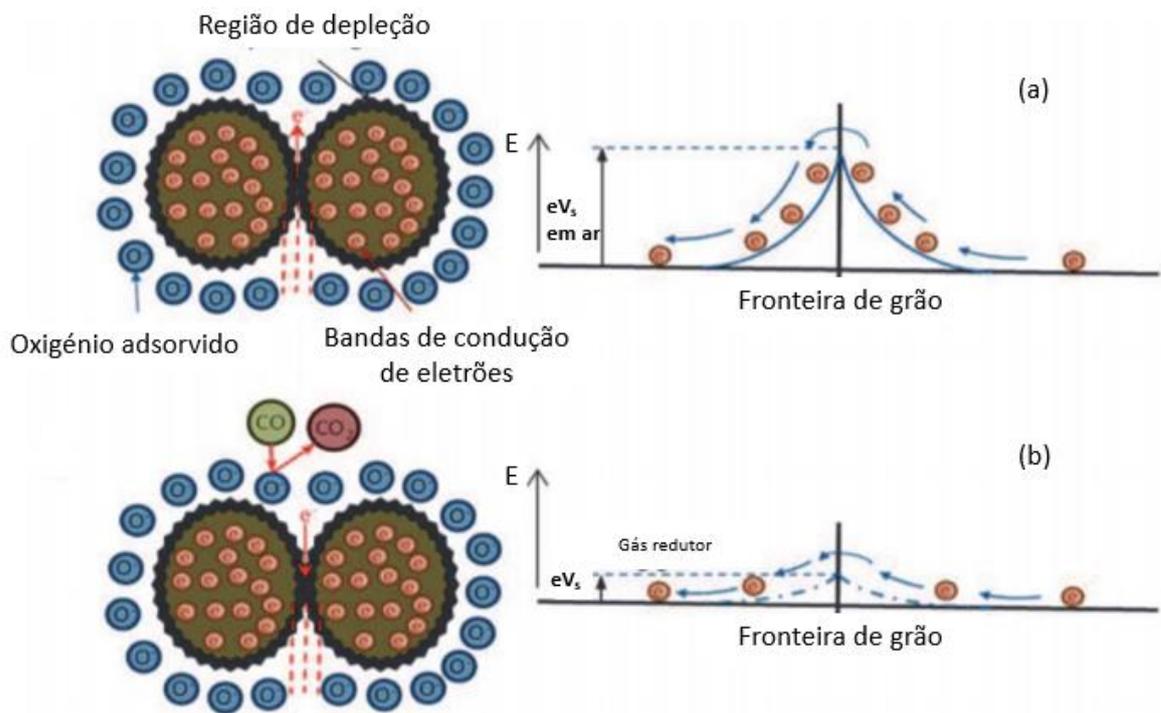


Figura 5 – Representação da variação da barreira de potencial de acordo com a quantidade de oxigênio quimissorvido à superfície: em (a) o sensor não se encontra em contato com o gás e apresenta um valor de barreira de potencial elevado; em (b) o sensor está em contato com o gás e apresenta um decréscimo no valor da barreira de potencial. Adaptado de [16]

Como descrito na Figura 5 numa fase inicial, quando o sensor não está em contato com o gás, existe uma grande quantidade de oxigênio quimissorvido à superfície do óxido e a barreira de potencial atinge valores elevados; no entanto quando o gás (neste caso o CO) entra em contato com a superfície do óxido, reage com os oxigênios existentes à superfície do material (neste caso levando à libertação de  $\text{CO}_2$ ), os elétrons são devolvidos à banda de condução do material e a barreira de potencial baixa. É esta alteração dos valores da barreira de potencial (na ausência e na presença de gás) que conduz a uma mudança na resistividade do óxido. Esta variação de resistividade pode ser detetada por um circuito elétrico acoplado e amplificada (por exemplo por sinal sonoro e ou luminoso) e usada como detetor ou alarme da presença do gás em causa [1].

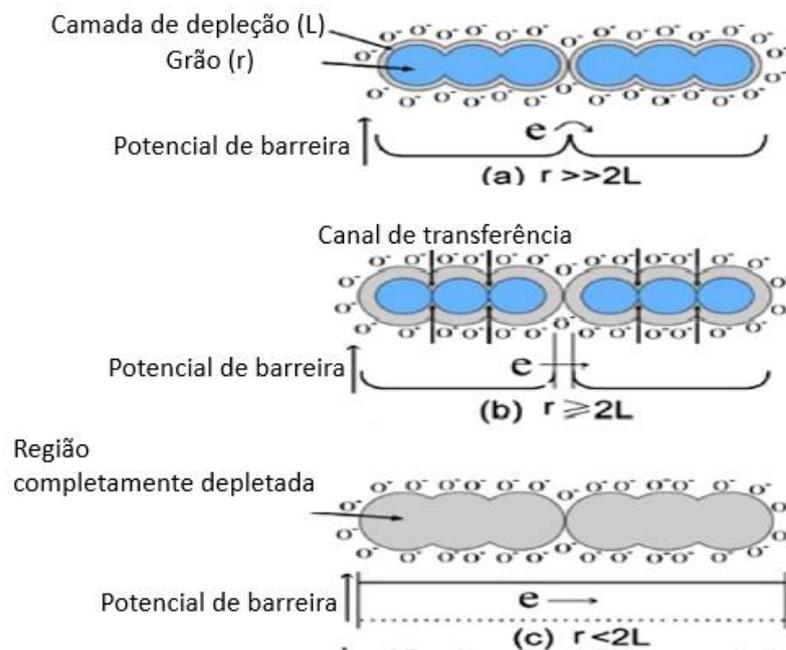
### 1.4.2 Parâmetros de resposta de um sensor semicondutor tipo *n*

#### *Sensibilidade*

São vários os fatores que afetam a sensibilidade do sensor, designadamente, a composição química (óxido, tipo e concentração de aditivos), a microestrutura e a porosidade. [20] Para aumentar sensibilidade de um sensor são utilizadas pequenas quantidades (como de 1,5 e 3,0 wt% [21]) de metais nobres (designadas por aditivos), tais como o paládio (Pd) e a platina (Pt), que por sua vez influenciam diretamente as propriedades semicondutoras do material que constitui o sensor [1, 20]. O aumento da sensibilidade deve-se essencialmente à atividade catalítica dos metais para a oxidação dos gases inflamáveis, embora para diferentes tipos de metais utilizados, os mecanismos responsáveis pelo aumento de sensibilidade também possam variar, tendo sido por isso propostos dois mecanismos de sensibilidade. Para metais como a prata (Ag) e o paládio (Pd) o mecanismo é eletrónico, e para a platina (Pt) é um mecanismo químico. No caso do mecanismo eletrónico o aditivo interage eletronicamente com a superfície do semicondutor, o que por sua vez leva a que quando o aditivo altera o seu estado de oxidação (visto que Au e Pd apresentam uma grande tendência para formar óxidos estáveis como  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{PdO}$  ao ar) devido ao contato com o gás redutor, o estado eletrónico do semicondutor também é alterado. Já no caso de uma interação química, o aditivo não afeta diretamente a resistividade do semicondutor, mas provoca antes um aumento das reações químicas à superfície do material levando a um acréscimo na concentração das moléculas de oxigénio adsorvido, facilitando assim, a oxidação catalítica na superfície do condutor [1, 20].

Um outro fator que afeta a sensibilidade de um sensor é o tamanho de grão do cerâmico. É conhecido que a área específica de um cerâmico poroso aumenta com a diminuição do tamanho de grão [16]; um sensor semicondutor de óxidos metálicos com uma elevada área superficial possui uma sensibilidade otimizada. Como representado na Figura 6 a relação entre o tamanho de grão ( $r$ ) e a largura da camada de depleção ( $L$ ) que se forma na superfície do grão devido à adsorção química do oxigénio do ar pode como originar diferentes situações: por exemplo quando o tamanho de grão ( $r$ ) é muito superior a  $2L$  ( $r \gg 2l$ ), a condutividade de toda a estrutura depende dos transportadores de carga no

interior do grão e a condutividade elétrica varia exponencialmente com a altura da barreira de potencial na fronteira de grão. Quando o  $r$  é superior ou igual a  $2L$  a forma-se uma região de depleção à volta dos colos de contato entre grãos formando uma barreira à condução entre agregados de grãos o que resulta numa condutividade dependente das fronteiras de grão. Para valores de tamanho de grão inferiores a  $2L$ , a camada de depleção domina todo o grão e controla a condução (os grãos sofrem uma grande perda de transportadores de carga) [16].



*Figura 6-Efeito do tamanho de grão na sensibilidade de um sensor de óxidos metálicos onde: (a) a condutividade de toda a estrutura depende dos transportadores de carga no interior do grão; (b) a formação de uma camada depletada em torno dos grãos leva a uma condutividade em função das fronteiras de grão; (c) a formação de uma região completamente depletada que leva a um controlo total da condução devido a uma perda enorme de transportadores de carga por parte dos grãos. Adaptado de [16].*

A Figura 7 ilustra um caso prático da variação da sensibilidade a  $H_2$  e  $CO$  a 800 ppm de óxido de  $SnO_2$ , definida como  $R_a/R_g$  [1]. É possível observar que a sensibilidade diminui com o aumento do tamanho de grão para valores mais pequenos de tamanho de cristalite a

sensibilidade é maior, o que se deve à uma maior área superficial que promove o contato do óxido com o gás. É por isso importante controlar o tamanho de grão durante o fabrico de um sensor de gás semiconductor com base em óxidos metálicos [1].

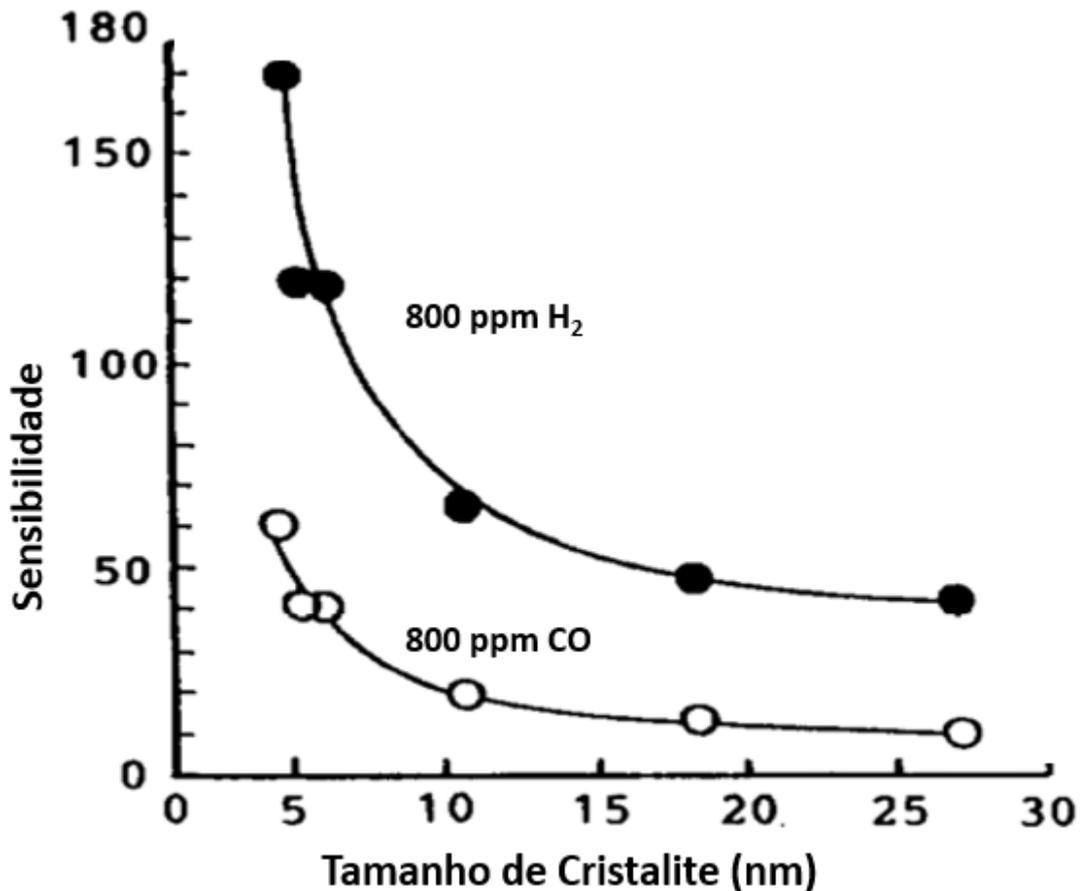
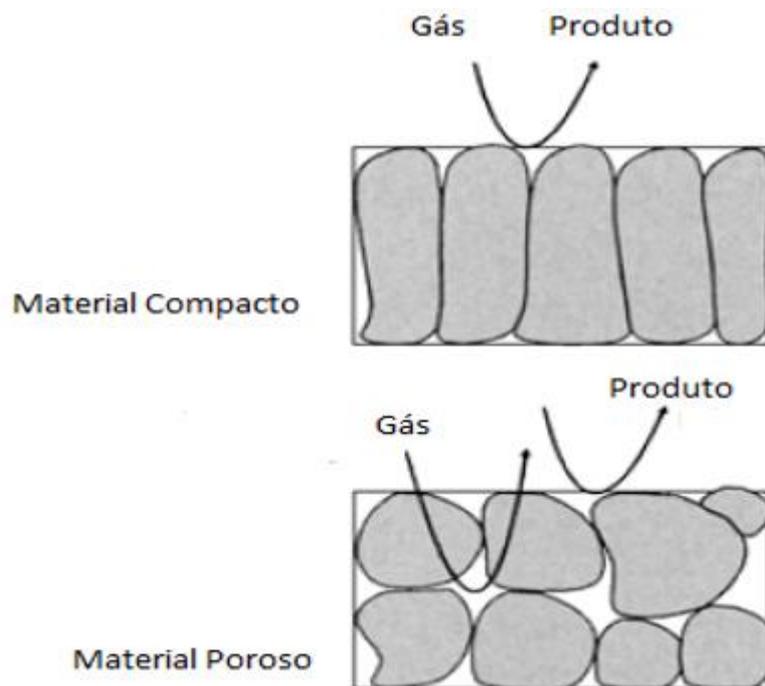


Figura 7-Influência do tamanho de grão na sensibilidade aos gases CO e H<sub>2</sub> (elementos sinterizados a 400 °C) de um sensor de óxido de SnO<sub>2</sub>. Adaptado de [1].

Por outro lado, a porosidade do material utilizado também condiciona a área disponível para interagir com o gás. Quando é utilizado um material mais compacto a interação com o gás a ser detetado apenas ocorre numa dada área específica do semiconductor (como por exemplo no topo), ao passo que, num material mais poroso, a área disponível para interação com o gás não se limita a apenas à parte externa do material, mas estende-se ao

seu interior, através dos poros cuja parede também contribui com camada sensível (função recetora é neste caso incrementada) contribuindo assim para o aumento da sensibilidade [22].

A Figura 8 ilustra as diferenças ao nível da interação com um gás aquando da utilização de um material poroso e de um mais compacto. Quando o material é poroso, o gás difunde pelo interior do material, enquanto que para um material compacto o gás limita-se a reagir apenas com a superfície do material.



*Figura 8-Interação de um gás com um material poroso e um material compacto. Adaptado de [22].*

### *Seletividade*

Como já foi descrito anteriormente, a seletividade representa a capacidade de um sensor em detetar apenas o gás para o qual foi concebido. Existem, no entanto, gases como por a água (H<sub>2</sub>O) e compostos orgânicos voláteis que interferem com o desempenho do sensor [2]. Estes gases podem ocasionar erros na deteção do gás desejado na medida em que

contribuem para uma alteração da condutividade elétrica que não é causada pelo gás alvo, o que leva então à deteção inadequada e errada por parte do sensor de gás.

Na presença de água, esta interage com o óxido metálico alterando a condutividade do filme, pois as moléculas de água originam grupos  $\text{OH}^-$  adsorvidos na superfície, introduzindo diretamente eletrões que aumentam a condutividade de um sensor do tipo *n*. Quanto aos restantes átomos de hidrogénio, estes reagem com os átomos de oxigénio presentes à superfície aumentando a condutividade. Em sensores do tipo *p* este tipo de reações não tem um efeito tão grande.

Quanto aos compostos orgânicos voláteis, estudos [2] já demonstraram que um óxido metálico semiconductor pode detetar a presença de álcoois (álcool metílico, etílico, isopropílico e butílico). São vários os óxidos com sensibilidade aos álcoois e outros orgânicos, como por exemplo o óxido de índio, o óxido de zinco e o óxido de estanho [2].

A seletividade do gás é sempre alvo de uma grande preocupação, e para que esta seja melhorada podem ser utilizados aditivos como CuO ou alterar a temperatura de operação do sensor. No entanto, apesar da utilização de aditivos já ter provado ser altamente eficaz no aumento da seletividade de um sensor, o seu mecanismo de funcionamento ainda não é totalmente claro [1].

A seletividade pode ser associada com a função recetora da superfície do semiconductor envolvida, isto é, se o gás a detetar apresentar uma certa reatividade com um material em concreto, esse material deve ser usado como recetor. Um exemplo de todo este processo é a utilização de  $\text{SnO}_2$  como sensor seletivo de  $\text{H}_2\text{S}$ . A adição de CuO ao sensor  $\text{SnO}_2$  conduz ao aumento da seletividade face a  $\text{H}_2\text{S}$ . Este aumento tem sido explicado pelo fato de as partículas de CuO dispersas em  $\text{SnO}_2$  atuarem como recetores face a  $\text{H}_2\text{S}$ , sendo também conhecido que CuO é altamente reativo com  $\text{H}_2\text{S}$  formando CuS. As partículas de CuO funcionam como semicondutores do tipo *p* e juntamente com  $\text{SnO}_2$  formam junções *p-n*; aquando da exposição ao gás, as partículas de CuO são facilmente convertidas em CuS causando eliminação das junções *p-n*, sendo à formação/eliminação destas junções que a alta sensibilidade deste elemento ao gás se deve.

A Tabela 3 indica diferentes valores de sensibilidade do sensor de SnO<sub>2</sub> aditivado com CuO para diferentes gases [1]. A sensibilidade face ao gás H<sub>2</sub>S, mesmo em menores concentrações do que os restantes, é consideravelmente superior à registada face aos outros gases, o que tem sido justificado com base na presença de CuO na composição do sensor. Significando este facto que este sensor apresenta uma enorme seletividade ao gás H<sub>2</sub>S em detrimento de outros como CO e H<sub>2</sub>, que mesmo tendo valores de concentração mais elevados (na ordem dos 800 a 100 ppm comparativamente com 50 ppm de H<sub>2</sub>S), não apresentam uma sensibilidade tão alta (sensibilidade de 1,3 para CO, 1 para H<sub>2</sub> e 35000 para H<sub>2</sub>S).

*Tabela 3-Sensibilidade do sensor de SnO<sub>2</sub> aditivado com CuO para diferentes gases. Adaptado de [1].*

Gás	H <sub>2</sub> S	CO	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub>
Concentração (ppm)	50	1000	1000	1000	800
Sensibilidade	35000	1,3	1,2	1,9	1

*Tempo de resposta, tempo de recuperação e temperatura de operação*

O tempo de resposta é uma propriedade importante de um sensor de gás, na medida em que para uma dada concentração de gás na atmosfera, é fundamental uma rápida deteção do gás em causa. Este tempo de resposta é definido pelo tempo necessário para que, quando em contato com o gás, 90 % da resistência elétrica final seja atingida por parte do sensor. A Figura 9 representa o tempo de resposta de um sensor de SnO<sub>2</sub> puro e dopado com Cu para uma concentração de CO de 300 ppm [3]. É notório que para um sensor dopado com cobre existe um tempo de resposta mais curto em relação ao sensor não dopado, sendo os tempos de resposta de 12 e 20 segundos respetivamente [3].

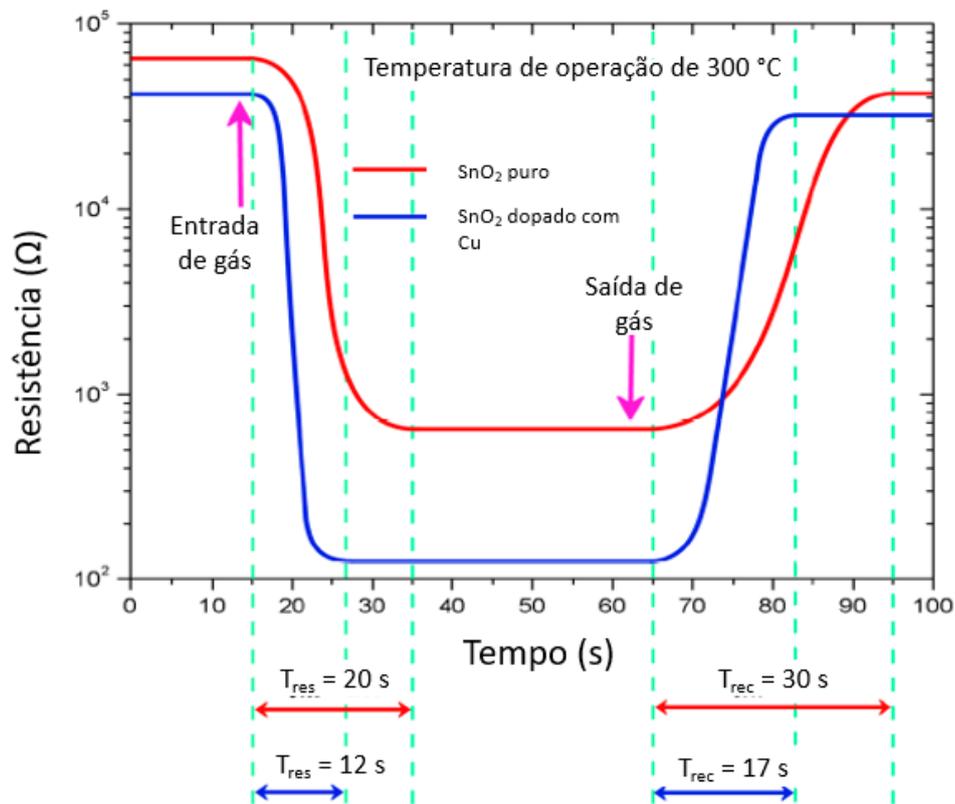


Figura 9-Tempo de resposta e de recuperação de um sensor utilizado na detecção de CO, para uma concentração de 300 ppm e uma temperatura de operação de 300 °C. Adaptado de [3].

Para além do tempo de resposta é ainda possível analisar o tempo de recuperação de cada um dos sensores, sendo este definido pelo tempo necessário para que 10 % da resistência elétrica inicial seja recuperada na ausência do gás a detetar. Mais uma vez melhores resultados são observados para o sensor dopado, registando-se um valor de recuperação mais curto (cerca de 17 s) em relação ao sensor não dopado, que apresenta um tempo de recuperação de 30 s [3].

Os melhores tempos de recuperação e de resposta para um sensor dopado podem ser explicados pelo facto de que o cobre ao ser incorporado no SnO<sub>2</sub> permite aumentar a sensibilidade através de uma adsorção de maior volume de moléculas de oxigénio à superfície do material [3].

A temperatura de operação é também um parâmetro a ter em conta para o bom funcionamento de um sensor de gás, e este é específico não só do tipo de gases a detetar, mas também da composição do sensor (por exemplo tipo de óxido utilizado) [7]. Para conhecer a temperatura de operação ideal é necessário medir a resposta de um sensor a um gás para várias temperaturas, para se identificar a temperatura à qual se regista melhor resposta [23]. Na Figura 9 é utilizada a temperatura de operação de 300 °C, para a deteção de CO.

### *1.4.3 Produção de um sensor semiconductor baseado em nanobastonetes de SnO<sub>2</sub>*

De acordo com as propriedades e características desejadas num sensor de gás semiconductor, como por exemplo a sua pureza, porosidade, área superficial disponível para contato com o gás, reprodutibilidade e custo de fabrico, existem diferentes técnicas de produção e diferentes tipos de óxidos.

O SnO<sub>2</sub> é um semiconductor do tipo *n* que cristaliza com a estrutura tipo rutilo, onde os átomos de estanho têm coordenação seis e os átomos de oxigênio coordenação três. SnO<sub>2</sub> apresenta uma elevada estabilidade química e excelentes propriedades óticas e elétricas [13].

É na área dos sensores de gás que o SnO<sub>2</sub> tem uma enorme aplicabilidade, apesar de poder ainda ser utilizado em materiais de suporte, que se deve à existência de iões de oxigênio adsorvidos à superfície do material, que por sua vez podem ser facilmente removidos pelo aumento de temperatura ou bombardeamento de moléculas de gás (como CO) [24]. Estas propriedades são, no entanto, altamente dependentes do tamanho e forma das partículas, tornando assim o controlo da sua morfologia essencial [25][26].

Devido às elevadas aplicações tecnológicas e devido ao grande impacto no desenvolvimento científico, os nanomateriais de óxidos semicondutores para aplicações como sensores de gases têm sido alvo de um grande interesse por parte da comunidade científica devido à otimização efetiva de propriedades como a sensibilidade. É conhecido

que nanoestruturas apresentadas podem apresentar uma boa estabilidade térmica, área superficial elevada e boas propriedades químicas sob diferentes condições de operação [13] [27]. Existem vários óxidos metálicos com morfologia unidimensionais (como *nanofibers* e *nanorods*), 1-D, que têm vindo a ser estudados, como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  e  $\text{TeO}_2$  [13] e que permitem a deteção de gases combustíveis, redutores e oxidantes [28].

Durante os últimos anos a deteção de CO tem sido possível através da utilização de nanoestruturas de óxidos metálicos como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ . No entanto, mesmo reconhecendo que os trabalhos onde se utilizam nanoestruturas para deteção de gases já apresentam bons resultados ao nível da melhoria da sensibilidade, os resultados obtidos com a utilização destes óxidos ainda não cobrem todas as valências desejadas na medida em que só apresentam sensibilidade ao CO para valores de concentração elevados de 500 ppm, como para o caso da utilização de *nanowires* de  $\text{ZnO}$  (Hsuef, T.-J. et al. em 2007) e *nanofibers* de  $\text{TiO}_2$  (Biao, W. et al. em 2010) respetivamente, ou tempo de resposta e de recuperação elevados (130 e 50 segundos) para  $\text{In}_2\text{O}_3$  aditivado com nanopartículas de Au (Singh, N. et al. em 2011). [13] Também a utilização de *nanotubes* de carbono foi utilizada na deteção de CO num estudo recente; no entanto os resultados não foram satisfatórios na medida em que foi apresentada insensibilidade a CO, e apenas com a adição de um grupo carboxílico (-COOH) aos nanotubos de carbono foi possível criar ligações com as moléculas de CO e tornar o sensor sensível ao gás [29].

Todos estes resultados abriram assim portas para a procura de um novo óxido que possibilitasse a deteção de CO para concentrações de gás mais baixas e com menores tempos de resposta e de recuperação do sensor.

E é neste campo que as nanoestruturas de  $\text{SnO}_2$  podem ser aplicadas ao estudo da sensibilidade e seletividade ao CO, tentando perceber se a utilização deste óxido pode trazer vantagens e melhorias ao nível da sensibilidade a CO. Um fator a ter em conta para novos estudos é a utilização de aditivos como Pt, Pd, trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), estrôncio (Sr) óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) e vidros boro silicato, visando promover um aumento de sensibilidade [7].

Nas tabelas seguintes (Tabela 4 e Tabela 5), é apresentado o desempenho de sensores de SnO<sub>2</sub> preparados com morfologias distintas de partícula de óxido, face a diversos gases. Nas tabelas são apresentados: temperaturas de operação, tempos de resposta, tempos de recuperação, sensibilidade, entre outros.

*Tabela 4-Detecção de diferentes gases com a utilização de um sensor semicondutor baseado em SnO<sub>2</sub> com morfologia 1-D. Adaptado de [13].*

Gás a detetar	Estrutura do sensor	Sensibilidade (Ra/Rg)	Concentração (ppm)	Temp. Operação	T <sub>res</sub> (s)	T <sub>rec</sub> (s)
<b>Etanol</b>	"Nanorods"	45,1	100	200	x	X
	"Nanorods" dopado com La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	213	100	200	x	X
	"Nanofibers" dopado com Pd	1020	100	330	210	503
<b>H<sub>2</sub>S</b>	"Nanofibers"	121	20	300	2 a 7	267 a 281
	"Nanofibers" dopado com Pt	5100	20	300	1	214 a 267
	"nanoribbon" dopado com nanopartículas de CuO	18000	3	50	x	X
<b>NH<sub>3</sub></b>	"Nanowire"	11	1000	200	x	X
	"Nanowire" (hierarchical)	5,8	2000	350	x	X
<b>LPG</b>	"Nanowire"	5,8	2000	350	< 10	< 10
	"Nanowire" (hierarchical)	20,4	2000	350	x	X
<b>Tolueno</b>	"Nanofiber"	6	100	350	1	5
<b>Acetona</b>	"Nanorod"	3,7	10	450	x	X
<b>Trietilamina</b>	"Nanorod"	64,8	50	350	< 10	< 10
<b>NO<sub>2</sub></b>	"Nanofiber" (compósito de SnO <sub>2</sub> -ZnO)	105	3,2	200	x	X

Tabela 5- Detecção de H<sub>2</sub> com a utilização de um sensor semiconductor baseado em SnO<sub>2</sub> com morfologia 1-D. Adaptado de [13].

Gás detetado	Estrutura do sensor	Sensibilidade (( $\Delta R_a/R_g$ ) x 100)	Concentração (ppm)	Temp. Operação	T <sub>resp.</sub> (s)	T <sub>recup.</sub> (s)
H <sub>2</sub>	"Nanobelts"	60%	2%	25	220	220

Na Tabela 4 e Tabela 5 é notório que com a utilização de diferentes morfologias, temperaturas de operação e aditivos, é possível controlar a seletividade e sensibilidade do sensor, sendo que por exemplo para uma gama de temperaturas de operação de 50 a 200 °C é possível a deteção de etanol, H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>, enquanto que para valores mais elevados de temperatura de operação (200 a 450 °C) se deteta LPG (gás liquefeito de petróleo), tolueno, acetona, NO<sub>2</sub> e trietilamina. O simples facto de se utilizar um aditivo leva também a um aumento da sensibilidade, como pode ser verificado com o caso da adição de Pt às *nanofibers* de SnO<sub>2</sub> para a deteção de H<sub>2</sub>S (sensibilidade de 121 para 5100 a uma concentração de 20 ppm de gás).

Para além disso, quando comparados estes valores para estruturas não nanométricas de SnO<sub>2</sub> face aos mesmo gases, são notórias melhorias, como para o caso dos gases NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S [24]. Quanto ao NO<sub>2</sub>, utilizando partículas não nanométricas de SnO<sub>2</sub> aditivadas com ZnO e CdO para a deteção deste gás (NO<sub>2</sub>), são apresentados valores de sensibilidade na ordem dos 10 a 1000 ppm de concentração, e para o caso em que se utilizam nanoestruturas de SnO<sub>2</sub>, estes valores baixam para a ordem dos 3,2 ppm tal como pode ser verificado na Tabela 4 [24]. O uso de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> quando comparado com partículas de SnO<sub>2</sub> aditivado com Pt sofre também uma melhoria de 100 ppm para 20 ppm de concentração mínima de gás [24]. Já para NH<sub>3</sub>, apesar de não se registar uma melhoria na deteção do gás para valores de concentração (na ordem dos 100 e 1000 ppm), foi obtida uma redução na temperatura de operação do sensor, que baixou de um valor de 400 a 500 °C para 200 a 350 °C [24].

Em 2007, estudos levados a cabo por Yang *et al* [30] demonstraram a possibilidade de deteção de CO através da utilização de *nanofibers* de SnO<sub>2</sub> aditivado com *nanotubes* de

carbono ( $SnO_2$ -MWCNT), apresentando valores de sensibilidade para 50 ppm de CO a uma temperatura de 23.5 °C, e provando assim que *nanofibers* de  $SnO_2$ -MWCNT podem ser materiais muito importantes para o desenvolvimento de sensores de gás. Tudo isto se deve ao facto de que os MWCNTs terem uma grande tendência para adsorver moléculas de CO e de  $H_2O$  e apresentarem uma diminuição da resistividade quando exposto às moléculas redutoras do gás, permitindo concluir que este se comporta como um semicondutor do tipo *n* [30].

Um trabalho realizado por Soumen Das *et al* em 2010 [25], usando nanobastonetes de  $SnO_2$ , com uma estrutura piramidal facetada, para estudar a deteção de gases como acetona,  $CH_4$ ,  $CH_4H_{10}$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  e CO permitiu perceber que estas estruturas apresentavam uma grande sensibilidade face a acetona em detrimento dos outros gases. Na Figura 10 é apresentada a percentagem de resposta a diferentes gases para uma temperatura de operação de 250 °C:

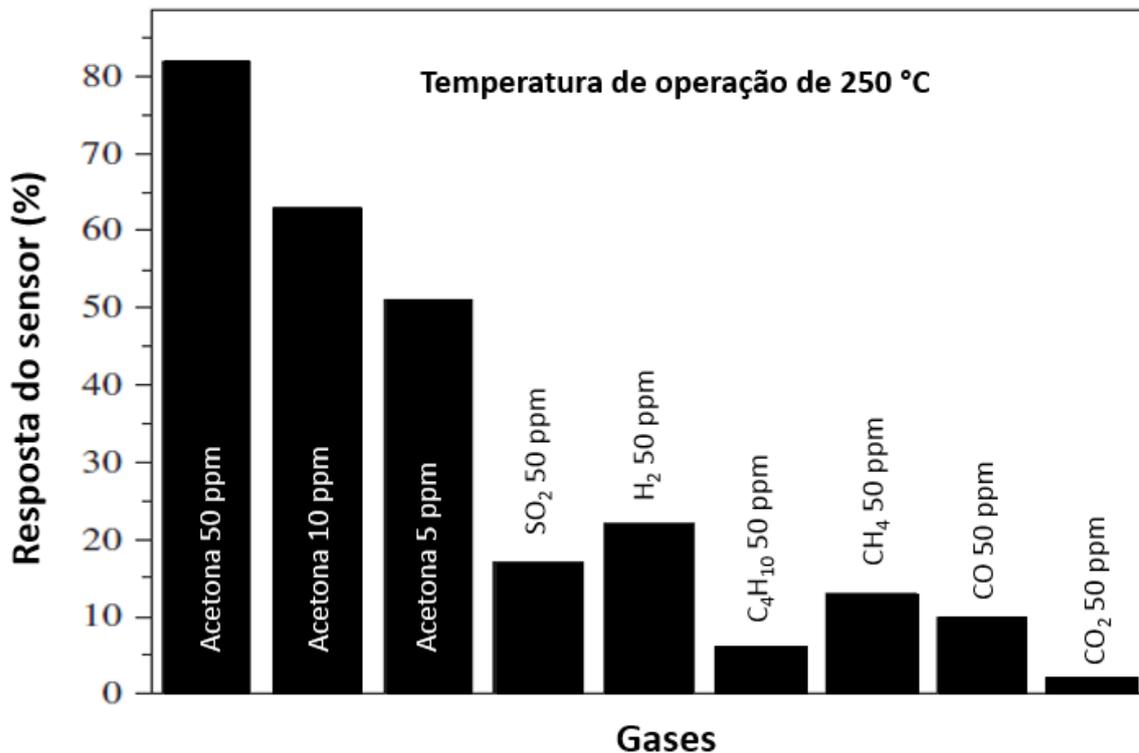


Figura 10-Sensibilidade ( $(\Delta R_a/R_g) \times 100$ ) de um sensor de  $SnO_2$  constituído por nanobastonetes quando exposto a diferentes gases, para uma temperatura de operação de 250 °C. Adaptado de [25].

É notória a grande sensibilidade destas estruturas a 50 ppm de acetona em relação a uma concentração de 50 ppm de CO. Uma maior sensibilidade face à acetona em relação aos restantes gases (como o CO) pode ser atribuída à insuficiente adsorção à superfície do material por parte dos gases devido à falta de catalisadores na camada sensível, que por sua vez impossibilita a mudança de condutividade [25].

Este estudo permitiu perceber o importante papel das nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> no aumento da sensibilidade, pois para um pó comercial de SnO<sub>2</sub>, com um tamanho médio de partícula de 1 µm, o valor registado para a deteção de acetona nas mesmas condições de operação foi substancialmente mais baixo [25].

Em 2015 foram realizados trabalhos com nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> aditivadas com diferentes elementos, entre eles Pd e Pt [31] [21] [23]. Estes estudos permitem perceber os avanços na deteção de CO através da aditivação das nanoestruturas de SnO<sub>2</sub>. Num primeiro caso Sapana Rane *et al* [23], com o propósito de detetar H<sub>2</sub> com um concentração de 150 ppm e temperatura de operação de 85 °C, através da utilização de filmes finos de Pt-SnO<sub>2</sub> e de SnO<sub>2</sub> puro, expuseram também este sensor a outros gases, tendo observado uma resposta a CO, com concentração de 150 ppm. No entanto observou-se que se registou uma elevada sensibilidade a H<sub>2</sub> enquanto que face a CO a resposta foi muito baixa. Contudo após a comparação de sensibilidade para um SnO<sub>2</sub> puro e um SnO<sub>2</sub> aditivado com Pt numa exposição a CO, foi demonstrada um aumento significativo da sensibilidade no sensor aditivado, como é possível observar na figura seguinte (Figura 11):

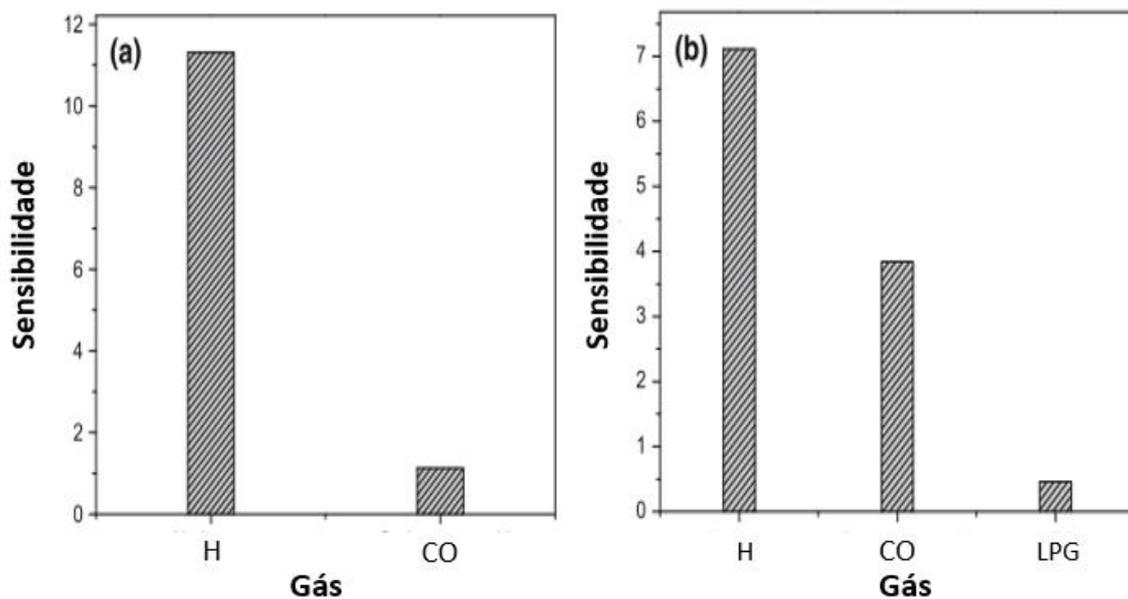


Figura 11-Diferença entre a sensibilidade ( $R_a/R_g$ ) de SnO<sub>2</sub> puro (a) e aditivado com Pt (b) na detecção de gases como H, CO e LPG. Adaptado de [23].

Na Figura 11 é notório um enorme aumento da sensibilidade ao CO quando utilizado Pt como aditivo, visto que o valor de sensibilidade a CO passou de aproximadamente 1 para 4. Para um SnO<sub>2</sub> aditivado é ainda possível a detecção de LPG.

Nos restantes estudos realizados por Kuang-Chung Lee *et al* [31] e Qingji Wang *et al* [21], o aditivo utilizado foi Pd. Qingji Wang *et al* [21] observaram que um sensor preparado com o crescimento *in situ* de partículas de Pd (3.0 wt%) na nanoestrutura de SnO<sub>2</sub> face a uma concentração de 100 ppm de CO e a uma temperatura de aproximadamente 100 °C, evidencia uma maior sensibilidade quando comparado com uma quantidade de dopante de 1.50 wt%, 4.5 wt% e com a não utilização de dopante na nanoestrutura de SnO<sub>2</sub>. Na figura seguinte (Figura 12) é observado uma maior resposta para valores de 3.0 wt% de Pd. De notar ainda que as partículas de SnO<sub>2</sub> utilizadas neste estudo se apresentam morfologicamente como *nanoflakes*.

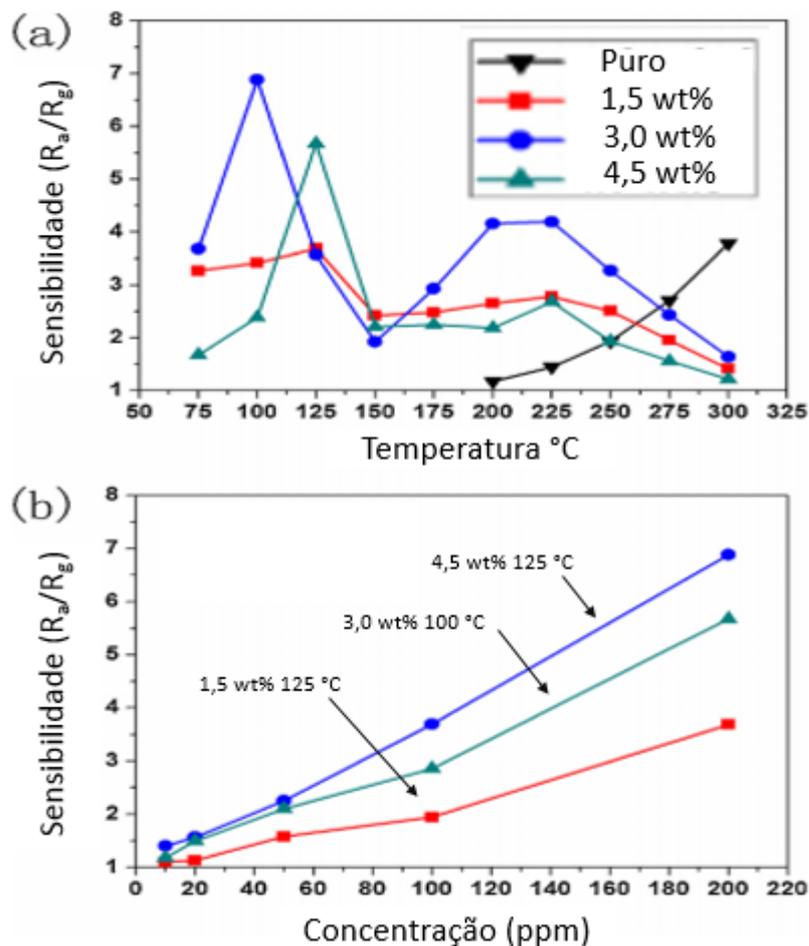


Figura 12 (a) Valores de sensibilidade em função da temperatura para amostras de SnO<sub>2</sub> puro e dopado com diferentes concentrações de Pd; (b) sensibilidade em função da concentração de gás para as diferentes amostras (dopados e não dopada). Adaptado de [21].

Os resultados apresentados na Figura 12 permitem concluir que a adição de Pd confere uma maior sensibilidade ao CO; no entanto para valores de dopante superiores a 4.5 wt% ocorre uma aglomeração das partículas de PdO que impede o contato entre as partículas de PdO e SnO<sub>2</sub>, daí resultando uma diminuição da resposta em relação ao teor de 3.0 wt% de Pd em SnO<sub>2</sub> [21].

Kuang-Chung Lee *et al* [31], produziram um filme fino de SnO<sub>2</sub> (espessura de 25 nm) com nanopartículas de PdO pelo método de *pulverização*, com o objetivo de avaliar a sensibilidade deste sensor quando exposto a CO a temperaturas inferiores a 250 °C. Neste

trabalho experimental foi possível perceber que as nanopartículas de PdO aumentam significativamente a resistividade, sendo esta provocada pela formação de junções p-n, e também que o tempo de recuperação do sensor é diminuído, o que permite assim uma rápida recuperação das lacunas de oxigênio provocadas pela exposição a CO a temperaturas de 150 e 200 °C [31].

Analisados então vários estudos sobre detecção de CO por parte de um sensor semicondutor de SnO<sub>2</sub>, seguidamente será descrita a técnicas de síntese Hidrotermal e o método de deposição eletroforética, para síntese de pós e deposição de filmes, respetivamente.

### *Síntese Hidrotermal*

Existem diversos métodos para a síntese de SnO<sub>2</sub> [27] sob morfologia controlada. No entanto a técnica utilizada neste trabalho será a síntese hidrotermal, que se baseia em mecanismos de transferência e de separação entre fases líquida e sólida presentes durante a síntese [32], sujeitando um precursor a altas pressões e temperaturas de maneira possibilitar o crescimento de partículas com o tamanho e morfologia desejadas [33][27].

Para um maior entendimento desta técnica será apresentado um caso prático de síntese de SnO<sub>2</sub> com a utilização do precursor SnCl<sub>2</sub> [27]. Uma solução de SnCl<sub>2</sub>, água destilada, hidróxido de sódio e água oxigenada é colocada no interior de uma autoclave e sujeita a síntese hidrotermal a uma temperatura de 200 °C durante 30 h, com o objetivo de formar de nanopartículas. Para que seja possível entender a formação das nanopartículas é necessário ter em conta que existem fatores que influenciam diretamente esta morfologia, como o rácio molar de NaOH (hidróxido de sódio) e de SnCl<sub>2</sub>, a temperatura da síntese e o tempo de síntese [27]. Para um total domínio do controlo da morfologia e mecanismos de formação, este método necessita ainda de mais investigações científicas [33].

Para diferentes proporções de cada reagente (NaOH e o SnCl<sub>2</sub>) são obtidas morfologias diferentes, sendo que para uma proporção de 4:1 (4 moles de NaOH para 1 mol de SnCl<sub>2</sub>) são obtidas nanopartículas irregulares; para 6:1 são obtidas nanoestruturas de pequeno

comprimento e para 9:1 são já observados aglomerados de *nanobastonetes*. Com rácios superiores a 12:1 não são obtidos quaisquer produtos [27].

Todos estes resultados [27] podem ser explicados pelo fato de que os iões de  $\text{Sn}((\text{OH})_6)^{2-}$ , formados após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NaOH}$  à solução aquosa de  $\text{SnCl}_2$ , sofrerem decomposição sobre condições hidrotermais. O ião hidróxido desempenha um papel fundamental e influencia diretamente os resultados a obter, sendo que para valores de pH básico médios existem condições para precipitação de material e para valores muito elevados de pH não existem condições favoráveis à reação e à obtenção de produto [27].

A temperatura da síntese hidrotermal representa também um parâmetro importante no controlo da morfologia desejada, pelo que para reações em que a temperatura é relativamente baixa ( $140\text{ }^\circ\text{C}$ ) apenas partículas irregulares são obtidas; para temperaturas na ordem dos  $160\text{ }^\circ\text{C}$  são já observadas microesferas de diâmetro aproximado de 1 a  $4\text{ }\mu\text{m}$  e temperaturas de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  possibilitam o crescimento de nanoestruturas de 5 a  $10\text{ nm}$  de comprimento. Apenas para uma temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  foram obtidas nanoestruturas de morfologia desejada ( $50$  a  $70\text{ nm}$  de comprimento e  $10$  a  $15$  de diâmetro).

Para que seja possível perceber os mecanismos atuantes e que influenciam os resultados descritos será necessário aprofundar o estudo deste sistema [27].

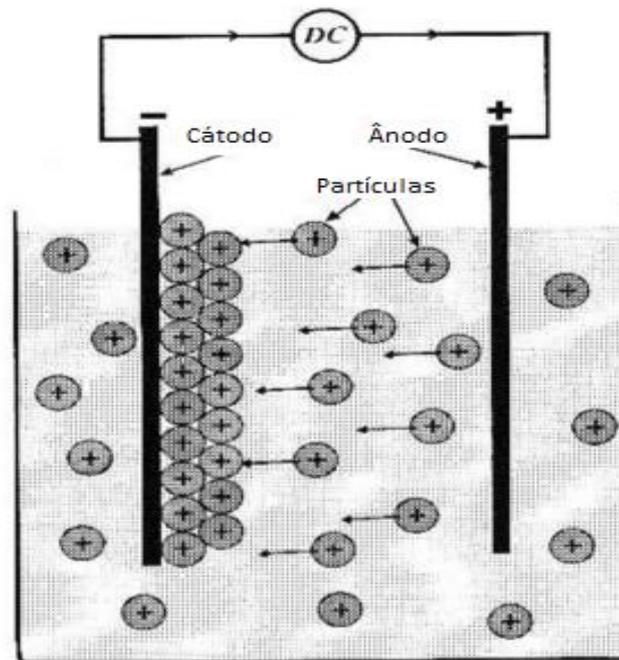
Outro fator importante na morfologia a obter é o tempo de síntese, visto que para tempos curtos (5 h) apenas são produzidos alguns agregados de partículas, com um tempo de 15 h são obtidos pequenos *nanorods* e para valores de tempo de 30 h são produzidas nanoestruturas de  $50$  a  $70\text{ nm}$  de comprimento e diâmetros de  $10$  a  $15\text{ nm}$  [27].

Estes resultados são explicados pela precipitação do  $\text{SnO}_2$  sob forma de pequenas nanopartículas numa fase inicial, que seguidamente crescem sob forma de *nanorods* radiais sob mecanismos de agregação e de Ostwald ripening [34].

Após o entendimento de uma técnica em que nos é permitida a síntese de pós nanométricos, será apresentado um método que permite a deposição destes pós sob a forma de filmes espessos, designada de deposição eletroforética.

### *Deposição eletroforética*

A deposição eletroforética (Figura 13) foi inicialmente descoberta pelo cientista G. M. Bose (1740) [35], embora o primeiro a observar o movimento de partículas induzido por um campo elétrico em água tenha sido o Russo F.F. Reuss (1807) [35]. Esta é utilizada para o movimento e separação de materiais através da aplicação de altas voltagens a suspensões estáveis de partículas carregadas [36].



*Figura 13-Esquema de uma deposição eletroforética utilizando um campo DC. Adaptado de [17].*

O carregamento das partículas elétricas pode ser originado através de diferentes maneiras, entre elas a dissociação ou ionização de grupos de superfícies nas partículas, como com a adsorção de ácido carboxílico e aminas, pela adsorção de surfatantes ionizados e por substituição isomórfica (mecanismo normalmente comum em minerais argilosos) [35].

É normalmente utilizada no processamento de cerâmicos, revestimentos e materiais compósitos, para além disso é altamente recomendada para a produção de filmes e revestimentos a partir de suspensões coloidais [36].

Para a realização deste método são normalmente utilizados dois eletrodos (por exemplo de Ouro) e um substrato (como vidro), e a deposição é iniciada a partir do momento em

que se aplica um campo elétrico AC (a deposição é realizada em ambos os eletrodos e continua até que a distância entre os eletrodos esteja preenchida com partículas) ou DC (o campo elétrico movimenta as partículas de maneira a que estas se depositem no contra eletrodo) sobre a suspensão estabilizada [36] [37].

Quando se pretende aplicar a técnica de deposição eletroforética num sólido em forma de pó fino, podem ser utilizados solventes para formar uma suspensão, tais como o solvente orgânico isopropanol [38] e acetona [36].

Um estudo realizado sobre a deposição eletroforética de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> utilizando baixa frequência num campo elétrico AC [36] demonstrou que vários parâmetros (tempo, voltagem e frequência do campo elétrico) permitem um controlo da espessura do filme a realizar, podendo este ser mais espesso ou mais fino [35].

Para tempos mais longos são obtidos filmes mais espessos, contudo o grau de deposição pode diminuir ao longo do tempo, sendo isto devido à limitação do espaço existente entre os eletrodos, diminuição da concentração da suspensão e ao aumento da resistência de deposição. No gráfico da Figura 14 é possível observar o que foi anteriormente descrito [36].

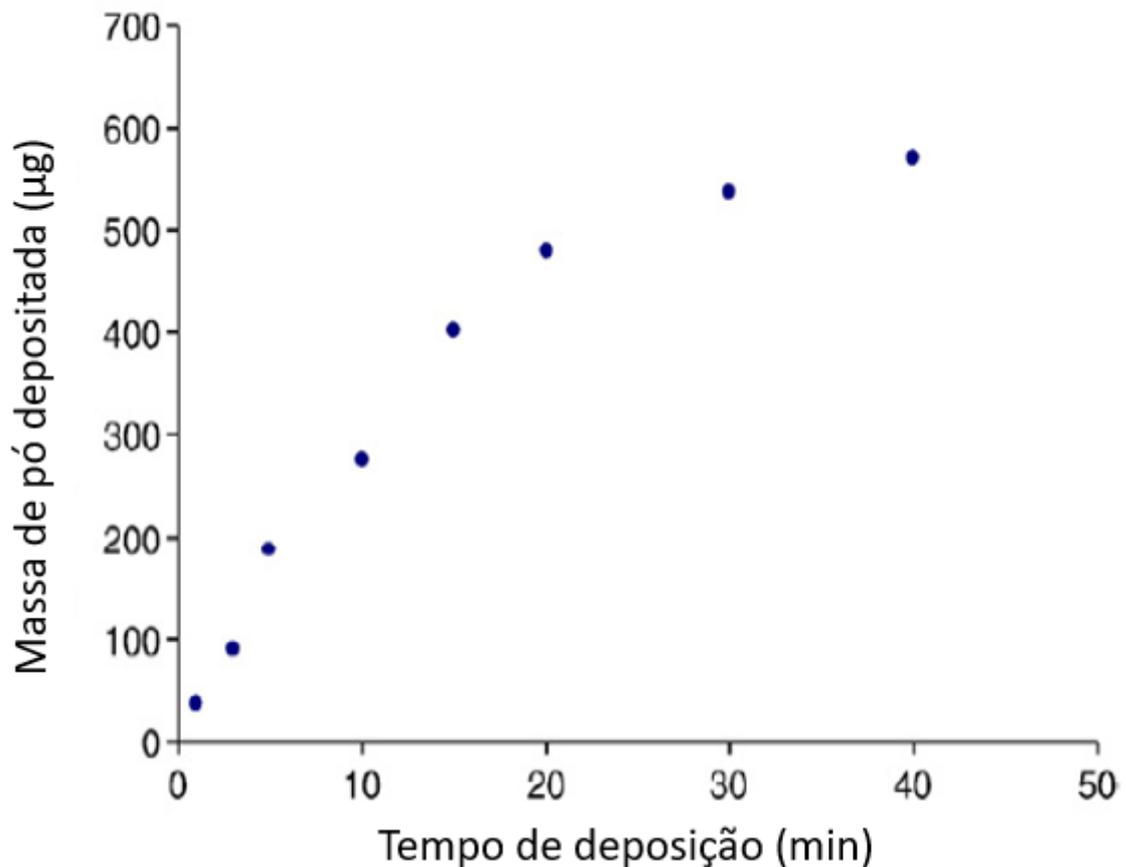


Figura 14 – Massa (µg) de pó depositada num substrato em função do tempo (min) utilizado durante a deposição eletroforética. Adaptado de [36].

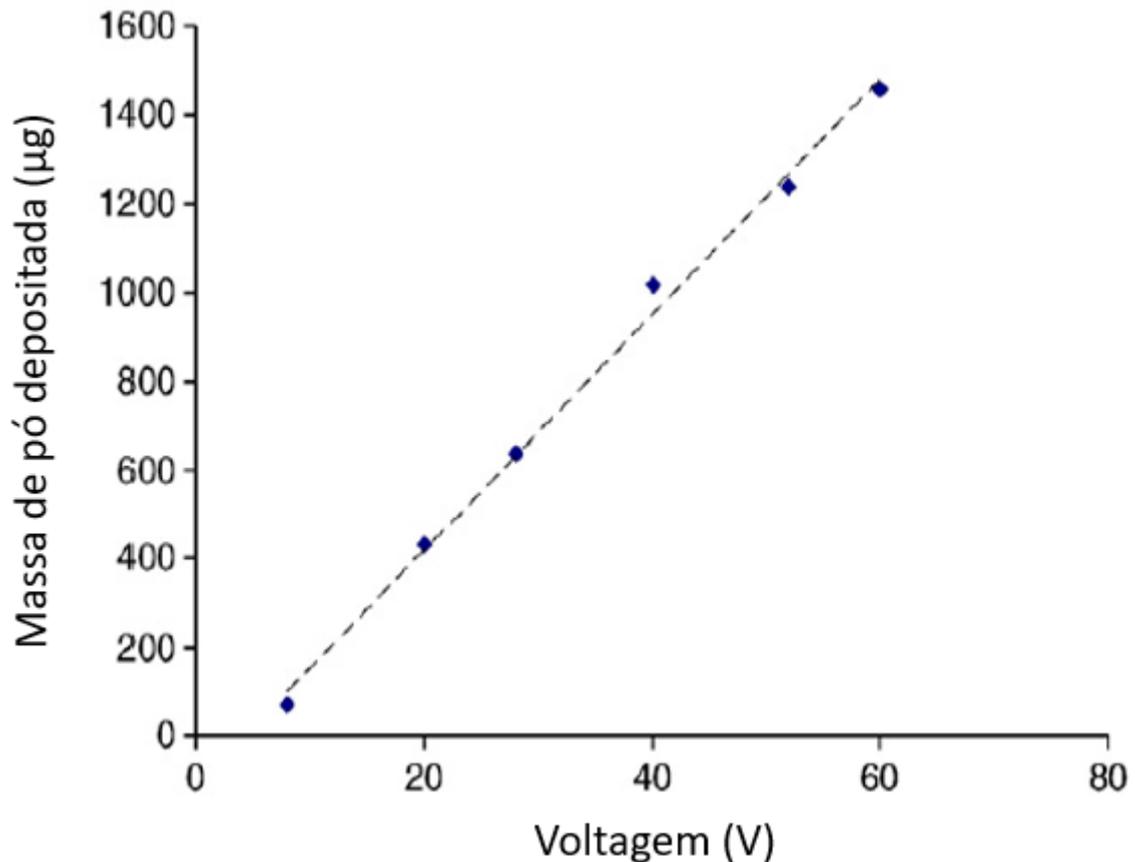
Segundo este gráfico (Figura 14) após 20 min de deposição é registada uma massa depositada de 480 µg, contudo após 40 min apenas se observa uma massa de 570 µg o que comprova uma diminuição no grau de deposição do filme ao longo do tempo.

A voltagem também influencia a deposição no sentido em que para um aumento da voltagem existe um aumento da espessura do filme [36]. Tudo isto pode ser explicado com a equação de *Hamaker* (equação 3) em que a relação da espessura da deposição ( $w$ ) e a intensidade do campo elétrico ( $E$ ) é:

$$w = \int_{t_2}^{t_1} \mu \cdot E \cdot A \cdot C \cdot dt \quad (3)$$

Na equação 6,  $\mu$  representa a mobilidade eletroforética,  $A$  a área de superfície do eletrodo,  $C$  a concentração da suspensão e  $t$  o tempo.

No gráfico da Figura 15 é possível perceber o efeito da voltagem na deposição.



*Figura 15-Massa ( $\mu\text{g}$ ) de pó depositada num substrato de fita de carbono em função da voltagem (V) utilizada durante a deposição eletroforética. Adaptado de [36].*

Segundo o gráfico da Figura 15 a massa depositada aumenta linearmente com o aumento da voltagem, tal como é possível perceber com a observação da reta.

A frequência também tem influência direta na espessura do filme desejado, e segundo o mesmo estudo [36] realizado para os parâmetros anteriores (tempo e voltagem), quando a frequência aumento é registado uma diminuição da deposição. Foi ainda possível

perceber que para valores elevados de frequência (1000 Hz) não é registada qualquer deposição, devendo-se este fato a que num campo elétrico AC, a direção do campo varia com a frequência usada, ou seja, para baixas frequências o movimento das cargas é possível e consegue acompanhar as mudanças de direção do campo elétrico, já para um aumento da frequência as cargas não têm tempo para responder a estas mudanças de direção, tornando a deposição inviável [36].

Outros trabalhos [37, 39–41] sobre deposição eletroforética de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> foram também realizados, tendo sido utilizados para cada diferentes voltagens, tempos de deposição e tipos suspensões. Na Tabela 6 são apresentados estes trabalhos:

*Tabela 6- Estudos realizados sobre deposição de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> com a método de deposição eletroforética.*

Tipo de suspensão	Substrato	Tempo de deposição	Voltagem	Sinterização	REF.
0,5 wt% SnO <sub>2</sub> em água destilada	Aço	10 min	2; 4; 6;8 V	600 °C - 1h	[40]
SnO <sub>2</sub> em acetilacetona com e sem solução de I <sub>2</sub> (50 g/L)	Alumina revestida com Pt	5 a 120 s	50 a 150 V	300 a 600 °C - 15 min	[41]
0,01 wt% SnO <sub>2</sub> em acetilacetona	Fita de Carbono	10 min	60 V	Não referido	[37, 39]

No estudo realizado por Hariati Taib *et al* [40] uma suspensão contendo 0,5 wt% de SnO<sub>2</sub> em água destilada foi utilizada para deposição do pó em substratos de aço com voltagens de 2, 4, 6 e 8 V e um tempo de deposição de 10 min. No entanto a suspensão a ser depositada, e após consulta do gráfico de análise de potencial zeta, por apresentar valores

de pH não favorecedores para uma boa deposição, teve de ser ajustado através da adição de ácido nítrico (para valores de pH ácidos) ou amónia (para valores de pH básicos). No entanto, apesar de se registar deposição para uma suspensão mais básica e mais ácida, foi com a suspensão mais ácida que melhores resultados foram obtidos, na medida em que foi conseguida maior uniformidade de deposição. Também para voltagens de 6 e 8 V foram obtidos os melhores resultados [40].

O trabalho de Goktug Gunkaya *et al* [41] teve como base a deposição de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> em substratos de alumina revestida com platina usando duas suspensões de acetilacetona com uma concentração de 50 g/L de SnO<sub>2</sub>, sendo uma aditivada com solução de iodo e outra não aditivada. Aquando a utilização de uma suspensão aditivada, e para valores de voltagem de 50, 100 e 150 V, os melhores filmes foram obtidos para uma voltagem de 100 e 150 V. Contudo quando comparados os filmes para estas duas voltagens é notória uma maior uniformidade nos filmes para 100 V, pois para 150 V o aumento da voltagem irá provocar um aumento do campo elétrico e assim o controlo das partículas torna-se mais difícil, que por sua vez leva a uma redução de pó depositado [41].

Apesar de na suspensão onde não foi utilizado aditivo se registar a obtenção de filmes, foi possível perceber que para a suspensão aditivada não existe sedimentação após 15 h da formação da suspensão, ao contrário da suspensão não aditivada que já apresentava alguma sedimentação de pó. Provando este teste que a adição de uma solução de I<sub>2</sub> permite aumentar a dispersão do pó na suspensão [41]. Outros estudos [42] demonstram também que a adição de uma solução I<sub>2</sub> em condições de deposição eletroforética permite criar condições favoráveis à produção de um filme devido ao seu efeito de dispersar as partículas de pó na suspensão.

A suspensão utilizada por Amir Reza Gardeshzadeh *et al* em diversos trabalhos [37, 39, 41] era essencialmente constituída por 0,01 wt% de SnO<sub>2</sub> em acetilacetona, e esta permitiu a obtenção de filmes depositados sobre fita de carbono com uma voltagem de 60 V por 10 min com a aplicação de um campo AC. Esta suspensão apresentou-se estável para deposição durante 1 h [37, 39, 41].

Para além desta técnica podem ainda ser utilizadas a técnica de *Chemical Vapour Deposition (CVD)* [43], *Sputtering*, *Sol gel* [5], *Tape Casting* [44] e *Screen Printing* [45].

## **2 Materiais e Metodologia experimental**



Para este trabalho foram utilizados dois precursores diferentes, sendo eles o sulfato de estanho ( $\text{SnSO}_4$ ) e o cloreto de estanho penta hidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). O procedimento experimental será descrito detalhadamente para cada um dos diferentes precursores utilizados.

Depois de obtidas as partículas de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), seguiu-se a deposição das mesmas pela técnica de deposição eletroforética sob a forma de filmes espessos em substratos de aço. Estes filmes foram posteriormente sinterizados e sujeitos a testes de condutividade elétrica para avaliar a sua sensibilidade e os seus tempos de resposta e de recuperação para quando em contato ao gás monóxido de carbono (CO). Para a medição destas propriedades foi ainda necessária a construção de um sistema de medidas.

## 2.1 Síntese de Pós

### 2.1.1 $\text{SnSO}_4$

#### *Síntese Hidrotermal*

Para esta síntese hidrotermal foram utilizados 1,284 g de  $\text{SnSO}_4$  (95% pureza, *Sigma Aldrich*), 1,440 g de hidróxido de sódio (NaOH puro USP lentilhas, *LBCHEM Portugal*), 40 mL de água destilada e 5 mL de peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , solução 30 m/m, *Carlo Erba Reagenti*).

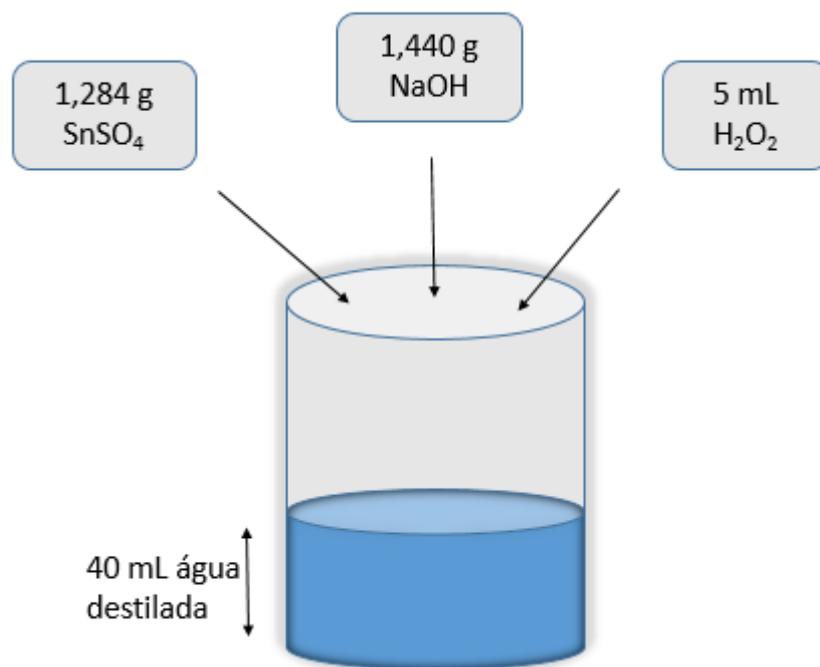


Figura 16-Illustração referente à produção de pós de SnO<sub>2</sub> com a adição de SnSO<sub>4</sub>, NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a um volume de 40 mL de água destilada.

O primeiro passo para esta síntese hidrotermal foi a mistura do precursor SnSO<sub>4</sub> com NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> num recipiente com 40 mL de água destilada. Posteriormente foi colocado um *magnete* no interior da suspensão e esta foi colocada num agitador magnético durante toda a noite.

Depois desse período, o pH da solução foi analisado com o medidor *Mahita Model 903 Lab pH Meter* antes de ser colocada no interior da autoclave (Figura 17) para que pudesse ser realizada a síntese hidrotermal, que foi conduzida a 180 °C durante 30 h no interior de uma estufa estabilizada a 180°C.



*Figura 17- Autoclave a e interior de Teflon para síntese hidrotermal.*

Quando retirada da estufa, a autoclave foi arrefecida à temperatura ambiente durante aproximadamente 12 h. Após arrefecer, a suspensão foi retirada do interior da autoclave e o seu pH foi novamente analisado.

#### *Centrifugação de pós*

O passo seguinte foi a lavagem dos pós obtidos por centrifugação, com a utilização da centrífuga *Beckman LB-M Ultracentifuge* (Figura 18): foram realizadas 4 lavagens com etanol durante 15 min , a 3000 rpm. Após a lavagem, os pós foram secos a 80 °C para posterior caracterização.

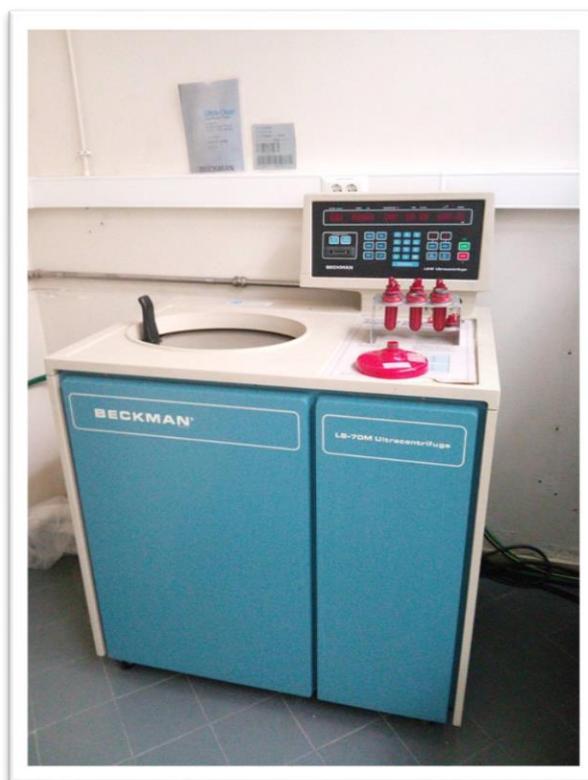


Figura 18-Centrifugadora Beckman LB-M Ultracentifuge.

### 2.1.2 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

#### *Síntese Hidrotermal*

Para esta síntese hidrotermal, o trabalho de F.C. Vázquez *et al* [33] foi reproduzido para garantir a síntese de nanobastonetes de  $\text{SnO}_2$ .

Inicialmente foram adicionados 1 g de cloreto de estanho penta hidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98% pureza, *Sigma Aldrich*) e 1,16 g de hidróxido de sódio (NaOH puro USP lentilhas, *LBCHEM Portugal*) a um recipiente com 30 mL de água destilada, e a mistura resultante colocada num agitador mecânico durante 1 h, obtendo-se uma solução transparente. Seguidamente adicionaram-se a esta solução 30 mL de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , absoluto anidro, *Carlo Erba Reagents France*).

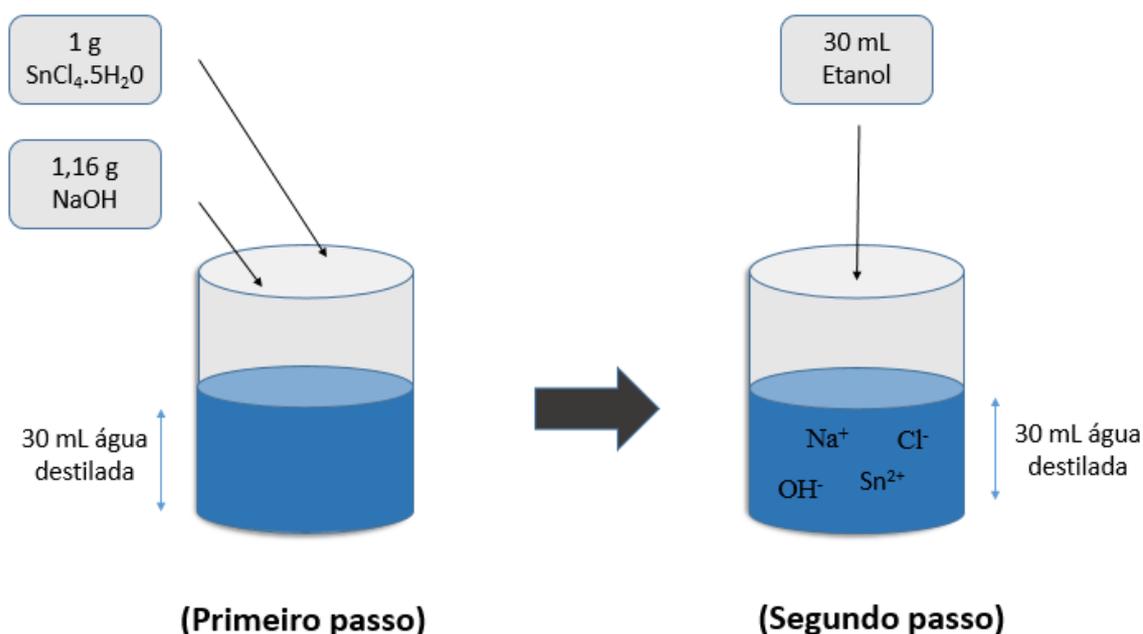


Figura 19- Ilustração referente à produção de pós de  $\text{SnO}_2$  com a utilização de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ , etanol e água destilada. O primeiro passo compreende a adição de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaOH}$  a um volume de 30 mL de água destilada e o segundo passo à adição de etanol após 1 h de agitação mecânica da suspensão.

Seguidamente à adição de etanol, a suspensão foi deixada sob agitação mecânica durante a noite. No dia seguinte a suspensão foi retirada e o seu pH analisado.

Para finalizar este primeiro processo de síntese de pós, a suspensão foi introduzida na autoclave e seguidamente transferida para a estufa para síntese hidrotermal a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 h.

#### *Centrifugação de pós*

Tal como para o primeiro precursor ( $\text{SnSO}_4$ ), depois de sintetizar os pós, estes foram lavados usando a centrífuga *Beckman LB-M Ultracentifuge*, onde foram realizadas 4 lavagens de 15 min e a 3000 rpm. No entanto e contrariamente ao primeiro precursor, o meio de lavagem utilizado foi água destilada.

A secagem foi realizada a 80 °C durante aproximadamente 12 h, e seguidamente os pós foram caracterizados.

Seguidamente será apresentado um esquema (Figura 20) que representa exatamente as diferentes etapas na sintetização de SnO<sub>2</sub> a partir de cada um dos precursores.

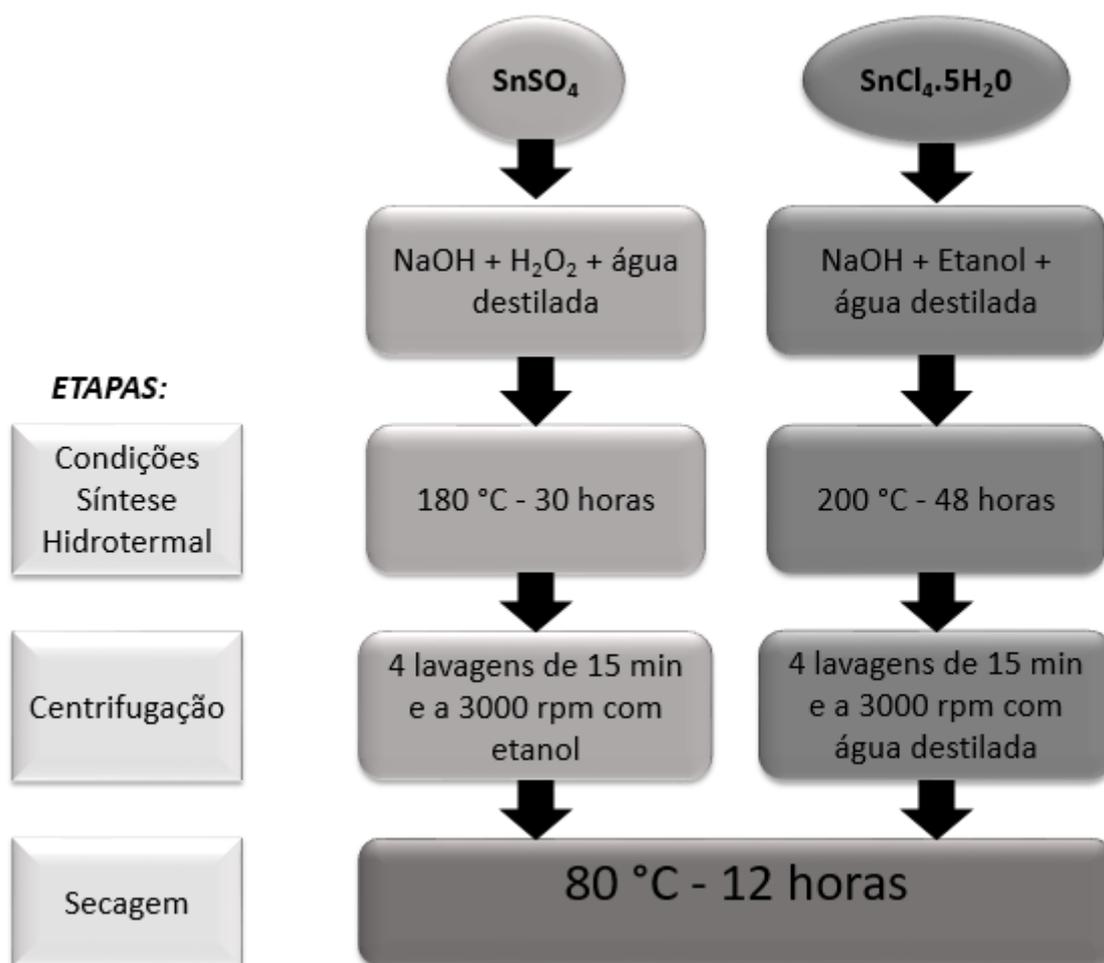


Figura 20-Esquemática do procedimento realizado para a sintetização de nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> de acordo com o precursor inicial utilizado.

A leitura do esquema anterior (Figura 20), para comparação dos dois processos de síntese de nanobastonetes de SnO<sub>2</sub>, mostra que estes diferem não só nos reagentes utilizados, mas também nas condições de síntese hidrotermal e no meio de lavagem na etapa de

centrifugação. Na secagem dos pós os processos são semelhantes, realizando-se uma secagem de aproximadamente 12 h, a 80 °C.

## 2.2 Caracterização de pós

### 2.2.1 DRX

Tanto para a determinação mineralógica das amostras com precursor  $\text{SnSO}_4$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , foi utilizada a técnica de difração de raios-x (DRX). As amostras depois de secas foram enviadas para análise, onde usando o equipamento *Rigaku GeigerflexD/Max-Series*, a análise foi levada a cabo a  $2\theta$  entre 20-80°, com uma velocidade de varrimento 5.12 s/passos, sendo o passo de  $2\theta=0.02^\circ$  com radiação  $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ,  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ .

### 2.2.2 BET

Pequenas amostras de cada pó (produzido através de  $\text{SnSO}_4$  e  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) foram retiradas e enviadas para análise usando o método de adsorção de gás e recorrendo à isotérmica de BET para cálculo das respectivas áreas superficiais. Esta medida de área superficial foi realizada com o auxílio do equipamento *Micromeritics – Gemini V2380*, depois de degaseificação prévia dos pós a 120 °C.

### 2.2.3 SEM

Para analisar a morfologia das partículas obtidas através de ambos os precursores foi utilizado um microscópio eletrônico de varrimento Hitachi S4100 (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*).

Para preparação da amostra, foi retirado um pouco de pó de cada amostra que foi depositado sobre a superfície de fita de carbono condutora (Figura 21). Estas amostras depositadas sobre a fita de carbono foram ainda cobertas por carbono sob vácuo ( $9 \times 10^{-3}$  mbar) com o equipamento *EMITCHE K950 X turbo evaporator*.

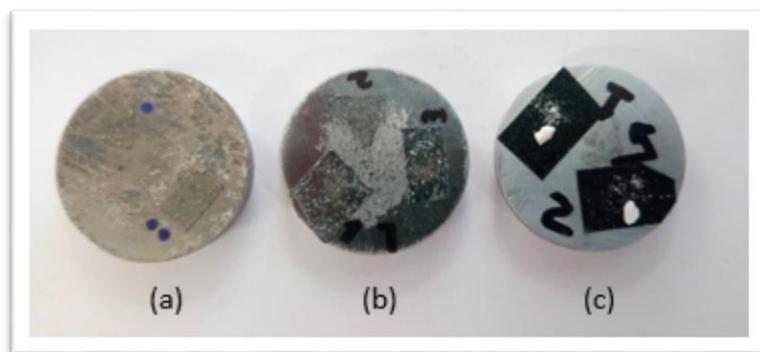


Figura 21-Exemplares de uma deposição de SnO<sub>2</sub> sobre a superfície de fita de carbono condutora. Ao contrário de (c), (a) e (b) apresentam ainda uma posterior cobertura de carbono realizada em vácuo ( $9 \times 10^{-3}$  mbar).

### Deposição eletroforética

Para a deposição eletroforética foi preparada uma suspensão de 250 mL com 249.5 mL etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, absoluto anidro, *Carlo Ebra Reagents France*), 0.5 mL de Trietanolamina (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, 99% pureza, *MERCK Germany*) e 0.8 g de SnO<sub>2</sub>.

Para fabricar filmes com espessura superior a 1  $\mu$ m, a suspensão foi colocada em ultrassons durante 15 min e seguidamente foram aplicadas diferentes voltagens (40, 60 e 80 V) e tempos de deposição (1, 5, 10, 30, 45 e 60 min) durante a deposição eletroforética. Inicialmente foram testados diferentes tempos e voltagens de forma a perceber quais as condições ideais para deposição.

A deposição foi realizada com o auxílio do equipamento *EPS HV 5006-400 Power Supply* (Figura 22) utilizando substratos de aço temperado AISI 316 (Fe/Cr18/Ni10/Mo3), com uma espessura de 0.5 mm e aproximadamente 100 mm<sup>2</sup> de área (*Goodfellow England*). Para esta deposição eletroforética foi aplicado um campo elétrico DC entre um cátodo e um ânodo separados por uma distância de 2 cm, usando ainda uma máscara de 10 mm de diâmetro (ver ponto 1.3.3 – Introdução). Depois de realizada a deposição, os filmes foram secos à temperatura ambiente, durante aproximadamente 24 h e as suas espessuras foram estimadas com o auxílio de um micrómetro.



Figura 22- Equipamento utilizado para deposição eletroforética.

#### 2.2.4 Caracterização das suspensões

##### *Distribuição granulométrica, Potencial Zeta e Transmitância*

Para a determinação da distribuição granulométrica, potencial zeta e da transmitância, foi preparada uma suspensão com um volume menor do que a suspensão utilizada para a deposição eletroforética, mas com a mesma concentração, misturando-se para o efeito 0,2 g de SnO<sub>2</sub>, 37,5 mL de etanol e 0,125 mL de TEA. No entanto, para o Potencial Zeta, esta suspensão necessitou de uma diluição, pelo que foram retirados 10 mL aos quais se adicionaram 10 mL de etanol.

Os equipamentos usados nestas análises foram o equipamento *Malvern, Zetasizer Nano ZS*, para pontecial zeta, o *UV-VIS-NIR Recording Spectrophotometer* para transmitância, e o equipamento *Coulter, modelo LS230*, para a distribuição granulométrica.

## 2.3 Sinterização de filmes

Após secagem à temperatura ambiente, todos os filmes foram sinterizados num forno (Figura 23) a uma temperatura de 500 °C durante 2 h, usando uma velocidade de aquecimento e de arrefecimento de 10 °C/min. Esta foi a temperatura escolhida de forma a garantir a obtenção de um corpo final de elevada porosidade [46]



*Figura 23-Forno utilizado na sinterização dos filmes a 500 °C durante 2 h, com um aquecimento e arrefecimento gradual de 10 °C/min.*

## 2.4 Caracterização de filmes

### 2.4.1 DRX

Para análise da estrutura cristalográfica dos filmes recorreu-se ao equipamento *Rigaku GeigerflexD/Max-Series*, com uma análise levada a cabo com  $2\theta$  entre 20-80°, velocidade de varrimento de 5.12 s/passos, passos de  $2\theta=0.02^\circ$ , radiação  $K\alpha_{Cu}$  e  $\lambda=1,5418$  Å. Sendo esta uma análise semelhante aos pós (referidos em 2.2.1) mas diferindo na necessidade de utilizar um ângulo de inclinação de  $0,0286^\circ$  na amostra, para que os constituintes do substrato não influenciassem os resultados obtidos.

### 2.4.2 SEM

Para visualizar a morfologia e uma *cross section* dos filmes obtidos foi utilizado um microscópio eletrônico de varrimento Hitachi S4100. Para visualização da morfologia da superfície neste microscópio o filme depositado sobre um substrato de aço foi afixado a uma superfície de fita de carbono condutora como pode ser observado na Figura 24.



*Figura 24-Filme de SnO<sub>2</sub> depositado num substrato de aço para visualização em SEM.*

Para esta amostra (Figura 24) não foi necessária uma deposição de carbono dado que o filme era condutor.

Para analisar a secção transversal do filme, foi necessária uma inclinação da amostra a observar durante a análise. Na Figura 25 é possível observar como foram preparadas as amostras para esta análise.



*Figura 25-Filmes de SnO<sub>2</sub> depositados por deposição eletroforética para visualização da sua estrutura em secção transversal.*

## 2.5 Testes de condutividade elétrica

Para os testes de condutividade elétrica, foi utilizado a Ponte de Impedância 4284A Precision LCR Meter 20 Hz - 1 MHz, Hewlett Packard. Previamente aos testes de condutividade, foi necessária a montagem de um sistema de medidas que é constituída pela amostra (filme de SnO<sub>2</sub>), elétrodos de Au-Pd, fios condutores, tubos para entrada de gás, tubo para saída de gás, forno, garrafa de CO, ar atmosférico, sistema de monitorização de medidas elétricas e de controlo de temperatura. A montagem deste sistema contemplou várias etapas, tais como a preparação da amostra, acoplamento de todos os constituintes do sistema, e por fim a introdução de gás CO no interior do sistema para que fosse possível posteriormente medir a resposta eléctrica do sensor ao gás CO.

### 2.5.1 Preparação da amostra

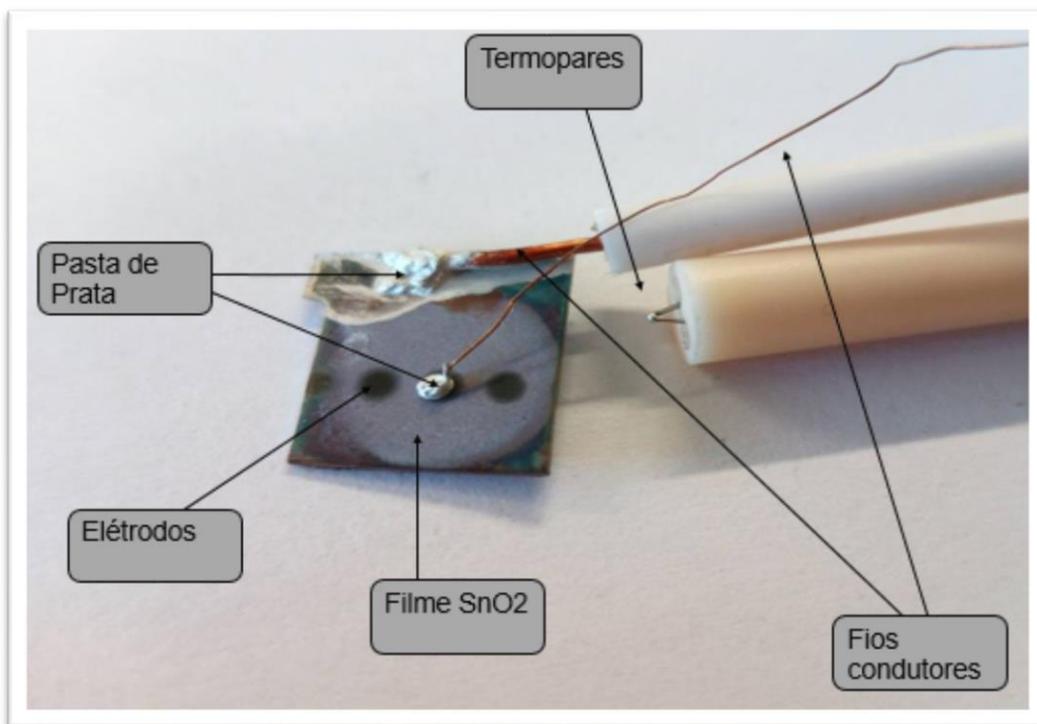
Inicialmente foi necessária a deposição de elétrodos (1 mm de diâmetro) Au-Pd (ouro paládio). Para isso, foi realizada uma dupla deposição de 3 minutos por pulverização, a 1.2 KV, 10 mA, sob vácuo de 0.08 Torr, com o auxílio do equipamento *Polaron Equipment Limited SEM Coating Unit E5000* (Figura 26).



*Figura 26- Método de Sputtering utilizando o equipamento Polaron Equipment Limited SEM Coating Unit E5000.*

Depois de depositados os elétrodos, os filmes foram colocados em estufa a 60 °C durante 6 horas para estabilização dos elétrodos.

Após a deposição dos elétrodos, procedeu-se à conexão da amostra a fios condutores, conectando-se um dos fios diretamente ao substrato da amostra e o outro fio a um elétrodo depositado sobre o filme. Para ajudar na adesão dos fios à amostra foi utilizada pasta de prata. Na Figura 27 é possível observar a amostra conectada aos fios condutores.



*Figura 27- Identificação de todos os elementos envolvidos na preparação da amostra-*

Na Figura 27 são apresentados também os termopares, que são necessários para medir a temperatura na imediação da amostra durante as medições elétricas.

### ***2.5.2 Acoplamento dos constituintes do sistema***

Seguidamente à preparação da amostra, foram montados os restantes constituintes do sistema (Figura 28).

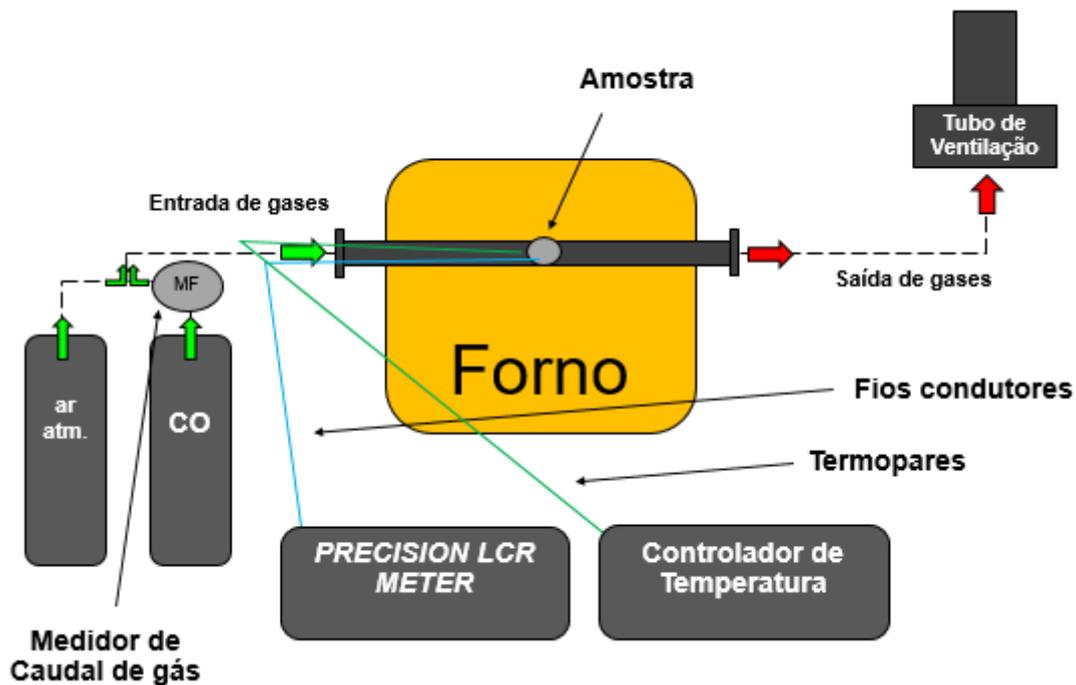


Figura 28-Esquemática do sistema de medidas utilizado durante os trabalhos experimentais, desde a injeção de gás CO no interior do forno até à saída do mesmo por um tubo de ventilação.

Este sistema permite injetar um certo volume de gás CO no interior do forno, recorrendo à utilização de um fluxímetro (NO92-04, Cole Parmer, Chicago, IL. 60648).

Calculou-se o volume do forno  $V_c$ , entrando em linha de conta com a sua geometria tubular de secção reta constante, usando a expressão:

$$V_c = \pi \times r_b^2 \times h \quad (5)$$

Nesta expressão  $r_b$  designa o raio interno do tubo do forno e  $h$  designa o seu comprimento. Conhecido o volume do forno, é possível calcular a quantidade de CO a injetar por forma a atingir-se no interior do forno a concentração desejada de CO numa mistura (CO + ar). Recorrendo ao uso de um fluxímetro, foi possível dosear a quantidade de gás a injetar no forno durante um determinado período de tempo, por forma a atingir-se a concentração de gás pretendida para efeitos de medidas elétricas.

Foram realizados dois ensaios de medida de impedância para a mesma amostra, tendo sido, utilizados dois valores distintos de concentração de CO. Durante a realização de cada ensaio garantiu-se que a entrada e saída do forno se mantiveram seladas por forma a garantir uma concentração de CO constante durante o ensaio. Entre ensaios, fez-se circular ar no forno para renovar a atmosfera do mesmo.

O recurso ao forno explica-se pela necessidade de garantir uma determinada temperatura de operação (150 °C) durante as medições de impedância, sendo esta temperatura medida e controlada pela colocação de um termopar junto à amostra e por um controlador de temperatura, respetivamente.

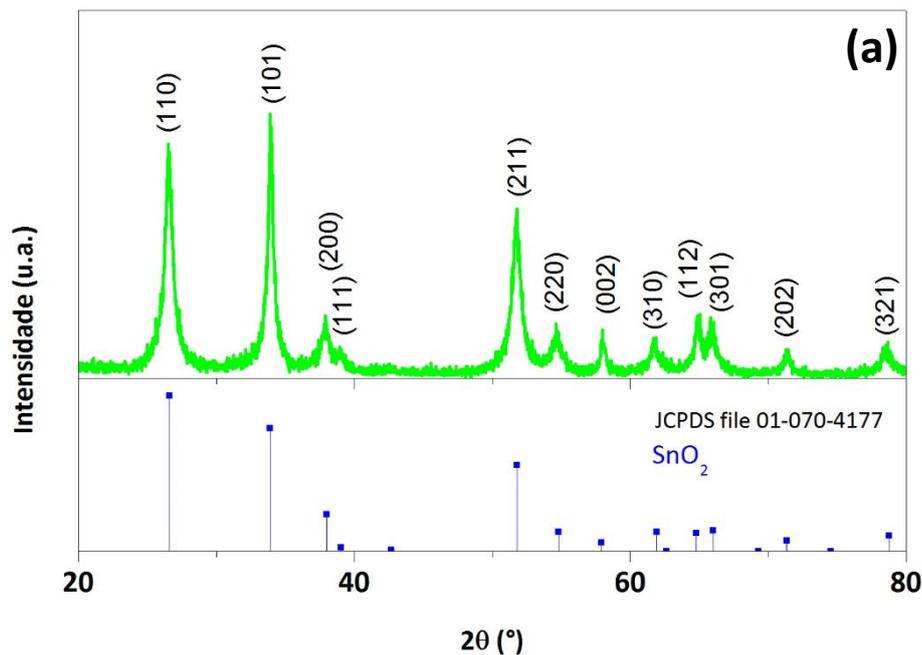
### **3 Resultados e Discussão**



### 3.1 Síntese de pós

Para este trabalho, e como referido anteriormente (2 – Materiais e Metodologia experimental), foram utilizados dois precursores diferentes para a síntese de partículas de SnO<sub>2</sub>, e a razão desta utilização, deve-se ao facto de que este trabalho apresentava como um dos objetivos a síntese de duas morfologias diferentes de SnO<sub>2</sub>, para estudos comparativos de sensibilidade ao monóxido de carbono. Seguidamente serão apresentados os resultados obtidos para ambos os precursores.

Na Figura 29 são apresentados os padrões de difração de raios-X (DRX) das partículas sintetizadas segundo o procedimento experimental já descrito anteriormente (2.1 – Síntese de Pós). De acordo com a sua posição (valor de ângulo 2 θ), os picos registados para ambos os pós podem ser indexados à estrutura tetragonal de SnO<sub>2</sub> com parâmetros de rede a = 4,7350 Å e c = 3,1837 Å, de acordo com a ficha JCPDS número 01-070-4177.



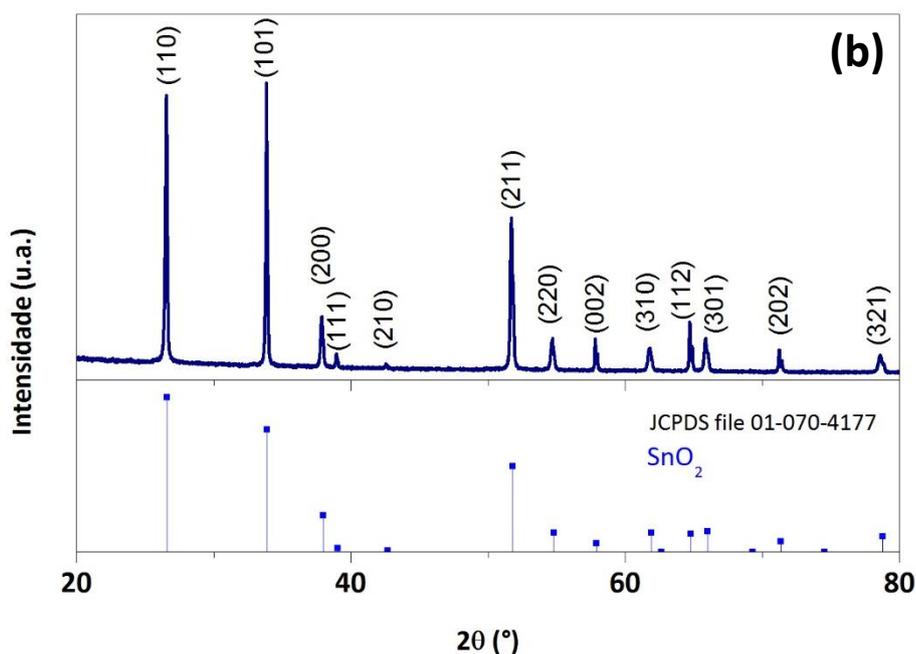
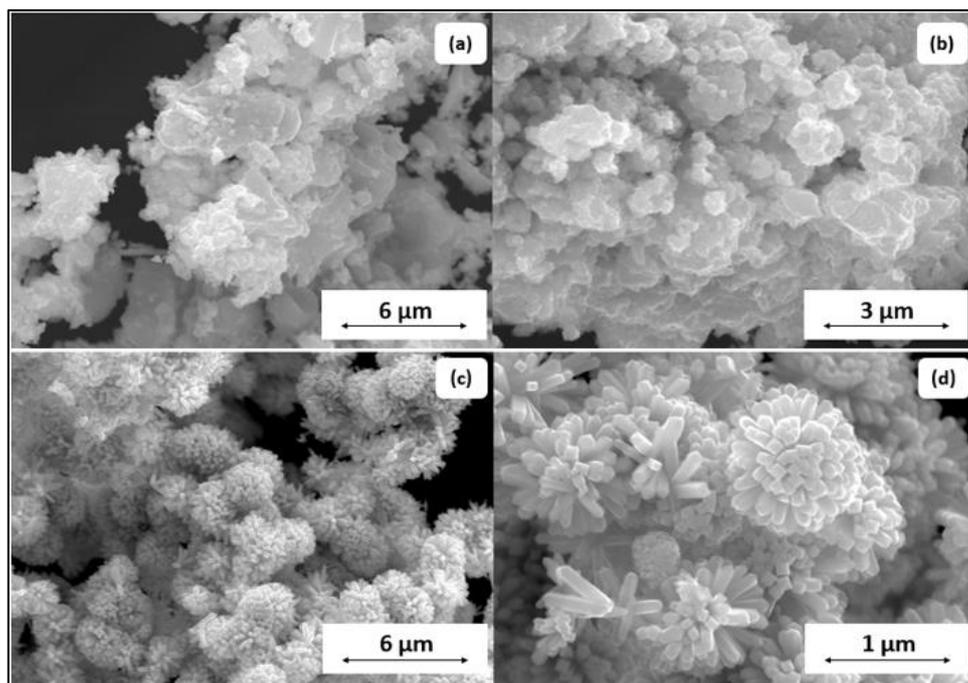


Figura 29- Comparação entre os padrões de DRX de diferentes amostras (a) pó sintetizado a partir do precursor  $\text{SnSO}_4$  e (b) pó sintetizado a partir de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Ambos os pós são  $\text{SnO}_2$ , sem evidências de segundas fases.

Analisada a Figura 29, é possível perceber que ambas as amostras são puras, sem evidências de segundas fases. Com base no pico mais intenso, correspondente ao plano (101), calculou-se um tamanho médio de cristalite de 312 Å para a amostra correspondente à Figura 29 (a) e de 670 Å para a Figura 29 (b), o que confirma a maior cristalinidade da amostra correspondente à Figura 29 (b), ou seja, ao pó precipitado a partir do precursor  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Em conclusão, os dois pós obtidos a partir dos dois diferentes precursores são de  $\text{SnO}_2$  puro.

Após a síntese de partículas de  $\text{SnO}_2$  foi necessária uma análise morfológica dos dois tipos de pós. E como pode ser observado na Figura 30, as partículas obtidas com a utilização do precursor  $\text{SnSO}_4$  (figuras a e b) apresentam uma estrutura bastante distinta das partículas sintetizadas a partir do precursor  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (imagens c e d). Para o primeiro caso é notória a existência de agregados de partículas com uma morfologia irregular, ao passo que no caso das outras partículas se registra a formação de nanobastonetes organizados sob uma estrutura de flor.



*Figura 30-Diferença morfológica entre partículas sintetizadas a partir de  $\text{SnSO}_4$  (imagens a e b) e  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (imagens c) e d). Para as micrografias (a) e (b) é notória a existência de agregados irregulares, e para as micrografias (c) e (d), partículas em forma de nanobastonetes organizados sob uma estrutura de flor.*

Dado que as partículas ilustradas nas micrografias *a* e *b* se apresentam bastantes aglomeradas e a sua dimensão é de difícil análise, foi realizada uma análise de área superficial específica (BET) que revelou um valor médio de  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , o que permitiu concluir estarmos perante partículas de dimensão nanométrica. No caso dos bastonetes evidenciados nas micrografias *c* e *d*, e apesar de na grande maioria dos casos se conseguir apenas estimar a largura e não ser possível identificar claramente o comprimento de cada uma das partículas individualizadas dado estas convergirem todas para um mesmo ponto, identificaram-se, no entanto, aqui e ali algumas partículas individualizadas (circundadas a verde na Figura 31) que permitiram estimar o comprimento dos bastonetes. As dimensões estimadas foram assim de cerca de 900 a 1000 nm para o comprimento e de cerca de 100 nm para a largura, aproximadamente.

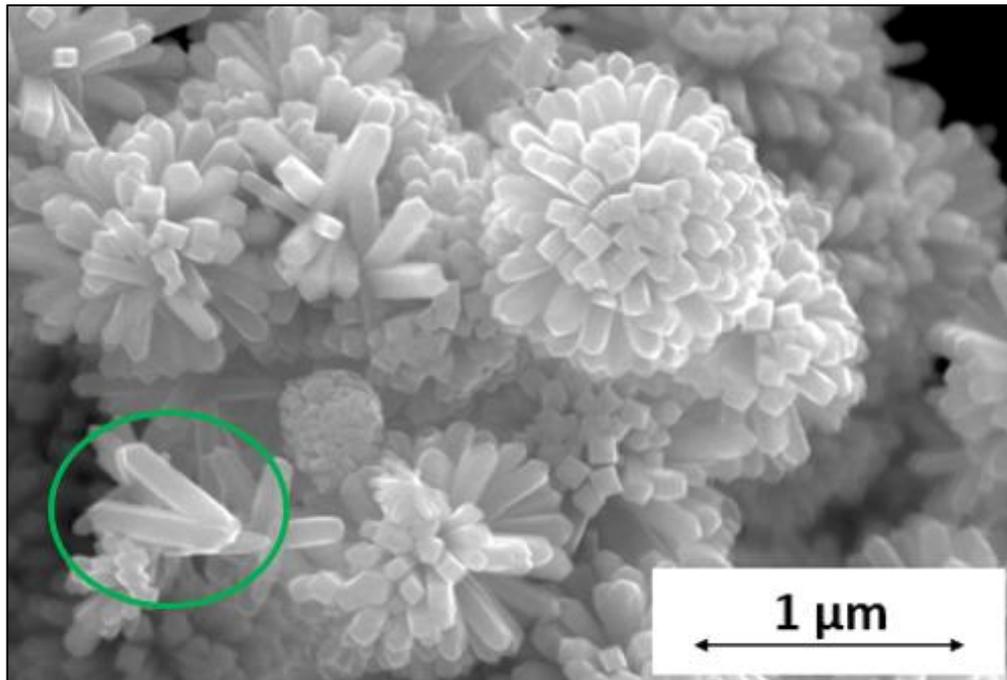


Figura 31- Micrografia SEM do pó de SnO<sub>2</sub>, onde se encontram, circundadas a verde, partículas individualizadas que permitem uma estimativa de cerca de 900 a 1000 nm para o comprimento e cerca de 100 nm para a largura de partícula, aproximadamente.

Para explicar o crescimento destes nanobastonetes os autores F.C. Vázquez *et al* [33] propuseram a seguinte sequência de passos: quando se adiciona etanol à solução transparente de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, NaOH e água destilada, ocorre a formação de um precipitado branco, tal como também descrito anteriormente na secção experimental (2.1.2 – SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O). Este precipitado branco, Na<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>6</sub>, foi considerado pelos autores como um precursor ideal para a nucleação de SnO<sub>2</sub>, sob condições de sobressaturação elevada, tempo e temperatura adequados, condições estas que promovem subsequentemente o desenvolvimento dos nanobastonetes. A equação 4 descreve globalmente a síntese hidrotermal [33]:



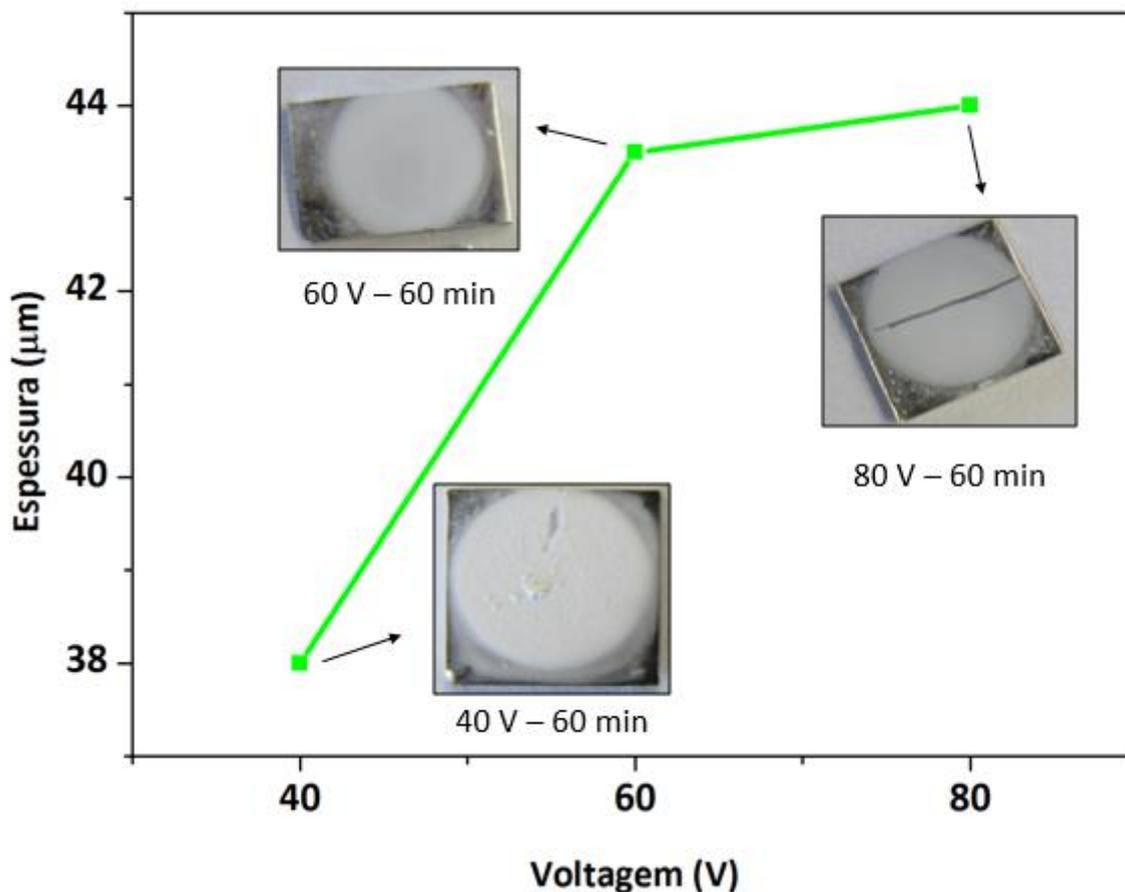
Para facilitar a leitura e acompanhamento deste trabalho as partículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas com o precursor SnSO<sub>4</sub> serão designadas de nanopartículas e as partículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas com o precursor SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O de nanobastonetes.

## 3.2 Filmes de SnO<sub>2</sub>

Seguidamente serão apresentados os resultados obtidos na preparação de filmes com a utilização de nanopartículas e nanobastonetes, bem como as suas características depois de sinterizados a 500 °C durante 2 h.

### 3.2.1 Filmes por EPD de Nanopartículas de SnO<sub>2</sub>

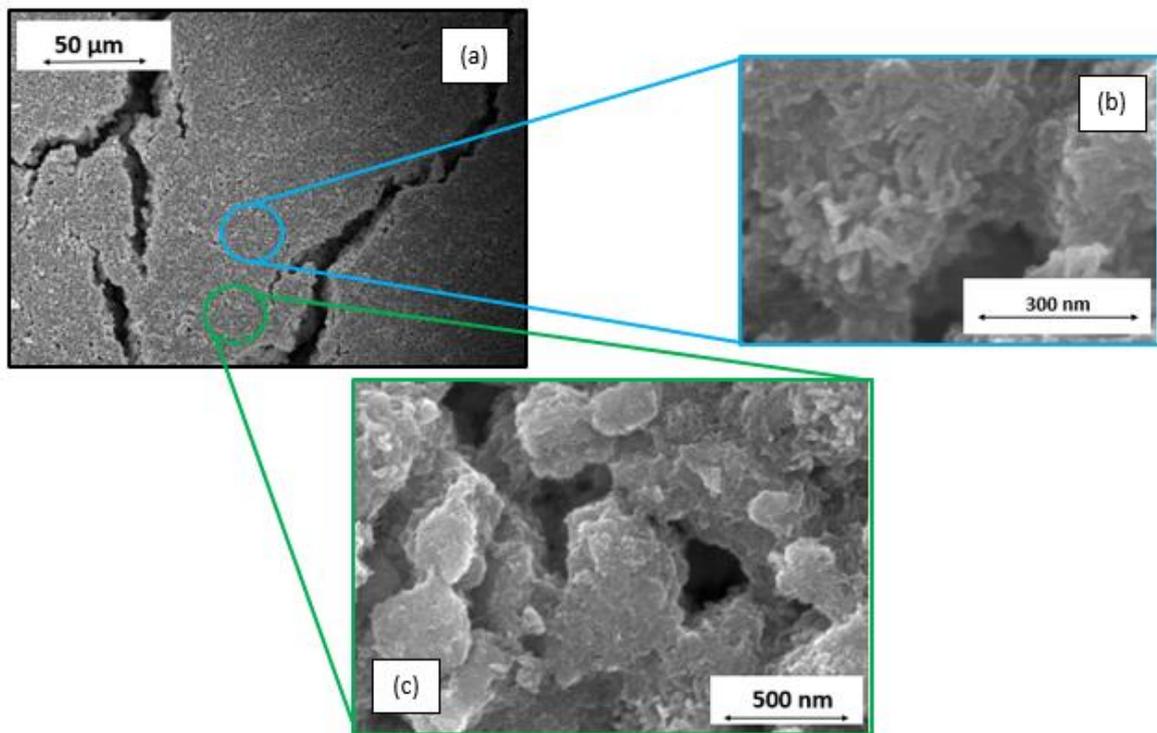
Como já referido anteriormente (2.3 – deposição eletroforética) os filmes de SnO<sub>2</sub> preparados com nanopartículas, foram depositados em suportes de aço através da aplicação de uma corrente DC a uma suspensão fresca com nanopartículas. Foram utilizados diferentes tempos e voltagens, visando identificar a combinação ideal (tempo e voltagem) para a produção de um filme. Na Figura 32 apresenta-se a variação da espessura do filme com a voltagem, para um tempo de deposição de 60 min. Tal como esperado a espessura dos filmes aumenta à medida que a voltagem aumenta, não linearmente como previsto por *Hamacker* (1.4.3 – Deposição eletroforética).



*Figura 32-Variação da espessura de um filme em função da voltagem utilizada (40, 60 e 80 V) para um tempo de deposição de 60 min, utilizando nanopartículas de SnO<sub>2</sub> suspensas numa mistura de etanol e trietanolamina.*

Observa-se um aumento gradual da massa depositada com o aumento da voltagem, mantendo fixo o tempo de deposição. A variação da espessura com a voltagem permite também evidenciar que, para voltagens superiores a 60 V, o incremento de espessura de filme por incremento de voltagem diminui. Este facto indicia que, para valores de voltagem superiores a 60 V, a velocidade de deposição de partículas é elevada, não havendo o tempo necessário para que as partículas possam aderir e acomodar-se em camada, contribuindo para a formação de um filme com estabilidade. Pelo contrário, valores de voltagem na faixa de 40 a 60 V, induzem uma elevada taxa de espessamento do filme, o que nos indica que a velocidade de deposição, para estes valores de voltagem, favorece uma boa adesão das partículas.

Na figura seguinte (Figura 33) é apresentada a morfologia de um filme obtido a 80 V durante 60 min, depois de sinterizado a 500°C, durante 2h. A existência de fissuras no filme é evidente neste caso em particular, e tal pode ter resultado de condições de secagem não apropriadas, possivelmente associadas a gradientes de taxas de evaporação dos componentes do meio suspensor que devem ser evitadas, por exemplo pela via da diminuição da temperatura de secagem do filme em verde (cerca de 15 °) [37].



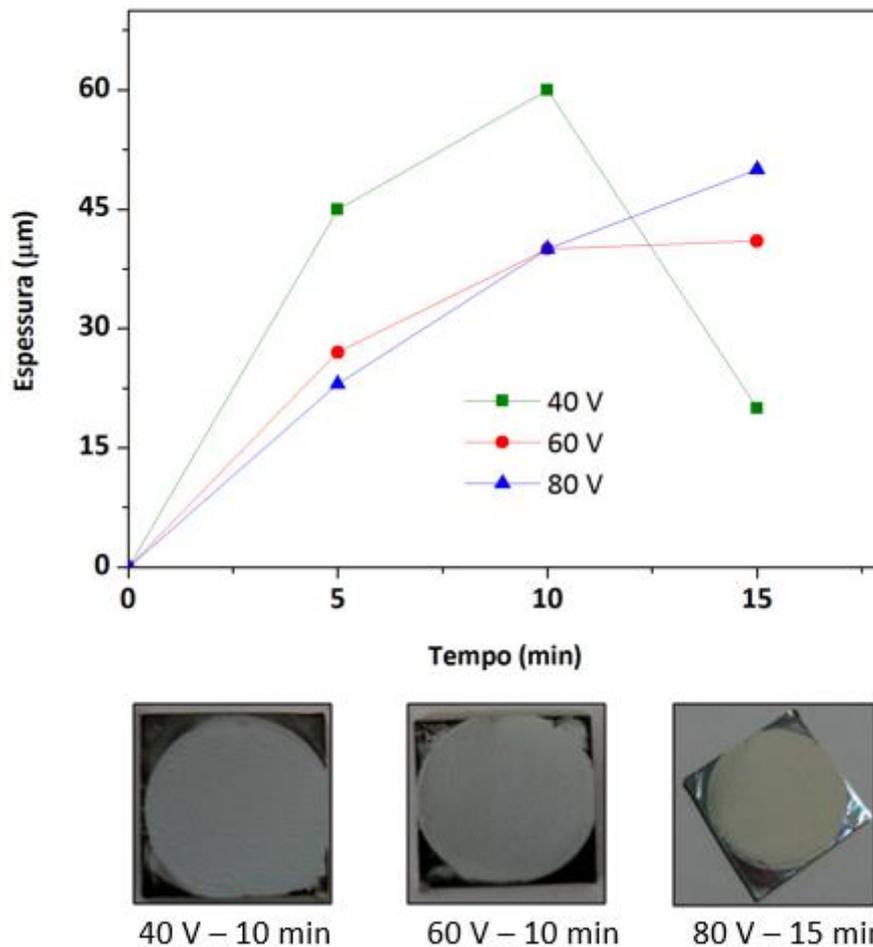
*Figura 33- Microestrutura de um filme depositado, com uma voltagem de 80 V e um tempo de deposição de 60 min: (a) existência de fendas que podem comprometer a qualidade da amostra para posterior caracterização elétrica; (b) evidência da existência de partículas com morfologia de nanobastonetes na constituição do filme; (c) micrografia onde se observa que a maior parte da estrutura do filme é composta por nanobastonetes, bastante aglomerados.*

A Figura 33 também evidencia a microestrutura do filme, pondo em destaque a morfologia de partícula constituinte do filme. Observa-se assim a presença de nanobastonetes que neste caso são de dimensões bastante diminutas, com um comprimento médio da ordem dos 100 nm muito aglomerados, muito inferior, portanto ao dos nanobastonetes ilustrados na Figura 31 (cerca de 900 a 1000 nm). Estes nanobastonetes refletem possivelmente a

morfologia original da nanopartícula do pó  $\text{SnO}_2$  obtido a partir do precursor de  $\text{SnSO}_4$ . Embora tratando-se também de uma forma de nanobastonete, as suas dimensões estão cerca de uma ordem de grandeza abaixo das dos nanobastonetes da figura 31 (pós obtidos a partir do precursor de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

### *3.2.2 Filmes por EPD de Nanobastonetes de $\text{SnO}_2$*

Tal como no caso dos filmes de  $\text{SnO}_2$  preparados com nanopartículas, depositaram-se também nanobastonetes sobre suportes de aço, através da aplicação de uma corrente DC a uma suspensão fresca de pós. Estudou-se a combinação de diferentes tempos e voltagens de deposição. Os resultados obtidos, representados na Figura 34, onde se ilustra a variação da espessura do filme com o tempo de deposição, para diferentes voltagens aplicadas, evidenciam que os filmes depositados durante períodos de 5 a 10 min, sob uma voltagem 40 V, são os que apresentam maior espessura.

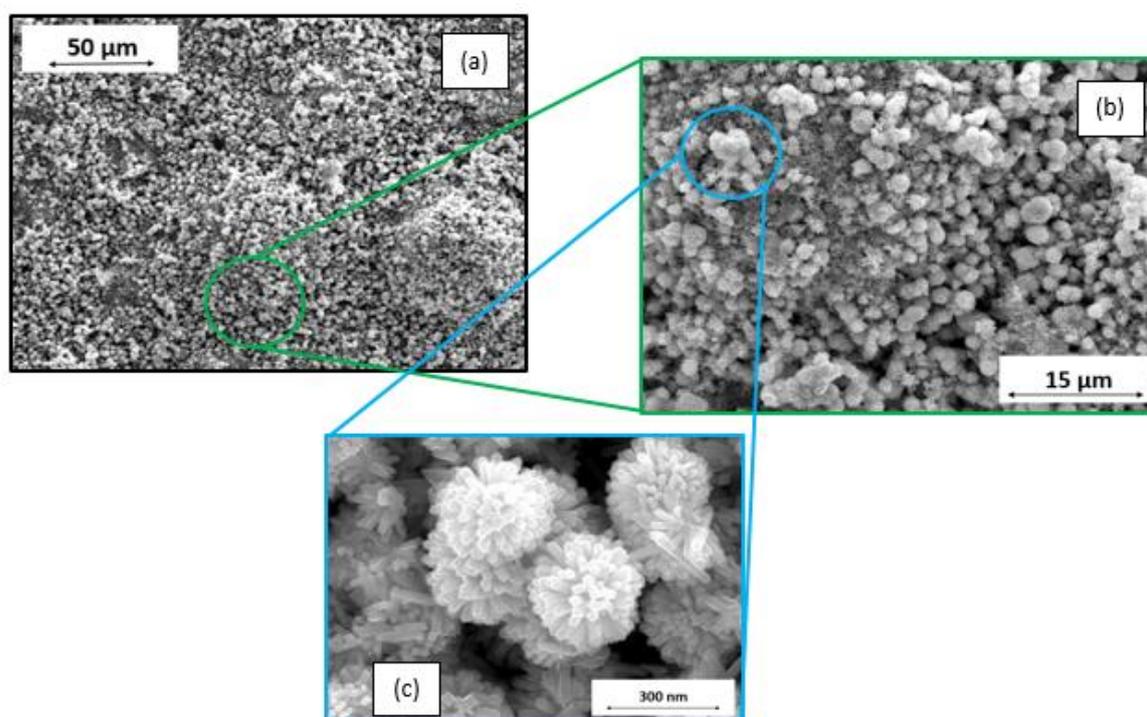


*Figura 34- Variação da espessura dos filmes constituídos por nanobastonetes para voltagens de 40, 60 e 80 V e para tempos de deposição de 5, 10 e 15 min. As imagens correspondem aos melhores filmes (já sinterizados) correspondentes a cada voltagem, sendo que para 40 e 60 V foram registados os melhores filmes para um tempo de 10 min e para 80 V um tempo de 15 min.*

A análise do gráfico da Figura 34 mostra claramente que ao ser utilizada uma voltagem de 40 V são obtidos filmes mais espessos com tempos de deposição de 5 a 10 min. Este facto pode ser explicado pela existência de uma velocidade de deposição que apesar de mais lenta, favoreceu a adesão e estabilização das partículas sobre o substrato. Contudo este gráfico também indica que para tempos mais elevados de deposição (15 min) há um decréscimo da espessura obtida nos filmes, mesmo quando comparada com filmes onde se utilizaram voltagens de 60 e 80 V. Este acontecimento pode ter sido provocado pela

“queda” de uma parte do filme devido ao seu próprio peso, que por apresentar uma espessura demasiado elevada e por não ter a adesão necessária pelo facto de as partículas mais externas ao substrato não terem energia suficiente para se manterem agrupadas.

A morfologia da superfície destes filmes também foi analisada, e nas micrografias obtidas por SEM, apresentadas na Figura 35, é evidente a presença dos nanobastonetes organizados em estrutura de flor (Figura 36 (c)), reproduzindo de certa forma as estruturas em forma de flor, i.e., as de menor dimensão, do pó original.



*Figura 35- Micrografias SEM para um filme depositado com uma voltagem de 80 V durante 10 min: é notória a existência de nanobastonetes organizados sob uma estrutura de flor e uma superfície de filme sem fissuras.*

### *3.2.3 Comparação entre filmes de nanopartículas e de nanobastonetes*

Após sinterização ambos os filmes (derivados de nanopartículas ou nanobastonetes) são monofásicos, não tendo sido detetadas outras fases para além de SnO<sub>2</sub>. Na Figura 36 (a) são apresentadas os DRX de filmes de SnO<sub>2</sub> a partir de nanopartículas (Figura 36) e nanobastonetes (imagem (b) da Figura 36).

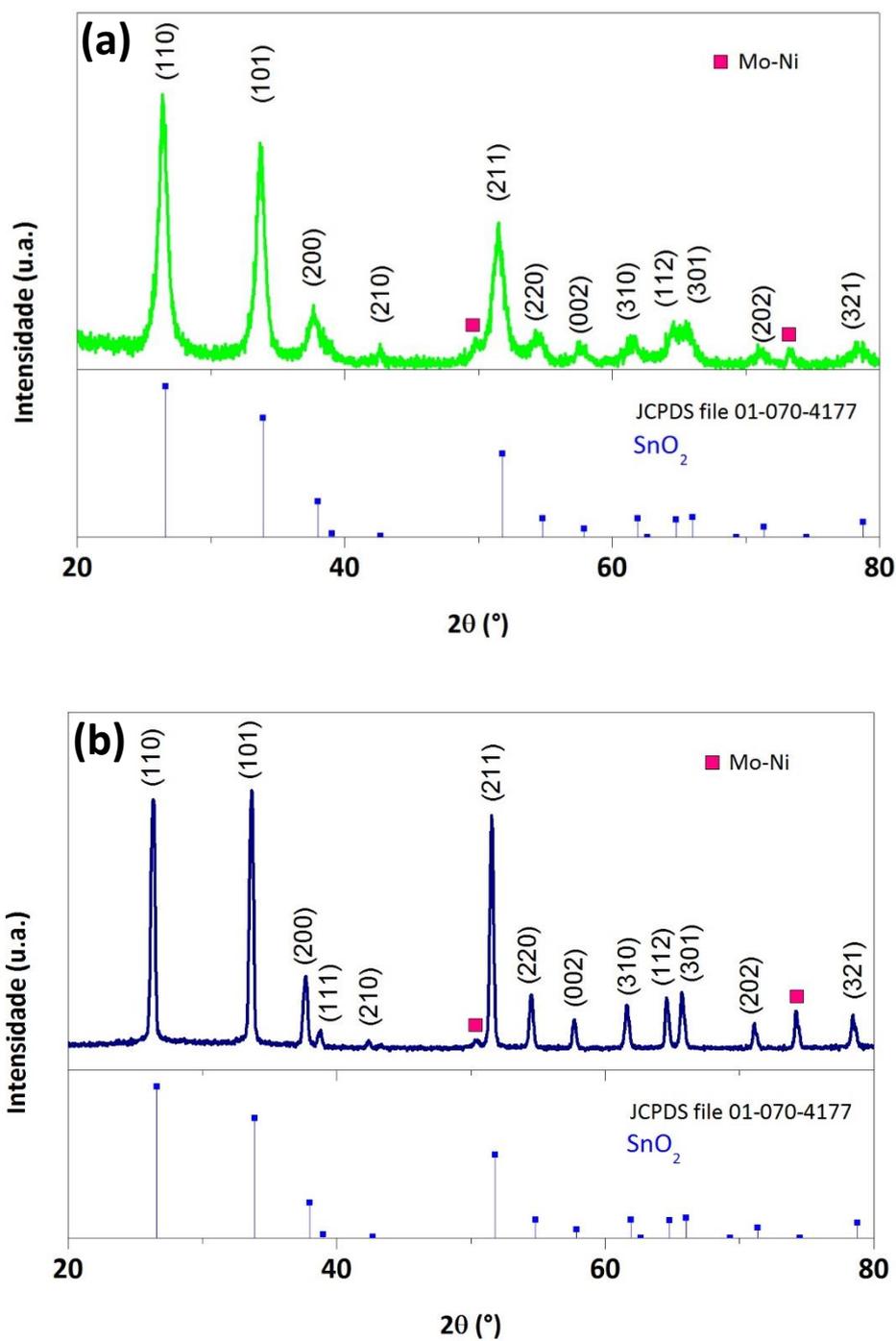


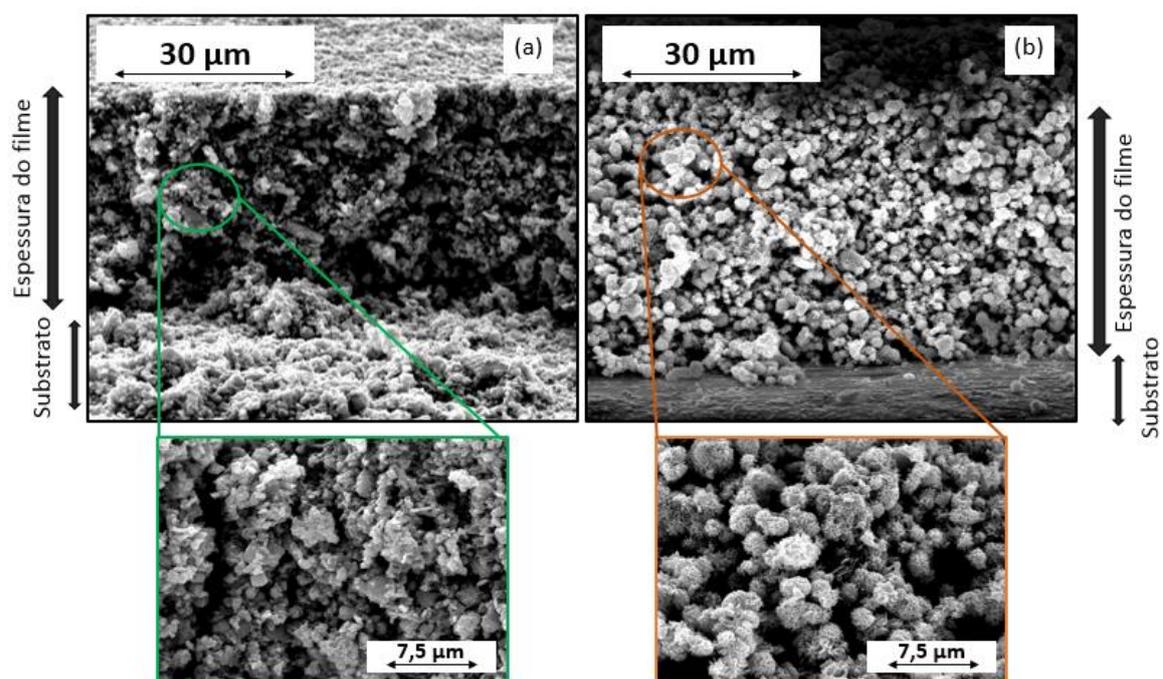
Figura 36-Análise e comparação da composição cristalina entre os filmes depositados com nanopartículas e nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> já sinterizados. Em ambas as análises é possível identificar a fase de SnO<sub>2</sub> (sendo esta o principal e maioritário constituinte do filme) e uma fase constituída por Mo-Ni, que é referente ao substrato utilizado de aço.

Ao analisarmos os DRX da Figura 36, podemos concluir que após sinterização a 500 °C por 2 h os filmes permanecem monofásicos, não tendo sido detetada a formação de novas

fases. Os picos situados a  $2\theta (^{\circ}) = 50$  e  $2\theta (^{\circ}) = 73$  correspondem ao substrato utilizado e foram identificados como uma liga Mo-Ni.

Além de apresentarem a mesma composição mineralógica, em termos de espessura, os filmes obtidos tanto com nanopartículas como com nanobastonetes, apresentam também valores muito semelhantes, pelo que foram atingidas espessuras de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  para ambos, apesar de terem sido utilizados tempos de deposição distintos (60 min para nanopartículas e 5 a 10 min para nanobastonetes). No entanto, morfologicamente, uma das grandes diferenças entre ambos os filmes reside na existência de fendas nos filmes onde foram utilizadas nanopartículas (Figura 33), enquanto para os filmes com nanobastonetes foram depositados filmes bastante uniformes e sem fendas (Figura 35). Diferença esta, que tal como descrito anteriormente, pode ser explicada pelo tempo de deposição elevado em filmes de nanopartículas e pela temperatura de secagem dos filmes.

Além da comparação da morfologia da superfície, foram também comparadas as morfologias de secções de corte de ambos os filmes (Figura 37).



*Figura 37-Micrografias SEM que representam as secções de corte de um filme depositado com nanopartículas de SnO<sub>2</sub> (a) com uma voltagem de 80 V durante 60 min, e um filme depositado com nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> (b) com uma voltagem de 80 V durante 10 min.*

Analisando as micrografias SEM correspondentes às *secções de corte*, parece que para o caso do filme com nanopartículas, existe uma maior proximidade entre as partículas de SnO<sub>2</sub>, o que por sua vez pode indicar que para este filme existe uma maior densificação e menor porosidade do que para filmes onde foram utilizados nanobastonetes. Quando observado o substrato, é notório que para o filme com nanopartículas, o substrato se encontra completamente coberto por nanopartículas, enquanto que para o filme com nanobastonetes é possível observar a superfície do aço. Este facto pode assim indicar que existe uma maior ligação ao substrato pelas nanopartículas do que pelos nanobastonetes.

Para um maior entendimento entre as diferenças e semelhanças atrás apresentadas, é necessário analisar os passos que antecederam a deposição dos filmes, como a comparação entre as suspensões usadas para cada uma das morfologias a depositar por deposição eletroforética.

Inicialmente a suspensão utilizada para a deposição de nanopartículas e nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> não apresentava diferenças, pelo que em ambos se utilizavam 149,5 mL de etanol, 0,5 mL de Trietanolamina e 0,8 g de pó (SnO<sub>2</sub>), tal como descrito em 2.3 – Deposição eletroforética. Contudo e apesar de com esta suspensão se terem depositado filmes constituídos por nanopartículas, o mesmo não foi conseguido para a suspensão com nanobastonetes, tendo-se posteriormente adicionado 1 mL de solução de iodo (2 g de iodo em 20 ml de acetona) à suspensão de nanobastonetes para aumentar a dispersão e adesão das partículas ao substrato e se realizar com sucesso a deposição de filmes. Para que se possa perceber o que impossibilitou a deposição utilizando a mesma suspensão, serão comparados seguidamente os gráficos de potencial zeta e de transmitância para ambas as suspensões.

A necessidade destes gráficos de potencial zeta e transmitância (Figura 38 e Figura 39) é explicada pela necessidade de que durante uma deposição eletroforética, existem 3 passos considerados fundamentais: a formação de uma suspensão estável, a migração eletroforética de partículas e a deposição das mesmas num alvo (substrato). Daí que para que estas condições possam existir, é estritamente necessário que as partículas se apresentem dispersas na suspensão e que adquiram uma carga superficial que, ao ser aplicado um campo elétrico (DC), provoque o seu movimento a uma determinada velocidade e direção. O que define o grau de estabilidade de uma suspensão e a velocidade e direção que as partículas tomam é o valor de potencial zeta, que por sua vez pode variar para diferentes valores de pH. Como pode ser observado na Figura 38, um gráfico de potencial zeta pode apresentar valores positivos e negativos, que por sua vez se relacionam com a direção de movimentação das partículas. Já para valores perto de zero ou mesmo nulos, não irão existir forças de repulsão entre as partículas, o que irá provocar a sua aglomeração e impossibilitar o movimento e deposição num substrato. [47]

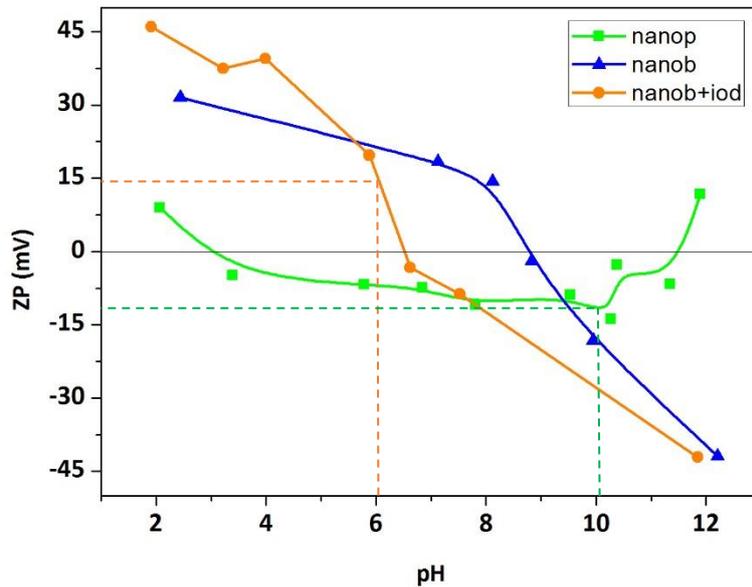


Figura 38-Potencial Zeta das diferentes suspensões utilizadas, sendo que a azul (nanobastonetes) e a verde (nanopartículas) correspondem às suspensões onde se utilizou etanol, TEA e SnO<sub>2</sub> e a laranja a suspensão de nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> com etanol, TEA e solução de iodo.

Numa primeira deposição eletroforética com as nanopartículas utilizando um meio com etanol e TEA (linha a verde na Figura 38), foi utilizado um pH com um valor de aproximadamente 10 (linha verde a tracejado) o que originou um valor de potencial zeta de aproximadamente -12 mV. Tendo este pH básico contribuído para a movimentação das partículas carregadas negativamente.

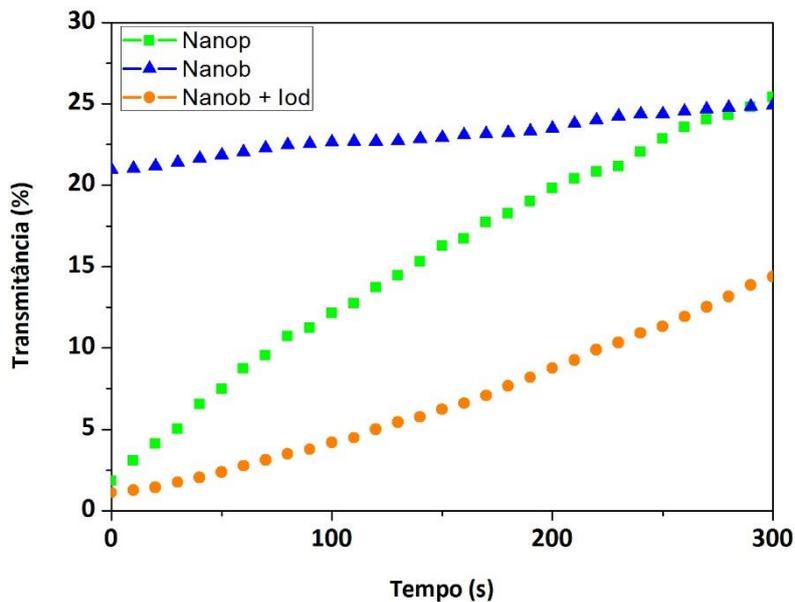


Figura 39- Transmitância das diferentes suspensões utilizadas, curva azul (nanobastonetes) e a verde (nanopartículas) correspondem às suspensões onde se utilizou etanol, TEA e SnO<sub>2</sub> e a laranja a suspensão de nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> com etanol, TEA e solução de iodo.

No entanto, para as mesmas condições e utilizando nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> (linha a azul na Figura 38), a deposição de pó no substrato não era possível, pois apesar de ser notória a movimentação e dispersão das partículas, estas não aderiam ao substrato de aço após o corte de corrente. Após este problema foram tomadas medidas como a adição de HCl para favorecer um meio mais ácido e adição de amônia para um meio mais básico (visto que eram onde se encontravam os melhores valores de potencial zeta), contudo a deposição continuou sem ser possível.

Como descrito anteriormente, a adição de uma solução de iodo já tinha sido utilizada e estudada em outros trabalhos [42] e a sua ação como dispersante já é bem conhecida, o que por sua vez levou à sua adição na suspensão de SnO<sub>2</sub> bastonetes de etanol, TEA e SnO<sub>2</sub>. A adição desta solução de iodo veio por fim possibilitar a deposição de nanobastonetes no substrato de aço, e como é possível observar no gráfico de potencial zeta representado por

uma linha laranja, através da utilização de um pH de aproximadamente 6 e valor de potencial zeta de cerca de 15 mV.

Com o auxílio do gráfico de transmitância (Figura 39) é possível perceber a estabilidade de uma suspensão, na medida em que se consegue estudar a sedimentação do pó ao longo do tempo. Elevados valores de transmitância são sinónimo de elevada sedimentação do pó na suspensão ao longo do tempo, e segundo este gráfico é perceptível que para a mesma gama de valores de tempo (em segundos), a suspensão onde foi utilizada a solução de iodo e TEA (que por si também apresenta uma atividade dispersante nas partículas) com os bastonetes, representada a laranja, apresenta uma estabilidade maior quando comparada com as suspensões onde apenas se adiciona TEA como dispersante, daí que se possa concluir que a adição de uma solução de iodo com TEA permita aumentar ainda mais a estabilidade de uma suspensão, e também possibilitar de melhor forma a deposição e adesão do pó ao substrato.

Outro parâmetro importante na suspensão a utilizar numa deposição eletroforética, é a distribuição granulométrica. A distribuição granulométrica para as suspensões onde se utilizaram as nanopartículas de SnO<sub>2</sub> com etanol e TEA, e os nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> com etanol, TEA e solução de iodo, é apresentada na Figura 40. Ao analisar o gráfico de distribuição granulométrica torna-se evidente que para a suspensão com as nanopartículas existe um tamanho médio de diâmetro de partícula muito superior à suspensão com nanobastonetes, sendo os valores de ambos, respetivamente de aproximadamente 100 e 6 µm. Estes valores de diâmetro de partícula indicam que, para o caso das nanopartículas, estas se encontram muito aglomeradas, tal como é possível perceber nas micrografias de SEM apresentadas anteriormente em 3.1 - Síntese de pós, o que leva a que a análise por esta técnica comprove que essas partículas se encontram num estado de aglomeração elevado. Já os nanobastonetes, apresentando valores de 6 µm de tamanho médio de diâmetro de partícula, leva a crer que estes valores não têm em conta os nanobastonetes individualizados, mas sim toda a flor (estrutura na qual os nanobastonetes se organizam).

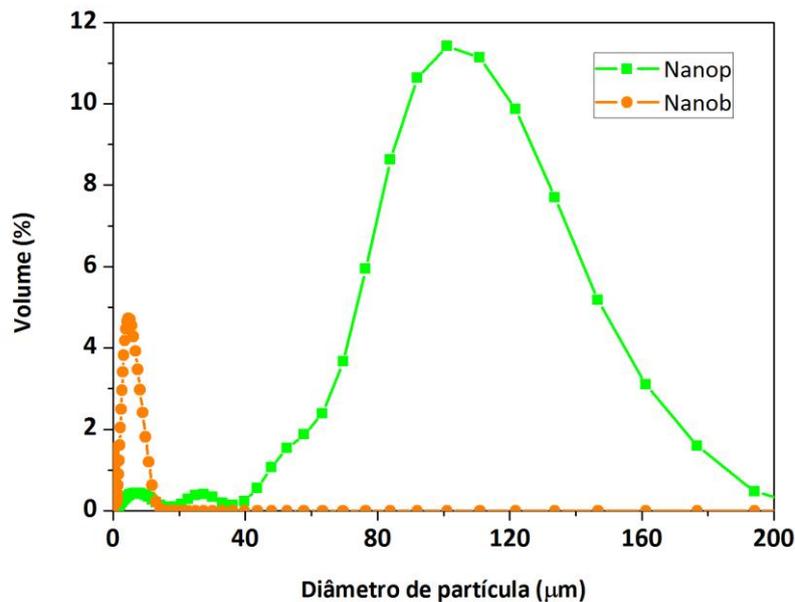


Figura 40- Distribuição granulométrica das diferentes suspensões utilizadas, sendo que a verde (nanopartículas) correspondem às suspensões onde se utilizou etanol, TEA e SnO<sub>2</sub> e a laranja a suspensão de nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> com etanol, TEA e solução de iodo.

### 3.3 Medidas elétricas

#### 3.3.1 Nanopartículas

Para avaliar a sensibilidade de um filme depositado com nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, foi medida a resistividade (MΩ·m) do filme em função do tempo através de estudos de impedância. A impedância é um parâmetro importante usado na caracterização de circuitos elétricos, pelo que é geralmente definida como a resistência que um circuito oferece a uma corrente AC dada a uma certa frequência. Para este trabalho, a utilização de um filme acoplado por fios condutores e ligado a um aparelho analisador de impedâncias (*Precision LCR Meter*) pode ser comparado a um circuito fechado. [48]

Utilizou-se uma temperatura de operação de 150 °C, uma frequência de ≈ 68 KHz e um tempo total de 1000 s para duas concentrações diferentes de CO. As concentrações utilizadas foram de 2000 e 5000 ppm.

Nos gráficos das Figura 41 e Figura 42 é possível observar as variações de resistividade do filme para o tempo estudado. Para ambos os gráficos foi utilizado o mesmo filme de SnO<sub>2</sub>, com uma espessura de aproximadamente 47 μm, e circundado a verde nos gráficos está o tempo necessário para o sensor detetar CO presente na atmosfera. Nos gráficos seguintes (Figura 41 e Figura 42) é possível observar um decréscimo no valor de resistividade para cada uma das medições, até que, para um determinado tempo, estabiliza.

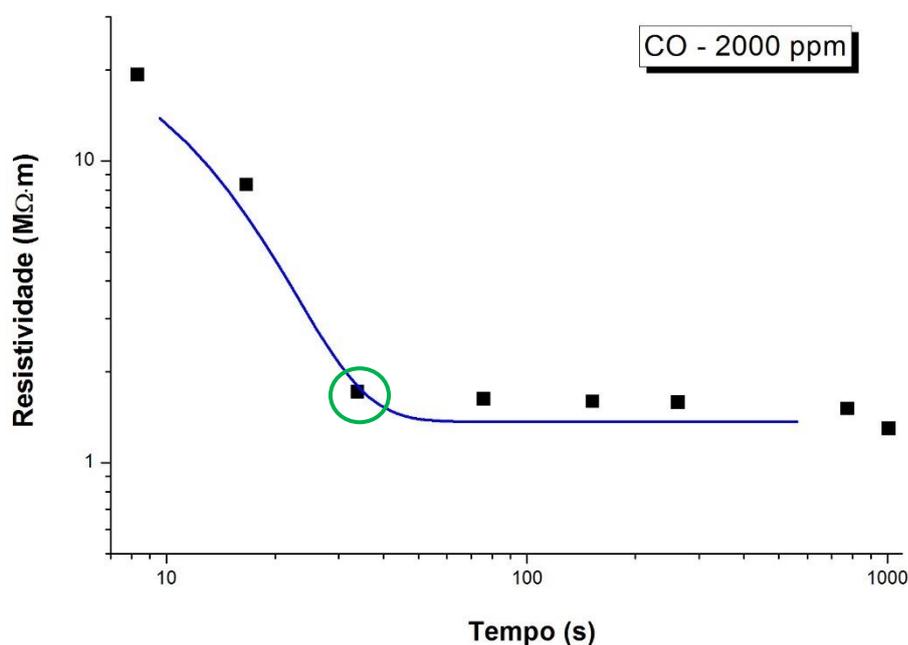


Figura 41- Gráfico representativo da variação da resistividade (MΩ·m) em função de um tempo de 1000 s, uma frequência de ≈ 68 KHz e uma concentração de CO de 2000 ppm: onde foi utilizado um filme constituído por nanopartículas, com espessura de aproximadamente 47 μm de espessura e uma temperatura de operação 150 °C.

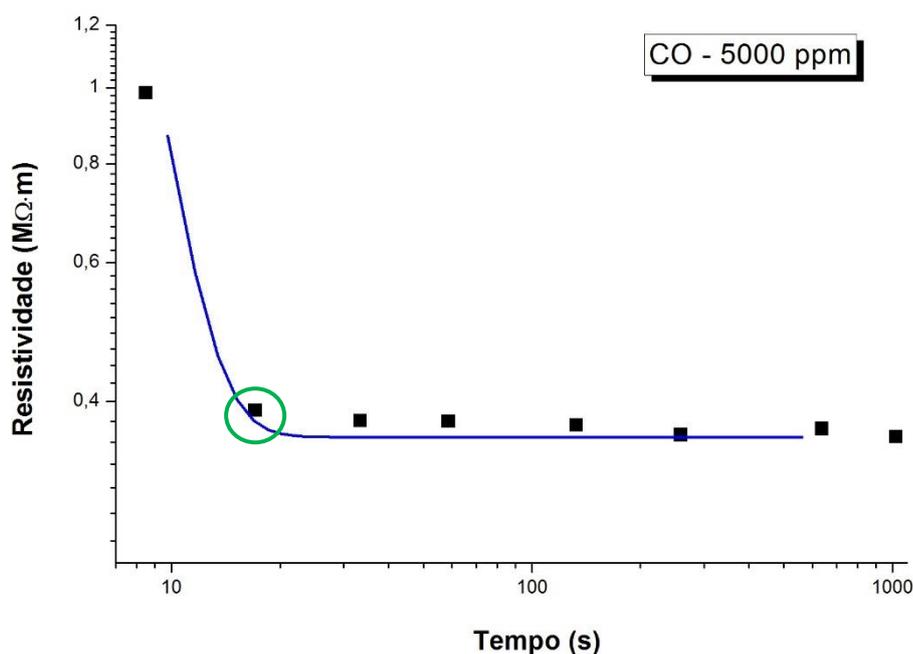


Figura 42- Gráfico representativo da variação da resistividade ( $M\Omega\cdot m$ ) em função de um tempo de 1000 s, uma frequência de  $\approx 68$  KHz e uma concentração de CO de 5000 ppm: onde foi utilizado um filme constituído por nanopartículas, com espessura de aproximadamente  $47\ \mu m$  de espessura e uma temperatura de operação  $150\ ^\circ C$ .

Quando comparados os dois gráficos (Figura 43), além de apresentarem uma clara resposta a CO, pode-se observar que para o gráfico em que foi utilizada uma concentração mais baixa de CO (2000 ppm), a resistividade registada inicial é de aproximadamente  $19\ M\Omega\cdot m$ , significativamente mais elevada do que para a resistividade inicial onde foi utilizada uma concentração de 5000 ppm, que por sua vez foi de  $1\ M\Omega\cdot m$ . A explicação desta diferença pode estar no “envenenamento” do filme depois da primeira exposição e retenção no filme. O que permitiu a que uma pequena concentração de CO se tenha mantido no interior do filme, mantendo a sua resistividade em valores mais baixos do que a resistividade inicial para a primeira medição com 2000 ppm de CO. Esta explicação pode ser ainda corroborada pelo facto de que a resistividade final registada para uma primeira medição (com 2000 ppm) se apresentar muito próxima do valor da resistividade inicial da segunda medição (com 5000 ppm).

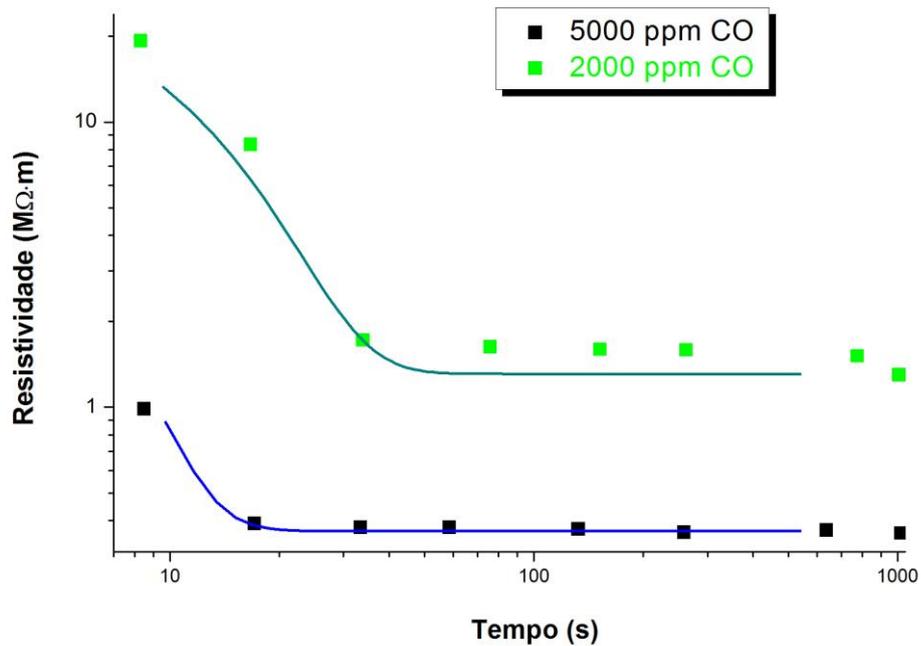


Figura 43-Comparação de gráficos representativos da variação da resistividade ( $M\Omega \cdot m$ ) em função de um tempo de 1000 s, uma frequência de  $\approx 68$  KHz e uma concentração de CO de 2000 e 5000 ppm: onde foi utilizado um filme constituído por nanopartículas, com espessura de aproximadamente  $47 \mu m$  de espessura e uma temperatura de operação  $150^\circ C$ .

Quanto aos tempos de resposta apresentados pelos diferentes gráficos, é notório que para a medição com uma maior concentração de CO (Figura 42) se regista um valor mais pequeno, na ordem dos 17 s, comparativamente com o tempo de resposta para a medição com uma concentração de CO de 2000 ppm, sendo este último de 33 s. Estes resultados vão de encontro aos esperados na medida em que para concentrações de gases superiores, são esperados tempos de resposta menores [49].

Para determinar a sensibilidade do sensor ( $\eta_s$ ) para cada uma das concentrações de CO, a fórmula a utilizar será:

$$\eta_s = \frac{\text{Resistividade}_{ao\ ar}}{\text{Resistividade}_{ao\ CO}} \quad (5)$$

Através da fórmula anterior, para  $[CO] = 2000$  ppm o valor registado de sensibilidade é de aproximadamente 11,22 e para  $[CO] = 5000$ , o valor de sensibilidade é de 2,53. O que permite perceber que para uma concentração de 2000 ppm é dada uma maior

sensibilidade do que para uma concentração de CO de 5000 ppm. Um valor de sensibilidade superior para uma concentração menor pode ser explicado pelo facto de que para uma concentração de CO superior (na segunda medição), a resistividade inicial era consideravelmente mais baixa e estaria já sujeita a CO antes do início das medições. Considerando que para a segunda medição de CO a uma concentração de 5000 ppm a resistividade inicial é igual à primeira medição, o valor de sensibilidade aumentaria para cerca de 49, o que já iria de encontro ao esperado para uma maior concentração de CO em termos de valor de sensibilidade.

Quando comparados estes valores de sensibilidade para com outras nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> descritas na literatura, é possível verificar q o valor de sensibilidade de 11,22 para [CO]= 2000 ppm já foi obtido para concentrações de CO menores, como em Soumen Das *et al* em 2010 [25] (sensibilidade de 10 para [CO] = 50 ppm a uma temperatura de 250 °C), apesar de a temperatura utilizada pelo trabalho de Soumen Das *et al* em 2010 [25] ser superior à utilizada neste trabalho. Estes dados levam a querer que a utilização desta morfologia (nanopartículas) pode não ser a mais indicada para se atingir valores de sensibilidade superiores a concentrações de CO de cerca de 10 ppm, visto que tal como descrito em 1.2 – Sensores de gases, o valor de concentração de CO no ar não deve exceder os 9 ppm para uma h de exposição média de 8 h.

### 3.3.2 Nanobastonetes

Para avaliar a sensibilidade de um filme depositado com nanobastonetes de SnO<sub>2</sub>, tal como para os filmes constituídos por nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, também seria medida a resistividade (MΩ·m) do filme em função do tempo através de estudos de impedância. Contudo, problemas encontrados aquando a etapa da fixação de fios condutores aos eléctrodos depositados na amostra, impossibilitaram este estudo. Os problemas serão descritos seguidamente.

Após a colocação de pasta de prata para fixar os fios condutores à amostra, foi possível notar que quando a pasta secava, o filme era arrancado do substrato e impossibilitava a

formação de um circuito elétrico com o filme, levando assim a uma incapacidade de medir a diferença de resistividade no filme aquando a injeção de gás no interior do forno. Na imagem seguinte (Figura 44), é notória a destruição do filme após diversas tentativas de fixar o fio condutor, no eléctrodo depositado na amostra.



*Figura 44-Filmes de nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> destruídos após tentativas de fixação de fios condutores ao eléctrodo depositado na amostra.*

O facto de o filme não ter uma boa adesão ao substrato, vai de encontro ao analisado anteriormente (3.1 – Síntese de pós) nas micrografias SEM, onde os nanobastonetes aparentavam ter uma má adesão ao substrato. Também a elevada porosidade deste filme permitia que em muitos casos, a pasta de prata ainda húmida, entrasse em contacto com o filme quando era colocada um pouco fora do eléctrodo substrato, tendo por sua vez também incapacitado a medição da alteração de resistividade.

Todos estes fatores levaram a que a medição da alteração da resistividade em filmes depositados com nanobastonetes de SnO<sub>2</sub> e posterior comparação com filmes constituídos por nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, não tivesse sido possível.



## **4 Conclusões**



Neste trabalho, nanopartículas de SnO<sub>2</sub> com diferentes morfologias (nanopartículas e nanobastonetes) foram sintetizadas através da técnica de síntese hidrotermal, e com a utilização do método de deposição eletroforética, foram depositadas em substratos de aço para formar filmes espessos. Depois de depositados os pós, os filmes foram sinterizados e submetidos a estudos de sensibilidade ao gás CO através de um analisador de impedâncias.

A caracterização de pós, que incluiu análises à composição mineralógica e morfológica das partículas, provou que eram ambas nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> monofásico, apresentavam diferentes morfologias (aciculares e bastonetes). Os filmes depositados com ambas as morfologias foram caracterizados em termos de composição mineralógica e morfológica (superfície e *secção transversal*). Estes dados permitiram perceber que estavam presentes filmes de SnO<sub>2</sub> puro, mas com características morfológicas distintas, sendo que filmes constituídos por nanopartículas aciculares aparentam ser mais densos e com uma maior ligação ao substrato do que filmes com nanobastonetes de SnO<sub>2</sub>. No entanto, filmes constituídos por nanobastonetes apresentam uma superfície mais uniforme e sem fissuras (características de um mais longo tempo de deposição eletroforética).

As suspensões utilizadas para deposição eletroforética para ambas as morfologias também apresentam diferenças, na medida em que para o uso dos nanobastonetes, foi necessária uma adição de uma solução de iodo à suspensão de etanol, TEA e SnO<sub>2</sub>, utilizada para deposição de nanopartículas. Esta adição possibilitou a deposição destes filmes, que, para uma suspensão de etanol e TEA, não permitia a adesão do pó ao substrato. Análises de potencial zeta, distribuição granulométrica e transmitância às suspensões, permitiram perceber diferenças entre as diferentes suspensões, sendo que no potencial zeta eram necessários valores de pH distintos para favorecer a deposição, e na transmitância, tornou-se evidente uma maior estabilidade dos nanobastonetes comparativamente com as nanopartículas, que depositavam mais depressa. Na distribuição granulométrica foi perceptível que no caso das nanopartículas, a suspensão apresentava valores de tamanho médio de partícula consideravelmente superiores aos bastonetes, 100 e 6 µm respetivamente.

Quanto ao estudo de impedâncias de ambos os filmes, foi registrado um valor de sensibilidade de  $\sim 11$  e  $\sim 3$  para concentrações de CO de 2000 e 5000 ppm no filme depositado com nanopartículas e espessura de aproximadamente  $47 \mu\text{m}$ , com uma frequência de 70 kHz e uma temperatura de operação de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para um filme constituído por nanobastonetes não foi possível realizar medidas, pois para estes, não foi possível conectar os fios condutores utilizados nas medições visto que o filme não se apresentava com uma boa adesão ao substrato e era facilmente arrancado. Para aumentar a adesão do filme de nanobastonetes de  $\text{SnO}_2$  e permitir assim a comparação da sua sensibilidade com o filme de nanopartículas, terá de ser realizado um novo estudo de deposição para estes pós. Outro fator importante num trabalho futuro será a otimização da análise das medidas elétricas, pois atualmente, o sistema utilizado não permite o estudo de concentrações de CO mais baixas, como 10 ou 20 ppm.

## Referências

1. Yamazoe N (1991) New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors Actuators B Chem* 5:7–19. doi: 10.1016/0925-4005(91)80213-4
2. Barsan N, Koziej D, Weimar U (2007) Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors Actuators, B Chem* 121:18–35. doi: 10.1016/j.snb.2006.09.047
3. Karthik TVK, Olvera M de la L, Maldonado A, Gómez Pozos H (2016) CO Gas Sensing Properties of Pure and Cu-Incorporated SnO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Study of Cu-Induced Modifications. *Sensors (Basel)*. doi: 10.3390/s16081283
4. APA (2009) *Qualidade do Ar em Espaços Interiores-Guia Técnico*. 1–53.
5. Fine GF, Cavanagh LM, Afonja A, Binions R (2010) Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors* 10:5469–5502. doi: 10.3390/s100605469
6. Fernandes A, Coelho H (1993) Intoxicação com monóxido de carbono. 331–333.
7. Nenov T, Yordanov SP (1996) *Ceramic Sensors: Technology and Applications*.
8. Chou J (2000) *Electrochemical Sensors. Hazard Gas Monit A Pract Guid to Sel Oper Appl*. doi: 10.1021/ac060637m.Electrochemical
9. Chou J (2008) *Infrared Gas Sensors*. In: *Hazard. Gas Monit. A Pract. Guid. to Sel. Oper. Appl.* pp 55–72
10. Chou J (2000) *Catalytic Combustible Gas Sensors. Hazard. Gas Monit. A Pract. Guid. to Sel. Oper. Appl.*
11. (IS) SS (2007) *Pellistor Application Note 5 Thermal Conductivity Sensors*. Sensors (Peterborough, NH)
12. Multiwarn A *Equipamentos de medição de gases*. pp 1–23
13. Arafat MM, Dinan B, Akbar SA, Haseeb ASMA (2012) Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: A review. *Sensors (Switzerland)* 12:7207–7258. doi: 10.3390/s120607207
14. (IS) SS (2016) *VQ600 Datasheet Pellistor Gas Sensor for Hazardous Areas*.
15. NGM2611-E13 : *Gas Sensors & Modules - Products - Figaro Engineering Inc*. <http://www.figarosensor.com/products/entry/tgs2610-c00.html>. Accessed 26 Oct 2016
16. Das S, Jayaraman V (2014) SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Prog Mater Sci* 66:112–255. doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003
17. Morrison SR (1981) Semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators* 2:329–341. doi: 10.1016/0250-6874(81)80054-6
18. Miller DR, Akbar SA, Morris PA (2014) Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing : A review. *Sensors Actuators B Chem* 204:250–272. doi: 10.1016/j.snb.2014.07.074

19. Kim H, Lee J (2014) Sensors and Actuators B : Chemical Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors : Overview. *Sensors Actuators B Chem* 192:607–627. doi: 10.1016/j.snb.2013.11.005
20. Yamazoe N, Kurokawa Y, Seiyama T (1983) Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors. *Sensors Actuators B Chem* 4:283–289. doi: 10.1016/0250-6874(83)85034-3
21. Wang Q, Wang C, Sun H, et al (2016) Microwave assisted synthesis of hierarchical Pd/SnO<sub>2</sub> nanostructures for CO gas sensor. *Sensors Actuators B Chem* 222:257–263. doi: 10.1016/j.snb.2015.07.115
22. Barsan N, Weimar UDO (2002) Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. 143–167.
23. Rane S, Arbuj S, Rane S, Gosavi S (2015) Hydrogen sensing characteristics of Pt-SnO<sub>2</sub> nano-structured composite thin films. *J Mater Sci Mater Electron* 26:3707–3716. doi: 10.1007/s10854-015-2889-3
24. Taylor P, Eranna G, Joshi BC, et al (2010) Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors — A Comprehensive Review Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors — A Comprehensive Review. 37–41. doi: 10.1080/10408430490888977
25. Das S, Kim DY, Choi CM, Hahn YB (2011) Structural evolution of SnO<sub>2</sub> nanostructure from coreshell faceted pyramids to nanorods and its gas-sensing properties. *J Cryst Growth* 314:171–179. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.151
26. Depero LE, Levrangi P, Sberveglieri G (1995) Structural Models for Cobalt-Tin Oxide Thin Films. *J Solid State Chem* 116:256–264. doi: 10.1006/jssc.1995.1211
27. Wang H, Liang J, Fan H, et al (2008) Synthesis and gas sensitivities of SnO<sub>2</sub> nanorods and hollow microspheres. *J Solid State Chem* 181:122–129. doi: 10.1016/j.jssc.2007.11.010
28. Batzill M, Diebold U (2005) The surface and materials science of tin oxide. *Prog Surf Sci* 79:47–154. doi: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002
29. Mittal M, Kumar A (2014) Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning. *Sensors Actuators, B Chem* 203:349–362. doi: 10.1016/j.snb.2014.05.080
30. Yang A, Tao X, Wang R, et al (2007) Room temperature gas sensing properties of SnO<sub>2</sub>/multiwall-carbon-nanotube composite nanofibers. *Appl Phys Lett* 91:133110. doi: 10.1063/1.2783479
31. Lee KC, Chiang YJ, Lin YC, Pan FM (2016) Effects of PdO decoration on the sensing behavior of SnO<sub>2</sub> toward carbon monoxide. *Sensors Actuators, B Chem* 226:457–464. doi: 10.1016/j.snb.2015.12.011
32. Lu AH, Salabas EL, Schuth F (2007) Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chemie - Int Ed* 46:1222–1244. doi: 10.1002/anie.200602866

33. Vásquez FC, Paraguay-Delgado F, Morales-Mendoza JE, et al (2016) Shape and size controlled growth of SnO<sub>2</sub> nano-particles by efficient approach. *Superlattices Microstruct* 90:274–287. doi: 10.1016/j.spmi.2015.12.014
34. Zhang DF, Sun LD, Yin JL, Yan CH (2003) Low-temperature fabrication of highly crystalline SnO<sub>2</sub> nanorods. *Adv Mater* 15:1022–1025. doi: 10.1002/adma.200304899
35. Sarkar P, Nicholson PS (1996) Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics and Application to Ceramics. *J Am Ceram Soc* 79:1987–2002. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x
36. Gardeshzadeh AR, Raissi B, Marzbanrad E (2008) Electrophoretic deposition of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using low frequency AC electric fields. *Mater Lett* 62:1697–1699. doi: 10.1016/j.matlet.2007.09.062
37. Gardeshzadeh AR, Raissi B, Marzbanrad E, Mohebbi H (2009) Fabrication of resistive CO gas sensor based on SnO<sub>2</sub> nanopowders via low frequency AC electrophoretic deposition. *J Mater Sci Mater Electron* 20:127–131. doi: 10.1007/s10854-008-9652-y
38. E. C, R. M (2012) Aplicação da técnica de deposição eletroforética para a obtenção de tubos cerâmicos de zircônia-ítria. *Cerâmica* 58:131–136. doi: 10.1590/S0366-69132012000100021
39. Gardeshzadeh AR, Raissi B (2010) SnO<sub>2</sub> gas sensor fabricated by low frequency alternating field electrophoretic deposition. *Mater Sci Semicond Process* 13:151–155. doi: 10.1016/j.mssp.2010.10.001
40. Taib H, Ab. Aziz SAB (2012) Effect of Voltage and Suspension Medium on Stannum Oxide (SnO<sub>2</sub>) Film Prepared by Electrophoretic Deposition (EPD). *Adv Mater Res* 626:480–484. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.626.480
41. Gunkaya G, Gurbuz M, Dogan A (2012) Electrophoretic Deposition of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles in Non-Aqueous Medium for Sensor Applications. 12–15.
42. Dolhen M. b, Mahajan A., Pinho R., et al (2015) Sodium potassium niobate (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>, KNN) thick films by electrophoretic deposition. *RSC Adv* 5:4698–4706. doi: 10.1039/c4ra11058g
43. Kaplas T, Kuzhir P (2016) Ultra-thin Graphitic Film: Synthesis and Physical Properties. *Nanoscale Res Lett* 11:54. doi: 10.1186/s11671-016-1283-2
44. Liu Y, Ren W, Zhao J, et al (2015) Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of lead-free BNT–BT piezoelectric thick films. *Ceram Int* 41:S259–S264. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.255
45. Jadhav PS, Patankar KK, Puri V (2016) Structural, electrical and magnetic properties of Ni-Co-Cu-Mn ferrite thick films. *Mater Res Bull* 75:162–166. doi: 10.1016/j.materresbull.2015.11.034
46. Wei F, Zhang H, Nguyen M, et al (2015) Template-free synthesis of flower-like SnO<sub>2</sub> hierarchical nanostructures with improved gas sensing performance. *Sensors*

Actuators, B Chem 215:15–23. doi: 10.1016/j.snb.2015.03.042

47. Fu Z, Vilarinho PM, Wu A, Kingon AI (2009) Textured Microstructure and Dielectric Properties Relationship of BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub> Thick Films Prepared by Electrophoretic Deposition. *Adv Funct Mater* 19:1071–1081. doi: 10.1002/adfm.200801000
48. Agilent (2009) Agilent Impedance Measurement Handbook.
49. Maziarz W, Kusior A, Trenczek-zajac A (2016) Nanostructured TiO<sub>2</sub>-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases. 1718–1726. doi: 10.3762/bjnano.7.164

