

LUCIANA NUÑEZ

**Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos
semicondutores.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Zaghete
Co-orientador: PhD. Rodrigo Parra

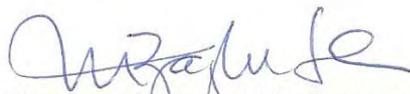
Araraquara
2009

LUCIANA NUÑEZ

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 28 de abril de 2009.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Maria Aparecida Zaghete Bertochi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, São Carlos

DADOS PESSOAIS

Nome: Luciana Nuñez
Filiação: Damazo Nuñez e Laida Pacanhan
Nascimento: 13/08/1985
Naturalidade: Foz do Iguaçu/ PR – Brasil

FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO

Graduação em Bacharelado em Química.

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE; Campus de Toledo/ PR, Brasil

PRODUÇÃO EM C,T & A RESULTANTES DESTE TRABALHO

Resumos publicados em anais de congressos

1. NUÑEZ, Luciana ; PARRA, Rodrigo ; ZAGHETE, Maria Aparecida . Influence of hydrothermal treatment temperature on the TiO₂ nanoparticles size and thin films prepared by spin-coating. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá. VII SBPMat, 2008.

2. NUÑEZ, Luciana ; PARRA, R ; ZAGHETE, Maria Aparecida . Influence of the synthesis route preparation on the characteristics of TiO₂ nanoparticles. In: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2007, Búzios. PTECH 2007, 2007.

Resumos aceitos para publicação em anais de congressos

1. NUÑEZ, Luciana ; PARRA, Rodrigo ; ZAGHETE, Maria Aparecida; VARELA, José Arana . Influência da razão de aquecimento do tratamento térmico sobre o caráter semiconductor de filmes finos de TiO₂ dopado com Cu e W.

53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, a ser realizado de 07 a 10 de junho de 2009, no Guarujá, SP.

2. NUÑEZ, Luciana ; PARRA, Rodrigo ; ZAGHETE, Maria Aparecida; VARELA, José Arana . Síntese de nanoparticulas de TiO₂ puro e dopado com Cobre e Tungstênio pelo método dos precursores poliméricos - Otimização da estrutura anatase.

53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, a ser realizado de 07 a 10 de junho de 2009, no Guarujá, SP.

3. NUÑEZ, Luciana ; PARRA, Rodrigo ; ZAGHETE, Maria Aparecida; VARELA, José Arana . Obtenção de filmes porosos de tio₂ pelo método dos precursores poliméricos.

53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, a ser realizado de 07 a 10 de junho de 2009, no Guarujá, SP.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora e amiga, professora Maria Aparecida Zaghete, pela orientação, amizade, ensinamentos de química e de vida, e por ter acreditado em mim.

Ao meu co-orientador PhD Rodrigo Parra pelos ensinamentos e orientação, e por toda a ajuda.

Aos colegas Raluka e Mário pelo auxílio instrumental, pelas discussões e pela paciência.

Aos técnicos Margarida, Neide e Rorivaldo pelas análises e discussões.

Aos colegas do grupo LIEC.

Aos professores Leinig, Reinaldo, Ernesto e Peter, pela colaboração, ajuda e discussões.

Aos meus pais: Damazo e Laida. Meus irmãos: Kinha, Chico, Cidão, Camilo, Tião, Beto, Rosana e Kitty, são essenciais em minha vida desde sempre. E as suas famílias.

A meus amigos de longas datas, sempre presentes: Elisa, Rosana, Eliana, Heve, Diego, Fran, Cris, Vane, Carneiro. A todos aqueles os quais conheci nesta cidade, em especial a alguns deles, que por diversos motivos se fizeram especiais para mim: Letícia, Rodrigo, Paloma, Gisele (1), Mari, Stela, Junior, Jana, Flávia, Naly, Éderson, Sayo, Grazi, Gisane, Gisele (2), Glenda, Márcio, Chiquinho.

A CAPES pela bolsa concedida. Ao CNPq e a FAPESP pelos recursos concedidos ao laboratório.

Sobre tudo e todos, o meu agradecimento a Deus, pois sem Ele nada disso existiria em minha vida.

**"Aquilo que não me mata, só me fortalece."
(Friedrich Nietzsche)**

DEDICO À MINHA FAMÍLIA

RESUMO

Materiais com potencial para aplicação como sensores de gás tem sido estudados desde meados dos anos 70. Conhecer o comportamento destes materiais é de fundamental importância para o sucesso de pesquisas nesta área. No presente trabalho foram sintetizadas amostras de dióxido de titânio puro e dopado com os seguintes metais: alumínio, lantânio, cobre ou tungstênio utilizando os métodos Pechini e sol gel. As amostras foram obtidas na forma de pó e filmes finos por ambos os métodos. Na preparação dos pós foram usadas duas rotas de processamento para ambos. No método Pechini variou-se a temperatura de calcinação e a concentração do dopante, no método sol gel variou-se a concentração do dopante e o procedimento, inserindo tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. Os pós obtidos apresentam tamanhos de partículas nanométricos com áreas superficiais entre 8 e 190 m²/g, valores de energia do band gap óptico entre 2,58 a 3,47 eV. Na preparação dos filmes a partir de solução Pechini variou-se a razão de aquecimento, durante o tratamento térmico, a concentração dos dopantes e presença de polietilenoglicol na solução. Na preparação dos filmes obtidos a partir de sol gel variou-se a concentração dos dopantes. Todos os filmes foram depositados sobre substrato de silício recoberto com uma camada de 300nm de óxido de silício, utilizando o processo spin-coating. Obteve-se indicativo de resposta sensora a O₂ nos filmes dopados com lantânio, cobre ou tungstênio, obtidos a partir de solução Pechini, e para o filme dopado com alumínio a partir de método sol gel.

Palavras chaves: TiO₂, sensor, filmes finos.

ABSTRACT

Materials with potential applications as gas sensor have been studied since the mid seventies. The success of researchers in this area is strongly dependent on the knowledge of the behavior of these materials. In the present work, both pure and aluminum-, lanthanum-, copper- or tungsten-doped titanium dioxide samples were synthesized by the Pechini and sol gel methods. Samples were obtained as powders and thin films. Powders were prepared by two routes in each of the processes. Sintering temperature and dopant concentration were varied in the Pechini method, whereas the dopant concentration and synthesis process were varied in the sol gel method, in which the microwave-assisted hydrothermal synthesis was implemented. The powders presented nanometric particles with specific surface areas between 8 and 190 m²/g, optical band-gap energies among 2.58 and 3.47 eV. Films were deposited by means of spin-coating technique onto silicon substrates covered with a 300 nm silicon oxide layer. Films doped with La, Cu and W obtained by the Pechini method, and films doped with Al obtained by the sol gel method, showed response towards O₂.

Key words: TiO₂, sensor, thin films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas do TiO ₂	26
Figura 2: Esquema de transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução de semicondutores.	28
Figura 3: Esquema de formação da camada de Debye nas partículas de óxidos semicondutores do tipo n. As espécies O ⁻ são liberadas somente a temperaturas maiores do que 520°C. Adaptado da referência 3.	30
Figura 4: Influência do tamanho de partícula na condutividade. Referencia 35.	31
Figura 5: Reações envolvidas no processo Pechini.	34
Figura 6: Rota de síntese da solução de citrato de titânio.	40
Figura 7: Rota de obtenção dos pós de TiO ₂ puro e dopados pelo método Pechini no processamento II.	42
Figura 8: Obtenção das suspensões de partículas via método sol gel- processo I.	47
Figura 9: Obtenção das suspensões de partículas via método sol gel- processo II.	48
Figura 10 : Curvas TG/DTA do precursor polimérico calcinado a 380 °C em atmosfera de ar sintético com vazão em 50 mL/min., razão de aquecimento de 20 °C/min e massa de 10 mg.	51
Figura 11: Difratoformas de raios X dos pós de TiO ₂ puro obtido pelo método Pechini – processamento I.	53
Figura 12: Difratoformas de raios X dos pós TCu5 e TiO ₂ -500°C, obtidos pelo método Pechini–processamento I.	54
Figura 13: Difratoformas de raios X dos pós TW5 e TiO ₂ -500°C, obtidos pelo método Pechini–processamento I.	54
Figura 14: Difratoformas de raios X dos pós TCu10 e TiO ₂ -500°C, obtidos pelo método Pechini–processamento I.	55
Figura 15: Difratoformas de raios X dos pós TW10 e TiO ₂ -500°C, obtidos pelo método Pechini–processamento I.	56
Figura 16: Difratoformas de raios X dos pós TAl e TiO ₂ , obtidos pelo método Pechini – processamento II.	57
Figura 17: Difratoformas de raios X dos pós TLa e TiO ₂ , obtidos pelo método Pechini – processamento II.	57
Figura 18: Difratoformas de raios X dos pós TCu e TiO ₂ , obtidos pelo método Pechini – processamento II.	58
Figura 19: Difratoformas de raios X dos pós TW e TiO ₂ , obtidos pelo método Pechini – processamento II.	58
Figura 20: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós TCu e TiO ₂ -500°C obtidos pelo método Pechini –processamento I.	59
Figura 21: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós TW e TiO ₂ -500°C obtidos pelo método Pechini –processamento I.	60
Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos pelo método Pechini –processamento II.	61
Figura 23: Micrografias FEG-SEMDos pós TCu obtidos pelo processamento I. a) TCu5-500; b) TCu5-600, c) TCu10-500; d) TCu10-600.	65
Figura 24: Micrografias FEG-SEM dos pós TW obtidos pelo processamento I. a) TW5-500; b) TW5- 600, c) TW10- 500; d) TW10 - 600.	66
Figura 25: Micrografias FEG-SEM de TiO ₂ obtido pelo método Pechini- processamento II.	68
Figura 26: Micrografias FEG-SEM dos pós TAl obtidos pelo processamento II. a) TAl 0, 5; b) TAl5.	69

Figura 27: Micrografias FEG-SEM dos pós TLa obtidos pelo processamento II. a) TLa 0,5; b) TLa5.	69
Figura 28: Micrografias FEG-SEM dos pós TCu obtidos pelo processamento II. a) TCu0,5; b) TCu5; c) TCu15.....	70
Figura 29: Micrografias FEG-SEM dos pós TW obtidos pelo processamento II. a) TW0,5; b) TW5; c) TW15	71
Figura 30 Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TCu obtidos pelo método Pechini processamento I.....	72
Figura 31: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TW obtidos pelo método Pechini processamento I.....	73
Figura 32: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO ₂ , TAl e TLa obtidos pelo método Pechini processamento II.....	74
Figura 33: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO ₂ , TCu e TW obtidos pelo método Pechini processamento II.....	75
Figura 34: Difratoograma de raios X dos filmes TAl-5 e TLa-5 obtidos a partir de solução Pechini, depositadas por spin coating.....	76
Figura 35: Difratoogramas de raio X dos filmes TCu obtidos a partir de solução Pechini, depositadas por spin coating.....	77
Figura 36: Difratoogramas de raio X dos filmes TW obtidos a partir de solução Pechini, depositadas por spin coating.....	77
Figura 37: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes TiO ₂ /TAl/TLa obtidos pelo método Pechini.	78
Figura 38: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes TiO ₂ /TCu obtidos pelo método Pechini.	79
Figura 39: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes TiO ₂ /TW obtidos pelo método Pechini.	79
Figura 40: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TAl5- 1°C/min, b) TLa5- 1°C/min.	82
Figura 41: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TCu5- 1°C/min, b) TCu5- 3°C/min; c)) TCu5- 5°C/min; d) TCu 10- 1°C/min.....	83
Figura 42: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TCu5- PEG20000, b) TCu10- PEG20000; c)) TCu5-LBL; d) TCu 10-LBL.	84
Figura 43: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TW5- 1°C/min, b) TW5- 3°C/min; c)) TW5- 5°C/min; d) TW10- 1°C/min.	85
Figura 44: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TW5- PEG20000, b) TW10- PEG20000; c)) TW5-LBL; d) TW 10-LBL.....	86
Figura 45: Testes de capacidade sensora a O ₂ dos filmes TAl e TLa obtidos pelo método Pechini.	87
Figura 46: Testes de capacidade sensora a O ₂ dos filmes TCu obtidos pelo método Pechini e emprego de PEG 1500 na fabricação.	89
Figura 47: Testes de capacidade sensora a O ₂ dos filmes TCu obtidos pelo método Pechini e emprego de PEG 20000 na fabricação.	90
Figura 48: Testes de capacidade sensora a O ₂ dos filmes TW obtidos pelo método Pechini e emprego de PEG 1500 na fabricação.	91
Figura 49: Testes de capacidade sensora a O ₂ dos filmes TCu obtidos pelo método Pechini e emprego de PEG 1500 na fabricação.	92
Figura 50: Curvas TG e DTA dos pós de TiO ₂ obtidos pelo método sol gel. Atmosfera de ar sintético (vazão em 50 mL/min.), razão de aquecimento de 20°C/min e massa de aproximadamente 10 mg.	94
Figura 51: Difratoogramas de raios X dos pós obtidos por sol gel- processo I.....	95

Figura 52: Difractogramas de raios X dos pós TAl obtidos pelo método sol gel- processo II. .	96
Figura 53: Difractogramas de raios X dos pós TAl obtidos pelo método sol gel- processo II. .	96
Figura 54: Difractogramas de raios X dos pós TCu obtidos pelo método sol gel- processo II..	97
Figura 55: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos pelo método sol gel- processo I.....	98
Figura 56: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos pelo método sol gel- processo II.	98
Figura 57: Micrografias FEG-SEM do pó de TiO ₂ obtido por sol gel- processo I.	101
Figura 58: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo I : a) TAl 0,5; b) TAl 5.	101
Figura 59: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo I : a) TCu 0,5; b) TCu 5.....	101
Figura 60: Micrografias FEG-SEM do TiO ₂ obtido por sol gel- processo II.	102
Figura 61: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo II : a) TAl 0,5; b) TAl 5.	102
Figura 62: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo II : a) TLa 0,5; b) TLa 5.	103
Figura 63: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo II: a) TCu 0,5; b) TCu 5.....	103
Figura 64: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO ₂ , TAl e TCu obtidos pelo método sol gel- processo I.....	104
Figura 65: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO ₂ , TAl, TLa obtidos pelo método sol gel- processo II.....	105
Figura 66: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO ₂ , TCu obtidos pelo método sol gel- processo II	106
Figura 67: Difractogramas de raios X dos filmes obtidos pelo método sol gel.	106
Figura 68: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes obtidos pelo método Pechini.	107
Figura 69: Filmes obtidos pelo método sol gel. a) filme TiO ₂ ; b) filme TAl5; c) filme TCu5.	109
Figura 70: Resposta sensora a O ₂ dos filmes obtidos pelo método sol gel.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras obtidas pelo métodos Pechini – Processamento I.....	41
Tabela 2 : Amostras obtidas pelo métodos Pechini – processamento II.	43
Tabela 3: Filmes obtidos pelo métodos Pechini.	44
Tabela 4: Amostras obtidas pelo método sol gel.....	48
Tabela 5: Filmes obtidos pelo métodos sol gel.	49
Tabela 6:Valores de área superficial dos pós obtidos pelo método Pechini.....	62
Tabela 7: Diâmetro médio de partícula dos pós obtidos pelo método Pechini- processamento I, calculado a partir das micrografias de FEG-SEM.	64
Tabela 8: Diâmetro médio de partícula dos pós obtidos pelo método Pechini-processamento II, calculado a partir das micrografias de FEG-SEM.	67
Tabela 9: Energia do band gap óptico dos pós obtidos pelo método Pechini – processamento I.	73
Tabela 10: Energia do band gap óptico dos pós obtidos pelo método Pechini- processamento II.	75
Tabela 11: Espessura e tamanho de partícula dos filmes.	80
Tabela 12:Valores de área superficial dos pós obtidos pelo método sol gel.	99
Tabela 13: Diâmetro médio de partícula dos pós obtidos pelo método sol gel, calculado a partir das micrografias de FEG-SEM.	100
Tabela 14: Energia do band gap óptico dos pós obtidos pelo método sol gel.....	104
Tabela 15: Espessura e tamanho médio de partícula dos filmes obtidos pelo método sol gel.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Eg – Energia do band gap óptico.
- DRX – Difractometria de Raios X.
- FEG-SEM – Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo.
- UV-Vis – Ultravioleta-visível.
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.
- TG – Termogravimetria.
- DTA – Análise térmica diferencial.
- TAI – TiO₂ dopado com alumínio.
- TAI0,5 – TiO₂ dopado com 0,5% em mol de alumínio.
- TAI5 – TiO₂ dopado com 5% em mol de alumínio.
- TLa – TiO₂ dopado com lantânio.
- TLa0,5 – TiO₂ dopado com 0,5% em mol de lantânio.
- TLa5 – TiO₂ dopado com 5% em mol de lantânio.
- TCu – TiO₂ dopado com cobre.
- TCu0,5 – TiO₂ dopado com 0,5% em mol de cobre.
- TCu5 – TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre.
- TCu10 – TiO₂ dopado com 10% em mol de cobre.
- TCu15 – TiO₂ dopado com 15% em mol de cobre.
- TCu5-500 – TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre e tratado a 500 °C.
- TCu5-600 – TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre e tratado a 600 °C.
- TCu10-500 – TiO₂ dopado com 10% em mol de cobre e tratado a 500 °C.
- TCu10-600 – TiO₂ dopado com 10% em mol de cobre e tratado a 600 °C.
- TW – TiO₂ dopado com tungstênio.
- TW0,5 – TiO₂ dopado com 0,5% em mol de tungstênio.
- TW5 – TiO₂ dopado com 5% em mol de tungstênio.
- TW10 – TiO₂ dopado com 10% em mol de tungstênio.
- TW15 – TiO₂ dopado com 15% em mol de tungstênio.
- TW5-500 – TiO₂ dopado com 5% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C.
- TW5-600 – TiO₂ dopado com 5% em mol de tungstênio e tratado a 600 °C.
- TW10-500 – TiO₂ dopado com 10% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C.
- TW10-600 – TiO₂ dopado com 10% em mol de tungstênio e tratado a 600 °C.

- TA15- 1°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de alumínio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min.
- TLa5- 1°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de lantânio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min.
- TCu5- 1°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min.
- TCu5 - 3°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 3°C/min.
- TCu5 - 5°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 5°C/min.
- TCu10 - 1°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 10% em mol de cobre e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min.
- TCu5- PEG 20000 – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre e tratado a 600 °C com razão de aquecimento de 1°C/min; contendo polietilenoglicol 20000 na composição da resina.
- TCu10- PEG 20000 – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min; contendo polietilenoglicol 20000 na composição da resina.
- TCu5 – LBL – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de cobre e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min; contendo polietilenoglicol 20000 na composição da resina precursora e inserção de uma camada de polietilenoglicol 1500 entre cada camada de resina
- TCu10 – LBL – filme de TiO₂ dopado com 10% em mol de cobre e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min; contendo polietilenoglicol 20000 na composição da resina precursora e inserção de uma camada de polietilenoglicol 1500 entre cada camada de resina.
- TW5- 1°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min.
- TW5 - 3°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 3°C/min.
- TW5 - 5°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 5% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 5°C/min.
- TW10 - 1°C/ min – filme de TiO₂ dopado com 10% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min.

TW5- PEG 20000 – filme de TiO_2 dopado com 5% em mol de tungstênio e tratado a 600 °C com razão de aquecimento de 1°C/min; contendo polietilenoglicol 20000 na composição da resina.

TW10- PEG 20000 – filme de TiO_2 dopado com 5% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min; contendo polietilenoglicol 20000 na composição da resina.

TW5 – LBL – filme de TiO_2 dopado com 5% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min; contendo polietilenoglicol 20000 na composição da resina precursora e inserção de uma camada de polietilenoglicol 1500 entre cada camada de resina

TW10 – LBL – filme de TiO_2 dopado com 10% em mol de tungstênio e tratado a 500 °C com razão de aquecimento de 1°C/min; contendo polietilenoglicol 20000 na composição da resina precursora e inserção de uma camada de polietilenoglicol 1500 entre cada camada de resina

LISTA DE SÍMBOLOS

nm – nanômetro (1 nano = 1×10^{-9} metro)

eV – elétronvolts.

μm – micrometro (1 micro = 1×10^{-6} metro)

SUMÁRIO

1- MOTIVAÇÃO	20
1.1- Sensores de gás	21
1.2- Sensores de estado sólido.....	22
1.3- Aplicação de óxidos semicondutores como sensor de gás.....	22
2-PROPRIEDADES E PRINCIPIO DE DETECÇÃO	24
2.1- TiO ₂ como sensor de gás.....	24
2.2- Propriedades do Dióxido de titânio.....	26
2.2.1- Estrutura cristalina	26
2.2.2- Propriedades eletrônicas.....	28
2.3- Filmes finos para aplicação como sensor de gás.....	28
2.4- Princípio de transcrição de resposta	29
2.5-Propriedades químicas e físicas de superfícies do óxido de metal.....	31
2.6- Fisissorção e quimissorção.....	32
2.7- Adsorção de O ₂	33
3- MÉTODOS DE SÍNTESE E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
3.1- Método dos precursores poliméricos.....	34
3.2- Método sol gel.....	34
3.3- Uso de micro-ondas.....	35
3.4- Difractometria de raios X.....	36
3.5- Espectroscopia de absorção no Infravermelho.....	36
3.6- Isotermas de adsorção - Método BET	37
3.7- Análise Térmica (TG-DTA).....	37
3.8- Espectroscopia de absorção no ultravioleta- visível (UV-Vís)	38
3.9- Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM).....	38
1.5- Objetivo	38
PARTE EXPERIMENTAL	39
4- MATERIAIS E MÉTODOS	39
4. 1-Obtenção do citrato de titânio:	39
4.2-Obtenção dos pós via método dos precursores poliméricos.....	40
4.2.1- Processamento I:	41
4.2.2- Processamento II:	42
4.3- Obtenção dos filmes via método dos precursores poliméricos:	43
4.4- Obtenção das suspensões de partículas via método sol-gel	46

4.4.1- Processo I	46
4.4.2- Processo II	47
4.5- Obtenção dos pós pelo método sol gel	48
4.6- Obtenção dos filmes via método sol gel	49
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO I – MATERIAIS OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI..	51
5.1- Pós obtidos pelo método Pechini	51
5.1.1-Análise Termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTA)	51
5.1.2-Difração de raios X (DRX)	52
5.1.2.1- Processamento I	52
5.1.2.2- Processamento II	56
5.1.3-Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	58
5.1.3.1- Processamento I	59
5.1.3.2- Processamento II	60
5.1.4-Análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET	61
5.1.5- Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM)	63
5.1.5.1- Processamento I	63
5.1.5.2- Processamento II	67
5.1.6- Espectroscopia de absorção no ultravioleta- visível (UV-Vis).....	71
5.1.6.1- Processamento I	72
5.1.6.2- Processamento II	74
5.2- Filmes obtidos pelo método Pechini	76
5.2.1-Difração de raios X (DRX)	76
5.2.2-Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	78
5.2.3-Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-SEM)	79
5.2.4- Teste de capacidade sensora a O ₂	87
5.2.5- Resumo geral dos resultados parciais do capítulo 5.....	93
6- RESULTADOS E DISCUSSÃO II – MATERIAIS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL GEL	94
6.1- Pós obtidos pelo método sol gel.....	94
6.1.1-Análise Termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTA)	94
6.1.2- Difratometria de raios X (DRX).....	95
6.1.2.1- Processo I	95
6.1.2.2- Processo II.....	95
6.1.3-Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	97
6.1.3.1- Processo I	97
6.1.3.2- Processo II.....	98
6.1.4- Análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET	99
6.1.5- Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM)	100
6.1.5.1- Processo I	100
6.1.5.2- Processo II.....	102
6.1.6- Espectroscopia de absorção no ultravioleta- visível (UV-Vis).....	103
6.1.6.1- Processo I	104
6.1.6.2- Processo II.....	105
6.2- Filmes obtidos pelo método sol gel.....	106

6.2.1- Difractometria de raios X (DRX).....	106
6.2.2-Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	107
6.2.3-Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-SEM)	107
6.2.4- Teste de capacidade sensora a O ₂	109
6.2.5- Resumo geral dos resultados parciais do capítulo 6.....	110
7- CONCLUSÕES.....	111
8- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
REFERÊNCIAS	114

1- MOTIVAÇÃO

O último século foi marcado por um crescimento exponencial do setor industrial que trouxe como efeitos o aumento significativo da poluição da água e do ar, principalmente em regiões densamente povoadas. Diversas medidas têm sido tomadas para diminuir a poluição, principalmente em rios e reservas de água. Entretanto, a poluição causada pela liberação de gases tóxicos ou reativos no ar atmosférico apresenta um maior grau de dificuldade de ser controlada devido às propriedades químicas destas misturas gasosas. O controle também é dificultado, pois os gases são transportados por vias aéreas e por fenômenos meteorológicos. As medidas adotadas nestes últimos anos estão focadas em controlar a fonte de formação destes gases.

O planejamento de medidas defensivas e eficazes que visem à diminuição destes poluentes requer o conhecimento qualitativo e quantitativo dos gases presentes no ar. Atualmente, as análises qualitativas e quantitativas de compostos gasosos são executadas quase que preferencialmente por técnicas analíticas, tais como espectroscopias, espectrometrias e cromatografia. Estes instrumentos analíticos clássicos conferem um alto grau de confiabilidade, pois são capazes de detectar mesmo traços de poluentes nas misturas. Seus inconvenientes são alto custo de manutenção, difícil portabilidade para análises *in situ*, e necessidade de técnico qualificado para a operação.

Outra forma bastante promissora de detecção destes gases é a utilização de dispositivos sensores que são práticos, pois permitem análises *in situ*, e podem ser operados por leigos. Estes dispositivos também vêm contribuir para o conhecimento da atmosfera a qual estamos expostos, em ambientes específicos bem como para a segurança pessoal, com sistemas de alarmes de gás de cozinha e monóxido de carbono.

Atualmente, a principal diferença entre os sensores de gás comerciais e os instrumentos analíticos clássicos é a relação custo e exatidão das análises. Os sensores de gás atuais apresentam em geral um menor custo, mas são menos precisos e tem um tempo de vida útil menor que um equipamento analítico clássico. No entanto, acredita-se que a exatidão e o tempo de vida podem ser melhorados com estudos de materiais mais sensíveis e estáveis [1].

1.1- Sensores de gás

Os diversos sensores de gás existentes operam com princípios de detecção baseados em diferentes tipos de medidas. Um sensor químico de gás é constituído por um dispositivo capaz de fornecer uma variação elétrica em resposta a uma mudança na pressão parcial de gás. Usualmente é composto por duas partes que são o elemento de detecção e o transdutor. O elemento de detecção é o material capaz de modificar suas propriedades químicas em função da concentração do gás no ambiente enquanto o transdutor transforma este sinal químico em um sinal elétrico[2,3].

Um sensor de gás, com alto grau de desempenho, deve possuir um conjunto de características incluindo alta sensibilidade e alta seletividade a poucos gases, sinal estável e reprodutivo, longo período de tempo de vida útil. O sensor para atender a estes requisitos deve apresentar:

- **adsorção de gás reversível.** Se este critério não for obedecido o sensor não apresentará reprodutibilidade sendo “envenenado” logo na primeira aplicação.
- **sensibilidade alta.** Porém, a interação entre o material e o gás deve ser fraca para que não haver mudanças na composição do elemento detector após a dessorção do gás.
- **seletividade alta.** O material deve responder preferencialmente para um número mínimo de gases. Este é o critério mais difícil de ser satisfeito e exige um estudo bastante minucioso. A fim de contornar a falta de seletividade tem-se fabricados dispositivos compostos por diversos sensores. O sistema é avaliado pelo estudo feito das concentrações parciais de cada gás na mistura, conferindo-se a resposta da mistura com os valores encontrados para cada gás individualmente da mistura.
- **tempo de resposta curto.** Foi definido como o tempo necessário para atingir 85% da resposta final, com relação ao gás de interesse, quando o material opera na temperatura de maior sensibilidade. Entretanto, esta não é uma regra, alguns trabalhos usam outras porcentagens da resposta final como parâmetro da resposta final para conferir o tempo de resposta [2-4].
- **estabilidade e reprodutibilidade.** A estabilidade por longo prazo está relacionada a estrutura e tamanho das partículas do material. A maior

dificuldade é obter materiais que permaneçam nanométricos quando utilizados por longo tempo em altas temperaturas.

As principais aplicações de sensores de gás estão relacionadas aos mais diferentes campos, tais como:

- **alarmes domésticos:** detectores de monóxido de carbono e gás de cozinha;
- **automóveis:** controle da qualidade do ar, sistemas de ventilação e exaustão;
- **ventilação:** qualidade do ar em garagens e estacionamentos fechados;
- **industrial:** segurança; controle de processos (atmosfera específica);
- **tráfego:** bafômetros;

1.2- Sensores de estado sólido

A vantagem dos sensores de estado sólido, sobre os demais sensores, está na miniaturização, facilidade de uso, dependência linear do sinal com a concentração, em uma larga faixa de concentrações do gás. Entretanto, não apresentam alta sensibilidade de detecção para concentrações muito baixas. O mecanismo de resposta de um sensor de estado sólido baseia-se na variação da condutividade elétrica do elemento detector. Quando o sensor é submetido a uma diferença de potencial na presença do(s) gás(es), sendo que o valor da corrente é diretamente proporcional à concentração de gás[1-3].

1.3- Aplicação de óxidos semicondutores como sensor de gás

Em 1952, Brattain e Bardeen relataram pela primeira vez um sensor de gás baseado em um semicondutor de germânio, o qual interagiu com diversos gases, e apresentou melhor resposta para o gás ozônio [5]. Anos mais tarde, em 1962, Seiyama preparou filmes finos de ZnO por evaporação térmica, e verificou que este material respondia como sensor para os gases de tolueno, éter etílico, álcool etílico, benzeno, propano e dióxido de carbono[6]. As pesquisas nesta área cresceram e atualmente uma ampla linha de sensores de óxidos semicondutores foram produzidos e patenteados. Hoje, muitos estudos sobre estes materiais estão em andamento visando melhorar o desempenho dos dispositivos comerciais de sensores

de óxidos semicondutores. A adição de dopantes pode resultar em um aumento ou em uma diminuição da sensibilidade, ou ainda tornar o material mais ou menos seletivo a determinados gases [2, 3, 7].

Em termos comerciais, apesar da ampla linha de aplicações dos sensores de gás, o mercado ainda é pequeno. Atualmente existem duas barreiras que dificultam a melhor aceitação dos sensores. A primeira é a falta de conhecimento das propriedades químicas e físicas dos materiais sensíveis obtidos por diferentes técnicas. Também é necessário conhecer os mecanismos microscópicos de interação do sensor com os gases. Assim, as pesquisas fundamentais sobre sensores químicos de gás devem ser intensificadas e os métodos e materiais novos melhor investigados[1-3].

Outra barreira ao uso destes sensores é a necessidade de se aproximar o desempenho dos sensores, oferecidos pelos fabricantes, às exigências de desempenho exigidas pelos usuários. Isto consiste basicamente em miniaturizar os sensores simultaneamente ao aumento da sensibilidade e da eficiência [1,2 ,7, 8].

2-PROPRIEDADES E PRINCIPIO DE DETECÇÃO

O princípio da detecção dos sensores de gás a base de óxidos semicondutores é baseado em uma modulação de suas propriedades de condução elétrica por moléculas de gás fixadas superfície do óxido. Nas temperaturas usuais de operação, entre 200 e 400 °C, os elétrons podem ser excitados termicamente e ao invés de passarem da banda de valência para a banda de condução são rearranjados gerando oxigênio com cargas -1 ou -2, na superfície do material, modificando a resistividade elétrica na camada superficial. A quantidade destas espécies adsorvidas é diretamente proporcional a concentração do gás no ambiente de análise respondendo proporcionalmente a uma variação na resistividade. [1-3, 7, 8].

2.1- TiO₂ como sensor de gás

Alguns trabalhos descritos na literatura sobre o estudo e aplicação de dióxido de titânio, na fase anatase, como material sensível a gases são citados a seguir:

Atashbar fez filmes de nanopartículas de TiO₂ por spin coating, a partir de uma solução sol-gel de anatase puro e dopado com Nb e Pt sobre substratos de alumina. Verificou sensibilidade de até 500 ppm para etanol, sendo que o material dopado com Pt mostrou a melhor resposta [9]. Atashbar produziu também filmes de TiO₂ e testou quanto a sensibilidade a O₂ e verificou resposta de até 1 ppm .[10]

Tang e colaboradores estudaram filmes finos de TiO₂ puro e dopado com Ce, Y, Sr e Tb, com estrutura anatase obtidos por sputtering. Observaram a sensibilidade destes filmes aos gases oxigênio, hidrogênio e etanol e concluíram que dentro das condições trabalhadas por eles os óxidos puros e dopados mostraram sensibilidade similar para o oxigênio e etanol, e baixa sensibilidade a hidrogênio [11].

Ferroni e colaboradores fizeram filmes de com misturas de óxidos de titânio e tungstênio por suttering magnético, verificaram que estes materiais apresentaram sensibilidade de até 20 ppm para NO₂ [12]

Devi e colaboradores produziram pós de dióxido de titânio puro e dopado com Nb pelo método sol gel e testaram com H₂ e CO₂. Observou-se uma sensibilidade para ambos os gases em concentrações por volta de 500 ppm. [13]

Frank e colaboradores produziram filmes espessos de anatase puro e dopado com La e Cu em concentrações de até 10% em mol. Verificaram comportamento semicondutor do tipo n para todas as amostras, testaram a resposta frente a CO e O₂. Realizaram um estudo destes gases isoladamente e em mistura e verificaram um aumento da seletividade a CO com o aumento da temperatura durante as medidas [2, 14].

A natureza de semicondutor do tipo p do TiO₂ foi verificada por Li e colaboradores em filmes finos depositados por spin coating a partir de uma solução sol gel de TiO₂ anatase dopado com Cr a 35% em mol. O sensor foi testado quanto a sensibilidade a NO₂ e O₂, apresentou resposta rápida e estável a O₂, detectando concentrações de 100 ppm quando operado a temperatura de 370°C [15].

Rosseini-Babaei e colaboradores obtiveram dióxido de titânio puro com estrutura anatase, por sol gel, e verificaram comportamento do tipo p. Os sensores produzidos foram testados quanto a sensibilidade a etanol, e apresentaram resposta linear para concentrações abaixo de 3000 ppm, acima desta concentração verificaram mudanças irreversíveis nos valores de resistividade elétrica, indicando perda de resposta sensora [16].

Choi e colaboradores produziram filmes de TiO₂ dopado com alumínio em diferentes concentrações. Os filmes foram obtidos a partir de partículas sintetizadas por complexação com ácido cítrico seguida de calcinação. Verificaram estrutura anatase e testaram a sensibilidade a CO₂ e O₂, obtiveram indicativos de resposta sensora, mas não conseguiram estabelecer a relação entre a concentração de alumínio, temperatura de tratamento térmico do materiais e resposta sensora [17].

Há diversos outros trabalhos na literatura sobre o uso de TiO₂ como material sensível a gás [18-25].

Nestes trabalhos tem-se verificado que o TiO₂ é o material que apresenta melhor estabilidade do sinal em atmosfera redutora, o que deve conferir resposta sensora mesmo a baixas concentrações de gases oxidantes, tais como o O₂. Entretanto, obter materiais com estabilidade e reprodutibilidade desta resposta na presença destes gases tem constituído a maior dificuldade ao se trabalhar com sistemas de TiO₂ [7, 9-25].

2.2- Propriedades do Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um material quimicamente estável e não tóxico, por isso, tem sido extensivamente estudado visando aplicações em sensores, pigmentos, catalisadores, fotocatalisadores, cosméticos, materiais fotoluminescentes, células solares [1-3,27-29].

2.2.1- Estrutura cristalina

Materiais em *bulk* de TiO_2 cristalizam-se em três estruturas distintas: rutilo, anatase e brooquita. As três diferentes fases cristalográficas do TiO_2 dependem principalmente do arranjo e da distância interatômica entre os átomos de titânio e oxigênio. A fase rutilo (tetragonal) apresenta densidade $4,26 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração 2,68, sendo que cada átomo de titânio está ligado a dois átomos de oxigênio a uma distância de $2,01 \text{ \AA}$ e outros quatro a $1,92 \text{ \AA}$, formando os átomos de oxigênio um octaedro distorcido. A fase cristalina anatase (tetragonal) possui densidade $3,84 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração entre 2,53 - 2,55 apresentando 2 átomos de oxigênio a $1,95 \text{ \AA}$ e outros quatro a $1,91 \text{ \AA}$. A estrutura brooquita é mais complexa apresentando seis átomos de oxigênio em distâncias não exatamente equivalentes, apresentando densidade $4,14 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração 2,58 [27,30]. A fase amorfa apresenta como características densidade de aproximadamente $3,65 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração variando entre 2,2 – 2,45. Na Figura 1 é possível observar as células unitárias das fases rutilo, anatase e brooquita.

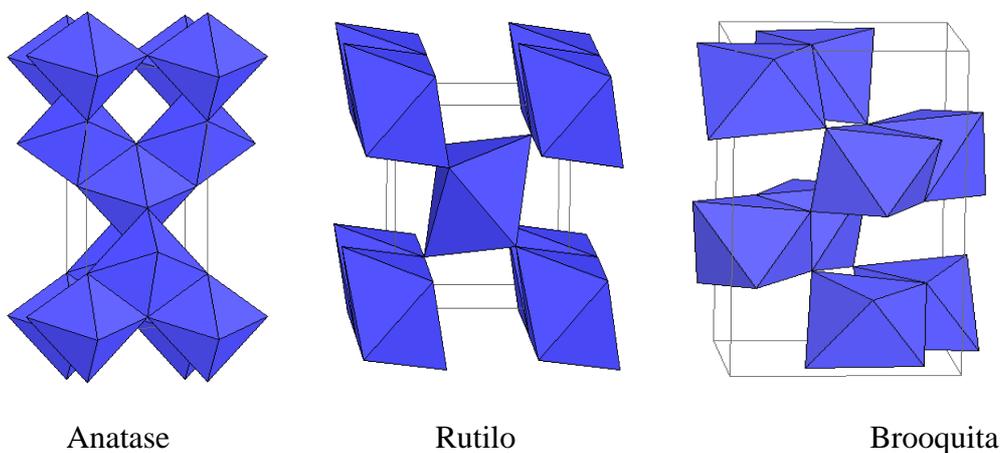


Figura 1: Estruturas cristalinas do TiO_2

Os parâmetros de rede das respectivas estruturas cristalinas são:

- anatase (tetragonal), $a = b = 3,78 \text{ \AA}$; $c = 9,50 \text{ \AA}$,
- rutilo (tetragonal), $a = b = 4,58 \text{ \AA}$; $c = 2,95 \text{ \AA}$;
- brooquita (romboédrica), $a = 5,43 \text{ \AA}$; $b = 9,16 \text{ \AA}$; $c = 5,13 \text{ \AA}$,

Rutilo é a fase estável enquanto anatase e brooquita são metaestáveis, porém as propriedades das fases anatase e rutilo são semelhantes entre si.

A transição de anatase para rutilo é irreversível pois trata-se da transição de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. Esta transição de fase ocorre pelos mecanismos de nucleação e crescimento. Em estruturas nanocristalinas a transição de anatase para rutilo é favorecida pela energia de superfície que favorece a nucleação e crescimento diminuindo a temperatura de transição de anatase para rutilo.[1, 27, 30]

Entretanto, trabalhando com diferentes técnicas de deposição de filmes de TiO_2 , Zhang chamou a atenção para uma relação entre o tamanho das partículas (formadas durante o processo de formação do filme) e a fase de TiO_2 formada. Em seu trabalho, observou que partículas pequenas da ordem de 14 nm aproximadamente formam preferencialmente estrutura anatase, enquanto que em partículas maiores do que 14 nm a fase rutilo tende a predominar [31]. Estes resultados podem ser compreendidos levando em consideração princípios termodinâmicos, onde ocorre a contribuição da energia superficial na energia total de formação da estrutura cristalográfica. Resultados apontam que a fase anatase tem menor energia superficial de formação do que a fase rutilo, pois estruturas com partículas pequenas apresentam uma maior concentração da fase anatase em relação à rutilo, com isso, a contribuição da energia superficial ao total de energia de formação seria maior, tornando a fase anatase mais estável do que a rutilo [30, 31].

A presença de mistura de fases em um material pode ser verificada por difração de raios X. Estas fases podem se formar em decorrência de diversos parâmetros durante o processamento e síntese, ou também devido a presença de dopantes formando segregação de fases. Entretanto, nem sempre a inserção de outro metal causará a formação de outras fases, este metal pode entrar na estrutura na forma substitucional ou intersticial. De modo geral, será intersticial se o dopante apresentar raio iônico menor do que 60% do valor do raio iônico do material, e será substitucional se o raio iônico do dopante apresentar diferença de até 15% com relação ao raio iônico do material do retículo. Considerando o raio iônico dos metais utilizados neste trabalho ($\text{Ti}^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$; $\text{Al}^{3+} = 0,51 \text{ \AA}$; $\text{La}^{3+} = 1,1 \text{ \AA}$; $\text{Cu}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$ e $\text{W}^{6+} = 0,91 \text{ \AA}$); o íon que deve causar maior distorção no retículo de dióxido de titânio é o

lantânio que apresenta raio iônico 62% maior do que o do Ti^{4+} . Alumínio e tungstênio apresentam raios iônicos 25% e 9% menor do que o do Ti^{4+} . O cobre apresenta raio iônico 6% maior do que o raio iônico do Ti^{4+} . Isto sugere que estes dopantes devem ser inserido como átomos substitucionais.

2.2.2- Propriedades eletrônicas

O dióxido de titânio puro é um semiconductor do tipo n. No entanto há relatos de que dopado pode apresentar caráter p [7, 26, 30]. Os elétrons da banda de valência podem ser excitados para a banda de condução por energia térmica ou pela absorção de um fóton, a energia desta transição assume valores diferentes para as diferentes fases de TiO_2 , 3,03 eV para a rutilo e 3,2 eV para a anatase [7, 26, 30-33].

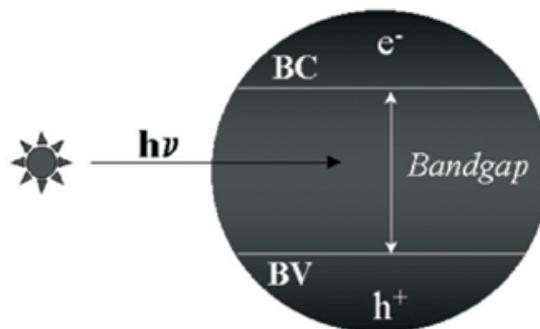


Figura 2: Esquema de transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução de semicondutores.

2.3- Filmes finos para aplicação como sensor de gás

A partir da década de 80 a necessidade de miniaturizar os sensores de gás levou ao estudo e desenvolvimento de filmes finos de semicondutores cerâmicos. Estes apresentam maior facilidade de conectividade a circuitos eletrônicos, menor voltagem de operação, tamanho e peso reduzido. Na década de 90, quando os avanços científicos possibilitaram um

melhor entendimento e domínio dos fenômenos químicos e físicos dos materiais policristalinos houve um impulso significativo no estudo dos sensores.[1, 3]

Quanto à forma, a qual o material semiconductor é disposto no sensor, há uma diversidade a se considerar. Pode se utilizar pastilhas, pós ou filmes, porem em todos os casos a superfície usada e da ordem de 1 cm^2 . Quando são utilizados filmes estes podem ser finos ou grossos, no entanto, deve se observar a área superficial conseguida por área de superfície recoberta. A razão área do substrato/área do filme pode ser aumentada por uma indução no aumento na porosidade do filme.[1, 3, 7]

Filmes finos podem ser desenvolvidos utilizando-se métodos de deposição químicos ou físicos. Ao se optar pela deposição química, geralmente em fase líquida, tem-se como principais vantagens a rapidez e o baixo custo associados ao recobrimento de grandes áreas. No entanto, alguns fatores devem ser considerados, tais como, alta taxa de deposição, recobrimento homogêneo do substrato e espessura uniforme, geralmente isso é possível quando a solução ou pasta da amostra a ser depositada apresentam concentração homogênea e viscosidade apropriada para a técnica de deposição escolhida[1-3, 7].

2.4- Princípio de transcrição de resposta

Watson e colaboradores [34] propuseram um modelo que descrevesse o princípio de transdução em óxidos semicondutores. O modelo está fundamentalmente baseado na reação entre as diferentes espécies de oxigênio adsorvido na superfície do semiconductor e o gás que entra em contato com esta superfície. O mecanismo exato de resposta não é muito simples e nem perfeitamente compreendido até o momento. À temperatura constante, e simplificada, pode-se dizer que o mecanismo de detecção ocorre quando as moléculas de oxigênio ao adsorverem-se na superfície do semiconductor promovem a formação de íons oxigênio, o que conduz ao surgimento de centros de dispersão carregados negativamente através da retirada de elétrons da banda de condução do semiconductor. Com a saída destes elétrons a resistividade do semiconductor aumenta, em semicondutores tipo n, quando as moléculas do gás redutor combinam-se com oxigênio adsorvido os elétrons podem ser devolvidos a banda de condução do semiconductor, Figura 3. Para semicondutores tipo p é esperado um aumento na resistividade elétrica quando moléculas redutoras se combinam com

os íons oxigênio na superfície. A região onde o movimento dos portadores de carga esta perturbado por estes centros, pode ser expressa pela camada de Debye (δ) [1-4, 7]

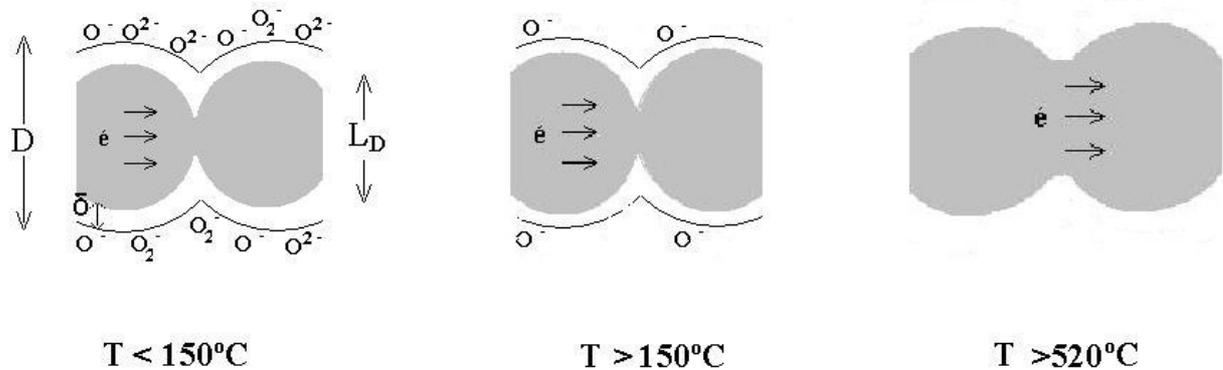


Figura 3: Esquema de formação da camada de Debye nas partículas de óxidos semicondutores do tipo n. As espécies O^- são liberadas somente a temperaturas maiores do que 520°C. Adaptado da referência 3.

A baixa conectividade entre as partículas dificulta o transporte de cargas pelo material e os contornos de grãos constituem barreiras de potencial dificultando a passagem da corrente elétrica pelo material sensor. Materiais em *bulk* apresentam duas resistências, a superficial e a resistência no corpo do material, além de que na região de fronteira entre os grãos os elétrons encontram dificuldade para a passagem ao outro grão, constituindo uma barreira de potencial através da qual os elétrons tem que transpor. Em nano cristais ocorre aumento no número de contornos de grãos e pescoços entre as partículas, no caso em que as nano partículas assumam diâmetro igual ou menor do que 2δ o material assume somente as propriedades de superfície e apresenta uma única resistência, além apresentar maior área superficial que possibilita maior adsorção de espécies de oxigênio na superfície do sensor, tornando-o mais sensível e minimizando a diferença de condutividade entre a superfície e corpo do material, exemplificado na Figura 4. [1-3, 7-35]

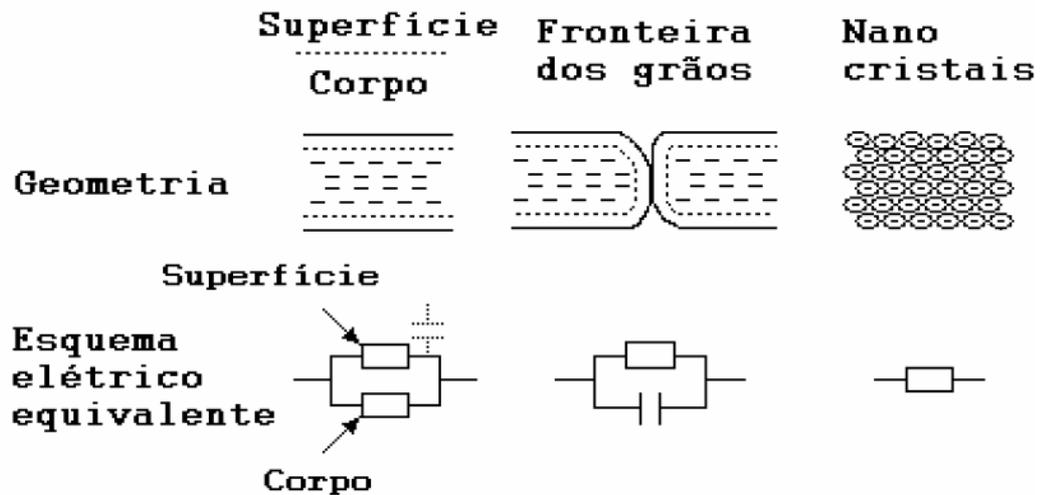


Figura 4: Influência do tamanho de partícula na condutividade. Referencia 35.

2.5-Propriedades químicas e físicas de superfícies do óxido de metal

Entre os modelos que descrevem o comportamento químico e eletrônico de uma superfície podem-se citar dois modelos principais: o modelo atomístico ou de superfície da molécula [36-38] e o modelo de banda [39]; sendo que o modelo atomístico descreve a superfície do sólido de forma contínua em termos dos sítios ou dos átomos superficiais e ignora a estrutura de bandas do sólido. Este é o modelo que melhor descreve os processos químicos em uma superfície contínua. Já o modelo de bandas descreve a superfície em termos dos níveis de energia eletrônica localizados disponíveis na superfície, descreve melhor a troca de elétrons entre o sólido e grupos em sua superfície, no entanto, ignora a presença de sítios preferenciais quanto a interação átomo-átomo, espécies na superfície e átomos vizinhos.

Para se entender as reações químicas que acontecem entre a superfície do óxido semiconductor e sua atmosfera gasosa os dois modelos devem ser considerados. Geralmente as superfícies destes materiais apresentam sítios de maior reatividade, os quais estão associados a imperfeições na superfície, tais como átomos que contenham orbitais desocupados ou semipreenchidos, átomos superficiais com uma esfera de coordenação não satisfeita, degraus, defeitos intersticiais. Toda heterogeneidade resulta em sítios que podem atuar doando, recebendo, trocando ou compartilhando elétrons com as bandas de energia do sólido. Estes níveis de energia do band gap exercem um efeito sobre as propriedades eletrônicas do sólido, principalmente em semicondutores.[39, 40]

2.6- Fisissorção e quimissorção

Quando uma superfície é exposta a uma atmosfera gasosa forma-se rapidamente uma camada de gás sobre a superfície. Esta camada de gás adsorvido pode ser formada por dois mecanismos, quimissorção ou fisissorção. O processo de liberação do gás da superfície é chamado de dessorção. A quimissorção e fisissorção diferenciam-se entre si fundamentalmente pela natureza da interação com a superfície. Na quimissorção a adsorção ocorre pela formação de ligações químicas propriamente ditas entre o adsorvente e o adsorbato, enquanto que na fisissorção a interação ocorre por forças intermoleculares. Moléculas adsorvidas fisicamente podem adsorver-se quimicamente por trocas de elétrons e formação de ligação química com a superfície. [1]. A adsorção em uma única camada é dada pelo grau de recobrimento, θ , o qual é definido por:

$$\theta = N/N_t \quad (1)$$

onde N é o número de sítios de adsorção ocupados e N_t é o número de sítios de adsorção disponíveis.[41]

Esta relação mostra o grau de recobrimento da monocamada de gás adsorvido em função apenas dos sítios de adsorção disponíveis e ocupados. De uma forma mais detalhada, o grau de recobrimento, θ , depende não somente da natureza do adsorvente e adsorbato, mas também da temperatura, energia de adsorção e dessorção e da pressão parcial do gás. Podendo ser bem exemplificada pela isoterma de Langmuir:

$$\theta = p_{\text{gas}} / (p_{\text{gas}} + K_{\text{des}}/K_{\text{ads}}) \quad (2)$$

onde p_{gas} é a pressão parcial do gás, K_{des} e K_{ads} são as constantes de dessorção e adsorção as quais são função da temperatura e das energias de dissociação e de ativação, respectivamente. A isoterma de Langmuir exemplifica a adsorção em monocamadas. Para a admissão de multicamadas pode-se usar as considerações de Brunauer-Emmet-Teller descritas no modelo da isoterma BET. [1, 39]

2.7- Adsorção de O₂

Em temperaturas entre 100 e 500°C o O₂ é quimissorvido na superfície do sensor na forma de espécies atômicas O⁻ e O²⁻ e molecular O₂⁻.



onde O₂^{gas} corresponde as moléculas de oxigênio no ambiente

e⁻ corresponde ao elétron que será doado a espécie de oxigênio adsorvida.

S corresponde aos sítios de quimissorção não ocupados por oxigênio. A concentração dos portadores de cargas livres (elétrons) é n_s.

O_{βS}^{α-} corresponde a espécie de oxigênio adsorvida. Com α igual a carga da espécie e β=1 para as espécies atômicas e β =2 para a forma molecular.

Esta relação ilustra como a resposta do sensor depende da concentração das moléculas de O₂, número de sítios ativos no semicondutor e recebe influência da forma da espécie O_{βS}^{α-} formada. Este processo de quimissorção de O₂ é dividido em duas partes: eletrônica e química. As moléculas de oxigênio adsorvidas fisicamente sobre a superfície do semicondutor recebem elétrons vindos da banda de valência formando as espécies O_{βS}^{α-} na superfície do semicondutor, evidenciando assim a quimissorção. O fator limitante é químico, a energia de ativação pois os fatores eletrônicos referem-se a quantidade de elétrons disponíveis na banda de valência do oxido semicondutor. Imediatamente após a passagem dos elétrons da banda de valência do oxido, estes devem chegar a superfície do semicondutor para que as moléculas de oxigênio sejam adsorvidas quimicamente nos sítios ativos do óxido, o fator limitante nesta etapa é a barreira de potencial a ser vencida pelos portadores até a superfície, neste caso o fator limitante é eletrônico[1, 3]

3- MÉTODOS DE SÍNTESE E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1- Método dos precursores poliméricos

Este método consiste basicamente na capacidade que a maioria dos cátions metálicos apresentam de formar quelatos estáveis quando reagem com um ácido α -hidroxicarboxílico. Quando se adiciona um poliálcool ao complexo formado tem se uma reação de poliesterificação que ocorre a aproximadamente 100°C. A pirólise do polímero é feita em torno de 300°C com liberação de CO₂ e H₂O. Para a obtenção de pós após a pirólise realiza-se a desagregação em almofariz, a seguir o pó é levado ao forno para calcinação em temperaturas pré estabelecida por TG/DTA.

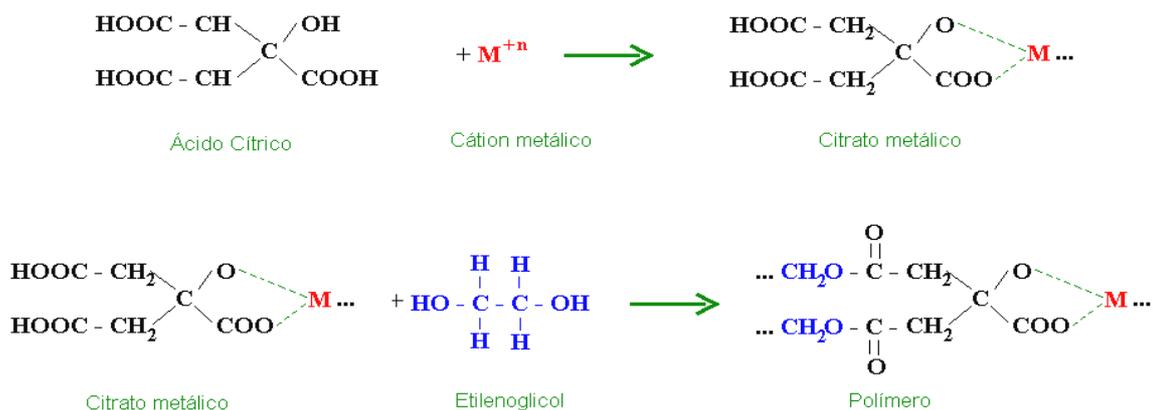


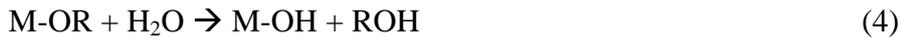
Figura 5: Reações envolvidas no processo Pechini.

A principal vantagem deste método é a homogeneidade na distribuição dos cátions. A desvantagem é a dificuldade de se controlar o tamanho de partícula pois o processo de calcinação gera aglomerados. [42, 43]

3.2- Método sol gel

O método sol gel baseia-se na reação de polimerização de compostos inorgânicos, tais como acetatos hidratados, nitratos ou alcóxidos (OR) de diferentes metais.

O precursor é hidrolisado gerando um grupo hidróxi ligado ao metal, M-OH, cuja condensação leva à formação de ligações -M-O-M-. A polimerização destas unidades, após várias etapas de condensação, forma um polímero representado por (MO)_n. Segundo Livage [44] as reações envolvidas nesta síntese são descritas da seguinte forma (partindo de um precursor alcóxido)



Uma das dificuldades do procedimento sol-gel é a dificuldade de se controlar a etapa de hidrólise. Em alguns casos, mesmo agitando-se vigorosamente, a taxa de hidrólise é tão alta que o produto formado precipita imediatamente após a adição de água. Isso nem sempre é interessante, especialmente quando se busca um bom controle sobre as etapas das reações envolvidas na síntese. Uma taxa de hidrólise mais baixa propicia a obtenção de materiais com maior área superficial de interesse em processos catalíticos.

A vantagem deste método é a baixa temperatura de síntese e a grande reatividade superficial. A desvantagem é a dificuldade de se controlar a hidrólise para a obtenção de um sol estável [44].

3.3- Uso de micro-ondas

O uso de micro-ondas na síntese de materiais tem se mostrado eficiente e vantajoso na síntese de óxidos [45]. A vantagem encontra-se na alta eficiência, baixas temperaturas e alta cristalinidade dos óxidos obtidos, quando comparado a outras rotas de síntese. As micro-ondas também podem ser utilizadas como um tratamento posterior a síntese. Por exemplo, quando se tem um material amorfo, nesta aplicação, o uso de micro-ondas pode ser feito visando a recristalização do material. Tanto na síntese como no tratamento térmico hidrotermal assistida por micro-ondas obtém-se partículas estáveis com alto grau de cristalinidade. Materiais que apresentam mais de uma estrutura cristalina podem ter a formação destas fases melhor

controlada, com variações de temperatura e pressão, durante a síntese assistida por micro-ondas.

O princípio desta técnica baseia-se no uso das ondas eletromagnéticas, com energia na faixa de micro-ondas (2,45 GHz), para interagir com moléculas, as quais interagem com os dipolos permanentes ou induzidos na fase líquida, resultando em um rápido aquecimento devido a rotação molecular. A exigência para a utilização de micro-ondas é que o solvente ou a solução contenham moléculas que sejam polares. As principais vantagens do uso de micro-ondas são a possibilidade de se ter um melhor controle sobre as fases formadas, rápido aquecimento e menor tempo de reação.[46]

3.4- Difractometria de raios X

O método de difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural empregada na identificação de fases de materiais. Neste trabalho esta técnica foi utilizada para identificar as diferentes fases cristalinas presentes de pós e filmes. [47].

3.5- Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada na absorção, pelas moléculas, de radiação no infravermelho. Essa radiação promove transições de energia nos níveis vibracionais e rotacionais. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas as quais correspondem a níveis vibracionais de energia da molécula, os quais são excitados pela absorção de luz em comprimentos de onda específicos da região do infravermelho. [48]

3.6- Isotermas de adsorção - Método BET

O estudo das isotermas de adsorção de gases inertes sobre a superfície das partículas de um determinado material é o método mais comum para a determinação da área superficial do material, volume e forma dos poros. Existem diversos modelos que descrevem uma isoterma de adsorção os quais podem ser representados por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. O modelo de isotermas mais utilizado é o de Brunauer, Emmett, Teller (BET) .[4, 49] Neste trabalho, a medida de área superficial foi realizada utilizando o modelo BET.

3.7- Análise Térmica (TG-DTA)

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.[50] Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTA), as quais são definidas por:

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada [50].

Análise termogravimétrica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [50].

Estas análises foram realizadas para a determinação da temperatura mínima para a eliminação da matéria orgânica das suspensões ou soluções precursoras para a obtenção dos pós e filmes.

3.8- Espectroscopia de absorção no ultravioleta- visível (UV-Vís)

Os semicondutores são caracterizados por apresentar um gap de energia (E_g) entre suas bandas de valência (BV) e de condução (BC). A espectrofotometria de absorção na região do UV-Vís pode ser utilizada para a determinação do valor deste gap. O espectro de absorção de sólidos amorfos diferem do espectro dos sólidos cristalinos pela ocorrência de uma calda, próxima a valores de menor energia. Sendo que os materiais cristalinos podem também apresentar esta calda se houver sub-níveis de energia dentro do valor do band gap do material. Materiais com esta característica óptica podem apresentar propriedades especiais, pois com menor valor de energia de transição $BV \rightarrow BC$ pode ocorrer fotoluminescência, eletroluminescência e fotocondutividade.[51-53]

Através da análise de absorção no ultravioleta-visível é possível determinar o valor do band gap óptico através da teoria de Kubelka Munk [52] como realizado neste trabalho.

3.9- Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)

Nesta modalidade de microscopia um feixe de elétrons é incidido sobre a amostra que é submetida a altíssimo vácuo, uma série de lentes eletromagnéticas é utilizada para focalizar o feixe de elétrons e ampliar o sinal transmitido. A interação das ondas eletromagnéticas com a amostra resulta em mudanças tanto na amplitude quanto na fase da onda, e estas mudanças resultam na formação do contraste nas imagens. Esta microscopia permite a focalização de imagens até o tamanho nanométrico.[54]

1.5- Objetivo

O objetivo é sintetizar e caracterizar nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores de interesse tecnológico, estabelecendo as condições de processamento de cada material visando atingir propriedades que permitam aplicação em dispositivos sensores ou absorptivos.

PARTE EXPERIMENTAL

4- MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos utilizados de síntese empregados neste trabalho foram o método Pechini e sol gel.

Através do método Pechini foram obtidos pós de TiO_2 dopados com Al, La, Cu e W, através de duas rotas de processamento dos pós, chamados de processamento I (Item 4.2.1) e processamento II (Item 4.2.2). Os filmes foram obtidas a partir da deposição de solução contendo o citrato de titânio e os respectivos dopantes (Item 4.3).

Utilizando o método sol gel foram obtidas partículas de TiO_2 puro e dopado com Al, La e Cu por duas rotas de síntese, Processo I (Item 4.4.1) e Processo II (Item 4.4.2). Os filmes foram depositados (Item 4.6) a partir da suspensão de partículas obtidas no Processo I.

4.1- Obtenção do citrato de titânio:

Os reagentes isopropóxido de titânio($\text{Ti}(\text{OPr})_4$, Aldrich 97%), ácido cítrico (Aldrich, PA) e etilenoglicol (Aldrich, PA) foram usados nas razões de 1:4:16 em mol. O etilenoglicol foi aquecido a 60 °C sob agitação e o isopropóxido de titânio foi adicionado mantendo-se a agitação até a solução tornar-se límpida. Em seguida adicionou-se o ácido cítrico, elevou-se a temperatura até 90 °C e manteve-se a mistura sob agitação por 120 minutos. A Figura 6 mostra o esquema da rota de síntese da solução de citrato de titânio.

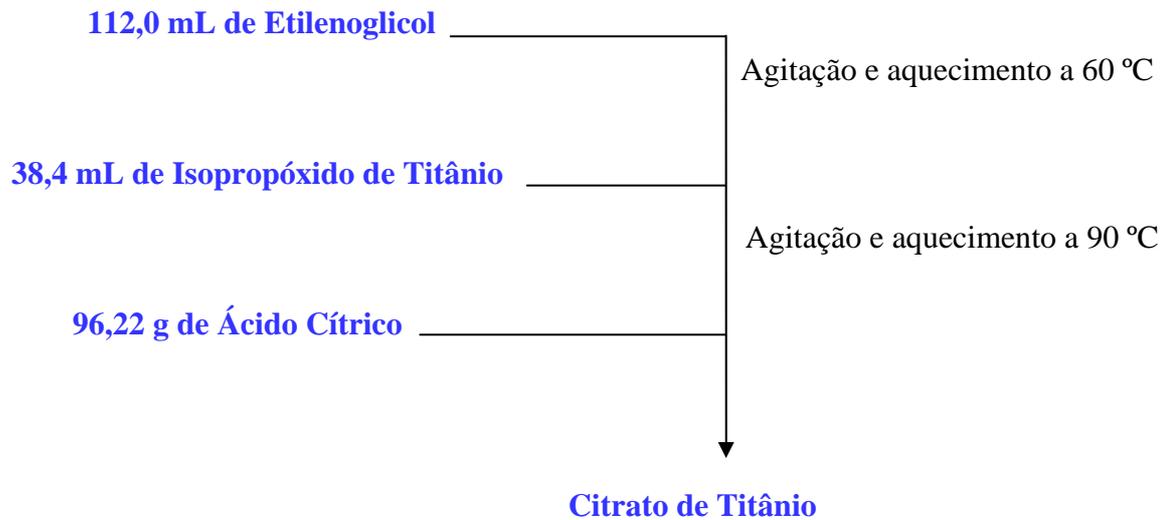


Figura 6: Rota de síntese da solução de citrato de titânio.

A solução foi padronizada por gravimetria com pré-secagem em chapa de aquecimento e calcinação a 800 °C por 120 minutos. A concentração foi determinada em 0,028g Ti/g solução.

4.2- Obtenção dos pós via método dos precursores poliméricos

As amostras de óxido de titânio dopado com 0,5 e 5% em mol de alumínio ou lantânio, e 0,5, 5, 10 e 15% em mol de cobre foram obtidas pela adição de hidróxido de alumínio, carbonato de lantânio ou nitrato de cobre, respectivamente, à solução de citrato de titânio, sob agitação e aquecimento a 110 °C.

A solução de citrato de titânio dopado com 0,5, 5, 10 e 15% em mol de tungstênio foi obtido a partir da mistura com solução estoque de citrato de tungstênio.

As misturas foram pré concentradas em chapa de aquecimento e em seguida calcinadas a 380 °C por 4 horas seguido de moagem por 3 horas. Este precursor polimérico tratado a 380 °C foi submetido a duas rotas de processamento (chamados de processamento I e II) para a obtenção dos pós.

A resina polimérica de citrato de titânio puro após ser pré-calcinada a 380°C foi submetida a análise térmica TG/DTA (TA Instruments SDT 600) utilizando atmosfera de ar sintético com vazão em 50 mL/min., razão de aquecimento de 20°C/min e massa de aproximadamente 10 mg).

4.2.1- Processamento I:

Após o procedimento descrito em 4.2 os pós foram submetidos a nova calcinação a temperatura de 500 ou 600 °C, para a obtenção dos óxidos. Os materiais sintetizados neste processamento, com os nomes abreviados e identificados são apresentados na Tabela 1.

Todos os pós foram submetidos a caracterização estrutural por difratometria de raios X (Rigaku 2000 X-Ray Diffractometer) com intervalo de varredura de $2\theta = 20$ a 80 graus em $0,2/0,03s$; espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimatzu), medida da área superficial por adsorção de nitrogênio pelo método BET (ASAP 2010 Micromeritics); caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-SEM (ZEISSTM) e caracterização ótica por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) por reflectância difusa (Varian Cary 5G).

Tabela 1: Amostras obtidas pelo métodos Pechini – Processamento I.

Dopante	Concentração (% mol)	Ultima temperatura de calcinação (°C)	Amostra
--	--	500	TiO ₂ -500 °C
--	--	600	TiO ₂ -600 °C
--	--	650	TiO ₂ -650 °C
--	--	800	TiO ₂ -800 °C
Cu	5	500	TCu5 - 500
Cu	10	500	TCu10 - 500
Cu	5	600	TCu5- 600
Cu	10	600	TCu10 - 600
W	5	500	TW5 - 500
W	10	500	TW10 - 500
W	5	600	TW5- 600
W	10	600	TW10 - 600

-- amostras de TiO₂ puro.

No decorrer do texto a designação T+elemento dopante (TA1, TLa, TCu e TW) será utilizada para as amostras dopadas, sem mencionar diretamente o método de síntese através do

qual o material foi obtido ou processamento adotado. Por exemplo, amostra TCu refere-se ao TiO_2 dopado com cobre. A concentração de cobre na amostra será identificada pelo número após o símbolo do elemento dopante como TCu5. Informações adicionais, após o número referente a concentração do dopante, serão utilizadas para identificar melhor as diferentes amostras de pós e filmes.

Todos os materiais obtidos estão com os nomes abreviados e identificados em tabelas. Caso o texto apresente somente a designação T+ elemento, as demais informações sobre a amostra estão inseridas no contexto abordado em cada parte do trabalho.

4.2.2- Processamento II:

Após o processamento descrito em 4.2 o material foi submetido a uma sequência de calcinações e moagens apresentadas na Figura 8. Esta condição de processamento foi otimizada visando a eliminação de matéria orgânica e formação do óxido de titânio com menor grau de aglomeração possível e estrutura anatase. Os materiais sintetizados neste processamento, com os nomes abreviados e identificados são apresentados na Tabela 2.

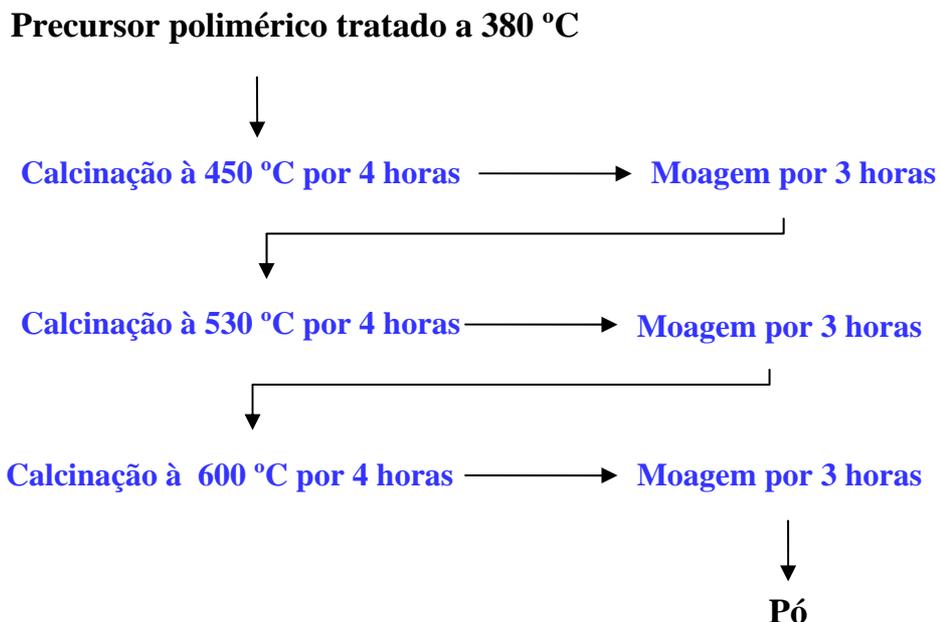


Figura 7: Rota de obtenção dos pós de TiO_2 puro e dopados pelo método Pechini no processamento II.

Todos os pós foram submetidos a caracterização estrutural por difratometria de raios X (Rigaku 2000 X-Ray Diffractometer) com intervalo de varredura de $2\theta = 20$ a 80 graus em $0,2/0,03s$; espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimatzu), medida da área superficial por adsorção de nitrogênio pelo método BET (ASAP 2010 Micromeritics); caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-SEM (ZEISSTM) e caracterização ótica por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) por reflectância difusa (Varian Cary 5G).

Tabela 2 : Amostras obtidas pelo métodos Pechini – processamento II.

Dopante	Concentração (% mol)	Ultima temperatura de calcinação (°C)	Amostra
--	--	600	TiO ₂
Al	0,5	600	TA10,5
Al	5	600	TA15
La	0,5	600	TLa0,5
La	5	600	TLa5
Cu	0,5	600	TCu0,5
Cu	5	600	TCu5
Cu	15	600	TCu15
W	0,5	600	TW0,5
W	5	600	TW5
W	15	600	TW15

-- amostra de TiO₂ puro.

4.3- Obtenção dos filmes via método dos precursores poliméricos:

Foram preparadas soluções de citrato de titânio dopado com Al, La, Cu ou W. A solução de citrato de titânio dopado a 5 e 10% com alumínio, cobre e lantânio foram obtidos pela dissolução, sob aquecimento a 110 °C, de hidróxido de alumínio, nitrato de cobre e carbonato de lantânio, respectivamente, à solução de citrato de titânio. O citrato dopado a 5 e 10% com tungstênio foi obtida a partir da mistura com solução estoque deste metal.

As soluções para deposição dos filmes foram preparadas pela mistura de 1 mL de surfactante Extran[®], 0,4487 gramas (equivalente a 80% m/m de polietilenoglicol e óxido a ser formado) de polietilenoglicol 1500 ou 20000 (PEG 1500 e PEG 20000, respectivamente) a 12 gramas da solução de citrato de titânio.

A viscosidade das soluções foi ajustada a faixa de 50 a 56 cP.

Os filmes obtidos neste processamento com os nomes abreviados e identificados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Filmes obtidos pelo métodos Pechini.

Dopante	Concentração (% mol)	PEG	Razão de aquecimento (°C / min)	Amostra
--	--	1500	1	TiO ₂
Al	5	1500	1	TAI5- 1°C/ min
La	5	1500	1	TLa5- 1°C/ min
Cu	5	1500	1	TCu5- 1°C/ min
Cu	5	1500	3	TCu5 - 3°C/ min
Cu	5	1500	5	TCu5 - 5°C/ min
Cu	10	1500	1	TCu10 - 1°C/ min
Cu	5	20000	1	TCu5- PEG 20000
Cu	10	20000	1	TCu10- PEG 20000
Cu *	5	20000	1	TCu5 - LBL
Cu*	10	20000	1	TCu10 - LBL
W	5	1500	1	TW5- 1°C/ min
W	5	1500	3	TW5- 3°C/ min
W	5	1500	5	TW5 - 5°C/ min
W	10	1500	1	TW10 - 1°C/ min
W	5	20000	1	TW5- PEG 20000
W	10	20000	1	TW10 - PEG 20000
W*	5	20000	1	TW5- LBL
W*	10	20000	1	TW10- LBL

-- amostra de TiO₂ puro; * amostras com deposição de camadas do tipo camada por camada (LBL) com solução de PEG 1500 e solução de citrato de titânio com PEG 20000.

Para verificar a influência dos dopantes sobre a resposta sensora ao O₂ foram depositados filmes de TiO₂ dopados com 5% em mol de Cu, Al, La ou W e PEG 1500, por spin coating, com velocidade de rotação de 7000 rpm por 30 segundos. Foram depositadas 3 camadas. Cada camada recebeu tratamento térmico até 250 °C por 90 minutos, com razão de aquecimento de 1 °C/min. A terceira camada, após o tratamento a 250 °C por 90 minutos foi submetida a outro tratamento a 500 °C sob a mesma razão de aquecimento e tempo.

Para estudar a influência da razão de aquecimento sobre a resposta sensora depositou-se filmes dopados com Cu ou W a 5% em mol usando os mesmos parâmetros de deposição, porém alterando a razão de aquecimento de 1 °C/min para 3 ou 5 °C/min.

A influência da concentração dos dopantes foi verificada depositando-se filmes dopados com 5 ou 10% em mol de Cu ou W e utilizando o PEG 1500. Foram usadas as mesmas condições de deposição e razão de aquecimento de 1 °C/min. no tratamento térmico. Os resultados foram comparados com os filmes dopados com 5% em mol de Cu ou W.

Para o estudo da influência da porosidade dos filmes sobre a resposta sensora foram depositados filmes dopados a 5 e 10% em mol com Cu ou W e utilizando o PEG 20000. Foi utilizada a razão de aquecimento de 1°C/min no tratamento térmico até 600°C por 90 minutos, sendo depositadas 9 camadas.

Outra alteração foi usar a mesma rota anterior, sendo que após o tratamento térmico de cada camada de TiO₂, uma camada de uma solução de PEG 1500 (0,1g/mL) foi depositada sob velocidade de rotação de 300 rpm por 2 minutos e 4000 rpm por 30 segundos. A seguir, sobre a camada de PEG foi depositada outra camada da resina, com os mesmos parâmetros de deposição e tratamento térmico descritos para os outros filmes contendo PEG 20000. Estes filmes foram chamados de filmes layer-by-layer (LBL).

Os filmes foram submetidos a caracterização estrutural por difração de raios X (Rigaku 2000 X-Ray Diffractometer) com intervalo de varredura de $2\theta = 20$ a 45 graus em 0,2/2s; espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimatzu); caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-SEM (ZEISSTM).

Para a realização do teste de resposta sensora a O₂ foram depositados por sputtering eletrodos de ouro sobre parte dos filme, deixando um gap de 0,5 cm de distancia entre os eletrodos. O filme com os eletrodos já depositados foi inserido na câmara de medidas onde os testes foram realizados. Para otimizar a diferença de potencial aplicada realizou-se testes de medida da corrente pela aplicação de diferentes diferenças de potencial, verificou-se que a melhor resposta foi encontrada para a aplicação de diferença de potencial constante 10 V, a

temperatura de 270 °C. A verificação de mudança no valor da condutividade elétrica dos filmes quando a atmosfera do filme era modificada alternando entre O₂ e N₂, constituiu o indicativo de resposta sensora a O₂. Os dados finais são apresentados em termos da variação da resistência elétrica em função do tempo.

A análise inicia-se com a injeção de O₂ na câmara de medida, o fluxo O₂ em 100 cm³/min pela câmara permanecia por cerca de 25 minutos, em seguida, o fluxo de oxigênio é interrompido e injetado N₂ com fluxo de 100 cm³/min, que permanecia em fluxo na câmara por 33 minutos. Esta alternância de O₂ e N₂ foi chamada de um ciclo de medida. Para realizar o teste de capacidade sensora a O₂, os filmes foram submetidos a dois ciclos de alternância dos gases O₂ e N₂.

4.4- Obtenção das suspensões de partículas via método sol-gel

As suspensões de partículas foram obtidas por duas rotas através do método sol gel. Na qual a primeira rota de síntese segue com algumas modificações o método descrito por Parra [55]. A segunda rota de síntese é bastante semelhante a primeira rota, exceto por apresentar uma etapa a mais de tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas.

4.4.1- Processo I

A 10 mL de álcool isopropílico (Aldrich, PA) adicionou-se 4,85 mL de isopropóxido de titânio, Ti(OⁱPr)₄, Aldrich, 97%, 1,8 mL de ácido acético glacial (CH₃COOH, Merck, 100%) e 0,1 mL de solução 0,5 mol.L⁻¹ de surfactante Triton X-100. Esta mistura foi submetida à agitação e aquecimento a 60 °C por 24 horas, eliminou-se o álcool isopropílico e o volume foi completado com água destilada para 30 mL. Esta suspensão foi submetida a tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a 150°C por 4 horas. A Figura 8 mostra o esquema de obtenção das suspensões de partículas pelo método sol gel processo I.

Para a obtenção dos materiais dopados, solubilizou-se hidróxido de alumínio ou nitrato de cobre no álcool isopropílico no início da síntese.

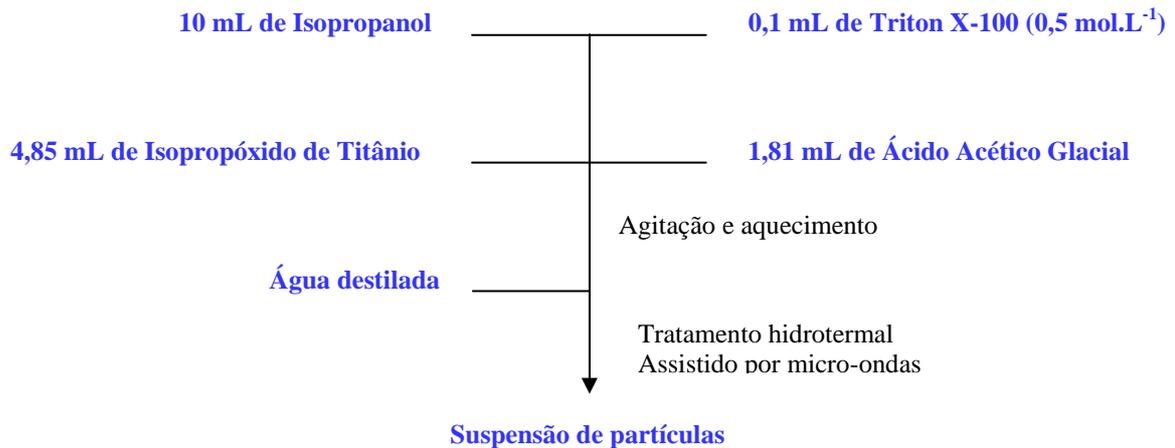


Figura 8: Obtenção das suspensões de partículas via método sol-gel- processo I.

4.4.2- Processo II

Foram misturados, na ordem de citação, 10 mL de álcool isopropílico, 4,85 mL de isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, 97%), 1,8 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH , 100%) e 0,1 mL de solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de surfactante Triton X-100. Esta mistura foi submetida a tratamento por micro-ondas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos.

Para a obtenção dos materiais dopados, solubilizou-se hidróxido de alumínio, carbonato de lantânio ou nitrato de cobre no álcool isopropílico. As condições do primeiro tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas foi de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos (para o material dopado com lantânio) 80°C por 15 minutos (para o material dopado com alumínio) e $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos (para o material dopado com cobre). Para a dispersão dopada com lantânio a síntese termina após o primeiro tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. Para os demais materiais após o tratamento no micro-ondas seguiu-se com a adição de água destilada até completar 60 mL, sob agitação em dispersor até a formação do gel. A dispersão foi novamente submetida a tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos (TA1) e a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos (TCu). A Figura 9 mostra o esquema de obtenção das suspensões de partículas pelo método sol-gel- processo II.

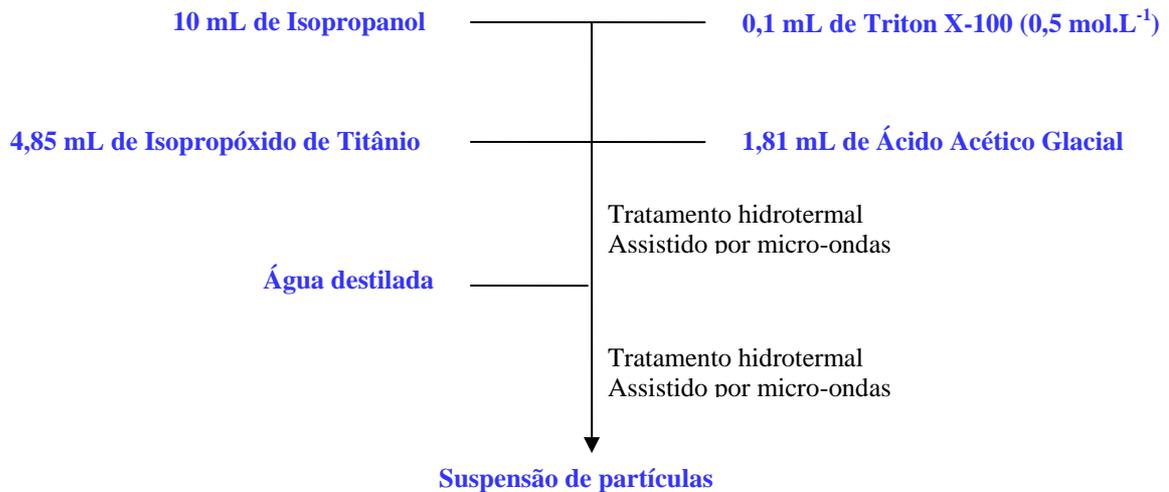


Figura 9: Obtenção das suspensões de partículas via método sol gel- processo II.

4.5- Obtenção dos pós pelo método sol gel

As suspensões que foram preparadas segundo as rotas I e II foram secas a 100 °C por 24 horas, os pós resultantes dessa secagem foram triturados em almofariz e submetidos às análises de caracterização. A caracterização estrutural foi realizada por difratometria de raios X (Rigaku 2000 X-Ray Diffractometer) com intervalo de varredura de $2\theta = 20$ a 80 graus em 0,2/0,03s; espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimatzu) medida da área superficial por adsorção de nitrogênio pelo método BET (ASAP 2010 Micromeritics); caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-SEM (ZEISS™) e caracterização ótica por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) por reflectância difusa (Varian Cary 5G).

As dopagens foram realizadas nas concentrações de 0,5 e 5% em mol. As amostras obtidas têm seus nomes abreviados e identificados na tabela 4.

Tabela 4: Amostras obtidas pelo método sol gel.

Dopante	Concentração (% mol)	Rota I – Amostra	Rota II – Amostra
-	-	TiO ₂	TiO ₂
Al	0,5	TAI0,5	TAI0,5
Al	5	TAI5	TAI5

La	0,5	--	TLa0,5
La	5	--	TLa5
Cu	0,5	TCu0,5	TCu0,5
Cu	5	TCu5	TCu5

-- amostra não obtida

4.6- Obtenção dos filmes via método sol gel

Adicionou-se a cada suspensão PEG400 na proporção 10% em massa relativa a massa de TiO₂. As suspensões foram padronizadas na concentração de 0,13 g TiO₂/mL de solução. Depositou-se 2 camadas por spin coating a 7000rpm por 30 segundos. O tratamento térmico foi feito a 500 °C por 90 minutos, com razão de aquecimento de 3 °C/min. Os filmes obtidos têm seus nomes abreviados e identificados na tabela 5.

Tabela 5: Filmes obtidos pelo métodos sol gel.

Dopante	Concentração/ % mol	Amostra
Al	5	TAI0,5
Cu	5	TAI5

Os filmes foram submetidos a caracterização estrutural por difração de raios X (Rigaku 2000 X-Ray Diffractometer) com intervalo de varredura de $2\theta = 20$ a 45 graus em 0,2/2s; espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimatzu); caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-SEM (ZEISSTM).

Para a realização do teste de resposta sensora a O₂ foram depositados por sputtering eletrodos de ouro sobre parte dos filme, deixando um gap de 0,5 cm de distancia entre os eletrodos. O filme com os eletrodos já depositados foi inserido na câmara de medidas onde os testes foram realizados. Para otimizar a diferença de potencial aplicada realizou-se testes de medida da corrente pela aplicação de diferentes diferenças de potencial, verificou-se que a melhor resposta foi encontrada para a aplicação de diferença de potencial constante 10 V, a temperatura de 270 °C. A verificação de mudança no valor da condutividade elétrica dos filmes quando a atmosfera do filme era modificada alternando entre O₂ e N₂, constituiu o

indicativo de resposta sensora a O_2 . Os dados finais são apresentados em termos da variação da resistência elétrica em função do tempo.

A análise inicia-se com a injeção de O_2 na câmara de medida, o fluxo O_2 em $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ pela câmara permanecia por cerca de 25 minutos, em seguida, o fluxo de oxigênio é interrompido e injetado N_2 com fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, que permanecia em fluxo na câmara por 33 minutos. Esta alternância de O_2 e N_2 foi chamada de um ciclo de medida. Para realizar o teste de capacidade sensora a O_2 , os filmes foram submetidos a dois ciclos de alternância dos gases O_2 e N_2 .

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO I – MATERIAIS OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI

Neste capítulo são apresentadas as discussões e conclusões parciais referentes aos resultados obtidos na caracterização dos pós e filmes sintetizados pelo método Pechini.

5.1- Pós obtidos pelo método Pechini

Este item apresenta os resultados das análises de caracterização aplicados aos pós obtidos através do método Pechini, bem como as discussões sobre estes resultados.

5.1.1-Análise Termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTA)

As análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do pó pré-calcinado a 380 °C foram realizadas para a avaliação da temperatura média na qual a matéria orgânica seria eliminada. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 10, onde pode-se verificar que a partir de 450 °C não há mais perda de massa.

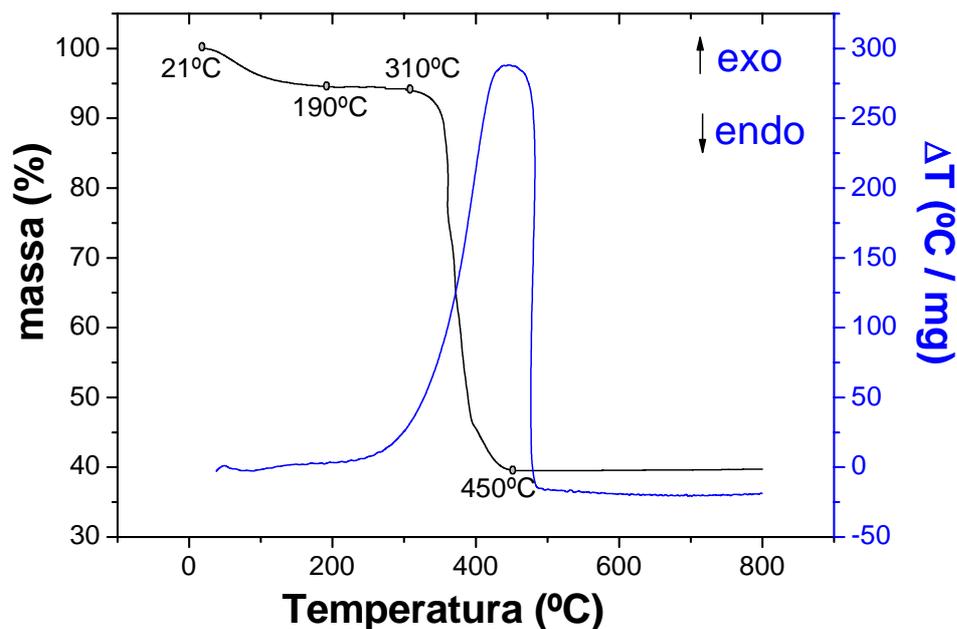


Figura 10 : Curvas TG/DTA do precursor polimérico calcinado a 380 °C em atmosfera de ar sintético com vazão em 50 mL/min., razão de aquecimento de 20 °C/min e massa de 10 mg.

Através da curva TG ilustrada na Figura 10, pode-se observar que o precursor polimérico calcinado a 380 °C sofre duas perdas de massa, sendo que, a primeira perda ocorre no intervalo de 21 °C até 190 °C e é acompanhada por um evento endotérmico, atribuída a eliminação de moléculas de água adsorvidas na superfície do material. A segunda perda massa ocorre entre 310°C e 450°C e é acompanhada por um evento fortemente exotérmico, o que caracteriza a queima de matéria orgânica que restou após a calcinação do precursor polimérico a 380 °C.

Considerando que análises feitas em pesquisas anteriores [55,56] verificaram que a presença dos dopantes não altera significativamente a temperatura de perda da massa escolheu-se a temperatura de 500°C como mínima para a calcinação dos pós.

5.1.2-Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas observadas foram analisadas com o auxílio do programa Crystallographica Search-Match.

5.1.2.1- Processamento I

Os difratogramas de raios X dos pós de TiO₂ puro obtidos no processamento I são apresentados na Figura 11. Esta análise permitiu identificar a presença de anatase (PDF Numero: 73-1764, Crystallographica Search-Match) como fase majoritária na amostra tratada a 500°C e rutilo (PDF Numero 65-192, Crystallographica Search-Match) como fase secundária. A calcinação em temperaturas de 600 e 650 °C propiciou transição de fase anatase para rutilo, na amostra tratada a 800 °C foi identificada somente a estrutura rutilo.

Observando os difratogramas apresentados na Figura 11, observa-se um aumento gradual da intensidade do pico referente a face (110) da estrutura rutilo com o aumento da temperatura de calcinação. Esta observação está de acordo com a temperatura de transição de fase da estrutura anatase para rutilo no TiO₂, a qual inicia-se a temperaturas próximas de 500 °C [30].

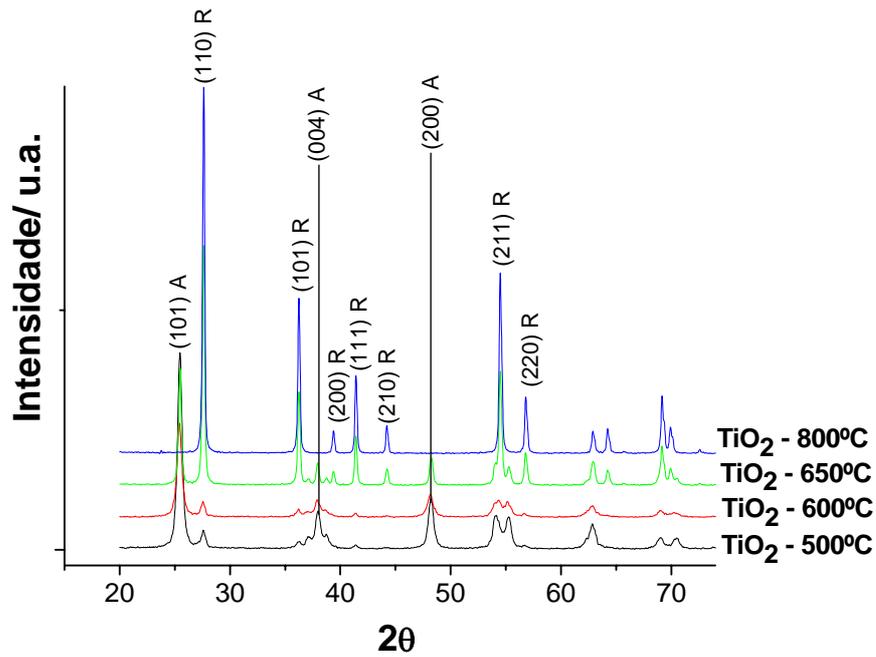


Figura 11: Difratogramas de raios X dos pós de TiO_2 puro obtido pelo método Pechini – processamento I.

As Figuras 12 e 13 apresentam os difratogramas de raios X das amostras TCu5 e TW5, respectivamente, comparadas com a amostra de TiO_2 -500°C. A análise permitiu identificar cristalização da fase anatase, independentemente da temperatura de calcinação. Isto indica que a presença destes dopantes contribui para a inibição da transição da fase anatase para fase rutilo até a temperatura de 600 °C. É possível também, observar que os pós dopados apresentam leves desvios no valor dos ângulos 2θ referentes aos picos da anatase com relação aos valores referentes aos mesmos picos para TiO_2 -500°C, estes desvios são atribuídos a distorções do retículo devido a presença dos dopantes na rede cristalina em solução sólida.

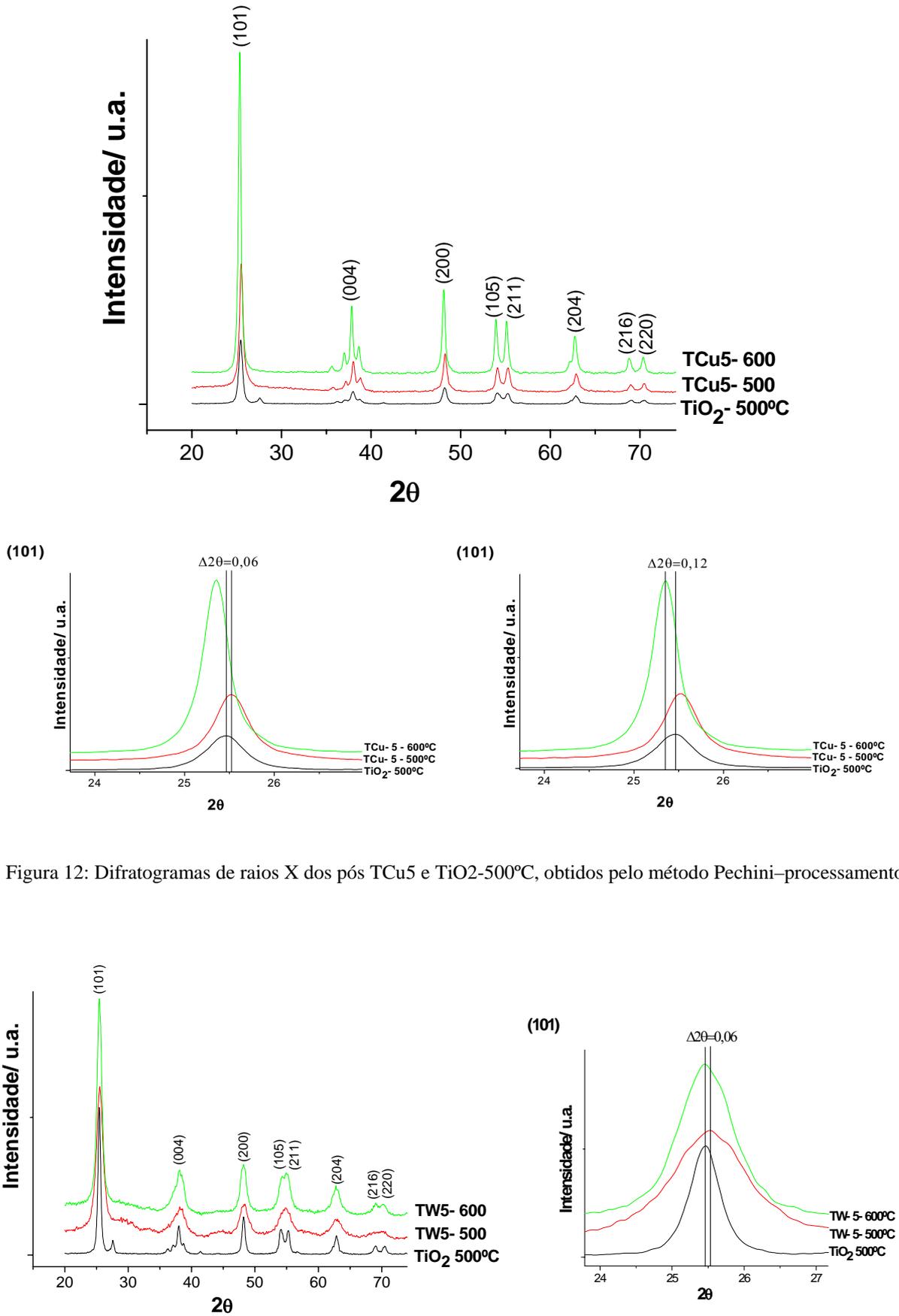


Figura 12: Difratomogramas de raios X dos pós TCu5 e TiO₂-500°C, obtidos pelo método Pechini–processamento I.

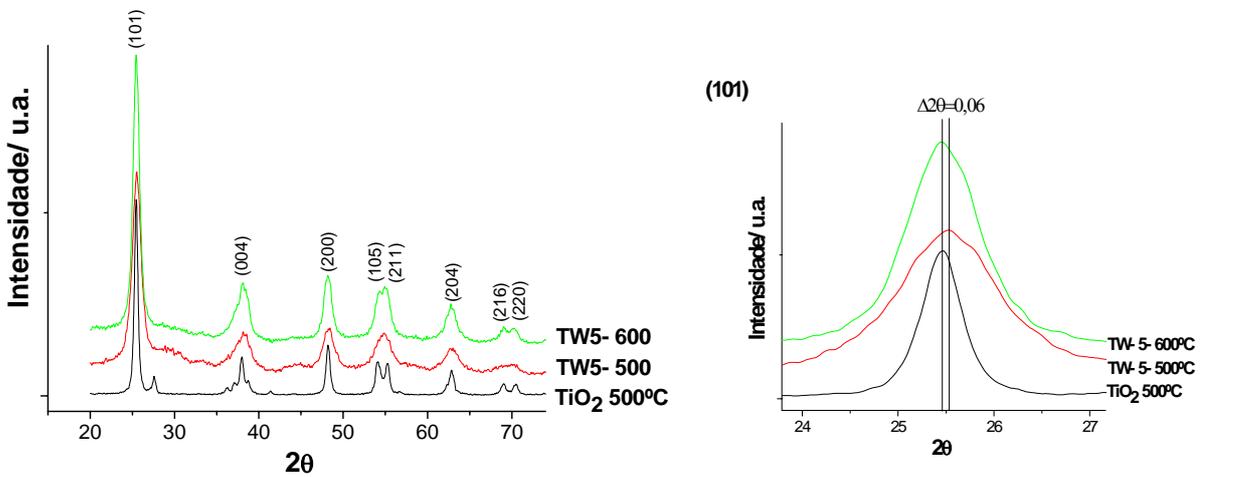


Figura 13: Difratomogramas de raios X dos pós TW5 e TiO₂-500°C, obtidos pelo método Pechini–processamento I.

Os difratogramas de raios X das amostras TCu10 e TW10 são apresentados nas Figuras 14 e 15, respectivamente. A análise destes difratogramas permitiu a identificação da estrutura anatase e observação de fase secundária não identificada independente do dopante. Esta fase pode ser atribuída a presença de Cu ou W. Sugere-se que a fase secundária observada seja uma estrutura de TiO_2 e não de cobre ou tungstênio, pois esta fase é observada nos pós obtidos em ambas as dopagens. É possível também observar que os pós TCu10 apresentam leves desvios no valor dos ângulos 2θ referentes aos picos da forma anatase com relação aos valores referentes aos picos do pó TiO_2 -500°C, estes desvios são atribuídos a distorções do retículo devido a presença dos dopantes.

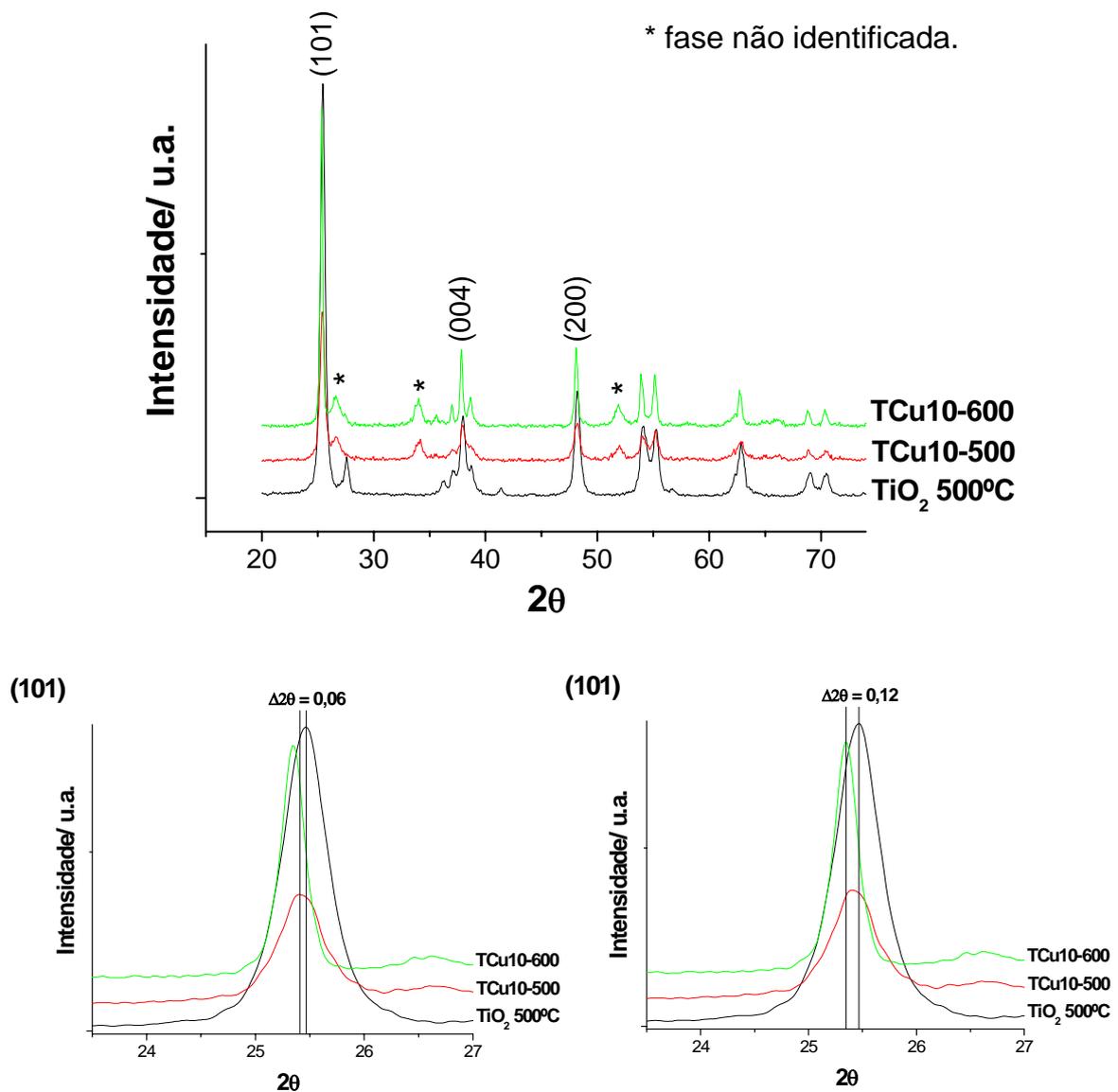


Figura 14: Difratogramas de raios X dos pós TCu10 e TiO_2 -500°C, obtidos pelo método Pechini–processamento

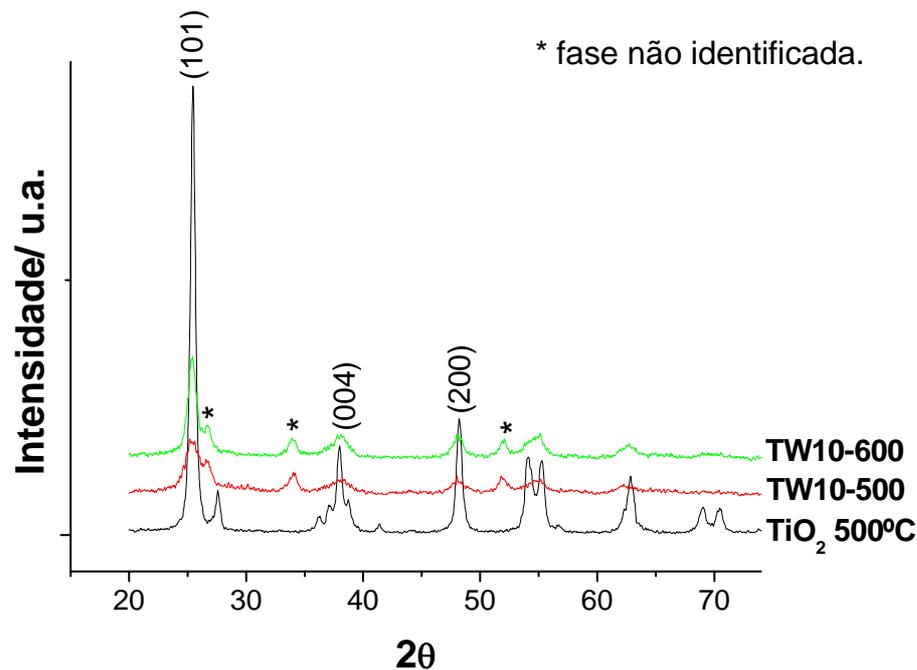


Figura 15: Difratogramas de raios X dos pós TW10 e TiO₂-500°C, obtidos pelo método Pechini–processamento I.

5.1.2.2- Processamento II

Através da análise de difratometria de raios X verificou-se que o processamento II mostrou-se eficiente para a obtenção da fase anatase em todos os pós sintetizados, como pode ser observado nas Figuras 16, 17, 18 e 19. Assim, como no caso dos pós obtidos pelo processamento I, observa-se um leve deslocamento nos valores dos ângulos 2θ correspondentes aos picos da forma anatase, atribuídos a distorções no retículo cristalino da estrutura anatase do TiO₂ devido a presença dos dopantes. Escolheu-se o pico referente a face (101) da anatase para mostrar este deslocamento, por ser o pico de 100% da estrutura (ampliações inseridas nas Figuras de 16 a 19).

Na Figura 16 pode-se observar que a adição de alumínio (0,5 ou 5% mol) desloca o valor de 2θ de aproximadamente $0,26^\circ$ para menor. A adição de lantânio 0,5% mol causa um pequeno deslocamento e a adição de 5% mol promove o mesmo deslocamento observado no material dopado com 5% mol de alumínio, Figura 17. Quando se adiciona cobre (Figura 18) o comportamento é análogo ao observado na Figura 17, com a adição de lantânio. Os resultados observados na Figura 19 indicam um comportamento diferente, neste caso o deslocamento

para a esquerda ocorre para todas as concentrações no intervalo de 0,5 a 15% mol de tungstênio. Estes resultados indicam que há uma diferença no grau de distorção da rede cristalina do TiO_2 segundo o dopante e a concentração do mesmo. Para La, Al e Cu as distorções são observadas para concentrações maiores que 0,5% mol, no entanto, para W as distorções são observadas também para 0,5% mol. Estas modificações na rede estão ligadas ao tamanho do átomo dopante e as interações que o mesmo resulta com os átomos de oxigênio do “cluster” TiO_2 que é um octaédrio.[29]

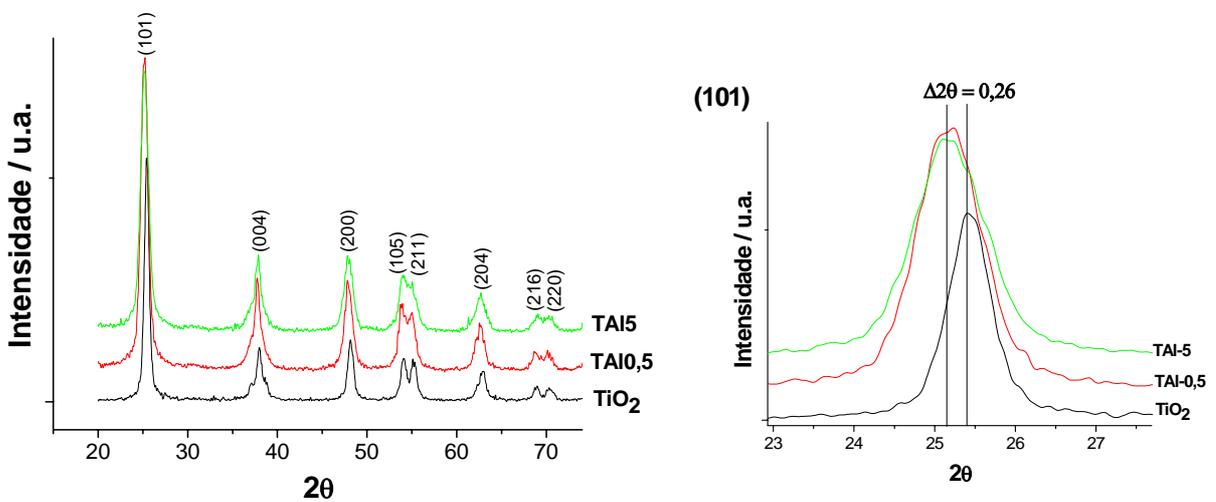


Figura 16: Difratomogramas de raios X dos pós TAl e TiO_2 , obtidos pelo método Pechini –processamento II.

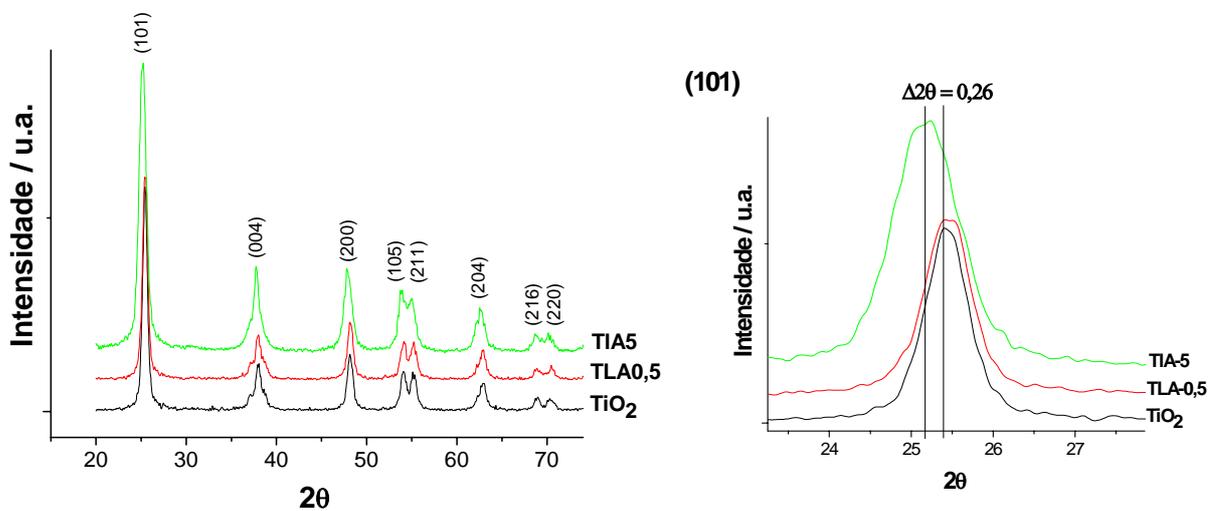


Figura 17: Difratomogramas de raios X dos pós TLa e TiO_2 , obtidos pelo método Pechini –processamento II.

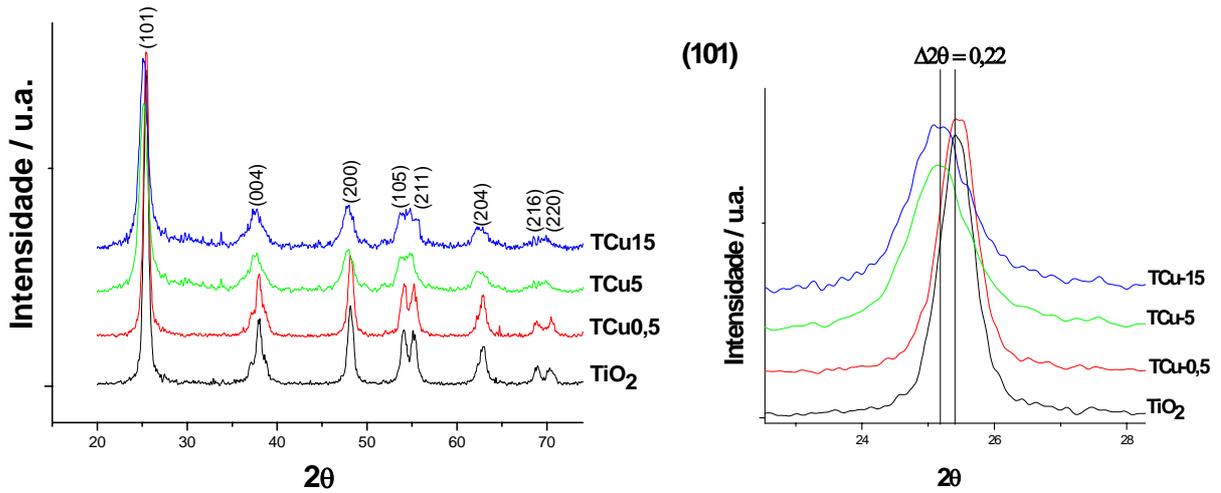


Figura 18: Difratogramas de raios X dos pós TCu e TiO₂, obtidos pelo método Pechini –processamento II.

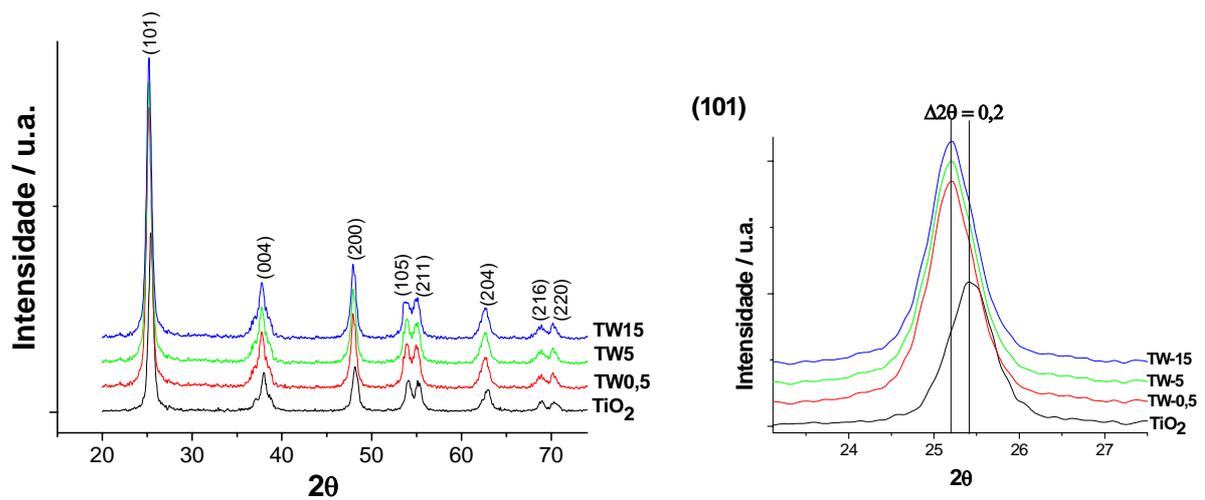


Figura 19: Difratogramas de raios X dos pós TW e TiO₂, obtidos pelo método Pechini –processamento II.

5.1.3-Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada como técnica auxiliar para a verificação da presença de matéria orgânica remanescente nas amostras.

5.1.3.1- Processamento I

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós TiO_2 -500°C/TCu e TiO_2 -500°C/TW obtidos no processamento I estão representadas nas Figuras 20 e 21, respectivamente. Através destes espectros é possível verificar a presença de matéria orgânica, evidenciada pela presença dos picos em 2940 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} relacionados a estiramentos C-H. A presença do pico em 1630 cm^{-1} pode ser atribuído a dois fatores, a vibração de C=O de um grupo éster, e também é atribuído ao estiramento O-H de água adsorvida na superfície do TiO_2 , mais especificamente em poros. Os picos 1080 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} correspondem a vibração C-OH de um álcool primário, proveniente de etilenoglicol e ao estiramento simétrico C-O-C. A ausência de picos em 1440 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} sugere que a matéria orgânica remanescente esteja na forma amorfa [48, 58, 59].

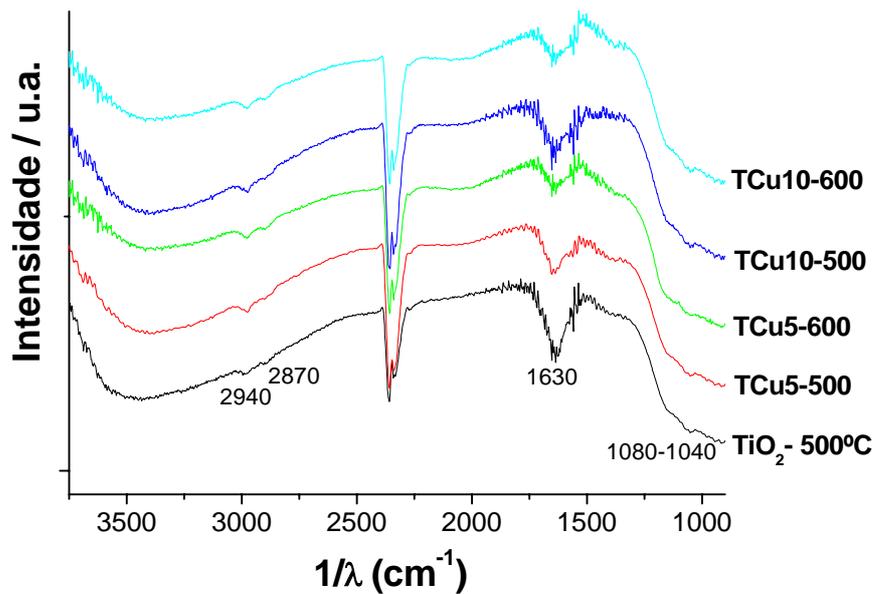


Figura 20: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós TCu e TiO_2 -500°C obtidos pelo método Pechini –processamento I

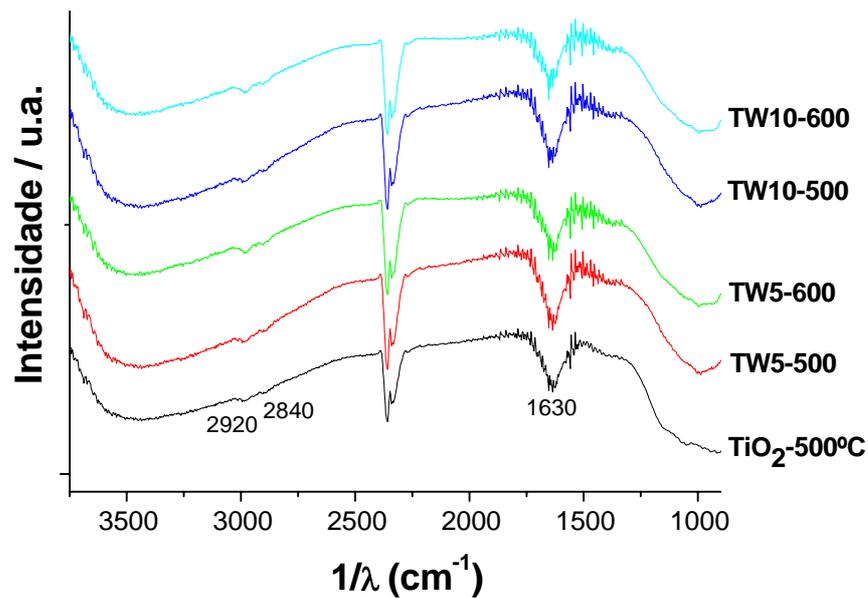


Figura 21: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós TW e TiO_2 -500°C obtidos pelo método Pechini –processamento I

5.1.3.2- Processamento II

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos no processamento II, tendo como última temperatura de tratamento térmico 600 °C estão representadas nas Figura 22.

No espectro relativo ao material TiO_2 pode-se observar a presença de um pico em 1630 cm^{-1} é característico da vibração de C=O de um grupo éster, evidenciando a não eliminação de toda a matéria orgânica durante a calcinação. É possível observar também a presença de uma banda em 1370 cm^{-1} característico do estiramento simétrico de carbonato ligante unidentado.

O pico em 1370 cm^{-1} característico do estiramento simétrico de carbonato ligante unidentado é observado também para o pó TLa0,5. Outro pico característico de matéria orgânica é observado em 1440 cm^{-1} e corresponde a um estiramento assimétrico de um carbonato iônico simples CO_3^{2-} e é observado nos espectros correspondentes aos materiais TLa5, TAl0,5, TCu0,5 e TW0,5.

O pico em 1630 cm^{-1} é observado em todas as amostras e pode estar relacionado a vibração de C=O de um grupo éster ou ao estiramento O-H de água adsorvida na superfície do TiO_2 , mais especificamente em poros. Entretanto, a presença de matéria orgânica remanescente é evidenciada pela observação da banda larga próxima de 1000 cm^{-1} atribuída a ligação C-O de resíduos de etilenoglicol [48, 58, 59].

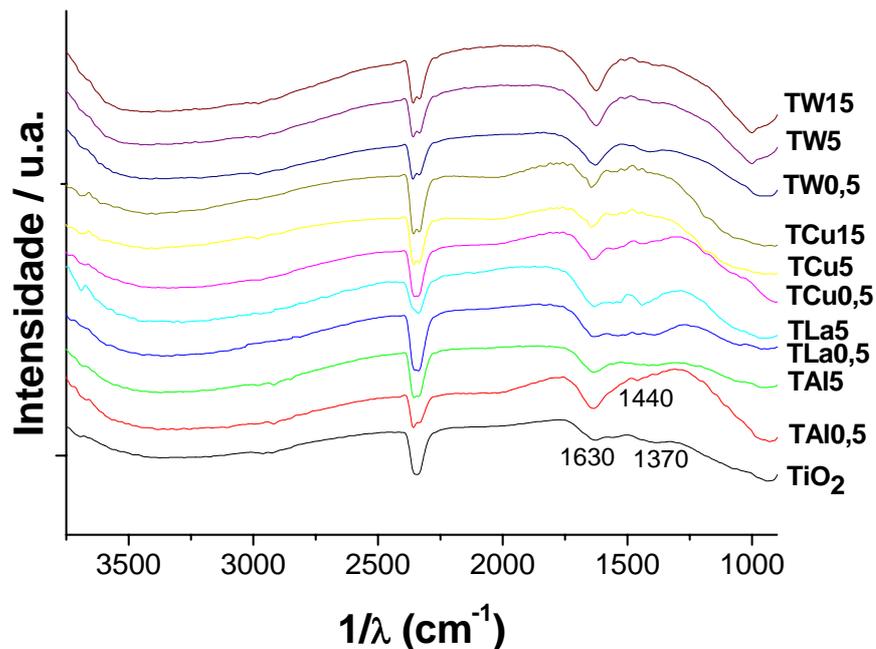


Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos pelo método Pechini – processamento II

A mudança no processamento do pó (processamento I e II) não mostrou-se eficaz para a total eliminação da matéria orgânica. Entretanto, a não observação dos picos em 2940 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} relacionados a estiramentos C-H, sugere que a quantidade de matéria orgânica remanescente na amostra seja menor nos pós obtidos no processamento II em relação aos pós obtidos no processamento I.

5.1.4-Análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET

A análise de adsorção de nitrogênio, Tabela 6, indica altos valores de área superficial, sendo maiores para os pós dopados, portanto o tamanho de partícula dos pós obtidos pelo método Pechini diminuiu quando foi inserido alumínio, lantânio, cobre ou tungstênio na

estrutura do TiO_2 . O crescimento da área superficial aumenta com o aumento na concentração do dopante.

Tabela 6: Valores de área superficial dos pós obtidos pelo método Pechini.

Material	Processamento I Área superficial (m^2/g)	Processamento II Área superficial (m^2/g)
TiO_2	18*	35
	8**	
TAI 0,5	--	72
TAI5	--	76
TLa 0,5	--	45
TLa5	--	48
TCu 0,5	--	46
TCu5	45 *	50
	38 **	
TCu10	40 *	--
	38 **	
TCu15	--	57
TW 0,5	--	69
TW5	58 *	73
	52 **	
TW10	50 *	--
	50 **	
TW15	--	78

* amostra calcinada a 500 °C; ** amostra calcinada a 600 °C; -- amostra não obtida.

Usando diferentes razões entre os reagentes precursores e processamento do pó, Costa e colaboradores [59] obteve através do método dos precursores poliméricos um valor de área superficial igual a 74,2 m^2/g . Este valor é bastante alto e neste trabalho valores semelhantes foram observados somente para os materiais dopados.

Os valores de área superficial obtidos através da análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET devem ser associados a três fatores importantes. A presença de dopantes, independente da temperatura ou do processamento I ou II, promove aumento na área superficial quando comparada aos valores de TiO_2 puro. Quando consideramos a temperatura, observa-se que há uma redução da área superficial com o aumento da temperatura, o que é esperado. No entanto, com a adição de dopante o efeito é menor. Contudo, o efeito mais acentuado é do processamento usado na combustão do polímero e cristalização da fase cerâmica. Tendo como comparação os materiais TCu5-600 obtido no processamento I e o TCu5 obtido no processamento II, houve um aumento de 11% no valor da área superficial; e comparando-se os pós TW5-600 (processamento I) e TW5 (processamento II) observa-se um aumento de 26 % no valor da área superficial. No caso do TiO_2 puro, a mudança no processamento para a obtenção do pó resultou em um aumento de 4,4 vezes (437%) o valor da área superficial do pó tratado a 600°C no processamento I para o pó obtido no processamento II.

5.1.5- Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM)

Esta análise foi realizada para a caracterização da morfologia e tamanho médio das partículas. As micrografias com escala de 100 nm foram aproximadas com aumento de 250.000 vezes; com escala de 200 nm receberam aumento de 150.000 vezes; com escala de 1 μm , aumento 13.500 vezes e com escala de 10 μm , com aumento 2.500 vezes.

5.1.5.1- Processamento I

Nas Figuras 23 e 24 estão apresentadas as micrografias dos pós TCu e TW, respectivamente. É possível observar a formação de muitos aglomerados e que existe uma tendência quanto ao crescimento das partículas de acordo com a temperatura de calcinação e concentração do dopante. Foi realizada uma avaliação do tamanho das partículas utilizando as micrografias, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

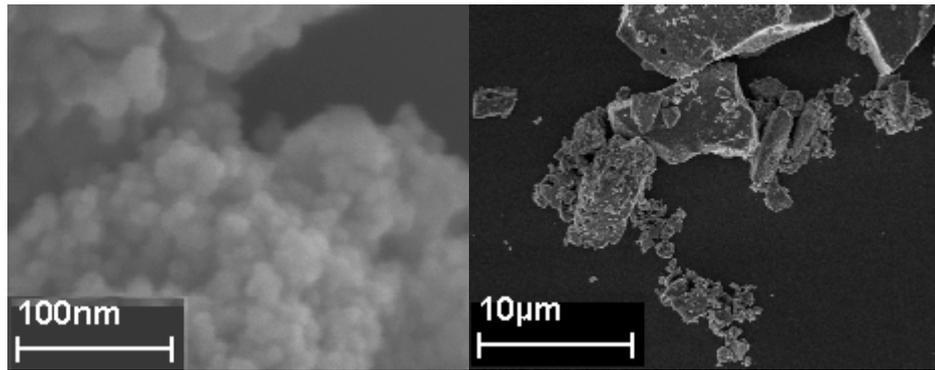
Tabela 7: Diâmetro médio de partícula dos pós obtidos pelo método Pechini- processamento I, calculado a partir das micrografias de FEG-SEM.

Material	Processamento I Diâmetro de partícula (nm)
TiO ₂	23 (\pm 5,8)
TCu5 -500	14,8 (\pm 3,2)
TCu5 -600	16,8 (\pm 2,7)
TCu10 -500	19,6 (\pm 3,8)
TCu10 -600	20,8 (\pm 4,3)
TW5 -500	15,8 (\pm 9,3)
TW5 -600	16,4 (\pm 4,9)
TW10 -500	18,3 (\pm 4,0)
TW10 -600	17,9 (\pm 5,1)

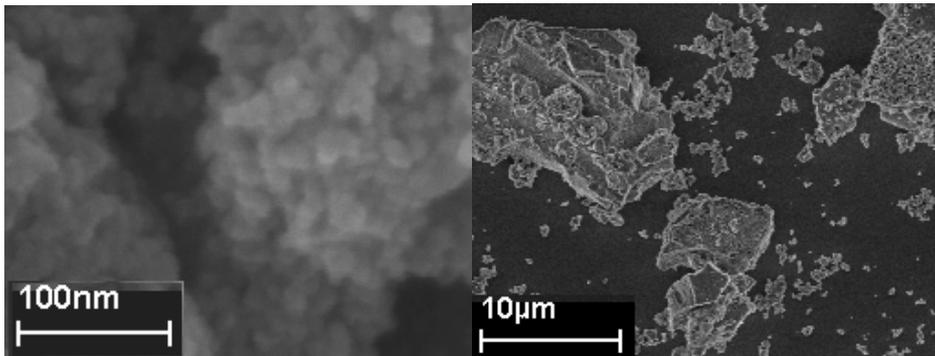
A partir dos resultados apresentados na Tabela 7 observa-se que o tamanho médio de partículas aumenta com o aumento da concentração do dopante e temperatura de calcinação.

As micrografias dos pós TCu5-500 e TCu10-500, a) e c) na Figura 23, permitem verificar que o aumento na concentração de cobre de 5 para 10% em mol resultou em um aumento da sinterização das partículas e diminuição do tamanho médio dos aglomerados. O mesmo pode ser observado para os pós tratados a 600 °C, b) e d) Figura 23.

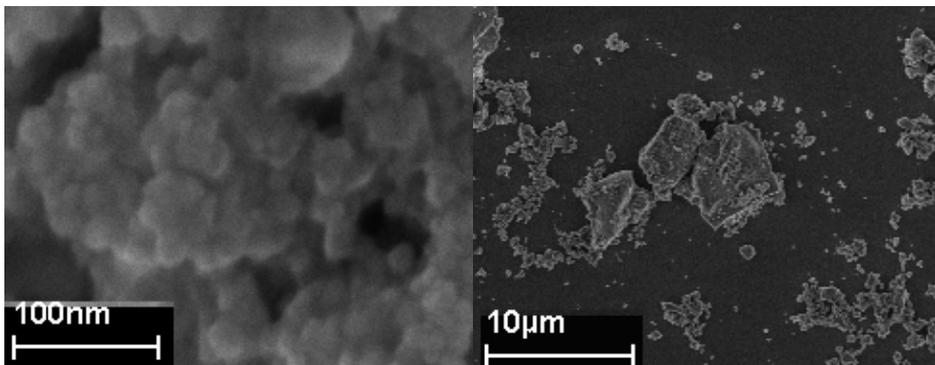
As micrografias de TW apresentadas na Figura 24 permitem observar que o aumento da concentração de W de 5 para 10% em mol resultou na formação de aglomerados maiores, e tamanhos médios de partículas maiores, Tabela 7. O aumento do diâmetro médio de partícula concorda com os valores de áreas superficiais verificadas por adsorção de nitrogênio (Tabela 6).



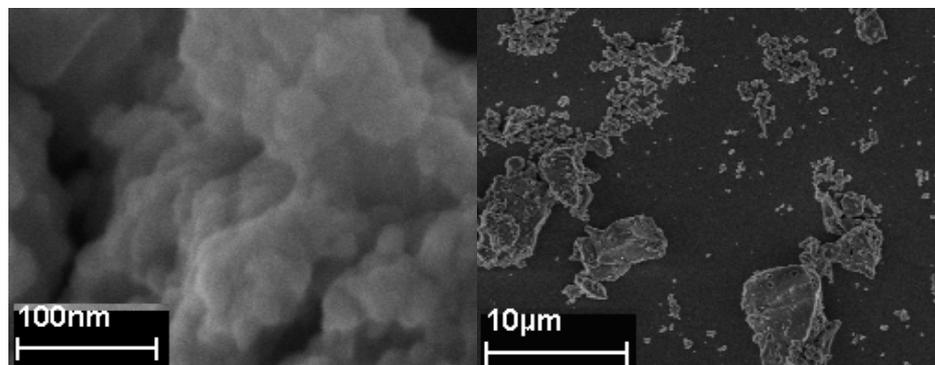
(a)



(b)

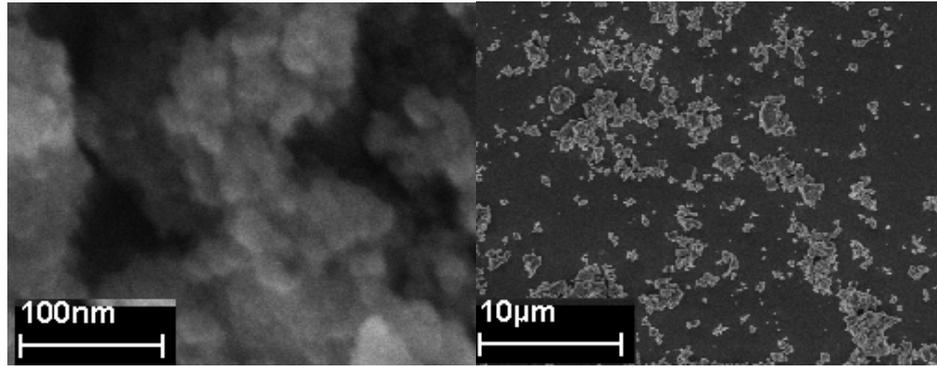


(c)

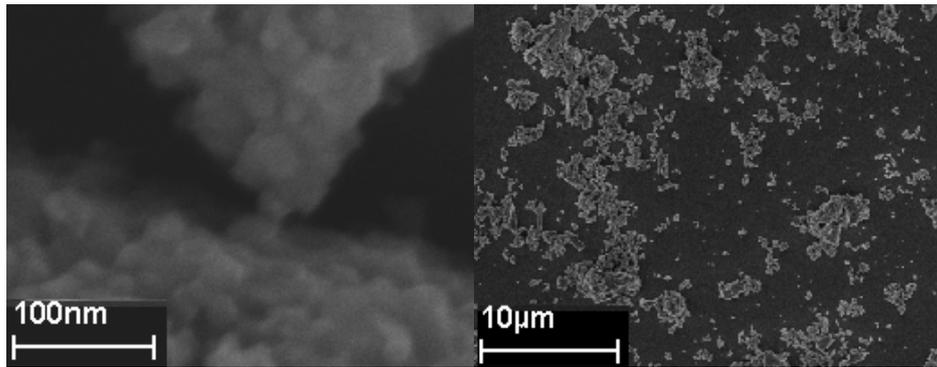


(d)

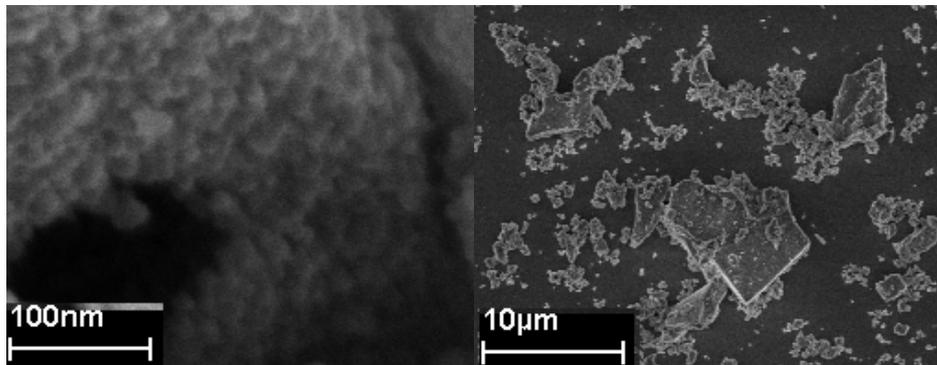
Figura 23: Micrografias FEG-SEM dos pós TCu obtidos pelo processamento I. a) TCu5-500; b) TCu5-600, c) TCu10-500; d) TCu10-600.



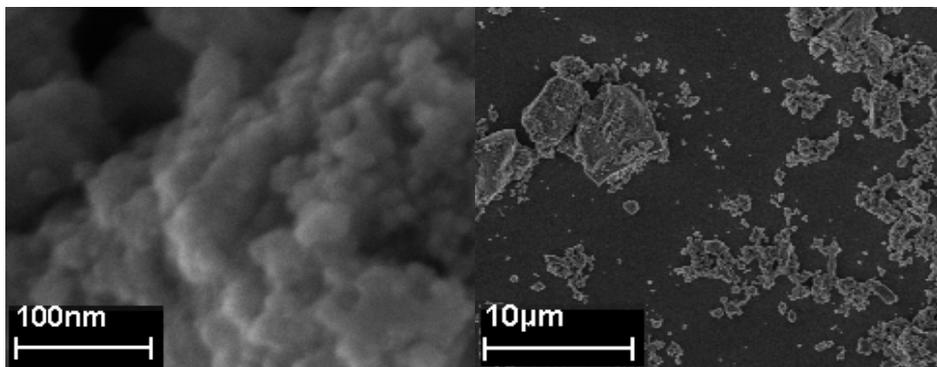
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24: Micrografias FEG-SEM dos pós TW obtidos pelo processamento I. a) TW5-500; b) TW5- 600, c) TW10- 500; d) TW10 - 600.

5.1.5.2- Processamento II

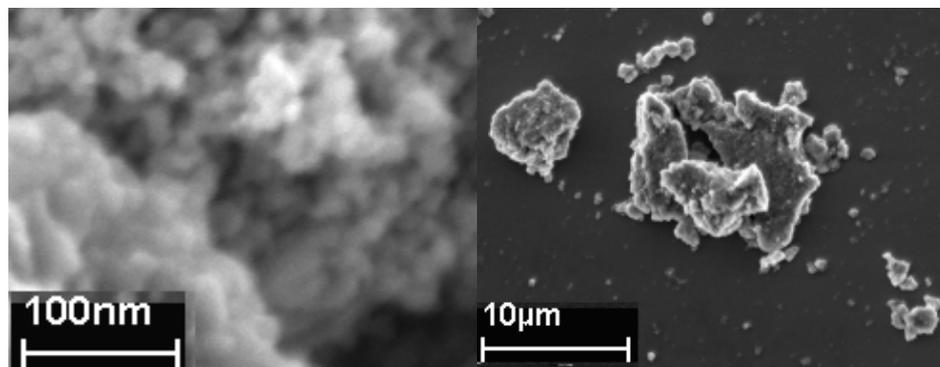
Nas Figuras 25, 26, 27, 28 e 29 estão apresentadas as micrografias dos pós TiO₂, TAl, TLa, TCu e TW, respectivamente. É possível verificar que existe uma tendência particular de cada dopante quanto ao tamanho de partícula e aglomerados. Foi realizada uma avaliação do tamanho das partículas utilizando as micrografias, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Diâmetro médio de partícula dos pós obtidos pelo método Pechini-processamento II, calculado a partir das micrografias de FEG-SEM.

Material	Processamento II Diâmetro de partícula (nm)
TiO ₂	12,1 (± 4,6)
TAl 0,5	12,1 (± 3,9)
TAl5	10,4 (± 2,5)
TLa 0,5	7,8 (± 3,7)
TLa5	7,9 (± 2,3)
TCu 0,5	10,9 (± 8,7)
TCu5	10,8 (± 3,8)
TCu15	11,1 (± 1,9)
TW 0,5	7,3 (± 3,1)
TW5	6,9 (± 1,8)
TW15	7,8 (± 1,5)

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8, pode-se verificar que todos os pós exibiram tamanhos de partícula menores do que o TiO₂ puro, e que os materiais TLa e TW exibem tamanhos de partícula menores do que os materiais dopados com alumínio e cobre. Em função destes resultados conclui-se que os dopantes lantânio e tungstênio agem inibindo o crescimento das partículas de TiO₂ sintetizadas, segundo as condições de síntese e processamento descritas neste trabalho. Entretanto, devido aos valores de desvio dos diâmetros observados, não é possível estabelecer um comportamento geral quanto ao tamanho de partícula e concentração de um determinado dopante.

A micrografia do pó de dióxido de titânio puro apresentado na Figura 25, permite verificar que este material apresenta distinção entre as partículas, os aglomerados tem tamanhos diferentes até cerca de $15\ \mu\text{m}$. O pó $\text{TCu}_{0,5}$ exibiu aglomerados com tamanho superior ao do TiO_2 puro. A amostra TW5, Figura 29 b, tem aglomerados maiores do que as amostras TW5-500 e TW5-600 obtidas no processamento I (micrografias apresentadas na Figura 24 a e b), isto sugere que o material apresenta característica de formar partículas pequenas e que as etapas de moagem ao diminuir ainda mais o tamanho destas partículas eleva a área superficial e a energia superficial facilitando a sinterização em etapas posteriores com temperaturas maiores.



(a)

Figura 25: Micrografias FEG-SEM de TiO_2 obtido pelo método Pechini- processamento II.

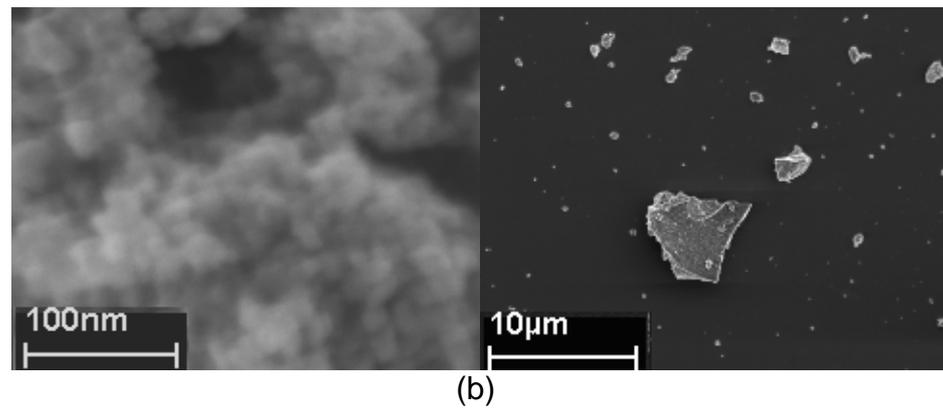
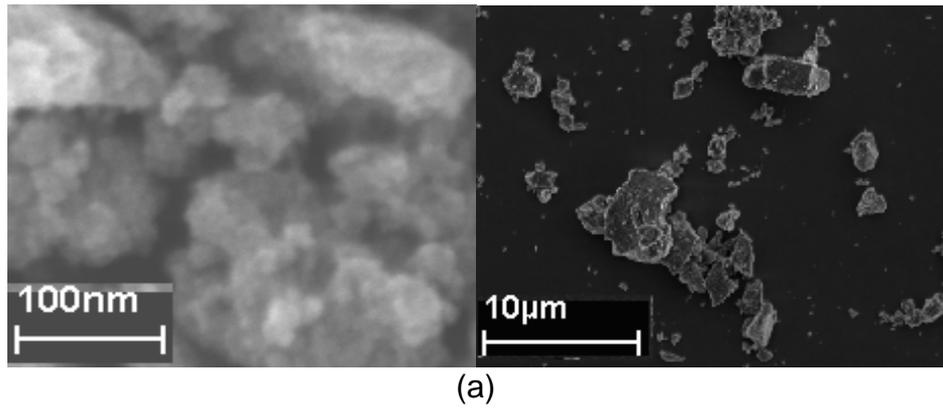


Figura 26: Micrografias FEG-SEM dos pós TAl obtidos pelo processamento II. a) TAl 0,5; b) TAl5.

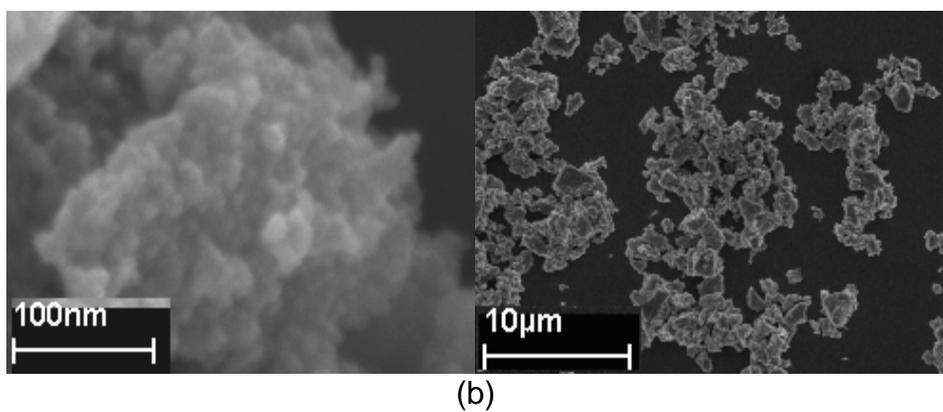
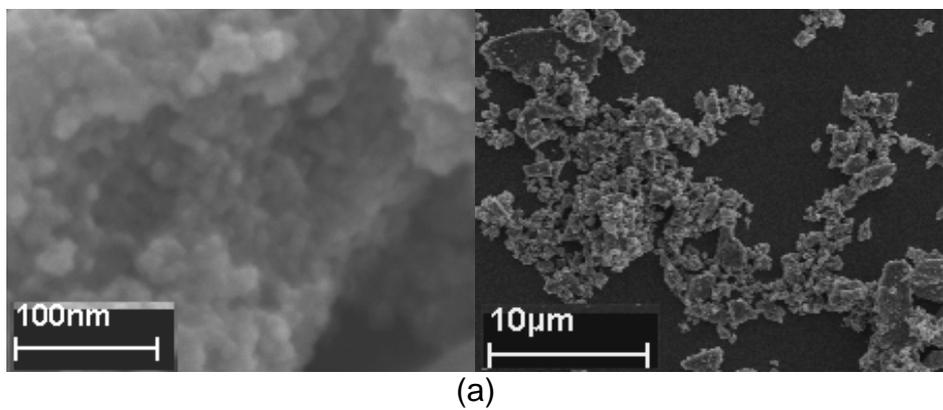
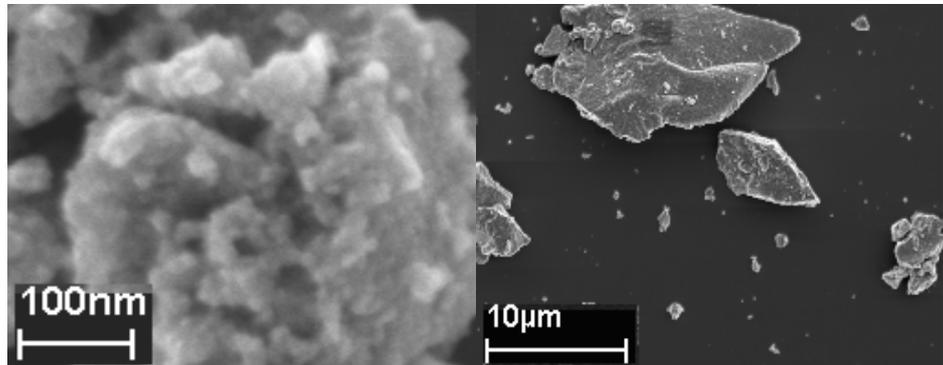
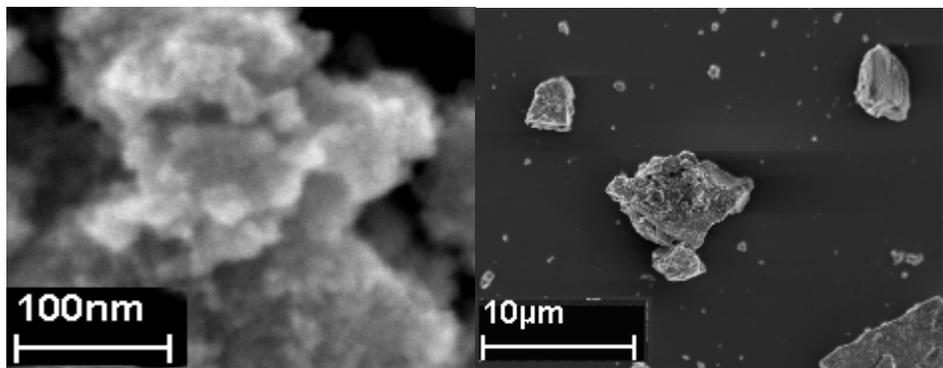


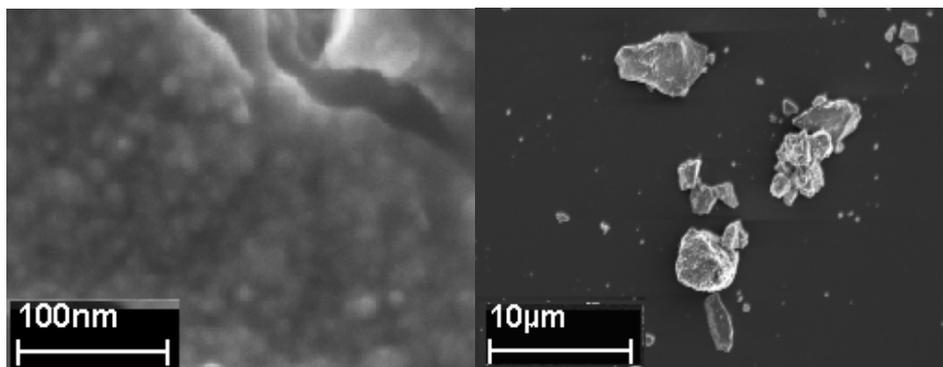
Figura 27: Micrografias FEG-SEM dos pós TLa obtidos pelo processamento II. a) TLa 0,5; b) TLa5.



(a)



(b)



(c)

Figura 28: Micrografias FEG-SEM dos pós TCu obtidos pelo processamento II. a) TCu_{0,5}; b) TCu₅; c) TCu₁₅

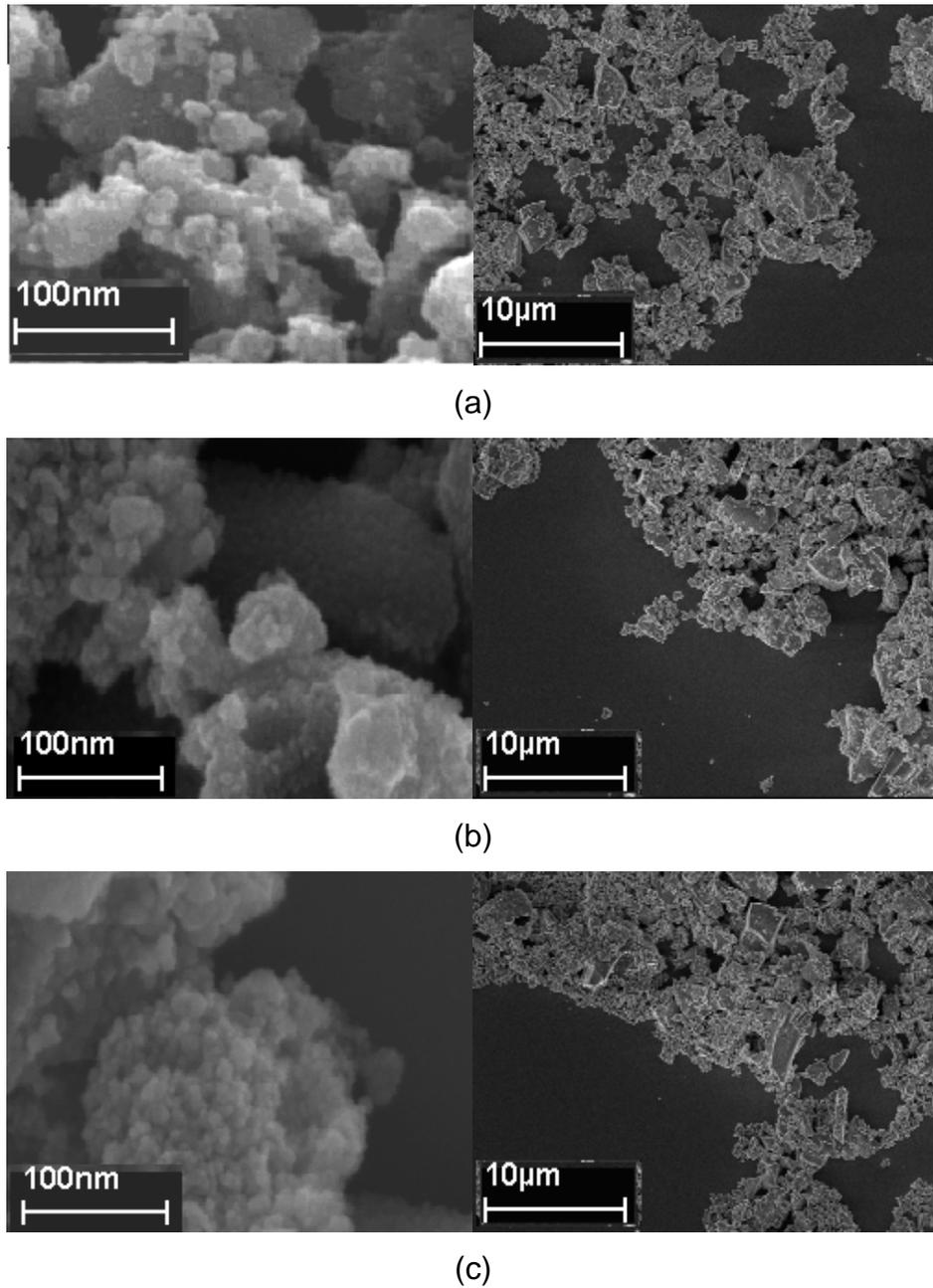


Figura 29: Micrografias FEG-SEM dos pós TW obtidos pelo processamento II. a) TW0,5; b) TW5; c) TW15

5.1.6- Espectroscopia de absorção no ultravioleta- visível (UV-Vis)

A aquisição dos dados foi realizada no modo de reflectância difusa, os dados aqui apresentados estão no modo de função remissão de Kubelka Munk [52].

5.1.6.1- Processamento I

Na Figura 30 estão representados os espectros de absorção por reflectancia difusa no modo da função remissão de Kubelka Munk [52] para as amostras dopadas com cobre.

Pode-se observar que os valores assumidos pela função de Kubelka-Munk (que são proporcionais a intensidade de absorção) aumentam com o aumento da temperatura de calcinação, sugere-se que esta observação possa estar relacionada a maior cristalização da amostra a temperaturas mais elevadas. Esses valores aumentam também com o aumento da concentração de Cu, entretanto, conforme mostrado anteriormente, os pós TCu10 apresentam fase secundária não identificada, o que não permite uma comparação entre o comportamento observado com os pós TCu5.

O valor de E_g óptico é apresentado na Tabela 9 e corresponde a 3,18 eV, o qual está muito próximo do valor de E_g do TiO_2 com estrutura anatase, 3,2 eV [36]. Para os espectros de absorção dos pós TCu10 pode-se verificar que as bandas de absorção atribuídas a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, tornam-se mais evidentes do que nos pós TCu5, e deslocam para comprimentos de onda maior com o aumento da temperatura de calcinação.

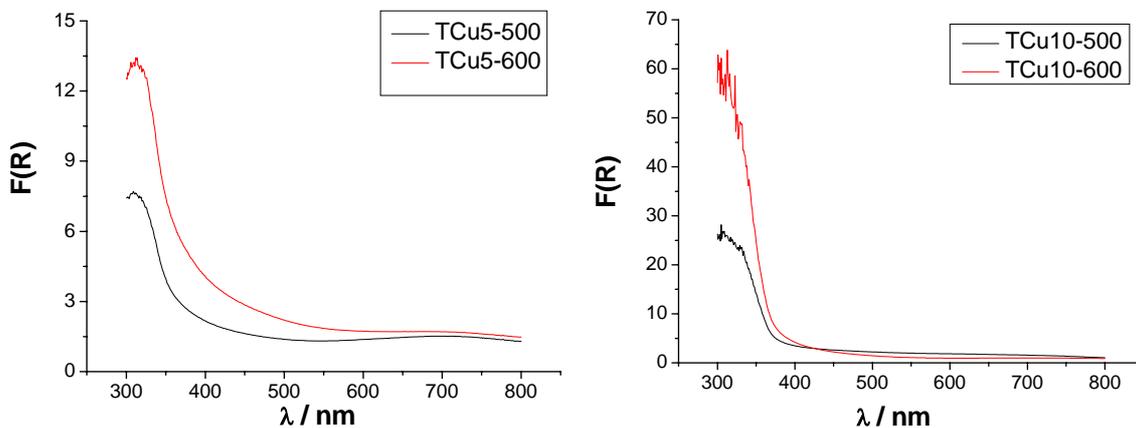


Figura 30 Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TCu obtidos pelo método Pechini processamento I

Os espectros de absorção dos pós TW estão representados na Figura 31, e pode-se verificar que assim como no caso dos pós TCu, os valores assumidos pela função de Kubelka-Munk (que são proporcionais a intensidade de absorção) aumentam com o aumento da temperatura de calcinação. Esses valores aumentam também com o aumento da concentração

de W, entretanto, conforme mostrado anteriormente, os pós TW10 apresentam fase secundária não identificada, o que não permite uma comparação entre o comportamento observado.

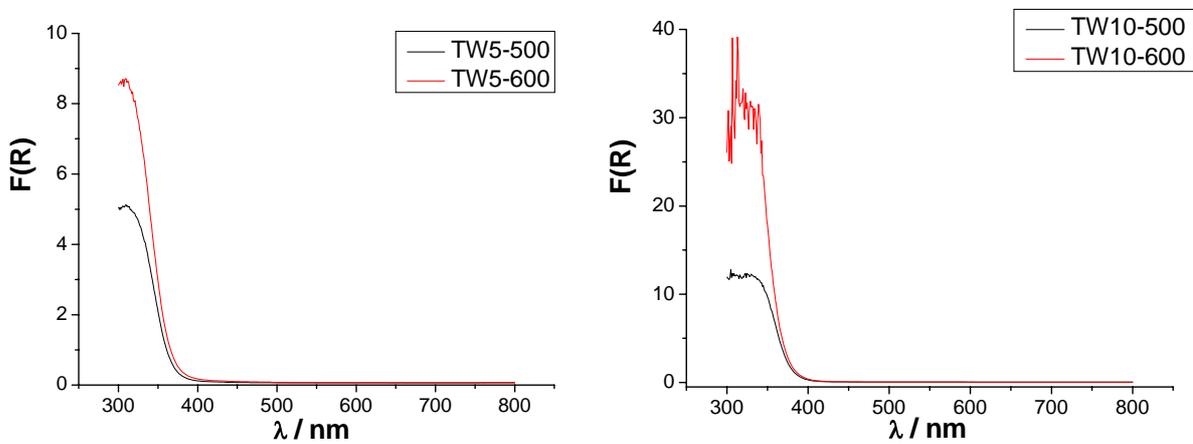


Figura 31: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TW obtidos pelo método Pechini processamento I

Nas Figuras 30 e 31 estão representados os espectros de absorção UV-Vís dos pós TCu e TW, respectivamente. Através do gráfico de Tauc [53] foi possível verificar os valores da energia do band gap óptico (E_g) dos pós. Estes valores são apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Energia do band gap óptico dos pós obtidos pelo método Pechini – processamento I.

Material	Processamento I
	Energia do band gap- E_g (eV)
TCu5 -500	3,18
TCu5 -600	3,18
TCu10 -500	2,79
TCu10 -600	2,58
TW5 -500	3,05
TW5 -600	3,12
TW10 -500	3,11
TW10 -600	3,17

5.1.6.2- Processamento II

Os dados da Função remissão de Kubelka-Munk, a qual é proporcional a absorção, dos pós TiO_2 e TAl estão representados na Figura 32. A partir destes dados pode-se observar que a presença do alumínio não deve alterar significativamente o comportamento absorptivo do TiO_2 , o valor de E_g óptico correspondeu a 3,19 eV para a amostra TAl 0,5 e 3,18eV para a amostra TAl5. Os materiais TLa apresentaram deslocamento da banda de absorção para menores comprimentos de onda com relação a banda de absorção do TiO_2 puro, e consequente aumento de E_g , que assumiu os valores de 3,43 e 3,47 eV para os pós TLa-0,5 e TLa-5, respectivamente. Apesar desse aumento no valor de E_g para os materiais dopados com lantânio, mostrou-se recentemente que este material pode atuar suprimindo a recombinação do par elétron-buraco, resultando em boa atividade fotocatalítica. [60]

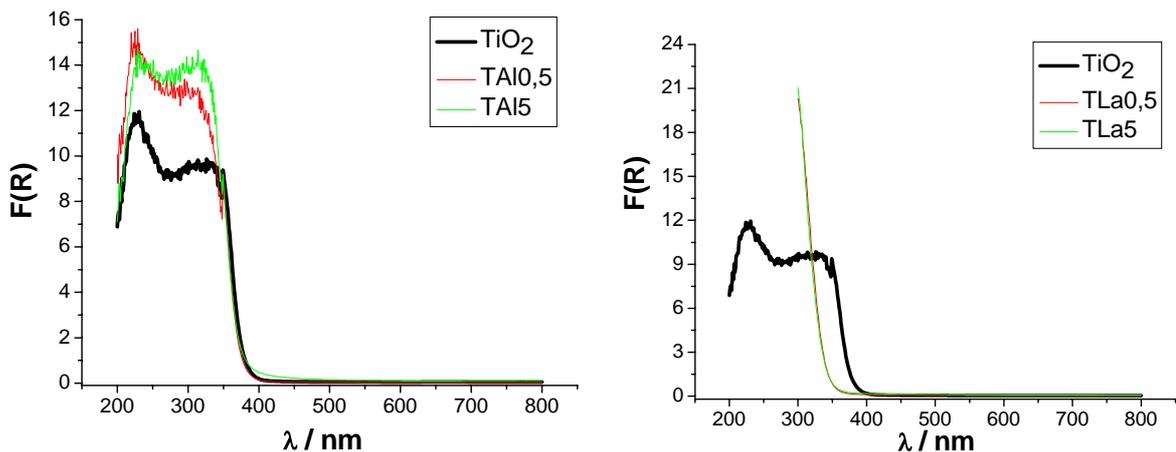


Figura 32: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO_2 , TAl e TLa obtidos pelo método Pechini processamento II

Os valores da Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TCu e TW são representados na Figura 33. Pode-se verificar que a presença de cobre ou tungstênio aumenta visivelmente os valores assumidos pela função remissão, isto sugere que os pós TCu e TW estejam absorvendo mais no ultravioleta do que os pós de TiO_2 puro, uma vez que a função remissão de Kubelka-Munk é proporcional a intensidade de absorção.

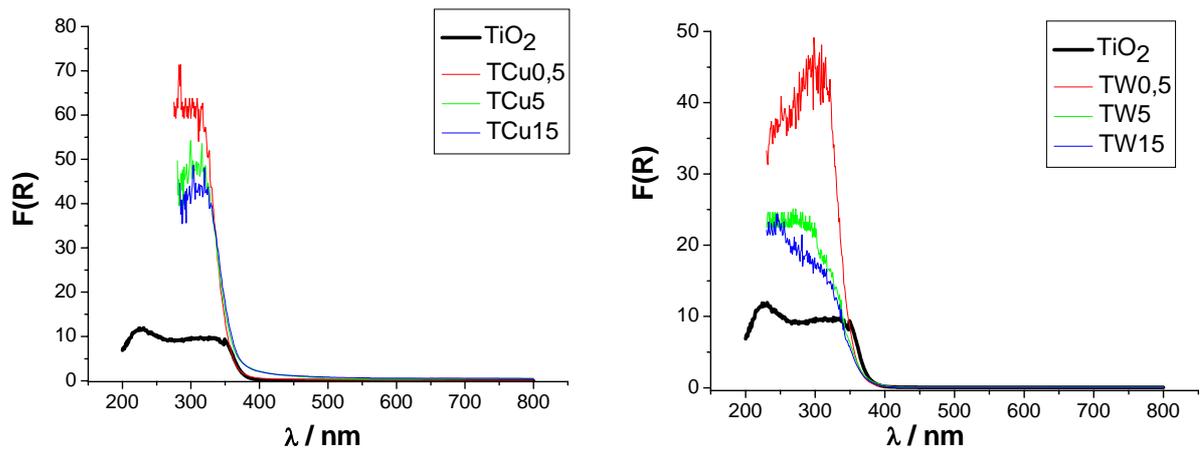


Figura 33: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO₂, TCu e TW obtidos pelo método Pechini processamento II

Nas Figuras 34 e 35 estão representados a função remissão de Kubelka-Munk dos pós TAl e TLa, TCu e TW, respectivamente. Através do gráfico de Tauc [53] foi possível verificar os valores da energia do band gap óptico (E_g) dos pós. Estes valores são apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Energia do band gap óptico dos pós obtidos pelo método Pechini- processamento II.

Material	Processamento II
	Energia do band gap- E_g (eV)
TiO ₂	3,15
TAl 0,5	3,19
TAl5	3,18
TLa 0,5	3,43
TLa5	3,47
TCu 0,5	3,29
TCu5	3,21
TCu15	3,17
TW 0,5	3,28
TW5	3,15
TW15	3,14

5.2- Filmes obtidos pelo método Pechini

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a caracterização estrutural dos pós e filmes obtidos. Nos pós, a análise foi realizada com intervalo de varredura de $2\theta = 20$ a 80 graus em $0,2/0,03$ s. Nos filmes o intervalo de varredura foi de $2\theta = 20$ a 45 graus e passo de $0,2/2$ s.

As fases cristalinas observadas foram analisadas com o auxílio do programa Crystallographica Search-Match.

5.2.1-Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos filmes de TA5 e TLa5 são apresentados na Figura 34, e exibem um pico em $2\theta = 25,4^\circ$, correspondente a face (101) da estrutura anatase (PDF Numero: 73-1764, Crystallographica Search-Match)

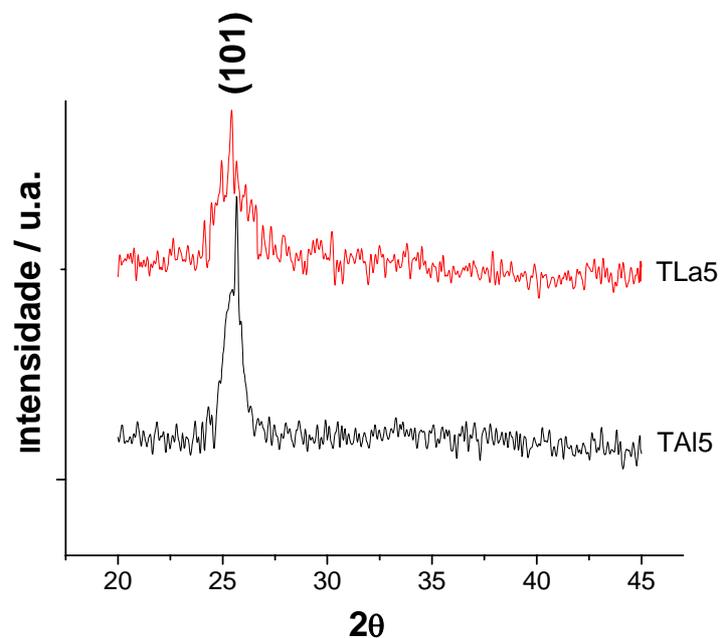


Figura 34: Difratograma de raios X dos filmes TAI-5 e TLa-5 obtidos a partir de solução Pechini, depositadas por spin coating.

Os difratogramas de raios X dos filmes TCu e TW, Figura 35 e 36, respectivamente, permitiram a identificação da estrutura anatase caracterizada pelo pico (101) em $2\theta = 25,4^\circ$.

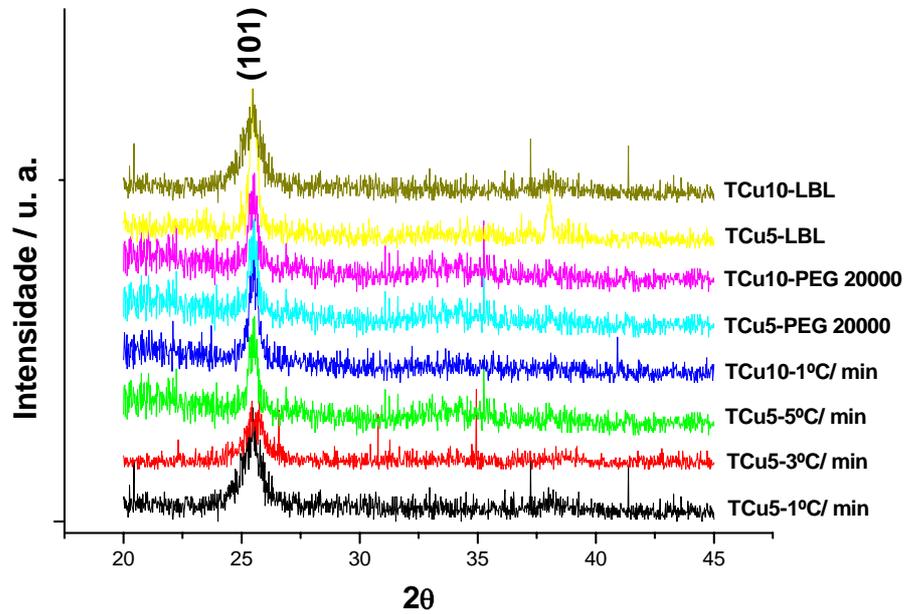


Figura 35: Difratogramas de raio X dos filmes TCu obtidos a partir de solução Pechini, depositadas por spin coating.

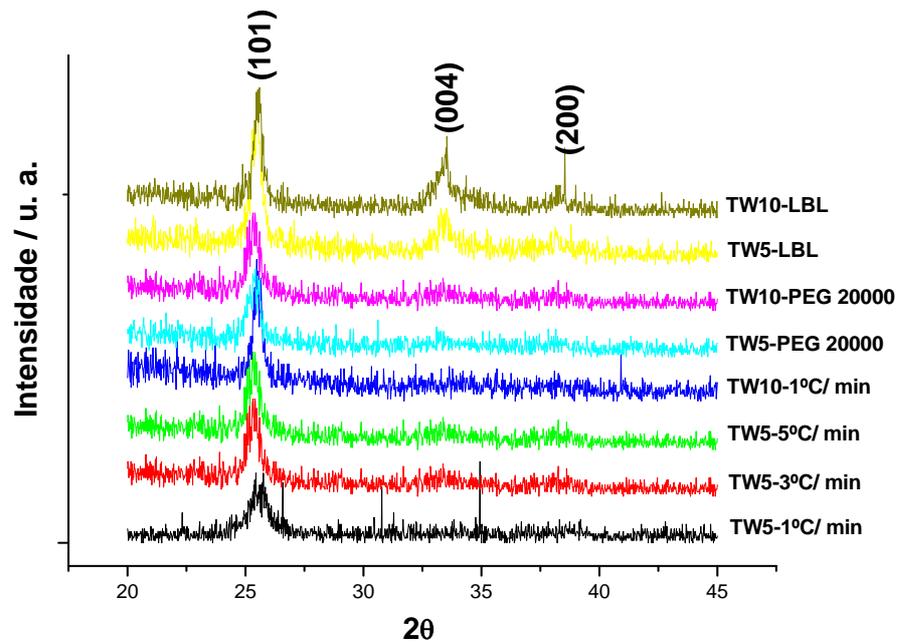


Figura 36: Difratogramas de raio X dos filmes TW obtidos a partir de solução Pechini, depositadas por spin coating.

5.2.2-Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes $\text{TiO}_2/\text{TAl}/\text{TLa}$, TiO_2/TCu e TiO_2/TW obtidos através do método Pechini estão representadas nas Figuras 37, 38 e 39, respectivamente. O pico em 1630 cm^{-1} é atribuído ao estiramento O-H de água adsorvida na superfície do filme, mais especificamente em poros. O pico em 1260 cm^{-1} é característico do estiramento C-H de grupos metílicos, entretanto, este pico não é observado nos pós, onde a presença de matéria orgânica é evidente ao observar os espectros de infravermelho (item 5.1.3), então este pico deve estar relacionado a formação de possíveis grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ na região entre o substrato de silício oxidado e o dióxido de titânio (filme). O pico em 1100 cm^{-1} é atribuído ao estiramento de ligações Si-O-Si do substrato [48, 58, 59].

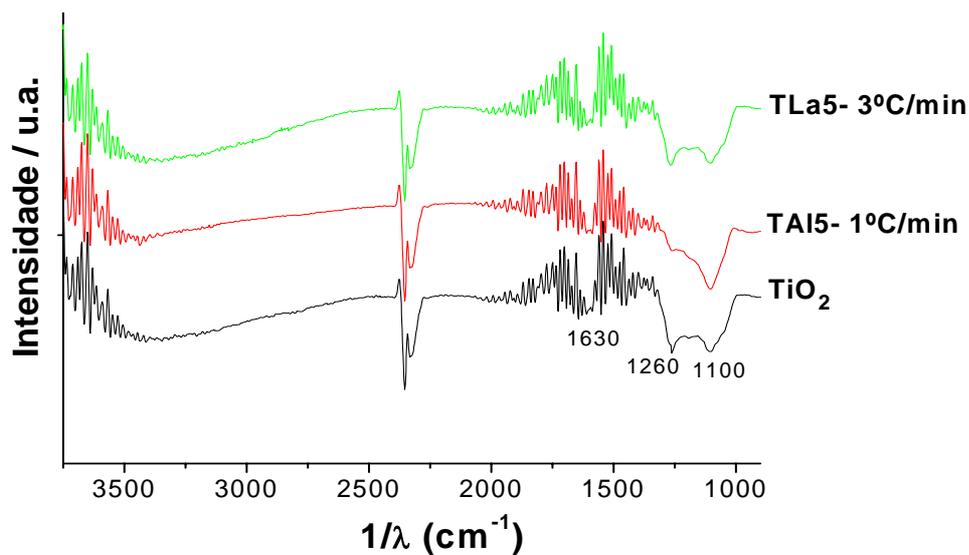


Figura 37: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes $\text{TiO}_2/\text{TAl}/\text{TLa}$ obtidos pelo método Pechini.

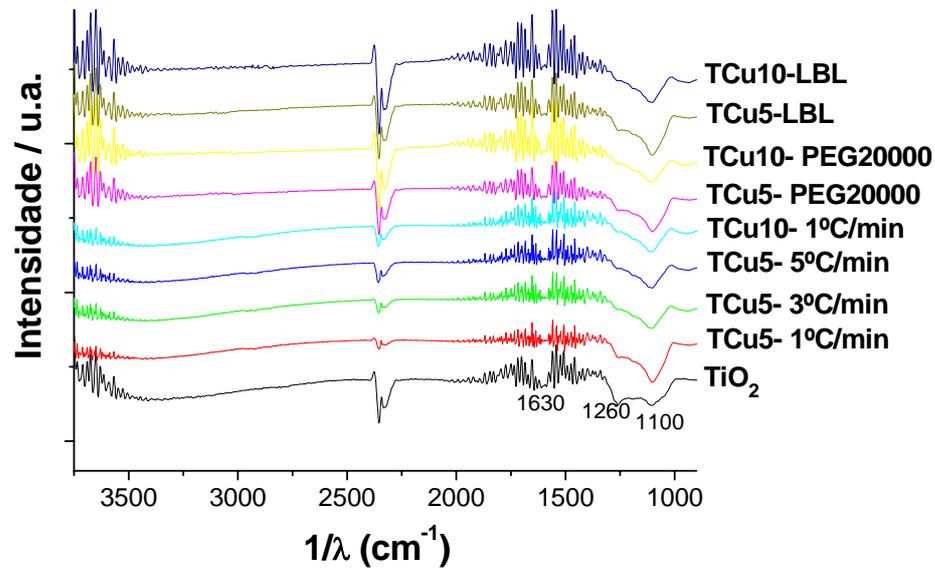


Figura 38: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes TiO_2/TCu obtidos pelo método Pechini.

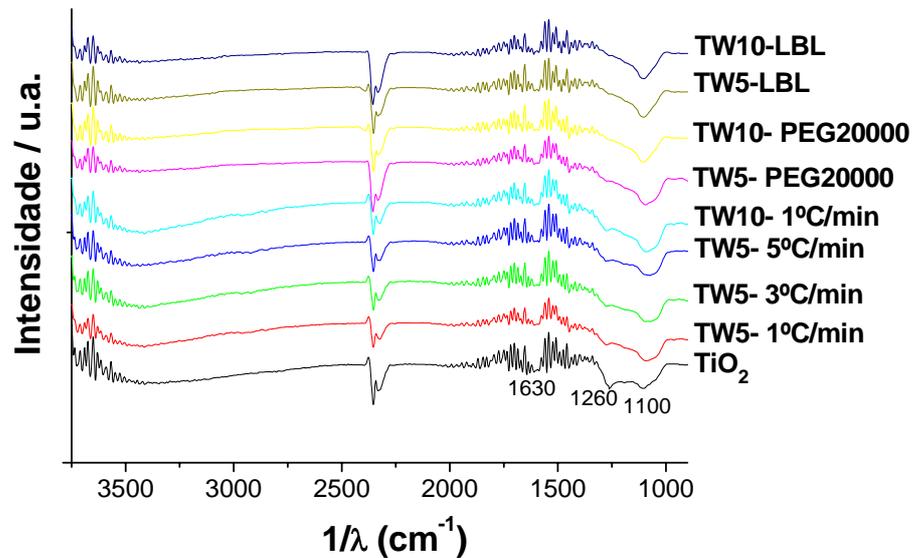


Figura 39: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes TiO_2/TW obtidos pelo método Pechini.

5.2.3-Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de FEG-SEM, permitiram verificar a espessura dos filmes e tamanho médio de partícula que compõe os filmes TAl, TLa, TCu e TW, estes dados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Espessura e tamanho de partícula dos filmes.

Material	Número de camadas	Espessura (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)
TA15- 1°C/ min	3	340	9
TLa5- 1°C/ min	3	273	11
TCu5- 1°C/ min	3	228	20
TCu5 - 3°C/ min	3	234	17
TCu5 - 5°C/ min	3	217	17
TCu10 - 1°C/ min	3	205	13
TCu5- PEG 20000	9	200	20
TCu10- PEG 20000	9	205	20
TCu5 - LBL	9	215	25
TCu10 - LBL	9	253	23
TW5- 1°C/ min	3	245	12
TW5- 3°C/ min	3	240	11
TW5 - 5°C/ min	3	242	11
TW10 - 1°C/ min	3	233	12
TW5- PEG 20000	9	270	15
TW10 - PEG 20000	9	265	16
TW5- LBL	9	251	17
TW10- LBL	9	245	16

A espessura média medida foi de 200 a 273 nm para os filmes, obtidos pela deposição de diferentes números de camadas (3 camadas para os filmes preparados utilizando o PEG 1500 e 9 camadas para os filmes utilizando o PEG 20000). O fato das camadas dos filmes depositados utilizando o PEG 1500 apresentarem espessura média 3 vezes maior do que a espessura das camadas dos filmes com PEG 20000 esta relacionada a diferença de peso entre estes aditivos, visto que a molécula de PEG 20000 apresenta massa 13,33 vezes maior do que a massa da molécula de PEG 1500. Durante a deposição por spin coating a resina com PEG

20000 tende a ser lançada para fora do substrato mais facilmente do que no caso da resina com PEG 1500, resultando em um filme mais fino independente do tratamento térmico.

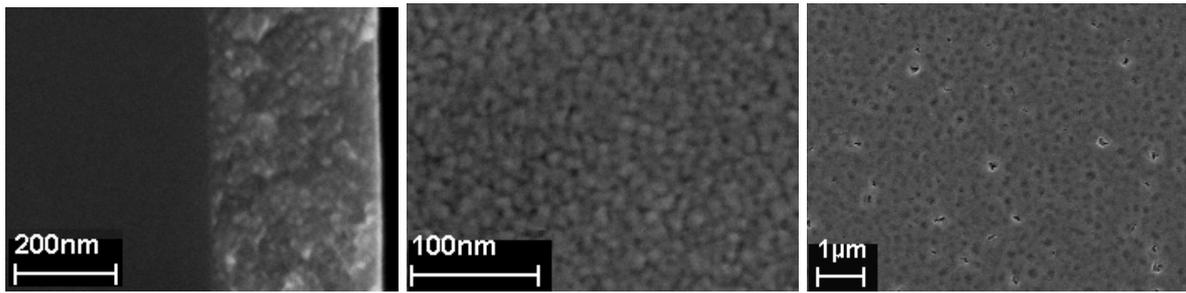
O filme dopado com Al mostrou o menor tamanho médio de partícula em torno de 9 nm, o que concorda com o valor de área superficial do pó, onde se observa um dos maiores valores de área superficial, mostrando que a presença de alumínio age inibindo o crescimento das partículas.

O material dopado com La, TLa5- 1°C/min, concorda com o comportamento observado no pó de TiO₂ dopado com La a 0,5 e 5%, no sentido de que no pó a presença do lantânio tende a formação de pequenos aglomerado com segregação entre os grãos. O mesmo comportamento é observado nos filmes pela formação de grandes poros que tendem a se alastrar formando uma morfologia característica.

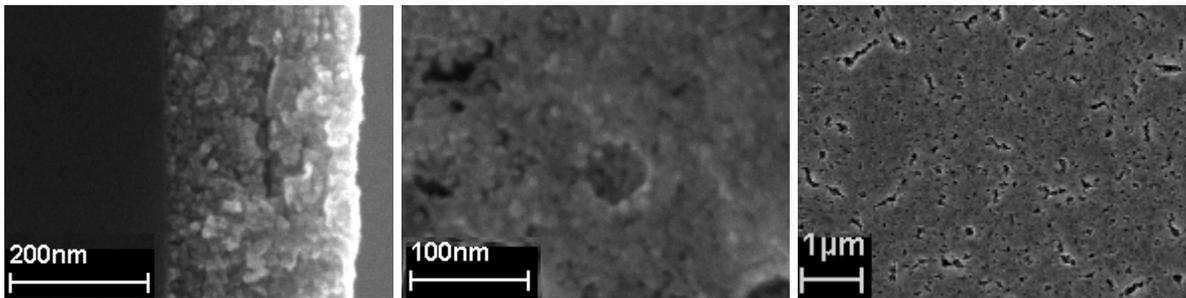
Os filmes dopados com cobre mostraram um aumento na sinterização para os materiais obtidos utilizando o PEG 1500, os quais mostraram-se bastante densos, independente da razão de aquecimento utilizada. Contrastando com estes resultados os filmes TCu5-PEG 20000 e TCu10-PEG 20000, nos quais o PEG 20000 foi utilizado como indutor de porosidade pode-se observar que sua inserção resultou em um filme com superfície bastante porosa.

A deposição de uma camada de solução 10% m/V de PEG 1500 após cada camada de filme obtida pela deposição da resina contendo PEG 20000, teve como finalidade preservar os poros formados na camada anterior. Porém, o que se observou foi a formação de poros maiores, aumento no tamanho de partícula e aumento na espessura do filme. Estes fenômenos causaram a diminuição na conectividade entre as partículas com o aumento do tamanho dos poros quando a concentração aumentou de 5 para 10% nos filmes, Figura 40, c) e d).

Os filmes dopados com W mostraram um aumento na conectividade entre as partículas para os materiais obtidos utilizando o PEG 1500 quando a concentração de W aumenta de 5 para 10% mol. A substituição de PEG 1500 por PEG 20000 resultou em filmes bastante porosos e com baixa conectividade entre as partículas. A presença de uma camada de solução 10% de PEG 1500 entre cada deposição da resina contendo PEG 20000 resultou em poros maiores e aumento da conectividade das partículas, sendo que o filme TW5-LBL apresentou poros maiores do que o TW10-LBL, resultado do aumento da concentração de W.

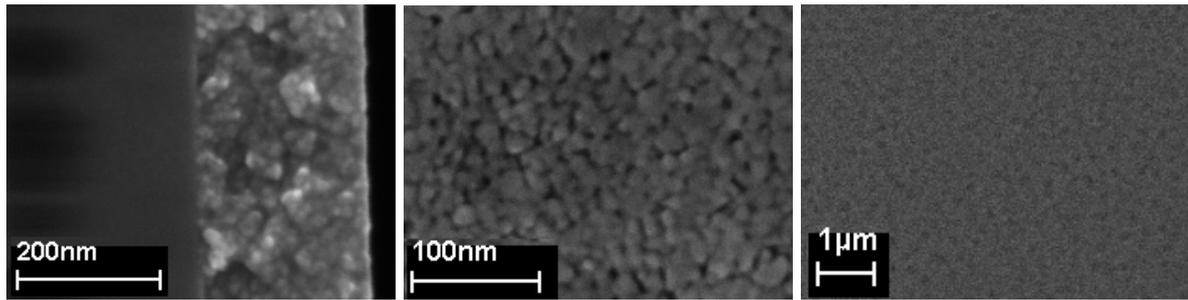


(a)

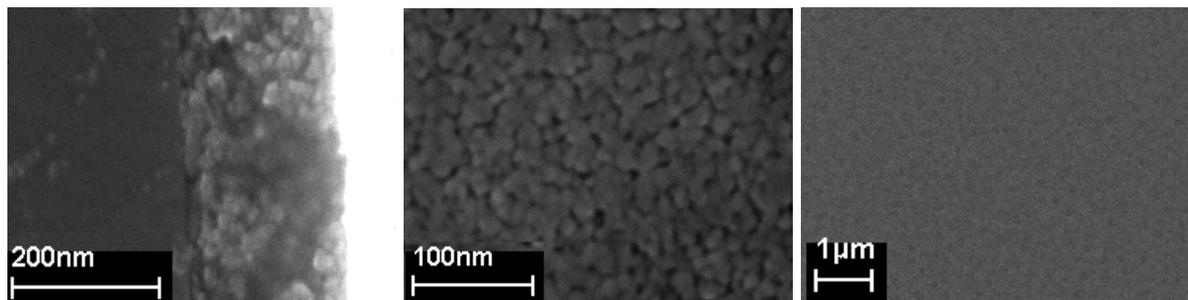


(b)

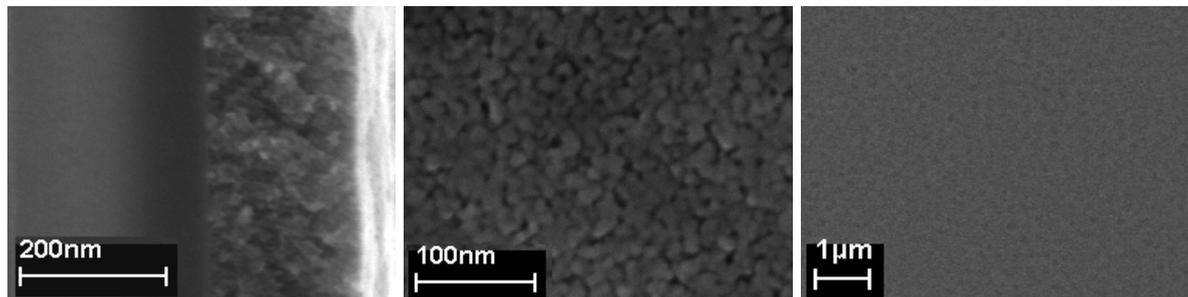
Figura 40: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TA15- 1°C/min, b) TLa5- 1°C/min.



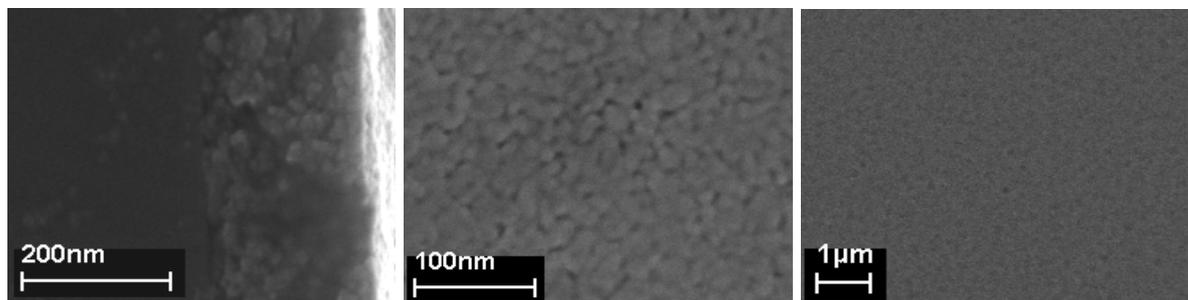
(a)



(b)

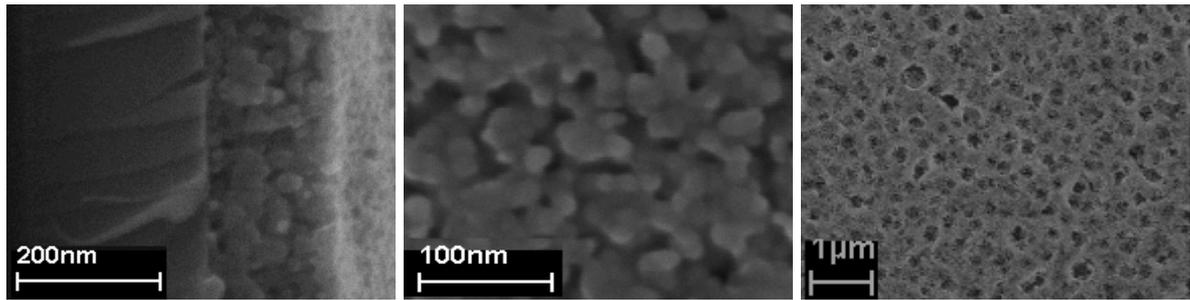


(c)

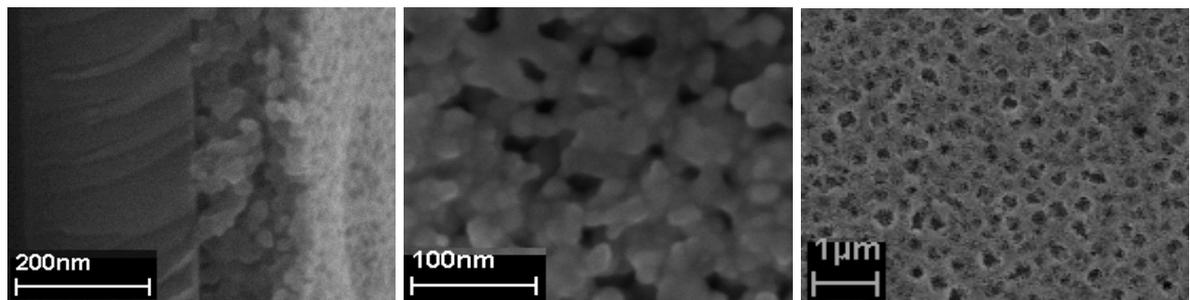


(d)

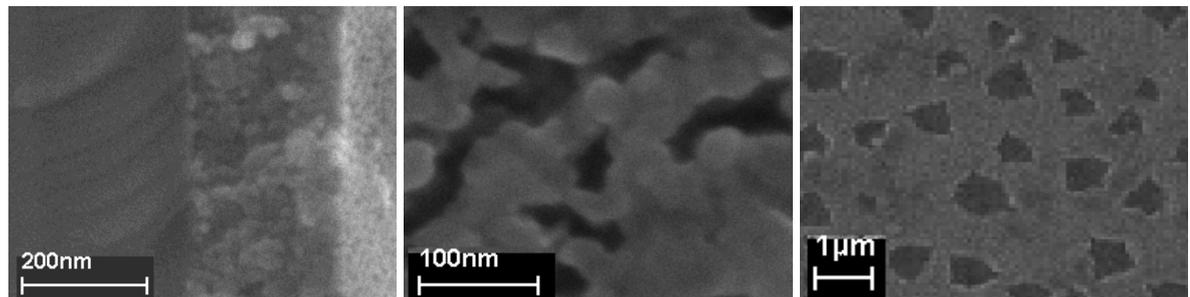
Figura 41: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TCu5- 1°C/min, b) TCu5- 3°C/min; c) TCu5- 5°C/min; d) TCu 10- 1°C/min.



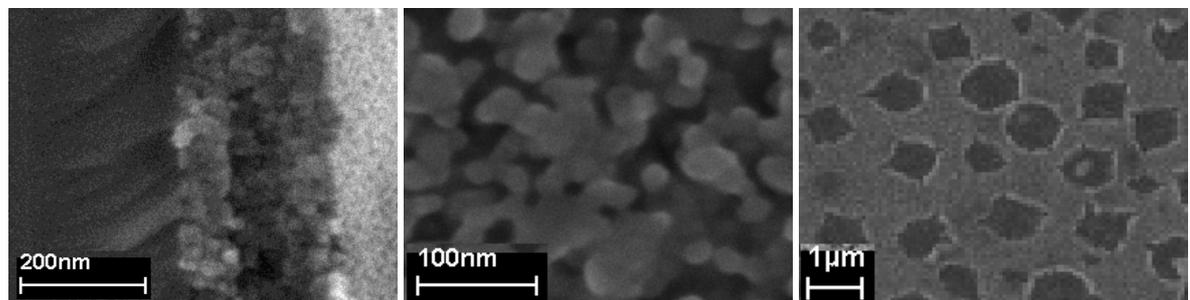
(a)



(b)

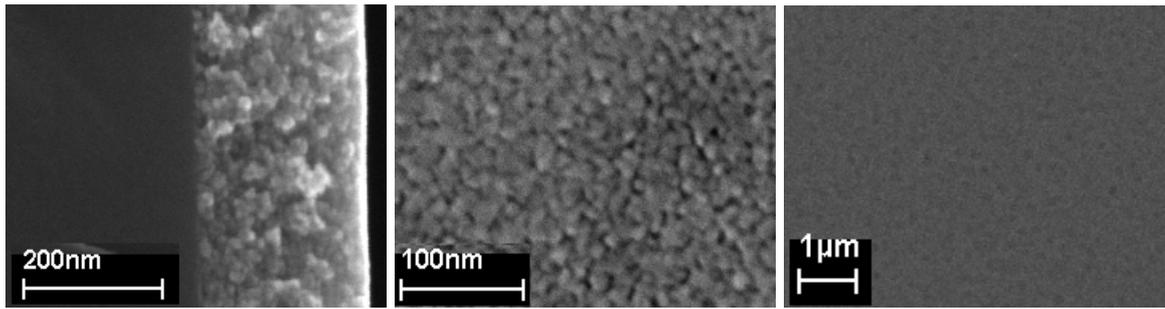


(c)

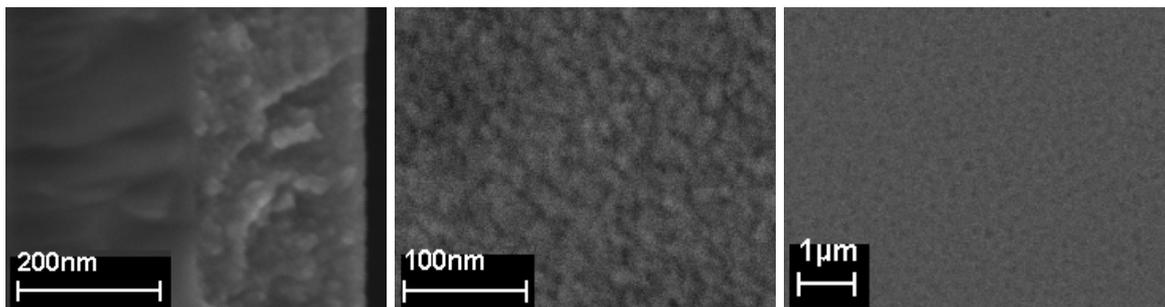


(d)

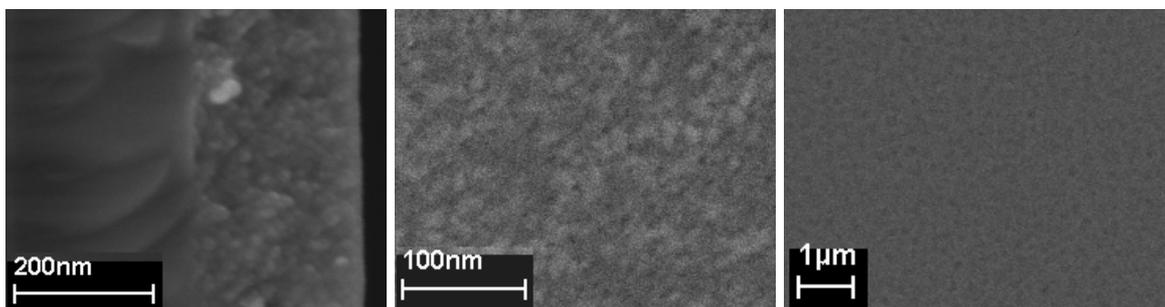
Figura 42: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TCu5-PEG20000, b) TCu10-PEG20000; c) TCu5-LBL; d) TCu 10-LBL.



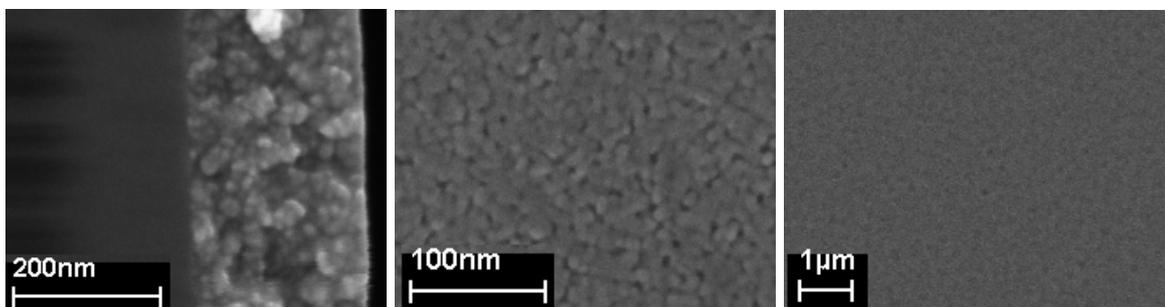
(a)



(b)

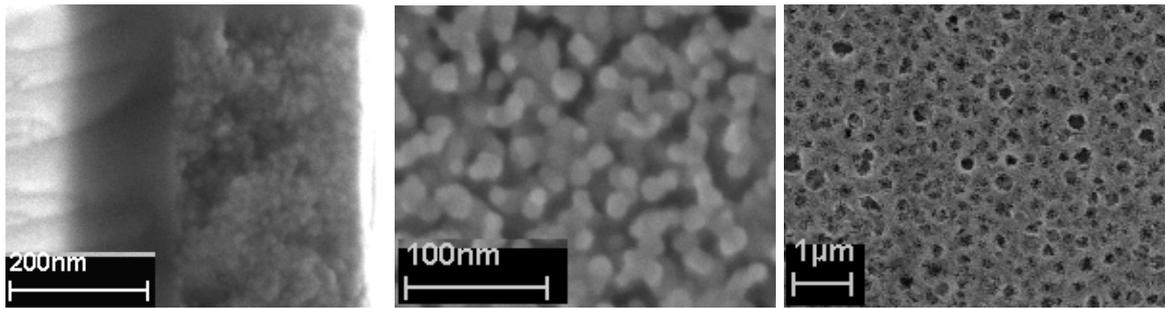


(c)

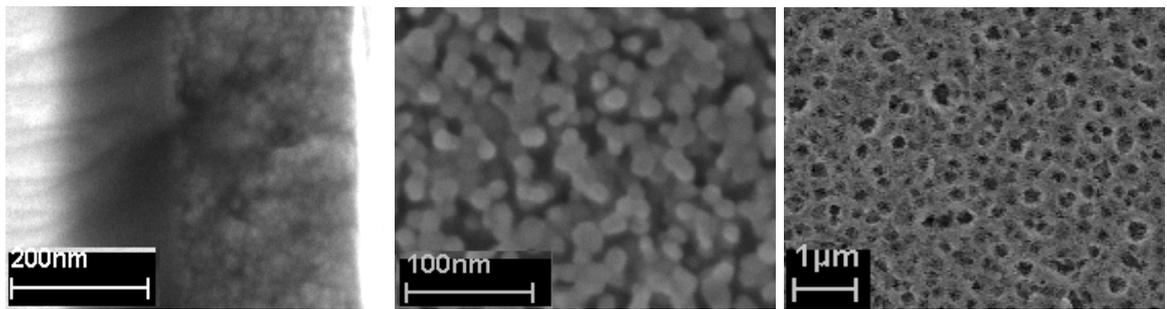


(d)

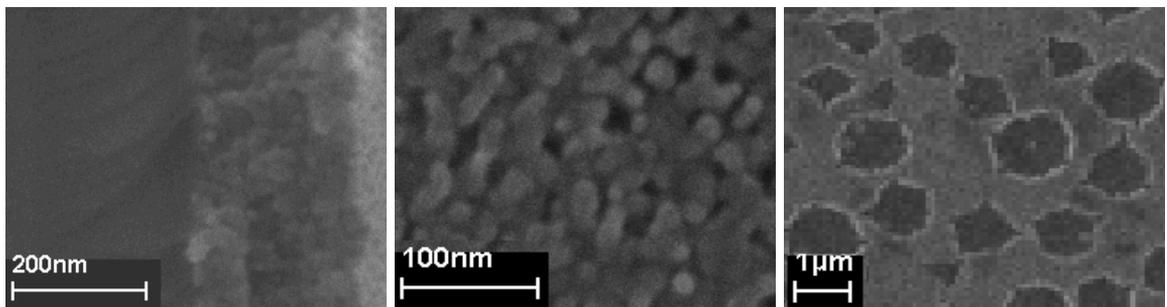
Figura 43: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TW5- 1°C/min, b) TW5- 3°C/min; c)) TW5- 5°C/min; d) TW10- 1°C/min.



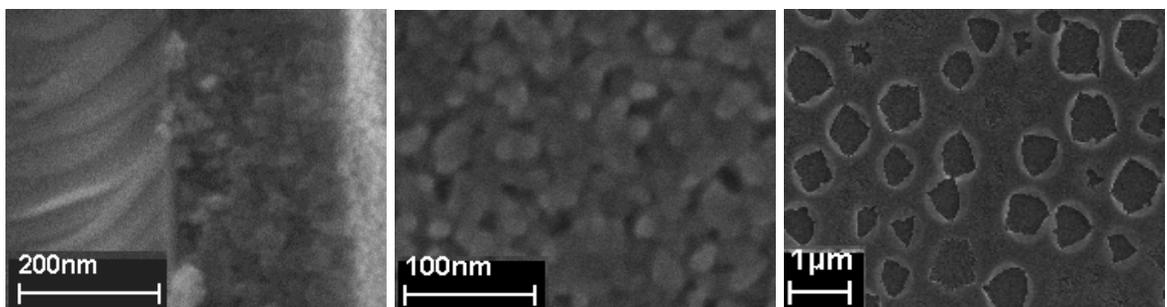
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 44: Micrografias de FEG-SEM dos filmes obtidos pela método Pechini: a) TW5-PEG20000, b) TW10-PEG20000; c) TW5-LBL; d) TW 10-LBL.

5.2.4- Teste de capacidade sensora a O₂

Conforme já descrito, para a realização das medidas a diferença de potencial aplicada foi fixada em 10 V, alternando-se a atmosfera entre os gases O₂ e N₂ realizou-se a leitura da corrente elétrica. A verificação de mudança no valor da condutividade elétrica dos filmes quando a atmosfera do filme era modificada alternando entre O₂ e N₂, constituiu o indicativo de resposta sensora a O₂. Os dados finais são apresentados em termos da variação da resistência elétrica em função do tempo.

Os resultados deste teste de capacidade sensora realizado com os filmes TAl e TLa são apresentados na Figura 45. O filme dopado com alumínio, TAl5-1°C/min, não apresentou modificação na condutividade elétrica na presença de oxigênio. O filme TLa5-1°C/min apresentou um aumento na resistência elétrica na presença de O₂, mas este comportamento indica uma modificação de superfície, pois a resistência elétrica não volta a $3 \times 10^4 \Omega$ (valor da inicial da resistência), e a resposta após a seguinte adição de oxigênio e nitrogênio não é reprodutiva.

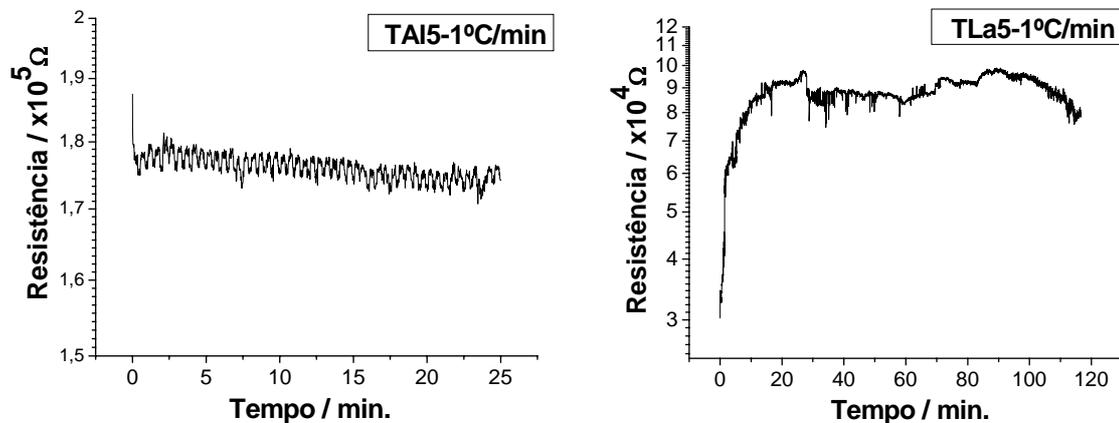


Figura 45: Testes de capacidade sensora a O₂ dos filmes TAl e TLa obtidos pelo método Pechini.

Os testes de capacidade sensora realizado com os filmes TCu apresentaram os resultados das Figuras 46 e 47. Os filmes TCu5-1°C/min e TCu5-3°C/min mostraram uma mudança de comportamento semicondutor, passando de tipo-p para tipo-n, quando a razão de aquecimento foi modificada de 1 para 3 °C/min. Também observa-se perda de sensibilidade ao oxigênio quando a razão de aquecimento da etapa de tratamento térmico aumentou para 5°C/min.

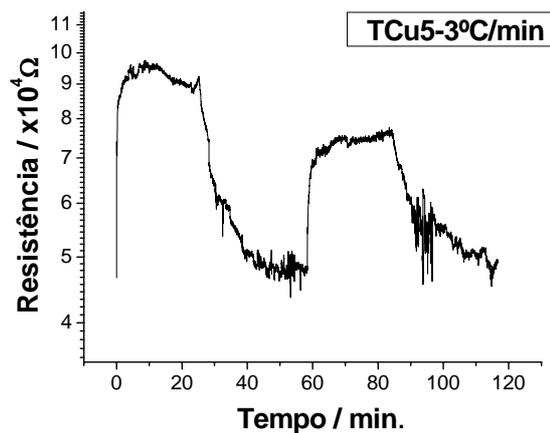
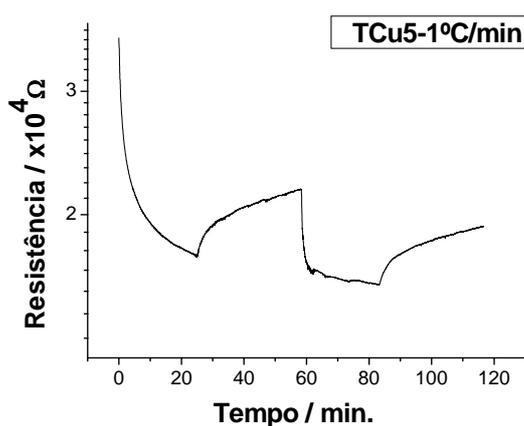
Na Figura 46 é possível observar que filme TCu5-1°C/min mostra que este material deve apresentar longo tempo de resposta, uma vez que as variações na resistência elétrica

levam um longo tempo para serem observados. A modificação da superfície é observada pela rápida diminuição da resistência elétrica durante a segunda adição de oxigênio, seguida de uma lenta diminuição após atingir um valor de resistência pouco abaixo da resistência alcançada na primeira inserção de O_2 , isto sugere que o O_2 inicialmente adsorvido não tenha sido totalmente dessorvido. Além disso o fato da inclinação da curva de dessorção de O_2 ser menor na segunda inserção de N_2 reforçam a hipótese de que tenha ocorrido uma modificação da superfície, com ativação de sítios e aumento na dificuldade de dessorção das espécies de oxigênio.

No filme TCu5-3°C/min observa-se a diminuição na sensibilidade a O_2 evidenciado pela diminuição na variação da resistência elétrica na segunda inserção de O_2 . Sugere-se que a mudança na condutividade elétrica de tipo-p para tipo-n é atribuída a migração das espécies catiônicas para as proximidades da superfície do filme durante o tratamento térmico, tendendo a formar filmes do tipo-n.

O filme TCu5-5°C/min não apresentou sensibilidade.

O filme TCu10-1°C/min não conferiu resposta sensora, isto mostra que o aumento da concentração de Cu dentro das condições de tratamento térmico aplicadas resultou em perda da sensibilidade além de tornar o material mais resistivo. Os demais filmes dopado com cobre não apresentaram resposta satisfatória ou interessante.



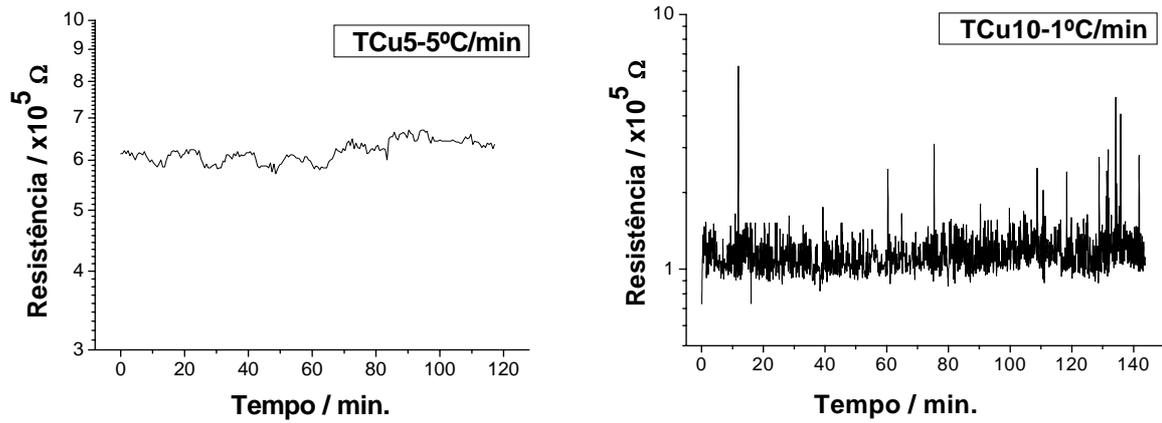
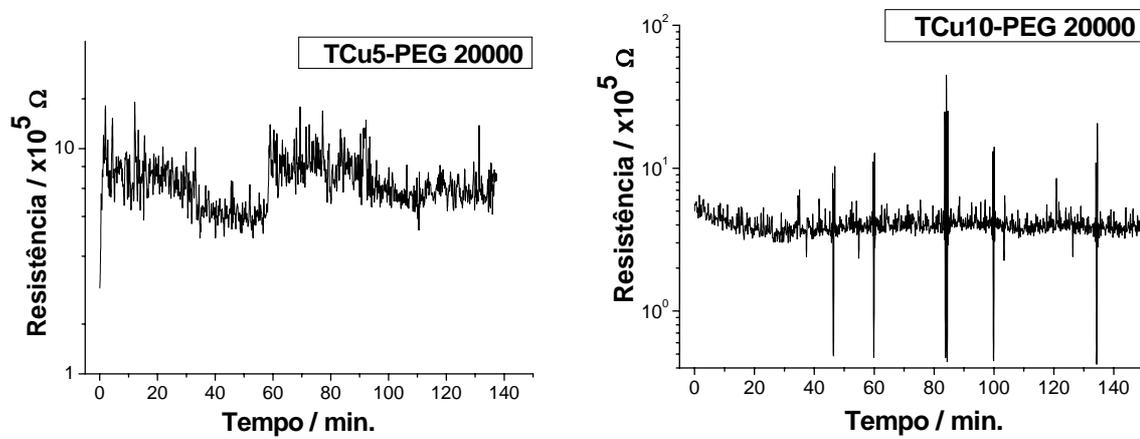


Figura 46: Testes de capacidade sensora a O₂ dos filmes TCU obtidos pelo método Pechini e emprego de PEG 1500 na fabricação.



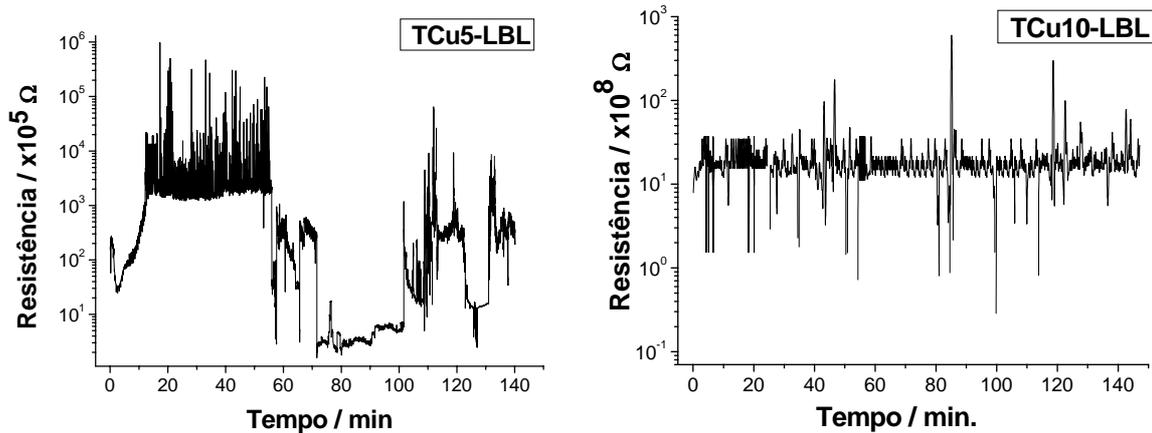


Figura 47: Testes de capacidade sensora a O_2 dos filmes TCu obtidos pelo método Pechini e emprego de PEG 20000 na fabricação.

De forma semelhante aos materiais dopados com Cu, os materiais dopados com W exibiram resposta sensora a O_2 com mudança no caráter semicondutor do tipo-p para tipo-n (Figuras 48) com o aumento da razão de aquecimento. Isto foi observado para TW5-1°C/min e TW5-3°C/min. O aumento da razão de aquecimento para 5°C/min resultou na perda da sensibilidade.

O filme TW5-1°C/min apresentou um longo tempo de dessorção das espécies de oxigênio, o que o torna inviável. Para o filme TW5-3°C/min os resultados indicam que deve ocorrer uma modificação superficial semelhante a modificação observada para o material TCu5-1°C/min.

Os demais filmes TW apresentaram resposta sensora a O_2 , entretanto, atingem quase que instantaneamente os valores Máximos de resistência elétrica e não se estabilizam nos valores inicial de resistência..

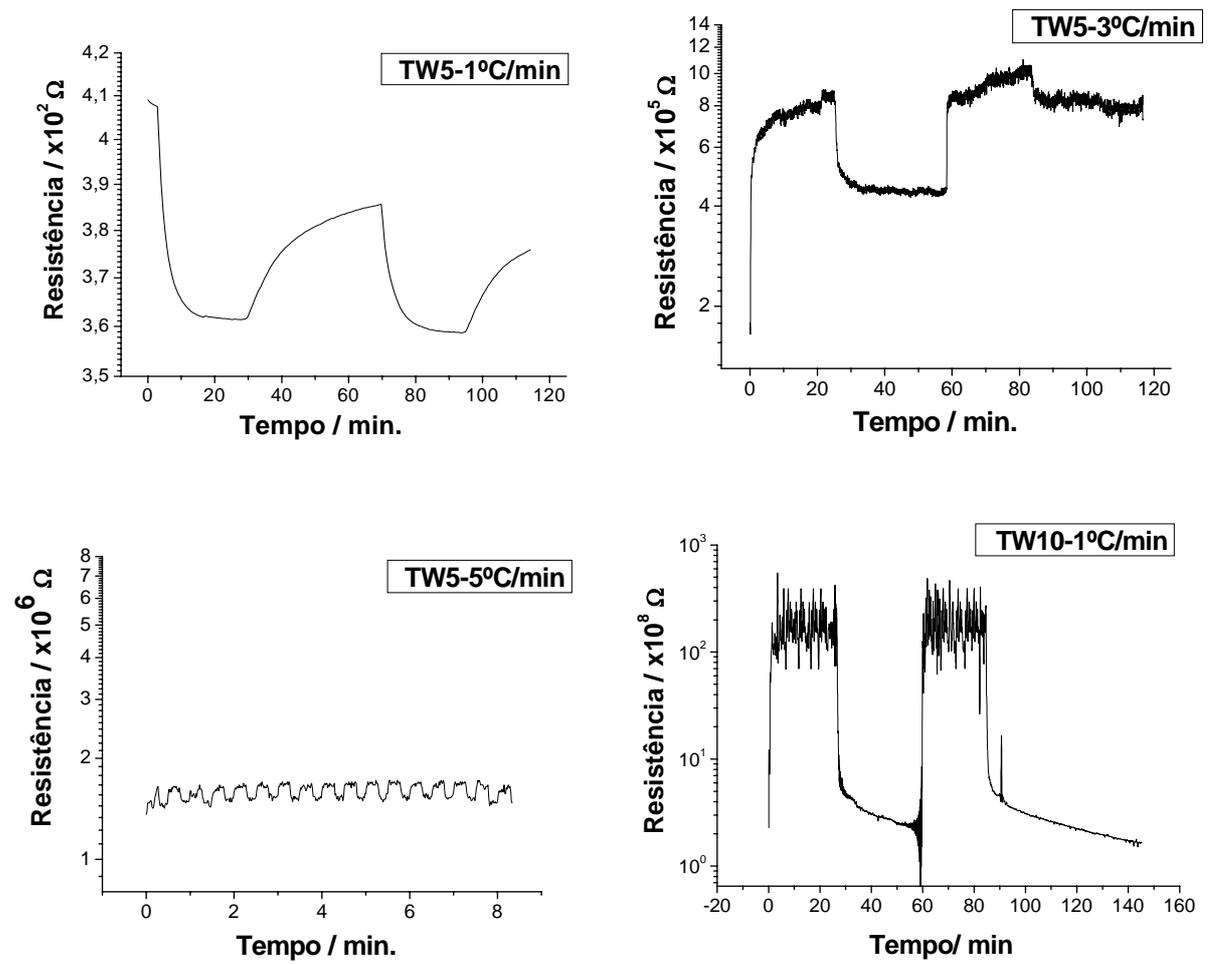


Figura 48: Testes de capacidade sensora a O_2 dos filmes TW obtidos pelo método Pechini e emprego de PEG 1500 na fabricação.

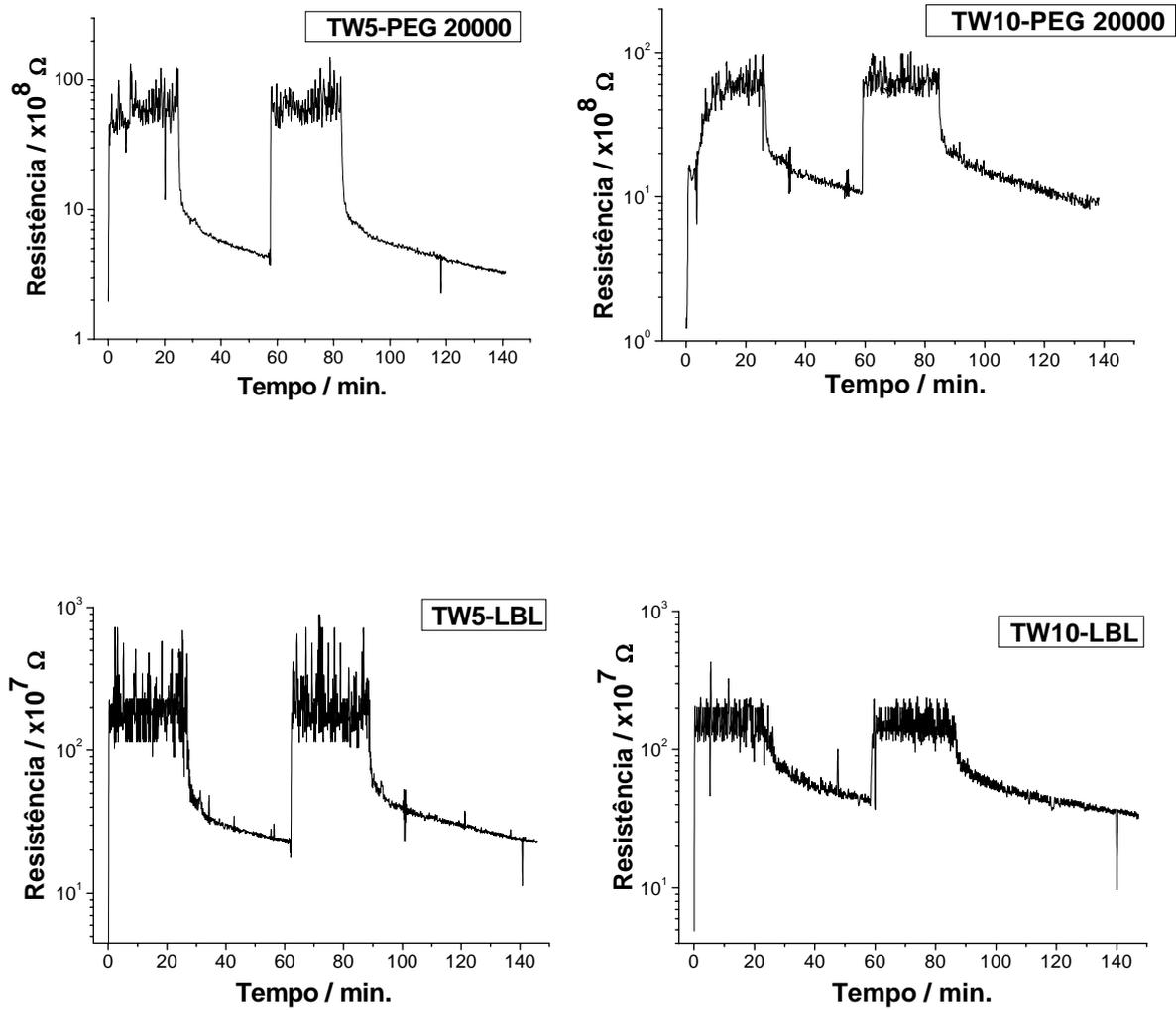


Figura 49: Testes de capacidade sensora a O₂ dos filmes TCu obtidos pelo método Pechini e emprego de PEG 1500 na fabricação.

5.2.5- Resumo geral dos resultados parciais do capítulo 5

O processamento II mostrou-se superior ao processamento I por ter produzido materiais onde foi possível identificar somente a estrutura anatase, que era a estrutura que se desejava. A análise de absorção no infravermelho permitiu verificar a presença de matéria orgânica remanescente nas amostras obtidas por ambos os processamentos, entretanto, a presença de picos em 2920 e 2840 cm^{-1} observados somente nas amostras obtidas no processamento I, leva a sugerir que a quantidade de matéria orgânica remanescente nos materiais obtidos através do processamento II seja menor do que no processamento I. Os valores de área superficial obtidos por adsorção de nitrogênio pelo método BET, mostraram um aumento de mais de quatro vezes no valor da área superficial do pó de TiO_2 obtido pelo processamento I para o pó obtido pelo processamento II, nos dois processamentos a inserção de dopantes resultou em um aumento nos valores de área superficial, e os materiais obtidos através do processamento II apresentaram valores de área superficial superiores aos materiais obtidos pelo processamento I. As imagens de microscopia de FEG-SEM permitiram observar que a inserção dos dopantes resultou numa diminuição do tamanho médio das partículas, os materiais obtidos no processamento II apresentaram um tamanho médio de partícula menor do que os materiais obtidos no processamento I. A análise de absorção no ultravioleta-visível permitiu calcular o gap óptico dos pós e verificar que os materiais obtidos no processamento II apresentaram maior E_g , sugere-se que este comportamento tenha sido observado devido ao fato de que no processamento o precursor pré calcinado é levado diretamente a última temperatura de calcinação criando níveis de energia dentro do gap, enquanto que no processamento II a calcinação se dá em etapas permitindo uma melhor reorganização do material e menor formação de defeitos.

Todos os filmes obtidos mostraram cristalização em estrutura anatase, livres da presença de matéria orgânica remanescente e tamanhos de partícula entre 9 e 25 nm, e espessuras entre 200 e 275 nm. Os filmes dopados com Cu e W mostraram indicativo de resposta sensora a O_2 , sendo que as melhores respostas foram observadas para os filmes dopados com W, mas não mostraram-se satisfatórias para aplicação direta.

6- RESULTADOS E DISCUSSÃO II – MATERIAIS OBTIDOS PELO MÉTODO SOL GEL

6.1- Pós obtidos pelo método sol gel

6.1.1-Análise Termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTA)

Os pós TiO_2 obtidas no processo I e II foram submetidas as análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTA) para a verificação do comportamento térmico destes pós; as curvas obtidas são apresentadas na Figura 50.

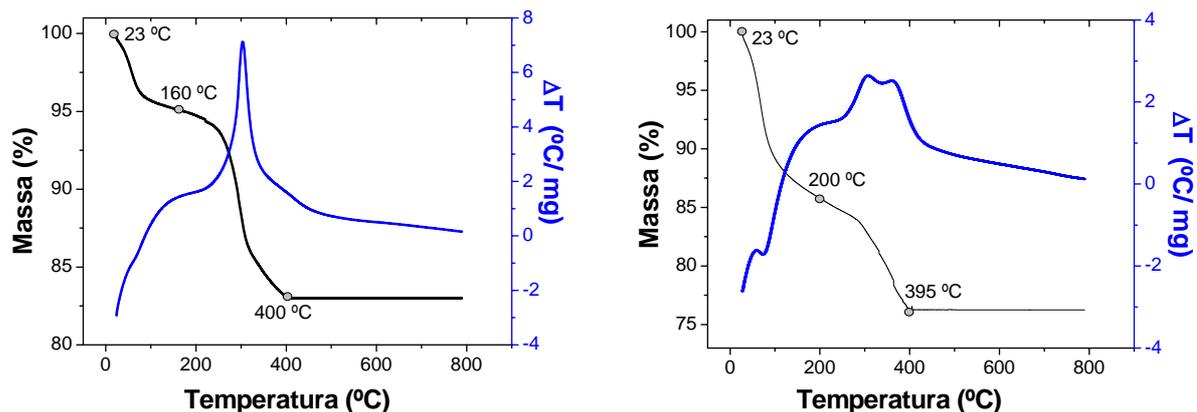


Figura 50: Curvas TG e DTA dos pós de TiO_2 obtidos pelo método sol gel. Atmosfera de ar sintético (vazão em 50 mL/min.), razão de aquecimento de 20°C/min e massa de aproximadamente 10 mg.

Na Figura 50 é possível verificar que as duas amostras de TiO_2 apresentam comportamento similar, com duas perdas de massa nas mesmas temperaturas. A primeira perda de massa ocorre em ambas as amostras até a temperatura de 100°C, e é acompanhada por um evento endotérmico na curva DTA, o qual é atribuído a eliminação da água adsorvida no material. As perdas de massa subsequentes são acompanhadas por eventos exotérmicos e referem-se a perda de água de hidratação do isopropanol e ácido acético remanescentes nas amostras.

Escolheu-se a temperatura de 400°C como mínima, para garantir a total eliminação da matéria orgânica e propiciar a sinterização entre as partículas para a formação do filme.

6.1.2- Difractometria de raios X (DRX)

6.1.2.1- Processo I

Os difratogramas de raios X dos pós sintetizados pelo método sol gel - processo I são apresentados na Figura 51. A análise permitiu identificar a cristalização em anatase, também não foi observado desvios nos valores de ângulo 2θ dos picos correspondentes a fase anatase.

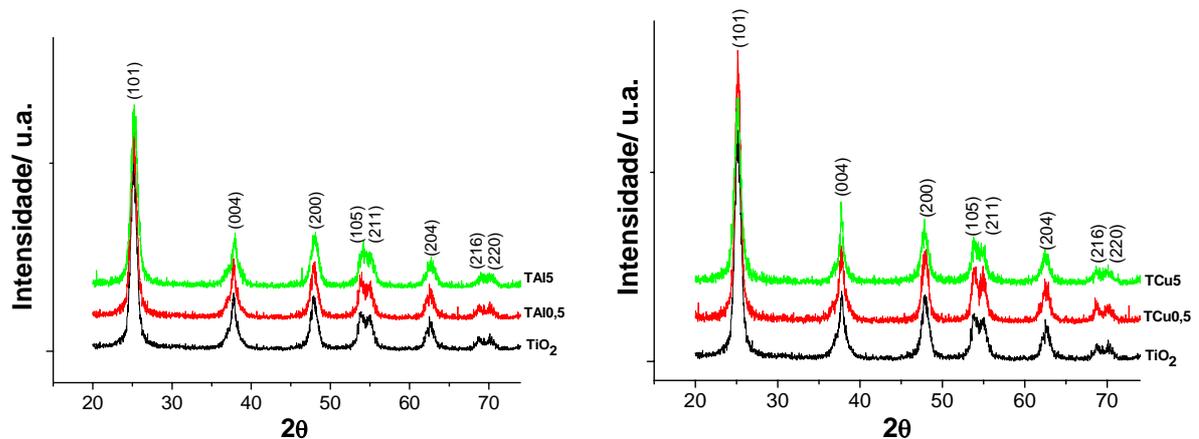


Figura 51: Difratomogramas de raios X dos pós obtidos por sol gel- processo I.

6.1.2.2- Processo II

Os difratogramas de raios X dos pós TAl, TLa e TCu são apresentados nas Figuras 52, 53 e 54, respectivamente. A análise dos difratogramas permitiram a identificação da estrutura anatase em todos os materiais dopados.

A ampliação das regiões dos picos correspondentes a face (101) revelou desvios no valor dos ângulos de 2θ da estrutura anatase, os quais devem estar relacionados a distorções no retículo da estrutura anatase. Estas distorções não são observadas nos pós obtidos pelo processo I, onde a síntese e cristalização ocorre mais lentamente, permitindo o melhor rearranjo no retículo cristalino.

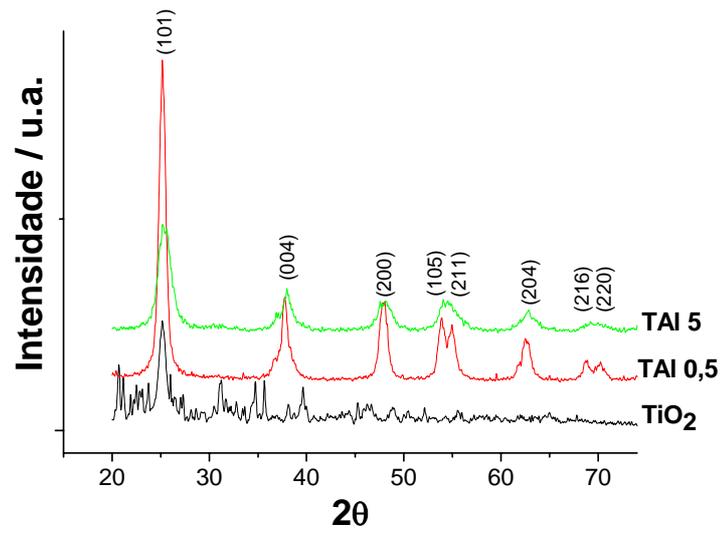


Figura 52: Difratogramas de raios X dos pós TAI obtidos pelo método sol gel- processo II.

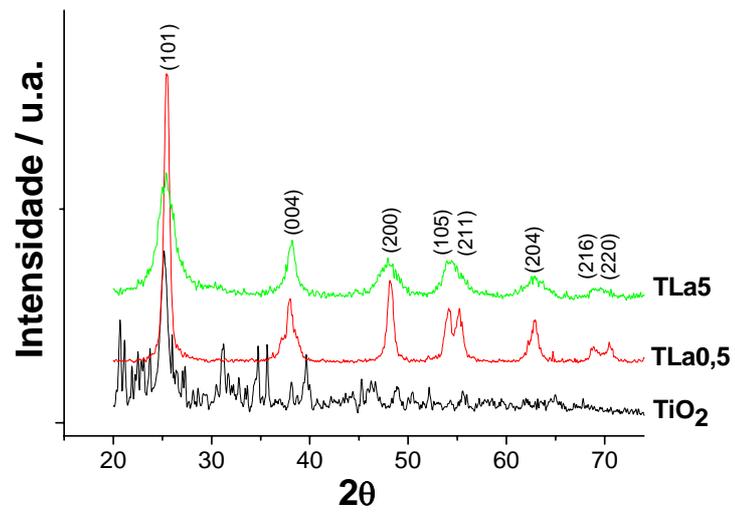


Figura 53: Difratogramas de raios X dos pós TAI obtidos pelo método sol gel- processo II.

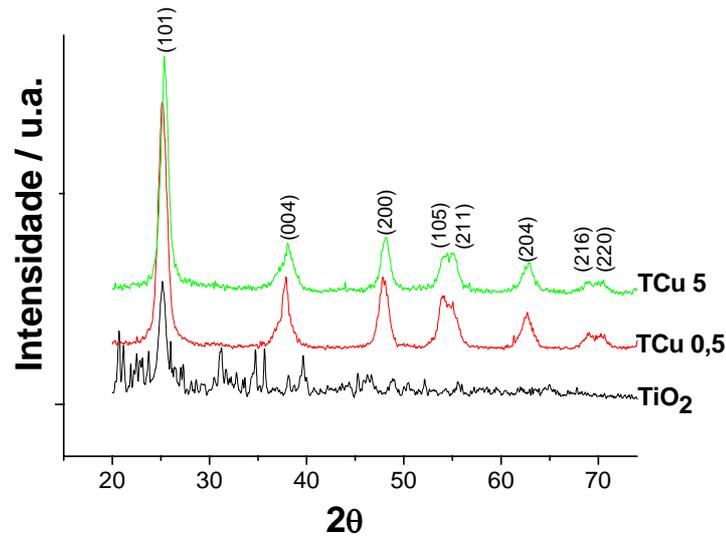


Figura 54: Difratogramas de raios X dos pós TCu obtidos pelo método sol gel- processo II.

6.1.3-Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de absorção na região do infravermelho foi realizada para verificação da presença de matéria orgânica remanescente junto ao óxido formado.

6.1.3.1- Processo I

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós TiO_2/TAI e TiO_2/TCu obtidos pelo método sol gel processo I estão representadas na Figura 55. Nos espectros dos pós $\text{TAI}0,5$ e $\text{TCu}0,5$ é possível verificar a presença de matéria orgânica, evidenciada pela presença dos picos em 2940 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} relacionados a estiramentos C-H, e um pico em 1124 cm^{-1} atribuído ao estiramento Ti-O-C. A presença de dois picos em 1542 e 1440 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos carboxílicos ligados ao Ti como ligante bidentado [48, 55, 58, 59]

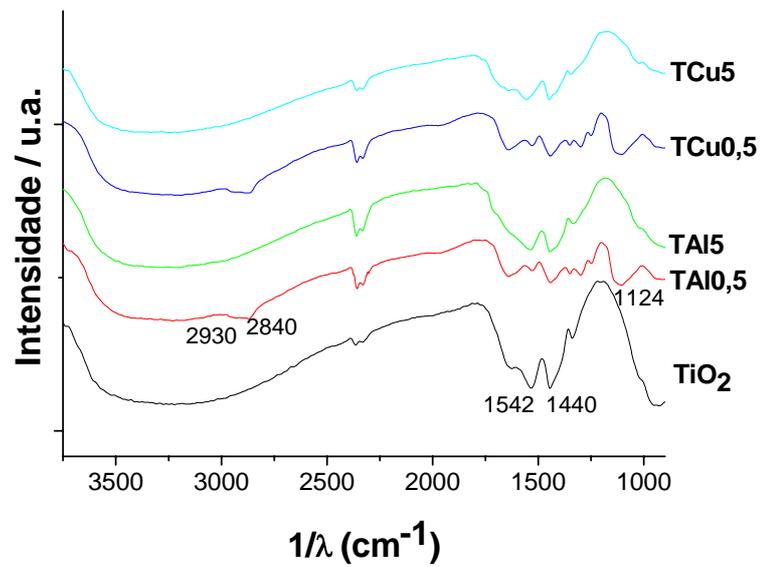


Figura 55: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos pelo método sol-gel- processo I.

6.1.3.2- Processo II

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos pelo método sol gel processo II estão representadas nas Figura 56. A presença de dois picos em 1542 e 1440 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos carboxílicos ligados ao Ti como ligante bidentado [48, 55].

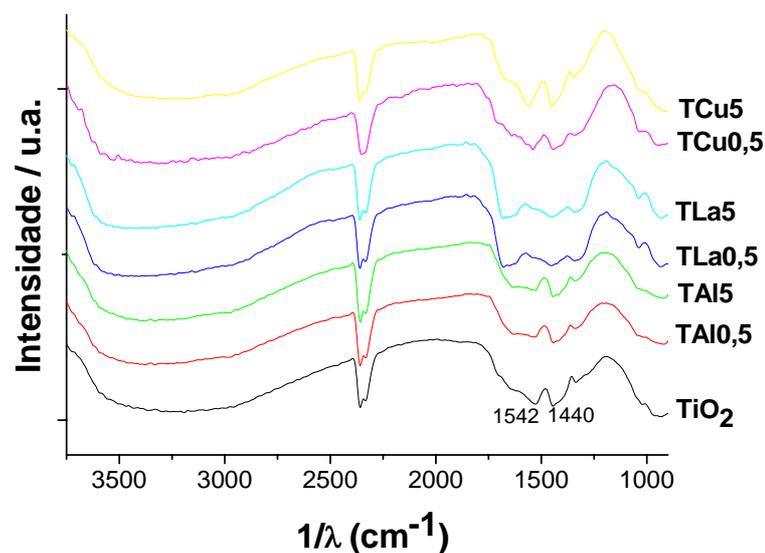


Figura 56: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos pelo método sol-gel- processo II.

6.1.4- Análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET

A análise de adsorção de nitrogênio dos pós sintetizados pelo método sol gel conferiu altos valores de área superficial, o que leva a supor que o tamanho de partícula para os pós obtidos pelo método sol gel diminuiu quando foi inserido alumínio, lantânio, cobre ou tungstênio como dopantes ao TiO_2 , mas o aumento da concentração destes dopantes resulta na diminuição da área superficial, indicando aumento do tamanho de partícula.

Tabela 12: Valores de área superficial dos pós obtidos pelo método sol gel.

Material	Sol gel – processo I Área superficial (m^2/g)	Sol gel – processo II Área superficial (m^2/g)
TiO_2	161	35
TA10,5	190	140
TA15	180	70
TLa0,5	--	129
TLa5	--	79
TCu0,5	150	158
TCu5	90	114

-- amostras não obtidas

Através da tabela 12 pode-se verificar que os materiais obtidos no processo I mostraram valores de área superficial um pouco maiores do que os valores verificados para os materiais obtidos no processo II. Sugere-se que esta diferença deve estar relacionada a velocidade de formação das partículas, uma vez que no processo I a velocidade de formação é lenta, e no processo II é rápida resultando em partículas maiores e menor área superficial.

Os valores de área superficial do material TCu não são explicados sob este ponto de vista. Entretanto, os materiais TCu0,5 apresentaram valores de área superficial bastante próximos quando obtidos pelo processo I ou II.

6.1.5- Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM)

6.1.5.1- Processo I

A partir das micrografias dos pós obtidos por sol gel foi realizada uma avaliação do tamanho médio das partículas utilizando as micrografias, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Diâmetro médio de partícula dos pós obtidos pelo método sol gel, calculado a partir das micrografias de FEG-SEM.

Material	Sol gel I	Sol gel II
	Tamanho médio de partícula (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)
TiO ₂ puro	17,1 (± 2,3)	50,2 (± 2,3)
TA10,5	10,4 (± 1,7)	14,3 (± 2,1)
TA15	15,7 (± 1,5)	30,1 (± 2,9)
TLa0,5	--	18,4 (± 3,1)
TLa5	--	20,5 (± 3,5)
TCu0,5	17,3 (± 3,1)	18,4 (± 3,4)
TCu5	20,6 (± 2,8)	25,3 (± 3,5)

-- amostras não obtidas.

Como esperado, os dados da tabela 13 mostram que os materiais obtidos no processo I apresentam tamanhos de partículas menores do que no processo II. Esta observação está de acordo com os valores de área superficial observados no item anterior. Igualmente sugere-se que esta diferença deve estar relacionada a velocidade de formação das partículas, uma vez que no processo I a velocidade de formação é lenta, e no processo II é mais rápida resultando em partículas maiores.

Nas Figuras 57, 58 e 59 estão apresentadas as micrografias dos pós de TiO₂, TA1 e TCu, respectivamente, é possível observar que as partículas são bem definidas, com morfologia esférica. Dentre os pós obtidos no processo I, o material TCu5 foi o único que apresentou tamanho de partícula maior do que o TiO₂ puro.

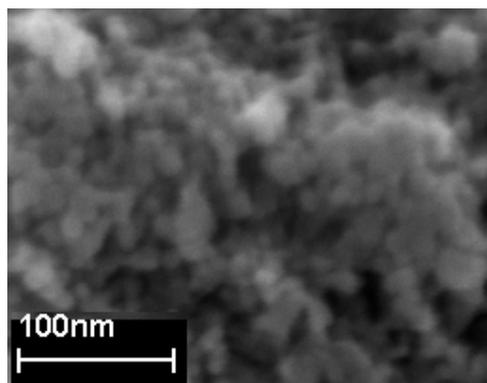


Figura 57: Micrografias FEG-SEM do pó de TiO₂ obtido por sol gel- processo I.

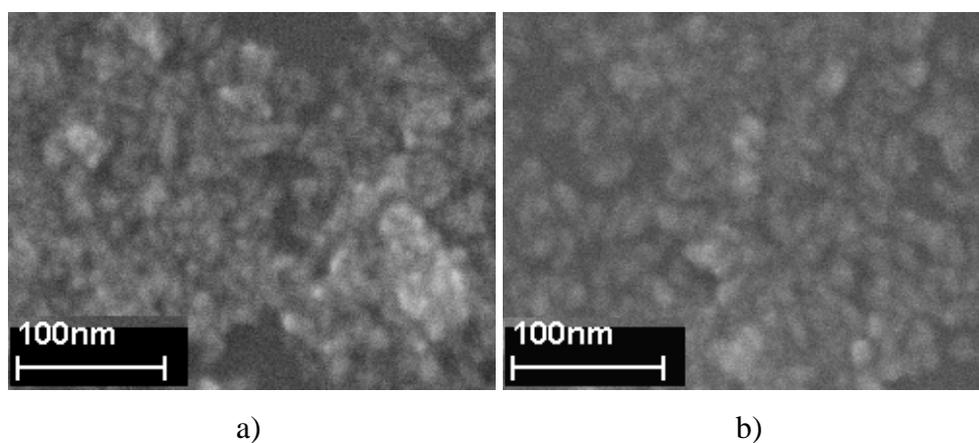


Figura 58: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo I : a) TAl 0,5; b) TAl 5.

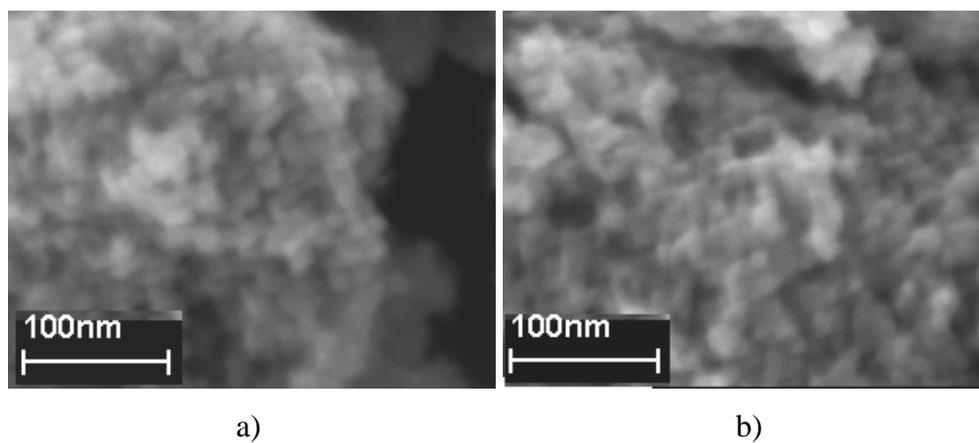


Figura 59: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo I : a) TCu 0,5; b) TCu 5.

6.1.5.2- Processo II

As Figuras 60, 61, 62 e 63 apresentam as imagens de microscopia dos pós de TiO_2 , TAl, TLa e TCu, respectivamente, as imagens apresentaram má resolução, mas pode-se verificar que o pó é mais aglomerado do que os pós sintetizados no processo I..

As micrografias do pó TiO_2 revelaram partículas com cerca de 50nm e aproximadamente esféricas, e conectadas entre si através de pescoços formando grandes redes de cerca de 1 μm .

Assim como ocorreu no processo I, em todos os pós dopados o tamanho de partícula aumentou com o aumento da concentração do dopante, entretanto, permaneceu sempre menor do que o diâmetro médio do óxido sem dopante.

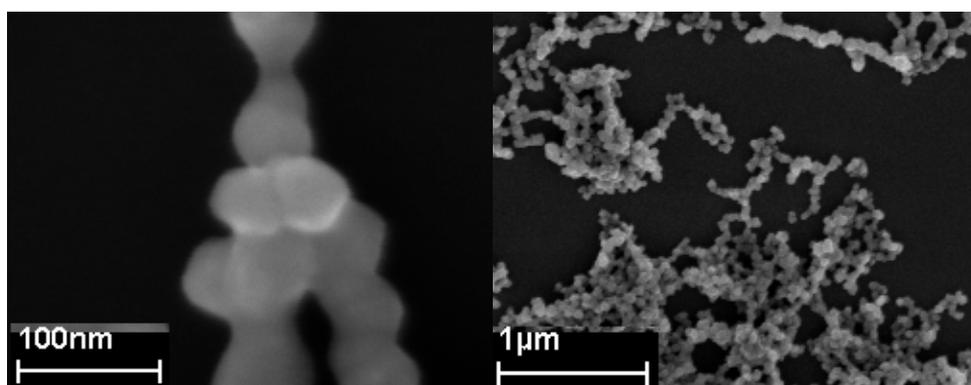


Figura 60: Micrografias FEG-SEM do TiO_2 obtido por sol gel- processo II.

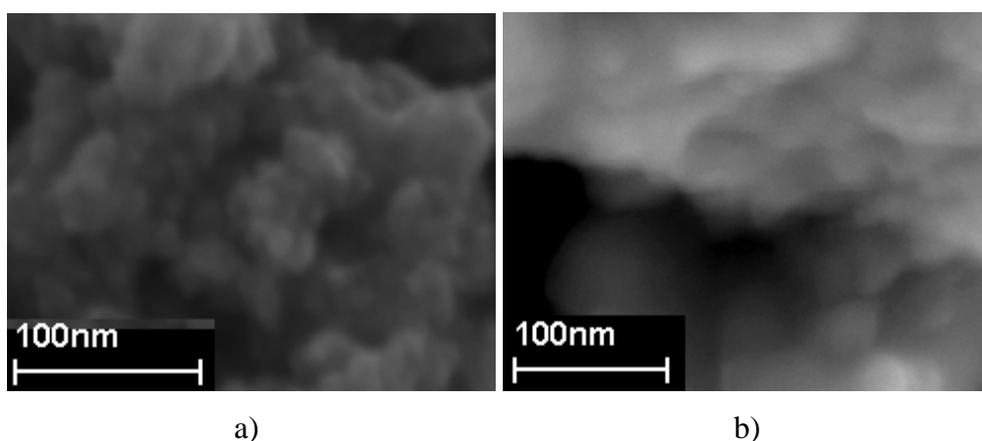


Figura 61: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo II : a) TAl 0,5; b) TAl 5.

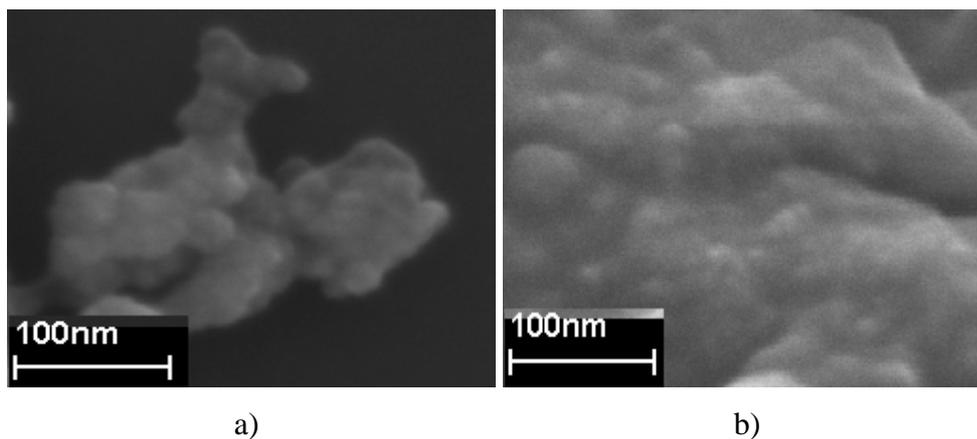


Figura 62: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo II : a) TLa 0,5; b) TLa 5.

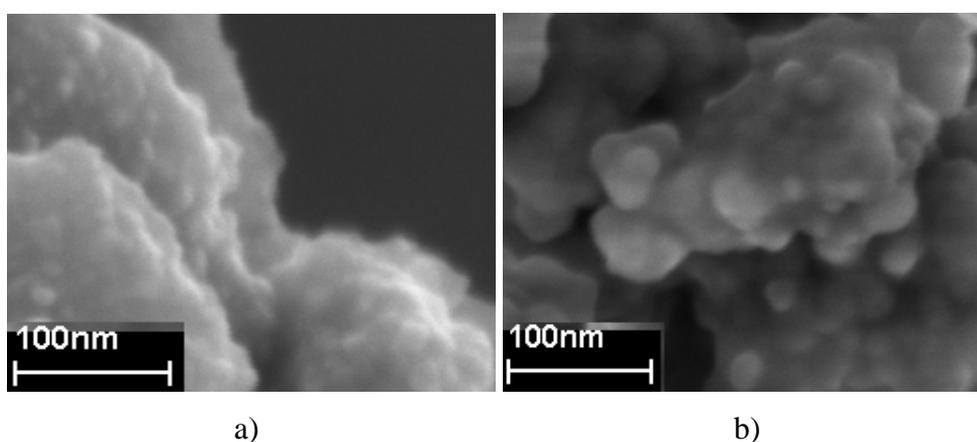


Figura 63: Micrografias FEG-SEM dos pós obtidos pelo método sol gel- processo II: a) TCu 0,5; b) TCu 5.

6.1.6- Espectroscopia de absorção no ultravioleta- visível (UV-Vís)

A aquisição dos dados foi realizada no modo de refletância difusa, os dados aqui apresentados estão em termos da Função remissão de Kubelba-Munk [52]. Através do gráfico de Tauc [53] foi possível verificar os valores da energia do band gap óptico (E_g) dos pós. Estes valores são apresentado na Tabela 14.

Tabela 14: Energia do band gap óptico dos pós obtidos pelo método sol gel.

Material	Sol gel I Eg (eV)	Sol gel II Eg (eV)
TiO ₂	3,19	3,19
TAI0,5	3,38	3,20
TAI5	3,18	3,16
TLa0,5	--	3,22
TLa5	--	3,19
TCu0,5	3,03	3,26
TCu5	3,08	3,02

-- amostra não obtida.

6.1.6.1- Processo I

Na Figura 64 estão representados a Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TAl e TCu. Observando esta Figura, uma vez que a Função remissão de Kubelka-Munk é proporcional a intensidade de absorção, sugere-se que a presença de alumínio resulta em um material que passa a absorver com maior intensidade no ultravioleta do que o TiO₂ puro obtido neste processo.

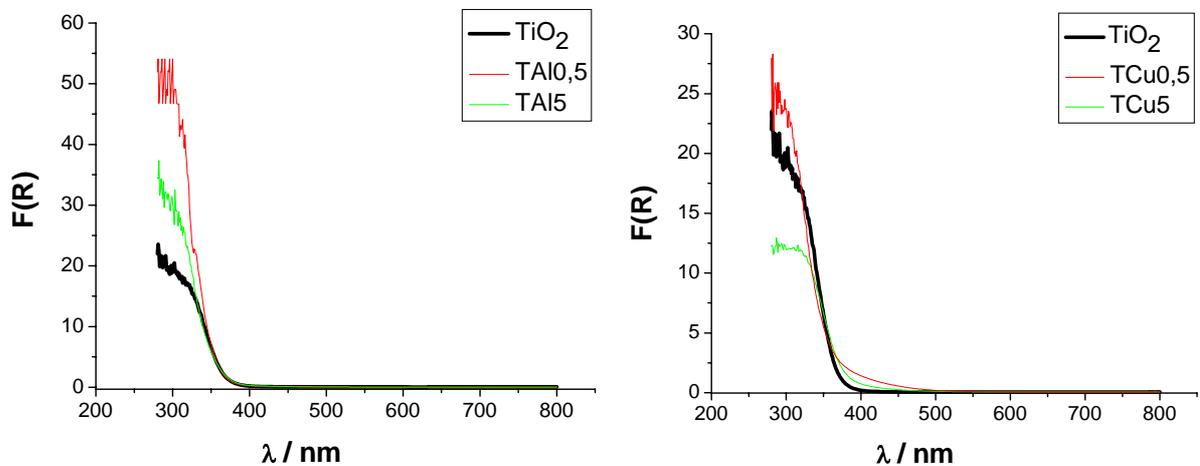


Figura 64: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO₂, TAl e TCu obtidos pelo método sol gel- processo I

6.1.6.2- Processo II

Na Figura 65 estão representados a Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TAl e TLa obtidos no processo II. Observando esta Figura, uma vez que a Função remissão de Kubelka-Munk é proporcional a intensidade de absorção, sugere-se que a presença de alumínio ou lantânio, dentro das condições de síntese descritas no processo II não resulta em modificações significantes na intensidade de radiação absorvida no ultravioleta do que o TiO_2 puro obtido neste processo.

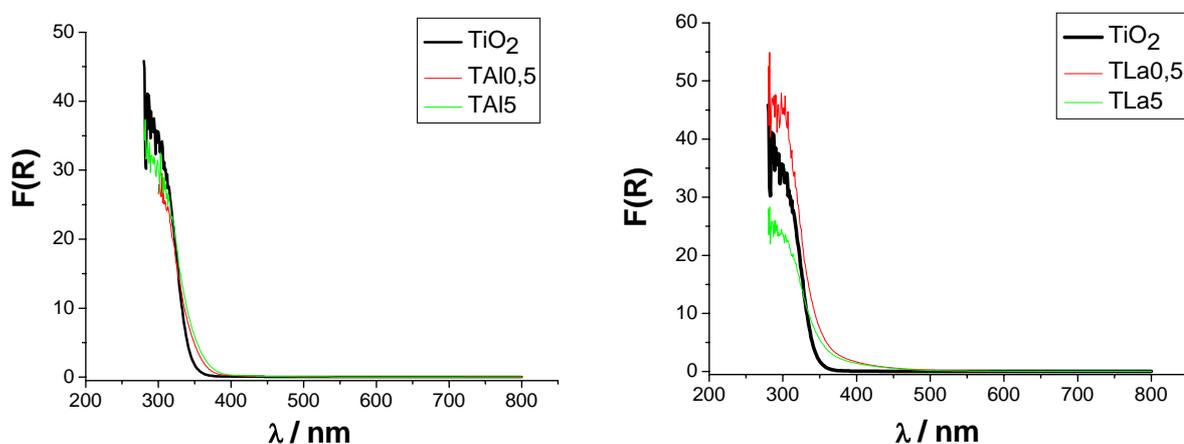


Figura 65: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO_2 , TAl, TLa obtidos pelo método sol gel- processo II

Na Figura 66 estão representados a Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TAl e TCu. Observando esta Figura, sugere-se que a presença e aumento da concentração de cobre de 0,5 para 5% em mol resulta em um material que absorve menos intensamente na região do ultra violeta.

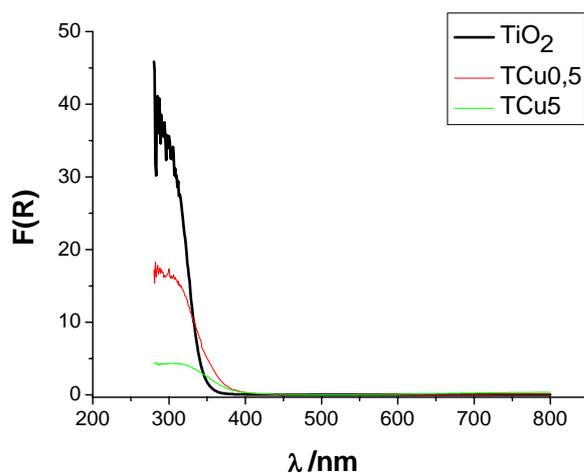


Figura 66: Função remissão de Kubelka-Munk dos pós TiO_2 , TCu obtidos pelo método sol gel- processo II

6.2- Filmes obtidos pelo método sol gel

6.2.1- Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos filmes obtidos pelo método sol gel são apresentados na Figura 67. Esses difratogramas permitiram identificar a cristalização na fase anatase.

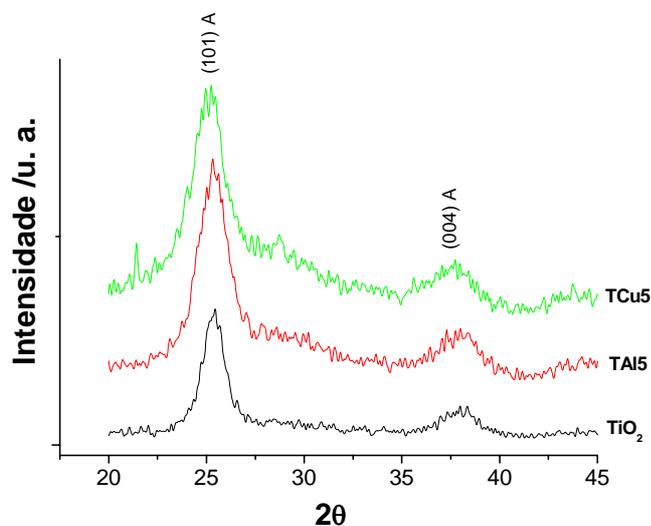


Figura 67: Difratogramas de raios X dos filmes obtidos pelo método sol gel.

6.2.2-Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes $\text{TiO}_2/\text{TAI}/\text{TCu}$ e obtidos através do método sol gel estão representadas na Figura 68. O pico em 1630 cm^{-1} é atribuído ao estiramento O-H de água adsorvida na superfície do filme, mais especificamente em poros [48, 55, 58, 59]. Ao contrario dos espectros obtidos para os filmes obtidos pelo método Pechini, não são observados os picos em 1100 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento das ligações Si-O-Si do substrato e ao estiramento C-H de grupos metílicos relativos formação de possíveis grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ na região entre o substrato de silício oxidado e o filme, acredita-se que isto esteja ligado ao fato de os filmes obtidos por sol gel apresentarem uma espessura maior do que os filmes obtidos pelo método Pechini.

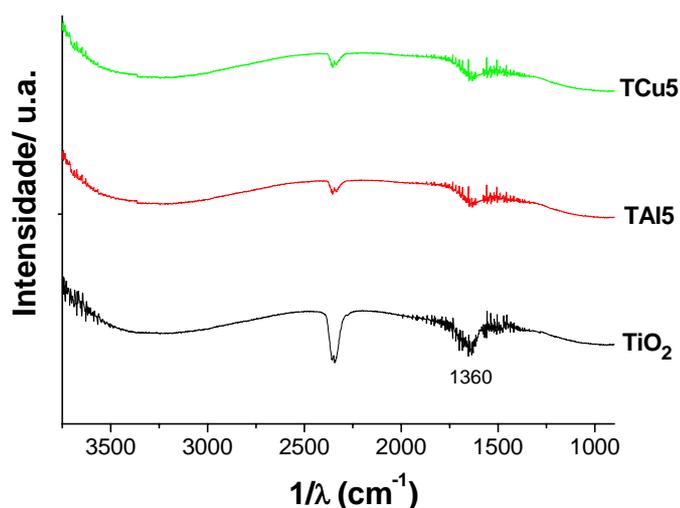


Figura 68: Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes obtidos pelo método Pechini.

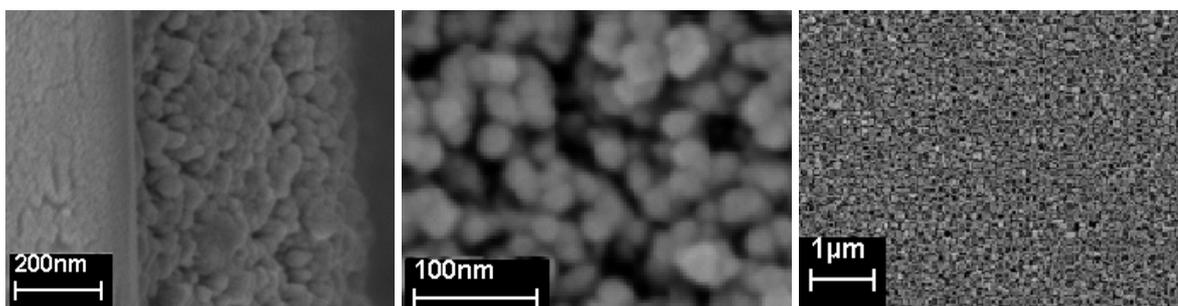
6.2.3-Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM), Figura 69, permitiram observar que os filmes obtidos são constituídos por partículas nanométricas que apresentam boa homogeneidade de distribuição na superfície. A Tabela 15 apresenta os tamanhos médios de partículas e espessura destes filmes.

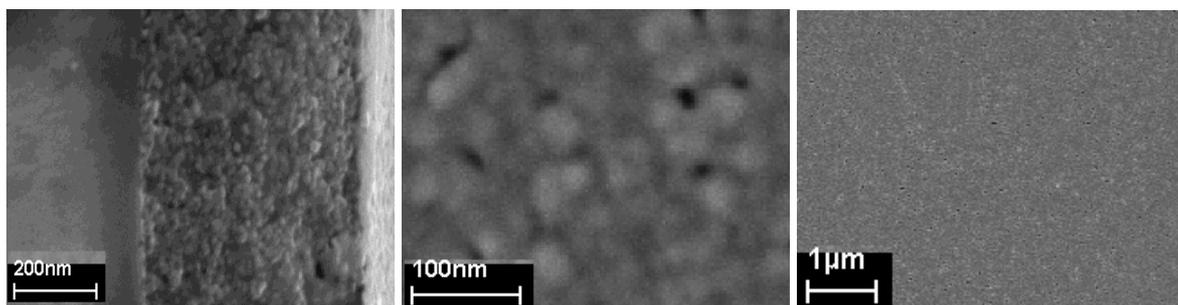
Tabela 15: Espessura e tamanho médio de partícula dos filmes obtidos pelo método sol gel.

Material	Número de camadas	Espessura (nm)	Tamanho médio de partícula (nm)
TiO ₂ puro	2	495	20
TiO ₂ Al 5%	2	490	39
TiO ₂ Cu 5%	2	400	36

Os dados sobre os tamanhos de partículas apresentados na Tabela 15 contrastam com os valores correspondentes aos tamanhos de partículas dos pós, apresentados na Tabela 13, onde o pó TA15 apresenta o menor diâmetro médio de cristalito igual a 15 nm. A partir disto pode-se concluir que a presença dos dopantes Cu e Al provocam o aumento no tamanho médio de partícula nos filmes, e conforme pode-se verificar na Figura 69, geram filmes mais compactos do que o filme de TiO₂ puro.



a)



b)

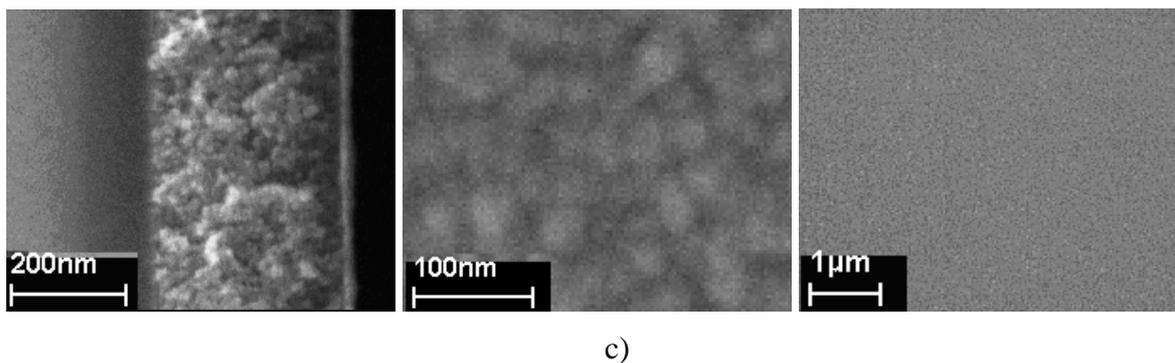


Figura 69: Filmes obtidos pelo método sol gel. a) filme TiO_2 ; b) filme TA15 ; c) filme TCu5 .

6.2.4- Teste de capacidade sensora a O_2

Conforme já descrito, para a realização das medidas a diferença de potencial aplicada foi fixada em 10 V, alternando-se a atmosfera entre os gases O_2 e N_2 realizou-se a leitura da corrente elétrica. A verificação de mudança no valor da condutividade elétrica dos filmes quando a atmosfera do filme era modificada alternando entre O_2 e N_2 , constituiu o indicativo de resposta sensora a O_2 . Os dados finais são apresentados em termos da variação da resistência elétrica em função do tempo. Os resultados deste teste de capacidade sensora são apresentados na Figura 70.

O filme TA15 mostrou variação da resistividade, sua resposta permite identificar o material com caráter de semicondutor do tipo n devido ao aumento da resistência na presença de oxigênio. Entretanto, pode-se verificar que ocorreu modificação da superfície deste filme, pois após a atmosfera ser saturada com N_2 o valor de resistência não retorna ao valor inicial, isto indica que as espécies de oxigênio devem ter interagido com a superfície modificando-a. Quando foi realizada a segunda injeção de O_2 a resistência elétrica avançou rapidamente até o valor de máximo de resistência, obtido no ciclo anterior, e acima disto passa a aumentar lentamente, isto mostra que ocorreu uma ativação de determinados sítios. A passagem de N_2 pela câmara faz com que o valor de resistência na presença de nitrogênio assumo o valor máximo obtido após a primeira inserção de oxigênio, indicando que a superfície do material não consegue retornar a condição inicial do tempo zero, ou seja, todo o oxigênio adsorvido não é desorvido.

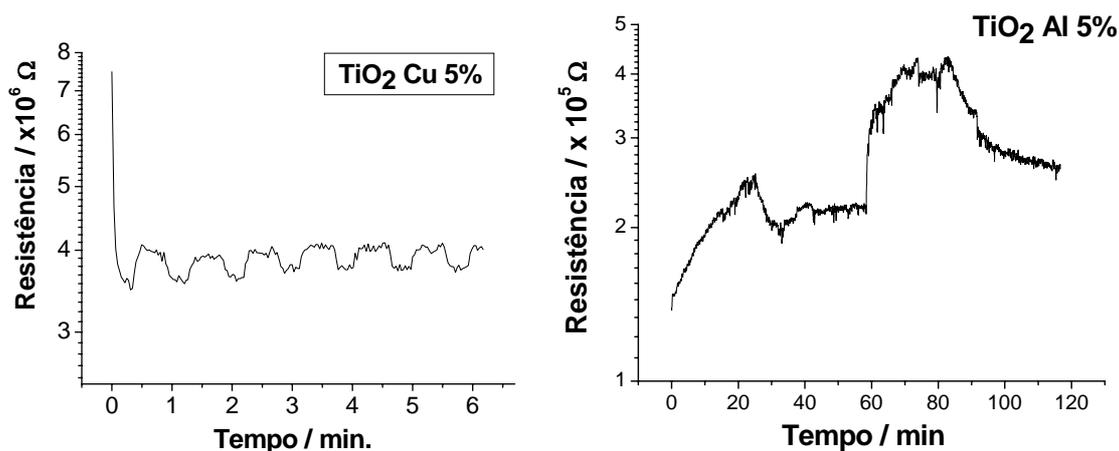


Figura 70: Resposta sensora a O₂ dos filmes obtidos pelo método sol gel.

6.2.5- Resumo geral dos resultados parciais do capítulo 6

Os difratogramas de raios X permitiram identificar a cristalização em anatase sem a presença de fase secundária em todos os pós com exceção do TiO₂ obtido no processamento II que apresentou fase secundária não identificada. A análise de absorção no infravermelho permitiu verificar a presença de matéria orgânica remanescente em todas as amostras obtidas por ambos os processamentos. A análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET conferiu altos valores de área superficial para todos os pós obtidos pelo método sol gel, o menor valor de área superficial foi encontrado para o pó de TiO₂ obtido pelo processamento II e correspondeu a 35 m²/g.. As imagens de microscopia de FEG-SEM permitiram observar que os materiais obtidos no processamento II apresentaram tamanho médio de partícula levemente maior do que o tamanho médio de partícula observada nos pós obtidos no processamento I. A análise de absorção no ultravioleta-visível permitiu calcular o gap óptico dos pós e verificar que os materiais sintetizados apresentam valor de E_g próximos e encontram-se na faixa de 3,02 a 3,26 eV.

Os filmes apresentaram cristalização em estrutura anatase. Através dos espectros de absorção no infravermelho verificou-se que os filmes estavam livres da presença de matéria orgânica remanescente. As micrografias de FEG-SEM permitiram observar que os filmes apresentam tamanhos de partícula entre 20 e 39 nm, e espessuras entre 400 e 495 nm. O filmes dopado com Al mostrou indicativo de resposta sensora a O₂ mas sofre perda de sensibilidade.

7- CONCLUSÕES

Quanto a obtenção dos pós, a condição de processamento II adotada para a obtenção dos pós pelo método Pechini mostrou-se eficaz para a obtenção de pós com estrutura cristalina na forma anatase. A condição de processamento I no método Pechini resultou em pós com estrutura anatase para concentrações de 5% em mol de Cu ou W como dopantes ao TiO₂, a presença destes dopantes na concentração de 10% em mol resultou na formação de fase secundária junto a forma anatase. No método sol gel obteve-se estrutura anatase como fase única em todos os pós dopados.

A análise de absorção no infravermelho realizada nos pós permitiu verificar a presença de matéria orgânica remanescente em todas as amostras independente do método de síntese e processamento utilizado. Os valores de área superficial obtidos por adsorção de nitrogênio pelo método BET permitiram observar altos valores de área superficial para os pós obtidos pelo método sol gel, na faixa de 90 a 190 m²/g para os pós obtidos no processo I, de 35 a 140 m²/g para os pós obtidos no processo II, os pós obtidos através do método Pechini-processamento I apresentaram valores de 8 a 58 m²/g, para os pós obtidos através do método Pechini-processamento II os valores de área superficial variaram de 35 a 78 m²/g.

As imagens de microscopia de FEG-SEM permitiram calcular o tamanho médio das partículas e com exceção do pó TiO₂ obtido pelo método pelo processo II que conferiu um tamanho médio de partícula de 50,2 (±2,3) os demais pós apresentaram tamanho médio de 7 a 30 nm, sendo que os menores tamanhos são observados nos pós obtidos pelo método sol gel com processo I (tamanho médio de partículas entre 10 a 21 nm) e pelo método Pechini com processamento II (tamanho médio de partículas entre 7-12 nm).

Os valores de E_g calculados a partir dos espectros de absorção no UV-Vís mostraram que o aumento da concentração de alumínio ou cobre nas amostras TCu ou TAl, respectivamente, ocasionam uma diminuição do valor de energia do band gap óptico. As amostras TLa e TW apresentaram um aumento no valor de E_g para o aumento da concentração de La ou W, respectivamente, entretanto o aumento no valor de E_g para os pós TLa estão dentro do erro contido nos cálculos.

Todos os filmes apresentaram cristalização em estrutura anatase. Através da análise de FTIR verificou-se que todos os filmes apresentaram-se livres da presença de matéria orgânica remanescente. As micrografias de FEG-SEM permitiram observar que os filmes obtidos pelo método Pechini apresentaram tamanhos de partícula entre 9 e 25 nm, e espessuras entre 200 e 275 nm, os filmes obtidos através do método sol gel apresentaram tamanhos de partícula entre

20 e 39 nm, e espessuras entre 400 e 495 nm, o que deve-se ao fato de solução obtida por sol gel apresentar uma concentração mais alta de TiO_2 .

A resposta sensora a O_2 os filmes dopados com Cu e W e obtidos pelo método Pechini mostraram indicativo de resposta sensora a O_2 , sendo que as melhores respostas foram observadas para os filmes dopados com W, mas não apresentaram boa reprodutibilidade. Dentre os filmes obtidos pelo método sol gel, o filme TAl apresentou indicativo de resposta sensora a O_2 mas sofre perda de sensibilidade. Acredita-se que o estudo destes materiais a temperaturas mais elevadas possa melhorar sua resposta sensora.

Diante disto pode-se concluir que o trabalho desenvolvido permitiu alcançar os objetivos propostos, sendo obtidos materiais na forma de pó e filme, foram estudadas alguns parâmetros de processamento para a otimização da estrutura cristalina e que resultam na modificação do valor de energia E_g , e foram obtidos materiais que apresentaram resposta sensora a O_2 .

8- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a síntese do TiO_2 puro e dopado com outras proporções de metal: ácido cítrico: etilenoglicol com o objetivo de obter a completa eliminação da matéria orgânica a temperaturas menores, e estudo de otimização de estrutura cristalina.
- Estudo dos pós e filmes obtidos para aplicações fotocatalíticas.
- Estudo dos filmes dopados com cobre e tungstênio a temperaturas mais elevadas para aplicação como sensores de O_2 .

REFERÊNCIAS

- 1 REICHEL, P. **Development of a chemical gas sensor system**. 2005. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Faculdade de Química e Farmácia, Universidade de Tübingen, Tübingen, 2005.
Disponível em: <<http://tobias-lib.ub.uni-tuebingen.de/volltexte/2005/2110/pdf/Reichel.pdf>>
Acesso em: 30 jun. 2007.
- 2 FRANK, M. L. **Novel strategies for design of high temperature titania-based gas sensors for combustion process monitoring**. 2003. 298 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade de Ohio, Ohio, 2003. Disponível em: <http://www.ohiolink.edu/etd/send-pdf.cgi/Frank%20Marla%20Lea.pdf?acc_num=osu1063808231>. Acesso em: 30 jun. 2007.
- 3 SBERVEGLIERI, G. **Gas sensors: principles, operation, and developments**. Boston: Kluwer, 1992. 365p. Disponível em: <http://books.google.com/books?id=j22JgsX7Z_QC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#PPP1,M1>. Acesso em: 5 ago. 2007.
- 4 MACIEL, A. P. **Dióxido de estanho nanoestruturado dopado com terras raras como catalisador e sensor de gás**. 2004. 115 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- 5 BARDEEN, J.; BRATTIN, W. H. Surface properties of germanium. **Bell. Syst. Techn.**, v. 32, n. 1, p. 1-3, Jan. 1953. Disponível em: <<http://crinklydoodle.com/bstj/papers.php>>. Acesso em: 5 ago. 2007.
- 6 SEIYAMA, T.; KATO, A.; FUJUSHI, K.; NAGATANI, M. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. **Anal. Chem.**, v. 34, n. 11, p. 1502-1503, Oct. 1962.
- 7 KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice? **Mat. Sci. Eng.B.**, v. 139, n. 1, p. 1-23, Mar. 2007.
- 8 FIGARO ENGINEERING. **Products catalogue: Figaro gas sensors 2000-series**. Osaka, 2006. 4 p.
- 9 ATASHBAR, M. Z. Nano-sized TiO₂ thin film for alcohol sensing application. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY, 1nd 2001, Maui.

Proceedings... Maui: IEEE-NANO 2001. Disponível em:

<<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=00966482>>. Acesso em: 7 ago. 2007.

10 ATASHBAR, M. Z.; WLODARSKI, W. Design, simulation and fabrication of doped TiO₂-coated surface acoustic wave oxygen sensor. **J. Intellig. Mat. Syst. And Struct.**, v. 8, n. 11, p. 953-959, Nov. 1997.

11 TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; LEVY, F. TiO₂ Anatase thin films as gas sensors. **Sens. Actuat. B**, v. 26/27, p. 71-75, Nov. 1995.

12 FERRONI, M.; GUIDI, V.; MARTINELLI, G. Characterization of a nanosized TiO₂ gas sensor. **Nanostruct. Mater.**, v. 7, n. 7, p. 709-718, July 1996.

13 DEVI, G. S.; HIODO, T.; SHIMIZU, Y.; EGASHIR, M. Synthesis of mesoporous TiO₂-based powders and their gas-sensing properties. **Sens. Actuat. B**, v. 87, n. 1, p. 122-129, Nov. 2002.

14 FRANK, M. L.; FULKERSON, M. D.; PATTON, B. R.; DUTTA, P. K. TiO₂-based sensor arrays modeled with nonlinear regression analysis for simultaneously determining CO and O₂ concentrations at high temperatures. **Sens. Actuat. B**, v. 87, n. 3, p. 471-479, Apr. 2003.

15 LI, Y.; WLODARSKI, W.; GALATSI, K.; MOSLIH, S.H.; COLE, J.; RUSSO, S.; ROCKELMANN, N. Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO₂ thin films. **Sens. Actuat. B**, v. 83, n. 3, p. 160-163, Mar. 2002.

16 HOSSEIN-BABAEI, F.; KESHMIRI, M.; KAKAVAND, M.; TROCZYNSKI, T. A resistive gas sensor based on undoped p-type anatase. **Sens. Actuat. B**, v. 110, n. 1, p. 28-35, Sept. 2005.

17 CHOI, Y. J.; SELEEY, Z.; BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S.; AKBAR, S. A. Aluminum-doped TiO₂ nano-powders for gas sensors. **Sens. Actuat. B**, v. 124, n. 3, p. 111-117, Jan. 2007.

18 LIOU, W.; LIN, H. Nanohybrid TiO₂/carbon black sensor for NO₂ gas. **China Particuology**, v. 5, n. 3, p. 225-229, June 2007.

19 GARZELLA, C.; BONTEMPIB, E.; DEPEROB, L. E.; VOMIEROC, A.; DELLA MEAC, G.; SBERVEGLIERIA, G. Novel selective ethanol sensors: W/TiO₂ thin films by sol-gel spin-coating. **Sens. Actuat. B**, v. 93, n. 1, p. 495-502, Aug. 2003.

20 MOON, W.; LEE, K.; JUN, Y.; KIM, H.; HONG, S. Orientation dependence of gas sensing properties of TiO₂ films. **Sens. Actuat. B**, v. 115, n. 1, p. 1232-127, May 2006.

21 FRANCIOSO, L.; PRESICCE, D. S.; TAURINO, A. M.; RELA, R.; SILICIANO, P.; FICARELLA, A. Automotive application of sol-gel TiO₂ thin film-based sensor for lambda measurement. **Sens. Actuat. B**, v. 95, n. 1, p. 66-72, 2003.

22 LE, D. T. T.; VUONG, D. D.; DUY, N. V.; HIEU, N. V.; CHIEN, N. D. Preparation and characterization of nanostructured TiO₂ and SnO₂ materials for gas sensor applications. In: EIGHTH GERMAN-VIETNAMESE SEMINAR ON PHYSICS AND ENGINEERING, 8 th, 2005, Erlanger. **Proceedings**... Erlanger, 2005. Disponível em: < <http://www.kip.uni-heidelberg.de/Veroeffentlichungen/?showgroup=F6>>. Acesso em :15 abr. 2007.

23 ANUKUNPRASERTA, T.; SAIWANA, C.; TRAVERSA, E. The development of gas sensor for carbon monoxide monitoring using nanostructure of Nb-TiO₂. **Sci. Tec. Adv. Mat.**, v. 6, n. 3/4, p. 359-363, May 2005.

24 GARZELLA, C.; COMINI, E.; TEMPESTI, L. E.; FRIGERI, C.; SBERVEGLIERIA, G. TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. **Sens. Actuat. B**, v. 68, n. 1, p. 189-196, Aug. 2000.

25 JUN, Y.; KIM, H.; LEE, J.; HONG, S. CO sensing performance in micro-arc oxidized TiO₂ films for air quality control. **Sens. Actuat. B**, v. 120, n. 3, p. 69-76, Mar. 2006.

26 VIANA NETO, B. C. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa**. 2006. 50 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=45>. Acesso em: 30 jun. 2007.

27 ALMEIDA, P. de; VAN DEELEN, J.; CATRY, C.; SNEYERS, H.; PATAKI, T.; ANDRIESSEN, R.; VAN ROOST, C.; DROON, J. M. Microstructure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices. **Appl. Phys. A**, v. 79, n. 1, p. 1819-1828, Nov. 2003.

29 PILLAI, P. S.; PERYAT, P.; GEORGE, R.; McCORNACK, D. E.; SEERY, M. K.; HAYDEN, H.; COLREAVY, J.; CORR, D.; HINDER, S. J. Synthesis of high temperature stable anatase TiO₂ photocatalyst. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 1, p. 1605-1611, Jan. 2007.

- 30 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surf. Sci. Rep.**, v. 48, n. 8, p. 53-229, Oct. 2002.
- 31 ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **J. Mat. Chem.**, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, June 1998.
- 32 LAZARO, S. R.; LONGO, E.; BELTRAN, A.; SAMBRANO, J. R. Propriedades eletrônicas e estruturais do PbTiO_3 : teoria do funcional de densidade aplicada a modelos periódicos. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p. 10-18, jan. 2005.
- 33 LAZARO, S. R. **Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO_3 e $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (Ca, Sr, Ba)**. 2006. 97 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- 34 WATSON, J.; IHOKURA, K.; COLES, G. S.V. The tin dioxide gas sensor. **Meas. Sci. Technol.**, v. 4, n. 7, p. 711-719, June 1993.
- 35 RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J. ; PERES, H. E. Sensores de gás. In: NADER, G.; ADARNOWSKI, J. **Sensores: tecnologias e aplicações**. São Paulo: AlphaMídia Assessoria Fonográfica, 2004. v. 1, p. 267-315. 1 CD-ROM.
- 36 ENYASHIN, A. N.; SEIFERT, G. Structure, stability and electronic properties of TiO_2 nanostructures. **Phys. Stat. Sol.**, v. 242, n. 7, p. 1361-1370, July 2005.
- 37 CHOI, H. **Novel preparation of nanostructured Titanium Dioxide photocatalytic particles, films, membranes, and devices for environmental applications**. 2007. 249 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Divisão de Pesquisa e Estudos Avançados, Universidade de Cincinnati, Cincinnati, 2007.
- 38 JOHNSON. O. Classification of metal catalysts based on surface d-electrons. **J.Catal.** v. 28, n. 3, p. 341-507, Mar. 1973.
- 39 MORRISON. S. R. **The chemical physics of surfaces**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1990.
- 40 JIHO, Y. A.; DONGJO, O. B.; WACHSMAN, E. V. Investigation of WO_3 -based potentiometric sensor performance ($\text{M}/\text{YSZ}/\text{WO}_3$, $\text{M} = \text{Au}$, Pd , and TiO_2) with varying counter electrode. **Sol. St. Ion.**, v. 179, n. 37, p. 2090-2100, Nov. 2008.

41 ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 7 th ed. Oxford: Oxford University Press, 2002.

42 CAMPOS, A. B. **Preparação e caracterização de pós cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. 2007. 111 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

43 FERNANDES, V. C. **Correlação entre a estrutura e a resposta eletrocromica de filmes de óxido de tungstênio**. 2004. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

44 LIVAGE, J.; GANGULI, D. Sol-Gel electrochromic coatings and devices: a review. **Sol. Ener. Mat. Sol. Cel.**, v. 68, n. 3, p. 365-381, Mar. 2001.

45 BEATTY, R. L.; SUTTON, W. H.; ISKANDER, M. F. **Microwave processing of materials III**. Pittsburgh : MRS, 1992. 626p.

46 SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. SrMoO_4 powders processed in microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and optical properties. **Chem. Eng. J.**, v. 140, n. 2, p. 632-637, Mar. 2008.

47 SURYANARAYANA, C. **X-Ray diffraction : a practical approach**. New York : Plenum Press, 1998. 273p.

48 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra os inorganic and coordination compounds**. 2nd New York: John Wiley & Sons, 1969. 337p.

49 KELLER, J.; STAUDT, R. **Gas adsorption equilibria**: experimental methods and adsorption isotherms. Siegen: Springer, 2005. 422p.

50 WENDLANDT, W. W. N. **Thermal analysis**. 3 ed Houston: John Wiley & Sons, 1996. v. 19, 814p.

51 FLOR, J. **Óxido de zinco modificado para utilização em protetores solares**. 2007. 155 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

52 KUBELKA, P.; MUNK, F. An article on optics of paint layers. **Fuer Tekn. Physik**, v.12, n. 2, p. 593- 609, Aug. 1931

53 TAUC, J.; WOD, D. L. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Phys. Rev. B.**, v. 5, n. 5, p. 3144-3151, May 1972.

54 MALISKA, A. M. **Apostila de microscopia eletrônica de varredura**. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2007.

55 PARRA, R.; GÓES, M. S.; CASTRO, M. S.; LONGO, E.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid. **Chem. Mater.**, v. 20, n. 1, p. 143-150, Jan. 2008.

56 CAMPOS, A. B. **Síntese do titanato de bário puro e dopado com manganês e nióbio e caracterização da fotoluminescência à temperatura ambiente**. 2003. 71 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

57 MENDES, R. C. **Síntese e caracterização de filmes finos ferroelétricos para sensores e atuadores**. 2006. 124 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

58 JEFFREY, R. S.; BROWNSON, M. I. T.; ANDERSON, M. FTIR spectroscopy of alcohol and formate interactions with mesoporous TiO₂ surfaces. **J. Phys. Chem. B.**, v. 110, n. 25, p. 12494-10498, June 2006.

59 COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255-259, maio 2006.

60 HUO, H.; ZHU, J.; LI, J.; LI, G.; LI, H. An active La/TiO₂ photocatalyst prepared by ultrasonication-assisted sol-gel method followed by treatment under supercritical conditions. **J. Mol. Catal. A.**, v. 278, n. 1, p. 237-243, Dec. 2007.