

Desenvolvimento de sensores para gás à base de SnO₂ nanoestruturado: influência da microestrutura no desempenho do sensor

(Development of gas sensors based on nanostructured SnO₂: the influence of microstructure on sensors performance)

I. T. Weber¹, E. R. Leite¹, E. Longo¹, J. A. Varela²

¹UFSCar- DQ- LIEC, ²Unesp-IQ-LIEC

Rod. Washington Luiz, km 235. C. P. 676

S. Carlos, SP, Brasil, 13565-905

Resumo

Pós nanométricos SnO₂.Nb₂O₅ foram estudados para o desenvolvimento de sensores de etanol. Estes pós foram preparados pelo método Pechini, caracterizados quanto à sua morfologia por difração de raios X, determinação de área superficial específica por BET e Microscopia Eletrônica de Transmissão e foram submetidos a testes de sensibilidade ao vapor de etanol. Foi estabelecida uma correlação entre a microestrutura do material, os efeitos do dopante e a resposta do sensor.

Palavras-chave: Óxido de estanho, sensores de gás.

Abstract

Nanometric SnO₂.Nb₂O₅ powders were studied for the development of ethanol sensor. These powders were prepared by Pechini's method, morphologically characterized by X-ray diffraction, determination of specific superficial area by BET and Transmission Electronic Microscopy, and submitted to tests of sensitivity for ethanol vapor. A correlation taking into account the microstructure of the material, the effects of the dopant and the response of the sensor was established.

Keywords: Tin oxide, gas sensors.

INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados vêm atraindo cada vez mais as atenções devido a suas propriedades. Alguns pontos fundamentais desses materiais são o aumento significativo da área superficial comparados aos pós microcristalinos convencionais, e o reduzido tamanho de partícula, que pode beneficiar certas propriedades ou mesmo modificar o mecanismo de ação [1].

No caso dos sensores à base de cerâmicas semicondutoras, em que as reações de superfícies são responsáveis pela detecção dos gases, a importância da área superficial e do tamanho de partículas é ainda maior. A relação entre a superfície livre e o "bulk" deve ser maximizada. Acredita-se [2] que se for possível atingir uma partícula da ordem de grandeza da camada de depleção, formada pelos oxigênios adsorvidos, a sensibilidade desses sistemas aumentará significativamente, uma vez que os fenômenos de bulk serão praticamente anulados [3].

A qualidade da superfície, a presença de defeitos, o uso de dopantes, assim como o processamento utilizado têm forte influência no desempenho dos materiais. Por esta razão o controle da microestrutura, bem como o entendimento do efeito de dopantes e o estabelecimento de uma correlação entre esses dois parâmetros é um campo de fundamental importância para a química de materiais.

Um dos maiores representantes da classe dos sensores

semicondutores é o SnO₂. Este vem sendo vastamente estudado para a detecção de diversos gases, dentre os quais um que vem se destacando é o vapor de etanol [4-6], em especial pela necessidade de desenvolver dispositivos pequenos e práticos para serem utilizados na detecção de álcool na respiração humana, ou mesmo para detectar vazamentos em linhas de distribuição industrial. Com o objetivo de entender um pouco mais sobre estes sensores para etanol foram estudados sensores à base de óxido de estanho nanométrico dopado, e buscou-se definir uma correlação entre as propriedades intrínsecas do sistema (características elétricas e morfológicas) e a performance do sensor, abordando sempre o efeito do dopante.

Para tal foi escolhido o óxido de nióbio como dopante, pois este não tem sido muito explorado para os sensores à base de SnO₂, mas pode gerar efeitos interessantes. Sabe-se que o Nb₂O₅ age na condutividade do SnO₂, gerando vacâncias catiônicas, e tornando-o menos resistivo [7]. Alguns autores também acreditam que o óxido de nióbio exerça um papel fundamental na morfologia do pó. Fliegel e co-autores [3] propõem que a adição de Nb₂O₅ ao SnO₂ impeça o crescimento das partículas, deixando o pó com maior área superficial.

EXPERIMENTAL

Foi preparada uma série de amostras com diferentes teores de nióbio utilizando-se o método Pechini, segundo fluxograma

mostrado na Fig. 1. Este método, utilizado com sucesso na preparação de filmes finos, tem mostrado excelentes resultados para a preparação de partículas nanométricas.

Os pós obtidos foram tratados a 600 °C por 2 h, de modo a cristalizar o material. A caracterização morfológica foi feita por meio de difração de raios X (DRX), medidas de área superficial específica por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (BET) e Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM). Em seguida, foram preparados filmes para a realização dos ensaios elétricos, utilizando-se a deposição de suspensões alcoólicas por

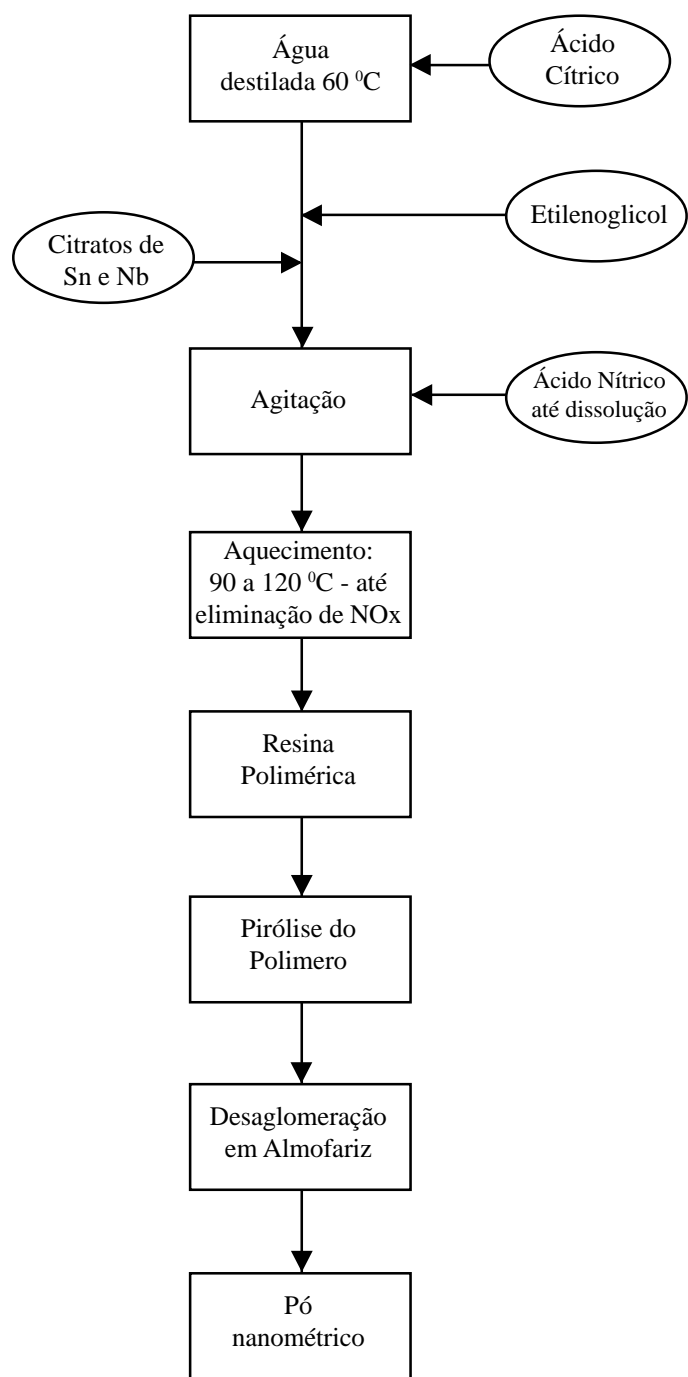


Figura 1: Fluxograma de obtenção dos pós nanométrico de SnO₂.Nb, com o uso do método Pechini.
(Figure 1: Fluxogram of nanometric SnO₂.Nb powders obtention, using Pechini's method.)

spin coating (o método de obtenção dos filmes foi descrito em detalhes em publicação anterior [8.]).

Os testes de sensibilidade foram conduzidos em uma câmara desenvolvida no próprio LIEC [9], que mede a resistência superficial das amostras. Nesta câmara foram realizadas medidas da temperatura de maior sensibilidade e do tempo de resposta das amostras. Para a primeira medida, realizada em duplicata, as amostras foram submetidas a ciclos alternados: 10 minutos de ar sintético e 5 min ar sintético contendo 400 ppm de etanol, numa faixa de temperatura que varia de 50 a 450 °C. Ao final de cada ciclo foi registrada a resistência da amostra. A razão entre a resistência da amostra em ar puro e em presença de etanol foi adotada como sensibilidade (S).

Para a segunda medida, realizada em triplicata, foi registrada a variação da resistência da amostra em função do tempo a partir do momento da injeção do vapor de etanol na câmara. Neste caso, a concentração de etanol também foi fixada em 400 ppm e a temperatura em 200 °C. O tempo necessário para uma queda de 90% no valor da resistência foi tomado como tempo de resposta. Ambas as medidas foram realizadas em fluxo e com pressão atmosférica.

RESULTADOS

Os difratogramas de raios X dos pós tratados a 600 °C mostraram-se monofásicos, apresentando apenas a fase cassiterita. Este resultado é um indicativo de que o nióbio está formando solução sólida com o SnO₂. Com base na equação de Scherrer foi calculado o tamanho de cristalito. Os resultados, listados na Tabela I, indicam claramente que o aumento no teor de nióbia favorece a obtenção de cristalitos menores. Os valores de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio de partícula (D_{BET}), bem como a relação entre o tamanho de cristalitos e partículas (D_{DRX}/D_{BET}) também estão relacionados na Tabela I.

Tabela I – Características Morfológicas dos Pós.

Código da Amostra	Teor de Nb ₂ O ₅ (%mol)	S _{BET} (m ² /g)	D _{BET} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{DRX(110) / D_{BET}}
0Nb	0	29,4	29,3	13,2	0,45
01Nb	0,1	29,5	29,3	13,0	0,45
1Nb	1	38,9	22,2	12,0	0,54
25Nb	2,5	56,4	15,3	9,8	0,64
5Nb	5	71,7	12,0	7,9	0,66

Analisando-se estes dados, concluí-se que, como já havia sido mencionado anteriormente, o nióbio realmente inibe o crescimento de partículas [10]. Observa-se ainda que a relação entre o tamanho de partículas e o tamanho de cristalitos tem dimensões comparáveis. Ou seja, não há tendência à formação de aglomerados fortes nem coalescência das partículas. A micrografia eletrônica de transmissão reforça as idéias propostas, mostrando diferenças significativas entre a estrutura da amostra dopada e da não dopada (Fig. 2). Percebe-se facilmente que na amostra dopada as partículas têm morfologia

esféricas, e que estão apenas sobrepostas. Já na amostra não dopada é visível tanto a formação de “pescoços”, como linhas que determinam a coalescência das partículas.

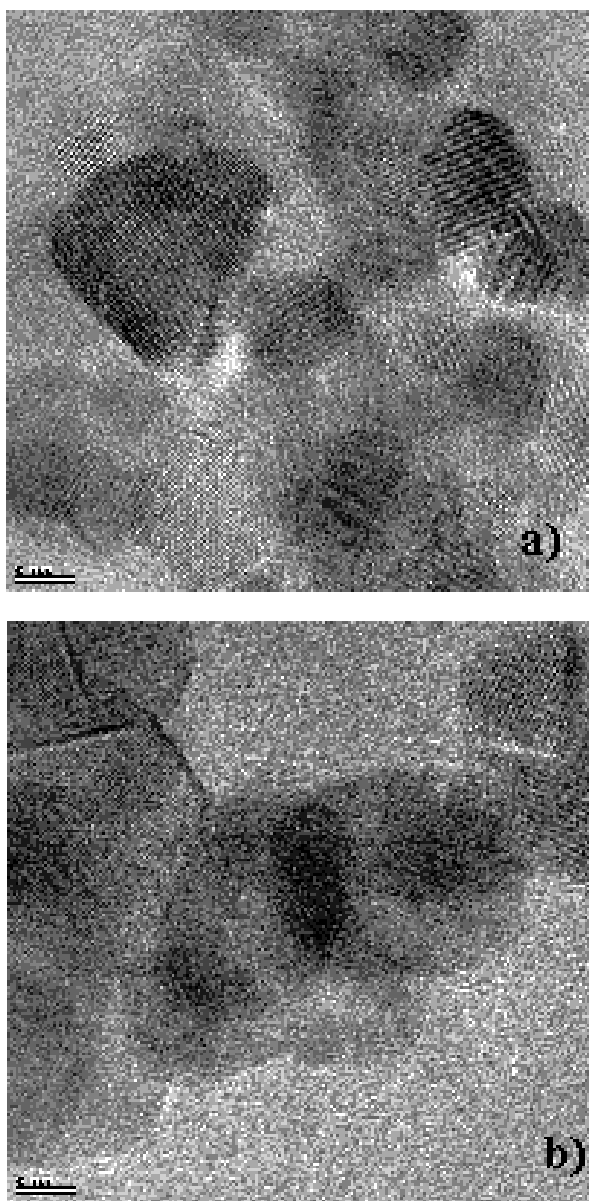


Figura 2: Micrografia eletrônica de transmissão dos pós tratados a 600 °C, por 2 h. a) amostra com 5 mol % de Nb₂O₅ e b) amostra com 0 mol% de Nb₂O₅.
(Figure 2: Transmission electronic micrography treated at 600 °C. a) sample with 5 mol % Nb₂O₅ e b) sample with 0 mol % Nb₂O₅.)

Os resultados dos testes de avaliação do sensor estão relacionados nas Figs. 3 e 4 e na Tabela II. Na Fig. 3 é mostrada uma curva típica de sensibilidade versus temperatura do sensor, que define a temperatura de máxima sensibilidade. Vale ressaltar que é de interesse que esta temperatura seja o mais baixa possível, para facilitar as condições de operação do dispositivo. Nas amostras estudadas esta temperatura é de 200 °C, exceto para a amostra contendo 5% em mol de Nb, na qual ela foi deslocada para 250 °C. É possível que o aumento na concentração do dopante esteja favorecendo a formação de um outro tipo de sítio ativo, levando a este deslocamento na temperatura. No entanto, esta faixa de

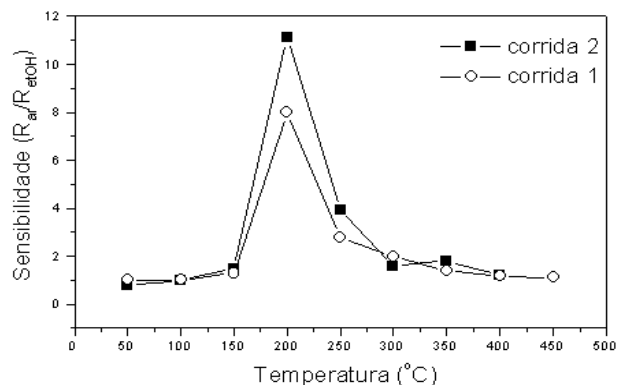


Figura 3: Curva de sensibilidade versus temperatura de trabalho para a amostra que contém 1 mol % de Nb₂O₅.
(Figure 3: Sensitivity curve versus work temperature to a sample with 1 mol % Nb₂O₅.)

temperatura está de acordo com os dados relatados na literatura [11, 12].

Na Fig. 4 é apresentada uma curva típica da resistência da amostra versus tempo, que define o tempo de resposta do sensor. As curvas das demais amostras possuem perfil semelhante para ambas as medidas.

Analisando a Tabela II percebe-se uma nítida correlação entre o teor de dopante e o desempenho do sensor. Ou seja, se por um lado o aumento do dopante leva a uma menor sensibilidade, por outro diminui o tempo de resposta do sensor. Isto pode ser explicado observando-se os efeitos do Nb₂O₅ no SnO₂.

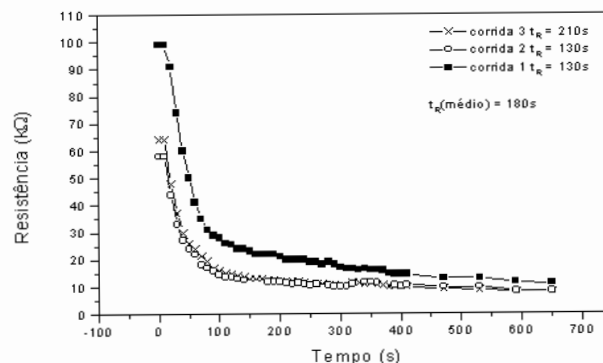


Figura 4: Curva de tempo de resposta, para uma variação de 90% na resistência, da amostra que contém 1 mol % de Nb₂O₅.
(Figure 4: Time response, for a 90% resistance variation, to a sample with 1 mol % Nb₂O₅.)

Tabela II – Dados de Desempenho do Sensor.

Amostra	Sensibilidade Máxima	t _R (médio)
0,1Nb	5	170 s
1Nb	11	180 s
2,5Nb	5	133 s
5Nb	4	78 s

Como já foi mencionado a adição de nióbio eleva a condutividade do óxido de estanho. Considerando-se os mecanismos comumente aceitos para a atuação de um sensor do estado sólido [12, 13] temos que quanto maior for a condutividade do material menor será a quantidade de elétrons aprisionados na camada de depleção. Assim sendo, a transferência de carga entre óxido e os gases adsorvidos é desfavorecida. Esta transferência é responsável pela detecção do gás. Desta forma, pode-se concluir que aumentando o teor de nióbio aumenta-se a condutividade do sistema, desfavorecendo as interações com os gases, e assim diminuindo a sensibilidade.

Por outro lado, como é mostrado na Tabela II o aumento no teor do dopante leva a partículas consideravelmente menores, ou seja, uma superfície de contato para o gás bem maior. Desta forma, tendo um maior número de sítios ativos disponíveis, o tempo necessário para a interação entre o álcool e a superfície é reduzido.

CONCLUSÕES

O estudo do sistema $\text{SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ como sensor de etanol mostrou que o uso de materiais nanoestruturados pode ser bastante conveniente, favorecendo algumas propriedades de interesse como, por exemplo, o tempo de resposta. Mostrou também que é possível estabelecer uma correlação entre o desempenho do sensor e as características do material (elétricas e morfológicas), mostrando, assim, como é importante um conhecimento do material para a obtenção de um bom sensor. E que inclusive, com base nestes conhecimentos é possível fazer um “design” prévio do dispositivo.

Nas amostras estudadas, percebeu-se que o tipo e teor do dopante utilizado é de fundamental importância, influenciando tanto nas características morfológicas, quanto nas propriedades elétricas do material. Percebeu-se também que ambos os efeitos têm relação direta com o desempenho do sensor, seja pela diminuição do tempo de resposta ou pela diminuição da sensibilidade do sistema. Desta forma, acredita-se que deva-se buscar uma otimização da composição, onde haja uma concentração ótima do dopante, ou mesmo, uma combinação de dopantes para que o compromisso entre os dois efeitos seja maximizado.

REFERÊNCIAS

- [1] G. J. Li, S. Kawi, “High-Surface-Area SnO_2 : a Novel Semiconductor-Oxide Gas Sensor”, *Mat. Let.* **34** (1998) 99-102.
- [2] R. K. Srivastava, P. Lal, R. Dwivedi, S. K. Srivastava, “Sensing Mechanism in Tin Oxide-Based Thick Film Gas Sensor”, *Sensors and Actuators B* **21** (1994) 213-218.
- [3] W. Fliegel, G. Behr, J. Werner, G. Krabbes, “Preparations, Development of Microstructures, Electrical and Gas-Sensitive Properties of Pure and Doped SnO_2 Powders”, *Sensors and Actuators B* **18-19** (1994) 474-477.
- [4] P. P. Tsai, I. C. Chen, M. H. Tzeng, “Tin Oxide (SnO_2) alcohol sensor from metal organic decomposed (MOD) Thick Film”, *Sensors and Actuators B* **13-14** (1993) 610-612.
- [5] P. K. Heesook et al., “Sensing mechanism of SnO_2 -based sensors for alcohols”, *Sensors and Actuators B* **13-14** (1993) 511-512.
- [6] P. Lesark, M. Sriyudthsak, “Thin tin-oxide film alcohol-gas sensor”, *Sensors and Actuators B* **24-25** (1995) 504-506.
- [7] G. Behr, W. Fliegel, “Electrical Properties and Improvement of the Gas Sensitivity in Multi-Doped SnO_2 ”, *Sensors and Actuators, B* **26-27** (1995) 33-37.
- [8] I. T. Weber, E. Longo, E. R. Leite, “ $\text{SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ films for Ethanol Sensor, Obtained by Deposition of Alcoholic Suspension”, *Mater. Lett.* **43** (2000) 166-169.
- [9] R. L. T. Andrade, C. A. Lindino, L. O. S. Bulhões, “Sistema com atmosfera controlada para a caracterização de sensores a gases”, *Química Nova* **21** (1998) 348-350.
- [10] C. A. Antunes, “Influência de Dopantes nas Propriedades Elétricas do SnO_2 ”, Tese de Doutorado, UFSCar (1997).
- [11] K. D. Schrienbaum, U. Weimar, W. Göpel, “Comparison of Ceramic, Thick-Film and Thin-Film Chemical Sensors Based Upon SnO_2 ”, *Sensors and Actuators B* **7** (1992) 709-716.
- [12] W. Göpel, K. D. Schrienbaum, “ SnO_2 Sensors: Current Status and Future Prospects”, *Sensors and Actuators B* **26-27** (1995) 1-12.
- [13] J. Watson, I. Kousuke, G. S. V. Colest, “The Tin Dioxide Gas Sensor”, *Meas. Sci. Technol.* **4** (1993) 711-719.

(Rec. 18/07/00, Ac. 10/08/00)