

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE GÁS A  
PARTIR DE  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”**

**Tiago Almeida Martins**

**São Carlos - SP  
2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE GÁS A  
PARTIR DE  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”**

**Tiago Almeida Martins**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de MESTRE, área de  
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

**Orientador: Dr. Elson Longo**

**São Carlos - SP  
2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M386s Martins, Tiago Almeida  
Síntese e caracterização de sensores de gás a  
partir de  $NaxWO_{3+x/2}.yH_2O$  / Tiago Almeida Martins. --  
São Carlos : UFSCar, 2016.  
72 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Sensores de gás. 2. Bronze de sódio-tungstênio.  
3. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas .  
4. Fotoluminescência. 5. Modelo de banda larga. I.  
Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Tiago Almeida Martins, realizada em 17/02/2016:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Elson Longo da Silva', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Elson Longo da Silva  
UFSCar

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mario Cilense', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Mario Cilense  
UNESP

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ieda Lucia Viana Rosa', written over a horizontal line.

Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa  
UFSCar

*Aos meus pais, Vandeir e Maria, e ao meu  
irmão Rafael.*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pela orientação, apoio, paciência, entusiasmo e por toda a ajuda e conselhos nos momentos em que precisei.

Ao Prof. Dr. Maximus Siu Li pelas medidas de fotoluminescência realizadas em seu laboratório no IFSC.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sonia Maria Zanetti pela ajuda nas medidas de desempenho dos sensores de gás que foram realizadas na UNESP.

Aos técnicos do LIEC, Madalena e Rorivaldo, pela ajuda com as medidas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas do Liec pelos conselhos e sugestões sobre o trabalho em especial aos amigos, Matheus Ferrer e Thales Rafael Machado.

Ao departamento de Química da UFSCar.

Aos amigos que sempre foram fonte de ajuda e felicidade, os quais a amizade resistiu, à distância e a um curto tempo de dez anos, Alceu Prado Galvao Filho, Jessica Romanatto, Kátia Mitiko Asatsuma, Juliana Paes de Medeiros, Felipe Carvalho Dias de Araujo e Reinaldo Sudatti Neto.

Aos meus pais Maria e Vandeir, pelo amor incondicional, apoio, carinho, boas conversas, sorrisos e pela segurança e força emocional proporcionada, com vocês vivi a benignidade e os esforços se tornaram mais fáceis e cheios de gratidão.

Ao meu irmão Rafael, pelas boas e saudáveis piadas e por sempre compartilhar sonhos, desejos e ambições com esperança.

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
DRX	Difração de raios-X
EDX	Espectroscopia dispersiva de raios-X
eV	Elétron volts
$E_g$	“Band gap”
FL	Fotoluminescência
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GHz	Gigahertz
h	Hora
HM	Hidrotérmico assistido por micro-ondas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min.	Minutos
$Na_xWO_{3+x/2} \cdot yH_2O$	Bronze de sódio-tungstênio
nm	Nanômetro
PA	Placa de aquecimento com agitação magnética
s	Segundos
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta-Visível
W	Watt

## Lista de Tabelas

TABELA 1.2.1 – Comportamento resistivo de óxidos do tipo p e n.....	4
TABELA 1.5.1 – Algumas sínteses hidrotérmicas convencionais e assistidas por micro-ondas de $\text{Na}_x\text{WO}_3$ e do $\text{WO}_3$ (Incluindo algumas sínteses de materiais com a presença de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ em suas estruturas cristalinas).....	13
TABELA 1.6.1 – Tipos de luminescência.....	14
TABELA 3.1.1 – Reagentes utilizados nas sínteses dos pós de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ .....	21
TABELA 4.2.1 – Propriedades vibracionais dos pós de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ .....	35
TABELA 4.2.2 – Propriedades vibracionais dos pós de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ . (após o tratamento térmico a $300^\circ\text{C}$ ).....	35
TABELA 4.3.1 – Modos vibracionais dos pós de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , obtidas pelo Método Hidrotermal Micro-Ondas.....	40
TABELA 4.3.2 – Modos vibracionais dos pós de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , obtidos pelo sistema de síntese em que se utilizou placa de aquecimento com agitação magnética.....	41
TABELA 4.7.1 – Porcentagem de contribuição das curvas.....	52
TABELA 4.7.2 – Porcentagem de contribuição das curvas.....	54
TABELA 4.11.1 – Sensibilidade e os tipos de defeitos dos sensores.....	61
TABELA 4.12.1 – Valores da sensibilidade ( $R_{gás}/R_{ar}$ ) em função da concentração de $\text{NO}_2$ .....	63

## Lista de Figuras

FIGURA 1.2.1 - A) Alteração da resistência elétrica de óxidos metálicos do tipo n, frente à gases oxidantes e gases redutores B) Alteração da resistência elétrica de óxidos metálicos do tipo p, frente à gases oxidantes e gases redutores.....	5
FIGURA 1.3.1 - Visão esquemática do modelo físico e de estrutura de bandas do WO <sub>3</sub> A) Ao interagir com o ar. B) Ao interagir com o NO <sub>2</sub> .....	8
FIGURA 1.4.1 - Estrutura do WO <sub>3</sub> hexagonal.....	10
FIGURA 1.4.2 - Estrutura dos bronzes de tungstênio hexagonais.....	10
FIGURA 1.4.3 - Representação dos canais hexagonais do Na <sub>x</sub> WO <sub>3+x/2</sub> .yH <sub>2</sub> O...11	11
FIGURA 1.6.1 – Representação dos níveis de energia em metais (Condutores), semicondutores e isolantes.....	15
FIGURA 1.6.2 – Processo de excitação e emissão de um material hipotético.....	16
FIGURA 1.7.1 – Representação esquemática dos modelos de A) Blasse, B) Korzhik.....	18
FIGURA 1.7.2 – Representação esquemática dos modelos de A) Leonelli, B) Banda Larga.....	19
FIGURA 3.1.1 – Representação da célula de hidrotermalização utilizada no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	22
FIGURA 3.1.2 – Fluxograma dos dois sistemas utilizados para sintetizar os pós de Na <sub>x</sub> WO <sub>3+x/2</sub> .yH <sub>2</sub> O.....	24
FIGURA 4.1.1 – Difratomogramas de raios-X dos pós de Na <sub>x</sub> WO <sub>3+x/2</sub> .yH <sub>2</sub> O obtidos pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....	30
FIGURA 4.1.2 – Difratomogramas de raios-X das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min. e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....	31

- FIGURA 4.2.1 – Espectro Raman das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....32
- FIGURA 4.2.2 – Espectro Raman das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....33
- FIGURA 4.2.3 – Octaedros formadores do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  com estrutura cristalina hexagonal.....36
- FIGURA 4.3.1 – Espectros de Infravermelho das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....38
- FIGURA 4.3.2 – Espectros de Infravermelho das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....39
- FIGURA 4.4.1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min. e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....43
- FIGURA 4.4.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....44
- FIGURA 4.5.1 – Espectros de EDX das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....45
- FIGURA 4.6.1 – Espectros UV/Vis das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....47
- FIGURA 4.6.2 – Espectros UV/Vis das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min.,

4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....48

FIGURA 4.7.1 – Espectros de FL das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético. A) Antes do tratamento térmico. B) Após o tratamento térmico a 300°C.....50

FIGURA 4.7.2 – Modelo de banda larga: defeitos rasos e profundos.....51

FIGURA 4.7.3 – Deconvolução dos espectros de FL das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.....52

FIGURA 4.7.4 – Deconvolução dos espectros de FL das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético (Após o tratamento térmico a 300°C).....54

FIGURA 4.9.1 – Variação da sensibilidade ( $R_{gás}/R_{ar}$ ) dos sensores obtidos pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min. e 16min.) (após o tratamento térmico a 300°C).....57

FIGURA 4.9.2 – Variação da resistência elétrica dos sensores obtidas pelo sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min. e 16min.).....58

FIGURA 4.10.1 – Tempos de Resposta e Recuperação das amostras pelo sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, foi liberado o fluxo de 41 ppm de  $NO_2$  em 3500s e interrompido em 4200s. (2min., 4min., 8min.e 16min.).....60

FIGURA 4.12.1 – Variação da resistência elétrica do sensor obtido pelo sistema de placa de aquecimento com agitador magnético.....62

FIGURA 4.12.2 – Tempos de Resposta e Recuperação do sensor obtido pelo sistema em que a síntese foi realizada utilizando uma placa de aquecimento com agitador magnético.....63

## **RESUMO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES DE GÁS A PARTIR DE $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$**

Este trabalho consiste na síntese e caracterização de sensores de gás baseados em pós de bronze de sódio-tungstênio com estrutura cristalina hexagonal ( $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ). Os pós foram sintetizados por duas rotas, em que ambas utilizaram como método a precipitação ácida, a partir de uma solução de tungstato de sódio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). As rotas diferenciavam-se pelos sistemas de aquecimento. Na primeira rota utilizou-se o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM) e na segunda uma placa de aquecimento com agitação magnética (PA). Ambas as rotas se mostraram muito eficientes do ponto de vista de gasto energético, pois se obteve o  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  em tempos curtos (2,4,8 e 16 min.) e utilizando baixa temperatura ( $150^\circ\text{C}$ ). As caracterizações das amostras foram realizadas por intermédio das espectroscopias Raman, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), de fotoluminescência e de raios-X por dispersão em energia (EDS), difratometria de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG). Os sensores obtidos foram testados frente ao  $\text{NO}_2$ , e as amostras preparadas por ambas às rotas, demonstraram ser sensíveis ao gás. As amostras obtidas pelo HM apresentaram uma maior sensibilidade ( $R_{\text{gás}}/R_{\text{ar}} \cong 7$ ) e rápido tempo de resposta (1,5 minutos), com temperatura de trabalho de  $250^\circ\text{C}$ , já as amostras obtidas pelo sistema PA apresentaram a vantagem de operar a temperatura de trabalho de cerca de  $150^\circ\text{C}$ , porém com uma sensibilidade menor e com tempo de resposta e recuperação maior ( $\cong 10$  minutos). A partir das análises das medidas de fotoluminescências, foi possível observar algumas possíveis tendências entre o tipo de defeito apresentado e a sensibilidade dos sensores. Isto indica que quanto maior a contribuição de defeitos rasos nas amostras, maior é à sua sensibilidade, sugerindo, portanto que a partir destes dados, podemos melhorar o sensor a partir dos defeitos observados.

## **ABSTRACT: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GAS SENSOR BASED ON $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$**

This study consists in the synthesis and characterization of gas sensors based on hexagonal sodium-tungsten bronze powders ( $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ), whereas the gas sensors were synthesized by two routes. Both used as acid precipitation method in a sodium tungstate dihydrate solution ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). The routes were different by heating systems and in the first route obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (HM). The second one was a hot plate with a magnetic stirrer (HP). Both syntheses were very efficient from the point of view of energy expenditure, because we obtained the  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  in short time and low temperatures. Samples were characterized by means of Raman spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FTIR), absorption in the ultraviolet and visible region (UV-Vis), photoluminescence and energy dispersive X-rays (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The bronze sensors obtained were tested against  $\text{NO}_2$  and the samples prepared by both routes were proved to be sensitive to gas. The HM samples had a higher sensitivity ( $R_{\text{gas}} / R_{\text{air}} \cong 7$  for 100 ppm of gas) and response time (of 1.5 minutes), with a working temperature of  $250^\circ\text{C}$ . On the other hand, the samples obtained by the PA method had the advantage of operating at working temperature of about  $150^\circ\text{C}$ , but with lower sensitivity and with a greater response time and recovery time ( $\cong 10$  minutes). From the analysis of the photoluminescence measurement, it was possible to observe some possible relations between the type of defect as well as the sensitivity. It indicates that the larger the contribution of shallow defects in the samples, the greater sensitivity. It is suggested, therefore, from these data, that the sensor property in  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  system can be improved by the control of the defects.

## Sumário:

1. – Introdução.....	1
1.1 – Sensores de Gás.....	1
1.2 – Sensores de Gás a partir de Óxidos Metálicos.....	3
1.3 – Detecção de NO <sub>2</sub> por Sensores de WO <sub>3</sub> .....	5
1.4 – Estruturas Cristalinas Hexagonais dos Bronzes de Tungstênio (M <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> ) e do WO <sub>3</sub> .....	9
1.5 – Eficiência Energética de Alguns Métodos de Síntese de Na <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> e do WO <sub>3</sub> (Incluindo alguns Métodos de Síntese destes Materiais com Moléculas de H <sub>2</sub> O em suas Estruturas Cristalinas).....	11
1.6 – Fotoluminescência (FL) e Materiais Semicondutores.....	13
1.7 – Modelos e Estruturas de Bandas.....	17
2 – Objetivos e Justificativas.....	20
3 – Procedimento Experimental.....	21
3.1 – Síntese dos Pós de Na <sub>x</sub> WO <sub>3+x/2</sub> .yH <sub>2</sub> O.....	21
3.2 – Preparação dos Sensores de Na <sub>x</sub> WO <sub>3+x/2</sub> .yH <sub>2</sub> O.....	25
3.3 – Caracterizações.....	25
3.3.1 – Difração de Raios-X (DRX).....	25
3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
3.3.3 – Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	26
3.3.4 – Espectroscopia de Fotoluminescência.....	26
3.3.5 – Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	26
3.3.6 – Espectroscopia Raman.....	28
3.3.7 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	29
4 – Resultados e Discussão.....	29
4.1 – Difração de Raios-X.....	29

4.2 – Espectroscopia Raman.....	32
4.3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
4.5 – Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	44
4.6 – Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	46
4.7 – Espectroscopia de Fotoluminescência.....	49
4.8 – Avaliação do Desempenho como Sensor de Gás das Amostras de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot\text{YH}_2\text{O}$ .....	55
4.9 – Sensores Sintetizados pelo Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HM).....	56
4.10 – Tempo de Resposta e Recuperação.....	59
4.11 – Tendências entre os Tipos de Defeitos e Sensibilidade dos Sensores.....	61
4.12 – Sensores Sintetizados por meio do Aquecimento com Placa de Aquecimento (PA).....	61
5 – Conclusões.....	65
Referências Bibliográficas.....	67

# 1 – Introdução

## 1.1 – Sensores de Gás

Um sensor de gás é um dispositivo que recebe um estímulo (contato com o gás) e responde através de um sinal. A natureza fornece alguns biosensores, como o uso de canários em minas de carvão, para detectar o perigo de emissões de CO ou CH<sub>4</sub>, uma vez que se o pássaro para de cantar o perigo é iminente e as mudanças nas cores das mariposas que ocorrem devido à poluição. Estes biosensores naturais geralmente possuem alguns inconvenientes, como os maus tratos sofridos pelos animais utilizados, a maior concentração do gás para obter alguma resposta e a recorrente lentidão das respostas, sendo que para aplicações reais é necessário que os sensores apresentem tempo de resposta curto e baixo limite de detecção, devido que em situações de explosões, envenenamentos e desastres ambientais, ocorre uma rápida contaminação do ar que leva apenas minutos para se espalhar por todo o ambiente.<sup>1</sup>

Para ocorrer o monitoramento rápido de gás nos sensores, deve haver alguma resposta nestes ao entrar em contato com o gás que se deseja monitorar, estas respostas podem ser alteração na condutividade térmica, absorção no infravermelho, na voltagem de um material piezoelétrico (que responde com uma voltagem quando o gás exerce uma pressão sobre ele), pH, entre outras alterações. Uma classe de sensores que tem sido muito estudada são os sensores de estado sólido, que detectam a presença dos gases por meio da variação de resistência elétrica (ou corrente elétrica), ao entrar em contato com o gás a ser detectado.<sup>2</sup>

O funcionamento destes sensores de estado sólido se baseia nas medidas de resistência elétrica, pois os mesmos apresentam variação da resistência elétrica ao entrar em contato com o gás a ser analisado. Para

determinar o desempenho do material sensor e comparar suas propriedades entre os diferentes sensores de gás estudados utilizam-se os seguintes parâmetros:

✓ Sensibilidade: A sensibilidade de um sensor de gás, usualmente é definida como a razão entre a resistência no ar e a resistência na presença do gás:

$$S = \frac{R_{ar}}{R_{gás}} \times 100\% \quad (1.1.1)$$

Onde:

$R_{ar}$  = medida da resistência inicial do sensor de gás em contato com o ar.

$R_{gás}$  = medida da resistência na presença do gás analisado.

A razão entre a resistência medida no ar e a resistência medida na presença do gás ( $R_{ar}/R_{gás}$ ) é utilizada para gases redutores, e a razão entre a resistência na presença do gás e a mesma no ar ( $R_{gás}/R_{ar}$ ) é utilizada na presença de gases oxidantes, quando o sensor utilizado se trata de um semicondutor do tipo n. Quando se utiliza semicondutor do tipo p, entretanto as equações mais utilizadas são ( $R_{gás}/R_{ar}$ ) para gases redutores e para gases oxidantes ( $R_{ar}/R_{gás}$ ) para evitar eu surjam valores negativos para sensibilidade.

✓ Seletividade: A seletividade do sensor é definida como a capacidade do sensor, quando exposto a muitos de gases, ser sensível somente a um tipo de gás, por exemplo. Um sensor que apresenta sensibilidade frente ao  $H_2$  e não responde frente a outros gases como por exemplo os gases  $CO$ ,  $CH_4$  e  $NO_2$  é considerado seletivo, e a medida da seletividade é realizada por meio da razão da resposta entre o gás que está sendo estudado em comparação com outros gases:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{Sensibilidade do gás de interesse}}{\text{Sensibilidade de outro gás}} \quad (1.1.2)$$

✓ Estabilidade: Quando o sensor mantém a mesma resposta elétrica sobre diferentes circunstâncias como ao longo do tempo, do envelhecimento do material e variações de temperatura. Então o sensor é classificado como estável nestas condições, pois manteve a sensibilidade e provavelmente não alterou muito sua estrutura química.

✓ Tempo de Recuperação: É referente ao intervalo de tempo, que o sensor de gás leva para retornar novamente ao mesmo valor de resistência após o fluxo de gás que estava sendo medido e foi interrompido.

✓ Tempo de Resposta: É o intervalo de tempo, em que o sensor de gás leva para atingir um valor de resistência estável. É o tempo em que o sinal apresenta pelo menos 90% do seu valor final.

✓ Limite de Detecção: É a menor concentração que o sensor pode detectar em dadas condições (temperatura, pressão atmosférica etc.).<sup>2,3</sup>

## 1.2 – Sensores de Gás a partir de Óxidos Metálicos

Um fator que determina o uso do óxido como sensor de gás é a capacidade do material formar elétrons livres e buracos, o que faz com que se escolha geralmente como material sensor óxidos com configuração eletrônica  $d^0$  e  $d^{10}$  devido a estes apresentarem um valor de band gap não tão alto quanto os óxidos metálicos de pré-transição (p.ex. o  $Al_2O_3$  e o  $BeO$ ), que são materiais isolantes e raramente são utilizados como sensor de gás e também não tão pequeno quanto o “band gap” dos óxidos metálicos de transição (p.ex.  $Fe_2O_3$  e o  $NiO$ ) o que faz com que estes sejam muito instáveis, pois como diferença de energia de um cátion com configuração eletrônica  $d^n$  e as configurações  $d^{n+1}$  ou  $d^{n-1}$  é muito pequena, isto facilita a formação de diferentes tipos de óxidos.<sup>4,5,2</sup>

A escolha de um óxido metálico com configuração eletrônica  $d^0$  e  $d^{10}$  (óxidos metálicos de pós-transição (como o  $ZnO$  e o  $SnO_2$ ) é, portanto a mais sensata, uma vez que estes apresentam uma melhor estabilidade e um valor de “band gap” adequado a formação de elétrons e buracos. Nestes materiais

também são necessárias temperaturas elevadas para o funcionamento do sensor. Pelo fato da temperatura de trabalho depender do tipo de síntese e processamento do material sensor. Esta correlação pode ser exemplificada com 2 sensores baseados no trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), sendo que o primeiro funciona a  $100^\circ\text{C}$  sintetizado por Shen et al.<sup>6</sup> e enquanto que o segundo, proposto por Siciliano et al.<sup>7</sup> a  $250^\circ\text{C}$ . Este aquecimento nestes materiais é necessário para encontrar uma melhor sensibilidade ou encontrar alguma sensibilidade significativa no sensor.<sup>5-7</sup>

Estes óxidos metálicos sensores são classificados como do tipo n ou do tipo p, dependendo do portador de carga majoritário (elétrons tipo n e buracos tipo p) e dos gases como oxidantes ou redutores. Na tabela a seguir está uma representação de como classificar os sensores de óxidos metálicos e os gases analisados com relação à resposta da condutividade elétrica, podendo então finalmente classificar o sensor como do tipo n ou do tipo p frente aos gases oxidantes ou redutores:

TABELA 1.2.1 - Comportamento resistivo de óxidos do tipo p e n com relação aos tipos de gases

<b>Tipo de Óxido</b>	<b>Gás Oxidante</b>	<b>Gás Redutor</b>
<b>N</b>	<b>Resistência aumenta</b>	<b>Resistência reduz</b>
<b>P</b>	<b>Resistência reduz</b>	<b>Resistência aumenta</b>

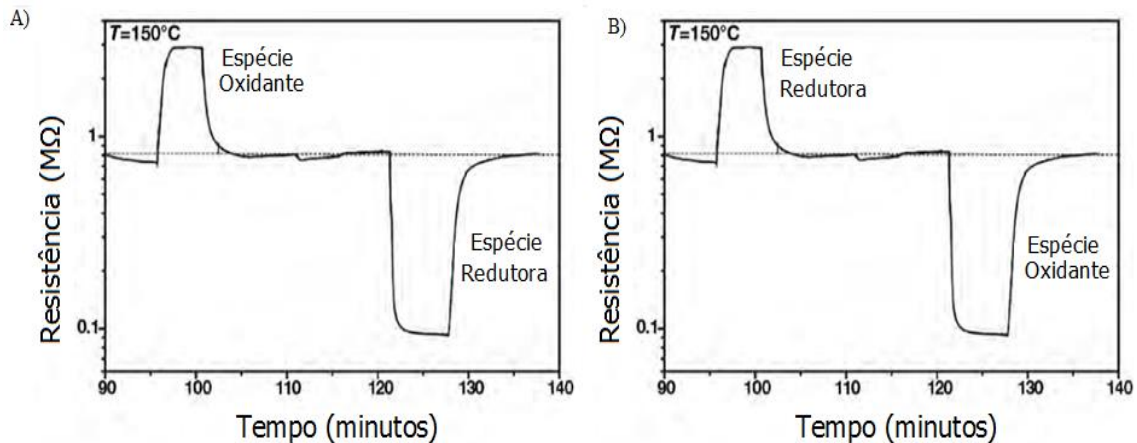


FIGURA 1.2.1 - A) Alteração da resistência elétrica de óxidos metálicos do tipo n, frente aos gases oxidantes e redutores B) Alteração da resistência elétrica de óxidos metálicos do tipo p, frente aos gases oxidantes e redutores.<sup>4,5</sup>

### 1.3 – Detecção de NO<sub>2</sub> por Sensores de WO<sub>3</sub>

Desde o aumento da industrialização e urbanização, ocorreu um aumento na poluição do ar devido a diversos gases tóxicos como o SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos, além desses gases tóxicos o NO<sub>2</sub> tem se tornado um poluidor do ar comum, em consequência desta industrialização e urbanização desenfreada.<sup>8</sup> A poluição por NO<sub>2</sub> esta relacionada com alguns problemas de saúde como o câncer, problemas respiratórios, doenças cardíacas, além de causar problemas ambientais, pois é precursor dos ácidos HNO<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub> os quais contribuem para a chuva ácida.<sup>9;10</sup>

Em virtude destes malefícios a saúde e ao ambiente, muitos sensores de gás a partir de óxidos metálicos têm sido desenvolvidos para se monitorar a presença de NO<sub>2</sub>, dentre estes podemos citar os principais TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> e o ZnO, embora existam outros óxidos que funcionem como sensores estes são os mais comumente encontrados, além de serem desenvolvidos também sensores a partir misturas de óxidos metálicos. Dentre os

materiais sensíveis ao  $\text{NO}_2$ , o  $\text{WO}_3$  tem se destacado por apresentar dependendo do seu método de síntese alta sensibilidade e seletividade para o  $\text{NO}_2$ .<sup>11</sup>

O mecanismo de funcionamento dos sensores de gás de estado sólido é baseado na adsorção e dessorção de moléculas gasosas na superfície do sensor de gás, porém ainda não foi proposto um mecanismo que explica com exatidão o porquê de um material sensor funcionar e outro não, contudo sabe-se algumas informações como a de que há moléculas de gás oxigênio na atmosfera e estas podem ser adsorvidas na superfície do sensor, como ilustrado a seguir:



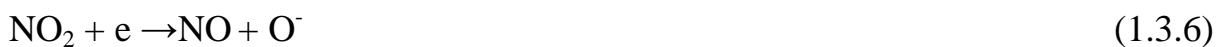
Estas diferentes espécies se devem as diferentes temperaturas em que o sistema se encontra, uma vez que abaixo de  $100^\circ\text{C}$  a espécie predominante é o  $\text{O}_2^-$ , entre  $100^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ , o oxigênio tem caráter  $\text{O}^-$  e acima de  $300^\circ\text{C}$  o oxigênio tem caráter  $\text{O}^{2-}$ , levando a ocorrer uma variação da aumento resistência elétrica do sensor com a temperatura (geralmente ocorre um aumento, porém depende do mecanismo do sensor), além de apresentar diferentes propriedades em cada temperatura, devido aos mecanismos de vários óxidos metálicos estarem relacionados a estas espécies de oxigênio adsorvido.<sup>12</sup>

Para se ter uma melhor compreensão de como funcionam os mecanismos de funcionamento do  $\text{WO}_3$  para o gás  $\text{NO}_2$ , serão apresentados a seguir três mecanismos propostos na literatura para o funcionamento do sensor,

além de elucidar alguns fatores que podem ser relevantes ao funcionamento dos sensores de  $\text{WO}_3$ , como as vacâncias de oxigênio e a morfologia do material.

O mecanismo proposto por Saadi et al.<sup>13</sup>, indica que a molécula de  $\text{NO}_2$  é primeiro dissociada, levando à aniquilação de uma vacância de oxigênio, e a molécula de  $\text{NO}$  restante permanece adsorvida na superfície. A resistência elétrica não é modificada uma vez que a recombinação da vacância de oxigênio é eletronicamente balanceada pela transferência de carga do  $\text{NO}$  adsorvido para a superfície, para que haja variação da resistência e conseqüentemente a resposta do sensor, o  $\text{NO}$  é reoxidado a  $\text{NO}_2$  por meio do  $\text{O}_2$  do ar e a superfície é em partes oxidada, diminuindo então o número de vacâncias de oxigênio e de elétrons da banda de condução. O sensor volta a sua resistência inicial ao se interromper o fluxo do  $\text{NO}_2$ , por meio do retorno a concentração inicial de elétrons na banda de condução e de vacâncias de oxigênio, este retorno ocorre devido a volta do sensor ao contato com o ar e as moléculas de  $\text{O}_2$ .<sup>13</sup>

Uma segunda explicação para as alterações elétricas no funcionamento do sensor de  $\text{WO}_3$  é proposta por Xia et al.<sup>14</sup>, que explica o mecanismo a partir das duas seguintes reações:<sup>14</sup>



Sendo que há 2 estágios após o  $\text{NO}_2$  ser injetado na câmara de gás, primeiro ocorre a quimiabsorção e depois a remoção dos oxigênios absorvidos de acordo com os seguintes processos:



O aumento da resistência elétrica também pode ser explicado de acordo com Mane et al.<sup>12</sup> em termos da teoria de bandas, devido que a superfície dos contornos de grão absorvem  $O_2$  por meio da captura de elétrons e então ocorre a formação de uma zona de depleção nestes contornos, causado pelas vacâncias de oxigênio do material e a transferência de elétrons para o  $O_2$ , sendo que a resistência é aumentada ao introduzir o gás  $NO_2$ , devido ao  $NO_2$  ter maior caráter acceptor de elétrons, formando uma maior camada de depleção e barreira de potencial para o transporte de elétrons nos contornos de grãos, como apresentado na figura abaixo:<sup>12</sup>

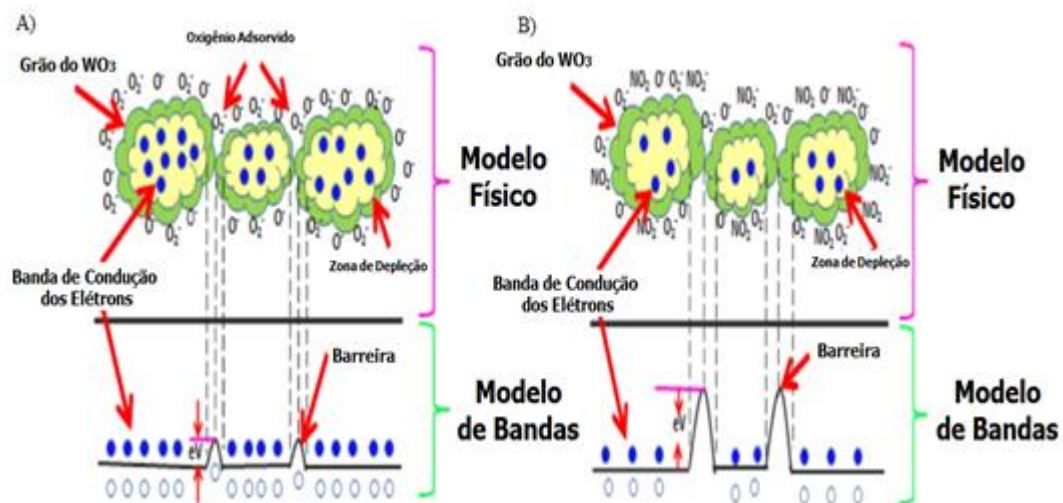


FIGURA 1.3.1 - Visão esquemática do modelo físico e de estrutura de bandas do  $WO_3$  A) Ao interagir com o ar. B) Ao interagir com o  $NO_2$ .<sup>12</sup>

Como pode ser observado nos mecanismos encontrados na literatura o funcionamento do sensor de gás de  $WO_3$  é fortemente influenciado por parâmetros como a temperatura de trabalho, vacâncias de oxigênio, caráter do gás oxigênio presente, morfologia e tamanho das partículas, levando estes dados a estarem intensamente relacionados ao transporte de elétrons entre as partículas.

## 1.4 – Estruturas Cristalinas Hexagonais dos Bronzes de Tungstênio ( $M_xWO_3$ ) e do $WO_3$

Bronzes de tungstênio trata-se de um grupo de óxidos que apresentam a fórmula química  $M_xWO_3$ , e pode haver em sua estrutura moléculas pequenas, como no composto  $M_xWO_{3-x} \cdot yH_2O$ , que apresenta também moléculas de água em sua estrutura, sendo que M se trata da espécie intersticial (por exemplo Tl, Ba,  $NH^{4+}$ , Ca, Li, Sn, Na, Nd).<sup>15;16; 17; 18</sup>

As propriedades físicas e químicas dos bronzes de tungstênio são fortemente dependentes da composição do material obtido, devido a este tipo de material poder sofrer grandes alterações em suas características estruturais, uma vez que os bronzes podem formar muitas estruturas cristalinas tais como as do tipo perovskita, cúbica, tetragonal e hexagonal, dependendo da concentração x ( $0 < x < 1$ ) e de qual espécie está nos interstício dos óxidos.<sup>15; 19</sup>

O bronze de sódio-tungstênio hexagonal ( $Na_xWO_{3+x/2} \cdot yH_2O$ ), possui uma estrutura cristalina muito semelhante a do  $WO_3$  em sua fase hexagonal, como ilustrado nas figuras 1.3 e 1.4.. Estes materiais são formados por octaedros de  $WO_6$ , sendo que os octaedros são ligados por meio dos 2 oxigênios axiais ao longo da direção do eixo c e pelos 4 oxigênios equatoriais ao longo do plano ab, além disso o tungstênio fica levemente descentralizado na região central do octaedro, restando então uma estrutura formada pelos octaedros e túneis triangulares e hexagonais, sendo que os triangulares apresentam tamanho muito menor que os hexagonais, ao ponto de que estas espécies que caracterizam o bronze fiquem alojadas apenas nos canais hexagonais.

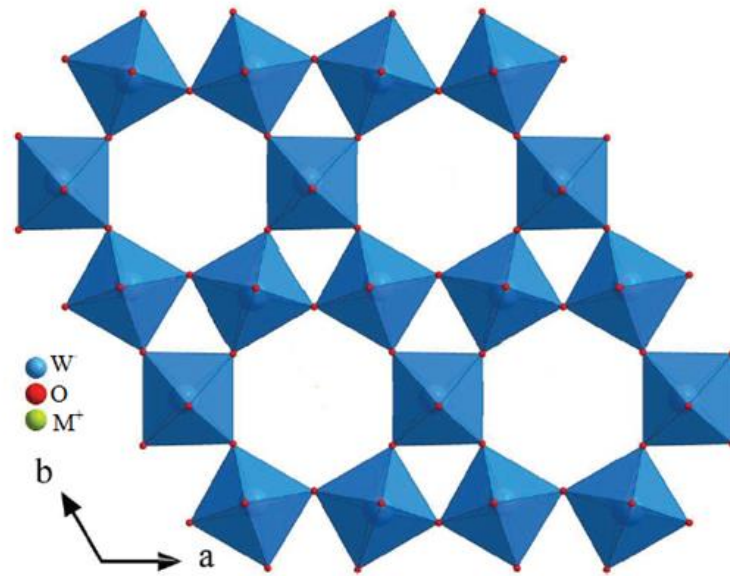


FIGURA 1.4.1 - Estrutura do  $\text{WO}_3$  hexagonal.<sup>20</sup>

A diferença entre a estrutura do  $\text{WO}_3$  hexagonal apresentada acima e dos bronzes de tungstênio hexagonais é a presença de espécies como cátions metálicos  $M^+$  dentro dos canais hexagonais, como representado na figura a seguir:

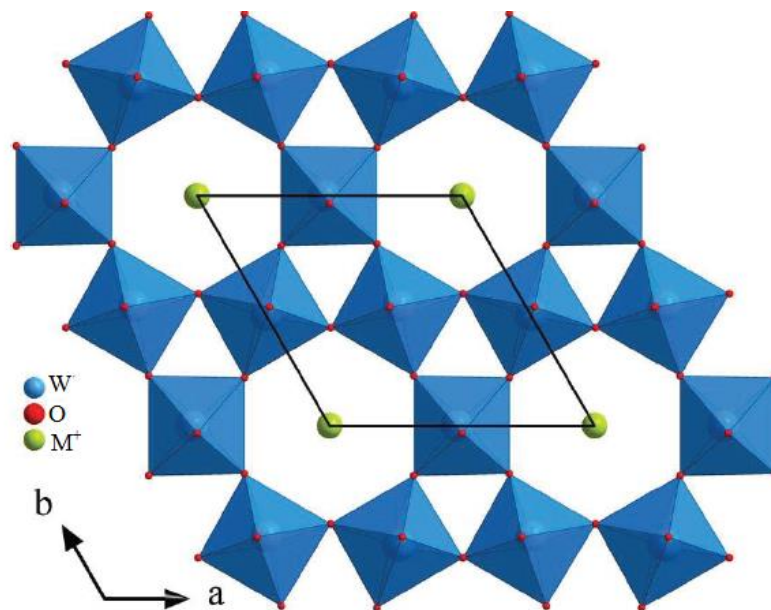


FIGURA 1.4.2 - Estrutura dos bronzes de tungstênio hexagonais.<sup>20</sup>

Os canais do bronze de tungstênio também podem suportar além dos íons metálicos, a entrada de moléculas pequenas, podendo haver, por exemplo, bronzes de tungstênio que possuem em seus canais apenas íons  $\text{NH}^{4+}$  como os bronzes de amônio e também podem ser formados bronzes a partir de moléculas e íons metálicos no mesmo material, como no  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ .<sup>21</sup>

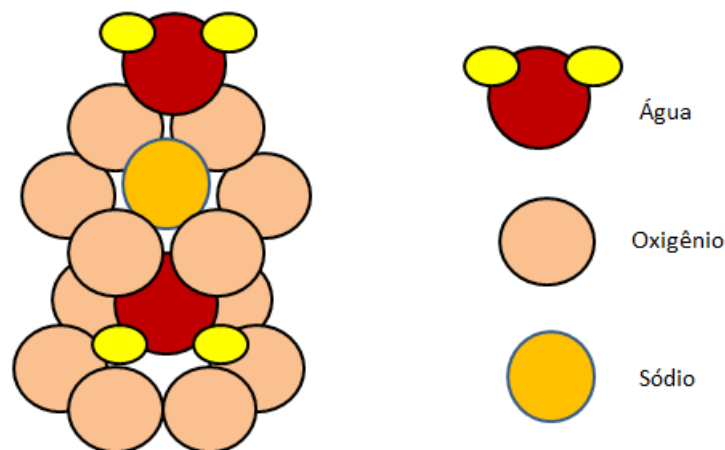


FIGURA 1.4.3 - Representação dos canais hexagonais do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.5 – Eficiência Energética de Alguns Métodos de Síntese de $\text{Na}_x\text{WO}_3$ e do $\text{WO}_3$ (Incluindo alguns Métodos de Síntese destes Materiais com Moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ em suas Estruturas Cristalinas)

Há diversas rotas de obtenção do bronze de sódio-tungstênio, dentre as quais podemos citar: reações de estado sólido, sol-gel, co-precipitação, hidrotermal e solvotermal, estes métodos geralmente requerem alto gasto energético e tempo de síntese, como o aquecimento a  $800^\circ\text{C}$  por 6 horas da reação de estado sólido proposta por Yue e Zhang<sup>22</sup>, ou o tempo de 24 horas a  $180^\circ\text{C}$  na síntese hidrotermal proposta por Gao et al..<sup>22,23</sup>

O  $\text{WO}_3$ , composto semelhante ao bronze de sódio e tungstênio (como citado na seção 1.4), pode ser obtido por alguns métodos de síntese em comum com o bronze de sódio e tungstênio, como o método hidrotermal e o uso

do método sol-gel. Além destes o  $\text{WO}_3$  pode ser obtido por outras rotas como a decomposição térmica, processos coloidais, métodos que utilizam resina de troca iônica (Justamente para evitar a formação dos bronzes, e a presença de íons metálicos indesejáveis), entre outros. Estes métodos em sua maioria, também apresentam alto gasto energético e tempos relativamente longos de síntese.<sup>24-28</sup>

Para resolver problemas de eficiência energética na síntese destes materiais, alguns trabalhos envolvendo sínteses assistidas por micro-ondas, têm apresentado resultados excelentes, como por exemplo, a síntese de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  proposta por Guo et al.<sup>29</sup>, que por meio de uma reação de estado sólido, obteve o material em apenas 15 minutos de aquecimento com o micro-ondas. Além da síntese do  $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, em que obteve-se o material em minutos a  $150^\circ\text{C}$ , sendo que o  $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ , usualmente é obtido por rotas hidrotermais com tempos mais longos de reação, como por exemplo a síntese hidrotermal convencional proposta por Yang et al.<sup>30</sup>, que levou 12 horas a  $200^\circ\text{C}$ , indicando a promissora eficiência energética dos métodos assistidos por aquecimento com micro-ondas.<sup>29-31</sup>

Abaixo está representada uma tabela com outros exemplos de síntese hidrotermais convencionais e assistidas por micro-ondas, comprovando a eficiência energética ao se utilizar micro-ondas nas sínteses destes materiais.

TABELA 1.5.1 - Algumas sínteses hidrotérmicas convencionais e assistidas por micro-ondas de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  e do  $\text{WO}_3$  (Incluindo algumas sínteses destes materiais com a presença de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  em suas estruturas cristalinas)

Método de Síntese	Temperatura	Tempo de Reação	Material Obtido	Referência
Hidrotérmico	180°C	4 horas	$\text{WO}_3$	32
Hidrotérmico	180°C	24 horas	$\text{Na}_x\text{WO}_3$	33
Hidrotérmico	155°C	3 dias	$\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$	21
Hidrotérmico	180 °C	8horas	$\text{WO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$	34
Hidrotérmico assistido por micro-ondas	Não Definida	20 min.	$\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35
Hidrotérmico assistido por micro-ondas	180	30 min.	$\text{WO}_3$	36
Hidrotérmico assistido por micro-ondas	180°C	60 min.	$\text{WO}_3$	37
Hidrotérmico assistido por micro-ondas	150°C	2 min.	$\text{WO}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$	38

## 1.6 – Fotoluminescência (FL) e Materiais Semicondutores

A luminescência esta presente em materiais em que ocorre a conversão de energia em radiação eletromagnética na região do visível, podendo ocorrer em outras regiões do espectro eletromagnético como no infravermelho e ultravioleta, estas emissões ocorrem devido a excitação dos seus átomos, que formam a rede cristalina e moléculas dentro do material também pode contribuir para a emissão luminescente.<sup>39</sup>

O tipo de luminescência é definido segundo a fonte de excitação utilizada, na tabela abaixo estão representados os diferentes tipos de luminescências, classificadas de acordo com a fonte de excitação.

TABELA 1.6.1 - Tipos de luminescência<sup>39;40</sup>

<b>Tipo de Luminescência</b>	<b>Origem da Energia de Excitação</b>
<b>Fotoluminescência</b>	<b>Fótons</b>
<b>Catodoluminescência</b>	<b>Raios Catódicos</b>
<b>Eletroluminescência</b>	<b>Tensões Elétricas</b>
<b>Triboluminescência</b>	<b>Energia Mecânica</b>
<b>Quimioluminescência</b>	<b>Reações Químicas</b>
<b>Bioluminescência</b>	<b>Mecanismos Biológicos</b>

A FL é frequentemente utilizada para a caracterização de materiais semicondutores, sendo que estes materiais são sólidos a seguir serão apresentadas mais algumas informações a respeito dos níveis de energia e como se forma a estrutura eletrônica em sólidos cristalinos.

Na análise de sólidos cristalinos, inicialmente se analisa um átomo isolado o qual possui níveis de energia discretos e quantizados, que correspondem aos orbitais (s, p, d e f), de um átomo no estado fundamental ou seja o menor nível de energia. Como nos sólidos cristalinos não há somente um átomo e sim um conjunto deles e os quais estão próximos uns dos outros, o que faz com que se alterem os níveis de energia dos átomos, devido à influência eletrônica que um átomo tem sobre o outro formando finalmente níveis de energia definidos entre os átomos, formando níveis permitidos e proibidos. Este fato em que se baseia a teoria de bandas em semicondutores, nos quais formam a banda de valência e de condução e os níveis proibidos no material devido a estes níveis eletrônicos.<sup>41</sup>

Os materiais são classificados como isolantes, condutores e semicondutores de acordo com esses níveis de energia citados acima, como pode ser observado na figura abaixo:

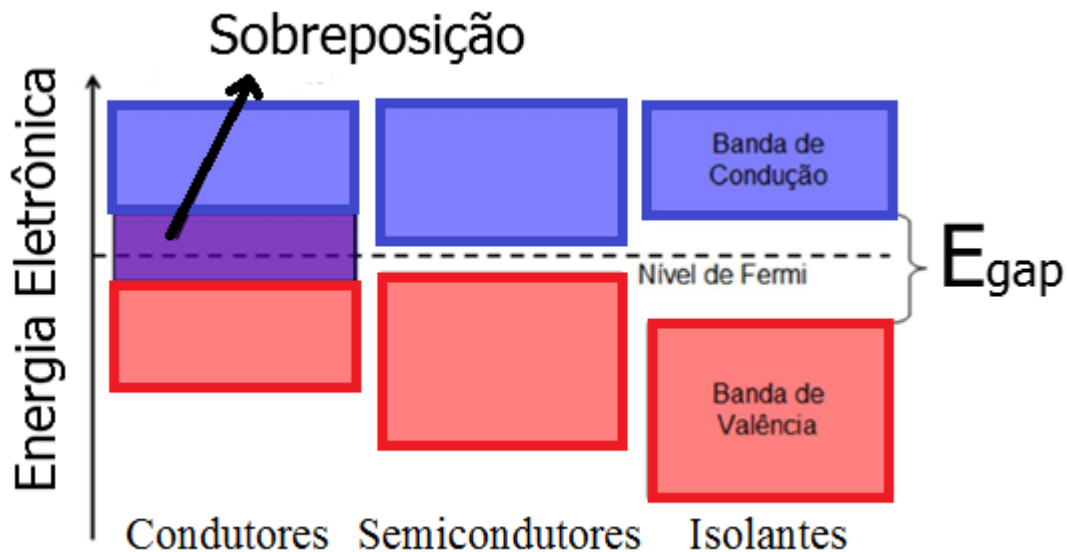


FIGURA 1.6.1 – Representação dos níveis de energia em materiais condutores, semicondutores e isolantes.<sup>42</sup>

Os materiais que possuem propriedades isolantes apresentam entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) um grande intervalo de energia, sendo necessária muita energia para os elétrons transporem a barreira de energia para ocuparem a banda de condução, sendo este intervalo denominado como “band gap”, em contrapartida nos condutores há uma sobreposição entre a BV e BC, fazendo com que estes materiais apresentem elétrons livres na BC. Os semicondutores apresentam características intermediárias aos isolantes e aos condutores, devido à pequena separação entre a BV e a BC, com valores de “band gap” menores que os isolantes, e sem sobreposição das BV e BC como nos metais.<sup>43;44</sup>

Nestes materiais semicondutores, a FL ocorre ao se aplicar a excitação causada pela absorção dos fótons, e os elétrons provenientes da BV passam aos estados de menor energia situados na BC, contudo eles não permanecem por muito tempo nestes estados e decaem de forma radiativa e não radiativa.<sup>45</sup>

Na recombinação não radiativa a energia eletrônica é dissipada em energia térmica, esta ocorre sempre que a diferença entre os níveis mais

energéticos é muito menor e por meio de transições vibracionais, com a energia sendo transferida para a rede cristalina. Em contrapartida na recombinação radiativa o distanciamento entre os níveis dos estados energético é maior, o que faz com que parte da energia eletrônica seja liberada sobre a forma de fótons, causando então o efeito da luminescência nos semicondutores. A figura abaixo ilustra os processos de recombinação eletrônica.<sup>46</sup>

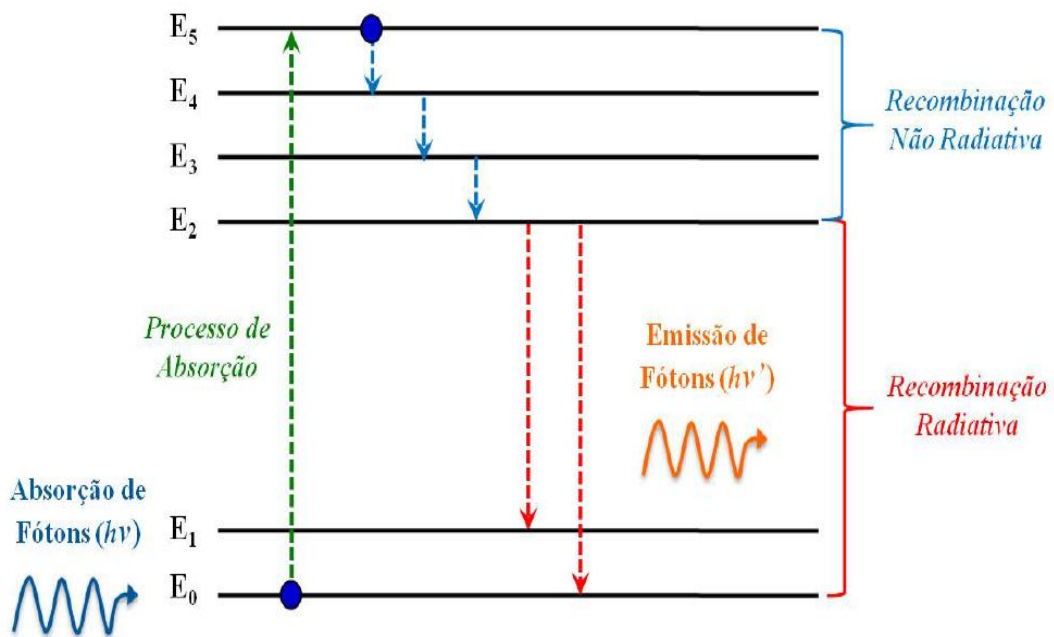


FIGURA 1.6.2 – Processo de excitação e emissão de um material hipotético.<sup>46</sup>

Para explicar a origem da FL nos semicondutores, muitas teorias têm sido desenvolvidas e vários modelos foram propostos, estes modelos serão apresentados na próxima seção, e estes permitem explicar a FL nos semicondutores, devido às relações entre a estrutura de bandas dos materiais semicondutores com a estrutura cristalina dos materiais, tornando a FL, como veremos a seguir, útil para se estudar as impurezas e os defeitos estruturais dos semicondutores.

## 1.7 – Modelos e Estruturas de Bandas

Os principais modelos para explicar a origem da FL encontrados na literatura são os seguintes:

A) Modelo de Blasse: Neste modelo ocorre uma transição direta de elétrons da BV para a BC, e em seguida após a excitação ocorrem decaimentos radiativos e não radiativos. Logo após a excitação formam-se elétrons e buracos livres, e a fotoluminescente ocorre devido a estes buracos livres serem presos em centros luminescentes na BV e os elétrons livres também serem aprisionados na BC em centros de armadilhamento de elétrons, fazendo com que ocorra a recombinação dos elétrons e buracos.<sup>39</sup>

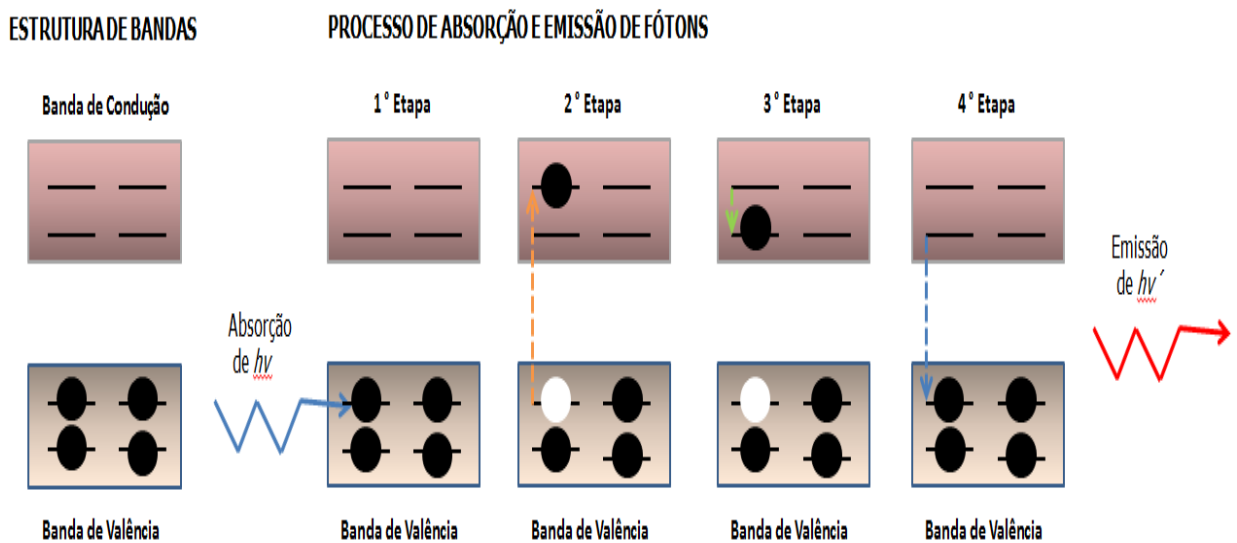
B) Modelo de Korzhik: Este modelo foi criado devido às provas apresentadas pelos resultados de UV-Vis, em que se provou a presença de níveis eletrônicos dentro da região até então proibida do band gap, estes que segundo este modelo agora são classificados de buracos por poderem armadilhar elétrons durante as transições eletrônicas, a formação destes buracos se deve a alterações na rede cristalina causada por diversos fatores como impurezas e distorções na rede.<sup>47</sup>

C) Modelo de Leonelli: Neste modelo os elétrons excitados, causavam deformações na rede cristalina e destas deformações eram formados níveis de energia no “band gap”. Outro efeito que este modelo indica é a formação de pares elétrons buracos por meio da atração eletrostática dos elétrons nos estados de energia mais baixos da BC e os buracos livres formando o chamado éxciton (par elétron-buraco). Os fótons da emissão fotoluminescente são formados, portanto a partir das energias de aniquilação dos pares elétron-buraco, uma vez que os éxciton não são estáveis.<sup>48</sup>

D) Modelo de Banda Larga: Este modelo as alterações no padrão de simetria da rede cristalina, tais como vacâncias de oxigênio em óxidos metálicos, causam estados de energia entre a BV e a BC. Estes estados de energia dentro do “band gap” levam à redução do mesmo, uma vez que a

facilidade de ocorrer uma transição eletrônica foi reduzida com a criação destes estados na região proibida. Os elétrons podem ficar aprisionados dentro destes estados na região proibida, e quando os fótons são incididos, os elétrons de diferentes níveis dentro do “band gap” são excitados. Em decorrência disso o espectro eletromagnético da FL apresenta um perfil de banda larga, devido aos decaimentos dos elétrons nos vários níveis dentro do “band gap”.<sup>49</sup>

### A) Modelo de Blasse



### B) Modelo de Korzhik

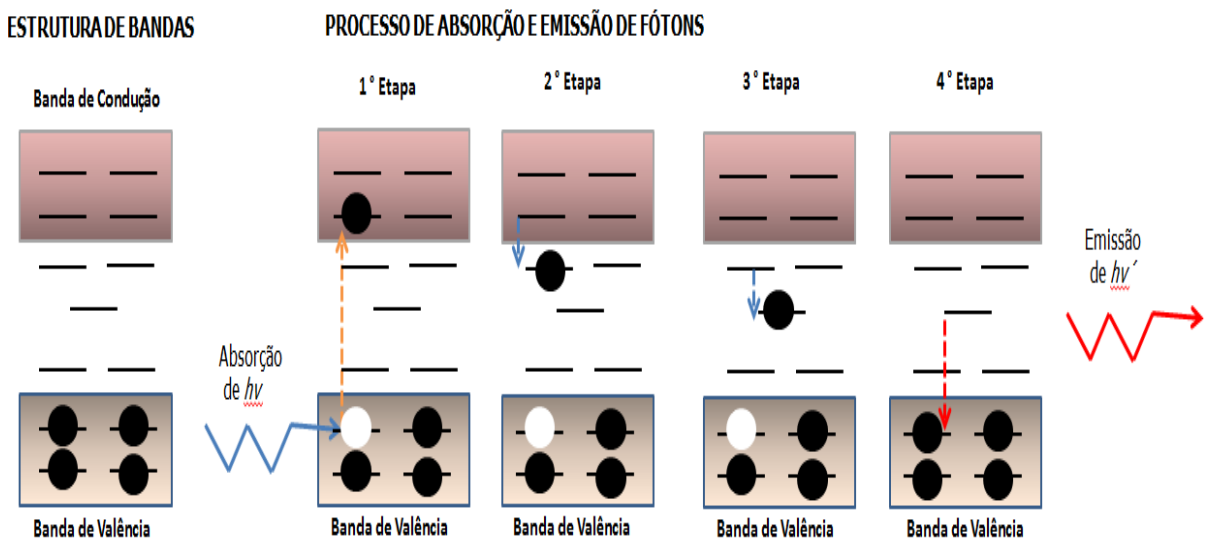
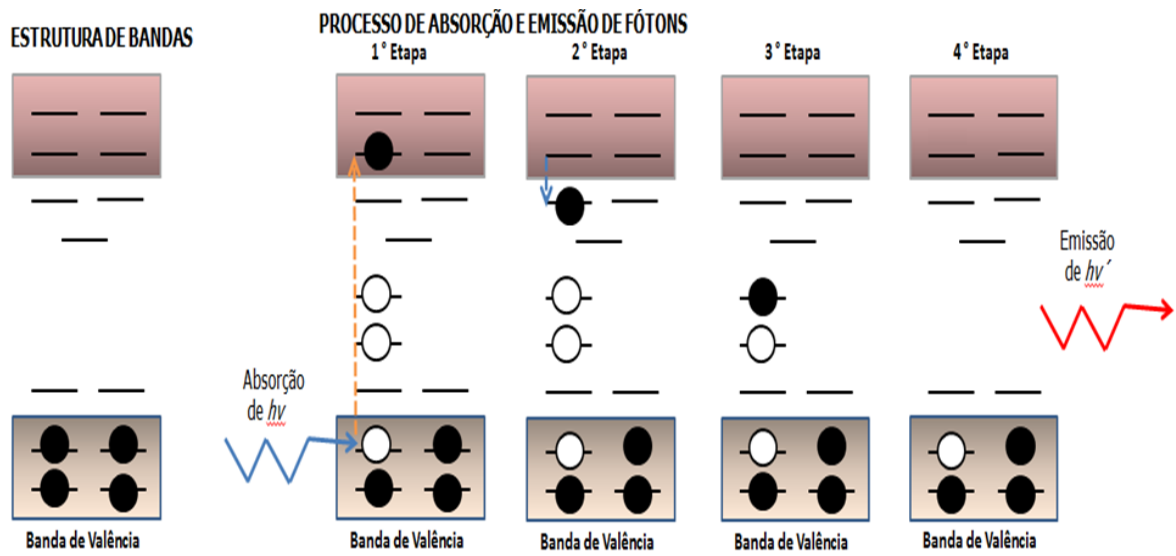


FIGURA 1.7.1 – Representação esquemática dos modelos de A) Blasse e B) Korzhik.

## A) Modelo de Leonelli



## B) Modelo de Banda Larga

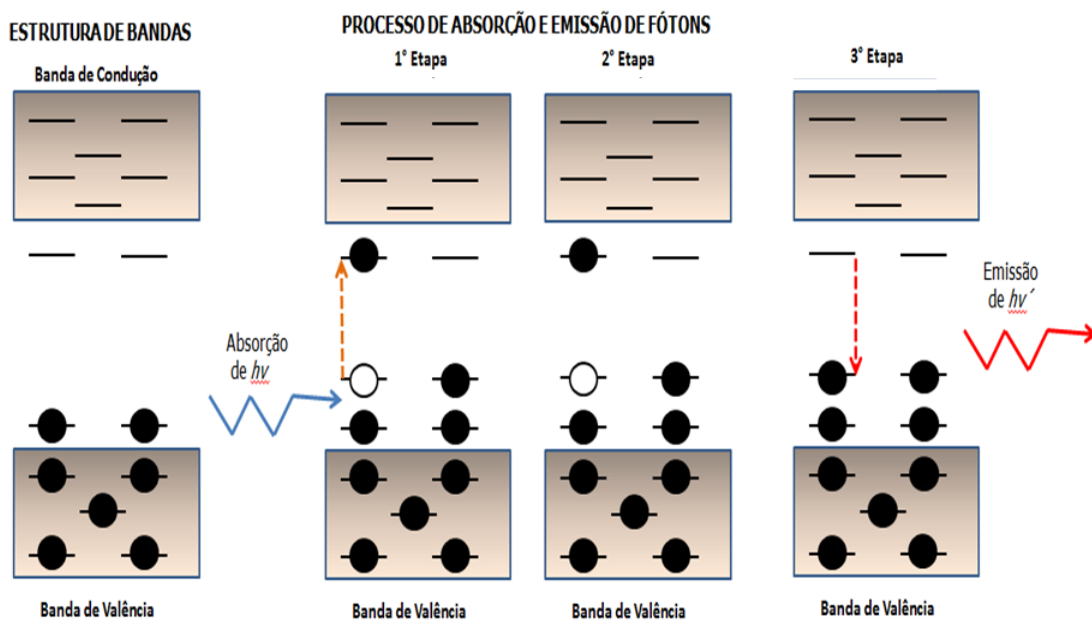


FIGURA 1.7.2 – Representação esquemática dos modelos de A) Leonelli e B) Banda Larga.

## 2 – Objetivos e Justificativas

O trabalho aqui apresentado tem como primeiro objetivo obter e caracterizar pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , e como segundo objetivo obter sensores de gás a partir dos pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Desenvolvendo um material alternativo aos já existentes na literatura que funcione como sensor, a escolha deste material deve-se à semelhança estrutural do mesmo com o  $\text{WO}_3$  (quando os dois materiais apresentam fase hexagonal, como apresentado na seção 1.4), já que o  $\text{WO}_3$  é um material bastante conhecido por apresentar sensibilidade frente a uma grande variedade de gases.<sup>50,51</sup>

Para se obter os pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , utilizou-se como método a precipitação ácida em uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que foi submetida a dois sistemas diferentes de aquecimento, sendo o primeiro sistema o hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM) e o segundo uma placa de aquecimento com agitação magnética (PA).<sup>52</sup>

Esta rota de síntese foi escolhida pelo fato da mesma ocorrer em meio aquoso, em razão de que os bronzes de tungstênio com estrutura cristalina hexagonal serem obtidos geralmente a partir de cátions maiores como o K, Rb, Cs, Tl,  $\text{NH}_4$ . O  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  com estrutura cristalina hexagonal, somente pode ser formado devido à presença de moléculas de água dentro dos canais hexagonais junto com os cátions fazendo com que a fase se torne estável.<sup>21</sup> Outro fator importante foi à escolha do aquecimento assistido por micro-ondas como um dos métodos de síntese, esta decisão foi motivada pela busca de uma síntese eficiente do ponto de vista de gasto energético, devido aos resultados obtidos por Guo et al.<sup>29</sup> que sintetizou o bronze de sódio-tungstênio ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ) ( $0 < x < 1$ ) a partir do  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com 15 min. de aquecimento, e a síntese proposta por Ma et al.<sup>31</sup> que obteve o  $\text{WO}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  em apenas 2 min. por meio de uma síntese solvotérmica assistida com aquecimento de micro-ondas.<sup>27; 29</sup>

### 3 – Procedimento Experimental

#### 3.1 – Síntese dos Pós de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$

Para sintetizar os pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , por meio da precipitação ácida, os seguintes reagentes foram utilizados:

TABELA 3.1.1 – Reagentes utilizados nas sínteses dos pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
<b>Tungstato de sódio dihidratado</b>	$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
<b>Ácido clorídrico</b>	HCl	Synth	36,5%-38% (% título)

A partir do HCl e do  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apresentados na tabela 3.1 foi preparada uma solução de HCl (ácido clorídrico) com concentração de 3mol/L. Pesou-se 2 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em um béquer de 100mL, neste béquer foi adicionado 45mL de água destilada. A solução resultante foi colocada sob agitação magnética à temperatura ambiente por 5 min. para dissolução do  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e adicionou-se então 5 ml de HCl (preparado anteriormente). Em seguida manteve-se a agitação magnética por mais 5 min. Após este tempo a solução ficou com a coloração amarelada e então após 16 min. a mesma foi submetida aos 2 sistemas de aquecimento propostos.

Sendo o primeiro uma placa de aquecimento com agitador magnético a 97°C (PA) e um segundo um sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM) a 150°C.

No sistema de aquecimento PA a solução com aparência amarelada acima foi aquecida sob agitação magnética durante cerca de 30 min., até atingir a temperatura de 97°C, e, em seguida, a solução permaneceu sob aquecimento e agitação magnética por mais 16 min..

Nas sínteses que utilizaram o sistema HM, verteu-se a solução com aparência amarelada para a célula reacional, que foi colocada em um sistema de micro-ondas hidrotérmico (2,5 GHz, potência máxima de 800W), abaixo temos uma representação do sistema HM:

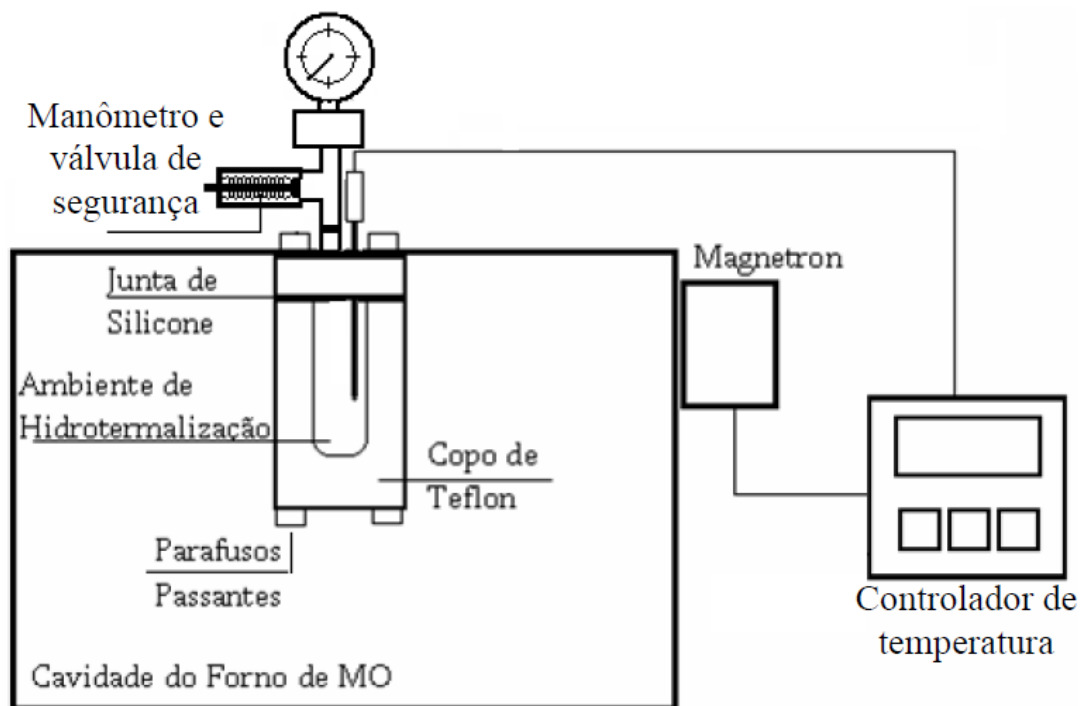
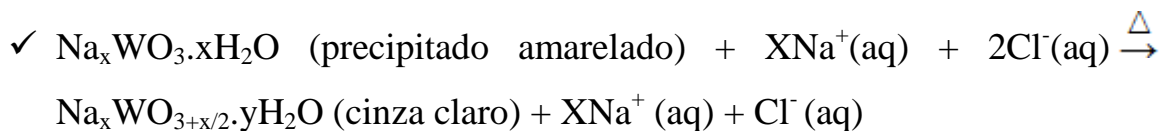
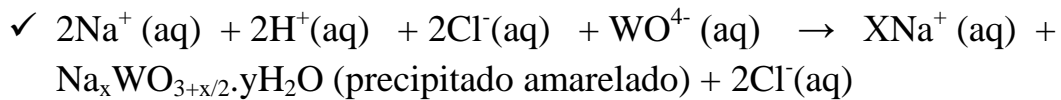
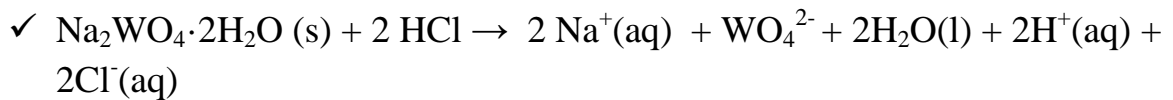


FIGURA 3.1.1 – Representação da célula de hidrotermalização utilizada no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.<sup>53</sup>

Este sistema apresentado na figura 3.1.1 é formado por um micro-ondas de uso doméstico, em que o mesmo é acionado por um controlador externo de temperatura. A célula de hidrotermalização é constituída de uma célula reacional com um monômetro unido para controlar a pressão do sistema e de um termopar para monitorar a temperatura. Esta célula reacional possui a parte inferior formada por teflon, sendo o copo reacional também formado por teflon. O uso do teflon nessas duas peças se deve à transparência do material a radiação micro-ondas, dele ser inerte e suportar altas temperaturas.

As sínteses utilizando o aquecimento HM foram realizadas a temperatura de 150°C em diferentes tempos de síntese (2, 4, 8 e 16 min.).

Na precipitação em meio ácido, a formação de uma solução amarelada se deve provavelmente à formação de óxido de tungstênio hidratado ( $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ), com alguma quantidade pequena de íons  $\text{Na}^+$ . Em seguida, com a solução sendo submetida aos diferentes sistemas de aquecimento, a concentração de íons sódio aumentou na rede do  $\text{WO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , levando à formação do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , como está representada pelas reações a seguir:



Os precipitados resultantes de ambos os sistemas foram lavados com água destilada por 8 vezes até o pH da água de lavagem ficar neutro (pH=7), e o precipitado foi seco a 80°C por cerca de 12 h. O esquema que representa a síntese do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  de ambos os sistemas está ilustrado na figura 3.2.

Os pós obtidos foram caracterizados, antes e após serem submetidos a tratamento térmico a 300°C por 2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min., sendo que a análise de desempenho como sensor foi realizada apenas nas amostras que foram submetidas ao tratamento térmico, porque para se preparar os sensores como indicado na seção 3.2 foi necessário tratamento térmico dos pós a 300°C.

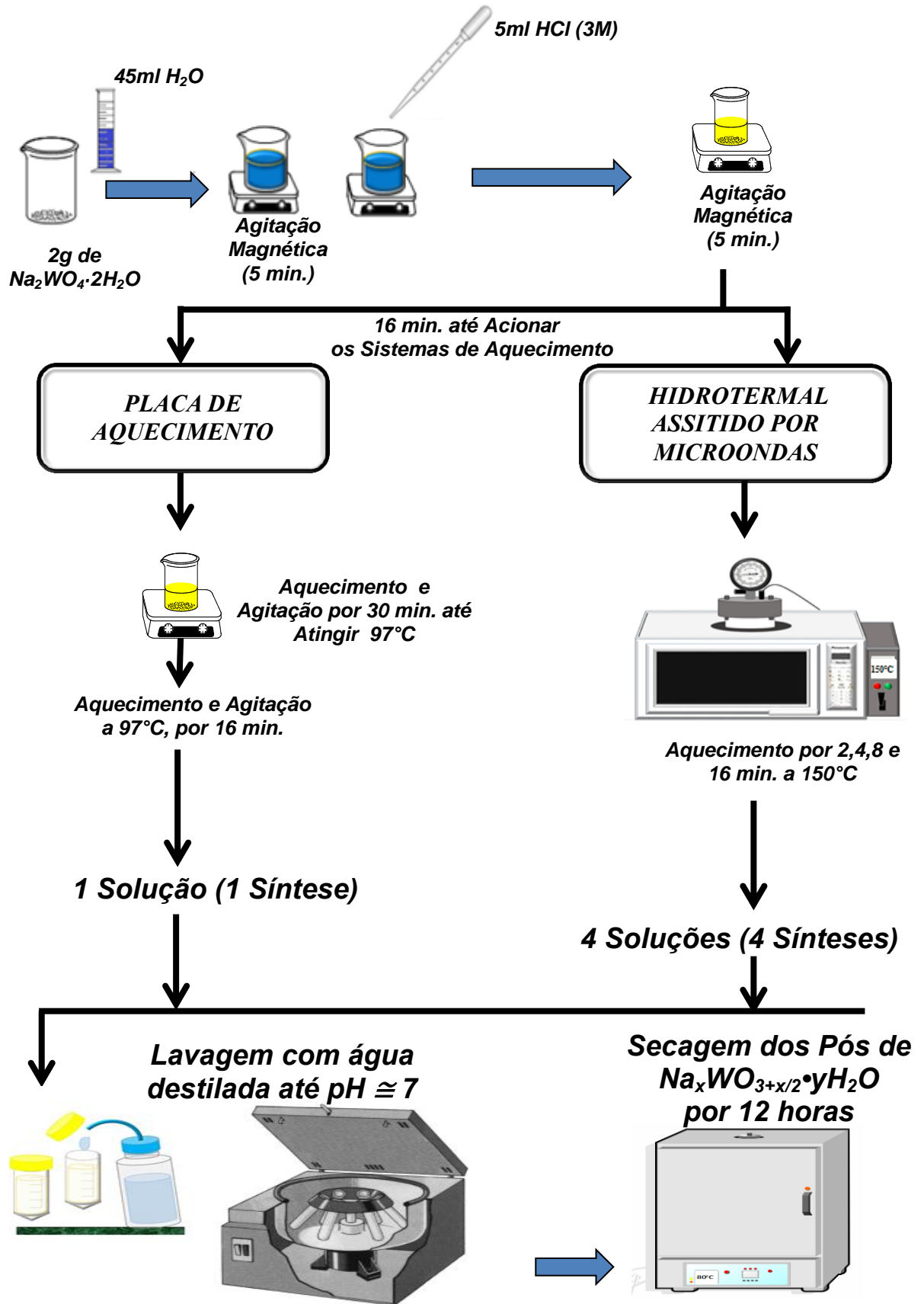


FIGURA 3.1.2 – Fluxograma dos dois sistemas utilizados para sintetizar os pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

## 3.2 – Preparação dos Sensores de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$

Para se obter os sensores de gás de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , utilizou-se 10 mg dos pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  e aproximadamente 5  $\mu\text{L}$  de  $\alpha$ -terpineol foram misturados em almofariz para obter uma pasta. Após homogeneização, a pasta foi pincelada sobre o substrato de alumina com os eletrodos interdigitados de Ag-Pd previamente depositados. Foi obtido um filme espesso, que foi seco a 60°C em placa aquecida e posteriormente tratado termicamente a 300°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min. para eliminação do material orgânico.

## 3.3 – Caracterizações

### 3.3.1 – Difração de Raios-X (DRX)

Utilizou-se a técnica de DRX para identificar as fases cristalinas do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , o difratômetro utilizado foi o Rigaku de anodo rotatório DMax/2500PC, com radiação Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e Cu K $\alpha$ 2 ( $\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$ ) e tensão de 40 kV e 150 mA em um intervalo de 10° a 100° no modo 2 $\theta$  com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s/ponto. Os difratogramas foram indexados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

### 3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV permitiram fazer um estudo das partículas, analisando a forma, tamanho, aglomeração e diferenças estruturais das mesmas. Para obter as imagens destas morfologias, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de

campo (FEG-MEV) Zeiss modelo Supra 35 equipado com detector “in lens” que permite maior resolução para grandes ampliações.

### **3.3.3 – Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)**

O funcionamento da técnica de EDX é baseado na emissão de fótons pelos átomos, que acontece do seguinte modo, inicialmente os átomos do material são excitados para um estado mais energético e ao voltarem para o estado fundamental emitem os fótons característicos de cada átomo, em seguida um detector de raios-X contabiliza e identifica estes fótons. Dessa forma um espectro dos elementos contidos na amostra é gerado. Para obter os espectros foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Leo 440 (Leica, Alemanha), equipado com um espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X.

### **3.3.4 – Espectroscopia de Fotoluminescência**

Para as medidas de fotoluminescência utilizou-se um laser de íons Kriptônio da Coherent Inova 90K (Estados Unidos) e um monocromador Monospec 27 Thermal Jarrel Ash (Estados Unidos) acoplado a uma fotomultiplicadora modelo R446 Hamamatsu Photonics (Japão), sendo que as medidas foram realizadas à temperatura ambiente com a potência máxima de saída do laser ajustada para 200 mW com comprimento de onda de 350nm.

### **3.3.5 – Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**

O espectrofotômetro utilizado nas medidas foi o Cary 5G Varian, no qual há duas esferas integradoras com as intensidades calibradas segundo os padrões Labsphere de 0,2% e 99% de reflectância. A região de comprimento de onda analisada foi de 200 nm até 800 nm, sendo que a lâmpada (UV-Vis) foi

trocada em 350 nm e a medida foi realizada com uma velocidade de varredura de 600nm/min..

### **Cálculo da energia de “band gap” (Eg)**

A metodologia utilizada para estimar os valores do “band gap” óptico das amostras de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  foi a de Wood e Tauc<sup>54</sup>. Na qual se utiliza a relação entre a  $E_g$ , energia dos fótons e a absorbância, como indicado na Eq 2.1.<sup>54</sup>

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.3.5.1)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  a frequência de vibração,  $A$  é a constante de proporcionalidade,  $E_g$  o valor do “band gap” e  $n$  esta relacionado com a natureza da transição da amostra. Sendo que para transições diretas permitidas, diretas proibidas, indiretas permitida e indiretas proibida  $n$  passa a ter os valores de 1/2, 3/2, 2 e 3, respectivamente. A função de refletância  $F(R_\infty)$  utilizada inicialmente por Kubelka e Munk<sup>55</sup> foi utilizada devido ao espectro de UV/Vis ter sido obtido em modo refletância difusa  $F(R_\infty)$ . A função de refletância proposta por Kubelka e Munk<sup>55</sup> é proporcional ao coeficiente de absorção, como apresentado na Eq.2.2:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3.3.5.2)$$

Assim, rearranjando as equações temos a Eq 2.3 como resultado:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3.3.5.3)$$

A partir da Eq. 3.3.5.3 se plota um gráfico com as componentes  $[F(R_{\infty})hv]^{1/n}$  contra  $hv$ . Sendo que o termo  $hv$  se refere à energia do fóton (E) em elétron volts (eV). Para se fazer a conversão do comprimento de onda  $\lambda$  em energias em elétrons volts (eV) utiliza-se a seguinte equação:

$$E = hv = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.3.5.4)$$

Onde E é a energia de um fóton em eV. Para finalmente encontrar o valor estimado do  $E_g$  utiliza-se uma extrapolação linear sobre a curva obtida e o valor do ponto de intercessão do eixo-x corresponde ao valor do  $E_g$  estimado.<sup>54,55</sup>

### 3.3.6 – Espectroscopia Raman

Para analisar os graus de ordem à longa distância foi utilizada a técnica do DRX, e por meio da espectroscopia de espalhamento Raman as variações estruturais de ordem local. Esta técnica se baseia no espalhamento inelástico da luz pela amostra, e em consequência verifica-se a mudança da luz incidente e da espalhada. Esta diferença consiste na energia necessária para promover a vibração na rede e, devido ao fato de cada material ter suas vibrações de rede características, permite assim a identificação da amostra. Para realizar as medidas utilizou-se um espectrômetro Micro-Raman iHR550 (Horiba Jobin-Yvon, Japão) acoplado a um detector CCD operando com um laser de íon de argônio (Melles Griot, EUA) em 400 nm com potência máxima de 200 mW.

### **3.3.7 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é utilizada para medir as frequências vibracionais dos compostos, sendo que em sólidos cristalinos há um grande número de vibrações que formam as bandas, devido ao fato de que cada banda do espectro corresponde a um tipo de vibração da rede cristalina.

O espectrômetro utilizado foi o de marca Bruker modelo Equinox 55 programado no modo transmitância.

## **4 – Resultados e Discussão**

### **4.1 – Difração de Raios-X**

A técnica de difração de raios-X permitiu extrair informações sobre as fases cristalinas obtidas, para os diferentes métodos e tempos de sínteses utilizados na obtenção do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ . As figuras 4.1.1 e 4.1.2 ilustram os padrões de difração das amostras obtidas pelo aquecimento com PA e o método HM, antes e após o tratamento térmico a 300°C.

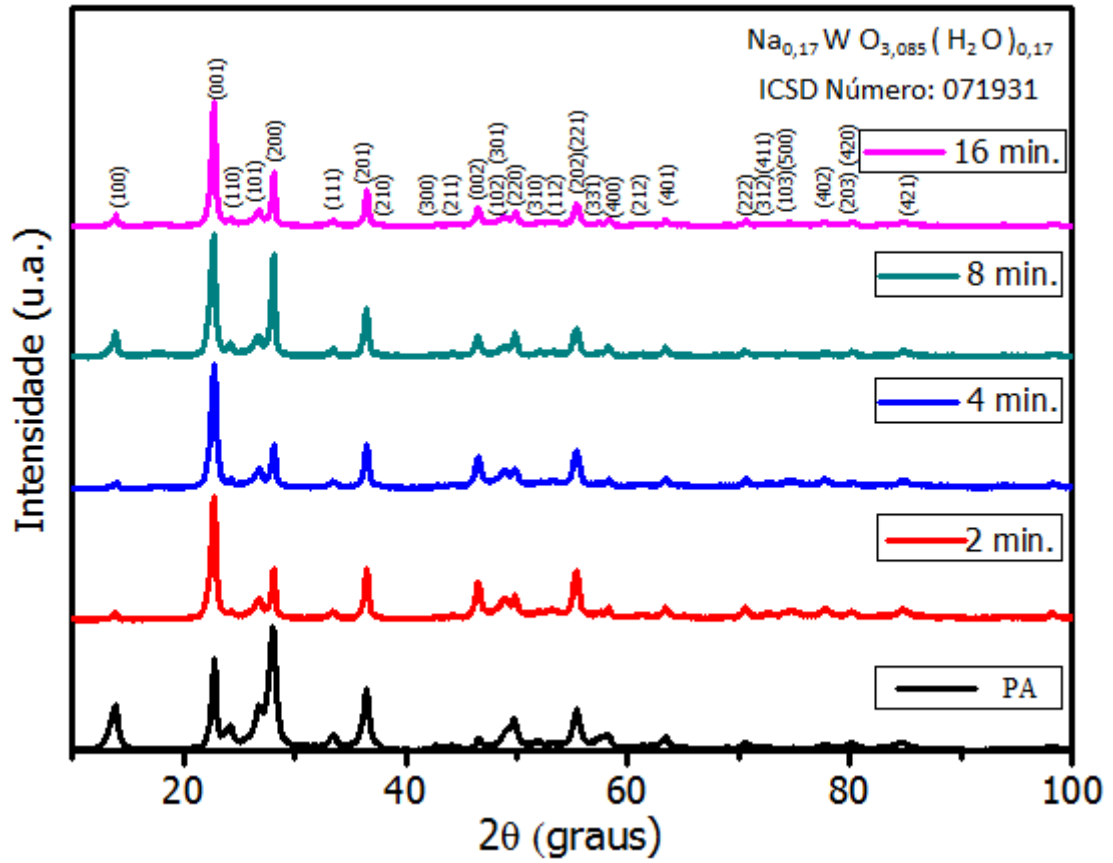


FIGURA 4.1.1 – Difratomogramas de raios-X dos pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  obtidos pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

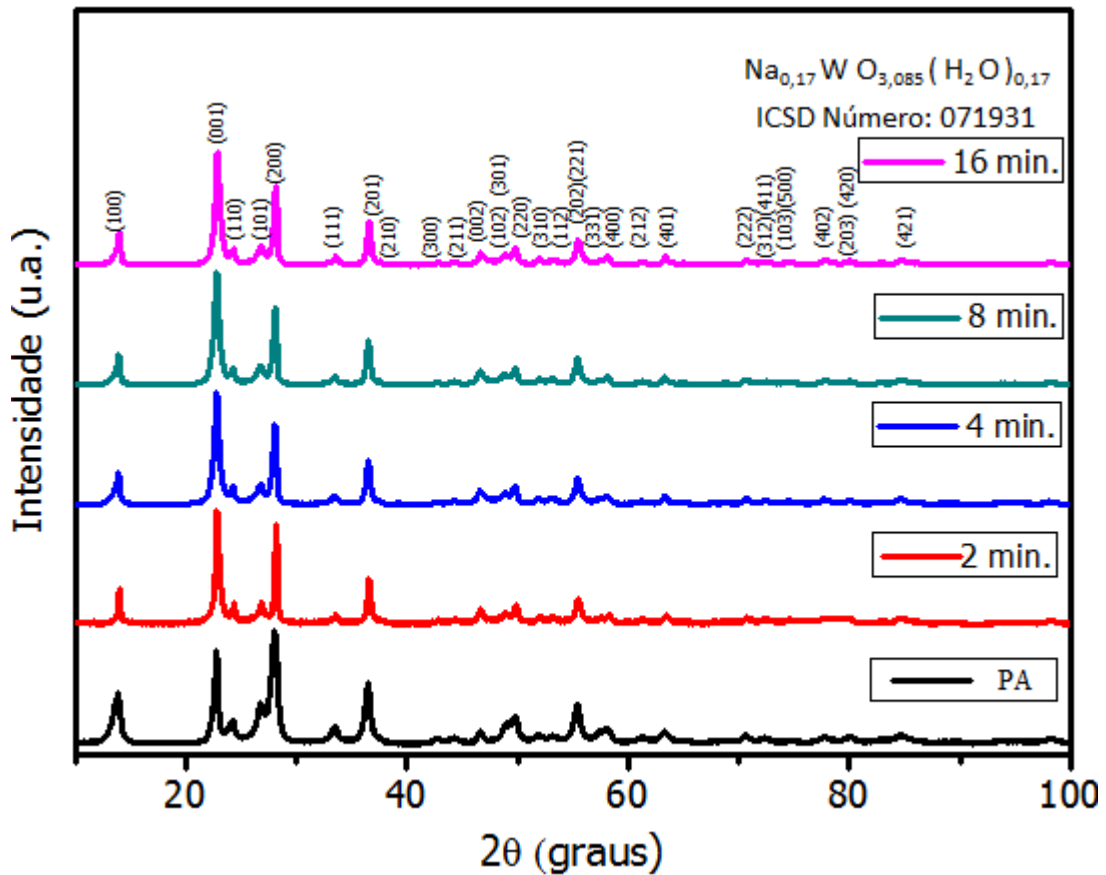


FIGURA 4.1.2 – Difrátogramas de raios-X das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

Todas as amostras se apresentaram monofásicas e com ordem estrutural em longas distâncias. Os picos de difração foram indexados com estrutura hexagonal, com grupo espacial P6/mmm segundo a ficha ICSD 071931.<sup>21</sup>

As amostras obtidas por HM apresentaram em  $2\theta = 22,90^\circ$  o pico de maior intensidade, sendo portanto a orientação (001) a preferencial desta amostra, enquanto para a síntese obtida via PA as amostras apresentaram como plano preferencial (200) situado em  $2\theta = 28,23^\circ$ , o mesmo ocorrendo para as amostras após serem submetidas a tratamento térmico, sendo possível portanto

controlar a orientação do material de acordo com o método de síntese empregado.

## 4.2 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a ordem a curta distância e identificar os modos vibracionais das amostras de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Nas figuras 4.2.1 e 4.2.2 estão representados os espectros Raman das amostras antes e após o tratamento térmico respectivamente:

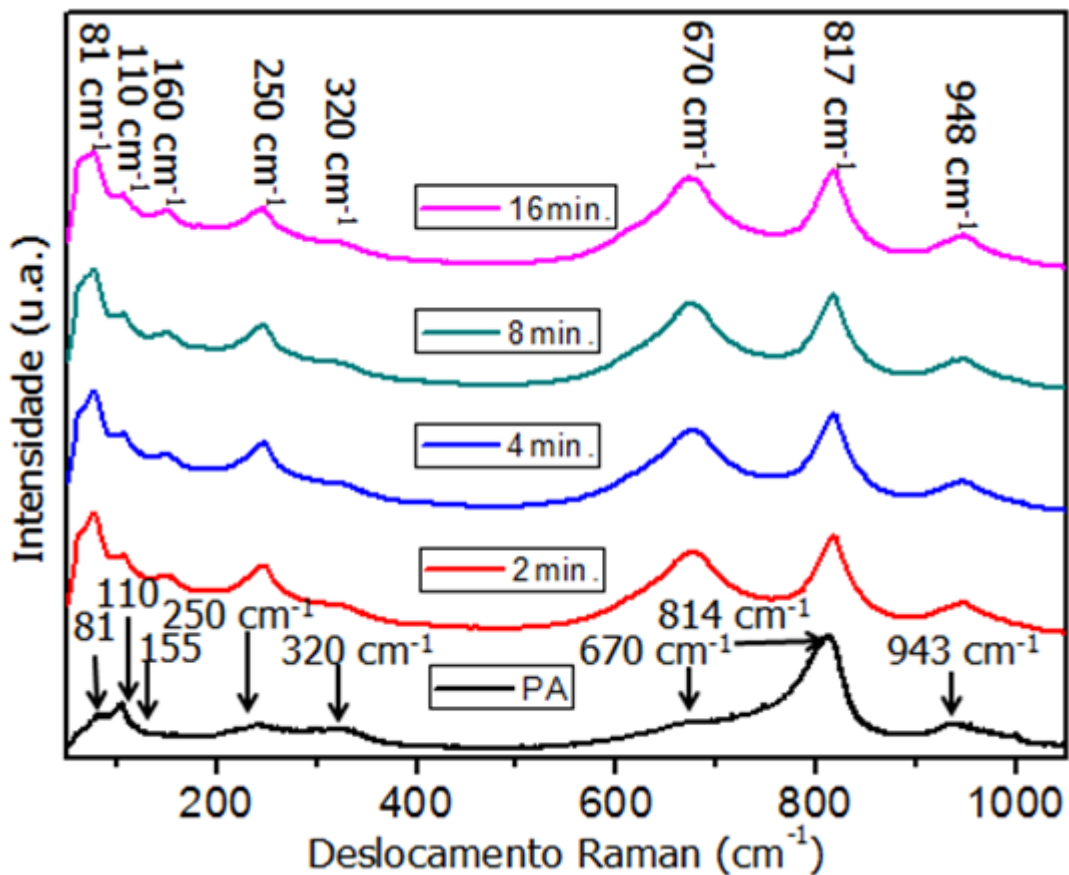


FIGURA 4.2.1 – Espectro Raman das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

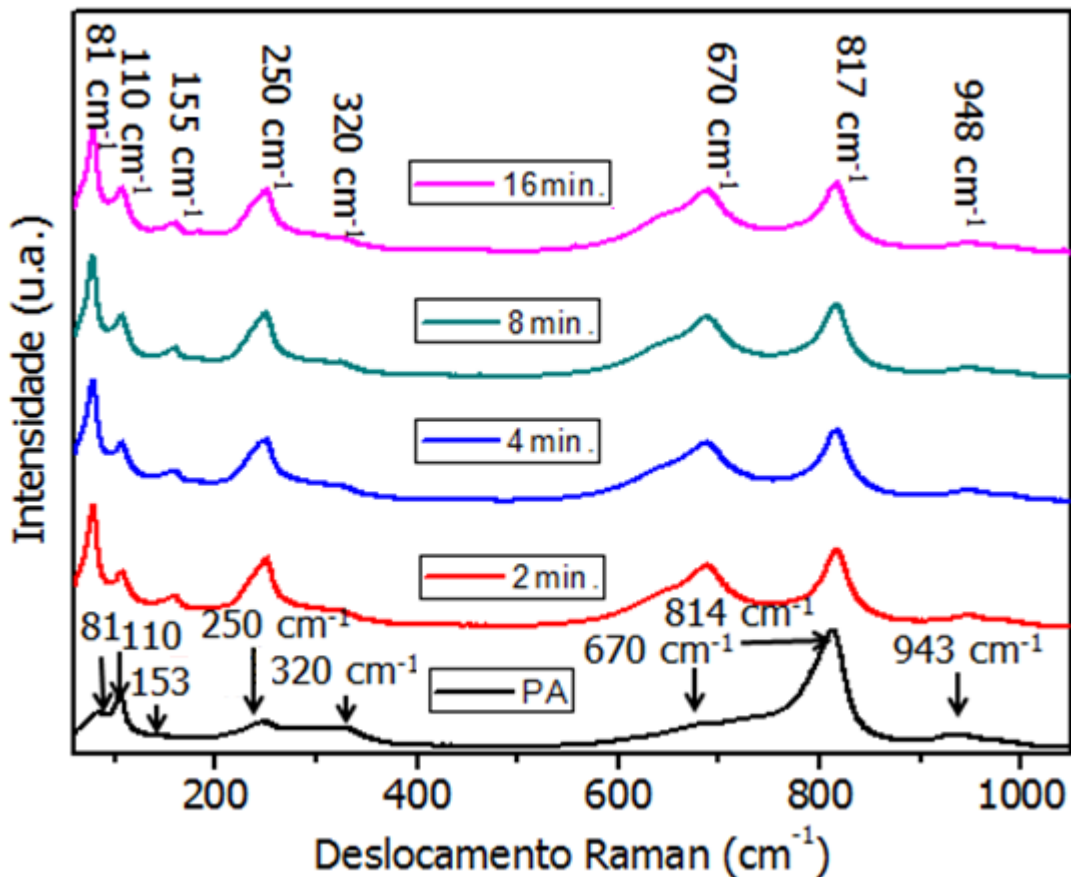


FIGURA 4.2.2 – Espectro Raman das amostras (após o tratamento térmico a  $300^{\circ}\text{C}$ ) obtidas pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

As amostras obtidas pelo sistema HM apresentaram maior intensidade e definição de alguns modos vibracionais, indicando uma maior ordem a curta distância destas amostras.

As amostras obtidas pelos sistemas PA e o HM apresentaram diferenças nas vibrações, as quais se devem basicamente à redução da intensidade dos modos relacionados aos estiramentos O–W–O, pois segundo Balaji et al.<sup>56</sup> e S.-H. Lee et al.<sup>57</sup> que realizaram estudos sobre os modos vibracionais do bronze de lítio-tungstênio ( $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ), a redução destes modos se deve à presença dos cátions  $\text{Li}^+$  dentro dos canais hexagonais, sendo que o mesmo deve estar ocorrendo com as amostras obtidas, devido a presença dos

cátions  $\text{Na}^+$  no bronze obtido, evidenciando que a amostra sintetizada utilizando o sistema PA apresentou uma maior quantidade de sódio, porque os espectros desta amostra exibirão a maior redução dos modos que estão relacionados com a quantidade de íons  $\text{Na}^+$ .<sup>56,57</sup>

As bandas em 250, 670 e 814  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos modos relacionados às ligações O–W–O, sendo o primeiro modo atribuído à torção O–W–O e os dois restantes ao estiramento O–W–O, estas vibrações são típicas do  $\text{WO}_3$  em sua fase hexagonal. Os modos em cerca de 320 e 945  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos estiramentos W–OH<sub>2</sub> e W=O que são característicos do  $\text{WO}_3$  e do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , com estrutura cristalina hexagonal e com água estrutural, sendo que a água estrutural substitui um oxigênio na rede cristalina dos materiais citados.<sup>58-60</sup>

As tabelas abaixo (4.21 e 4.2.2) estão indicando os modos vibracionais das amostras, observados por meio da espectroscopia Raman antes e após o tratamento térmico:

TABELA 4.2.1 – Propriedades vibracionais dos pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) (HM)	Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) (PA)	Vibrações
81	81	Modos de Rede
110	110	
160	155	
250	250	$\delta$ (O–W–O)
320	320	$\nu$ (W–OH <sub>2</sub> )
670	670	$\nu$ (O–W–O)
817	814	$\nu$ (O–W–O)
948	943	$\nu$ (W=O)

TABELA 4.2.2 – Propriedades vibracionais dos pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 

(após o tratamento térmico a 300°C)

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) (HM)	Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) (PA)	Vibrações
80	81	Modos de Rede
110	110	
155	153	
250	250	$\delta$ (O–W–O)
325	320	$\nu$ (W–OH <sub>2</sub> )
670	670	$\nu$ (O–W–O)
817	814	$\nu$ (O–W–O)
948	943	$\nu$ (W=O)

Analisando os modos apresentados na espectroscopia Raman, observamos que são típicos do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  e do  $\text{WO}_3$ , ambos com estrutura hexagonal e com água estrutural nos mesmos, a rede cristalina destes compostos é constituída por dois tipos de octaedros formadores da rede, um

octaedro constituído por 6 oxigênios e um átomo de tungstênio (octaedro característico destes materiais sem a presença de água estrutural), e o outro é formado por 1 tungstênio, 5 átomos de oxigênio e uma molécula de água, sendo que um desses 5 átomos de oxigênio interagem com o tungstênio por meio de uma ligação dupla.<sup>59-61</sup> Na figura 4.2.3 temos uma representação destes octaedros.

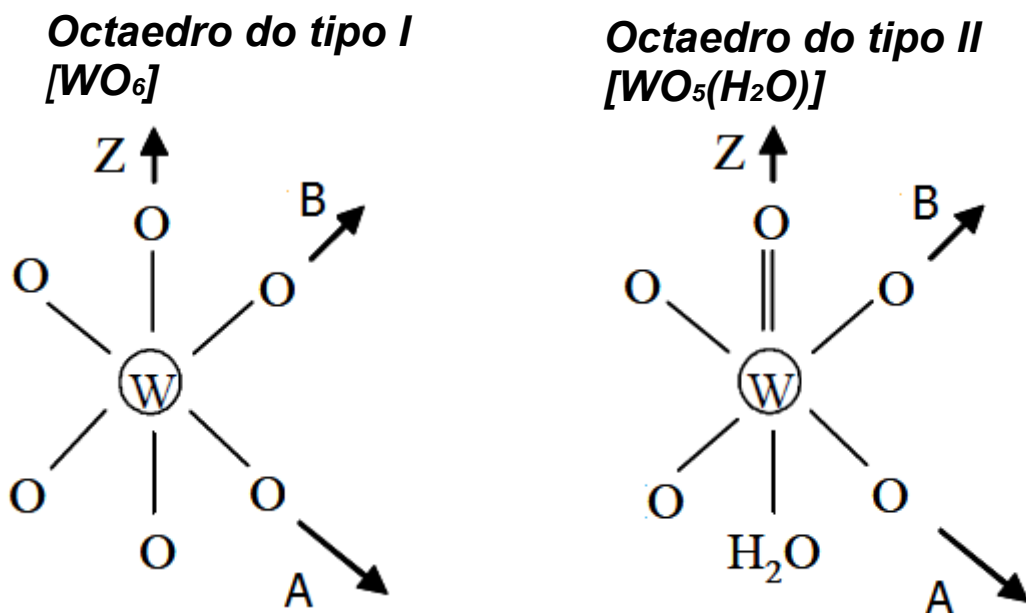


FIGURA 4.2.3 – Octaedros formadores do  $Na_xWO_{3+x/2} \cdot yH_2O$  com estrutura cristalina hexagonal.

### 4.3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Para melhorar o estudo estrutural e confirmar a presença de água nas amostras, foram realizadas medidas de espectroscopia FTIR, os espectros estão representados nas figuras 4.3.1 e 4.3.2.

Analisando inicialmente as absorções das amostras obtidas pelo método HM., observamos duas absorções em  $410\text{ cm}^{-1}$  e  $480\text{ cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas respectivamente as vibrações  $\nu(W-OH_2)$  e  $\delta(O-W-O)$ , notamos

também a banda em  $660\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à vibração  $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ . Esta vibração é sofre variações se ocorre mudanças nas espécies presentes nos túneis hexagonais do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , sendo útil para indicar que as amostras obtidas pelo sistema HM apresentam uma composição química semelhante.<sup>33</sup>

As bandas a seguir existem devido à presença de moléculas de água nas amostras, sendo que a banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração  $\nu(\text{O}=\text{W})$ , e os modos em  $1410\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1619\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados com as vibrações do grupo O-H, as duas últimas vibrações citadas também estão relacionadas ao H ligado ao grupo O-H, indicando que há água adsorvida nas amostras. A humidade nas amostras também pode ser detectada por meio da banda larga em cerca de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída às vibrações  $\nu(\text{OH})$  e  $\delta(\text{OH})$  que estão associadas à água adsorvida. A presença de água nos canais hexagonais das amostras de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  pode ser confirmada pelas duas absorções pequenas em  $3604\text{ cm}^{-1}$  e  $3545\text{ cm}^{-1}$  que são típicas  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$

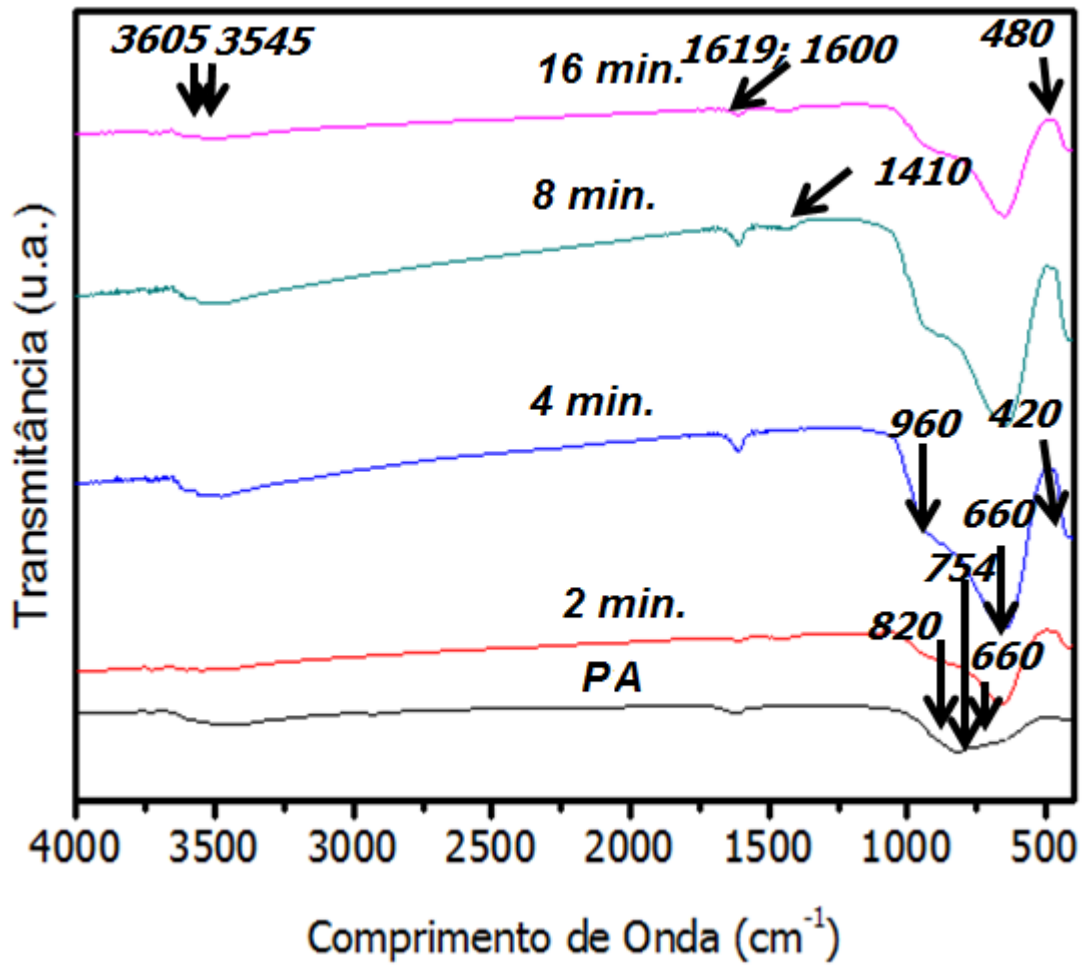


FIGURA 4.3.1 – Espectros de Infravermelho das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

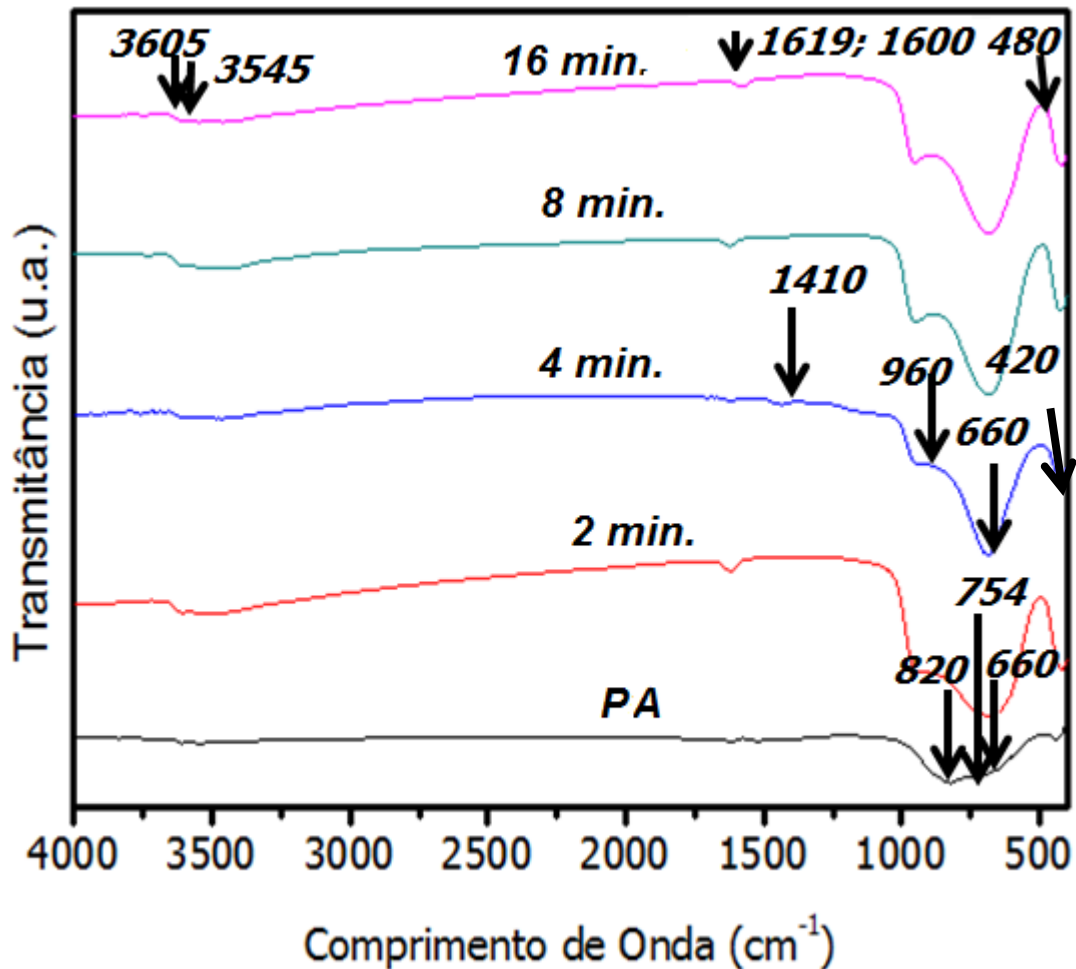


FIGURA 4.3.2 – Espectros de Infravermelho das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidos pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

Os modos vibracionais da amostra obtida pelo método PA são muito semelhantes aos obtidos por micro-ondas, contudo, nota-se alterações no perfil do gráfico, como a formação dos dois ombros referentes ao modo  $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$  em aproximadamente 754 e 660  $\text{cm}^{-1}$ , o que segundo Gotić et al.<sup>58</sup> indica uma quantidade de sódio diferente das amostras obtidas pela síntese assistida por micro-ondas. Outras alterações que foram observadas são as maiores intensidades relativas para as bandas em 960  $\text{cm}^{-1}$  e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que a primeira banda está associada à ligação  $\text{W}=\text{O}$  (a qual implica na presença

de água estrutural), e a segunda banda está relacionada à água adsorvida, este aumento de intensidade de ambos os modos é, portanto, causado pela maior quantidade de água nesta amostra. Após o tratamento térmico as amostras apresentaram as mesmas bandas, contudo, a banda larga em  $3500\text{ cm}^{-1}$ , sofreu uma redução significativa em todas as amostras, causada pela saída da água adsorvida das mesmas.<sup>23,58</sup>

Na tabela abaixo estão indicados os principais modos vibracionais encontrados nas amostras.

TABELA 4.3.1 – Modos vibracionais dos pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , obtidas pelo Método Hidrotermal Micro-ondas

<b>Bandas FTIR (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Vibrações</b>	<b>Bandas FTIR (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Vibrações</b>
420	$\nu(\text{W}-\text{OH}_2)$	1600	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
480	$\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$	1619	$\delta(\text{OH})$
660	$\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$	3545	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
960	$\nu(\text{O}=\text{W})$	3605	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
1410	$\delta(\text{OH})$		

TABELA 4.3.2 – Modos vibracionais dos pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , obtidos pelo sistema de síntese em que se utilizou placa de aquecimento com agitação magnética

Bandas FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrações	Bandas FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrações
422	$\nu(\text{W}-\text{OH}_2)$	1600	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
481	$\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$	1619	$\delta(\text{OH})$
660	$\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$	3545	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
754	$\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$	3605	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
820	$\nu(\text{O}=\text{W})$		

A análise dos modos apresentados na Espectroscopia FTIR também indica a presença dos modos vibracionais  $\text{W}-\text{OH}_2$  e  $\text{O}=\text{W}$ , corroborando com os dados da Espectroscopia Raman, sendo, portanto, as amostras de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  constituídas pelos octaedros indicados na figura 4.2.3.<sup>59-61</sup>

#### 4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram obtidas imagens por MEV das amostras de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , antes e após o tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$ , com a finalidade de se determinar as características morfológicas das mesmas. Em todas as amostras a morfologia encontrada foi de nanoplacas irregulares, sendo esta morfologia muito comum para os materiais  $\text{WO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{WO}_3$ , quando obtidos por meio da acidificação do  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Na literatura são encontrados alguns sensores de  $\text{WO}_3$  que possuem a morfologia de nanoplacas e apresentam algumas propriedades interessantes, como os sensores de  $\text{WO}_3$  com morfologia semelhante a nanoplacas, obtidos por Kida et al.<sup>63</sup>, que exibiram grande sensibilidade para o gás  $\text{NO}_2$ , mesmo em

pequenas quantidades e o sensor de  $\text{WO}_3$  obtido por Kim et al.<sup>62</sup> que apresenta a morfologia de nanoplacas, tendo sido testado frente aos gases  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  tal sensor apresentou sensibilidade significativa somente frente ao gás  $\text{NO}_2$ , o que segundo o autor indica que a morfologia de nanoplacas está associada à seletividade do sensor de gás para o  $\text{NO}_2$ . Estes resultados demonstraram a potencialidade de se obter sensores sensíveis e seletivos ao gás  $\text{NO}_2$ , por meio do  $\text{WO}_3$  com a morfologia de nanoplacas.<sup>62,63</sup>

As nanoplacas obtidas pelo método hidrotermal micro-ondas e pela precipitação ácida estão exibidas nas figuras 4.4.1 e 4.4.2, sendo que as obtidas pelo método HM apresentaram espessura de 5 a 16 nm, e comprimento variável de 5 nm até 500 nm, demonstrando em algumas placas uma morfologia bidimensional (2D), já as amostras obtidas por PA exibiram um comprimento um pouco menor, variando de 19 nm até 190 nm. Após o tratamento térmico as nanoplacas obtidas pelo método HM mantiveram seu comprimento variável entre 5 nm e 500 nm, e a espessura aumentou um pouco, com valores variáveis entre 5 e 21nm, o mesmo ocorrendo com as amostras obtidas por PA que aumentaram seu comprimento, apresentando valores entre 19 nm e 190 nm.

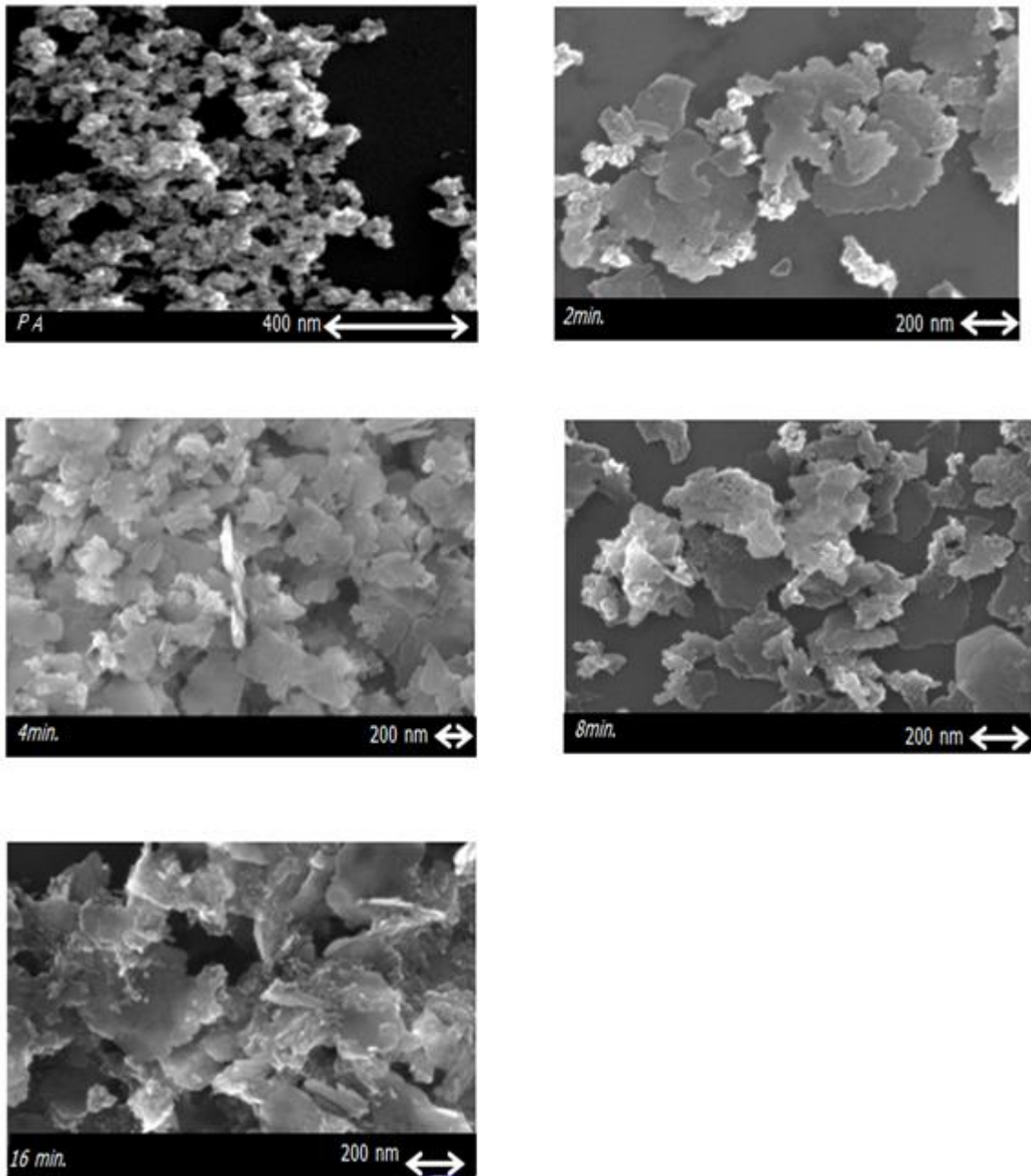


FIGURA 4.4.1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

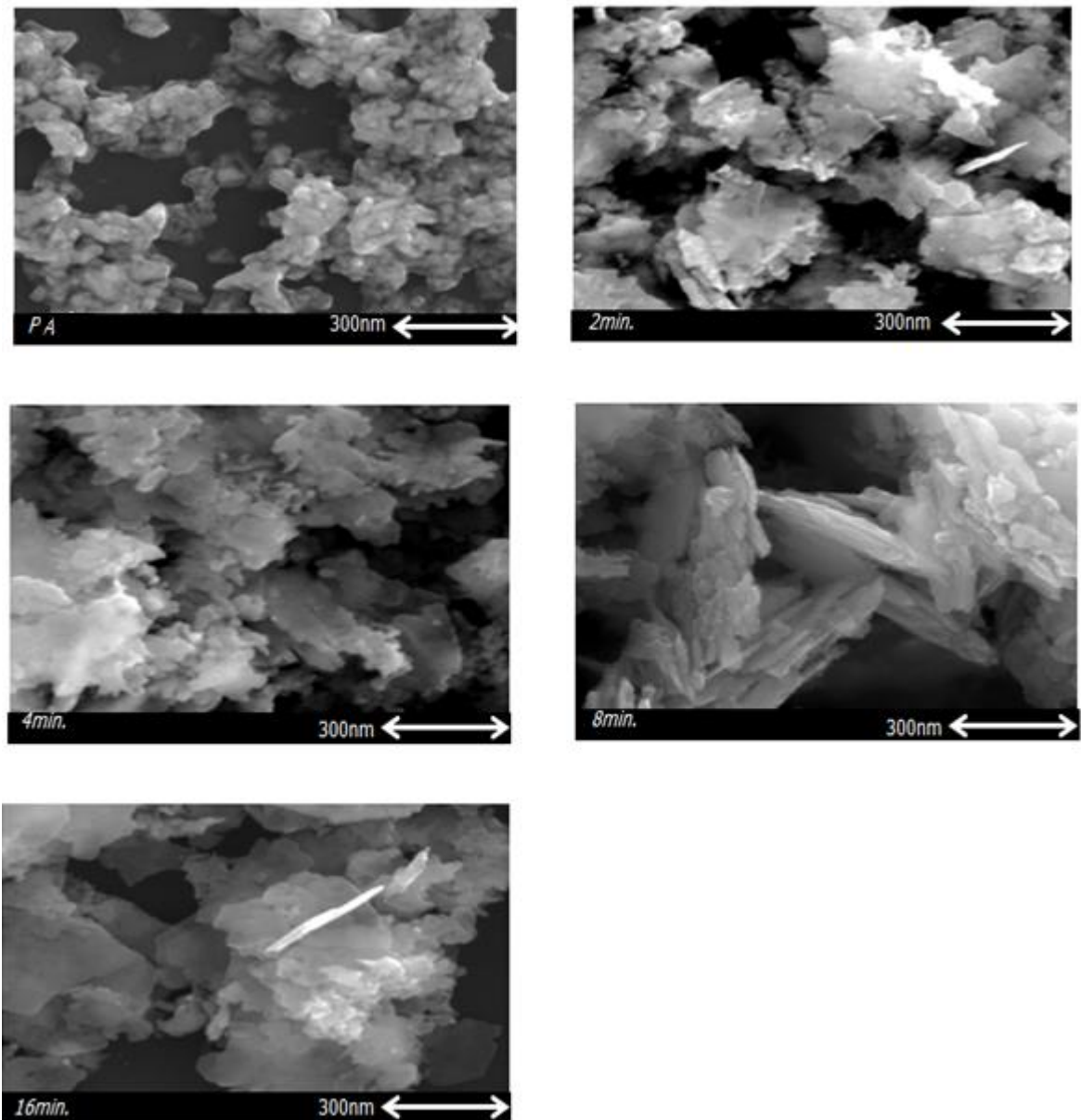


FIGURA 4.4.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

#### 4.5 – Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As medidas de EDX foram realizadas nas amostras após o tratamento térmico, com o intuito de se identificar quais elementos estariam

presentes nas amostras, na figura 4.5.1 podemos observar os espectros das amostras obtidas pelos sistemas HM e PA:

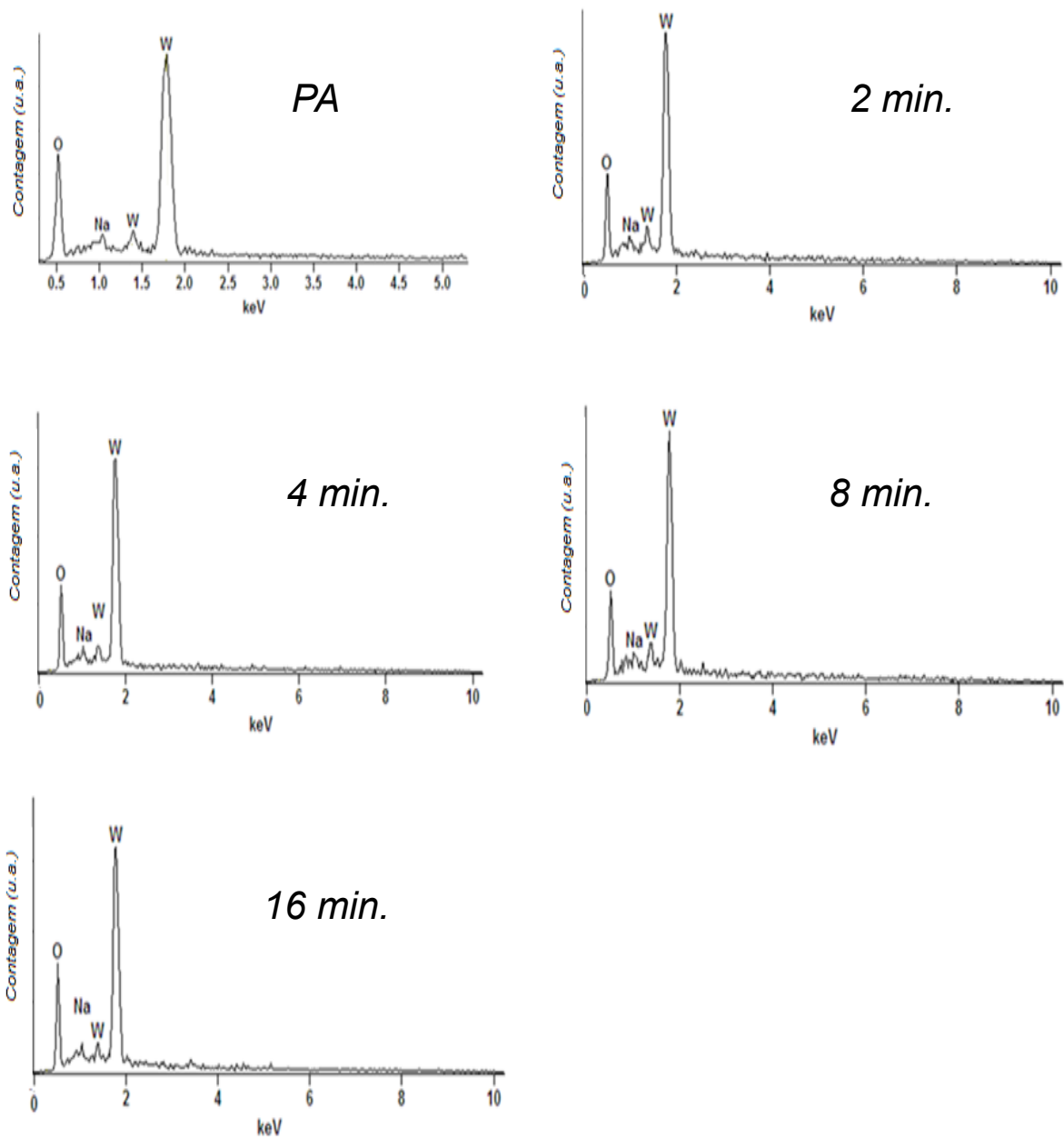


FIGURA 4.5.1 – Espectros de EDX das amostras (após o tratamento térmico a 300°C) obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

A partir dos espectros foi possível observar a análise elementar e a presença dos átomos de W,O e Na, confirmando que há em todas as amostras os elementos constituintes do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  (com exceção do H que não pode

ser detectado por EDX), sem a presença de impurezas nas amostras, sendo mais um importante dado na confirmação da obtenção do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

#### **4.6 – Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**

O valor do “band gap” é um importante parâmetro dos sensores de gás, uma vez que se o “band gap” apresentar um valor muito alto, o material se tornará isolante e insensível à presença do gás. No entanto se o “band gap” apresentar um valor muito baixo o sensor também poderá apresentar problemas, como a insensibilidade ou a formação de reações redox no óxido metálico que o levem à formação de outro óxido (lembrando que os materiais sensores são geralmente óxidos metálicos, como apresentado na seção 1.2), tornando o sensor de gás instável e prejudicando a sua durabilidade. Por isso foi estimado o banda gap do material utilizando a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis visando analisar o material, para evidenciar que o mesmo permite a variação da resistência elétrica e ao mesmo tempo mantém a estabilidade, sem que ocorra algum processo redox irreversível.<sup>5</sup>

A estimativa do band gap das amostras foi realizada, de acordo com a metodologia apresentada por Wood e Tauc<sup>54</sup> adaptada com a função refletância de Kubelka e Munk<sup>55</sup>, assim como descrito na sessão 4.5., as figuras 4.6.1 e 4.6.2 mostram os espectros de UV-Vis das amostras, buscando semelhanças entre o “band gap” das amostras de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  e do  $\text{WO}_3$ , devido aos dois materiais estarem relacionados pela semelhança estrutural.<sup>54,55</sup>

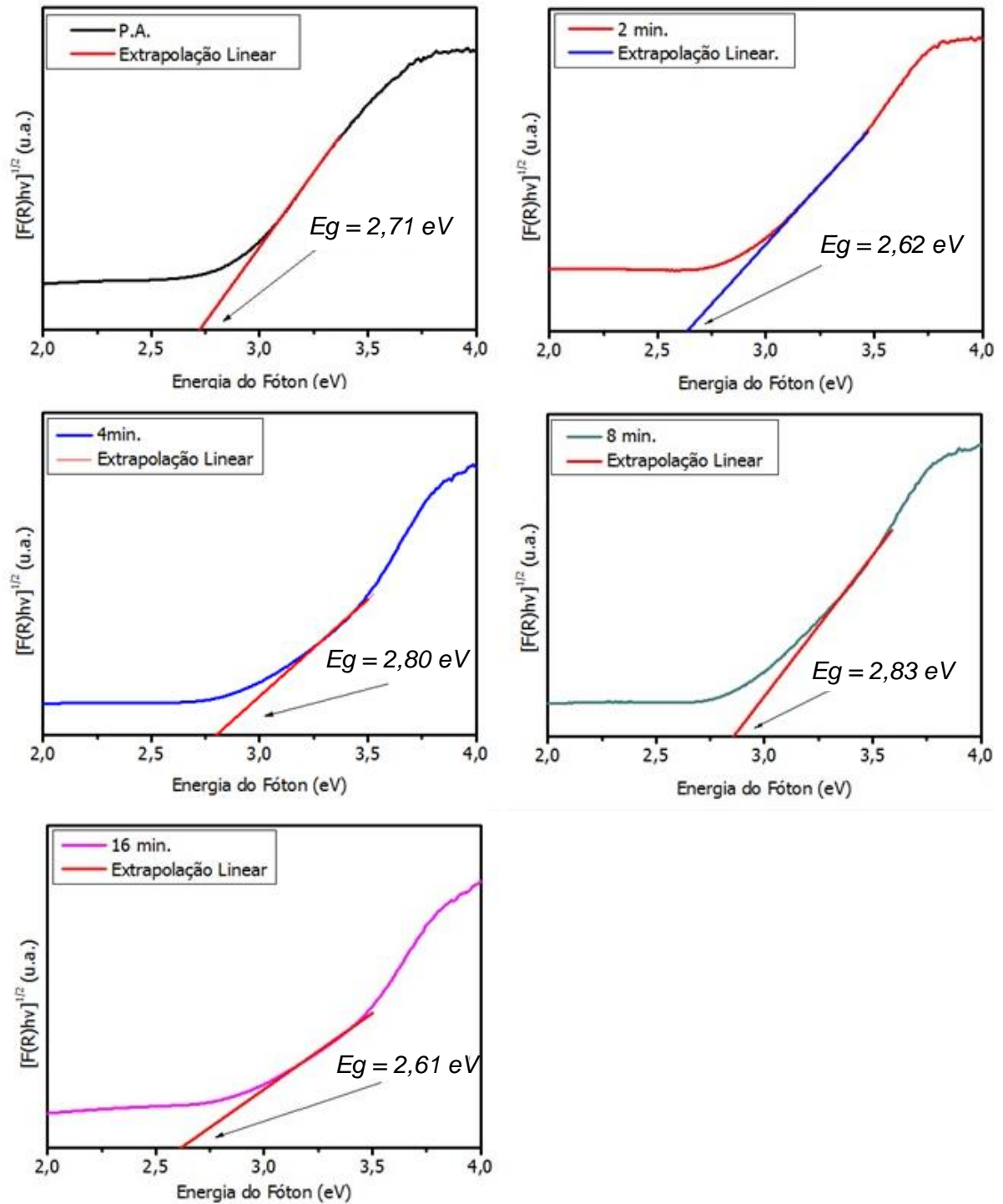


FIGURA 4.6.1 – Espectros UV/Vis das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

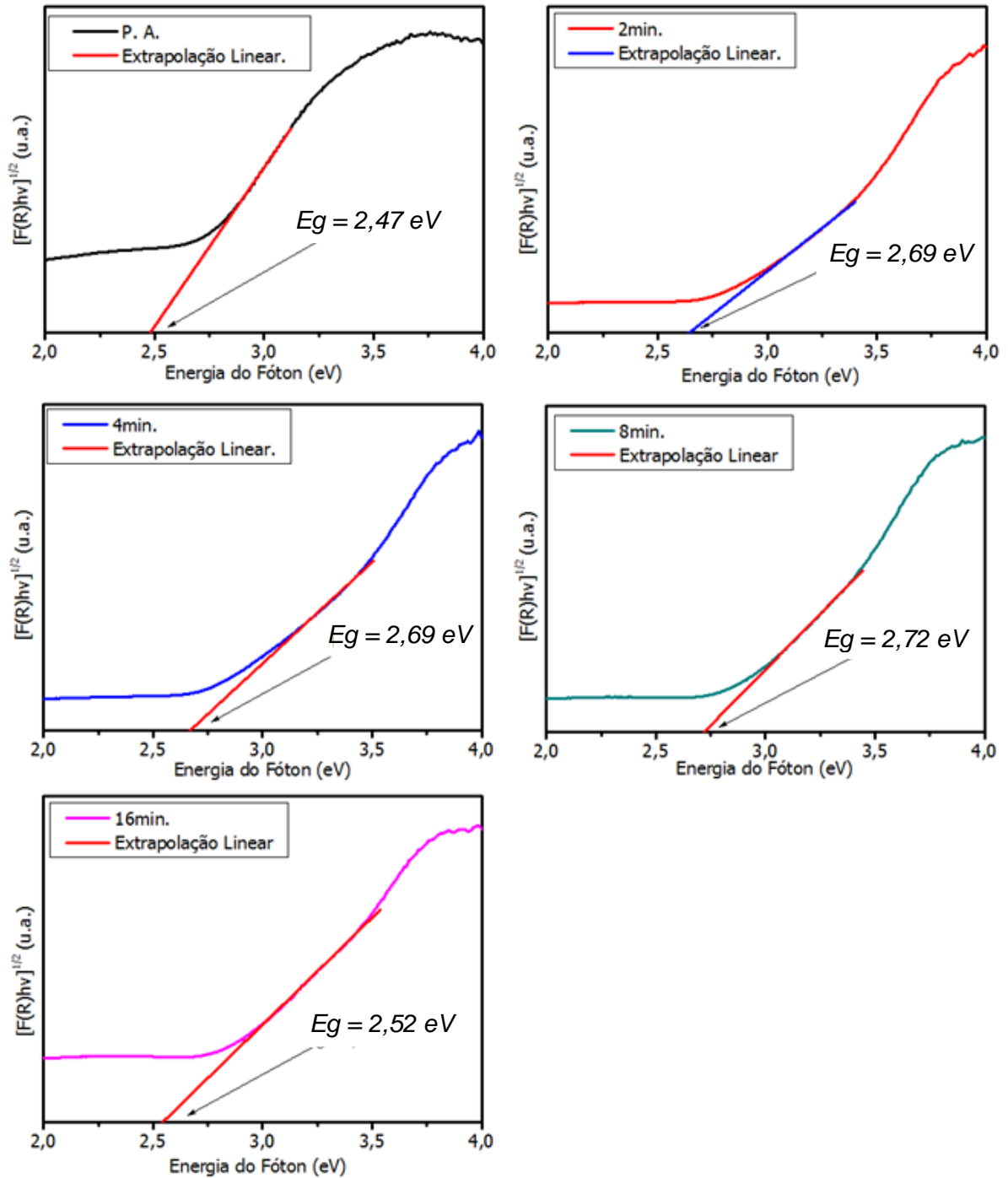


FIGURA 4.6.2 – Espectros UV/Vis das amostras (após o tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$ ) obtidas pelos sistema hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

Os valores do “band gap” encontrados nas amostras de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  é muito similares aos encontrados na literatura para o  $\text{WO}_3$ ,

admitindo que este material apresente transições do tipo indireta permitida. O valor de “band gap” das amostras variou entre 2,47 e 2,88 eV, semelhante aos do  $\text{WO}_3$  encontrados na literatura (entre 2,6 e 3,25 eV).<sup>64-67</sup>

Como as estimativas do band gap se apresentaram similares ao do  $\text{WO}_3$  que é um material conhecido por apresentar propriedades sensoras frente a uma variedade de gases, se trata de um indicativo de que o valor do band gap das amostras de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  é adequado para aplicação do material como sensor de gás, além de sugerir a provável formação de estados de energia entre a banda de energia e condução do material, devido ao material ser muito similar ao  $\text{WO}_3$  hexagonal, que apresenta valores de band gap do material cristalino na fase hexagonal com valores próximos a 3 eV.<sup>68</sup>

#### **4.7 – Espectroscopia de Fotoluminescência**

Influência das modificações estruturais do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  causadas pelos diferentes tempos de síntese e diferentes métodos de síntese.

A FL é emitida somente em materiais que apresentam em sua estrutura ordem e desordem, sendo assim um material totalmente ordenado ou totalmente desordenado não apresenta emissão de FL, portanto, é necessária uma mínima ordem em um sistema desordenado e uma mínima desordem para ocorrer então a emissão de FL. Os gráficos na figura 4.7.1 representam os espectros de FL das amostras sintetizadas pelos sistemas HM e PA, além das que sofreram tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$ , as amostras foram medidas à temperatura ambiente e excitadas com 350,7 nm, como se pode observar a propriedade FL, nota-se então, portanto que há desordem a média distância, e ordem a curta e longa distância apresentada pelas amostras, o que foi evidenciado pelas técnicas de difração de raios-X e Raman.<sup>69</sup>

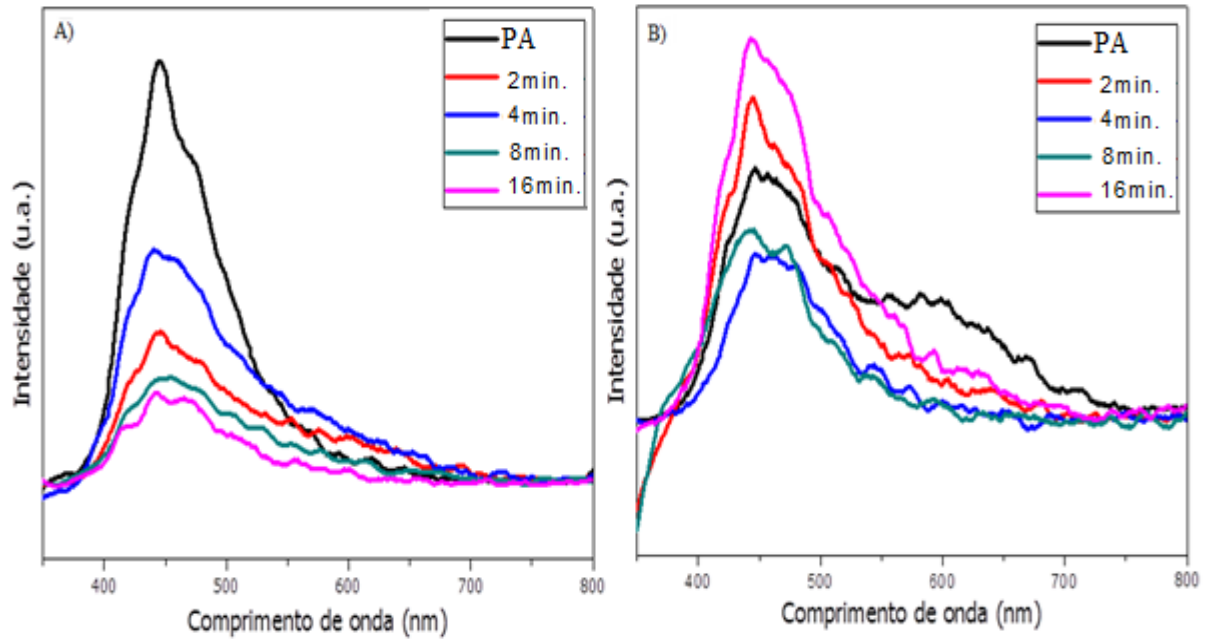


FIGURA 4.7.1 – Espectros de FL das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmico assistido por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético. A) Antes do tratamento térmico. B) Após o tratamento térmico a 300°C.

O perfil de emissão de banda larga apresentado na figura 4.7.1, ocorre segundo o modelo de banda larga, devido a um processo de relaxação dos estados de energia dentro da região do “band gap”.<sup>70</sup> Estes estados dentro do “band gap” são formados por causa dos defeitos ou distorções no material cristalino, sendo que cada tipo de defeito gerado no sistema pode gerar diferentes tipos de estados de transições eletrônicos na região do band gap. Os defeitos decorrentes de níveis próximos as bandas de condução e valência são denominados defeitos rasos, estes defeitos resultam em emissões com comprimento de onda menor e mais energético, caso contrário, se os defeitos causam o aparecimento de estados de transição mais distantes da banda de valência e condução, são denominados defeitos profundos, fazendo com que as emissões ocorram em comprimentos de onda maiores e menos energéticos. A

figura 4.7.2 ilustra os tipos de estados de transições gerados por diferentes tipos de defeitos (rasos e profundos).

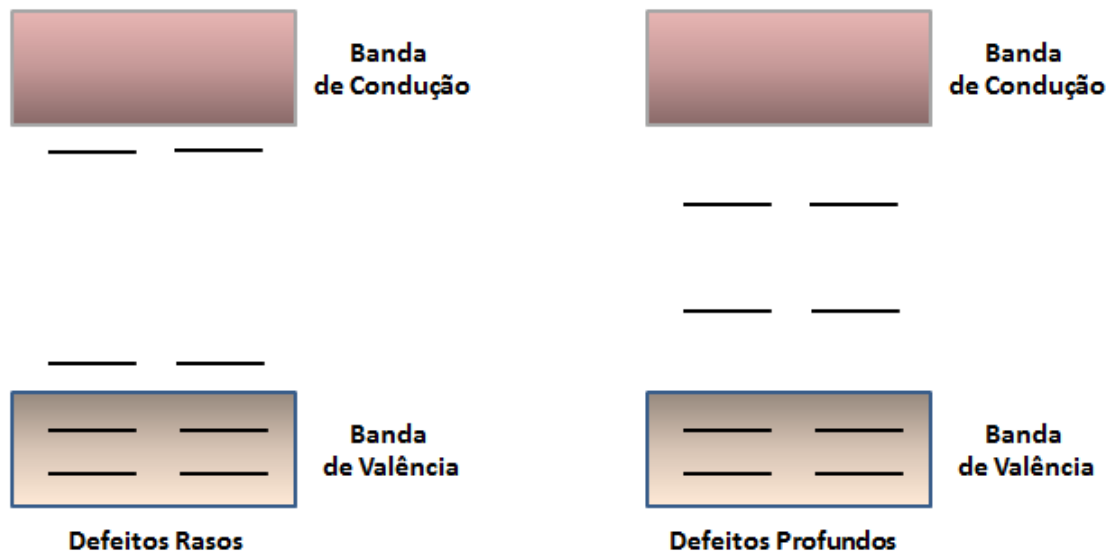


FIGURA 4.7.2 – Modelo de banda larga: defeitos rasos e profundos.

Para compreender a contribuição dos defeitos nos espectros de FL, o método da deconvolução foi empregado e as bandas de FL de todas as amostras foram deconvoluídas em 3 pseudo-voids centradas em 440 nm (azul), 530 nm (verde), 650 nm (vermelho), como ilustrado na figura abaixo:

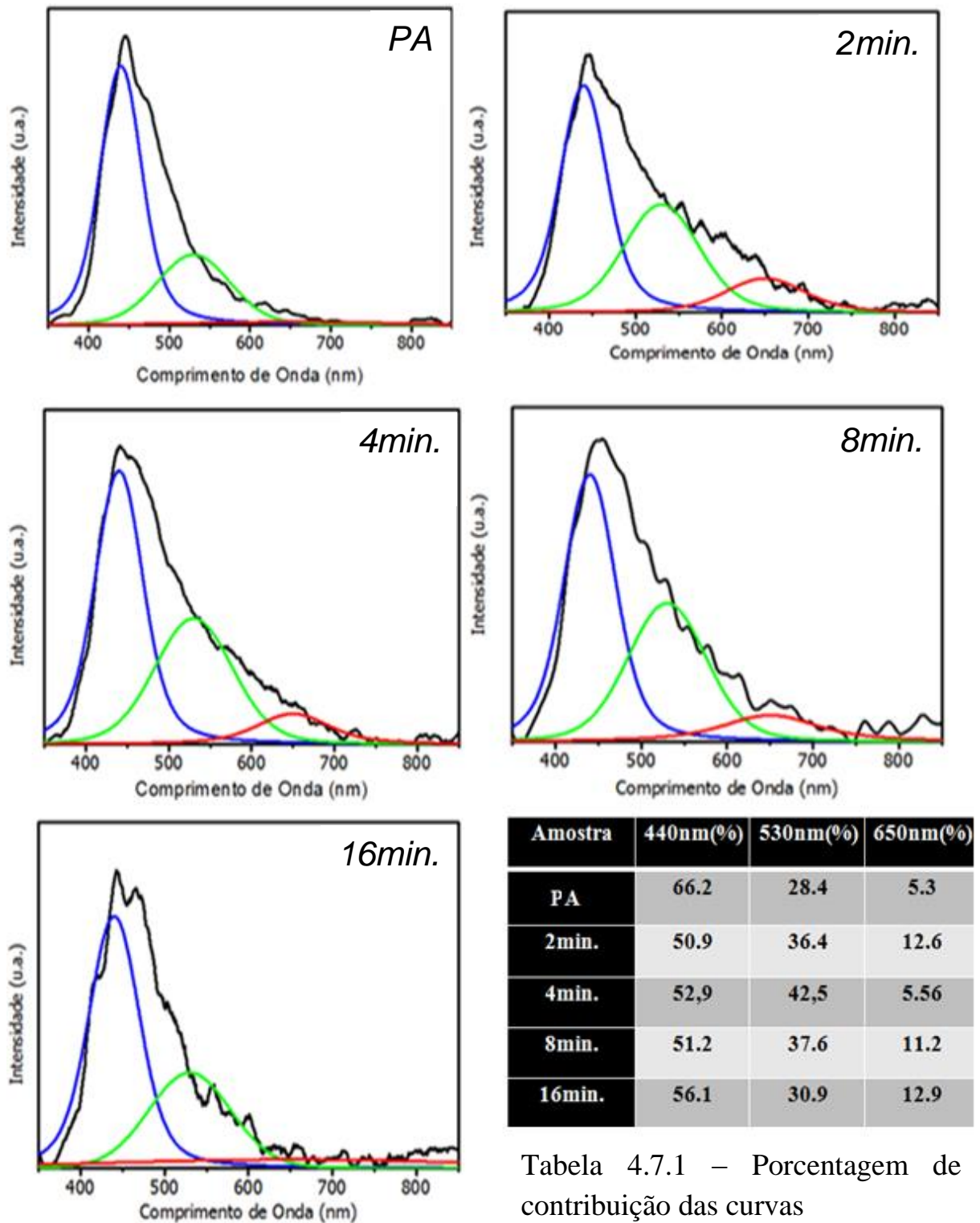


FIGURA 4.7.3 – Deconvolução dos espectros de FL das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético.

A amostra sintetizada via PA apresentou uma maior intensidade, e a maior contribuição no azul (440 nm), indicando ser a amostra com maior quantidade de defeitos e com a maior contribuição de defeitos rasos, em comparação com as amostras obtidas pelo método HM, que apresentaram maior contribuição das bandas em 530 nm (verde) e 650 nm (vermelho) e conseqüentemente maior contribuição dos defeitos profundos.

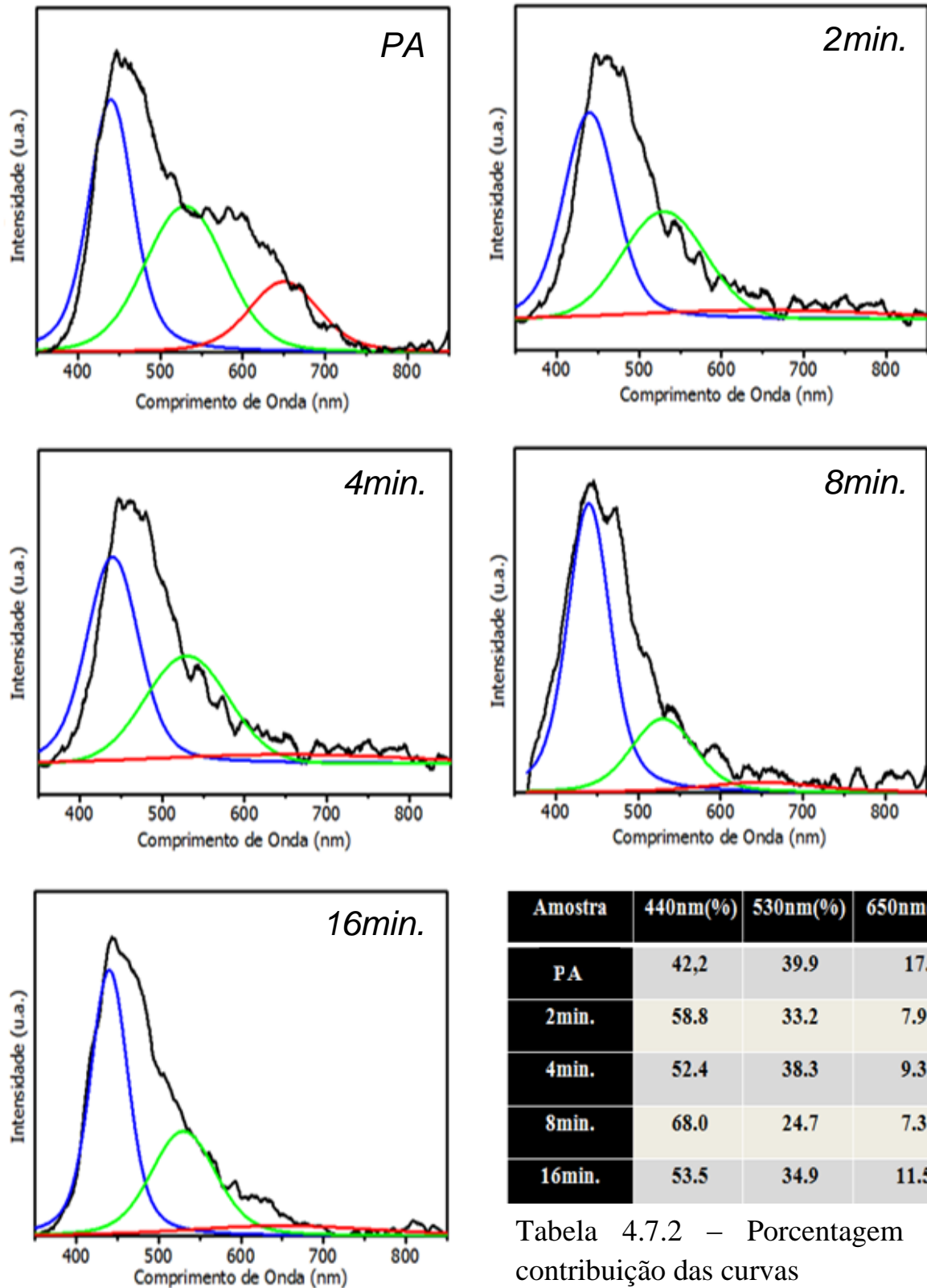


FIGURA 4.7.4 – Deconvolução dos espectros de FL das amostras obtidas pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min.e 16min.) e placa de aquecimento com agitador magnético (Após o tratamento térmico a 300°C).

Após o tratamento térmico a intensidade da amostra obtida por PA tornou-se semelhante às das amostras obtidas pelo método HM, indicando uma similaridade maior entre a quantidade de defeitos nas amostras. A amostra obtida por PA apresentou redução da contribuição referente ao azul (440 nm) em comparação com a mesma antes do tratamento térmico. Estes fatos sugerem que o tratamento térmico fez com que nesta amostra a contribuição dos defeitos rasos fosse reduzida e ocorresse um aumento na contribuição dos defeitos profundos. Em razão disto, esta amostra apresentou a maior contribuição de defeitos profundos em comparação com as obtidas pelo método HM. Após o tratamento térmico, as amostras de 8 min. e de 2 min. obtidas pelo HM apresentaram um significativo aumento na contribuição referente ao azul (440 nm), indicando uma maior contribuição de defeitos rasos nestas amostras.

#### **4.8 – Avaliação do Desempenho como Sensor de Gás das Amostras de $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$**

Os sensores de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  se mostraram insensíveis aos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ , contudo, o material se mostrou sensível ao  $\text{NO}_2$ . Esta sensibilidade e seletividade do material se devem provavelmente à semelhança entre os materiais  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{WO}_3$  já citada na seção 1.4.. O  $\text{WO}_3$  é um material bastante conhecido por apresentar propriedades sensoras frente ao  $\text{NO}_2$ , tendo sido sintetizado por Kim et al.<sup>62</sup> e apresentado seletividade para o  $\text{NO}_2$ , seletividade esta que segundo o autor, é atribuída à morfologia das nanoplacas, sendo as mesmas encontradas nas amostras aqui estudadas.<sup>62</sup>

#### **4.9 – Sensores Sintetizados pelo Método Hidrotérmico Assistido por Micro-Ondas (HM)**

As amostras obtidas pelo método HM apresentaram sensibilidade máxima de aproximadamente 7 para 100 ppm do gás NO<sub>2</sub> e limite de detecção de 10 ppm, esta sensibilidade encontrada é similar a alguns sensores de WO<sub>3</sub> encontrados na literatura, como por exemplo os sensores sintetizados por D.-S. Lee et al.<sup>71</sup> e Cantalini et al.<sup>72</sup>.<sup>71,72</sup> As figuras 4.9.1 e 4.9.2, mostraram gráficos que indicam o desempenho dos sensores obtidos pelo método HM frente ao NO<sub>2</sub>.

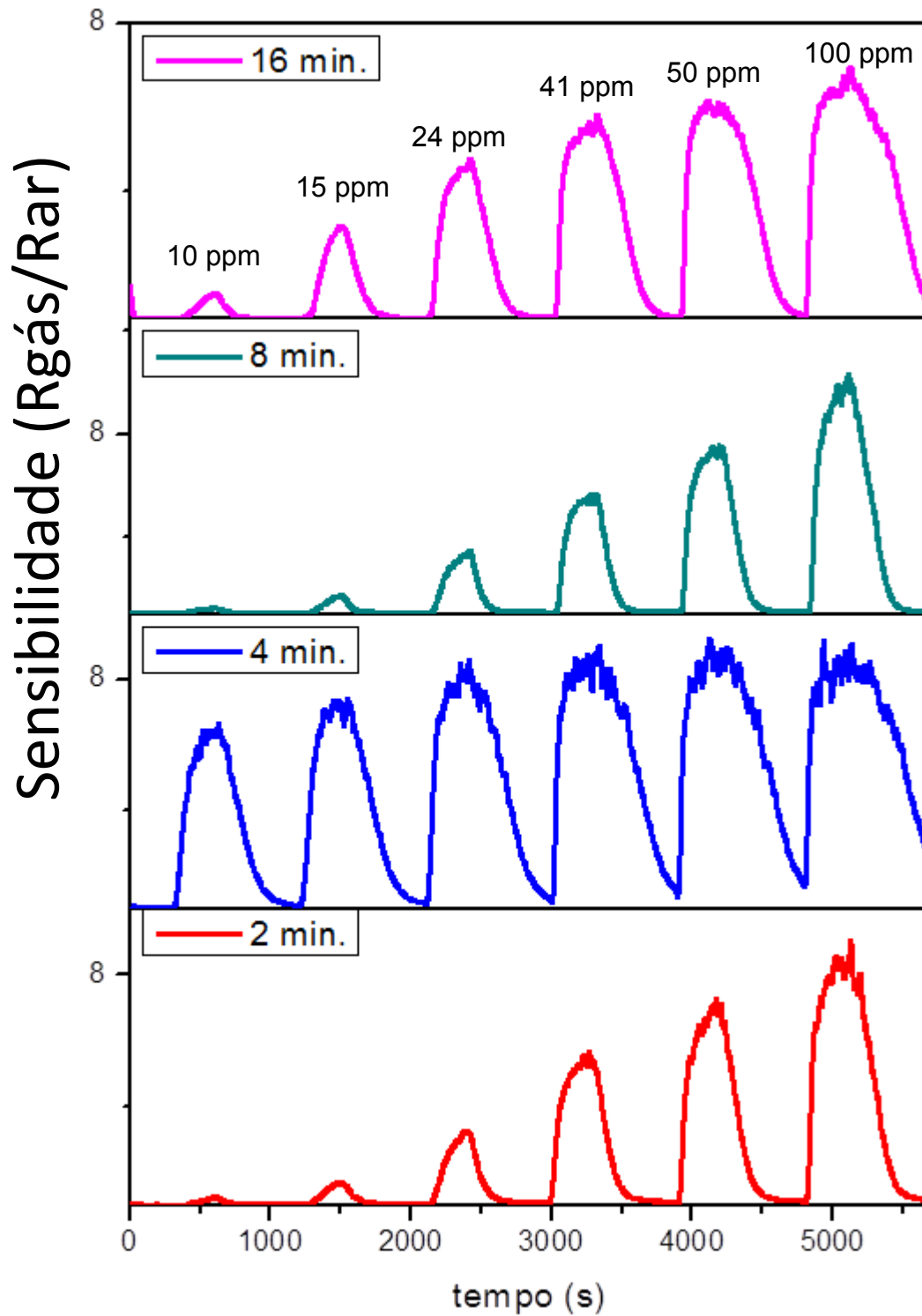


FIGURA 4.9.1 – Variação da sensibilidade ( $R_{\text{gás}}/R_{\text{ar}}$ ) dos sensores obtidos pelos sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min. e 16min.) (após o tratamento térmico a 300°C).

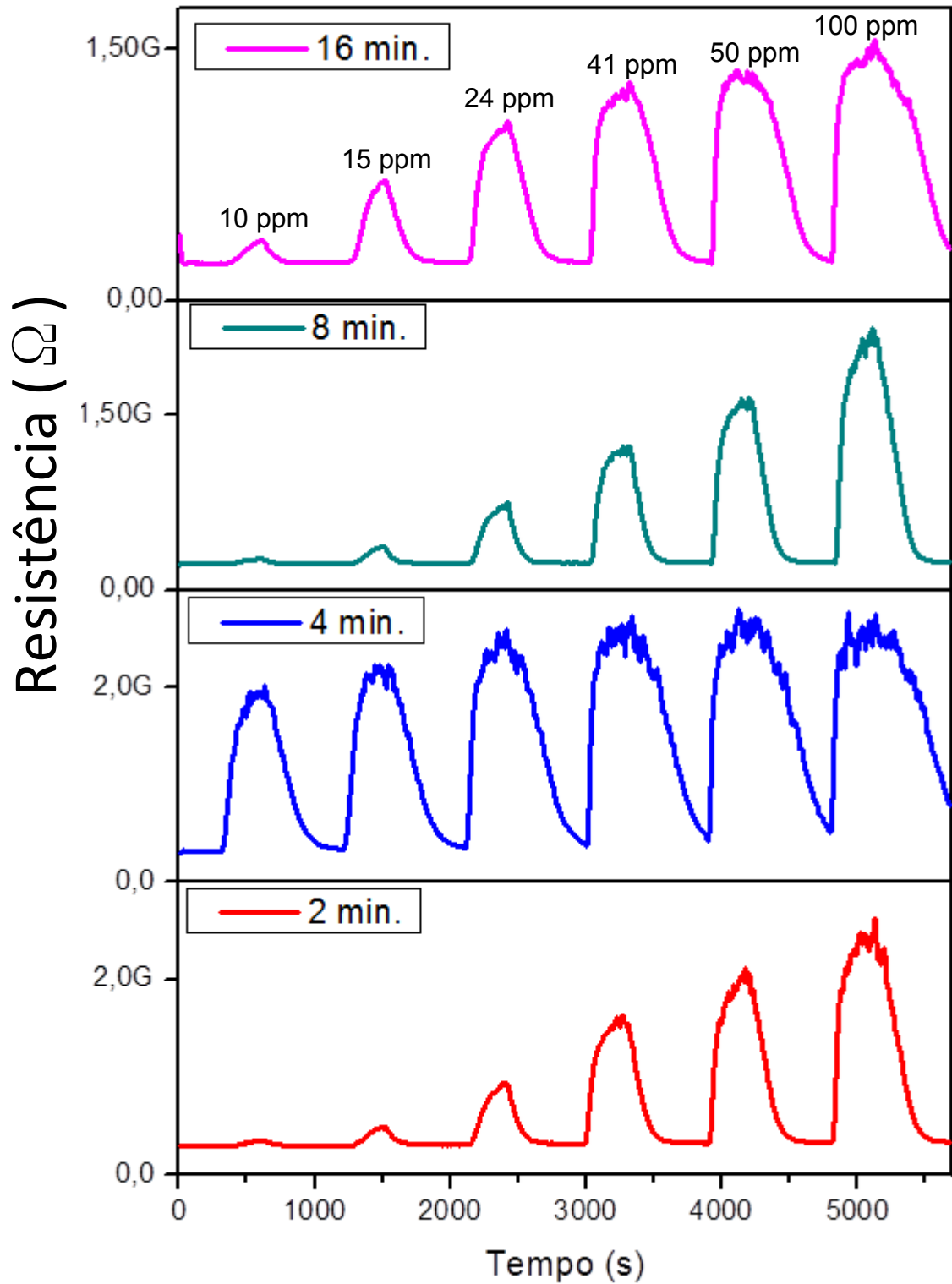


FIGURA 4.9.2 – Variação da resistência elétrica dos sensores obtidas pelo sistemas hidrotérmicos assistidos por micro-ondas (2min., 4min., 8min. e 16min.).

#### 4.10 – Tempo de Resposta e Recuperação

Os sensores obtidos pelo método HM apresentaram tempo de resposta de aproximadamente 1,5 minutos ( $\text{NO}_2$  liberado em 3900 s), o que é um tempo rápido de resposta, similar a alguns sensores encontrados na literatura, que são classificados como sensores de rápido tempo de resposta como o proposto por Pan et al.<sup>73</sup>. O tempo de recuperação foi de cerca de 5 min. (fim do fluxo do  $\text{NO}_2$  em 4200 s), o que não é considerado um tempo de resposta curto, pois, segundo a literatura um sensor com tempo rápido de recuperação, apresenta o tempo máximo de cerca de 3 minutos, contudo, ainda é um resultado bem próximo dos sensores de tempo de resposta rápido.<sup>74</sup> Na figura 4.10.1 pode-se observar melhor os tempos de resposta e recuperação.

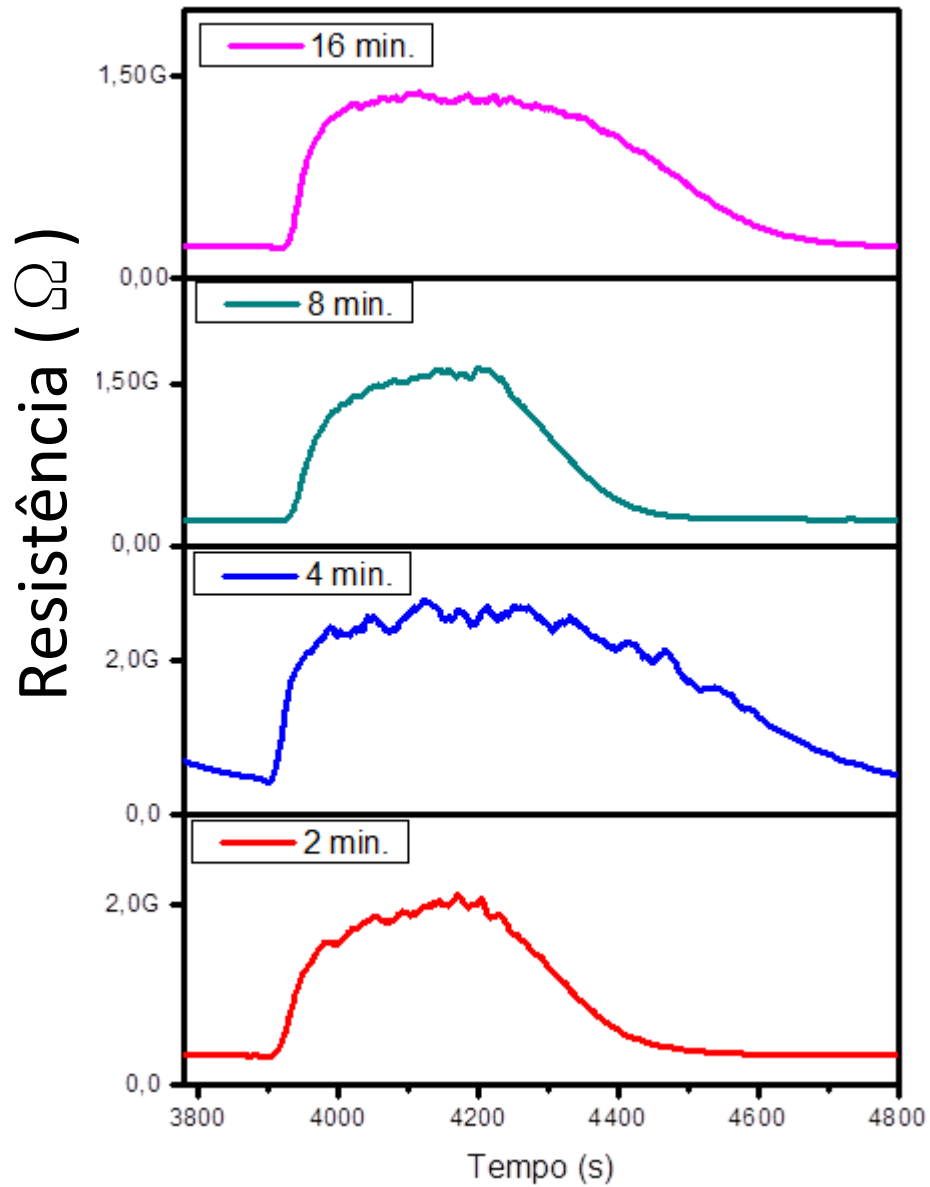


FIGURA 4.10.1 – Tempos de Resposta e Recuperação das amostras dos sensores obtidos pelo sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.( foi liberado o fluxo de 41 ppm de NO<sub>2</sub> em 3500 s e interrompido em 4200 s.

#### 4.11 – Tendências entre os Tipos de Defeitos e Sensibilidade dos Sensores

Notaram-se algumas tendências entre os tipos de defeitos e os valores de máxima sensibilidade dos sensores de gás, apresentados na tabela 4.7, sendo que quanto maior a sensibilidade dos sensores, maior a contribuição dos defeitos do tipo raso nas amostras. Outra tendência observada foi que as amostras com maior contribuição de defeitos rasos (2 min. e 8min.), apresentaram tempo de recuperação semelhante e mais rápido (cerca de 5 min.) que as amostras com maior contribuição de defeitos profundos (4min. e 16 mn. , que também apresentaram tempo de recuperação semelhante, porém maior (10 min.).

TABELA 4.11.1 – Sensibilidade e os tipos de defeitos dos sensores

<b>Amostra</b>	<b>440nm(%)</b>	<b>530nm(%)</b>	<b>650nm(%)</b>	<b>Rgás/Rar (100 Ppm)</b>
<b>2min.</b>	<b>58.8</b>	<b>33.2</b>	<b>7.9</b>	<b>8,2</b>
<b>4min.</b>	<b>52.4</b>	<b>38.3</b>	<b>9.3</b>	<b>8,18</b>
<b>8min.</b>	<b>68.0</b>	<b>24.7</b>	<b>7.3</b>	<b>9,9</b>
<b>16min.</b>	<b>53.5</b>	<b>34.9</b>	<b>11.5</b>	<b>6,5</b>

#### 4.12 – Sensores Sintetizados por meio do Aquecimento com Placa de Aquecimento (PA).

A temperatura de trabalho (150°C) dos sensores obtidos por aquecimento via PA foi menor, em comparação com a temperatura de trabalho (250°C) das amostras obtidas pelo método HM, sendo esta a principal vantagem

deste sistema, em comparação com o HM, contudo, a sensibilidade apresentada foi por volta de 1 (obtida pela razão  $R_{ar}$  (antes de injetar o gás)/  $R_{gás}$ ) e limite de detecção de 10 ppm, a amostra apresentou histerese, além de tempos de resposta e recuperação, mais longos que as amostras obtidas pelo sistema HM, com tempo de resposta de aproximadamente 15 min. e de recuperação de cerca de 10 min., sendo considerados longos, estes tempos de resposta e recuperação.

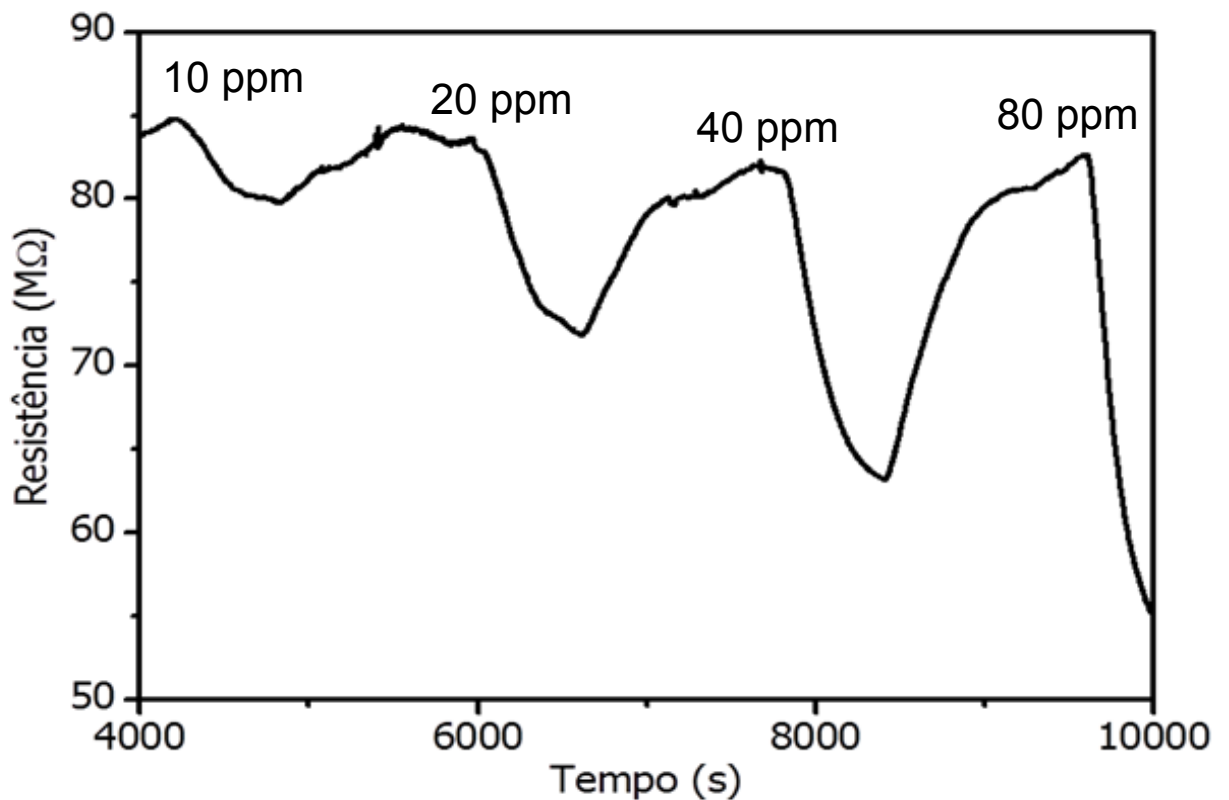


FIGURA 4.12.1 – Variação da resistência elétrica do sensor obtido pelo sistema de placa de aquecimento com agitador magnético.

TABELA 4.12.1 – Valores da sensibilidade ( $R_{gás}/R_{ar}$ ) em função da concentração de  $NO_2$

<b>SENSIBILIDADE <math>R_{gás}/R_{ar}</math></b>	<b>PPM <math>NO_2</math></b>
1,04	10
1,06	20
1,15	40
1,30	80

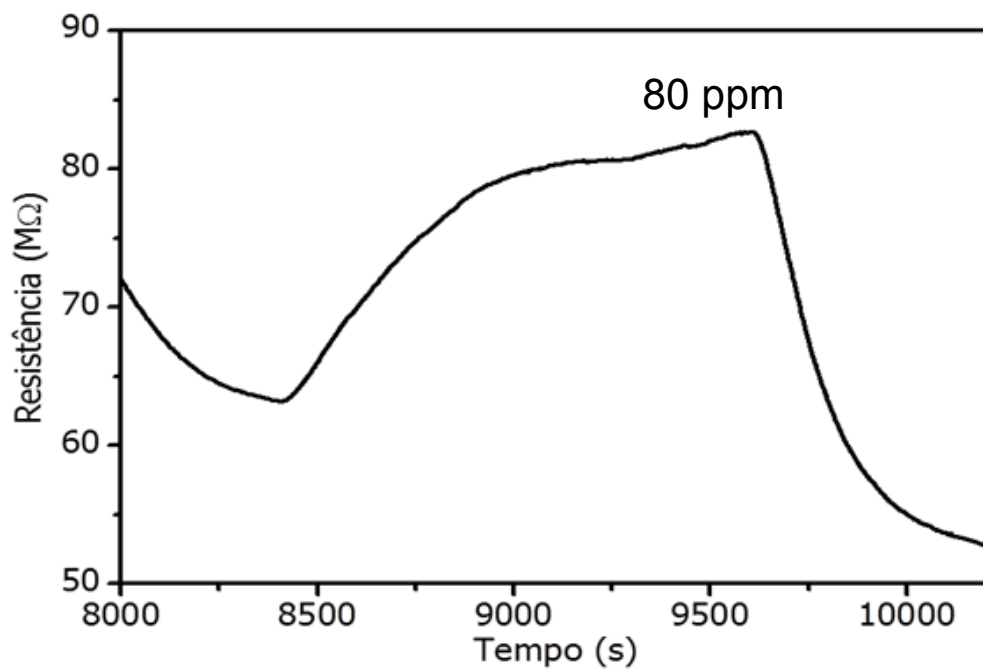


FIGURA 4.12.2 – Tempos de Resposta e Recuperação do sensor obtido pelo sistema em que a síntese foi realizada utilizando uma placa de aquecimento com agitador magnético.

Os valores do tempo de resposta e recuperação desta amostra, como pode ser observado na figura acima, foram mais longos que aqueles das

amostras obtidas pelo método HM, apresentando com o tempo de resposta de aproximadamente 15 min. e tempo de recuperação de cerca de 10 min..

## 5 – Conclusões

A partir dos resultados e discussão apresentados acima, pode-se concluir que:

✓ Os sistemas HM e o PA permitiram obter o  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , com tempos de aquecimento de 2 e 16 min., respectivamente, provando que ambas as rotas de obtenção do material são mais eficientes do ponto de vista de gasto energético do que os métodos encontrados na literatura.

✓ Os sensores de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  sintetizados pelos sistemas HM e PA apresentaram sensibilidade frente ao  $\text{NO}_2$ , indicando a potencialidade do material como sensor, deste gás podendo ser sintetizados com alta eficiência energética.

✓ Os sensores de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  obtidos pelo sistema HM apresentaram temperatura de trabalho de  $250^\circ\text{C}$  e sensibilidade entre 6,5 e 9,9, para 100 ppm de  $\text{NO}_2$ , com tempo de resposta rápido (1,5 min.) e recuperação relativamente rápido (5 e 10 min.) para concentrações diferentes de  $\text{NO}_2$ . Estes dados indicam que os sensores obtidos pelo sistema HM são sensores com ambos os tempos de resposta e de recuperação relativamente rápidos, além de apresentarem valores de sensibilidade similares aos apresentados por alguns sensores encontrados na literatura, demonstrando a potencialidade do  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  com estrutura cristalina hexagonal para funcionar como sensor para o gás  $\text{NO}_2$ .

✓ O sensor obtido pelo sistema de PA demonstrou sensibilidade menor (cerca de 1), e tempos de resposta (15 min.) e de recuperação (10 min.) maiores que os sensores obtidas pelo sistema HM para as diferentes concentrações de  $\text{NO}_2$  (10,20,40 e 80 ppm). A principal vantagem deste sensor, no entanto é o baixo consumo de energia para aquecer o sensor, devido ao material ter apresentado menor temperatura de trabalho ( $150^\circ\text{C}$ ) que a maioria dos sensores encontrados na literatura.

✓ Os pós de  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$  de ambos os sistemas de síntese também apresentaram propriedade FL, e por meio desta, foram observadas

algumas possíveis tendências, como a tendência das amostras com maior contribuição de defeitos rasos apresentarem maior sensibilidade e menor tempo de recuperação. Esta tendência pode ser notada claramente nas amostras sintetizadas pelo sistema HM, devido a todas as amostras terem apresentado a tendência de que quanto maior a contribuição de defeitos rasos, maior a sensibilidade e menor o tempo de recuperação, além de que a amostra obtida pelo sistema de PA apresentou a maior contribuição dos defeitos profundos, a menor sensibilidade dos sensores e o maior tempo de resposta e recuperação.

✓ A maior desordem a curta e a longa distâncias entre todas as amostras foi atribuída ao sensor obtido por PA, o que foi confirmado por meio da difratometria de raios-X e por meio da espectroscopia Raman, além da maior contribuição de defeitos profundos, o qual ratifica novamente a maior desordem neste material sensor.

✓ Pode-se observar que os sensores obtidos pelo sistema HM, apresentaram a maior ordem estrutural dentre os sensores, além das maiores sensibilidades e os menores tempos de resposta e recuperação, e isto se deve provavelmente ao fato de que o maior ordenamento destes bronzes deve estar associado a melhor adsorção e dessorção do  $\text{NO}_2$  na superfície destes materiais.

✓ As variações nos valores de "band gap", estimadas a partir dos espectros de UV/Vis, indicam que há níveis de energia dentro do "band gap". A origem desses níveis se deve provavelmente às vacâncias de oxigênio e sódio.

✓ Os valores de "band gap" do material sensor obtido pelo sistema PA, apresentaram um ligeiro decréscimo no valor em comparação com as amostras obtidas pelo sistema HM, corroborando com a hipótese do óxido obtido pelo sistema PA possuir maior desordem estrutural, o que causaria a redução do band gap devido ao maior número de defeitos estruturais e conseqüentemente a maior desordem estrutural.

## Referências Bibliográficas.

1. CAVA, C. E. Sensores de Gases Utilizando Nanotubos de Carbono e o Estudo Estrutural Do Óxido De Ferro Hematita. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, 2012. Tese de doutorado, 30.
2. KOROTCENKOV, G. "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?". *Materials Science and Engineering: B*, **139**: 1, 2007.
3. PATIL, A. "ZnO thick films gas sensor: electrical, structural and gas sensing characteristic with different dopant". Holanda: LAP LAMBERT Academic Publishing . 2011.
4. FINE, G. F.; CAVANAGH, L. M.; AFONJA, A.; BINIONS, R. "Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring". *Sensors*, **10**: 5469, 2010.
5. WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R. "Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors". *Sensors*, **10**: 2088, 2010.
6. SHEN, Y.; ZHANG, B.; CAO, X.; WEI, D.; MA, J.; JIA, L.; GAO, S.; CUI, B.; JIN, Y. "Microstructure and enhanced H<sub>2</sub>S sensing properties of Pt-loaded WO<sub>3</sub> thin films". *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **193**: 273, 2014.
7. SICILIANO, T.; TEPORE, A.; MICOCCHI, G.; SERRA, A.; MANNO, D.; FILIPPO, E. "WO<sub>3</sub> gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **133**: 321, 2008.
8. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J. F.; NEZEL, T.; STEIGER, R.; SPICHIGER-KELLER, U. E. "Novel optical NO<sub>2</sub>-selective sensor based on phthalocyaninato-iron(II) incorporated into a nanostructured matrix". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **113**: 630, 2006.
9. WEGMANN, M.; FEHRENBACH, A.; HEIMANN, S.; FEHRENBACH, H.; RENZ, H.; GARN, H.; HERZ, U. "NO<sub>2</sub>-induced airway inflammation is associated with progressive airflow limitation and development of emphysema-like lesions in C57BL/6 mice". *Experimental and Toxicologic Pathology*, **56**: 341, 2005.
10. VASEASHTA, A.; VACLAVIKOVA, M.; VASEASHTA, S.; GALLIOS, G.; ROY, P.; PUMMAKARNCHANA, O. "Nanostructures in environmental pollution detection, monitoring, and remediation". *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**: 47, 2007.
11. LONG, H.; ZENG, W.; ZHANG, H. "Synthesis of WO<sub>3</sub> and its gas sensing: a review". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**: 4698, 2015.
12. MANE, A. T.; KULKARNI, S. B.; NAVALE, S. T.; GHANWAT, A. A.; SHINDE, N. M.; KIM, J.; PATIL, V. B. "NO<sub>2</sub> sensing properties of nanostructured tungsten oxide thin films". *Ceramics International*, **40**: 16495, 2014.

13. SAADI, L.; LAMBERT-MAURIAT, C.; OISON, V.; OUALI, H.; HAYN, R. "Mechanism of  $\text{NO}_x$  sensing on  $\text{WO}_3$  surface: First principle calculations". *Applied Surface Science*, **293**: 76, 2014.
14. XIA, H.; WANG, Y.; KONG, F.; WANG, S.; ZHU, B.; GUO, X.; ZHANG, J.; WANG, Y.; WU, S. "Au-doped  $\text{WO}_3$ -based sensor for  $\text{NO}_2$  detection at low operating temperature". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **134**: 133, 2008.
15. BARTHA, L.; KISS, A. B.; SZALAY, T. "Chemistry of tungsten oxide bronzes". *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **13**: 77, 1995.
16. GIER, T. E.; PEASE, D. C.; SLEIGHT, A. W.; BITHER, T. A. "New lithium, ammonium, and tin hexagonal tungsten bronzes prepared hydrothermally". *Inorganic Chemistry*, **7**: 1646, 1968.
17. ZAKHAROV, N. D.; WERNER, P.; ZIBROV, I. P.; FILONENKO, V. P.; SUNDBERG, M. "Structural Studies of Calcium Tungsten Bronzes,  $\text{Ca}_x\text{WO}_3$ , Formed at High Pressure". *Crystal Research and Technology*, **35**: 713, 2000.
18. XU, X.-L.; GÜNTHER, J. R. "Cubic and hexagonal tin tungsten bronzes synthesized from peroxy-polytungstic acid". *Solid State Ionics*, **74**: 1, 1994.
19. TILLEY, R. J. D. "The crystal chemistry of the higher tungsten oxides". *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **13**: 93, 1995.
20. GRIFFITH, C. S.; LUCA, V.; HANNA, J. V.; PIKE, K. J.; SMITH, M. E.; THOROGOOD, G. S. "Microcrystalline hexagonal tungsten bronze. Basis of ion exchange selectivity for cesium and strontium". *Inorganic Chemistry*, **48**: 5648, 2009.
21. REIS, K. P.; PRINCE, E.; STANLEY WHITTINGHAM, M. "Rietveld analysis of  $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , which has the hexagonal tungsten bronze structure". *Chemistry of Materials*, **4**: 307, 1992.
22. YUE, S.; ZHANG, Y. "Electronic Transport Properties of Sodium Tungsten Bronzes  $\text{Na}_{0.54}\text{WO}_3$  Single Crystals". *Journal of Materials Science & Technology*, **28**: 569, 2012.
23. GAO, X.; SU, X.; YANG, C.; XIAO, F.; WANG, J.; CAO, X.; WANG, S.; ZHANG, L. "Hydrothermal synthesis of  $\text{WO}_3$  nanoplates as highly sensitive cyclohexene sensor and high-efficiency MB photocatalyst". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **181**: 537, 2013.
24. MAITY, A.; MAJUMDER, S. B. " $\text{NO}_2$  sensing and selectivity characteristics of tungsten oxide thin films". *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **206**: 423, 2015.
25. JUDEINSTEIN, P.; LIVAGE, J. "Sol-gel synthesis of  $\text{WO}_3$  thin films". *Journal of Materials Chemistry*, **1**: 621, 1991.
26. YAN, Z.; XIE, J.; FANG, Y.; CHEN, M.; WEI, X.; LÜ, X. " $\text{WO}_3$  Nanoparticles Synthesized Through Ion Exchange Route as Pt Electrocatalyst Support for Alcohol Oxidation". *Fuel Cells*, **14**: 291, 2014.
27. YAN, H.; ZHANG, X.; ZHOU, S.; XIE, X.; LUO, Y.; YU, Y. "Synthesis of  $\text{WO}_3$  nanoparticles for photocatalytic  $\text{O}_2$  evolution by thermal decomposition of

- ammonium tungstate loading on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>". *Journal of Alloys and Compounds*, **509**: L232, 2011.
28. EMIN, S.; DE RESPINIS, M.; FANETTI, M.; SMITH, W.; VALANT, M.; DAM, B. "A simple route for preparation of textured WO<sub>3</sub> thin films from colloidal W nanoparticles and their photoelectrochemical water splitting properties". *Applied Catalysis B: Environmental*, **166–167**: 406, 2015.
29. GUO, J.; DONG, C.; YANG, L.; FU, G. "A green route for microwave synthesis of sodium tungsten bronzes Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>". *Journal of Solid State Chemistry*, **178**: 58, 2005.
30. YANG, J.; JIAO, L.; ZHAO, Q.; WANG, Q.; GAO, H.; HUAN, Q.; ZHENG, W.; WANG, Y.; YUAN, H. "Facile preparation and electrochemical properties of hierarchical chrysanthemum-like WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O". *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 3699, 2012.
31. MA, Y.-L.; ZHANG, L.; CAO, X.-F.; CHEN, X.-T.; XUE, Z.-L. "Microwave-assisted solvothermal synthesis and growth mechanism of WO<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>0.33</sub> hierarchical microstructures". *Crystengcomm*, **12**: 1153, 2010.
32. ADHIKARI, S.; SARKAR, D. "Hydrothermal synthesis and electrochromism of WO<sub>3</sub> nanocuboids". *RSC Advances*, **4**: 20145, 2014.
33. TAO, G. & JELLE, B. P. "Visible-Light-Driven Photochromism of Hexagonal Sodium Tungsten Bronze Nanorods". *J. Phys. Chem.* **117**: 13753, 2013.
34. LIU, Z.; MIYAUCHI, M.; YAMAZAKI, T.; SHEN, Y. "Facile synthesis and NO<sub>2</sub> gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **140**: 514, 2009.
35. SUN, Q.; LUO, J.; XIE, Z.; WANG, J.; SU, X. "Synthesis of monodisperse WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O nanospheres by microwave hydrothermal process with l (+) tartaric acid as a protective agent". *Materials Letters*, **62**: 2992, 2008.
36. HERNANDEZ-URESTI, D. B.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A.; SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. "Characterization and photocatalytic properties of hexagonal and monoclinic WO<sub>3</sub> prepared via microwave-assisted hydrothermal synthesis". *Ceramics International*, **40**: 4767, 2014.
37. WANG, Z.; ZHOU, X.; LI, Z.; ZHUO, Y.; GAO, Y.; YANG, Q.; LI, X.; LU, G. "Monodisperse WO<sub>3</sub> hierarchical spheres synthesized via a microwave assisted hydrothermal method: time dependent morphologies and gas sensing characterization". *RSC Advances* 2010, **4**: 23281, 2010.
38. Y.-L.; ZHANG, L.; CAO, X.-F.; CHEN, X.-T.; XUE, Z.-L. "Microwave-assisted solvothermal synthesis and growth mechanism of WO<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>0.33</sub> hierarchical microstructures". *CrystEngComm*, **12**: 1153, 2010.
39. BLASSE, G.; G., B. C. "Luminescent Materials". Berlin, Springer-Verlag, 1994. p. 92-93.
40. LIMA, M. V. S. Estudo do Comportamento Fotoluminescente e Morfológico do BaWO<sub>4</sub>. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado, 81.

41. REZENDE, S.M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004. p. 92-93.
42. FLORIANO, E. A. *Uma Contribuição Para o Estudo da Estrutura de Bandas de Energia em Filmes Finos De SnO<sub>2</sub>*. Bauru, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - UNESP, 2008. Dissertação de mestrado, 17.
43. DESHPANDE, N.P. *Electronic Devices and Circuits: Principles and Applications*. New Delhi, Tata Mc-Graw-Hill, 2007. p. 54-56.
44. KACHHAVA, C.M. *Solid State Physics, Solid State Devices and Electronics*. New Delhi, New Age International, 2003. p. 39-41.
45. HAWKES, P.W.; MULVEY, T.; KAZAN, B.; PARISH, C.M.; RUSSELL, P.E. & PERFILIEVA, I. *Advances in Imaging and Electron Physics*. San Diego, Academic Press, 2007. p. 9-11.
46. PINHEIRO, C.D. *Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2003. Tese de Doutorado. 30.
47. KORZHI, V.B.; TIMOSCHEN, T.N.; KATCHAN, V.A. SINGOVSK, A.V.; ANNENKO, A.N.; LIGUIN, V.A.; SOLSK, M. AND PEIGNE, J.P.. "Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO<sub>4</sub> single crystals". *Phys. Stat. Sol. A*, **154**: 779, 1996.
48. LEONELLI, R. & BREBNER, J. L.. "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium-titanate". *Phys. Rev. B*, **33**: 8649, 1986.
49. CALVALCANTE, L. S. G., F.C.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; JOYA, M.R. AND PIZANI, P.S. "Intense visible photoluminescence in Ba(Zr<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,75</sub>)O<sub>3</sub> thin films". *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 01091, 2007.
50. SZILÁGYI, I. M.; SAUKKO, S.; MIZSEI, J.; TÓTH, A. L.; MADARÁSZ, J.; POKOL, G. "Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic WO<sub>3</sub> to H<sub>2</sub>S". *Solid State Sciences*, **12**: 1857, 2010.
51. HADIA, N. M. A.; ALQAHTANI, M. S.; MOHAMED, S. H. "WO<sub>3</sub> nanowires for optoelectronic and gas sensing applications". *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **119**: 1261, 2015.
52. FREEDMAN, M. L. "The Tungstic Acids". *Journal of the American Chemical Society*, **81**: 3834, 1959.
53. MACARIO, L. R. *Efeito das terras raras nas propriedades óticas do BaM'O.IND.3'(M==Zr, Ti)*. Araraquara, Programa de Pós Graduação em Química - UNESP, 2010. Dissertação de mestrado, 42.
54. WOOD, D. L.; TAUC, J. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". *Physical Review B*, **5**: 3144, 1972.
55. KUBELKA, P.; MUNK, "F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche". *Z. Techn. Phys.*, **12**: 593, 1931.
56. BALAJI, S.; DJAOUED, Y.; ALBERT, A. S.; FERGUSON, R. Z.; BRÜNING, R. "Hexagonal tungsten oxide based electrochromic devices: Spectroscopic evidence for the Li ion occupancy of four-coordinated square windows". *Chemistry of Materials* 2009, **21**: 1381, 2009.

57. LEE, S.-H.; SEONG, M. J.; CHEONG, H. M.; OZKAN, E.; TRACY, E. C.; DEB, S. K. "Effect of crystallinity on electrochromic mechanism of  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  thin films". *Solid State Ionics* 2003, **156**: 447, 2003.
58. GOTIĆ, M.; IVANDA, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. "Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties". *Materials Science and Engineering: B*, **77**: 193, 2000.
59. M.F.DANIEL, B. D., AND J.C. LASSEGUES. "Infrared and Raman Study of  $\text{WO}_3$  Tungsten Trioxides and  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Tungsten Trioxide Hydrates". *Journal of Solid State Chemistry* **67**: 235, 1987.
60. BOUKRIBA, M.; SEDIRI, F.; GHARBI, N. "Hydrothermal synthesis of  $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  nanorods and study of their electrical properties". *Polyhedron*, **29**: 2070, 2010.
61. CUI, H.-N. Preparation and characterization of optical multilayered coatings for smart windows applications. Universidade do Minho, 2005. Tese de Doutorado, 114.
62. KIM, S.-J.; HWANG, I.-S.; CHOI, J.-K.; LEE, J.-H. "Gas sensing characteristics of  $\text{WO}_3$  nanoplates prepared by acidification method". *Thin Solid Films* 2011, **519**: 2020, 2011.
63. KIDA, T.; NISHIYAMA, A.; YUASA, M.; SHIMANOE, K.; YAMAZOE, N. "Highly sensitive  $\text{NO}_2$  sensors using lamellar-structured  $\text{WO}_3$  particles prepared by an acidification method". *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **135**: 568, 2009.
64. HE, Y.; WU, Z.; FU, L.; LI, C.; MIAO, Y.; CAO, L.; FAN, H.; ZOU, B. "Photochromism and Size Effect of  $\text{WO}_3$  and  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  Aqueous Sol". *Chemistry of Materials*, **15**: 4039, 2003.
65. BECHINGER, C.; WIRTH, E.; LEIDERER, P. "Photochromic coloration of  $\text{WO}_3$  with visible light". *Applied Physics Letters* 1996, **68**: 2834, 1996.
66. BARTON, D. G.; SHTEIN, M.; WILSON, R. D.; SOLED, S. L.; IGLESIA, E. "Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures". *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, **103**: 630, 1999.
67. GONZÁLEZ-BORRERO, P. P.; SATO, F.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; BALDISSERA, G.; PERSSON, C.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G.; FERREIRA DA SILVA, A. "Optical band-gap determination of nanostructured  $\text{WO}_3$  film". *Applied Physics Letters*, **96**: 061909, 2010.
68. GREENBLAT, M.; C. SCHLENKER,; DUMAS, J.; SMAALEN, V.S.. "Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors". New York and London: Plenum Press, 1996.p.16 .
69. FIGUEIREDO, A. T. Influência da ordem–desordem estrutural na fotoluminescência do  $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$ . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 14.
70. LONGO, V. M. C., L. S.; DE FIGUEIREDO, A. T.; SANTOS, L. P. S.; LONGO,; E.; VARELA, J. A. S., J. R.; PASKOCIMAS, C. A.; DE VICENTE,

- F. S.;; HERNANDES, A. C. "Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO<sub>3</sub> powders". *Applied Physics Letters*, **90**: 091906, 2007.
71. LEE, D.-S.; LIM, J.-W.; LEE, S.-M.; HUH, J.-S.; LEE, D.-D. "Fabrication and characterization of micro-gas sensor for nitrogen oxides gas detection". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **64**: 31, 2000.
72. CANTALINI, C.; PELINO, M.; SUN, H. T.; FACCIO, M.; SANTUCCI, S.; LOZZI, L.; Passacantando, M. "Cross sensitivity and stability of NO<sub>2</sub> sensors from WO<sub>3</sub> thin film". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **35**: 112, 1996.
73. PAN, X.; ZHAO, X.; BERMAK, A.; FAN, Z. "A Humidity-Insensitive NO<sub>2</sub> Gas Sensor with High Selectivity". *Electron Device Letters*, **37**: 1, 2015.
74. RAM, M.K. & BHETHANABOTLA, V.R. "Sensors for Chemical and Biological Applications". New York: CRC Press, Boca Raton, 2010.