



Universitat de Barcelona  
Facultat de Física

## **Síntesi, caracterització i aplicacions d'òxids metàl·lics nanoestructurats**

Memòria per optar al grau de doctor en ciències físiques

Presentada per: Emma Rossinyol Casals

Directors: Francesca Peiró Martínez i Albert Cornet i Calveras

Programa de Doctorat: Enginyeria i Materials electrònics

Departament: Electrònica

Bienni: 2001 – 2003

Barcelona, Octubre 2007

## Capítol 3

### Tècniques experimentals

---

3.1.- Introducció .....	31
3.1.- Síntesi .....	33
3.1.1.- Esprai piròlisi .....	33
3.1.2.- Sílices mesopòriques.....	34
3.1.3.- Motlle rígid .....	39
3.2.- Tècniques de caracterització .....	41
3.2.1.- Difracció de Raig-X.....	41
3.2.2.- Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X.....	42
3.2.3.- Espectroscopia Raman.....	43
3.2.4.- BET.....	43
3.2.5.- Microscòpia electrònica de rastreig i de transmissió.....	44
3.2.6.- DRIFTS.....	45
3.3.- Test .....	47
3.3.1.- Fabricació de sensors.....	47
3.3.2.- Sistema de test.....	49
3.4.- Referències .....	51



### 3.1.- Introducció

Aquest capítol té com a objectiu introduir d'una manera general tres aspectes claus d'aquesta tesi: la síntesi, les tècniques de caracterització i la fabricació i sistema de test dels sensors.

Les tècniques de caracterització són un dels pilars de la ciència de materials. L'estudi de les propietats mecàniques, òptiques, electròniques, etc... ens dona informació molt valuosa per a millorar les característiques dels materials i adaptar-les a un ampli ventall d'aplicacions. En el cas dels sensors de gasos, la importància de la microestructura, la superfície i les propietats elèctriques dels materials fa que s'utilitzi una gran varietat de tècniques per caracteritzar-los. No és l'objectiu d'aquest capítol fer una descripció detallada de les tècniques utilitzades sinó més aviat fer-ne un repàs general que permeti al lector que no està familiaritzat amb aquestes entendre'n el principi de funcionament i la seva utilitat.

Tots els aparells han estat utilitzats en els Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, excepte els anàlisis de Brunauer – Emmet – Teller (BET), realitzats a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB), i part dels anàlisis de Microscopia Electrònica de Transmissió, realitzats al servei de microscòpia de la UAB.

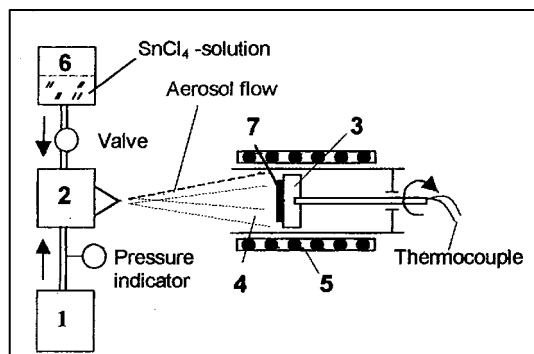


### 3.1.- Síntesi

#### 3.1.1.- Esprai piròlisi

El mètode de dipòsit conegut com esprai piròlisi consisteix en polvoritzar un aerosol d'un líquid precursor cap a un substrat calent on cristal·litzarà la pel·lícula, mitjançant una vàlvula atomitzadora que produeix un núvol format per partícules de l'ordre del nanòmetre.

Les mostres de capes fines d'òxid d'estany s'han dipositat mitjançant aquesta tècnica a partir de solucions aquoses de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [1-3]. Un esquema de l'aparell utilitzat es pot veure en la figura 3.1. L'ús d'aquest mètode ens permet variar fàcilment les característiques morfològiques de les capes controlant els diferents paràmetres de dipòsit (temperatura, pressió, concentració...). En aquest treball, les capes d'òxid d'estany es dipositaran sobre substrats de vidre i silici (111), sotmesos a un rang de temperatures comprès entre  $375^\circ\text{C}$  i  $530^\circ\text{C}$ . El gruix de les capes es controlarà per elipsometria làser.



**Figura 3.1.** Equip experimental, format per: compressor (1), esprai atomitzador (2), suport pel substrat (3), substrat (7), cambra de reacció (4), forn (5) i tanc amb la solució del precursor (6).

### 3.1.2.- Sílices mesopòriques

Les sílices mesopòriques s'obtenen de la unió d'un precursor de silici (tetraetil ortosilicat, TEOS) a les micel·les formades per un surfactant dissolt en un medi àcid.

El terme "surfactant" prové del concepte "**surface active agent**". Solen ser compostos orgànics amfifílics (contenen tan grups hidrofòbics i hidrofílics) i per tant són solubles tan en dissolvents orgànics com acuosos. Quan un surfactant entra en contacte amb l'aigua, les molècules individuals s'orienten de tal manera que la part hidrofòbica s'uneix a les parts hidrofòbiques d'altres molècules formant "bombolles" en les que les parts hidrofòbiques queden en el centre i les parts hidrofíliques queden situades a la perifèria, en contacte amb l'aigua. Aquestes estructures s'anomenen micel·les.

Hi ha dos tipus bàsics de surfactants utilitzats per a la síntesi de les estructures mesopòriques de sílica: surfactants iònics i no iònics. En la taula 3.1 es descriuen les característiques principals de cada tipus i s'enumeren alguns dels principals productes utilitzats de cadascun d'ells.

Malgrat necessitar un medi àcid i requerir més temps per a la seva formació, els surfactants no iònics permeten aconseguir una varietat d'estructures molt superior als surfactants iònics, i permeten utilitzar tan dissolvents polars com apolars. Per tant, ens centrarem en els surfactants no iònics, i concretament en els block copolymers.

Aquest tipus de polímers estan formats per repeticions de grups PPO, PEO, PBO (entre d'altres) que formen segments hidrofòbics i hidrofílics al llarg del polímer (taula 3.2).

## Tècniques experimentals

Taula 3.1. Descripció dels surfactants més comuns i les seves característiques.

Tipus	Característiques
<b>Surfactants no iònics</b>	
PEOPBOPEO C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> PEO PEOPPOPEO	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La interacció no és iònica. Això els fa més moldejables i poden donar lloc a moltes estructures diferents.</li> <li>- La mida de porus és més gran que en el cas dels surfactants iònics.</li> <li>- L'estructura tarda més temps en formar-se.</li> <li>- Necessiten un medi àcid perquè es produeixi la hidròlisi del TEOS (tetraetil ortosilicat), que és la font de silici.</li> <li>- Es poden utilitzar dissolvents polars o apolars.</li> </ul>
<b>Surfactants iònics</b>	
CTAB (bromur de cetiltrimetilamoni) SDS (dodecil sulfat de sodi)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La interacció és iònica i, per tant, més ràpida i forta. Això fa que donin lloc a un nombre més limitat d'estructures.</li> <li>- La mida de porus és més petita (~ 5nm i 1 nm de paret).</li> <li>- Poden utilitzar-se tant en medi àcid com alcalí.</li> <li>- Necessiten dissolvents polars: H<sub>2</sub>O, DHF (dihidrofurà), THF (tatrahidrofurà), ....</li> </ul>

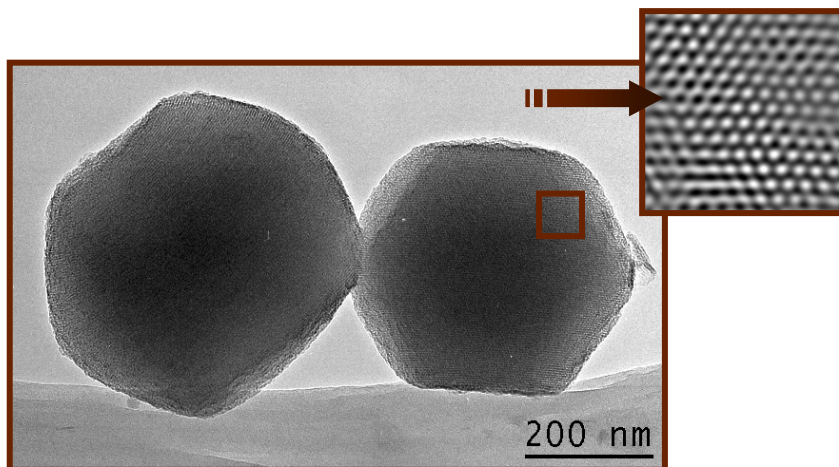


Figura 3.2. MCM-41: exemple de sílice preparada a partir d'un surfactant iònic (CTAB). El diàmetre dels porus és d'uns 4 nm.



Taula 3.2. Composició dels grups funcionals dels block copolymers.

PPO (hidrofòbic)	PEO (hidrofílic)	PBO (hidrofílic)
$- [ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} ]_n -$	$- [ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} ]_n -$	$- [ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} ]_n -$

Els polímers estan formats per dos ( $A_nB_m$ ) o tres ( $B_mA_nB_m$ ) d'aquests grups (Diblock o Triblock Copolymers, figura 3.3):

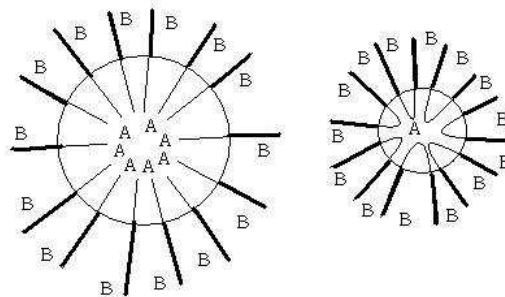


Figura 3.3. Esquema de formació de les micelles en els diblock i triblock copolymers.

La mida de porus obtinguda a partir dels diblock és més gran que per als triblock, ja que en aquests els segments A (hidrofòbics) ocupen menys espai. Els polímers formats per dos blocs permeten obtenir més de 20 estructures diferents, mentre que els triblock no arriben a 10. El principal problema és que al no ser simètrics, costen molt de sintetitzar, ja que primer s'ha de protegir un dels extrems de A (figura 3.4).

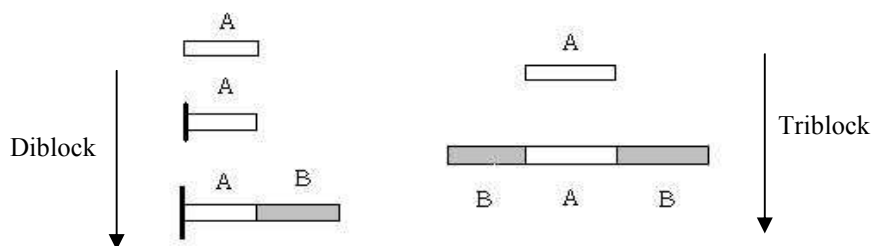
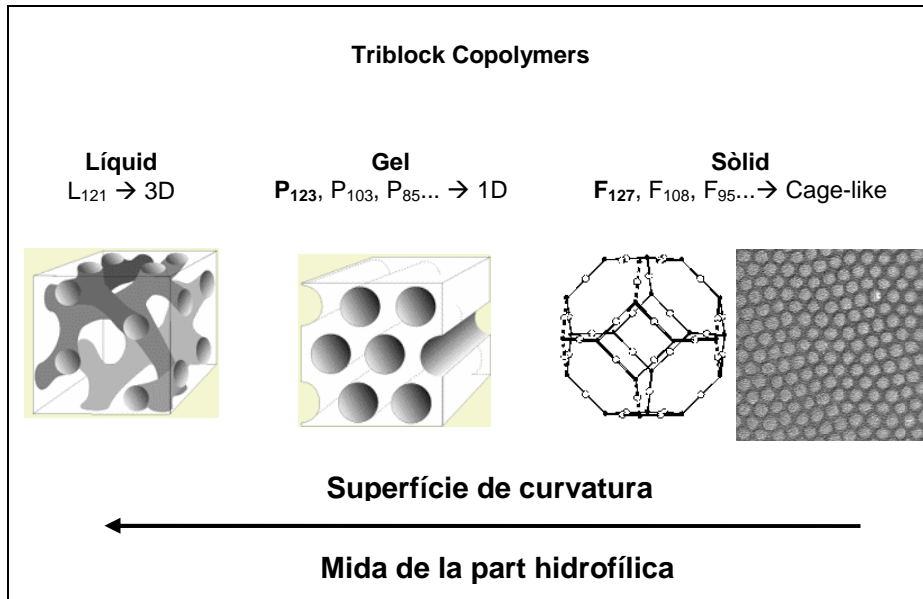


Figura 3.4. Esquema de síntesi dels block copolymers.

## Tècniques experimentals

La mida de la part hidrofílica determina la superfície de curvatura final del material. En la figura 3.5 es recopilen els principals tipus de block copolymer (líquid, gel i sòlid), així com les estructures finals que donen lloc.



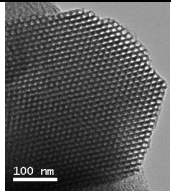
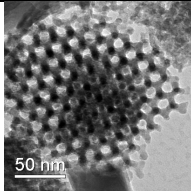
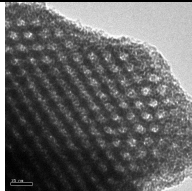
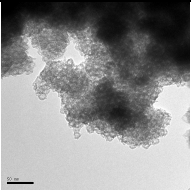
**Figura 3.5.** Tipus de triblock copolymer i estructures que se n'obtenen.

**Taula 3.3.** Surfactants utilitzats i estructures a les que donen lloc.

	← <b>Superfície de curvatura</b>			
Nom sílica	<b>SBA-16</b>	<b>FDU-1</b>	<b>KIT-6</b>	<b>SBA-15</b>
Surfactant	F127	B50-6600	P123+butà	P123
Composició	<b>EO<sub>106</sub>PO<sub>20</sub>EO<sub>106</sub></b>	<b>EO BO EO</b>	<b>EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub></b>	<b>EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub></b>
Estructura obtinguda	Im-3m	Fm-3m	Ia-3d	P6mm

Així doncs, la relació entre  $x$  i  $y$  ( $\text{EO}_x\text{PO}_y\text{EO}_x$ ) determinarà la superfície de curvatura final del material sintetitzat. El resum dels surfactants més utilitzats i un exemple de les estructures que s'obtenen a partir d'ells es troba en la taula 3.3. En la taula 3.4 es detallen els trets comuns de les rutes de síntesi de cada estructura. Les imatges de microscòpia electrònica de transmissió que s'hi inclouen permeten apreciar les característiques mesopòriques de cadascuna d'elles.

**Taula 3.4.** Principals vies de síntesi.

SBA-15	KIT-6	FDU-1	SBA-16
Dissolució del P123: 4 – 6 h agitant:		Disol. de B50-6600: 6 – 12 h agitant:	Disol. de F127: 2 h agitant:
6g <b>P123</b> + 30g HCl (35%) + 195g H <sub>2</sub> O	6g <b>P123</b> + 12g HCl (35%) + 220g H <sub>2</sub> O	2.7g <b>B50-6600</b> + 180g HCl (0.5M)	3g <b>F127</b> + 180g HCl (2M) + 6.6g <b>KCl</b>
	Afegir el <b>butà</b> : 6g, 1h agitant		
Afegir el <b>TEOS</b> : 12.5 g			
Reacció a <b>35 - 40 °C</b> durant 24 h	Reacció a <b>35 °C</b> durant 24 h	Reacció a <b>10 - 40 °C</b> durant 24 h	Reacció a <b>35 - 40 °C</b> durant 24 h
Tractament hidrotèrmic: 24h a 100 °C			
Filtrat i neteja			
Calcinació a 550°C Durant 5h			
			

### 3.1.3.- Motlle rígid

Des de la síntesi del MCM-41, s'han fet molt esforços per sintetitzar estructures mesopòriques d'altres materials a banda de la sílice [4-6] i s'ha aconseguit sintetitzar estructures mesopòriques de diversos òxids ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ...) utilitzant els block-copolymers com a surfactants. En aquest cas, les micel·les de surfactant s'uneixen directament al precursor de l'òxid desitjat. Ara bé, aquestes estructures són amorfes i tenen una estabilitat tèrmica molt baixa. En els últims anys s'han començat a obrir noves vies de síntesi utilitzant materials porosos amorfs amb diàmetres de porus comprès entre 2 i 50 nm com a motlles per a l'obtenció d'òxids cristal·lins (principalment, sílices i carbons) [7-14]. Aquest mètode de síntesi, anomenat motlle rígid (hard template o nanocasting), consisteix en impregnar el material mesopòric inicial amb el precursor de l'òxid desitjat. Posteriorment, es calcina el material per tal de formar l'òxid a l'interior dels canals i s'elimina el motlle original, donant lloc a una estructura cristal·lina autosostinguda. Aquest mètode permet obtenir una bona estabilitat tèrmica i és fàcilment reproductible.

En aquest treball s'han utilitzat algunes de les estructures de sílice mesopòrica sintetitzades com a motlles per a l'obtenció d'òxid de tungstè, òxid de ceri, òxid d'indi, i òxid doble de ceri i gadolini.



## 3.2.- Tècniques de caracterització

### 3.2.1.- Difracció de Raig-X

Aquesta tècnica permet identificar i estudiar materials cristal·lins utilitzant el fenomen físic de la difracció. La difracció es produeix quan la radiació incident, raig-X en aquest cas, penetra en un material cristal·lí i és difractada. La direcció i la intensitat del feix difractat depèn únicament de la orientació de la xarxa cristal·lina respecte el feix incident.

El resultat de l'anàlisi es descriu gràficament com una sèrie de pics amb intensitat a l'eix d'ordenades i l'angle del goniòmetre a l'eix d'abscisses. Si la mostra és granular (policristal·lina), conté totes les orientacions possibles de la xarxa cristal·lina.

El goniòmetre produeix un rang d'angles d'incidència i el detector mesura la intensitat del feix difractat. La intensitat i l'angle exacte d'una col·lecció de pics és únic per a cada estructura cristal·lina analitzada. Si es compara amb unes taules patró, com les publicades per la American Society for Testing and Materials (JCPDS), s'obté informació sobre la composició cristal·lina de la mostra (veure [15, 16] per a més informació).

La metodologia que normalment se segueix un cop aconseguit el difractograma d'una mostra consisteix, en primer lloc, en identificar totes les fases que hi són presents mitjançant patrons previs o utilitzant les bases referencials prèviament esmentades. Un cop coneguda la fase a la que correspon cada pic, podem fer un estudi pic per pic per deduir els paràmetres estructurals més importants. Al llarg d'aquest treball de tesi s'han obtingut espectres a baixos angles, que permeten obtenir informació sobre estructures periòdiques de l'ordre de nanòmetres, donant així informació sobre el grau d'organització de les estructures mesopòriques, tan de materials cristal·lins com amorfs.

Els espectres han estat obtinguts utilitzant un difractòmetre Siemens D500, treballant amb la radiació  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), emprant un voltatge de 40 kV i 30 mA d'intensitat.

### 3.2.2.- Espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X

L'espectroscòpia fotoelectrònica de raigs-X, (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) permet mesurar variacions en l'energia de lligam. L'espectroscòpia fotoelectrònica és una tècnica quantitativa que mesura l'estequiometria, l'estat químic i l'estructura electrònica dels elements presents en un material. Els espectres de XPS s'obtenen al mesurar l'energia cinètica i el número d'electrons que escapen de la superfície de la mostra al irradiar-la amb raigs-X.

Per tant, la presència de pics a energies concretes, indica la presència d'un element específic a la mostra analitzada. A més a més, Les relacions entre les àrees dels pics ajustats estan directament relacionades amb la proporció de cada espècie. Així, la tècnica permet obtenir un anàlisi quantitatiu dels elements presents a la mostra. Els electrons tenen un recorregut lliure molt curt dins un sòlid, cosa que fa que la tècnica consisteixi bàsicament en un anàlisi de la superfície, no del interior del material. També podem utilitzar el canó d'ions d'argó per eliminar les possibles espècies superficials que hagin contaminat la mostra (veure [17, 18] per a més informació).

Els espectres de XPS han estat obtinguts utilitzant un espectròmetre Physical electronics 5500, i treballant amb la radiació monocromàtica del Al-K $\alpha$  (1486.6 eV). Quan s'ha necessitat netejar la superfície, les primeres capes de material han estat eliminades amb un canó de ions d'argó operant a 4 kV. El temps d'atac ha estat de 1 minut per a totes les mostres. Tots els espectres han estat obtinguts a temperatura ambient i han estat ajustats amb una funció Gausiana – Lorentziana (80 - 20 % respectivament), considerant una línia de base tipus Shirley.

### 3.2.3.- Espectroscopia Raman

L'espectroscòpia Raman consisteix en un procés de difusió que dona informació a nivell molecular a partir de l'anàlisi vibracional i rotacional d'espècies químiques. Com a conseqüència de l'efecte de difusió, aquesta tècnica no requereix cap preparació prèvia de la mostra.

Els espectres Raman normalment es representen en intensitat (nombre de fotons detectats) respecte nombre d'ona (energia del fotó dispersat), donant lloc a un gràfic amb diferents pics. Segons l'amplada i posició d'aquests pics, amb l'ajut dels corresponents models teòrics, es poden deduir paràmetres de tensions i mides de gra, però també es poden realitzar identificacions de fases ja que cada espectre és específic per cada material i fase (veure [19] – [21] per a més informació).

Els espectres d'espectroscòpia Raman descrits en aquest treball han estat s'han adquirits utilitzant un equip Jobin-Yvon T64000 acoblat a un microscopi metal-logràfic Olympus BH2 a 50 augments. Com a radiació incident a la mostra s'ha utilitzat un làser d'argó Coherent INNOVA 300 treballant a una longitud d'ona de 457.5 nm evitant que la potència incident a la mostra fos massa gran per així evitar efectes tèrmics. Els espectres han estat corregits segons una referència de silici utilitzada a l'inici de cada estudi.

### 3.2.4.- BET

El mètode BET, desenvolupat per Brunauer, Emmett i Teller per a la determinació de superfícies, es basa en l'adsorció d'un gas inert a baixa temperatura sobre una superfície sòlida. Generalment, es determina la quantitat de nitrogen gas adsorbit en un interval de pressions inferior a 1 atmosfera. En aquestes condicions, es poden adsorbir consecutivament diverses capes de molècules en la superfície.



La tècnica BET permet avaluar la porositat total de la mostra i la distribució de la grandària dels porus mitjançant la utilització del nitrogen com a gas adsorbent. Es descriu en gràfiques on es representa el volum adsorbit en funció de la pressió relativa de gas.

Els estudis de BET han estat realitzats a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB), utilitzant un ASAP 200 (Micrometrics). Les mostres han estat degasades a 150°C durant 20 hores sota una pressió mínima de 2 Torr.

### 3.2.5.- Microscòpia electrònica de rastreig i de transmissió

La microscòpia electrònica ens permet conèixer la morfologia de les mostres, veure la disposició dels additius catalítics afegits, identificar fases, defectes, etc. En el mateix àmbit també és molt útil la simulació d'imatges de microscòpia electrònica a partir d'estructures i la posterior comparació amb les imatges reals (veure [22] - [26] per a més informació).

En el microscopi electrònic de rastreig (SEM) es focalitza un feix d'electrons que explora la superfície mitjançant un moviment de rastreig. La interacció d'aquest feix d'electrons accelerats amb cada punt de la superfície aranca una sèrie d'electrons secundaris que són captats per un detector, amplificats i enregistrats. La resolució que s'obté de la superfície de la mostra es pot millorar utilitzant un SEM d'emissió de camp (FESEM, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) que permet arribar fins a l'ordre del nanòmetre.

En el cas del microscopi electrònic de transmissió (TEM) la interacció entre els electrons i la mostra analitzada no és a nivell superficial sinó volúmica. De les imatges obtingudes en podem deduir la morfologia de les partícules, la seva mida i també la presència de defectes. En el mode de difracció, podem identificar fases i detectar la presència de nous compostos en les mostres. Mitjançant el tractament digital d'imatges es poden separar partícules de diferents materials i fer estudis sobre la seva distribució i/o facetatge.

## **Tècniques experimentals**

---

L'estudi de les famílies de plans que formen les diferents facetes de les partícules junt amb els plans de creixement, ens permet determinar els models atòmics que formen els cristalls. Per tal de comprovar la validesa d'aquests models, s'ha fet la simulació de les imatges utilitzant un software basat en un mètode multicapa, i s'ha comparat amb les micrografies de HRTEM obtingudes previament.

Les mesures d'EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) donen informació química de la mostra. Estudiant els electrons que han interactuat inelàsticament amb la mostra i l'han creuat es poden detectar elements i la seva estructura electrònica i de lligam. En aquests treball s'han utilitzat anàlisis d'EELS per obtenir informació d'additius presents en les mostres i per analitzar-ne la seva homogeneïtat.

El microscopis electrònics utilitzats pels anàlisis de transmissió han estat el model CM30 de Philips operant a 300 kV i els JEOL 2011 i 2010F operant a 200 kV, mentre que els anàlisis de FESEM s'han realitzat amb un FEI Strata 235 Dual Beam. Els models atòmics i les corresponents simulacions han estat realitzades utilitzant els programes Rhodius [27] i EMS.

### **3.2.6.- DRIFTS**

Aquesta tècnica ens permet la identificació d'espècies superficials mitjançant el seu espectre en la zona de l'infraroig. La possibilitat de controlar l'atmosfera que està en contacte amb la mostra així com la seva temperatura fan que mitjançant aquesta tècnica es puguin reproduir fidelment les condicions de treball dels sensors. Amb aquesta tècnica és possible identificar quines espècies intervenen en els mecanismes de detecció, la formació de compostos que evidencien l'enverinament dels sensors, etc.

D'una manera similar a l'efecte Raman, els estudis de DRIFTS (Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform) es basen en l'anàlisi dels modes

vibracionals dels compostos. En aquest cas, però, no és necessari que la mostra sigui cristal·lina per observar la interacció amb la radiació infraroja.

Quan un feix de llum incideix en una mostra, part d'aquesta radiació és absorbida i part és dispersada. Recollint la radiació dispersada i fent estudis d'aquesta en funció de la longitud d'ona es poden detectar les bandes d'absorció tant del material examinat com dels compostos que pugui tenir adsorbits a nivell superficial.

Per realitzar el control de les condicions de treball, la cambra on s'analitza la mostra disposa de sortida i entrada de gasos i el suport on aquesta es col·loca està controlat tèrmicament per un petit calefactor i un termoparell.

Per tal d'eliminar les interferències que pot provocar la funció de transferència del sistema de generació / captació del senyal, se sol prendre una mesura de referència obtinguda col·locant una mostra coneguda o un mirall en el lloc de la mostra (veure [28] – [30] per a més informació).

Els estudis de DRIFTS s'han realitzat per estudiar la interacció d'un dels materials mesopòrics sintetitzats ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) amb el seu gas a detectar ( $\text{CO}_2$ ). Amb aquest propòsit, s'ha utilitzat una cel·la Spectra-Tech amb finestres de  $\text{CaF}_2$  i treballant en el rang  $800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Tan l'aire sintètic pur com les barreges d'aire sintètic amb 10% de  $\text{CO}_2$  s'han fet circular a 40 ml per minut. La temperatura s'ha monitoritzat amb un calefactor ceràmic i els espectres s'han corregit utilitzant un mirall espectralment pla. La cel·la s'ha mantingut refrigerada amb un sistema de recirculació comercial de Julabo.

### 3.3.- Test

#### 3.3.1.- Fabricació de sensors

Els materials actius que s'utilitzen en els sensors de gasos en són la part principal, però també hi ha altres parts en els sensors que cal considerar. Els elèctrodes, els elements calefactors, el material que transmet tèrmicament la calor,.... No menys important és el mètode mitjançant el qual integrem el material actiu en el sensor final. Del fet que el mètode de dipòsit sigui o no idoni en dependrà l'estabilitat del sensor i en general el seu funcionament.

En general un cop s'ha obtingut el material després del procés de síntesi cal preparar una pasta per poder dipositar el material. Aconseguim aquesta pasta barrejant el material amb un dissolvent orgànic, que en el nostre cas és 1-2 propandiol. La relació entre la quantitat de material i la quantitat de dissolvent varia per a cada mostra. De fet, el paràmetre important en la pasta final obtinguda és la seva viscositat i això depèn en gran mesura de les propietats de cada mostra (mida de gra, aglomeració, superfície específica,...).

Després de dipositar la pasta sobre el substrat corresponent cal sotmetre el sensor a una etapa d'evaporació del dissolvent i després a un procés d'estabilització durant el qual es consolidarà l'adherència del material al substrat. Aquest procés d'estabilització simplement és un altre tractament tèrmic durant un temps relativament curt, uns 30 minuts a una temperatura per sota de la temperatura de síntesi del material però superior a la temperatura màxima d'operació del sensor.

Un cop el sensor ha superat aquesta fase ja està a punt per ser testat en el sistema d'adquisició de dades i control d'atmosfera.

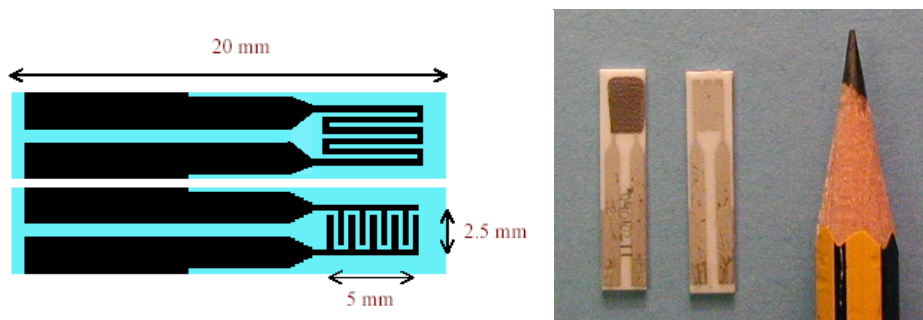
Els sensors que hem utilitzat estan fabricats sobre substrats d'alúmina. Aquests tipus de substrats estan basats en les propietats de l'alúmina, un conductor tèrmic acceptable i alhora un mal conductor electrònic. Com es pot veure en la figura 3.6, el sensor consta de dues cares. En una de les cares hi

ha la resistència calefactora per proporcionar la temperatura adequada al material actiu i en l'altre els elèctrodes per mesurar-ne la resistència.

Els elèctrodes i la resistència calefactora es dipositen mitjançant tècniques de serigrafia sobre un substrat d'alúmina utilitzant pasta de platí. Un tractament tèrmic a uns 1100 °C assegura l'estabilitat i l'adherència de les capes.

El material actiu es diposita sobre els elèctrodes mitjançant la mateixa tècnica. El gruix de la capa sensora es troba al voltant d'unes 200 micres.

Aquest tipus de sensors s'ha utilitzat per fer els estudis bàsics de resposta dels sensors, temperatura de funcionament, etc... De fet, aquesta configuració presenta certs avantatges respecte a d'altres mètodes (com els micromecanitzats) com són el cost, la facilitat per fer el dipòsit de les capes i també la senzillesa de l'acoblament dels sensors en l'equip de test. Tot i això també presenten alguns inconvenients com són la gran potència consumida i la inèrcia tèrmica que presenten a l'hora de fer canvis en la temperatura d'operació.



**Figura 3.6.** A l'esquerra, esquema d'un sensor d'alúmina, la imatge superior correspon a la cara posterior amb la resistència calefactora i l'anterior als elèctrodes en forma de pinta. A la dreta, imatge d'un sensor real amb la capa del material actiu dipositada.

### 3.3.2.- Sistema de test

El sistema de test consta de diferents parts, l'objectiu comú de les quals és fer passar per una cambra estanca una barreja de gasos desitjada i mesurar la resposta dels sensors que conté dins. Per obtenir la mescla de gasos desitjada es disposa d'un sistema de reguladors de flux controlat per un PC. El sistema d'adquisició de la resistència dels sensors i de comandament de la temperatura està també controlat pel mateix programa, proporcionant així un control total sobre els sensors i l'atmosfera a la qual estan sotmesos.

La cambra de test és d'acer inoxidable i està refrigerada per aigua per tal d'evitar-ne el sobreescalfament.

Per a les mesures dels sensors inicialment se segueix un període d'estabilització a temperatura elevada per evitar possibles derives. A continuació s'han fet estudis de la temperatura òptima de funcionament per a cada gas separatament i un cop obtinguda s'ha mesurat la resposta del sensor en tot el rang de concentracions del gas a detectar (veure [30] – [32]) per a més informació).



### 3.4.- Referències

- [1] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. DiBattista, A. Vaisliev. Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 244.
- [2] V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov. Factors influencing the gas sensing characteristics of thin dioxide films deposited by spray pyrolysis: understanding and possibilities of control. *Thin Solid Films* 391 (2001) 167.
- [3] V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, J. Schwank, V. Lantto, S. Saukko. Morphological rank of nano-scale tin dioxide films deposited by spray pyrolysis from SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O water solution. *Thin Solid Films* 408 (2002) 51.
- [4] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L.M. Peng, D. Zhao, Room-temperature synthesis in acidic media of large-pore three-dimensional bicontinuous mesoporous silica with Ia3d symmetry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (20), 2002, 3876.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, et al., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [6] C. Yu, B. Tian, D. Zhao, Recent advances in the synthesis of nonsiliceous mesoporous materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7 (2003) 191.
- [7] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* 279 (1998) 548.
- [8] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, C.H. Shin. Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17718.
- [9] Y.J. Han, J.M. Kim, G.D. Stucky, Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica SBA-15, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2068.
- [10] A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima, M. Ichikawa, Novel templating synthesis of necklace-shaped mono- and bimetallic nanowires in hybrid organic–inorganic mesoporous material, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3373.



- 
- [11] Z. Zhang, S. Kai, D.A. Blom, J. Shen, Synthesis of ordered metallic nanowires inside ordered mesoporous materials through electroless deposition, *Chem. Mater.* 14 (2002) 965.
- [12] K. Zhu, H. He, S. Xie, X. Zhang, W. Zhou, S. Jin, B. Yue, Crystalline WO<sub>3</sub> nanowires synthesized by templating method, *Chem. Phys. Lett.* 377 (2003) 317.
- [13] H. Yang, Q. Shi, B. Tian, Q. Lu, F. Gao, S. Xie, J. Fan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, One-step nanocasting synthesis of highly ordered single crystalline indium oxide nanowire arrays from mesostructured frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4724.
- [14] B. Tian, X. Liu, L. Solovyov, Z. Liu, H. Yang, Z. Zhang, S. Xie, F. Zhang, B. Tu, C. Yu, O. Terasaki, D. Zhao, Facile synthesis and characterization of novel mesoporous and mesorelief oxides with gyroidal gyroidal structures, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 865.
- [15] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover publications, Inc. New York 1990.
- [16] R. Jenkins, Instrumentation, in *Reviews in Mineralogy* vol. 20: Modern powder diffraction, The Mineralogical Society of America, Washington, D.C., pp 19-43 (1989).
- [17] J. Chastain, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation: Minnesota, 1992.
- [18] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis* vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron spectroscopy, John Wiley and Sons, 1990.
- [19] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *Introduction to infrared and Raman spectrosocopy*, Academic Press Inc., New York and London, 3 rd ed. 1990.
- [20] J.G. Grasselli, B.J. Bulkin, *Analytical Raman spectroscopy*, John Wiley and Sons New York (1991).
- [21] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, New York 1997.
- [22] P.J. Grundy, G.A. Jones, *Electron microscopy in the study of materials*, ed. B.R. Coles, Edward Arnold, London 1976.
- [23] G. Thomas, M.J. Goringe, *Transmission Electron Microscopy of materials*, John Wiley and sons, USA 1979.

## Tècniques experimentals

---

- [24] Practical Methods in Electron Microscopy. by A.M. Glauert Elsevier Science (December 1975).
- [25] Physical Principles of Electron Microscopy : An Introduction to TEM, SEM, and AEM Ray F. Egerton. Kluwer Academic-Plenum Publishers (2005).
- [26] Scanning electron microscopy and X-Ray micronanalysis. J.I. Glodstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael 3<sup>a</sup>Ed. Kluwer Academic-Plenum Publishers (2003)
- [27] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, C. López-Cartes, J. A. Pérez-Omil, and J. M. Rodríguez-Izquierdo, Ultramicroscopy 72, 135 (1998).
- [28] B. M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts, Catalysis Today 79 (1999) 441 – 451.
- [29] J.J. Benitez, M.A. Centeno, O.M. Merdrignac, J. Guyader, Y. Laurent, J.A. Odriozola, DRIFTS chamber for in situ and simultaneous study of infrared and electrical response of sensors. Appl. Spectrosc. 49 (1995) 1094–1096. 290.
- [30] A. Marsal. Test i Caracterització de sensors de CO<sub>2</sub> basats en nanomaterials. Phd dissertation, Barcelona 2005.
- [31] J. Cerdà. Integrated gas sensors for combustion control in domestic boilers. Phd dissertation, Barcelona 2003.
- [32] A. Cirera. New technologies and their characterisation for nanostructured SnO<sub>2</sub> gas sensor devices. Universitat de Barcelona (2000).

