

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas  
Graduação em Engenharia de Informação

**Thamires Tecila De Souza**

**ESTUDO SOBRE APLICAÇÕES DE ÓXIDO DE NIÓBIO EM SENSORES DE  
GASES E DISPOSITIVOS INTEGRADOS**

Santo André, SP

2022

THAMIRES TECILA DE SOUZA

**ESTUDO SOBRE APLICAÇÕES DE ÓXIDO DE NIÓBIO EM SENSORES DE  
GASES E DISPOSITIVOS INTEGRADOS**

Trabalho de Graduação apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Informação da Universidade Federal do ABC, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Informação.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Katia Franklin Albertin Torres

Santo André  
2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

de Souza, Thamires Tecila

Estudo sobre aplicações de óxido de nióbio em sensores de gases e dispositivos integrados / Thamires Tecila de Souza. — 2022.

58 fls. : il.

Orientadora: Katia Franklin Albertin Torres

Trabalho de Conclusão de Curso — Universidade Federal do ABC, Bacharelado em Engenharia de Informação, Santo André, 2022.

1. óxido de nióbio. 2. sensores de gases. 3. dispositivos integrados. I. Torres, Katia Franklin Albertin. II. Bacharelado em Engenharia de Informação, 2022. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida, pela saúde e por ter chegado até aqui.

À minha mãe e à minha avó, por serem a base de quem que sou hoje e por todo amor, carinho, apoio e compreensão.

Ao meu esposo, pelo companheirismo, amor e paciência.

À minha orientadora, pelo suporte e pela paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores com os quais tive o prazer de evoluir durante esses anos e que me possibilitaram chegar ao final deste ciclo de modo satisfatório.

*“O que sabemos é uma gota;  
o que ignoramos é um oceano.”*

- Isaac Newton

## RESUMO

O nióbio é um elemento abundante no Brasil, que é o país com as maiores reservas dessa substância. Comercialmente ele é muito utilizado em ligas metálicas, superligas e ímãs supercondutores. Porém, o nióbio na forma de óxido vem sendo objeto de inúmeros estudos que analisam possíveis aplicações nas mais diversas áreas. Dentre seus vários óxidos, o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é o estado termodinâmico mais estável e também o mais atrativo para pesquisadores. Em especial na área de tecnologia, o pentóxido de nióbio é investigado para obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes ópticas, capacitores sólidos eletrolíticos, dentre muitas outras aplicações. O interesse maior, para este trabalho, é no estudo do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como um material promissor para aplicação no sensoriamento de gases. Neste trabalho, foi feita uma revisão bibliográfica sobre o óxido de nióbio e suas nanoestruturas e foram examinados alguns estudos recentes que se utilizam das nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na composição de sensores e dispositivos integrados. Na maioria das pesquisas analisadas, o nióbio se provou uma alternativa viável, com bom desempenho no sensoriamento, especialmente de hidrogênio. Somente em alguns casos, o uso de nióbio não foi capaz de proporcionar um comportamento aceitável. Nessas situações, foram sugeridas alternativas que podem aprimorar os estudos e tornar o uso do nióbio uma alternativa considerável.

**Palavras-chaves:** Pentóxido de nióbio, nanoestruturas, sensores de gases.

## ABSTRACT

Niobium is an abundant element in Brazil, the country with the largest reserves of this substance. Commercially it is widely used in metal alloys, superalloys and superconducting magnets. However, niobium in the oxide form has been the subject of numerous studies to analyze possible applications in different areas. Among its various oxides, niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) is the most stable thermodynamic state and also the most attractive to researchers. Especially in technology, niobium pentoxide is investigated to obtain electronic ceramics, optical lenses, solid electrolytic capacitors, among many other applications. The main interest for this work is in the study of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as a promising material for application in gas sensing. In this work, a literature review was carried out on niobium oxide and its nanostructures and some recent studies that use  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanostructures in the composition of sensors and integrated devices were examined. In most researches, niobium is proven as an alternative, performing well as a sensor, especially in hydrogen sensing. Only in some cases, the use of niobium was not able to provide an acceptable behavior. In these situations, alternatives were suggested of studies that can improve and make niobium an alternative that can be used.

**Keywords:** Niobium pentoxide, nanostructures, gas sensors.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| <a href="#">Figura 1 - MEV com estruturas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></a>                         | 22 |
| <a href="#">Figura 2 - Imunossupressor eletroquímico</a>   | 25 |
| <a href="#">Figura 3 - Comparação de CV em eletrodos</a>   | 27 |
| <a href="#">Figura 4 - Estrutura de fase e morfologia de nanofios de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></a> | 34 |
| <a href="#">Figura 5 - Microestrutura do nanofio de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></a>                  | 35 |
| <a href="#">Figura 6 - Esquema do sensor Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></a>                          | 36 |
| <a href="#">Figura 7 - Comparação de anodização e re-anodização</a>                                  | 38 |
| <a href="#">Figura 8 - Etapas para a fabricação de microssensores no chip</a>                        | 40 |
| <a href="#">Figura 9 - Respostas resistivas experimentais dos chips do sensor</a>                    | 42 |
| <a href="#">Figura 10 - Estrutura do sensor com eletrodos interdigitados</a>                         | 48 |
| <a href="#">Figura 11 - Relação da corrente com oxigênio e NH<sub>3</sub></a>                        | 50 |
| <a href="#">Figura 12 - Influência da umidade na sensibilidade ao NH<sub>3</sub></a>                 | 52 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <a href="#">Tabela 1 - Sensores de hidrogênio</a> . . . . .               | 31 |
| <a href="#">Tabela 2 - Sensores baseados em óxido de níobio</a> . . . . . | 47 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|              |  |
|--------------|--|
| <b>AAP</b>   | Alumina anódica porosa                   |
| <b>ALP</b>   | Fosfatase alcalina                       |
| <b>dsDNA</b> | DNA de fita dupla                        |
| <b>HRTEM</b> | TEM de alta resolução                    |
| <b>IgG</b>   | Imunoglobulina G                         |
| <b>MEV</b>   | Microscopia eletrônica de varredura      |
| <b>SAED</b>  | Difração de elétrons de área selecionada |
| <b>SAM</b>   | Monocamada auto montada                  |
| <b>SCCM</b>  | Centímetros cúbicos padrão por minuto    |
| <b>SEM</b>   | Microscopia eletrônica de varredura      |
| <b>ssDNA</b> | DNA de fita simples                      |
| <b>TEM</b>   | Microscopia eletrônica de transmissão    |
| <b>XRD</b>   | Difração de raio-x                       |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|           |  |
|-----------|--|
| $f(O_2)$  | Fluxo de gás oxigênio                    |
| $R_0$     | Resistência inicial                      |
| $R_{air}$ | Resistência do ar                        |
| $R_g$     | Resistência após exposição ao hidrogênio |
| $R_{gb}$  | Resistência de contorno de grão          |
| $S$       | Sensitividade à resistência              |
| $t_{rec}$ | Tempo de recuperação                     |
| $t_{res}$ | Tempo de resposta                        |

# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>   | <b>13</b> |
| <b>2. OBJETIVOS</b>  | <b>15</b> |
| <b>3. METODOLOGIA</b>  | <b>15</b> |
| <b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>  | <b>16</b> |
| <b>4.1 O elemento Nb</b>   | <b>16</b> |
| 4.1.1 História   | 16        |
| 4.1.2 Reservas   | 17        |
| <b>4.2 Aplicações</b>  | <b>18</b> |
| <b>4.3 Óxidos de nióbio</b>  | <b>19</b> |
| <b>4.4 Óxido poroso de nióbio auto-organizado em nióbio</b>  | <b>22</b> |
| <b>4.5 Estudos recentes sobre possíveis aplicações de nanoestruturas de óxido de nióbio em sensores</b>                        | <b>24</b> |
| 4.5.1 Imunossensor eletroquímico baseado em óxido de nióbio nanoporoso   | 24        |
| 4.5.2 Detecção rápida e altamente sensível de hidrogênio de nanofios de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em temperatura ambiente | 27        |
| <b>4.6 Mecanismos envolvidos no sensoriamento de hidrogênio a base de óxido de nióbio anodizado</b>                            | <b>33</b> |
| <b>4.7 Integração e Miniaturização de sensores de gases</b>  | <b>44</b> |
| 4.7.1 Vantagens dos sensores de gás integrados   | 45        |
| 4.7.2 Exemplo de sensor integrado de gases baseado em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 47        |
| <b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>   | <b>53</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>  | <b>54</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

O nióbio (Nb) foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett que a princípio chamou o elemento de colúmbio. Hoje se entende que o que Hatchett havia descoberto era, provavelmente, uma mistura de nióbio e tântalo. Somente após vários anos de discussão, em 1866, é que as diferenças entre o tântalo e o nióbio foram comprovadas pelo químico suíço Jean Charles Galissard de Marignac (CERNIAK, 2012). O nióbio ganhou notoriedade na indústria e na história apenas depois de serem descobertos grandes depósitos no Canadá e no Brasil, na metade dos anos 1950. Nos dias atuais, cerca de 80% do fornecimento mundial de nióbio vem de reservas brasileiras (AGGARWAL et al., 2006).

O interesse crescente pelo nióbio está diretamente relacionado com seus múltiplos usos na produção de materiais de alta tecnologia. Ele é um elemento supercondutor usado para vários propósitos na indústria metalúrgica, como engenharia aeroespacial, programas espaciais e aplicações que necessitam de alta resistência térmica. As aplicações mais inovadoras desse elemento incluem aplicação de compostos de Nb como interface estabilizadora para aplicações de alta temperatura dada sua estabilidade em condições de oxidação, enquanto outras aplicações incluem dispositivos nanoeletrônicos desenvolvidos para uso em memória e armazenamento de dados composto de pentóxido de nióbio (MANZETTI, 2018).

Nos últimos anos, têm sido feitos vários estudos sobre as propriedades físicas do óxido de nióbio. O  $Nb_2O_5$  é o estado do sistema nióbio-óxido mais estável termodinamicamente, e também possui uma condutividade elétrica muito inferior comparado aos outros óxidos. O  $Nb_2O_5$  pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos vários estados polimorfos cristalinos diferentes. Os polimorfos do  $Nb_2O_5$  podem ter uma cor branca (forma de pó) ou transparente (não-cristais individuais). A maior parte das propriedades físicas do  $Nb_2O_5$  depende do seu polimorfismo e dos parâmetros de síntese e técnica utilizados (ROMERO, 2016).

O óxido de nióbio, em geral, é capaz de produzir várias propriedades distintas e de grande interesse, o que o torna um grupo de materiais bastante versátil. Os

pentóxidos de nióbio, mais especificamente, têm mostrado um grande potencial em várias aplicações tecnológicas, como capacitores sólidos eletrolíticos (LIAO et al., 2020), óxidos condutores transparentes (FALLAH et al., 2014), dispositivos fotossensíveis (RANI et al., 2019), cerâmicas eletrônicas (CHAUHAN et al., 2016), lentes ópticas (SRIHARI et al., 2017), sensores de pH (XU et al., 2021), filtros especiais para receptores de TV (SOUZA et al., 2015), catálise (GI et al., 2020) e outras aplicações. O  $Nb_2O_5$  tem sido produzido considerando a sua aplicação em materiais eletrocromáticos como janelas inteligentes e espelhos retrovisores. Já o metal em pó é utilizado na produção de capacitores para circuitos elétricos (ROMERO, 2016).

Outra aplicação de grande relevância é no sensoriamento de gases. O pentóxido de nióbio, como um importante semicondutor do tipo n, semelhante ao dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e óxido de zinco (ZnO), possui excelente desempenho na detecção de gás e tem atraído grande interesse para a aplicação em sensores, em especial na detecção de oxigênio e hidrogênio (WANG, 2012).

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral realizar uma revisão bibliográfica acerca da aplicação do óxido de nióbio em sensores de gases e a utilização em dispositivos integrados.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- I. Estudar sobre algumas formas de nanoestruturas de óxido de nióbio.
- II. Compreender como essas nanoestruturas são obtidas.
- III. Estudar a aplicação de nanoestruturas de óxido de nióbio em sensores.
- IV. Estudar o funcionamento e mecanismos envolvidos nos sensores de gases baseados em óxido de nióbio.
- V. Compreender a importância de integração desses sensores e apresentar exemplos.

## 3. METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho teve como princípios a busca por informações sobre o óxido de nióbio, nanoestruturas de óxido de nióbio, aplicação em sensores e dispositivos integrados baseados neste material. Os seguintes bancos de dados foram utilizados para a pesquisa:

- I. Portal de divulgação de artigos científicos Science Direct;
- II. Research Gate;
- III. Ferramenta de busca de documentos acadêmicos Google Scholar.

As palavras-chave mais utilizadas para a busca foram: “nióbio”, “óxido de nióbio”, “sensores de gás”, “nanotubos”, “nanofios”, “nanoestruturas”, “niobium”, “niobium oxide”, “gas sensing”, “nanowires”, “nanorods”, “nanostructures”.

## **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1 O elemento Nb**

O nióbio é o elemento de número atômico 41 da tabela periódica. É classificado como um metal de transição e possui baixa resistência à oxidação. Em condições naturais de temperatura e pressão (CNTP) é encontrado em estado sólido e seus pontos de fusão e de ebulição são de 2.468 °C e 4.744 °C, respectivamente (JÚNIOR, 2012). Sua densidade em estado sólido é 8,57g/cm<sup>3</sup> e em estado líquido é 7,7g/cm<sup>3</sup>. Encontra-se no mesmo grupo do elemento tântalo, por isso ambos possuem várias propriedades semelhantes.

As propriedades físicas e mecânicas do Nb sofrem grande influência da pureza do metal. Por conta disso, pequenas quantidades de impurezas intersticiais podem causar degradação ou modificação das propriedades do metal. As principais impurezas de produtos semi acabados de Nb classe técnica, de acordo com a especificação ASTM, são oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono, ferro, molibdênio e tungstênio (GRILL, 2007, apud MARIANO, 2008).

#### **4.1.1 História**

De acordo com o Instituto de Física - UFRJ (2010), citado por Cerniak, o nióbio foi descoberto por Charles Hatchett em 1801 em um mineral columbita que foi enviado de Connecticut, EUA, para a Inglaterra, por isso foi primeiramente chamado de colúmbio. Hatchett aqueceu o mineral com carbono de potássio e dissolveu o produto em água, em seguida. Então, neutralizou a solução com ácido, fazendo precipitar um óxido, que ele deduziu que continha um novo metal e anunciou a sua nova descoberta, ainda que não tivesse conseguido o elemento na forma pura (CERNIAK, 2012).

Ekeberg, um cientista sueco, descobriu o tântalo em 1802. O nióbio e o tântalo geralmente encontram-se juntos na natureza e, como são difíceis de separar e quimicamente muito semelhantes, durante muito tempo confundiu-se os dois elementos e pensou-se que Hatchett tinha isolado uma forma de tântalo. Apenas em 1846 essa confusão foi esclarecida, quando Heinrich Rose e Jean Charles Galissard

de Marignac redescobriram o elemento. Eles estudaram o mineral columbita e conseguiram encontrar dois elementos distintos, o tântalo e o nióbio, que Hatchett havia chamado de colúmbio. Somente mais tarde, em 1864, Blomstrand isolou o elemento puro através da redução de cloreto de nióbio aquecido em atmosfera de hidrogênio (CERNIAK, 2012).

Na década de 1950 houve um grande aumento da procura do nióbio, devido ao início da corrida espacial. Durante este período foram desenvolvidas ligas de Nb para a utilização na indústria espacial (STILES et al., 2018), aeronáutica (CHEREPOVA et al., 2016), nuclear (LI et al., 2014) e siderúrgica (MOHRBACHER et al., 2020), uma vez que o Nb e suas ligas têm excelente resistência a corrosão em diferentes meios corrosivos (SILVA, 2007).

Mais recentemente o Nb tem sido usado como proteção catódica em tubulações de óleos, pontes e tanques de estocagem (GRAHAM et al., 2006 apud SILVA, 2007).

#### **4.1.2 Reservas**

Segundo o Tantalum-Niobium International Study Center (apud CERNIAK, 2012), o Brasil detém mais de 95% das reservas mundiais de nióbio. Em segundo lugar vem o Canadá, com 1,35% e a Austrália com 0,46% (LUCENA, 2010). De acordo com Andrade et al. (2000) outros países que também têm reservas, porém, em quantidades menores são: Estados Unidos, Noruega, Finlândia, Groenlândia, Uganda, Kênia, Tanzânia, Zimbábue e Angola.

Em 2010 foram produzidas 83 mil toneladas de nióbio no mundo todo, segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2010). Desse total, 80 mil toneladas foram produzidas em território nacional.

No Brasil, as reservas medidas de nióbio em 2010 aprovadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) totalizaram 842.460.000 toneladas, com um teor médio de 0,73% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Desse total, 75,08% estão localizados em Minas Gerais, nas cidades de Araxá e Tapira, 21,34% no Amazonas,

nas cidades de São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo e 3,58% em Goiás nas cidades de Catalão e Ouidor.

## 4.2 Aplicações

O nióbio possui aplicações e estudos de aplicações em diversas áreas da tecnologia nos dias atuais, desde siderurgia a setores de tecnologia (JÚNIOR, 2012).

De acordo com um balanço feito pela Agência Nacional de Mineração em 2001, 75% do nióbio produzido no mundo é usado para produção de microligas, através do ferronióbio (FeNb); 12% é usado em aços inoxidáveis e resistentes ao calor; 10% do nióbio produzido, na forma de óxido de nióbio, é utilizado como superligas e 3% é produzido para usos diversos (SILVA, 2001).

O nióbio é utilizado em microligas na forma de ferronióbio (FeNb). Tais microligas são ligas de aço carbono comum com uma pequena quantidade de nióbio (aproximadamente 400 gramas de FeNb por tonelada de aço). Essa mistura faz com que algumas características muito importantes do material, como resistência mecânica, soldabilidade, conformabilidade e tenacidade, sejam melhoradas. Ainda é possível adicionar vanádio e titânio nesses aços microligados, o que faz essas microligas terem propriedades muito interessantes para serem utilizadas nos mais diversos setores. O uso desse tipo de aço também proporciona uma boa soldabilidade, característica importante para agilizar o processo de construção dos dutos. Essas tiras de aço laminadas a quente também são utilizadas na fabricação de automóveis, em chassis de caminhões, nas rodas, em estruturas e componentes do motor, pois são componentes que necessitam de boa soldabilidade e conformabilidade. Também encontra uso em vagões ferroviários, guindastes, contêineres e veículos off-road. Por outro lado, tiras laminadas a frio são utilizadas em carrocerias de automóveis. A aplicação desses aços na indústria automotiva cresceu bastante a partir da primeira crise do petróleo, pois as montadoras precisavam reduzir o peso dos automóveis para economizar combustível (CERNIAK, 2012).

Outra aplicação do nióbio de extrema importância é como elemento de liga para melhorar as propriedades de alguns produtos de aço, em especial aços de alta resistência e baixa liga, além de superligas que precisam operar condições diversas de temperatura, como aeronaves (SILVA, 2007). Um exemplo a ser citado é a produção do motor a jato CFM56, produzido pela General Electric (GE) e bastante usado pela Airbus, nos modelos A320 e A340, e pela Boeing, no modelo 737. Este motor contém aproximadamente 300 quilogramas de nióbio de alta pureza (JÚNIOR, 2012).

Muitas das superligas com teor de nióbio são produzidas especificamente para serem utilizadas em atmosferas oxidantes, corrosivas e em altas temperaturas, acima até de 600 °C. Dentre as mais diversas superligas existentes no mercado, que são próprias para operarem nos meios descritos, a mais importante delas é a Inconel 718, feita à base de níquel e com teor de 5,5% de Nb. Essa superliga é de extrema importância para motores a jato, mas também é adequada para uso em indústrias nucleares, petroquímica e criogênica. A Inconel 718 é importante para aplicação em aeronaves porque a baixa densidade e a capacidade de operar em altas temperaturas são as características mais buscadas em materiais utilizados nos motores de aeronaves (CERNIAK, 2012).

### **4.3 Óxidos de nióbio**

Os óxidos de nióbio podem existir em diferentes formas, por exemplo, pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), dióxido de nióbio ( $\text{NbO}_2$ ) e monóxido de nióbio ( $\text{NbO}$ ) (LOPES et al, 2015).

Dentre estes sistemas nióbio-oxigênio, o pentóxido de nióbio é o estado mais estável termodinamicamente. Esse arranjo possui um estado de carga de 5+, o que faz com que a estrutura eletrônica do átomo de Nb seja  $[\text{Kr}] 4d^0$ , o que significa que todos os elétrons 4d estão ligados a banda 2p, justificando assim o fato de que o pentóxido de nióbio possui uma condutividade elétrica muito inferior aos outros óxidos de nióbio. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos estados polimorfos cristalinos diferentes (ROMERO, 2016).

O pentóxido de nióbio, também chamado de óxido de nióbio V ou nióbia, tem suas características descritas por Bolzon, citado por Azevedo (2010):

De aparência branca, o óxido de nióbio se apresenta na natureza no estado sólido, é estável, insolúvel em água e inerte. Apresenta uma característica anforética, ou seja, se comporta como ácido em meio básico e o contrário em meio ácido. É muito utilizado em processos de catálise como desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação e em reações de oxidação. Nessas reações, o óxido de nióbio é utilizado puro ou como promotor e suporte.

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um semicondutor do tipo "n" com *band gap* que varia de 3,1 a 4,0 eV. Possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico. Vários estudos sobre as estruturas polimórficas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram realizados e diferentes resultados foram obtidos. Brauer, em 1941, encontrou o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em três fases cristalográficas que ocorrem em diferentes temperaturas: fase T (até 900 °C), fase M (900 a 1.100 °C) e fase H (acima de 1.100 °C). Já em 1966, Schafer e colaboradores encontraram três fases alotrópicas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  correspondentes às fases descritas anteriormente por Brauer, no entanto com temperaturas de transições levemente diferentes (LOPES et al, 2015).

Em 1955 Frevel e Rinn encontraram uma fase denominada TT, formada em temperaturas inferiores à fase T proposta por Brauer. As duas fases cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que se formam em temperaturas baixas, TT e T, possuem estruturas semelhantes observadas em padrões de difração de raios X similares, em que a maioria das reflexões existentes na fase T (ortorrômbica), ocorrem também na fase TT (pseudo-hexagonal). Mas a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes puros como material precursor. Esta observação sugere que a fase TT é simplesmente uma fase metaestável da fase T que apresenta menor cristalinidade e é estabilizada por impurezas (LOPES et al, 2015).

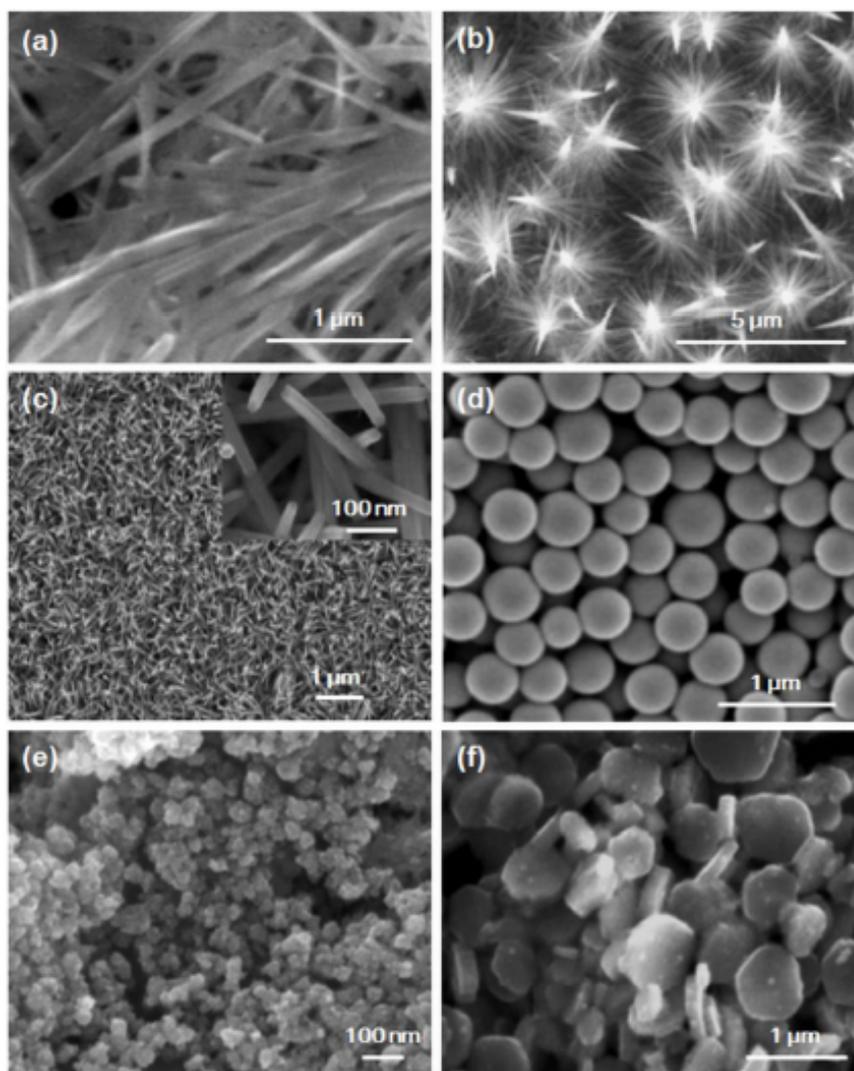
Shafer e colaboradores relataram, em 1958, a síntese de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sob alta pressão de vapor, e encontraram quatro formas polimórficas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  denominadas

III, II, I baixa e I alta, que foram formadas progressivamente com o aumento da temperatura. Waring e colaboradores propuseram a fase L, que é similar à fase T encontrada por Brauer. Eles mostraram que esta fase existe tanto em baixas temperaturas e altas pressões, como a altas temperaturas e altas pressões. Portanto, pode ser verificado que apesar das diversas nomenclaturas adotadas para as fases do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , muitas destas são correspondentes (LOPES et al, 2015).

Do ponto de vista tecnológico, o pentóxido de nióbio é um semicondutor de grande importância. Suas propriedades químicas e físicas são relevantes para aplicação como adsorvente, sensor de gases, células solares e em componentes electrocrômicos. São também conhecidas várias aplicações catalíticas dos óxidos nióbio, utilizados como fase ativa ou como suporte. Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e também prolongam a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem sido largamente estudado como catalisador em vários tipos de reações tais como a esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação. Além disso, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta. Esta larga absorção, associada à adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um candidato conveniente para aplicações em fotocatalise heterogênea (LOPES et al, 2015).

Muitos esforços foram e ainda são empregados para fabricar  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com micro e nano estruturas, por exemplo, nanotubos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  podem ser obtidos através de um processo de introdução de vazios induzido pela transformação de fase, superestruturas de fios  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em cubos de LiF também foram relatadas e partículas de  $\text{LiNbO}_3$  com a forma sintonizável podem ser fabricadas através de uma rota amino-assistida (LIU, 2009). Na figura 1 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de algumas nanoestruturas obtidas com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Figura 1 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com estruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  do tipo (a) nanofolhas (KAPLAN et al, 2001), (b) nanoarvores (LANTELME et al, 2000), (c) nanobastões (NAKAZAWA et al, 2007), (d) esferas mesoporosas (KUMAGAI et al, 1987), (e) nanopartículas (KUMAGAI et al, 1999) e (f) nonopeletes hexagonais (WEI et al, 2008).  
Fonte: RANI, 2014.



#### 4.4 Óxido poroso de nióbio auto-organizado em nióbio

Sensores de gás baseados em nanoestruturas de óxido metálico são amplamente estudados na literatura por sua alta sensibilidade a diferentes espécies gasosas. O tamanho reduzido dos sensores permite a realização de dispositivos integrados para detectar a presença de gases tóxicos.

Nanoestruturas semicondutoras unidimensionais (1D) têm sido empregadas como materiais de detecção em vez de filmes finos para melhorar o desempenho de detecção de hidrogênio em temperatura ambiente, de acordo com Wang e associados (2018). É bem conhecido que as ligações pendentes na superfície dos nanomateriais podem fornecer locais geometricamente e eletronicamente favoráveis para a quimissorção da molécula, que é um pré-requisito importante para o desempenho de detecção de gás. As áreas de superfície específicas mais altas da nanoestrutura 1D aumentam a área de contato com o ar ambiente e, portanto, levam a uma rápida e aumentada quimissorção de moléculas de gás. Além disso, o diâmetro fino da nanoestrutura 1D aumentará a contribuição do efeito de superfície para a condutividade. O tratamento hidrotérmico de uma folha de nióbio é um dos primeiros métodos propostos na literatura para fabricar nanoestruturas de óxido de nióbio. Normalmente as nanoestruturas obtidas devem ser removidas da folha e colocadas em um substrato para produzir o sensor. No entanto, Bertuna e colaboradores (2014) realizaram um estudo no qual as nanoestruturas foram obtidas cultivadas diretamente no transdutor ativo, utilizando o processo tratamento hidrotérmico.

O pentóxido de nióbio possui excelente desempenho de detecção de gás e tem atraído grandes interesses para a aplicação em sensores de gás oxigênio e hidrogênio. Para as nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1D, vários métodos de síntese foram relatados, incluindo nanofios de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizados por oxidação térmica, plasma de oxigênio e métodos de sal fundido. Dentre eles, o método de oxidação térmica é um método simples para obter nanofios de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com área superficial específica, que será um candidato promissor a materiais sensores em vez de filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Sieber e colaboradores relataram em 2005 a fabricação de estruturas porosas auto-organizadas de óxido de nióbio, obtidas a partir da oxidação anódica do nióbio. A possibilidade de se obter estruturas de óxido poroso bem definidas em Nb destaca o alto potencial de aplicação desse material em sensores de gás, catalisadores, dispositivos ópticos e eletrocromáticos, que poderiam se beneficiar fortemente do aumento correspondente na área superficial. Diferentes métodos de preparação não eletroquímica foram investigados por Sieber e associados (2005) para a fabricação de óxido de nióbio nanoestruturado que poderiam melhorar

drasticamente a funcionalidade dos dispositivos, como, por exemplo, pulverização catódica reativa, processos sol-gel e uso de técnicas de moldagem. A anodização do nióbio tem sido intensamente estudada em vários eletrólitos (em soluções de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido de sódio e carbonato de sódio) em tensões tipicamente de até 200V. Sob essas condições eletrolíticas, e se o potencial for mantido abaixo do potencial de ruptura dielétrico, uma camada uniforme de óxido de nióbio amorfo é obtida (SIEBER et al., 2005).

Sieber et al. acreditam que a chave para o crescimento auto-organizado dos poros é o eletrólito - no caso do estudo em questão, foi usado um eletrólito de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) contendo baixa concentração de ácido fluorídrico (HF). Camadas uniformes de óxido de nióbio poroso podem ser formadas sob condições eletroquímicas otimizadas. Foram obtidos diâmetros de poros regulares de 20 a 30 nm. A espessura da camada porosa e sua microestrutura dependem significativamente da concentração de HF no eletrólito e do tempo de anodização. Camadas porosas uniformes bem ordenadas de até 500 nm de espessura foram formadas. A formação de camadas mais espessas é dificultada pelo processo de dissolução e pela tendência de delaminação do filme.

Nos próximos tópicos serão dados exemplos de aplicação de nanoestruturas de óxido de nióbio em alguns tipos de sensores, finalizando com o interesse de integração desses sensores e exemplos.

## **4.5 Estudos recentes sobre possíveis aplicações de nanoestruturas de óxido de nióbio em sensores**

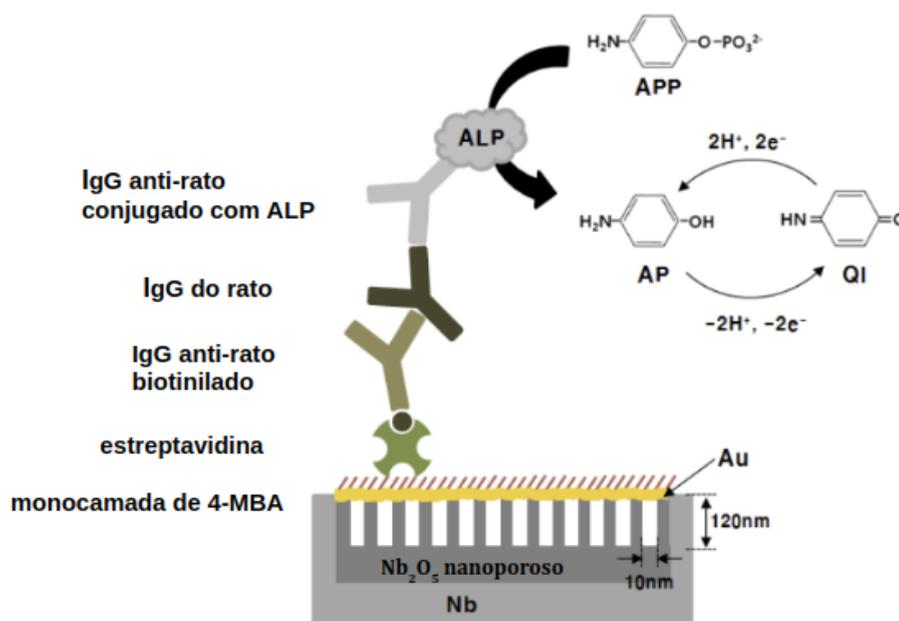
### **4.5.1 Imunossensor eletroquímico baseado em óxido de nióbio nanoporoso**

Em um estudo sobre imunossensores baseados em um eletrodo de óxido de nióbio nanoporoso, Lee e colaboradores (2010) determinaram que um dos fatores mais relevantes na imunossensibilidade eletroquímica é a qualidade do eletrodo sensor. No desenvolvimento de biossensores de alta sensibilidade e estáveis, um dos principais objetivos é criar novos tipos de eletrodos que permitam fazer medidas rápidas e simples de interações biológicas específicas. Choi et al., apud Lee et al.

relatam que aprimoramentos de sinal eletroquímico que podem facilmente distinguir entre DNA de fita simples (ssDNA) DNA de fita dupla (dsDNA) podem ser obtidos usando uma enzima para gerar um produto eletroativo em uma fina película de ouro pulverizada sobre óxido de nióbio anódico nanoporoso. Eles alegam que a plataforma de biossensor de óxido de ouro/metal oferece maior confiabilidade e sensibilidade em comparação aos eletrodos convencionais (Lee et al., 2010).

Foi feito um imunossensor eletroquímico para interação antígeno-anticorpo específico amplificado pela enzima em um filme fino de ouro pulverizado em óxido de nióbio nanoporoso anódico. A figura 2 mostra o sistema imunossensor que foi usado em seu trabalho. A monocamada auto montada (SAM) de ácido 4-mercaptobenzóico carboxilado foi preparada no eletrodo Au@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sem qualquer pré-tratamento, que fornece um local eficiente para imobilizar biomoléculas em superfícies de sensores. A estrutura SAM altamente compacta, que é formada pelo empilhamento  $\pi$  entre as moléculas, obstrui a reação de transferência direta de elétrons e reduz a corrente de fundo no eletrodo de ouro (Lee et al., 2010).

Figura 2 - Esquema de um imunossensor eletroquímico do tipo sanduíche em filmes finos de ouro pulverizados em óxido de nióbio nanoporoso. Fonte: Lee et al., 2010 (adaptado).

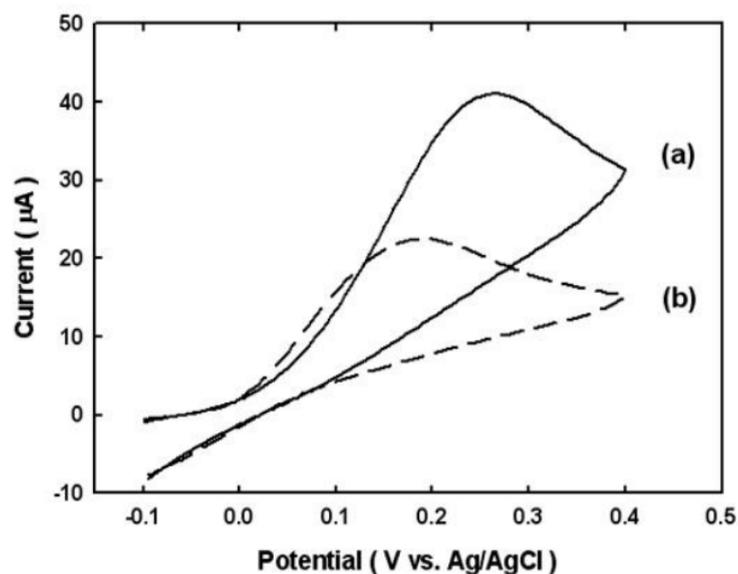


Lee e associados, mediram a interação bioespecífica entre antígeno e anticorpo com um imunossensor do tipo sanduíche usando fosfatase alcalina (ALP) como enzima no eletrodo de óxido de nióbio nanoporoso revestido por película de ouro. Isso permitiu determinar a sensibilidade do sinal eletroquímico em função da concentração de imunoglobulina G (IgG) de um rato. O óxido de nióbio nanoporoso oferece boa adesão e uma diminuição perceptível no limite de detecção de moléculas alvo, amplificando o sinal eletroquímico via eletro-oxidação do p-aminofenol (AP) no eletrodo. Isso é em parte atribuído à estabilidade estrutural da enzima imobilizada nas películas de ouro pulverizadas e em parte à maior rugosidade da superfície das películas de ouro pulverizadas. Este método gera um sinal eletroquímico com o dobro da sensibilidade de um eletrodo de ouro a granel. Lee et al. demonstram que Au@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser um eletrodo muito útil, não apenas para sensores de DNA, mas também como sensores de proteínas (Lee et al., 2010).

Comparado com os resultados obtidos usando imunossensores convencionais de eletrodo de ouro em massa, este novo eletrodo Au@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melhorou a sensibilidade da medição em mais de duas vezes, como mostrado na figura 3. Lee et al. especulam que o aumento do sinal é devido ao aumento da atividade associada ao ouro pulverizado no óxido metálico estável. Além disso, a extensão da adsorção biomolecular não específica é muito pequena e, como resultado, o sinal eletroquímico associado à reação de imunossensor pode ser aumentado por um aumento na adsorção específica. Esses achados podem permitir o desenvolvimento de imunossensores eletroquímicos altamente confiáveis e ultrasensíveis que apresentam um limite de detecção muito baixo para moléculas-alvo (Lee et al., 2010).

Figura 3 - Comparação dos dados de corrente (C) e tensão (V) em (a) Au@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (b) o eletrodo de ouro bruto. Todos os CV foram obtidos após incubação por 1 minuto em experimentos eletroquímicos contendo 1 mM de solução 4-Aminofenilfosfato e uma taxa de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. A concentração de IgG de camundongo é de 100 µg mL<sup>-1</sup>.

Fonte: Lee et al., 2010.



Em seu trabalho, Lee et al. usaram uma fina película de ouro pulverizada sobre óxido de nióbio anódico nanoporoso para desenvolver um método de detecção eletroquímico amplificado por enzima altamente sensível, usando o processo de reconhecimento bioquímico específico entre anticorpos e antígenos. Eles afirmam que o uso do novo imunossensor eletroquímico melhorou substancialmente os parâmetros críticos de desempenho, como sensibilidade e resistência à ligação não específica, quando comparado aos imunossensores baseados em eletrodos de ouro a granel mais comuns. Os resultados mostram que uma fina película de ouro sobre óxido de nióbio nanoporoso anódico pode ser usada como substrato para imunossensores eletroquímicos amplificados por enzima altamente sensíveis (Lee et al., 2010).

#### **4.5.2 Detecção rápida e altamente sensível de hidrogênio de nanofios de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em temperatura ambiente**

Wang e colaboradores (2012) relatam que sensores de gás de estado sólido são amplamente usados em monitoramento ambiental, controle de processos

químicos, etc. Como o gás  $H_2$  é considerado um bom transportador de energia limpa, sensores de hidrogênio foram aplicados em vários campos, como alertas de incêndio, detecção de vazamento de gás e controle de combustão. Além disso, também são úteis na medicina, com o hidrogênio indicando certos tipos de infecção bacteriana. Esse desenvolvimento rápido da economia de hidrogênio motivou a investigação de sensores  $H_2$  de alto desempenho (Wang et al., 2012).

O gás hidrogênio é insípido, incolor e inodoro, portanto não pode ser detectado por seres humanos. A baixa energia de ignição e ampla faixa inflamável torna facilmente inflamável e explosivo. Portanto, a detecção rápida e precisa de hidrogênio é necessária durante a produção, armazenamento e uso de hidrogênio e também é essencial para monitorar/controlar a concentração de hidrogênio de reatores nucleares, minas de carvão e fabricação de semicondutores, etc. (HÜBERT et al., 2011; BUTTNER et al., 2011; AROUTIOUNIAN, 2005 apud GU et al., 2012).

Os detectores de hidrogênio tradicionais, como cromatógrafos de gás, espectrômetros de massa e sensores de pressão de gás de ionização específicos, são limitados por seu grande tamanho, alto custo e resposta lenta e, às vezes, alta temperatura de uso, com potenciais riscos de segurança. Por isso, sensores de gás hidrogênio de tamanho menor, menor custo de produção e consumo de energia, bem como temperatura de operação mais baixa e resposta mais rápida são necessários para uso generalizado, como monitoramento portátil e in-situ. O rápido desenvolvimento da economia do hidrogênio tem promovido pesquisas sobre novos tipos de sensores de gás hidrogênio com detecção precisa de hidrogênio, operação próxima à temperatura ambiente, sem fontes de energia e compatibilidade com circuitos integrados microeletrônicos (GU et al., 2012).

Existem muitos tipos de sensores de hidrogênio disponíveis comercialmente, incluindo eletroquímicos, semicondutores, termoeletrônicos, metálicos, ópticos e acústicos, etc. Entre eles, os sensores semicondutores apresentam alta sensibilidade, resposta rápida, estabilidade a longo prazo e potencial de integração no desempenho de detecção de hidrogênio. Estes tipos de sensores de hidrogênio ainda sofrem com altas temperaturas de operação, o que resulta em alto consumo de energia e potenciais riscos de acidentes. Além disso, a seletividade cruzada para

outros gases combustíveis ou redutores é outra questão crítica, que deve ser restringida para aumentar a precisão do sensoriamento (GU et al., 2012).

Nanoestruturas semicondutoras, como nanofios e filmes finos, têm sido empregadas como materiais de detecção para a construção de sensores de hidrogênio de alto desempenho devido à sua alta área de superfície específica e novas propriedades de transporte de elétrons. Por exemplo, filmes finos mesoporosos ou matrizes de nanotubos sintetizados por oxidação anódica mostram propriedades de detecção de hidrogênio aprimoradas em comparação com sensores tradicionais baseados em filmes devido à maior área de superfície específica. Quanto à redução dimensional, as nanoestruturas 1D apresentam desempenho de detecção muito maior, como maior sensibilidade, maior limite de detecção, menor temperatura de operação e tempo de resposta do que filmes finos. Além disso, nanoestruturas semicondutoras de decoração de nanopartículas também têm sido amplamente investigadas para aumentar a sensibilidade e seletividade ao gás hidrogênio (GU et al., 2012).

Óxidos metálicos semicondutores são amplamente utilizados para detecção de  $H_2$  devido à variação de sua resistência quando expostos ao  $H_2$  em temperatura ambiente. No entanto, a maioria dos sensores  $H_2$  baseados em semicondutores têm uma deficiência notável de desempenho de detecção em temperatura ambiente, tendo que funcionar em uma temperatura mais alta, normalmente várias centenas de graus Celsius. Como resultado, unidades de aquecimento são indispensáveis para sensores  $H_2$  baseados em semicondutores, o que resulta em grandes dimensões, alto custo de produção e alto consumo de energia dos dispositivos, bem como certos riscos potenciais à segurança (WANG et al., 2012).

Gu et al.(2012) fizeram uma revisão de pesquisas de sensores de gás baseados em nanoestruturas de óxido semicondutor, utilizando publicações dos anos de 2007 a 2012. Em seu estudo, eles relatam que os sensores de hidrogênio baseados em óxidos semicondutores podem ser divididos em quatro tipos: sensores baseados em resistência, baseados em função de trabalho, ópticos e acústicos. Essa divisão é feita de acordo com a variação de propriedades elétricas e ópticas

dos óxidos semicondutores sob uma atmosfera contendo hidrogênio (GU et al., 2012).

Filmes finos nanocristalinos, que são nanoestruturas bidimensionais, já são investigados como materiais sensores de gás há muitos anos. Mais recentemente, filmes finos de óxidos semicondutores têm atraído um interesse considerável como materiais sensores de hidrogênio devido à sua maior área de superfície específica e menor tamanho de grão do que os materiais a granel, o que pode levar a uma resposta mais alta, temperaturas operacionais mais baixas e processos de resposta rápida. Além disso, juntamente com o desenvolvimento de técnicas de síntese, sensores de hidrogênio baseados em filmes finos de óxidos semicondutores apresentam boa compatibilidade com circuitos integrados para construção de sensores integrados. Muitos fatores foram investigados para melhorar o desempenho de detecção de sensores de hidrogênio de filme fino, por exemplo, tamanho de partícula, porosidade, orientação, efeito de dopagem, composição de metal nobre e arquitetura de eletrodo (GU et al., 2012).

A maioria dos sensores de hidrogênio de filme fino de óxido semicondutor são do tipo resistência, que operam com base na variação da condutividade dos óxidos semicondutores. A tabela 1 lista alguns estudos sobre o desempenho de detecção de hidrogênio dos óxidos semicondutores baseados em resistência. Para exibição dos dados, foi feita uma transformação adequada, especialmente a sensibilidade que foi normalizada para ser  $S = R_0/R_g$ , onde  $R_0$  e  $R_g$  são, respectivamente, as resistências medidas antes e depois da exposição ao hidrogênio. Assim, as respostas dos sensores de outra literatura na tabela 1 são comparáveis (GU et al., 2012).

Tabela 1 - Sensores de hidrogênio de resistência baseados em filme fino de óxido semicondutor. Fonte: GU et al., 2012 (adaptado).

| Materiais   | Método de síntese             | Temp. de operação (°C) | Concen. detectada (ppm) | Resposta do hidrogênio |             |                       |            |
|---|-------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------|-----------------------|------------|
|   |                               |                        |                         | S <sub>max</sub>       | Conc. (ppm) | t <sub>resposta</sub> | Temp. (°C) |
| SnO <sub>2</sub>                                      | Sol-gel annealing             | 100–300                | 50–5,000                | 10 <sup>4</sup>        | 5,000       | <10 s                 | 100        |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped SnO <sub>2</sub> | Sol-gel annealing             | 22                     | 100–15,000              | 10 <sup>5</sup>        | 15,000      | tens of min.          | 22         |
| (101)-SnO <sub>2</sub>                                | RF magnetron sputtering       | 550                    | 300–10,000              | 300                    | 10,000      | <16 s                 | 550        |
| SWCNT doped SnO <sub>2</sub>                          | Sol-gel annealing             | 150–300                | 300–1,500               | 3                      | 1,500       | <5 s                  | 250        |
| Au or Pt enhanced SnO <sub>2</sub>                    | Sol-gel annealing             | 85–180                 | 500–10,000              | 2                      | 10,000      | several min.          | 150        |
| SnO <sub>2</sub>                                      | Spray pyrolysis               | 250–400                | 1,000                   | 3,040                  | 1,000       | 2 s                   | 350        |
| Pd doped SnO <sub>2</sub>                             | Reactive Magnetron sputtering | 50–300                 | 10–1,000                | 85                     | 1,000       | several mins          | 200        |
| SnO <sub>2</sub>                                      | Sol-gel annealing             | 90–220                 | 1,000                   | 2,000                  | 1,000       | 15 s                  | 150        |
| Al-doped ZnO  | HF magnetron sputtering       | 40–100                 | 1,000–5,000             | 10                     | 1,000       | 10 min                | 100        |
| ZnO wirelike thin film                                | Thermal oxidation             | 200                    | 200                     | 2.83                   | 200         | 1.5 min               | 200        |
| ZnO   | Thermal oxidation             | 400                    | 40–160                  | 4,000                  | 160         | 1,000 s               | 400        |
| Mg-doped ZnO  | PLD                           | 150–300                | 5–5,000                 | 50                     | 5,000       | 5 min                 | 300        |
| Nanoporous TiO <sub>2</sub>                           | Thermal oxidation             | 500                    | 5–500                   | 10                     | 500         | 10 s                  | 500        |
| Nanoporous TiO <sub>2</sub>                           | Anodic oxidation              | 100–300                | 1,200–10,000            | 1.24                   | 10,000      | -                     | 225        |
| Anatase TiO <sub>2</sub>                              | Micro-arc oxidation           | 100–300                | 1000                    | 2.5                    | 1,000       | 45 s                  | 250        |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> NW thin film           | Thermal oxidation             | 20                     | 100–2,000               | 50                     | 2,000       | <2 min                | 20         |
| MWCNT-doped WO <sub>3</sub>                           | Electron beam evaporation     | 200–400                | 100–50,000              | 3                      | 1,000       | -                     | 350        |

Além dos filmes finos porosos, filmes finos compostos de nanofios com alta área superficial específica também podem ser usados para detecção de gás hidrogênio. Hung e colaboradores investigaram as propriedades de detecção de gás hidrogênio de filmes finos semelhantes a fios de ZnO sintetizados por oxidação térmica (HUNG et al., 2009 apud GU et al., 2012). Os filmes exibiram uma resposta

sensível e rápida de hidrogênio a 200 ppm de gás hidrogênio no ar a 200°C. Gu e sua equipe também demonstraram um sensor de hidrogênio baseado em filmes finos de nanofios de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que foi discutido anteriormente (WANG et al., 2012). O filme fino de nanofios foi sintetizado por uma oxidação térmica da folha de Nb a 900°C, que foi composta por nanofios de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  entrelaçados com 30-50 nm de diâmetro. O tempo de resposta (<5 min), no entanto, precisaria ser melhorado, o que pode ser devido à resposta mais lenta dos contornos de grão no sítio de contato entre os nanofios do que a reação de superfície sob temperatura ambiente.

Os sensores de hidrogênio de filme fino de óxido semiconductor nanoestruturado têm as vantagens de processos de fabricação simples, boa compatibilidade com circuitos integrados para construir sensores integrados, alta sensibilidade e tempos de resposta/recuperação curtos, etc. No entanto, a maioria dos sensores de filme fino precisa trabalhar em temperaturas elevadas, o que resulta em baixa estabilidade a longo prazo e alto consumo de energia. As influências do tamanho de grão, porosidade, orientação, dopagem e decoração da superfície, bem como a arquitetura do dispositivo no desempenho de detecção de sensores de hidrogênio, têm sido amplamente investigadas para melhorar a seletividade do gás e a resposta do hidrogênio em baixas temperaturas. Sensores de hidrogênio baseados em nanoestruturas 1D de óxido semiconductor individuais podem ser obtidos empregando fabricação em nanoescala por técnicas de feixes de íon focado ou litografia de feixe de elétrons, e os produtos exibiram respostas ultrasensíveis, rápidas e altamente seletivas à baixa concentração de gás hidrogênio em temperatura ambiente, bem como excelente estabilidade de longa duração. Múltiplas nanoestruturas 1D de óxido semiconductor, como sensores de hidrogênio baseados em rede de nanofios fabricados por técnicas de microfabricação escaláveis foram mais adequadas para aplicações práticas do que nanofios individuais. Embora muitos esforços tenham sido feitos para promover a aplicação prática de sensores de hidrogênio baseados em nanoestrutura de óxido semiconductor, existem algumas questões críticas que precisam ser resolvidas nesse estudo, por exemplo, a definição padrão de parâmetros do sensor e método de teste, a investigação de padrões limite de detecção, estabilidades a longo prazo, bem como a validade, repetibilidade e calibração dos sensores (GU et al., 2012).

#### **4.6 Mecanismos envolvidos no sensoriamento de hidrogênio a base de óxido de nióbio anodizado**

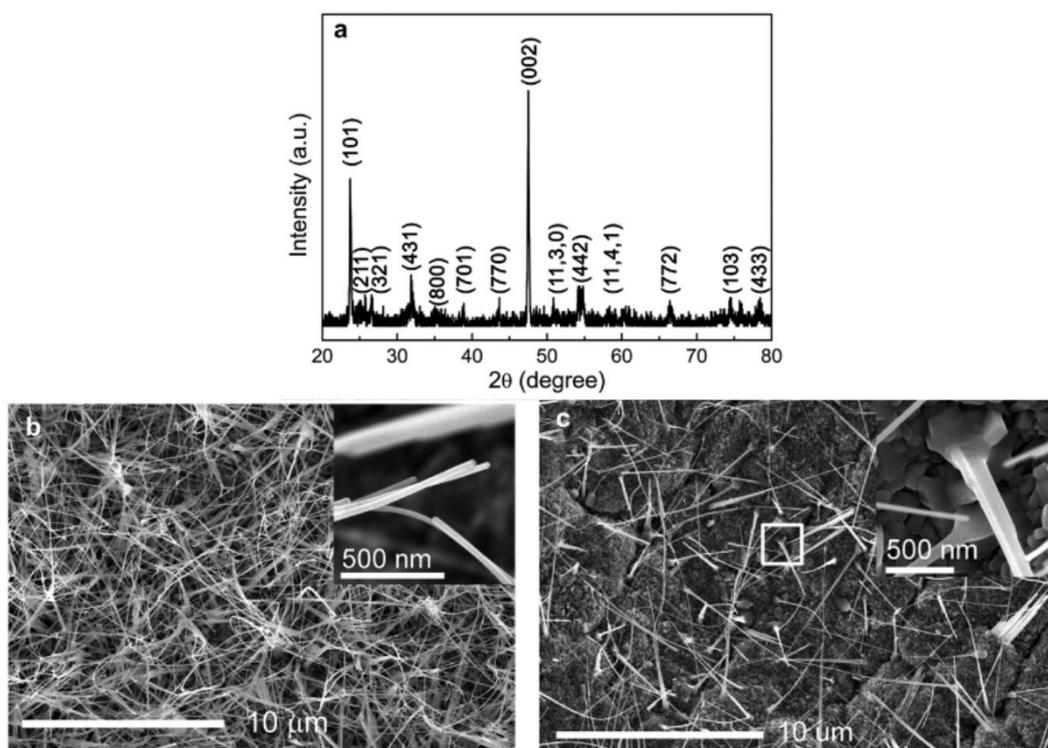
Os semicondutores de óxido metálico de película fina têm sido explorados devido a uma ampla gama de suas propriedades eletrônicas, químicas e físicas úteis para detecção química e de gás. Os três seguintes mecanismos geralmente aceitos são considerados ao avaliar o comportamento de um dispositivo sensor à base de óxido metálico. (1) A concentração em massa de vacâncias de oxigênio pode mudar na presença/ausência de oxigênio, o que pode causar oxidação ou redução de todo o volume da camada ativa levando a uma variação na sua concentração de dopagem e, conseqüentemente, na condutividade elétrica (BATZILL et al., 2007 apud PYTLICEK et al., 2019). (2) A interação com um gás afeta principalmente as propriedades da superfície do semicondutor de óxido metálico. Dependendo da dimensão e configuração da camada ativa, isso pode causar alterações na espessura da camada de depleção apenas na superfície ou na densidade do portador de carga relacionada a uma variação do nível de Fermi em todo o filme (chamada condição de banda plana). Normalmente, um dos mecanismos acima prevalece para um material de óxido metálico específico (BATZILL et al., 2007 apud PYTLICEK et al., 2019), embora também possa ocorrer uma transição de um para outro, sendo governado pela temperatura de operação. (3) Um gás pode afetar a interface metal/óxido metálico que causa uma barreira Schottky, resultando em uma mudança na altura da barreira devido à dissociação catalítica de certos gases em metais nobres (Pt, Pd, Au), acompanhada de formação do hidrogênio atômico e sua difusão para a interface metal/metal-óxido. Concomitantemente, na fronteira gás/óxido-metálico/metal, o metal também pode atuar como sensibilizador químico e/ou eletrônico, influenciando adicionalmente as propriedades elétricas da camada ativa (BATZILL et al., 2007 apud PYTLICEK et al., 2019). Esses sensores do tipo barreira Schottky são conhecidos por suas altas sensibilidades e baixos limites de detecção, especialmente em relação ao hidrogênio (POTJE-KAMLOTH, 2008 apud PYTLICEK et al., 2019).

Entre os outros óxidos de metais de transição, o pentóxido de nióbio semicondutor tem mostrado um grande potencial como material ativo em

experimentos de detecção, com base nos mecanismos (2) ou (3) (PYTLICEK et al., 2019).

No trabalho realizado por Wang e associados (2012), uma camada de membrana de nanofio autônomo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  monocristalina com uma grande razão de aspecto, relação entre duas dimensões, e área de superfície de alta especificidade foi sintetizada através de um método de oxidação térmica. Os nanofios  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram empregados como materiais de detecção de hidrogênio para criar um sensor de hidrogênio nanofio  $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

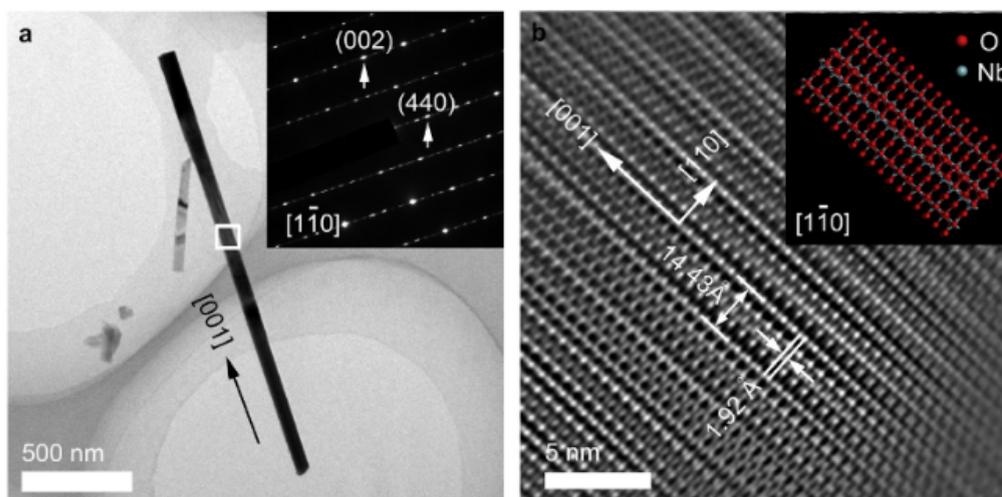
Figura 4 - Estrutura de fase e morfologia de nanofios de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizados obtidos por processo de oxidação térmica sob diferentes vazões de oxigênio. (a) padrões de XRD e (b) imagem SEM de amostras sintetizadas sob  $f(\text{O}_2) = 25$  sccm, (c) imagem SEM de amostras sintetizadas sob  $f(\text{O}_2) = 45$  sccm. Fonte: Wang et al., 2012.



A figura 4(a) mostra o padrão de difração de raios-x (XRD) dos nanofios de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidos por processo de oxidação térmica sob um fluxo de gás oxigênio  $f(\text{O}_2) = 25$  sccm, que pode ser indexado à estrutura de fase tetragonal. Conforme mostrado na figura 4(b), os nanofios de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizados em  $f(\text{O}_2) = 25$  sccm

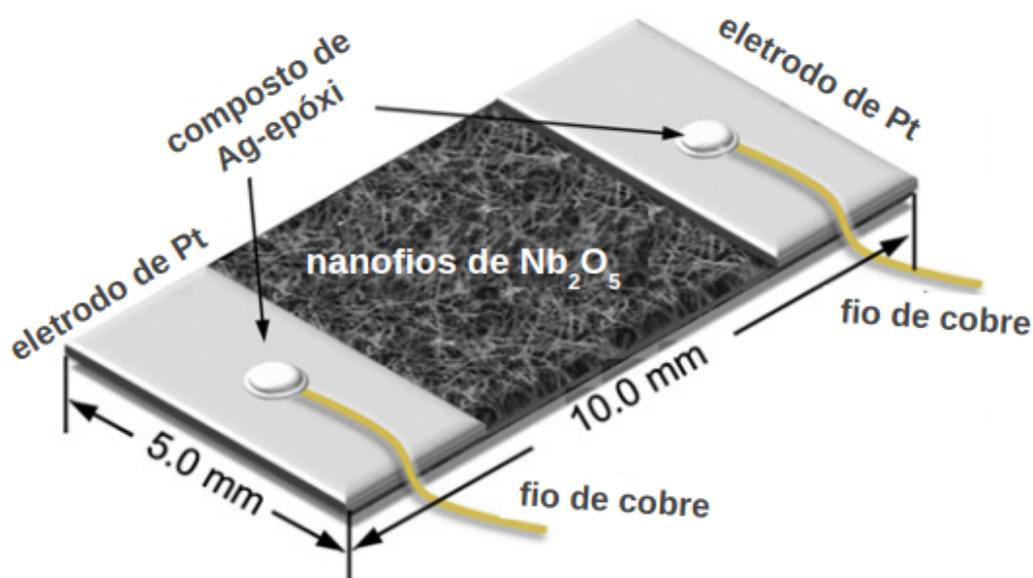
cresceram aleatoriamente e formaram uma camada de membrana de nanofios na superfície. De acordo com a imagem ampliada na inserção, o diâmetro da extremidade dos nanofios é de aproximadamente 30 nm. Além disso, de acordo com a figura 4(c), a quantidade e o comprimento dos nanofios foram amplamente diminuídos quando o  $f(O_2)$  foi aumentado para 45 sccm. Também é confirmado que uma camada de membrana de  $Nb_2O_5$  foi sintetizada primeiramente na folha de Nb antes dos nanofios de  $Nb_2O_5$  durante o processo de oxidação térmica. Esta membrana de  $Nb_2O_5$  pode servir como uma camada de bloqueio entre os eletrodos de Pt e a folha de Nb remanescente que permanece sem reação no núcleo para evitar curto-circuito. Além disso, a folha de Nb remanescente pode servir como condutor paralelo no circuito equivalente. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e o padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) mostrados na figura 5(a) confirmaram a estrutura tetragonal monocristalina do nanofio  $Nb_2O_5$ . A inserção na figura 5(b) é um modelo esquemático da superfície tetragonal de  $(8 \times 1) Nb_2O_5 (1\bar{1}0)$ . De acordo com a imagem TEM de alta resolução (HRTEM) filtrada de Fourier na figura 5(b), o nanofio de  $Nb_2O_5$  sintetizado é cultivado ao longo da direção  $[001]$  (WANG et al., 2012).

Figura 5 - A microestrutura de um único nanofio de  $Nb_2O_5$  obtido sob  $f(O_2) = 25$  sccm. (a) imagem TEM e padrões SAED (inserção); (b) Imagem HRTEM filtrada por Fourier da área marcada e a estrutura cristalina correspondente da face  $(1\bar{1}0)$  (inserção). Fonte: Wang et al., 2012.



A figura 6 mostra o diagrama esquemático do sensor Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baseado na amostra da figura 5(b). Este sensor integrou as vantagens da nanoestrutura 1D no desempenho de detecção, juntamente com o processo de fabricação simples e boa estabilidade mecânica de filmes finos. Ele exibiu um desempenho rápido e altamente sensível de detecção de hidrogênio em temperatura ambiente (WANG et al., 2012).

Figura 6 - Diagrama esquemático do sensor Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Fonte: Wang et al., 2012 (adaptado).



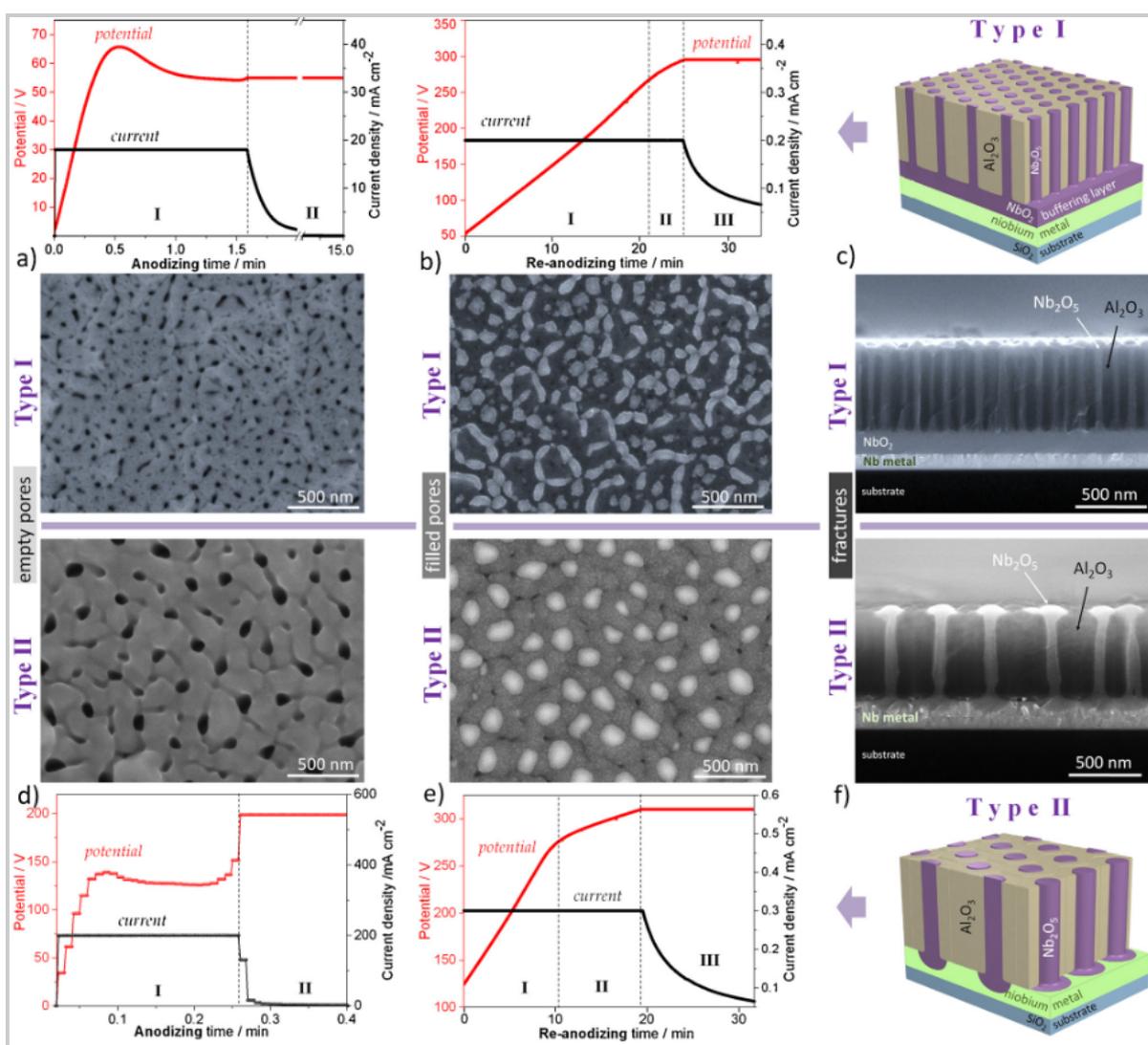
Em resumo, Wang et al. sintetizaram nanofios de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monocristalinos com estruturas de fase tetragonal. Os nanofios foram sintetizados por um tratamento de oxidação térmica da folha de Nb em um forno de tubo a vácuo. Os nanofios de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram crescidos ao longo da orientação e formaram uma camada de membrana autônoma de nanofios. Um par de eletrodos de platina foi depositado na superfície da camada de nanofios para fabricar um sensor de hidrogênio de nanofios de Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O sensor exibiu uma resposta rápida, altamente sensível e seletiva ao hidrogênio, com boa repetibilidade à temperatura ambiente. O tempo de resposta e os fatores de sensibilidade mostraram propriedades semelhantes dependendo da concentração de hidrogênio. O mecanismo de detecção de hidrogênio pode ser um acoplamento da interface induzida por hidrogênio e efeito de superfície, incluindo a diminuição da altura da barreira Schottky entre Pt e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a remoção de hidrogênio de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície de nanofios de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a camada de acumulação de estados de superfície induzida por hidrogênio absorvido

quimicamente na superfície de nanofios de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . De acordo com Wang e associados, a resposta rápida e sensível ao hidrogênio pode ser atribuída à alta área superficial específica e ao pequeno diâmetro dos nanofios  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Pytlíček e seus colaboradores (2019) desenvolveram um sensor de hidrogênio à base de óxido de nióbio obtido pela técnica de oxidação anódica. Para isso, primeiro eles sintetizaram nanofilmes de óxido de nióbio anódico e então incorporaram cada filme em um chip de silício. A seguir, é descrito um resumo de todo o processo e seus resultados.

Conforme mostrado na figura 7, dois tipos de filmes anódicos foram preparados para servir como camadas ativas nos microdispositivos. Ambos os filmes são derivados da mesma bicamada precursora de Al (500 nm)/Nb (200 nm). Para a fabricação de filme anódico Tipo I, a camada de Al é anodizada na solução de ácido oxálico sob um regime de corrente constante (estágio I na figura 7(a)) seguido por um decaimento de corrente até que a camada de Al seja totalmente convertida em um filme de alumina anódica porosa (AAP) e nanopontos de óxido de nióbio anódico cresçam dentro da camada de barreira de alumina sob os poros (estágio II na figura 7(a)). Após a anodização, a camada inferior de Nb é re-anodizada localmente através dos poros para um potencial anódico mais alto (estágios I e II na figura 7(b)), de modo que o óxido de nióbio continua a crescer para cima nos nanoporos de alumina até preencher completamente os poros até a superfície da AAP (estágio III na figura 7(b)), como também visto nas imagens SEM na figura 7 (a) e (b). O filme é composto de nanobastões de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  embutidos no AAP, com 50 nm de largura, 650 nm de comprimento e densidade populacional de  $7 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ , ancorados a uma camada inferior de  $\text{NbO}_2$  uniforme, protegendo os bastonetes do nióbio metal restante, como mostrado em SEMs da figura 7 (b) e (c) juntamente com a arquitetura de filme 3-D modelado (PYTLÍČEK et al., 2019).

Figura 7 - Comportamentos comparativos de anodização e re-anodização durante a formação de (a, b) filmes anódicos Tipo I e (d, e) Tipo II de uma bicamada Al/Nb em uma pastilha de SiO<sub>2</sub>/Si em 0,2M oxálico ((COOH)<sub>2</sub>) e 0,4M eletrólitos malônicos (CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>), respectivamente. Os painéis (c) e (f) mostram vistas modeladas por computador e frações cruzadas SEM de filmes anódicos Tipo I e Tipo II, respectivamente. Os filmes diferem em tamanho e densidade populacional dos nanobastões de óxido de nióbio, sua estrutura química e a maneira como os bastonetes são fixados à camada de metal inferior. Como os campos de visualização são os mesmos para todas as imagens SEM, eles podem ser comparados diretamente, assim como as duas visualizações modeladas. Fonte: PYTLICEK et al., 2019.



O filme alternativo do Tipo II é sintetizado através da anodização rápida de alta corrente na solução de ácido malônico, provocando um potencial de formação

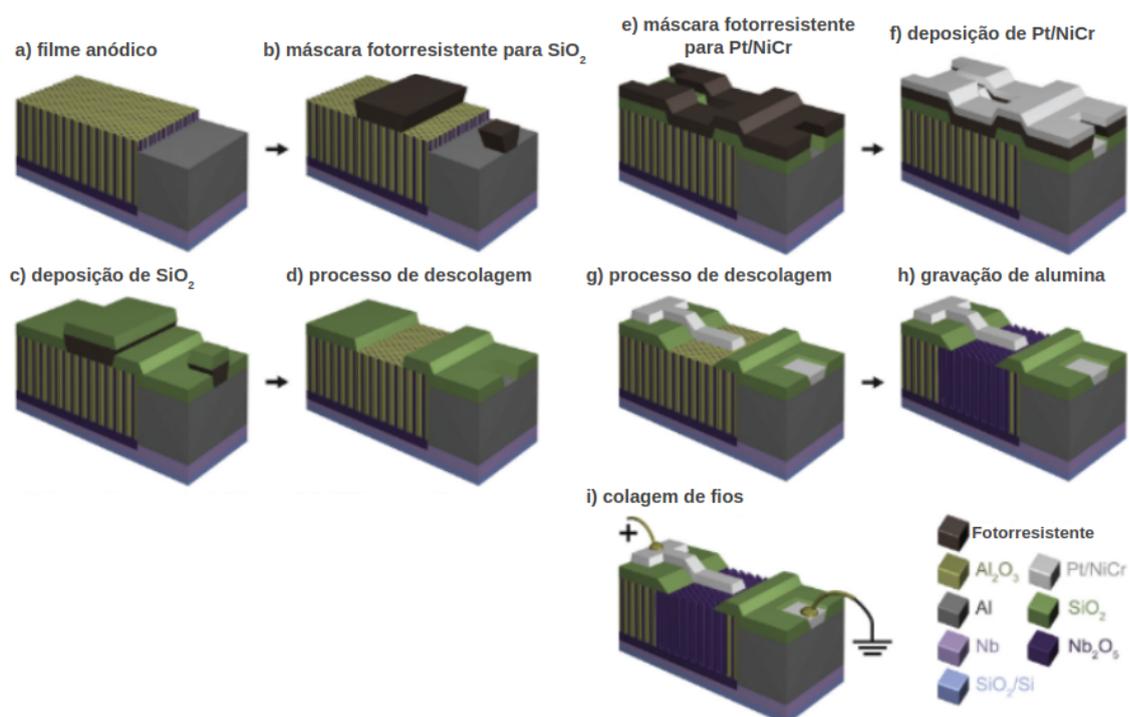
em estado estacionário de 125 V, imediatamente seguido por um aumento de potencial para 200 V, terminando com um decaimento de corrente (figura 7(d)). A re-anodização (figura 7(e)) é realizada da maneira usual, em baixa corrente, para fornecer um aumento de potencial lento e linear resultando em um preenchimento uniforme dos poros de alumina pelo óxido de nióbio crescente até as saídas dos poros (SEM em figura 7(e)). A extensão em que o óxido pode crescer nos poros depende do potencial de re-anodização. O período em que o aumento do potencial começa a retardar indica que o óxido está se aproximando da superfície da alumina e as hastes estão se expandindo gradualmente dentro das saídas dos poros, mas ainda não começando a se espalhar sobre a superfície do AAP. O filme Tipo II preparado consiste em nanobastões de óxido de nióbio de diâmetro relativamente maior de 100 nm e densidade populacional menor de  $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , como visto em SEMs da figura 7. Ambos os filmes Tipo II e Tipo I são projetados para ter um comprimento igual ao das hastes, para facilitar a comparação dos comportamentos morfológicos, elétricos e de detecção de gás dos dois filmes. Importante e contrariamente ao Tipo I, os nanobastões do filme Tipo II são espacialmente bem separados e ancorados em seus fundos diretamente ao metal nióbio restante. Além disso, os nanobastões grandes não se fundem sobre a superfície do AAP devido ao maior espaçamento, o que permite o contato direto dos eletrodos metálicos superiores a serem preparados por deposição por pulverização catódica (PYTLICEK et al., 2019).

Os filmes do Tipo I re-anodizados foram recozidos a vácuo a  $550^\circ\text{C}$  por 5h, enquanto os filmes do Tipo II foram recozidos a vácuo ou ao ar a  $400^\circ\text{C}$  por 3h para alterar adequadamente as propriedades eletrônicas do material que compõe as hastes. O aquecimento foi seguido pelo resfriamento lento das amostras até a temperatura ambiente. Esperava-se que os dois tipos de filme, recebendo tratamentos de recozimento pós-anodização apropriados, se comportassem de maneira diferente em experimentos de detecção de gás (PYTLICEK et al., 2019).

As amostras recozidas de nanobastões de  $\text{NbO}_x$  embutidos no AAP adequados para detecção de gás foram posteriormente processadas conforme descrito na figura 8 para o caso do filme anódico Tipo I como camada ativa. No início, o filme anódico embutido no AAP é usado como suporte firme para as

camadas a serem formadas sobre ele (Figura 8(a)). Uma camada isolante de  $\text{SiO}_2$  padronizada de 200 nm de espessura é preparada sobre o filme anódico e a bicamada Al/Nb inicial (não anodizada) por sputtering e fotolitografia de decolagem (figura 8(b-d)). As mesmas etapas seguem para criar eletrodos superiores de Pt/NiCr padronizados (figura 8(e-g)). Em seguida, a gravação seletiva da matriz de alumina é realizada sob os eletrodos superiores para tornar a superfície das hastes totalmente disponível para detecção (figura 8(h)). Para isso, o condicionador acessa a alumina através das aberturas na camada de  $\text{SiO}_2$  e se espalha gradualmente na direção paralela ao substrato. Por fim, é feita a ligação dos fios para conectar as almofadas aos pinos da embalagem (figura 8(i)) (PYTLICEK et al., 2019).

Figura 8 - Representação esquemática das principais etapas para a fabricação de micros sensores no chip utilizando filme anódico Tipo I (como na Fig. 3c) como camada ativa: (a) anodização/re-anodização de uma bicamada Al/Nb em um wafer de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (AAP-filme embutido), (b, c, d) fazer uma máscara fotorresistente, deposição pulverizada de uma camada de  $\text{SiO}_2$  e processo de descolagem para formar uma camada intermediária de óxido de silício com padrão multiuso, (e, f, g) fazer uma máscara fotorresistente, deposição pulverizada de uma camada de Pt/NiCr e processo de descolagem para formar eletrodos superiores, (h) gravação da camada de AAP para liberar o espaço ao redor dos nanobastões de óxido de nióbio, incluindo aqueles sob os eletrodos de Pt/NiCr (AAP-filme livre, camada ativa), (i) colagem de fios. Fonte: PYTLICEK et al., 2019 (adaptado).



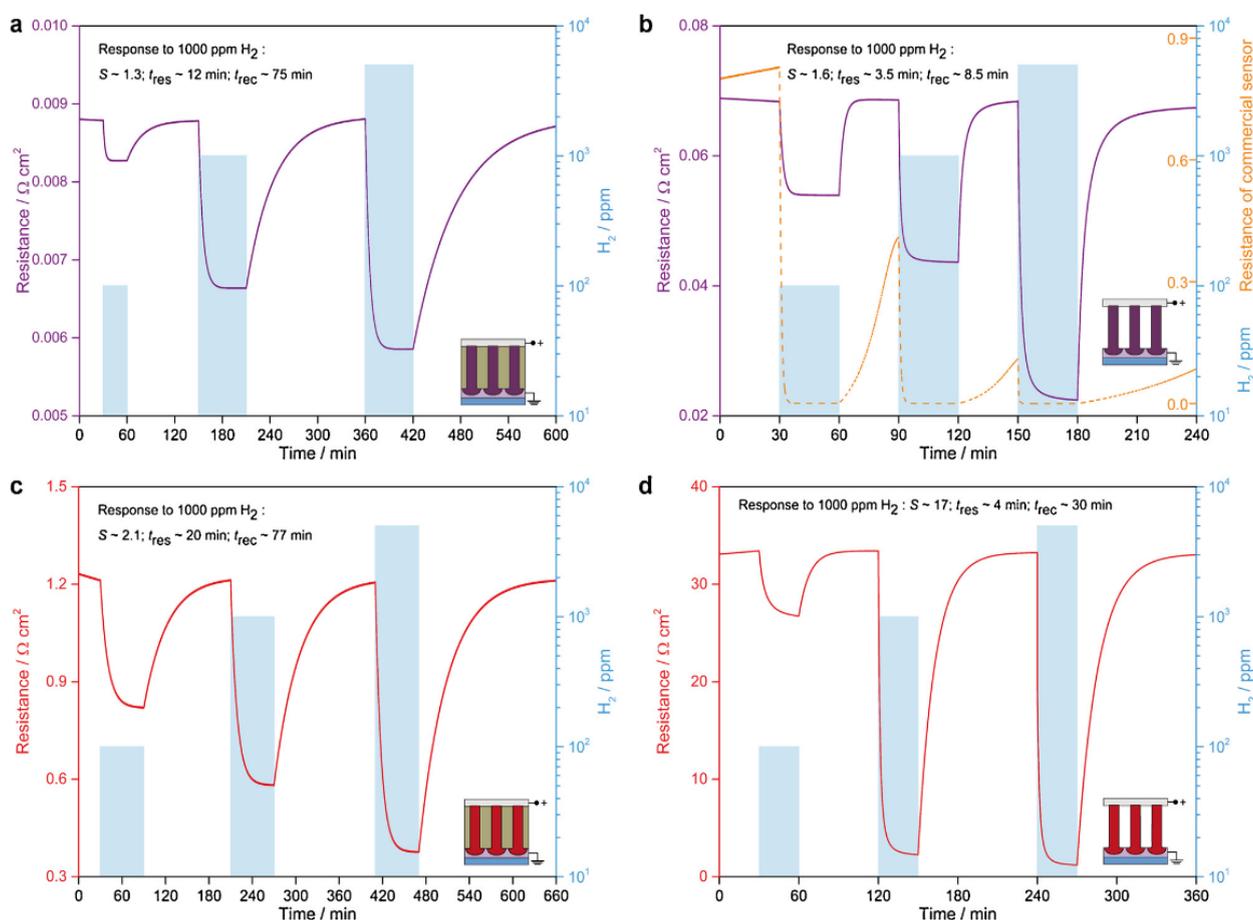
Assim, a partir da figura 8, a camada de  $\text{SiO}_2$ , depois de padronizada, executa as seguintes funções principais. (1) Isolamento elétrico dos eletrodos superiores de Pt/NiCr do filme ativo de  $\text{NbO}_x$ , minimizando as correntes parasitas. As aberturas na camada de  $\text{SiO}_2$  sobrepostas pelas linhas de eletrodos de Pt/NiCr definem com precisão a área ativa de cada sensor. (2) Servindo como uma máscara dura durante a gravação do AAP, de modo que nenhuma gravação ocorra abaixo dos contatos e elas permaneçam perfeitamente apoiadas mecanicamente pelo filme anódico embutido no AAP. (3) Suporte mecanicamente estável dos eletrodos superiores colocados sobre o filme anódico para permitir a ligação dos fios (PYTLICEK et al., 2019).

A maioria dos experimentos de detecção de gás foi realizada em uma mistura de  $\text{H}_2$  com ar sintético a uma temperatura operacional ideal de  $180^\circ\text{C}$ , medindo a resistência entre os eletrodos superior e inferior dos vários sensores no chip com uma polarização de  $+0,5\text{ V}$  no eletrodo superior (PYTLICEK et al., 2019).

A figura 9(a) mostra a resposta de resistência-tempo de um sensor com nanobastões Tipo II embutidos em AAP recozidos a vácuo para  $\text{H}_2$  de várias concentrações. Como os nanobastões de  $\text{NbO}_x$  estão totalmente “empacotados” na alumina e sua superfície não é acessível pelo gás, apenas as junções Schottky formadas na interface Pt/NiCr/ $\text{NbO}_x$  (no topo do bastão) podem ser responsáveis pelo sensoriamento. Uma queda na resistência com o aumento da concentração de  $\text{H}_2$  é evidente, confirmando o mecanismo de detecção do tipo barreira Schottky (3). A dissolução do AAP (figura 9(b)) resulta em um aumento de dez vezes no valor da resistência do ar ( $R_{\text{air}}$ ), um aumento na resposta do sensor (para 1,6) a 1000 ppm de  $\text{H}_2$  e encurtamento do tempo de resposta ( $t_{\text{res}}$ ) e do tempo de recuperação ( $t_{\text{rec}}$ ). No filme livre de AAP, além do sensor do tipo Schottky, toda a superfície dos nanobastões entre os eletrodos torna-se acessível pelas moléculas do gás, o que afeta as propriedades eletrônicas dos bastonetes através das reações de superfície (mecanismo (2)) alterando a condutividade das hastes. A partir da análise SEM das hastes após um ataque AAP curto e longo, nenhum sinal de corrosão ou dissolução visível da superfície da haste foi verificado. Portanto, é improvável que o ataque longo afete a condutividade da haste. Assim, na presença de  $\text{H}_2$ , tanto a superfície dos bastonetes quanto os contatos Schottky influenciam a resposta, que se reflete

na maior amplitude de resposta e nos tempos de resposta e recuperação mais rápidos. Além disso, na figura 9(b), a curva de resistência-tempo de um sensor comercial destaca a recuperação substancialmente mais rápida de dispositivos de detecção baseados em nanobastões Tipo II (PYTLICEK et al., 2019).

Figura 9 - Respostas resistivas experimentais dos chips do sensor (conforme descrito nas inserções) empregando (a, b) recozimento à vácuo ( $10^{-5}$  Pa,  $400$  °C, 3 h) e (c, d) recozimento a ar ( $400$  °C, 3h). Filmes anódicos tipo II (a, c) antes e (b, d) depois de dissolver seletivamente a camada de AAP, a várias concentrações de  $H_2$  medidas à temperatura de operação de  $180$ °C com uma polarização de  $+0,5$  V. As inserções mostram esquemas de filmes sensores utilizados como camadas ativas nos chips sensores correspondentes. Fonte: PYTLICEK et al., 2019.



Tendências principalmente semelhantes, mas ainda mais pronunciadas, são observadas para sensores que empregam os filmes Tipo II embutidos em AAP e sem AAP recozidos a ar para várias concentrações de  $H_2$  (figura 9(c) e (d)). Em comparação com os filmes recozidos a vácuo (figura 9(a) e (b)), o valor de  $R_{air}$  é

maior para filmes embutidos e sem AAP e as respostas a 1000 ppm H<sub>2</sub> também são maiores. A presença do agente redutor (gás H<sub>2</sub>) afeta significativamente a condutividade das hastes, levando à alta resposta do sensor observada principalmente devido ao mecanismo predominante (2), enquanto a contribuição do sensor do tipo Schottky (mecanismo (3)) parece insignificante (PYTLICEK et al., 2019).

Para confirmar a detecção de hidrogênio do tipo Schottky no filme embutido no AAP e verificar sua sensibilidade cruzada à amônia (NH<sub>3</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), as respostas resistivas resolvidas no tempo foram medidas na presença desses gases em concentrações variando de 100–5000 ppm. O sensor responde prontamente ao H<sub>2</sub>, sendo praticamente irresponsivo tanto ao NH<sub>3</sub> quanto ao CH<sub>4</sub>, demonstrando assim uma alta seletividade em relação ao hidrogênio (PYTLICEK et al., 2019).

Testes de detecção de gás realizados com nanofilme tipo II finalmente confirmaram a contribuição e o grau do mecanismo de detecção do tipo Schottky, que foi, no entanto, substancialmente mais fraco do que o efeito devido às reações de superfície sobre os nanobastões, especialmente para aqueles que mostram uma transição de totalmente para estados parcialmente esgotados ao interagir com gás. As condições otimizadas resultaram até agora em um aumento de 4 vezes na resposta do sensor ao gás H<sub>2</sub>, um tempo de resposta comparável (3,5 vs 3,0 min) e tempo de recuperação substancialmente mais curto (8,5 vs 40 min) em comparação com as características relatadas anteriormente alcançadas com os nanobastões Tipo I revestidos com eletrodos de ouro eletrodepositados (MOZALEV, 2016 apud PYTLICEK et al., 2019). Além disso, os sensores incorporados ao PAA mostraram uma sensibilidade cruzada incomparavelmente baixa para NH<sub>3</sub> e CH<sub>4</sub> (PYTLICEK et al., 2019).

Os avanços técnicos, tecnológicos e científicos deste trabalho são passos importantes para tornar os nanofilmes de óxido metálico 3-D assistidos por AAP compatíveis com microplacas à base de silício e plataformas finas ou grossas sem silício para sensores químicos, o que permitiria soluções de sensores on-chip de alto volume e baixo consumo de energia para aplicações onde a seletividade e a autonomia de energia a longo prazo dos dispositivos estão em demanda (MOZALEV,

2013 apud PYTLICEK et al., 2019). Além disso, os desafios tecnológicos abordados neste trabalho podem ser transferíveis para outros nanomateriais de óxido metálico 1-D assistidos por AAP potencialmente adequados para detecção no chip (PYTLICEK et al., 2019).

#### **4.7 Integração e Miniaturização de sensores de gases**

Em 2004, Eranna e seus colaboradores realizaram um amplo estudo sobre o desenvolvimento de sensores de gás integrados utilizando diferentes óxidos metálicos. Em seu trabalho, foram analisados óxidos de alumínio, titânio, tungstênio, zinco, níquel, cobalto, nióbio, entre vários outros. Nesta seção, vamos nos ater aos sensores de forma geral e em específico, ao óxido de nióbio como sensor.

Um grande esforço de pesquisa é direcionado para o desenvolvimento de dispositivos de detecção de gás de pequenas dimensões para aplicações práticas que vão desde a detecção de gases tóxicos até o monitoramento do processo de fabricação. Em muitas indústrias, os gases tornaram-se cada vez mais importantes como matérias-primas e por esta razão, entre outras, tornou-se muito importante desenvolver detectores de gás altamente sensíveis. Tais dispositivos devem permitir o monitoramento contínuo da concentração de determinados gases no ambiente de forma quantitativa e seletiva MANDELES et al., 1993 apud ERANNA et al., 2004).

No entanto, os problemas associados às tecnologias de sensores aplicadas aos microssistemas sensores de gás dificultam a viabilidade comercial. As imprecisões e as características inerentes dos próprios sensores dificultam a produção de sistemas de detecção rápidos, confiáveis e de baixa manutenção comparáveis a outras tecnologias de microssensores que se tornaram amplamente utilizadas comercialmente (WILSON et al., apud ERANNA et al., 2004). Com a crescente demanda por melhores sensores de gás de maior sensibilidade e maior seletividade, esforços intensos foram feitos para encontrar materiais mais adequados com as propriedades de superfície e volume necessárias para uso em sensores de gás. A detecção e quantificação de espécies gasosas no ar como contaminantes (gases poluentes) a baixo custo é importante. Entre as espécies gasosas a serem observadas estão o óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio

(NO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>) e gases orgânicos como metano (CH<sub>4</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), gás liquefeito de petróleo (GLP) e muitos outros (ERANNA et al., 2004).

#### **4.7.1 Vantagens dos sensores de gás integrados**

A integração não apenas minimiza erros de reprodutibilidade e incompatibilidade entre sensores, mas também diminui a relação sinal-ruído envolvida no processamento de sinais transduzidos. Como o processamento do sinal está disponível próximo aos próprios sensores, menos ruído é gerado na comunicação dos sinais transduzidos para a eletrônica de processamento. Melhorias na sensibilidade coincidiram com melhorias na integração e tecnologias de microssensores individuais (ERANNA et al., 2004).

Dispositivos ativos baseados em função de trabalho, como transistores de efeito de campo (FET), oferecem a vantagem de operá-los à temperatura ambiente, reduzindo o consumo total de energia ao do circuito de avaliação. Este tipo de dispositivo baseado em FET mostrou produzir mudanças reversíveis na função de trabalho na exposição a diferentes gases usando óxidos de metais nobres como camadas sensíveis (ERANNA et al., 2004).

Certos problemas estão associados aos microssensores de gás integrados. São eles: (i) falta de reprodutibilidade devido a respostas inconsistentes ao mesmo gás durante um período de tempo, (ii) incompatibilidade devido à inconsistência do mesmo gás de sensor para sensor, (iii) sensibilidade moderada e dificuldade de detecção em baixas concentrações de certos gases específicos, (iv) baixa estabilidade de parâmetros devido a diferentes condições ambientais, (v) baixa seletividade e dificuldade em resolver o sinal gerado entre diferentes gases e (vi) tempos de resposta intrínsecos lentos, tipicamente da ordem de dezenas de segundos a minutos (WILSON et al., apud ERANNA et al., 2004). Apesar de todas essas deficiências, o campo de sensores integrados de gás é uma importante área de pesquisa (ERANNA et al., 2004).

Entre os óxidos de nióbio, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é bastante usado para aplicações de detecção de gás e também é um material muito promissor para o desenvolvimento de sensores de gás integrados. A tabela 2 lista as propriedades dos sensores baseados em óxido de nióbio. O princípio de detecção deste material é baseado na modulação reversível da condutância elétrica na presença de gases oxidantes ou redutores. Este material foi especialmente testado como um material sensor de oxigênio onde sua condutividade diminui quando a pressão parcial de oxigênio é aumentada (ERANNA et al., 2004).

Na forma intrínseca este material é sensível aos gases  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}$  na faixa de temperatura de 400 a 500 °C. Uma temperatura nessa faixa é difícil de alcançar em qualquer superfície simples de silicone. No entanto, com a ajuda da microusinagem e o uso desses materiais em zonas de calor localizadas de pequenas dimensões em vigas cantilever ou em diafragmas finos, não é impossível. Assim, os substratos de silício microusinados dão a oportunidade de usar esses materiais na forma de estruturas de filmes finos e também como um filme poroso fino (CHAMBON et al., 1997 apud ERANNA et al., 2004). Os óxidos apresentam boa resposta à dimetilamina (DMA), trimetilamina (TMA) e  $\text{NH}_3$  quando dopados com metais nobres (EGASHIRA et al., 1990 apud ERANNA et al., 2004). Quando dopados com  $\text{RuO}_2$ , esses óxidos também detectam acetona a cerca de 300 °C, mas o processo é muito adequado para a fabricação de microcircuitos híbridos (ERANNA et al., 2004).

Tabela 2 - Sensores baseados em óxido de nióbio. Fonte: ERANNA et al, 2004 (adaptado).

| Óxidos de nióbio (dopante)                                  | Gás  | Intervalo de temp. de operação (°C) | Intervalos de limite de detecção  | Forma do elemento                               | Param. físicos do sensor                            | Tempo de resposta | Compatibilidade do processo |
|---|--|-------------------------------------|-----------------------------------|---|---|-------------------|-----------------------------|
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                              | CO<br>NH <sub>3</sub>                            | 450 to 500                          | 100 to 1000 ppm                   | Microelectronic sensor structures               | Electrical conductivity by interdigitated structure | ~3 min            | Silicon processing          |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                              | NH <sub>3</sub>                                  | 500                                 | 100 to 1000 ppm                   | Microelectronic sensor structures (50 nm pores) | Electrical conductivity by interdigitated structure | ~4 min            | Silicon processing          |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                 | 500                                 | 2.1%                              | Thin film on fused silica plate substrates      | Cell electrical conductivity                        | <1 min            | Silicon processing          |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                              | NH <sub>3</sub><br>CO                            | 400 to 500                          | 100 to 1000 ppm                   | Microelectronic sensor structures               | Electrical conductivity by interdigitated structure | ~4 min            | Silicon processing          |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(with noble metals)       | DMA<br>TMA<br>NH <sub>3</sub>                    | 300 to 640                          | —                                 | Paste (with water) on tubular structures        | Element electrical resistivity                      | —                 | Not possible                |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (TiO <sub>2</sub> )          | Air/fuel   | 550 to 750                          | 0.01 to 100 kPa                   | Thin films onto alumina substrates              | Element electrical resistance                       | ~5 min            | Hybrid microcircuits        |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(Pt/Pd/RuO <sub>2</sub> ) | Acetone<br>(CH <sub>3</sub> CO-CH <sub>3</sub> ) | 300                                 | 0.1 to 20 ppm                     | Thin films on alumina substrates                | Element electrical conductivity variation           | ~3 s              | Hybrid microcircuits        |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SnO <sub>2</sub>            | Ethanol  | 150 to 300                          | 400 ppm                           | Thin films on insulated substrates              | Element electrical conductivity variation           | 78 to 180 s       | ?                           |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>with SnO <sub>2</sub>     | Ethanol<br>1-propanol<br>1-butanol, etc.         | 20                                  | 0.1 to 5 ppm &<br>0 to 100%<br>RH | Thick film paste onto alumina substrates        | Electrical conductivity by interdigitated structure | —                 | Hybrid microcircuits        |

#### 4.7.2 Exemplo de sensor integrado de gases baseado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

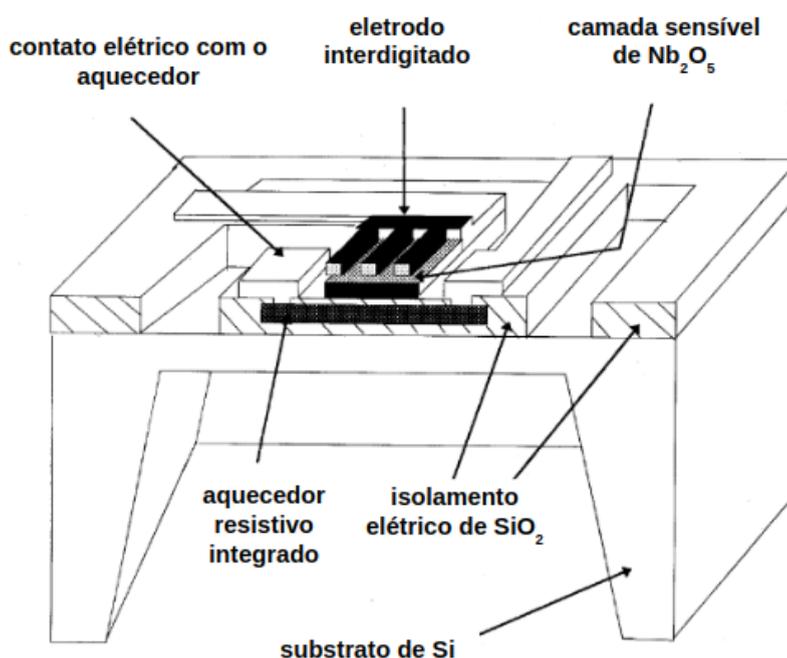
A detecção de amônia (NH<sub>3</sub>) em um ambiente é muito importante para muitos ramos, como para a indústria alimentícia, química, automotiva e também para áreas médicas e ambientais (TIMMER et al., 2005). Esse gás é irritante para as vias respiratórias, pele e olhos, podendo causar irritações corporais leves a severas dependendo do grau e tempo de exposição. A ingestão causa náuseas, vômitos e inchaços. A inalação pode causar queimaduras da mucosa nasal, faringe e laringe, dificuldades respiratórias, broncoespasmos, dor no peito e edema pulmonar. A exposição dos olhos a pequenas quantidades pode causar irritação e lacrimejamento; em quantidades maiores pode ocasionar conjuntivite, erosão na córnea e cegueira (UNIGEL, 2021).

Um estudo feito de um sensor de gás, baseado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, por Chambon et al., em 1997, mostra que a presença de NH<sub>3</sub> promove uma variação na condutividade do material. A molécula de NH<sub>3</sub> se liga à superfície do óxido injetando

elétrons no material e, conseqüentemente, gera um aumento da condutividade do material. Ao contrário do  $\text{NH}_3$ , o oxigênio quando se liga à superfície reduz o número de elétrons induzindo uma diminuição da condutividade. Quando ocorre a diluição de amônia no ar sintético (20,5%  $\text{O}_2$ ), observou-se que a condutividade resulta de uma reação competitiva entre o gás redutor ( $\text{NH}_3$ ) e o oxidante ( $\text{O}_2$ ).

A água se comporta como um doador de elétrons e induz um aumento da condutividade. Na presença de  $\text{NH}_3$ , a água atua como catalisador da reação ou participa de um mecanismo reacional com o  $\text{NH}_3$ , aumentando a influência da amônia. A interpretação de todos esses resultados experimentais é baseada em um modelo no qual a resistividade da camada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é dominada pela resistência do contorno de grão (Chambon et al., 1997).

Figura 10 - Estrutura do sensor com eletrodos interdigitados espaçados de 10 mm. Fonte: Chambon et al., 1997 (adaptado).

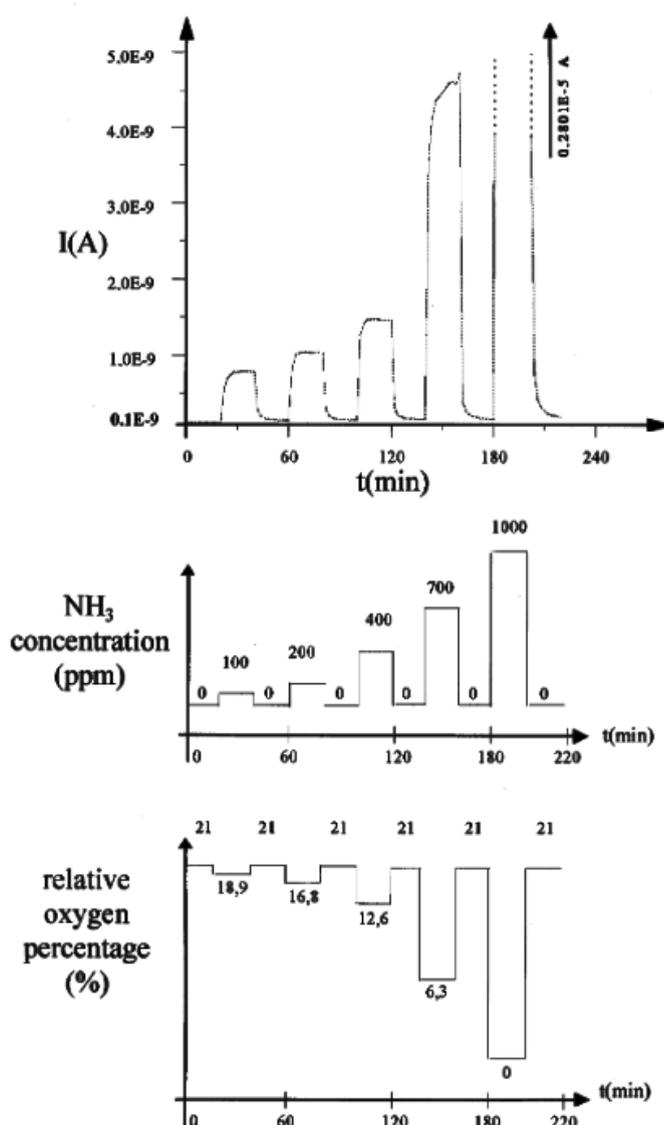


Chambon e colaboradores (1997) fabricaram sensores de  $\text{NH}_3$  com tecnologia microeletrônica de Si, cuja estrutura é apresentada na figura 10, e um resistor de aquecimento de polissilício dopado está integrado na estrutura do sensor. Como as

camadas sensíveis do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são muito resistivas, eletrodos interdigitados foram projetados de forma a reduzir a resistência do sensor a ser medido. O espaçamento entre eletrodos é de 10 mm. Todos os testes foram realizados usando o mesmo procedimento experimental, que é o mesmo conjunto de ciclos em que concentrações crescentes de  $\text{NH}_3$  de 100-1000 ppm foram separadas por exposições de volta ao gás. Cada etapa tem 20 minutos de duração. O gás  $\text{NH}_3$  estava contido em um cilindro pressurizado, com taxa de diluição de 0,1% em ar sintético ou em nitrogênio. A natureza do gás também pôde ser alterada: ar úmido, ar sintético seco ou nitrogênio seco. Em todos os casos, o fluxo total da mistura se manteve igual a  $300 \text{ ml min}^{-1}$ . Durante as exposições ao gás, o sensor  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi colocado em uma célula de  $5 \text{ cm}^3$  para que o fluxo gasoso fluísse paralelamente à superfície da camada de óxido. No estudo em questão, todos os experimentos foram realizados utilizando uma tensão de polarização de 1V para minimizar o efeito de contato metal/material e para trabalhar principalmente as interações gás/material. A temperatura de operação estava ajustada para  $500^\circ\text{C}$ .

Chambon e associados (1997) demonstraram que a sensibilidade do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ao gás  $\text{NH}_3$  é muito menor quando há um aumento da presença de oxigênio na mistura gasosa, como pode ser visto na figura 11, na qual foi utilizado o ar sintético como gás. A camada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é exposta a quantidades crescentes de concentração de  $\text{NH}_3$ .

Figura 11 - Em  $T=500^{\circ}\text{C}$  e  $U=1\text{V}$ , variação da corrente quando a concentração de  $\text{NH}_3$  aumenta e a porcentagem de oxigênio diminui. Fonte: Chambon et al., 2017.



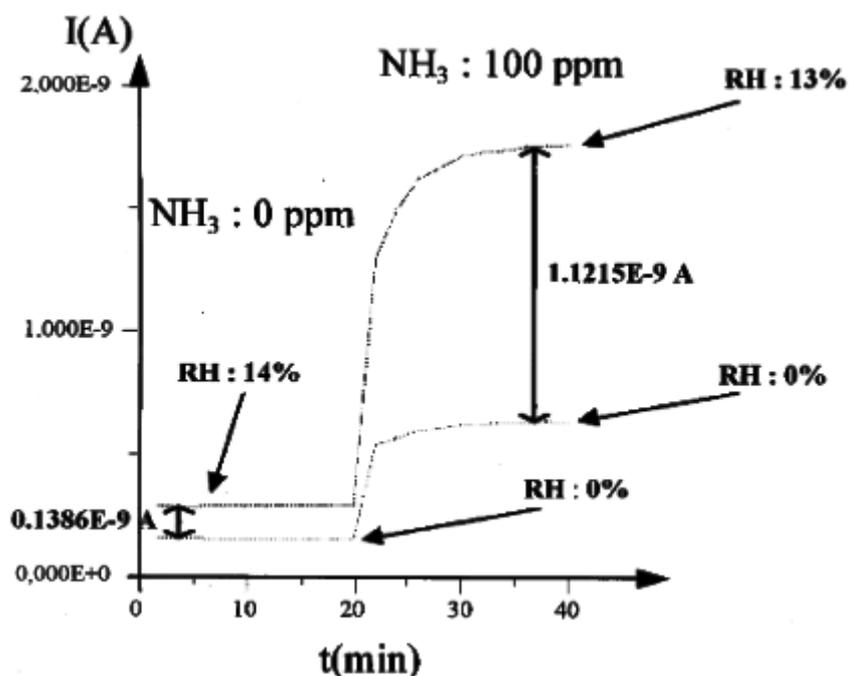
Para camadas apresentando tamanho de grão na faixa de micrômetros (na faixa de 50 nm), tem sido apontado que a resistência da camada é influenciada pela resistência do contorno de grão. Com o tamanho de grão observado nas camadas estudadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , assume-se que a resistência de contorno de grão  $R_{\text{gb}}$  domina a resistência do sensor. Assim, a resistência  $R_{\text{gb}}$  e, por consequência, a resistência da camada, variam com a largura da zona de carga espacial que está presente nos contornos de grão na presença de oxigênio, ou seja, com a barreira de potencial associada (Chambon et al., 1997).

Na ausência de oxigênio, o valor da barreira de potencial e consequentemente da resistência em série é menor resultando em um valor muito alto de corrente ( $0,38 \times 10^{-5}$  A) (veja a figura 11 a 1000 ppm de  $\text{NH}_3$  em nitrogênio) (Chambon et al., 1997).

Todos os resultados apresentados pelos autores demonstram uma forte influência da presença de oxigênio na mistura e a hipótese de que a resistência do material está fortemente condicionada pela resistência do contorno de grão que se torna preponderante quando existe uma zona de depleção superficial em relação à presença de oxigênio (Chambon et al., 1997).

Já em relação à influência da umidade na resposta do sensor de  $\text{NH}_3$ , o estudo demonstrou que além do fato de a água adsorvida quimicamente injetar portadores no material, ela também pode atuar como um catalisador de reação ou participar de um mecanismo reacional com  $\text{NH}_3$  na superfície do óxido. Além disso, para uma taxa fixa de oxigênio na mistura, é possível observar na figura 12 que o efeito não é apenas aditivo da umidade dependendo da presença ou não de  $\text{NH}_3$  no meio. Nas condições experimentais utilizadas, esse efeito não permite separar a respectiva influência do  $\text{NH}_3$  e da umidade no valor da condutividade. Com isso, chegou-se à conclusão que é difícil empregar o material  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como um sensor de gás  $\text{NH}_3$  (Chambon et al., 1997).

Figura 12 - Influência da umidade relativa (RH) na sensibilidade ao  $\text{NH}_3$ . Fonte: Chambon et al., 2017.



Com isso, Chambon e colaboradores concluíram que, em um ambiente de medições reais, a alta reatividade do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a muitos gases faz com que o uso como sensor de gás  $\text{NH}_3$  seja complicado. Esse problema pode ser resolvido pelo uso de uma estrutura multi-sensor que associaria o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a outros materiais sensíveis com diferentes sensibilidades, capazes de fornecer respostas distintas e até complementares, permitindo, em particular, levar em consideração o efeito de gases interferentes presentes no ambiente (Chambon et al., 1997).

Como pode se notar, existem muitos estudos relativos à fabricação de sensores de gases baseados em óxido de nióbio que, apesar de ainda apresentar deficiências, o campo de sensores integrados de gás vem ganhando destaque e sendo uma importante área de pesquisa.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nanoestruturas de óxido de nióbio são objetos de estudos por serem muito versáteis e possuírem propriedades relevantes em diversas áreas. No contexto de tecnologia, muitos estudos são feitos para aplicação em sensoriamento.

É de grande importância que um sensor tenha um tamanho pequeno, baixo consumo de energia, baixo custo de produção, baixa temperatura de operação, resposta rápida e alta seletividade. O pentóxido de nióbio tem se provado uma alternativa viável para aplicação em sensores. Suas nanoestruturas foram aplicadas no uso como imunossensor eletroquímico em conjunto com uma fina película de ouro e seu desempenho foi melhor, quando comparado aos imunossensores comuns. Como sensor de hidrogênio em temperatura ambiente, foram obtidas respostas ultrasensíveis, rápidas e seletivas, no entanto algumas questões, como o limite de detecção, estabilidade a longo prazo, validade, entre outros, precisam ser mais cuidadosamente investigadas. Em conjunto com um eletrodo de platina (Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), o sensor estudado também proporcionou uma resposta rápida, sensível e altamente seletiva ao gás hidrogênio. Já no uso do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como sensor integrado, foi relatado que seria necessário uma estrutura multi-sensor que levasse em consideração a interferência de gases ambientes.

Após esse estudo, é possível notar que os óxidos de nióbio atraem bastante os pesquisadores e motivam estudos com diversas aplicações práticas, que são alternativas viáveis, e muitas vezes preferíveis, ao que é comercialmente utilizado nos dias de hoje. Ainda assim, em particular sobre sensores, o campo de pesquisa tem bastante espaço para experimentos e estudos inéditos que podem trazer inúmeros benefícios tecnológicos.

Uma sugestão para prosseguimento deste estudo, seria analisar mais a fundo o uso do nióbio para sensoriamento à temperatura ambiente. Como os sensores têm uma alta temperatura de funcionamento, uma alternativa que se sustente bem à temperatura ambiente seria muito mais segura e prática e poderia ser comercialmente praticável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGARWAL, G.; PARK, S. J.; SMID, I. **Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 24, n. 3, p. 253-262, 2006.
- ANDRADE M. L. A.; CUNHA L. M. S., GANDRA G. T., RIBEIRO C. C. **Nióbio: O Brasil no topo**. Revista Mineração e Metalurgia. Rio de Janeiro, n. 32, p. 1-8, 2000.
- AROUTIOUNIAN, V. **Hydrogen detectors**. Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol. 2005, 3, 21–31.
- AZEVEDO, L. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico**. Rio de Janeiro, 2010, 95p. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia.
- BATZILL, M; DIEBOLD, U. **Surface studies of gas sensing metal oxides**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 9, n. 19, p. 2307-2318, 2007.
- BERTUNA, A. et al. **Niobium oxide nanostructures for chemical sensing**. Procedia Engineering, v. 87, p. 807-810, 2014.
- BUTTNER, W.J.; POST, M.B.; BURGESS, R.; RIVKIN, C. **An overview of hydrogen safety sensors and requirements**. Int. J. Hydrog. Energy 2011, 36, 2462–2470.
- CERNIAK, S. N. **Estudo e desenvolvimento de um capacitor eletrolítico de nióbio**. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- CHAMBON, L. et al. **Investigation, for NH<sub>3</sub> gas sensing applications, of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> semiconducting oxide in the presence of interferent species such as oxygen and humidity**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 45, n. 2, p. 107-114, 1997.
- CHAUHAN, V. et al. **Influence of niobium substitution on structural and opto-electrical properties of BNKT piezoelectric ceramics**. Journal of Alloys and Compounds, v. 674, p. 413-424, 2016.
- CHEREPOVA, T. S.; DMITRIEVA, G. P.; NOSENKO, V. K. **Heat resistance of the powder cobalt alloys reinforced with niobium or titanium carbide**. Science and Innovation, v. 12, n. 1, p. 5-10, 2016.

EGASHIRA, M.; SHIMIZU, Y.; TAKAO, Y. **Trimethylamine Sensor based on Semiconductive Metal Oxides for Detection of Fish Freshness**, Sensors and Actuators B1, 108–112, 1990.

ERANNA, G. et al. **Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review**. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, v. 29, n. 3-4, p. 111-188, 2004.

FALLAH, M. et al. **Effect of annealing treatment on electrical and optical properties of Nb doped TiO<sub>2</sub> thin films as a TCO prepared by sol-gel spin coating method**. Applied surface science, v. 316, p. 456-462, 2014.

GI, H. et al. **Effective factor on catalysis of niobium oxide for magnesium**. ACS omega, v. 5, n. 34, p. 21906-21912, 2020.

GU, H.; WANG, Z.; HU, Y. **Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures**. Sensors, v. 12, n. 5, p. 5517-5550, 2012.

HÜBERT, T.; BOON-BRETT, L.; BLACK, G.; BANACH, U. **Hydrogen sensors—A review**. Sens. Actuat. B 2011, 157, 329–352.

HUNG, N.L.; AHN, E.; PARK, S.; JUNG, H.; KIM, H.; HONG, S.-K.; KIM, D.; HWANG, C. **Synthesis and hydrogen gas sensing properties of ZnO wirelike thin films**. J. Vacuum Sci. Technol. A 2009, 27, 1347:1–1347:5.

IBRAM. (2010). Disponível em:

<<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000966.pdf>>. Acesso em 25 de novembro de 2019.

JÚNIOR, R. P. **Nióbio**. DNPM—Sumário Mineral, 2012.

KAPLAN, B.; GROULT, H.; KUMAGAI, N.; KOMABA, S.; LANTELME, F.. **Theoretical approach of the lithium intercalation/deintercalation process in host materials**. Electrochemistry, vol. 69, pp. 592-597, 2001.

KUMAGAI, N.; ISHIYAMA, I.; TANNO, K.. **Electrochemical and structural characteristics of niobium(V) oxide in a rechargeable lithium battery**. Journal of Power Sources, vol. 20, pp. 193-198, 1987.

KUMAGAI, N.; KOISHIKAWA, Y.; KOMABA, S.; KOSHIBA, N.. **Thermodynamics and kinetics of lithium intercalation into Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for a 2V rechargeable lithium battery**. Journal of the Electrochemical Society, vol. 146, pp. 3203-3210, 1999.

LANTELME, F.; GROULT, H.; KUMAGAI, N.. **Study of the concentration dependent diffusion in lithium batteries.** *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 3171-3180, 2000.

LEE, C. et al. **A highly sensitive enzyme-amplified immunosensor based on a nanoporous niobium oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Electrode.** *Sensors*, v. 10, n. 5, p. 5160-5170, 2010.

LI, R.; WANG, X.. **Effect of niobium additions on initial hydriding kinetics of uranium.** *Journal of Nuclear Materials*, v. 449, n. 1-3, p. 49-53, 2014.

LIAO, J. et al. **Layer-structured niobium oxides and their analogues for advanced hybrid capacitors.** *Chemical Engineering Journal*, v. 391, p. 123489, 2020.

LIU, F.; XUE, D. **Controlled fabrication of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hollow nanospheres and nanotubes.** *Modern Physics Letters B*, v. 23, n. 31n32, p. 3769-3775, 2009.

LOPES, O. F. et al. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.** *Química Nova*, 2015.

LUCENA, J. M. C. **Mercado de nióbio.** 2010.

MANDELES, A; CHRISTOFIDES, C., **Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices**, Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993.

MANZETTI, S. **An investigation into the physical, chemical and thermochemical properties of Niobium nanoclusters.** In: The 1st International Electronic Conference on Crystals, MDPI and Crystals: online only, 21-31 May 2018. 2018.

MARIANO, C. **Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha.** 2008.

MOHRBACHER, H. et al. **Metallurgical effects of niobium in dual phase steel.** *Metals*, v. 10, n. 4, p. 504, 2020.

MOZALEV, A. et al. **MEMS-microhotplate-based hydrogen gas sensor utilizing the nanostructured porous-anodic-alumina-supported WO<sub>3</sub> active layer**, *Int. J. Hydrogen Energy* v. 38, 8011–8021, 2013.

MOZALEV, A.; BENDOVA, M.; VAZQUEZ, R.M.; PYTLICEK, Z.; LLOBET, E.; HUBALEK, J. **Formation and gas-sensing properties of a porous-alumina-assisted 3-D niobium-oxide nanofilm**, *Sens. Actuators B Chem.* v. 229, 587–598, 2016.

NAKAZAWA, H.; SANO, K.; ABE, T.; BABA, M.; KUMAGAI, N.. **Charge–discharge characteristics of all-solid-state thin-filmed lithium-ion batteries using amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> negative electrodes.** Journal of Power Sources, vol.174, pp. 838-842, 2007.

POTJE-KAMLOTH, K. **Semiconductor junction gas sensors.** Chem. Rev. v. 108. 367–399, 2008.

PYTLICEK, Z. et al. **On-chip sensor solution for hydrogen gas detection with the anodic niobium-oxide nanorod arrays.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 284, p. 723-735, 2019.

RANI, R. A. **Anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: application for gas sensors, lithium-ion batteries and dye-sensitized solar cells.** Diss. RMIT University, 2014.

RANI, R. A. et al. **High sensitivity ultra-violet photosensor based on nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** In: AIP Conference Proceedings. p. 020031. AIP Publishing LLC, 2019.

ROMERO, R. P. et al. **Estudo da Morfologia do Pentóxido de Nióbio.** In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECiMat. Natal, RN, BRASIL. 2016.

SIEBER, I. et al. **Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium.** Electrochemistry Communications, v. 7, n. 1, p. 97-100, 2005.

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamento e descarregamento de hidrogênio.** 2007.

SILVA, C. S. **Nióbio: Balanço mineral brasileiro 2001.** Disponível em: <[http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niobio/@@download/file/BALANCO\\_MINERAL\\_021\\_2001.pdf](http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niobio/@@download/file/BALANCO_MINERAL_021_2001.pdf)>. Acesso em: 27 de novembro de 2019.

SRIHARI, T.; JAYASANKAR, C. K. **Fluorescence properties and white light generation from Dy<sup>3+</sup>-doped niobium phosphate glasses.** Optical Materials, v. 69, p. 87-95, 2017.

STILES, C. et al. **Quantification of Niobium Alloy C-103 Sublimation in Extreme Space Environments.** 42nd COSPAR Scientific Assembly, v. 42, p. G0. 3-6-18, 2018.

SOUZA, D. et al. **Uso do pentóxido de nióbio para aplicação como substrato de antenas de microfita.** 2015.

TIMMER, B.; OLTHUIS, W.; BERG, A. VAN DEN. **Ammonia sensors and their applications — a review**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 107, n. 2, p. 666–677, jun. 2005.

UNIGEL. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - Amônia industrial**. p. 14-16. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <[https://www.unigel.com.br/wp-content/uploads/2021/10/FISPQ\\_AMONIA-INDUSTRIAL\\_AGROBA\\_AGROSE\\_REV00.pdf](https://www.unigel.com.br/wp-content/uploads/2021/10/FISPQ_AMONIA-INDUSTRIAL_AGROBA_AGROSE_REV00.pdf)>. Acesso em: 30 de abril de 2022.

WANG, Z. et al. **Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires at room temperature**. International journal of hydrogen energy, v. 37, n. 5, p. 4526-4532, 2012.

WANG, Z. et al., **Threshold Switching of Ag or Cu in Dielectrics: Materials, Mechanism, and Applications**. Adv. Funct. Mater., vol. 28, no. 6, pp. 1–19, 2018.

WEI, M.; WEI, K.; ICHIHARA, M.; ZHOU, H.. **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanobelts: A lithium intercalation host with large capacity and high rate capability**. Electrochemistry Communications, vol. 10, pp. 980-983, 2008.

WILSON, D. M.; DEWEERTH S. P.; **Signal Processing for Improving Gas Sensor Response Time**. Sensors and Actuators B41, 63–70, 1997.

XU, K. et al. **An All Solid State Electrochemical pH Sensor Based on Niobium Modified Electrode**. IEEE Sensors Journal, v. 21, n. 24, p. 27275-27281, 2021.