

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

**“Análise do Sistema Fe₂O₃ - SnO₂ Sinterizado:
Propriedade de Transporte Eletrônico”**

Josiane Carneiro Souza*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIAS, área de concentração:
FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

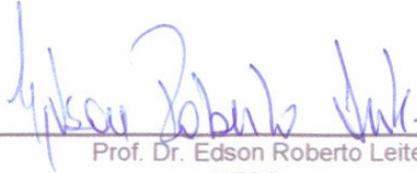
*** Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2019**

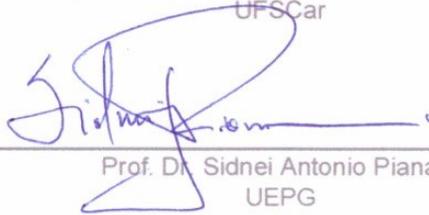


Folha de Aprovação

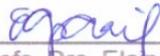
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Josiane Carneiro Souza, realizada em 30/09/2019:



Prof. Dr. Edson Roberto Leite
UFSCar



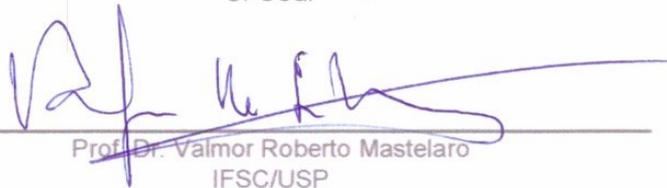
Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
UEPG



Profa. Dra. Elaine Cristina Paris
EMBRAPA



Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese, com todo meu amor e gratidão para as pessoas mais importantes para mim, à minha mãe Erecê e ao meu pai Edemir, à minha irmã Christiane e ao meu irmão Emerson, à minha sobrinha e afilhada Rapha e ao meu sobrinho Emersinho, à memória da minha avó Izalina e das minhas tias Casturina e Isaura, e a todos os amigos da minha caminhada de vida.

Aos familiares, Jeanine, José Amadeu, Isabel, Vane, Victória, João Elias, Neide, Gleide, Taty, Hugo e a Greice, que sempre me apoiaram nesta vida.

Às amigas, Nádea, Lu, Débora, Lívia, Leticia Trindade, Lorena e a Alezinha, que me ajudaram desde o início do meu doutorado, um momento cheio de aprendizados e desafios.

E à Kaline, Isabel, Kátia, Roseli, ao Jú e à Ju, Claudinha, Maria Helena, Vera, Teda, Denize, Aliadne, Carmem, Elaine, Eliane, Valmir, Neide, Cristina, Cícera, Lilian, Ditinho, Márcia, às crianças, e a todas as pessoas que me acolheram com tanto carinho e amizade, agradeço por todos os momentos que passamos juntos, que encheram ainda mais meu coração de alegria e amor.

Aos meus colegas de Ponta Grossa, Christiane, Hudson, Raphael, Bruh, Kethllinn, Leonardo, Pedro, Juliane, Daiane, Kênya, Simone, Raquel e à memória da my friend Luana, por compartilharmos nossas experiências, nossas dificuldades e as nossas alegrias.

Aos colegas que caminharam comigo nesse período de doutoramento, Mariana, Eduardo, Carlos, Júlio, Fabrício, Cipri, Lucas, Mitchell, Chico, Patricia, Lilian, Leticia, Mayara, Pablo, Hugo, Murillo, Jussara e Magno, Moisés, Robert, Fura, Camila, Rapher, Roger, Leandro, Tati, Mazzo, Sirlon, Dyouani, Gabriel Melle, Renato, Ivo, Marcelo, Gabriel Rocha, Rebecca, Sara, Bruno Lima, Bruno Moura, Rori, Sandra, Luma, Dani, Mada, e a todos os chuchus que proporcionaram alegria e leveza aos meus dias.

Dedico também ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF), a todo grupo do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC/DQ/UFSCAR, em especial ao Grupo de Pesquisa do Professor Dr Edson Roberto Leite. Obrigada pela ajuda neste trabalho, que não seria possível sem vocês, por direta ou indiretamente ter contribuído para a minha melhoria como profissional e como pessoa, e por todos os momentos de descontração. Dedico este trabalho também às meninas dos serviços gerais, que além de manter o ambiente de trabalho limpo e agradável, deixaram sua simpatia e amizade.

*“A alegria que se tem em pensar e aprender
faz-nos pensar e aprender ainda mais.”*

Aristóteles

*“Há pessoas que desejam saber só por saber, e isso é curiosidade;
outras, para alcançarem fama, e isso é vaidade; outras, para
enriquecerem com a sua ciência, e isso é um negócio torpe; outras, para
serem edificadas, e isso é prudência; outras, para edificarem os outros, e
isso é caridade.”*

Santo Agostinho

*“Julgue seu sucesso pelas coisas que você teve que renunciar
para conseguir.”*

Dalai Lama

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador, Professor Dr. Edson Roberto Leite, pela orientação, ensinamentos e amizade, pela liberdade e incentivo para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo da Silva, Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales, Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza e Prof. Elton Fabiano Sitta pelas discussões, ensinamentos e disponibilizar o LIEC para realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Karen Wohnrath, à Profa. Dra. Adriana Scotton Antonio Chinelatto e ao Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira, por terem sido fundamentais na minha formação acadêmica, por ter me despertado para a pesquisa, para o trabalho em equipe e pela amizade.

À Profa. Dra. Jaqueline Aparecida Marques, Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho, e ao Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena, por todo o apoio, incentivo e amizade para a realização deste doutorado.

Aos Professores convidados para participar desta banca examinadora de tese e que dispuseram do seu tempo para contribuir na discussão deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários, Ademir, Rori, Sandra, Daniela, Luma, Cristina, Ariane e Luciani que tanto contribuíram para diversas atividades no LIEC e no Departamento de Química.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano/CNPEM pelas análises de microscopia.

Ao Laboratório de Preparação e Caracterização Elétrica de Cerâmicas - LaPCEC/DEMa/UFSCar, em especial, à Profa. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza, pelo uso da prensa isostática.

Ao CNPq pela bolsa concedida e apoio financeiro necessário ao desenvolvimento deste trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fórmula empírica do composto hematita
SnO_2	Fórmula química do composto óxido de estanho
Sn	Símbolo do elemento químico de estanho
Fe^{2+}	Cátion bivalente do átomo de ferro (ferroso)
Fe^{3+}	Cátion trivalente do átomo de ferro (férico)
Fe_2O_3	Fórmula empírica do composto óxido de férico
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Fórmula empírica do composto maghemita
$\gamma - \text{FeOOH}$	Fórmula empírica do composto lepidocrocita
Fe_3O_4	Fórmula empírica do composto magnetita
SiO_2	Fórmula química do composto óxido de silício
$i\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Representação genérica dos polimorfos de óxido de ferro
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fórmula química do sal nitrato de ferro III nonahidratado
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fórmula química do sal citrato de sódio dihidratado
NH_2CONH_2	Fórmula química do composto orgânico uréia
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fórmula química do sal cloreto de estanho (II) dihidratado
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Fórmula química do composto orgânico álcool etílico
NH_4OH	Fórmula química da base Hidróxido de amônio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
DRX	Difração de raios X
φ	Ângulo diedral
γ_{gb}	Energia do contorno de grão
γ_{sv}	Energia superficial sólido/vapor

C-AFM	Microscopia de Força Atômica Condutiva
e'	Elétron
$h\bullet$	Lacunas
FFT	Transformada de Fourier Rápida
R_{wp}	Índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de DRX
R_{exp}	Índice estatisticamente esperado para o R_{wp}
χ^2	Índice de convergência ou precisão do ajuste do difratograma
W	Camada de depleção
V	Volts ou potencial elétrico
j	Densidade de corrente
E	Campo elétrico
$V_{Fe''}$	Vacância de ferro
$V_{O\bullet\bullet}$	Vacância de oxigênio
n	Concentração de elétrons
p	Concentração de buracos
$[V_{Fe''}]$	Concentração de vacância de ferro
$[V_{O\bullet\bullet}]$	Concentração de vacância de oxigênio
O_{sup}''	Oxigênio com carga negativa localizado no contorno de grão
$Fe_{Fe\bullet\bullet\bullet}$	Ferro com carga positiva 3+ (Fe^{3+})
Fe_{Fe}'	Ferro com carga positiva 2+ (Fe^{2+})
$Sn_{Fe\bullet}$	Estanho com carga positiva 4+ em sítios de Fe^{3+} (Sn^{4+})
N_d	Densidade de portadores de carga
N_s	Densidade de estado de superfície
Φ_{cg}	Potencial de barreira no contorno de grão

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados para obtenção de partículas de Fe_2O_3	31
TABELA 4.2 – Condições experimentais estudadas para obtenção de partículas de Fe_2O_3	33
TABELA 4.3 - Amostras obtidas por prensagem uniaxial a frio em função da pressão de compactação utilizada.	36
TABELA 4.4 - Condições experimentais realizadas no estudo de dilatométrica em fluxo de O_2	39
TABELA 5.1 - Valores estimados do rendimento médio das partículas de Fe_2O_3 obtidas em diferentes temperaturas.	54
TABELA 5.2 - Valores estimados do rendimento médio das partículas de Fe_2O_3 obtidas em diferentes períodos de tempo.	59
TABELA 5.3 - Valores obtidos da microanálise realizada por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.	63
TABELA 5.4 - Tamanho médio de partícula obtido das amostras tratadas em diferentes temperaturas dos pós de Fe_2O_3	72
TABELA 5.5 - Eventos térmicos observados nas curvas termogravimétrica e termodiferencial.....	75
TABELA 5.6 - Valores obtidos das medidas de densidade relativa aparente de amostras sinterizadas por dilatométrica.	83
TABELA 5.7 - Média da Razão de aspecto das amostras sinterizadas pela dilatométrica.....	87
TABELA 5.8 - Resultados dos parâmetros de rede e estatísticos obtidos pelo método Rietveld.	94
TABELA 5.9 - Parâmetros de impedância calculados através da regressão não-linear de mínimos quadrados dos espectros de impedância para as amostras sinterizadas.	110

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Representação das estruturas cristalinas fundamentais dos polimorfos de Fe_2O_3 demonstrada por Machala et al. ¹⁷ . Em (a) α - Fe_2O_3 ; (b) β - Fe_2O_3 (c) γ - Fe_2O_3 ; (d) ε - Fe_2O_3 e; (e) ζ - Fe_2O_3 , demonstrada por Tuček et al. ²¹	10
FIGURA 2.2 – Micrografias eletrônicas de varredura de amostra obtidas após o processo de sinterização. Em (a) via estado sólido: amostra de ZrO_2/α - Fe_2O_3 ⁸⁹ ; (b) via estado líquido: amostra de MoSi_2/Cu ⁹⁰	14
FIGURA 2.3 - Representação esquemática dos mecanismos de transferência de matéria ⁹³	16
FIGURA 2.4 -Modelo proposto por Coble referente aos estágios de sinterização. Em (a) e (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; em (d) estágio final. Adaptado de ⁹⁵	19
FIGURA 2.5 - Representação esquemática da curva de retração linear em função da temperatura e da evolução microestrutural de uma cerâmica durante os estágios de sinterização ¹⁰⁰	21
FIGURA 4.1 – Representação esquemática da preparação do processo hidrotérmico convencional de Fe_2O_3	32
FIGURA 4. 2 - Representação esquemática da síntese de SnO_2	34
FIGURA 4. 3 - Funcionamento do C-AFM demonstrada por Musumeci et al. ¹³⁹ . Em (a) Esquema de medida do C-AFM; em (b) deflexão constante do cantilever no eixo z.	47
FIGURA 5. 1 - Difratogramas das amostras obtidas em 160 °C, 170 °C, 180 °C e 200 °C e posterior ao tratamento térmico. Em (a) amostras do processo hidrotérmico convencional em diferentes temperaturas; em (b) amostras tratadas em 500 °C por 2 h.....	52
FIGURA 5.2 - Micrografias das amostras obtidas pelo processo hidrotérmico convencional de Fe_2O_3 em diferentes temperaturas. Em (a) 160 °C; em (b) 170 °C; (c) 180 °C; (d) 200 °C.....	53
FIGURA 5.3 - Micrografias das amostras tratadas em 500 °C por 2h procedentes do processo hidrotérmico em diferentes temperaturas. Em (a) 160 °C; (b) 170 °C; em (c) 180°C; (d) 200 °C.....	55
FIGURA 5.4 - Micrografias da amostra de Fe_2O_3 obtida em 160 °C por um período de 8 h. Em (a) micrografia eletrônica de varredura; em (b) micrografia eletrônica de transmissão.	56
FIGURA 5.5 - Difratogramas das amostras obtidas em 8 h, 10 h, 17 h, 24 h e posterior ao tratamento térmico. Em (a) amostras do processo hidrotérmico convencional em diferentes períodos de tempo; em (b) amostras tratadas em 500 °C por 2h.....	57

FIGURA 5.6 - Micrografias das amostras obtidas em 160 °C com vários períodos de tempo. Em (a) 8 h; em (b) 10 h; (c) 17 h e; (d) 24 h.	58
FIGURA 5.7 - Micrografias das amostras tratadas em 500 °C por 2h procedentes do processo hidrotérmico em diferentes períodos de tempo. Em (a) 8 h; em (b) 10 h; (c) 17 h e; (d) 24 h.	60
FIGURA 5.8 - Histogramas de frequência das amostras sintetizadas em 160 °C. Em (a) 8 h; em (b) 10 h.	61
FIGURA 5.9 - Microanálise elementar das amostras obtidas em 10 h. Em (a) micrografia eletrônica de varredura da região de microanálise; em (b) espectro de raios X por dispersão em energia.	63
FIGURA 5.10 - Difrátograma das amostras da síntese de SnO ₂ e o padrão de DRX da fase cassiterita.	66
FIGURA 5.11 - Microanálise elementar das amostras de SnO ₂ . Em (a) micrografia eletrônica de transmissão da região de microanálise; em (b) Espectro de raios X por dispersão em energia.	67
FIGURA 5.12 - Desenho esquemático da coalescência em aglomerados de partículas. Adaptado de ¹²¹	68
FIGURA 5.13 – Em (a) imagem de alta resolução (HRTEM) das amostras da síntese de SnO ₂ . A imagem inserida mostra a imagem de FFT correspondente à região delimitada, indexação dos planos e do eixo de zona.	69
FIGURA 5. 14 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. As Figuras inseridas apresentam histogramas de frequência. Em (a) amostra sem tratamento térmico; amostra tratada em (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C; (e) 800 °C; e (f) 900 °C.	71
FIGURA 5.15 - Difrátogramas das amostras de Fe ₂ O ₃ tratadas em 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C por 2 h.	73
FIGURA 5.16 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial das amostras de Fe ₂ O ₃	74
FIGURA 5. 17 - Micrografias eletrônicas de varredura e composição de fase das amostras tratadas termicamente. Em (a) 800 °C por 30 minutos; em (b) 900 °C por 10 minutos; em (c) 900 °C por 30 minutos; em (d) difratogramas e o padrão de DRX das fases ε - Fe ₂ O ₃ e α- Fe ₂ O ₃	76
FIGURA 5.18 - Densidades relativas das amostras de Fe ₂ O ₃ obtidas em 160 °C por 10 h em função da pressão aplicada na compactação uniaxial.	78
FIGURA 5.19 - Curvas de retração linear e taxa de densificação em relação a temperatura da amostra sinterizada em 1300 °C.	80

FIGURA 5.20 - Curvas de retração linear em relação a temperatura das amostras sinterizadas método convencional. Em (a) 960 °C por 5 minutos e 900 °C por 12 h; em (b) 1000 °C por 5 minutos e 950 °C por 12 h; em (c) 1000 °C por 2 h; (d) 1000 °C por 6 h.....	81
FIGURA 5.21 - Curvas da taxa de densificação em relação a temperatura das amostras sinterizadas pelo método convencional. Em (a) 960 °C por 5 minutos e 900 °C por 12 h; em (b) 1000 °C por 5 minutos e 950 °C por 12 h; em (c) 1000 °C por 2 h; (d) 1000 °C por 6 h.....	82
FIGURA 5.22 - Padrões de DRX das amostras sinterizadas de Fe ₂ O ₃ por dilatometria e da fase α – Fe ₂ O ₃	84
FIGURA 5.23 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas pela dilatometria. Figuras inseridas apresentam histogramas de frequência. Em (a) 1300 °C; em (b) 960 °C por 5 min e 900 °C por 12 h; em (c) 1000°C por 5 min e 950 °C por 12 h; em (d) 1000 °C por 2 h; em (e) 1000 °C por 6 h.....	86
FIGURA 5.24 - Densidade relativa aparente das amostras sinterizadas em função de diferentes adições nominais de SnO ₂ em matriz de Fe ₂ O ₃	90
FIGURA 5.25 - Difratogramas das amostras sinterizadas de Fe ₂ O ₃ em diferentes adições nominais de SnO ₂ . Padrão de DRX da fase α – Fe ₂ O ₃	91
FIGURA 5.26 - Refinamentos de Rietveld das amostras sinterizadas. Em (a) matriz cerâmica de hematita; (b) adição nominal de 1% de SnO ₂ na matriz cerâmica de hematita.....	92
FIGURA 5.27 - Refinamentos de Rietveld das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO ₂ na matriz cerâmica de hematita. Em (a) 2%; (b) 5%.....	92
FIGURA 5.28 - Refinamentos de Rietveld das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO ₂ na matriz cerâmica de α – Fe ₂ O ₃ . Em (a) 6%; (b) 8%.....	93
FIGURA 5.29 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas de hematita em diferentes adições nominais de SnO ₂ . Figuras inseridas apresentam histogramas de frequência. Em (a) sem adição de SnO ₂ ; em (b) 1% de SnO ₂ ; em (c) 2% de SnO ₂ ; em (d) 5% de SnO ₂ ; em (e) 6% de SnO ₂ ; em (f) 8% de SnO ₂	95
FIGURA 5.30 - Média das medidas do tamanho médio do grão em razão às adições de SnO ₂ . Em (a) média da razão de aspecto; em (b) média das medidas em relação ao comprimento dos grãos; em (c) média das medidas em relação à largura dos grãos.....	97

FIGURA 5.31 - Imagens de topografia e corrente das amostras sinterizadas antes da aplicação de potencial. Em (a, b) amostra da matriz cerâmica de hematita; em (c, d) amostra da matriz cerâmica de hematita com adição nominal de 6% SnO ₂	100
FIGURA 5.32 - Imagens de topografia e corrente das amostras sinterizadas com a aplicação de potencial em 7V. Em (a, b) amostra da matriz cerâmica de hematita; em (c, d) amostra da matriz cerâmica de hematita com adição nominal de 6% SnO ₂	102
FIGURA 5.33 - Desenho esquemático referente ao transporte de elétrons que foi responsável pelo contraste obtido na imagem de resposta de corrente ¹²	103
FIGURA 5.34 - Comportamento da condutividade das amostras sinterizadas. Em (a) curvas características (I-V). Figura inserida: amostra sinterizada de hematita; em (b) Curvas da condutividade das amostras sinterizadas obtida na faixa de campo elétrico de -0,50 V.cm ⁻¹ a 0,50 V.cm ⁻¹ e na região do potencial de ruptura.	104
FIGURA 5.35 - Modelos de circuito equivalente utilizado para os ajustes. Em (a) amostra sem adição de SnO ₂ ; em (b) amostras em diferentes adições nominais de SnO ₂	106
FIGURA 5.36 - Diagrama de Nyquist das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO ₂	107
FIGURA 5.37 - Diagramas de Bode das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO ₂ . Em (a) diagrama de módulo em função do log da frequência; em (b) diagrama de fase em função do log da frequência.	108
FIGURA 5.38 - Representação esquemática do modelo da banda de energia e de defeitos, representando uma barreira de Schottky no contorno de grãos da hematita. Adaptado de ¹¹	112

RESUMO

ANÁLISE DO SISTEMA Fe_2O_3 - SnO_2 SINTERIZADO: PROPRIEDADE DE TRANSPORTE ELETRÔNICO. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um composto químico muito abundante na natureza, possui interessantes propriedades elétricas e magnéticas, o que conseqüentemente faz deste óxido um material funcional avançado. A literatura reporta que os íons Sn segregam nos contornos de grãos de hematita, o que propicia a diminuição da barreira de potencial nesta região, facilitando o transporte eletrônico e, conseqüentemente, o aumento da condutividade deste material. Este trabalho propôs um desafio quanto à preparação, a sinterização convencional, e as propriedades estruturais, microestruturais e elétricas deste material sem e com diferentes adições (1, 2, 5, 6 e 8%) nominais em massa de SnO_2 , na intenção de obter menor tamanho de grão e maior número de contornos de grãos para estudar o comportamento dos íons Sn nos contornos de grãos de hematita. Os resultados obtidos na preparação dos materiais de partida, Fe_2O_3 e de SnO_2 , propiciaram controlar a obtenção de partículas com formas e distribuição de tamanho médio apropriadas para o emprego do processo de sinterização que contribuiu para a segregação dos íons Sn nos contornos de grãos da matriz cerâmica de hematita. As amostras sinterizadas apresentaram uma diminuição gradativa da resistência com o aumento da adição de SnO_2 . A amostra sinterizada de hematita sem adição de SnO_2 não apresentou diferenças significativas nos resultados de capacitância tanto em baixas frequências, quanto em altas frequências, correspondendo ao comportamento dos contornos de grãos e dos grãos de hematita, respectivamente. Em comparação com as amostras sinterizadas, o aumento nominal de 2%, 6% e 8% de SnO_2 , observou-se o aumento da capacitância em 1, 3 e 4 ordens de grandeza, respectivamente, enquanto que o aumento gradativo de SnO_2 nas amostras de hematita favoreceu a diminuição da resistência. Estes resultados apontaram que a corrente fluiu pela região de contorno de grão da hematita, região com maior condutividade, decorrente da segregação dos íons Sn. Em combinação com a análise de microscopia de força atômica condutiva, foi demonstrado que é possível identificar os tipos de contorno de grão que mais influenciaram o transporte eletrônico. Os resultados permitiram concluir uma melhor compreensão da segregação dos íons Sn nos contornos de grãos da matriz cerâmica de hematita.

Palavras – chaves: Síntese, Fe_2O_3 , SnO_2 , Segregação, Contorno de grão.

ABSTRACT

SINTERED Fe_2O_3 - SnO_2 SYSTEM ANALYSIS: ELECTRONIC TRANSPORT PROPERTY. Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is a very abundant chemical compound in nature, has interesting electrical and magnetic properties, which consequently makes this oxide an advanced functional material. The literature reports that Sn ions segregate in the grains boundaries of hematite, which reduces the potential barrier in this region, facilitating the electronic transport and, consequently, the increased conductivity of this material. This paper proposed a challenge with regard the preparation, the conventional sintering, and the structural, microstructural and electrical properties of this material without and with different nominal additions (1, 2, 5, 6 and 8 % wt.) of SnO_2 , in order to obtain smaller grain size and larger number of grains boundaries to study the behavior of Sn ions this solid-solid interface. The results obtained in the preparation of the starting materials, Fe_2O_3 and SnO_2 , allowed to control the obtaining of nanoparticles with morphology and medium size distribution appropriate to the use of the sintering process that contributed to the segregation of Sn ions in hematite ceramic matrix. The sintered samples showed a gradual decrease in resistance with increasing SnO_2 addition. The sintered hematite sample without SnO_2 addition did not show significant differences in capacitance results at both low and high frequencies, corresponding to the behavior of grains boundaries and hematite grain, respectively. Compared to the sintered samples, the nominal increase of 2%, 6% and 8% wt. of SnO_2 showed an increase of capacitance by 1, 3 and 4 orders of magnitude, respectively, while the gradual increase of SnO_2 in the samples of hematite favored the decrease of resistance. These results showed that the current flows through the hematite grain boundary region, the region with the highest conductivity, resulting from the segregation of Sn ions. In combination with the conductive atomic force microscope analysis, it has been shown that it is possible to identify the types of grains boundaries that most influence the electronic transport. The results allowed us to conclude a better understanding of the segregation of Sn ions grains boundaries in the ceramic matrix of hematite.

Key words: Synthesis, Fe_2O_3 , SnO_2 , Segregation, Grain boundary.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 – Polimorfos de Fe₂O₃	6
2.2 –Considerações gerais da sinterização	12
2.2.1 – <i>A definição de sinterização</i>	12
2.2.2 – <i>A sinterização via estado sólido</i>	15
2.2.3 – <i>Estágios de sinterização</i>	18
2.3 – Efeitos de dopantes na propriedade elétrica da hematita	22
2.4 – Processo hidrotérmico convencional	25
3 – OBJETIVOS	28
4 - PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 - Obtenção de nanopartículas de Fe₂O₃ pelo processo hidrotérmico convencional	30
4.2 - Síntese das suspensões coloidais de SnO₂ nanocristalino	33
4.3 - Procedimento das amostras para sinterização convencional	35
4.4 – Caracterização das amostras de Fe₂O₃ e de SnO₂	36
4.4.1 – <i>Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão</i>	36
4.4.2 – <i>Tamanho médio de partícula</i>	37
4.4.3 – <i>Difratometria de raios X</i>	38
4.4.4 – <i>Termogravimetria e Termodiferencial</i>	38
4.5 – Procedimento para sinterização das amostras	39
4.6 – Caracterização das amostras sinterizadas	40
4.6.1 – <i>Densidade</i>	40
4.6.2 – <i>Difratometria de raios X</i>	41
4.6.3 – <i>Microscopia Eletrônica</i>	42
4.6.4 – <i>Tamanho médio de grão</i>	43
4.7 – Caracterização Elétrica	44
4.7.1 – <i>Microscopia de Força Atômica Condutiva (C-AFM)</i>	45
5 – Resultados e Discussão	50

5.1 – Caracterização dos materiais de partida	50
5.1.1 – <i>Caracterização das amostras de Fe₂O₃ obtidas em diferentes temperaturas</i>	<i>51</i>
5.1.2 – <i>Caracterização das amostras de Fe₂O₃ obtidas em diferentes períodos de tempo</i>	<i>57</i>
5.1.3 – <i>Caracterização das amostras de SnO₂</i>	<i>64</i>
5.2 – Estudo do comportamento térmico dos pós de Fe₂O₃	70
5.2.1 – <i>Sinterização das amostras de Fe₂O₃ por dilatométrica</i>	<i>77</i>
5.3 – Caracterização das amostras sinterizadas pelo método convencional	89
5.3.1 – <i>Caracterização estrutural e microestrutural</i>	<i>89</i>
5.3.2 – <i>Caracterização elétrica</i>	<i>98</i>
6 – CONCLUSÃO	114
7 – REFERÊNCIAS	118

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

A busca para obter materiais (compostos químicos) cerâmicos que possuam propriedades elétricas, magnéticas, mecânica, óptica, térmica, etc., incentiva a área da Química de Materiais à compreensão sobre seus processos de produção. O desafio do processamento cerâmico é decorrente da refratariedade e fragilidade desses materiais, e por isso, a sinterização vem contribuir tecnologicamente pela determinação da modificação estrutural, o comportamento das cerâmicas frente às propriedades finais obtidas^{1,2,3,4}.

Deste modo, é pertinente o emprego de hematita estruturada contendo heteroátomos (dopantes) para buscar um maior entendimento nas suas propriedades eletrônicas⁵. Um dos heteroátomos que corroboram para a melhoria das suas propriedades é o estanho (Sn). Em 2010, foi publicado o primeiro estudo referente ao preparo de filmes hematita empregando filmes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) como substrato, submetidos em temperatura de 800 °C, que ocasionou a incorporação não-intencional de íons Sn na matriz de hematita. Gratzel et al.⁶, reportaram que a sinterização ocasionou o aumento do tamanho de grãos e isso favoreceu e muito na melhoria da fotoatividade e das propriedades ópticas do material⁶. E esses resultados foram confirmados no ano seguinte, por Ling et al.⁷ e afirmaram que o Sn atua como um doador de elétrons e que possibilitou o aumento da densidade de carga da hematita⁷. E deixou uma hipótese: “Por que o estanho contribuiu para a melhoria destas propriedades da hematita?”

Leite et al. vem desenvolvendo materiais de hematita desde 2009⁸ e também colabora no entendimento do efeito do Sn na matriz de hematita desde 2014⁹. Ao preparar filmes via deposição coloidal de cristais de magnetita na intenção de obter nanoestruturas texturizadas, pode-se verificar que o Sn se tornou dopante da hematita devido ao processo de sinterização em alta temperatura. No entanto, a correlação da nanoestrutura com a caracterização fotoeletroquímica

permitiu averiguar o efeito de uma direção de crescimento preferencial da hematita ao longo do eixo [110] para a eficiência da oxidação da água¹⁰.

O estudo¹⁰ partiu para a modificação da síntese coloidal para facilitar a obtenção da estrutura texturizada ou de filmes finos mesoporosos. Sendo assim, substituiu-se a magnetita por maghemita, introduziu um campo magnético externo e adicionou-se SnO₂ como dopante. Os resultados apontaram melhorias significativas decorrentes da dopagem do Sn¹⁰.

Este trabalho deu embasamento para o trabalho publicado em 2016¹¹, sobre a investigação das propriedades elétricas, eletroquímicas e fotoeletroquímicas de fotoeletrodos sinterizados de hematita policristalina dopados com Sn e sem dopagem, porque a interface sólido-sólido, especialmente o contorno de grão, deve ter influência nas propriedades eletrônicas. Os autores conseguiram afirmar que o dopante interage heterogenicamente na estrutura da hematita, de modo que o Sn segrega no contorno de grão, diminuindo a barreira de potencial nesta interface e, conseqüentemente, aumentou a condutividade da hematita¹¹.

Decorrente deste estudo, preparou-se amostras sinterizadas de Sn-hematita com diferentes números de contornos de grão, mas com semelhante histórico térmico. Os resultados apontaram que os contornos de grãos consistiam de uma interface com camadas de cargas espaciais. Esta composição de contorno de grão é provavelmente causada pela segregação dos íons Sn durante o tratamento térmico¹².

Avaliar o impacto da estrutura em escala nanométrica no transporte de carga em distâncias de escala micrométrica continua sendo um desafio¹³. Por isso, neste trabalho obteve-se nanopartículas de Fe₂O₃ por processo de cristalização hidrotérmico convencional¹⁴ e de SnO₂ pelo método de hidrólise controlada¹⁵. Estes materiais de partida foram caracterizados quanto à composição de fase cristalina e morfologicamente. Foi investigado o comportamento térmico das nanopartículas de Fe₂O₃. Sendo assim, as cerâmicas de matriz hematita com

e sem adições nominais de 1, 2, 5, 6, e 8% (m:m) de SnO₂ foram obtidas pelo método de sinterização convencional. Buscou-se obter materiais com microestrutura refinada e com alto desempenho quanto ao comportamento elétrico para corroborar no estudo fundamental de compreender o efeito dos íons Sn nas matrizes cerâmicas de hematita.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Polimorfos de Fe₂O₃

O ferro é um dos elementos químicos mais comuns encontrados na crosta terrestre, ocupando a quarta posição (6,30% em peso). Além disso, o ferro é facilmente oxidado no ar em compostos ferrosos e férricos (Fe²⁺ e Fe³⁺), respectivamente¹⁶. A abundância dos compostos de ferro desperta o interesse em estudos fundamentais e também para aplicações tecnológicas, sobretudo, na sua forma em nanoescala. Sendo os compostos de óxido férrico, cuja fórmula empírica é Fe₂O₃, também chamado de óxido de ferro (III) potencialmente empregados devido à presença de seus polimorfos¹⁷.

Os tratamentos mecânicos e térmicos sejam por moagem, aplicação de alta pressão; e aquecimento dinâmico e isotérmico, respectivamente, favorecem as transformações polimórficas de Fe₂O₃. Além disso, estas transformações também dependem da cristalinidade, estrutura, forma, distribuição de tamanho das partículas e o seu grau de agregação; e do tipo de amostra como nanocompósito, filme fino, cristais, pós em nanoescala, partículas revestidas, etc.¹⁷.

Os compostos de Fe₂O₃ submetidos em altas temperaturas e pressões resultam na formação de estruturas do tipo perovskita, com transformações magnéticas e eletrônicas interessantes^{18,19,20}. No entanto, em pressão atmosférica e em temperatura ambiente, o polimorfismo do Fe₂O₃ apresenta a mesma composição química para as cinco fases: α - Fe₂O₃ (hematita), β - Fe₂O₃, γ - Fe₂O₃ (maghemita), ε - Fe₂O₃, e ζ - Fe₂O₃, estes compostos químicos possuem diferentes estruturas cristalinas e, deste modo, propriedades físicas distintas^{21,17,22}.

A hematita (α - Fe₂O₃) em condições ambientais é o material mais abundante dentre os polimorfos de Fe₂O₃ e é a forma mais estável termodinamicamente^{16,17}. Data o uso da hematita como pigmento no período da

expansão do povo Inca²³ em pinturas rupestres primitivas nas eras pré-históricas²⁴, onde o Fe_2O_3 esteve presente na superfície das rochas magmáticas devido aos processos de intemperismo aeróbico²⁵, e em usos mais recentes como corantes²⁶. A hematita é um dos produtos finais obtidos a partir de sais de ferro (II) e ferro (III)^{14,6,27,28,29,30} e por transformações termicamente induzidas de outras transformações estruturais de outros polimorfos^{31,32,33} e/ou outros óxidos de ferro^{34,25}.

A maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) é o segundo polimorfo mais abundante^{17,35}, seu nome foi dado em 1927 em referência a magnetita (Fe_3O_4) por apresentar a mesma estrutura cristalina e propriedades magnéticas semelhantes, e hematita por ter a mesma composição química³⁵. A literatura reporta o desenvolvimento de materiais estruturados de maghemita³⁶ e a obtenção desta fase pode ocorrer pela desidratação da lepidocrocita ($\gamma - \text{FeOOH}$), soluções de sais de ferro³⁰ e pela oxidação da magnetita em atmosfera de O_2 e/ou ar atmosférico³⁵.

Um polimorfo diferente da hematita e da maghemita, mas semelhante em relação às propriedades destes polimorfos³⁷ foi descoberto por Forestier & Guiot-Guillain³⁸ em 1934, a denominação $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ foi dada 29 anos depois pelos pesquisadores Schrader & Büttner³⁹. A caracterização estrutural foi realizada pela primeira vez em 1998 por Tronc et al.⁴⁰ e em 2005, o refinamento da $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ foi determinado por Kelm & Werner⁴¹ e Sakurai et al.⁴². Cinco anos mais tarde foram preparados os primeiros filmes finos de $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁴³ e em 2018, sua estabilidade química foi determinada em pressões de até 27GPa²⁰.

A fase $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ foi descoberta em 1958 por Svendsen⁴⁴ a partir da decomposição hidrolítica do FeCl_3 . A obtenção somente da $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ é difícil^{45,17}, comumente é obtida em uma mistura de hematita e maghemita e pode ser transformado para hematita com facilidade em altas temperaturas⁴⁵. Considerando os demais polimorfos de Fe_2O_3 em temperatura ambiente, a fase $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ tem comportamento paramagnético indicando sua estabilidade magnética sem a aplicação de um campo magnético externo⁴⁶.

Atualmente, a fase ζ - Fe_2O_3 foi o último polimorfo de Fe_2O_3 reportado na literatura em 2015²¹. Obteve-se esta fase a partir do tratamento de pressão com valores superiores de 30 GPa da fase β - Fe_2O_3 , acarretando uma redução da simetria da estrutura cristalina cúbica da fase β - Fe_2O_3 . Ao retornar à pressão atmosférica e em temperatura ambiente, o polimorfo ζ - Fe_2O_3 com estrutura cristalina monoclinica manteve-se estável e possuiu características estruturais semelhantes ao seu precursor e distintas devido a pressão aplicada em sua rede cristalina²¹.

Sintetizar estes compostos a partir de rotas sintéticas diferenciadas propiciam a obtenção de morfologias com tamanho e distribuição granulométricas distintas^{37,21,47,45,22,48,49,50,51,52}. Leite et al, 2011³⁴ sintetizaram hematita a partir da magnetita. A hematita (α - Fe_2O_3), seguido da maghemita (γ - Fe_2O_3) e da magnetita (Fe_3O_4) são os compostos químicos de óxidos de ferro mais abundante na natureza e apresentam formas em micro e nanoestruturados^{37,30}.

Os polimorfos ε - Fe_2O_3 , β - Fe_2O_3 e ζ - Fe_2O_3 são raros, existem na forma de partículas em nanoescala^{52,17,21,45}. A baixa energia da superfície das partículas de ε - Fe_2O_3 pode influenciar na existência e na formação deste polimorfo⁵³.

A fase ε - Fe_2O_3 mesmo possuindo baixa abundância na natureza foi encontrada em argilas e como nanopartículas biogênicas misturadas com magnetita (Fe_3O_4)^{54,55}. A fase β - Fe_2O_3 possui vários formatos de partículas como: cúbicas⁴⁵, esféricas²², assim como a fase ε - Fe_2O_3 que apresenta formatos: hexagonais³⁷, fios³², entre outros. Considerando os processos de síntese, dificilmente se obtém estes polimorfos como fase única^{45,37,56}.

A dependência em relação ao precursor utilizado, os parâmetros de síntese⁴⁸ e, muitas vezes, o emprego de uma matriz de sílica (SiO_2) mesoporosa podem propiciar a formação destes polimorfos puros^{37,56,22,32,53,57,40}. A evolução do tamanho de partículas de Fe_2O_3 pode ser influenciada pela matriz de sílica, dificultando a agregação das nanopartículas, a difusão térmica e o crescimento de

partículas^{22,53}. O crescimento das partículas pode ser atribuído à agregação dos nanocristais de Fe₂O₃ em temperaturas superiores ao da temperatura vítrea da sílica²², porém a alta temperatura pode favorecer a formação da fase ε - Fe₂O₃ e evitar a transformação de fase para α - Fe₂O₃⁵³.

Com o uso da sílica foi possível pela primeira vez verificar as transformações de fases do Fe₂O₃ ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$) a partir do precursor FeSO₄ e utilizando temperatura de 600 °C. O interesse deste estudo foi observar o crescimento das partículas sintetizadas, indicando que as fases ε - Fe₂O₃ e β - Fe₂O₃ são estáveis termodinamicamente na forma de nanopartículas²². No entanto, a literatura reporta que a sequência da transformação polimórfica do Fe₂O₃ ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$) pode variar dependendo dos parâmetros que controlam as transformações de fase¹⁷. Empregando a matriz de sílica em compostos de γ - Fe₂O₃, a transição de fase ocorre para ε - Fe₂O₃ → α - Fe₂O₃^{51,53}, γ - Fe₂O₃ → α - Fe₂O₃⁴⁸ e γ - Fe₂O₃ → ε - Fe₂O₃⁵⁸.

A matriz de SiO₂ pode aumentar a estabilidade térmica da fase ε - Fe₂O₃¹⁷ e a ausência da matriz de sílica pode levar a transformação de fase das nanopartículas de ε - Fe₂O₃ → α - Fe₂O₃ em temperaturas entre 400 °C e 1000 °C, dependendo do grau de aglomeração e do tamanho das partículas³⁷. Os estudos reportados na literatura mostram que a preparação de síntese de Fe₂O₃ em alta temperatura pode possibilitar transformações polimórficas e, conseqüentemente, apresenta a misturas de polimorfos^{17,45,47,57,50}.

A estabilidade dos polimorfos de i-Fe₂O₃ (i = γ, ε, β, α)²² pode ser influenciada pela utilização de precursores no processo de obtenção de Fe₂O₃ resultando nos diferentes polimorfos de Fe₂O₃^{37,53}. E o tamanho da partícula, devido a contribuição da energia da interface entre as partículas de Fe₂O₃ e a matriz de SiO₂, e a energia das partículas contidas no interior da matriz de SiO₂²².

As distintas propriedades físicas apresentadas dos polimorfos de Fe_2O_3 são decorrentes das estruturas cristalinas dos mesmos^{21,17}. A Figura 2.1 apresenta as diferentes estruturas cristalinas dos polimorfos de Fe_2O_3 .

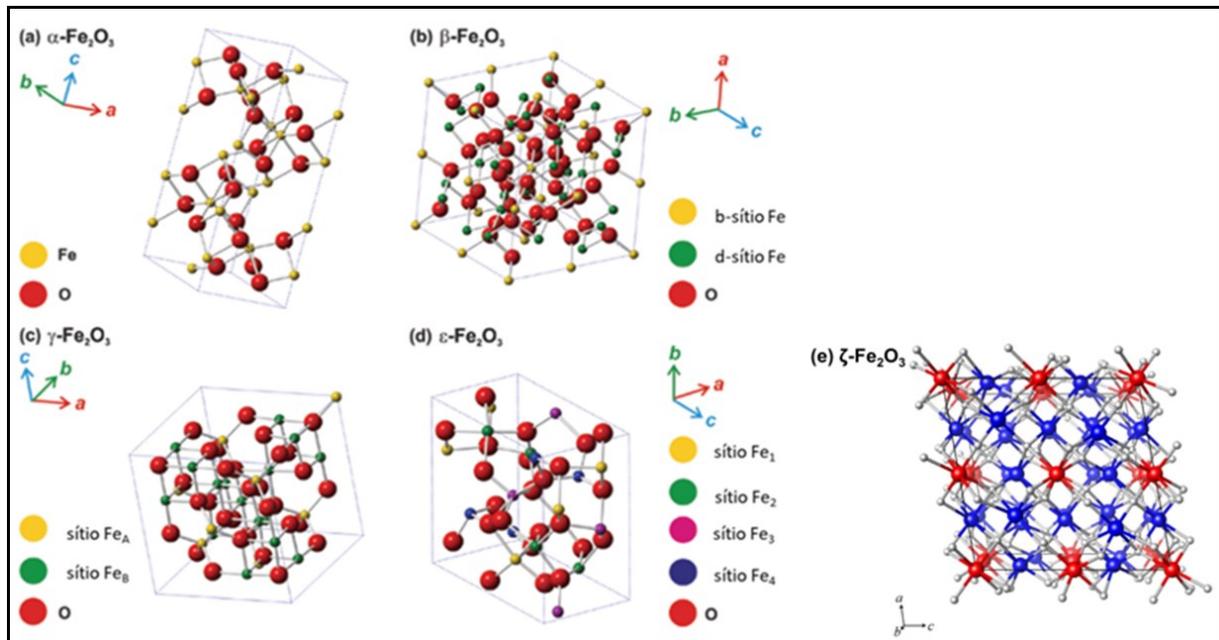


FIGURA 2.1 - Representação das estruturas cristalinas fundamentais dos polimorfos de Fe_2O_3 demonstrada por Machala et al.¹⁷ em (a) $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$; (b) $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (c) $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$; (d) $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e; (e) $\zeta - \text{Fe}_2\text{O}_3$, demonstrada por Tuček et al.²¹.

De acordo com a Figura 2.1, a hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) possui estrutura romboédrica, a maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) estrutura de espinélio invertido, a fase $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ estrutura ortorrômbica, a fase $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ tem estrutura cúbica de corpo centrado e a $\zeta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ possui estrutura monoclinica^{21,17}.

As propriedades físico-químicas dos compostos de $i - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($i = \alpha, \epsilon, \beta, \gamma$)²² são de importância estratégica para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento magnéticos e eletrônicos^{46,59,60}, fotocatalise⁶¹, baterias íons-lítio⁶², pigmentos²⁶, sensores de gás¹⁴, oxidação da água^{16,6,63,11,8,9,34,10}, eletroanálises para detecção de chumbo³⁰, e até mesmo, portadores de fármacos para tratamento de células cancerosas^{64,65}, etc.

Destaca-se como principais aplicações à investigação das fases raras de ζ - Fe_2O_3 e β - Fe_2O_3 . Logo, a maghemita em escala nanométrica é muito usada na liberação de drogas magnéticas e agente de contraste para ressonância magnética¹⁷. A obtenção de nanopartículas anisotrópicas do polimorfo puro de ε - Fe_2O_3 e a formação de um único domínio magnético propiciou a descoberta de um grande campo coercitivo deste polimorfo, comparado aos demais polimorfos de Fe_2O_3 ⁶⁶, acarretando aplicações magnéticas avançadas¹⁷. A hematita é um dos materiais mais promissores aplicados nos processos de oxidação de água^{16,17} e que vem atraindo o interesse dos pesquisadores há mais de 40 anos no melhor entendimento das propriedades da hematita⁶⁷.

A hematita é um semicondutor do *tipo n*, mesmo apresentando baixa condutividade dos portadores majoritários (elétrons - e')⁶⁸ e curto comprimento de difusão dos portadores minoritários (lacunas - $h\bullet$)⁵. Porém, como a hematita apresenta um curto caminho difusional, adicionar heteroátomos em sua estrutura tem sido relatado pela literatura como uma alternativa para aumentar sua absorção de luz^{69,67,5}.

A presença de heteroátomos acarreta no retardo da recombinação dos portadores de cargas, proporcionando o aumento da quantidade dos elétrons, promovendo o transporte de cargas com possibilidade de tornarem-se locais catalíticos⁶⁷. A quantidade adicionada dos dopantes na matriz de hematita pode contribuir na alteração das propriedades da hematita como em sua morfologia e na desordem cristalina^{67,70}.

As propriedades eletrônicas da hematita vêm sendo estudadas com adições de dopantes do *tipo p* representados por Cu^{2+} ⁷¹, Mg^{2+} ^{72,73}, Ag^+ ⁷⁴, Zn^{2+} ^{75,76}, dopantes substitucionais isovalentes como os íons Al^{3+} ⁷⁷, dopantes com caráter não metálico como P ^{78,79} e Si ^{8,80} e os dopantes do *tipo n* Pt^{4+} ⁸¹; Ti^{4+} ^{80,82}, Zr^{4+} ^{83,84} e Sn^{4+} ^{11,12,10,16}.

À vista disso, é pertinente o emprego de hematita estruturada contendo dopantes para buscar um maior entendimento nas suas propriedades

eletrônicas⁵, considerando que o processo de sinterização seja apropriado às propriedades do material.

2.2 – Considerações gerais da sinterização

2.2.1 – A definição de sinterização

O desafio quanto ao processamento cerâmico é decorrente da fragilidade e refratariedade das cerâmicas. Comumente, muitas delas são processadas abaixo do seu ponto de fusão, exceto para os materiais vítreos. O processo cerâmico, na maioria das vezes, inicia-se com a presença de pós finos como materiais de partida³. Estes materiais são compostos de partículas aglomeradas que são moídas, misturadas e moldadas na forma desejada, e conseqüentemente, são submetidos aos tratamentos térmicos para a obtenção de um material sólido^{4,3}.

Muitas vezes, praticamente o processamento cerâmico ocorre conforme a necessidade da obtenção das propriedades desejadas, então, investiga-se a micro/nanoestrutura obtida. Por isso, o processo de sinterização é realizado na busca do entendimento dos parâmetros do processo que afetam a evolução da micro/nanoestrutura⁸⁵. Além de várias cerâmicas, o processo de sinterização é aplicado em muitos processamentos para a obtenção de materiais metálicos, poliméricos e compósitos².

A complexidade do processo de sinterização acaba por influenciar várias definições ao termo sinterização. Como sendo um tratamento térmico empregado para unir as partículas, que por meio de eventos de transporte de matéria, formam uma estrutura sólida e coerente com aumento na resistência e menor energia do sistema⁸⁶. Semelhante definição dada por Chiang et al.¹ que sinterização é definida ao processo de queima e consolidação de um corpo

conformado a partir de materiais particulados, e esse corpo conformado é transformado em um corpo denso, coerente e resistente.

Uma definição alternativa dada por Herring⁸⁷ que definiu sinterização como qualquer alteração que possa ocorrer em uma pequena partícula ou grupo de partículas de composição uniforme quando mantida em alta temperatura. O autor acredita que, na ausência de tensões externas aplicadas sobre as partículas, as mudanças sejam impulsionadas pela tensão superficial, pois, a energia livre superficial diminui à medida que as partículas crescem juntas e assumem uma forma mais densa.

Basicamente, a sinterização pode ser realizada em duas vias: via estado sólido, via estado líquido. A sinterização via estado sólido, os materiais de partida permanecem em fase sólida, caracteriza-se por um processo lento e da aplicação de uma maior temperatura. A sinterização via fase líquida ocorre quando algum líquido é formado durante o processo de sinterização. Concomitantemente à fase líquida, a fase sólida dos outros componentes do material de partida contribui para a evolução do processo de sinterização. O processo é mais rápido que a sinterização via fase sólida e necessita de uma menor temperatura de sinterização^{3,88,4}. A Figura 2.2 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura dos materiais cerâmicos obtidas nos diferentes processos de sinterização.

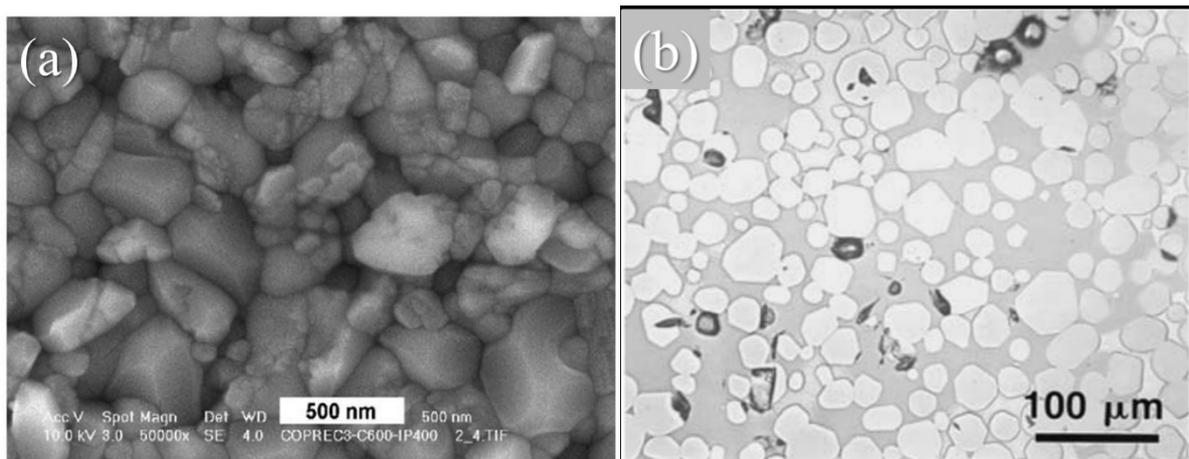


FIGURA 2.2 – Micrografias eletrônicas de varredura de amostra obtidas após o processo de sinterização. Em (a) via estado sólido: amostra de $ZrO_2/\alpha - Fe_2O_3$ ⁸⁹; (b) via estado líquido: amostra de $MoSi_2/Cu$ ⁹⁰.

Outros processos de sinterização são decorrentes da sinterização via fase líquida, a sinterização viscosa e a sinterização com fase líquida transiente. Na sinterização viscosa, uma quantidade suficiente de líquido é formada e esse fluxo viscoso dentro das partículas (mistura de grão-líquido) leva à formação do pescoço, sem uma mudança significativa no formato do grão durante a densificação⁹¹. E na sinterização com fase líquida transiente, normalmente adiciona-se um aditivo para propiciar a formação da fase líquida no início do processo de sinterização, e o líquido desaparece no transcorrer da sinterização⁹².

Normalmente, estudos de modelamento teórico e experimental são realizados para analisar as variáveis dos parâmetros de sinterização, como pressão aplicada, a temperatura de sinterização, tamanho médio de partícula e atmosfera. No entanto, outros parâmetros são mais difíceis de controlar, como as características do pó e empacotamento das suas partículas, mas também possuem um efeito significativo no processo de sinterização^{85,86}.

2.2.2 – A sinterização via estado sólido

A necessidade da diminuição da energia livre do sistema é o fator principal para a ocorrência da sinterização. E o principal incentivo, a “força motriz”, é a curvatura das superfícies livres e a pressão aplicada, quando utilizada, que incentivam para que a sinterização ocorra. A cinética de difusão dos átomos, íons, ou quaisquer espécies carregadas, precisam ser consideradas para que os processos de sinterização ocorram em um tempo plausível. A difusão no estado sólido pode ocorrer em muitas formas que possibilitam definir os mecanismos de difusão e, assim, os mecanismos de transferência de matéria. A taxa de difusão está relacionada com a concentração e o tipo de defeitos em um sólido. Há necessidade do conhecimento das estruturas dos defeitos e as mudanças em sua concentração, e a compreensão da relação entre eles e os parâmetros de sinterização como, temperatura, atmosfera, quantidade e tipo de dopantes possivelmente utilizados⁸⁵.

A Figura 2.3 mostra uma representação esquemática dos mecanismos de transferência de matéria. A diminuição da energia em excesso associada com as superfícies é a “força motriz” macroscópica que age durante a sinterização. Ela ocorre de duas maneiras quando há a coalescência das partículas (coarsening) e/ou a densificação. A área superficial total é reduzida com o aumento do tamanho médio das partículas, o que proporciona à coalescência das partículas. A densificação ocorre quando há substituição da interface sólido/vapor pela interface sólido/sólido de menor energia que é uma região de contorno de grão, seguida pelo crescimento de grão e densificação³.

As maneiras que ocorrem a sinterização são regidas por mecanismos não-densificantes e densificantes que competem entre si e são associados à coalescência das partículas e densificação, respectivamente³.

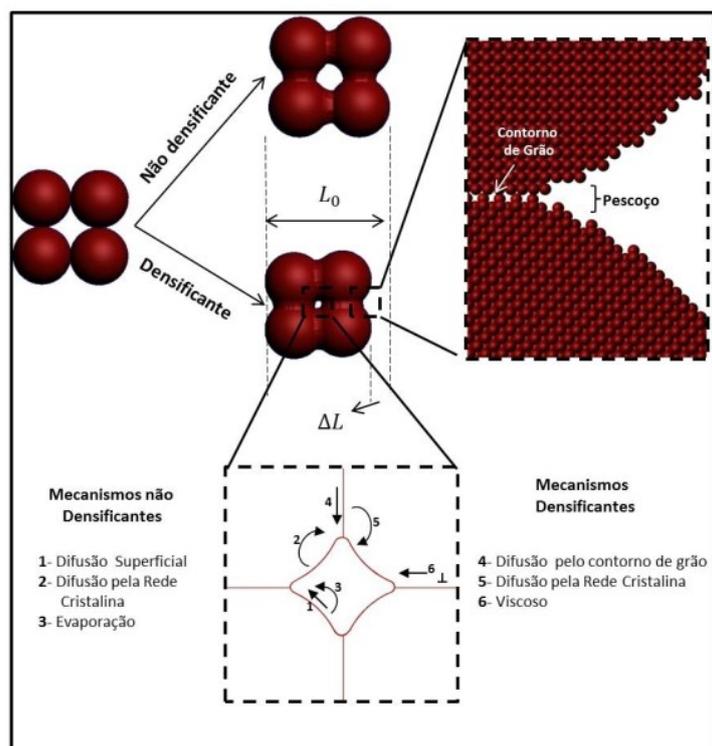


FIGURA 2.3 - Representação esquemática dos mecanismos de transferência de matéria ⁹³.

Se os processos atômicos que proporcionam a coalescência das partículas forem dominantes, tanto o crescimento dos grãos quanto dos poros aumenta com o tempo. No entanto, se os processos atômicos favorecem os mecanismos de densificação para serem dominantes, os poros gradativamente diminuem e, conseqüentemente, ocorre a retração do material sólido⁸⁵.

Considerando que a maioria das partículas é cristalina, os contatos de partículas se formam com orientações aleatórias de cristal, resultando em um contorno de grão, como mostra a Figura 2.3. As características do contorno de grão são dependentes das regiões de pescoço contidas no material sólido durante o processo de sinterização, isto ocorre devido há muitas orientações grão-grão possíveis. Da mesma forma, a energia associada ao contorno do grão varia do pescoço ao pescoço. A teoria da sinterização pressupõe uma média de todas as orientações possíveis. Por causa da energia do contorno de grão da ligação

atômica interrompida, o pescoço entre partículas cristalinas não é plano. Em vez disso, é caracterizado por um ângulo diedral (φ) que surge no ponto mínimo⁸⁶.

Quando o ângulo diedral no equilíbrio for $\varphi < 180^\circ$, isto implica que a energia do contorno de grão (γ_{gb}) seja menor do que o dobro da energia superficial sólido/vapor (γ_{sv}). E esta é a condição necessária para que a densificação ocorra. Abaixo encontra-se a equação matemática (2.1) que descreve o processo³.

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\varphi}{2} \quad (2.1)$$

Grande parte dos óxidos apresentam $\varphi \approx 120^\circ$, implicando a relação $\gamma_{gb} / \gamma_{sv} \approx 1$, enquanto para materiais metálicos essa razão apresenta valores $0,25 < \gamma_{gb} / \gamma_{sv} < 0,5$ ³.

Os defeitos dos sólidos regem o trajeto do transporte de matéria e difusão e esse trajeto pode originar os principais mecanismos de transporte de matéria. Segundo a Figura 2.3, o transporte de matéria pode ocorrer por mecanismos de difusão superficial, difusão pela rede cristalina (difusão volumétrica) e difusão pelo contorno de grão¹.

A superfície de um material sólido é altamente energética e não é perfeitamente planar, visto que, contém vacâncias e algumas imperfeições. Por isso, a difusão superficial é comumente dominante no início da sinterização, enquanto uma grande área da superfície do material sólido ainda está presente. Há o crescimento do pescoço sem retração do material sólido. A condensação por evaporação não é um processo comum a menos que o sólido tenha uma alta pressão de vapor na temperatura de sinterização. O processo de difusão pode estar limitado por uma fina camada superficial com uma espessura entre 0,5 a 1 nm^{86,85}.

O movimento dos defeitos pontuais no interior da rede cristalina propicia a difusão pela rede cristalina que pode ocorrer por dois mecanismos

principais: mecanismo intersticial ou mecanismo da vacância. O mecanismo intersticial acontece pela migração de átomos pequenos o suficiente entre os sítios intersticiais da rede cristalina. No mecanismo da vacância, um átomo em um ponto normal na rede cristalina troca de lugar com um sítio desocupado. Como o movimento da vacância é oposto ao movimento do átomo, rastreia-se o movimento dos átomos. A temperatura, soluto e atmosfera determinam a concentração de vacâncias de um material sólido. Para a difusão de vacâncias, há a condição de que o fluxo de vacância seja dependente de um fluxo igual e contrária de átomos. Se essa condição não ocorrer, há a produção de poros, pois, as vacâncias se acumulariam no cristal. Também, se dois átomos possuem coeficientes de difusão muito diferentes ocorre a interdifusão, e pode acontecer a formação de poros^{85,3}.

A difusão por contorno de grão ocorre mais rapidamente em comparação à difusão por rede cristalina. Ao considerar uma região constante de contorno de grão, a fração de material sólido que é ocupada pelo contorno de grão aumenta com a diminuição do tamanho de grão. Desta forma, a taxa de difusão pelo contorno de grão é dependente do tamanho de grão^{3,94}.

2.2.3 – Estágios de sinterização

Um estágio de sinterização é definido por Coble⁹⁵ como um intervalo de mudança geométrica no qual a forma do poro é definida ou um intervalo de tempo durante o qual o poro permanece em forma constante enquanto diminui de tamanho^{85,3}. Considerando a definição, foram atribuídos três estágios de sinterização: estágio inicial, intermediário e final. A Figura 2.4 ilustra o modelo proposto por Coble⁹⁵ referente aos estágios de sinterização.

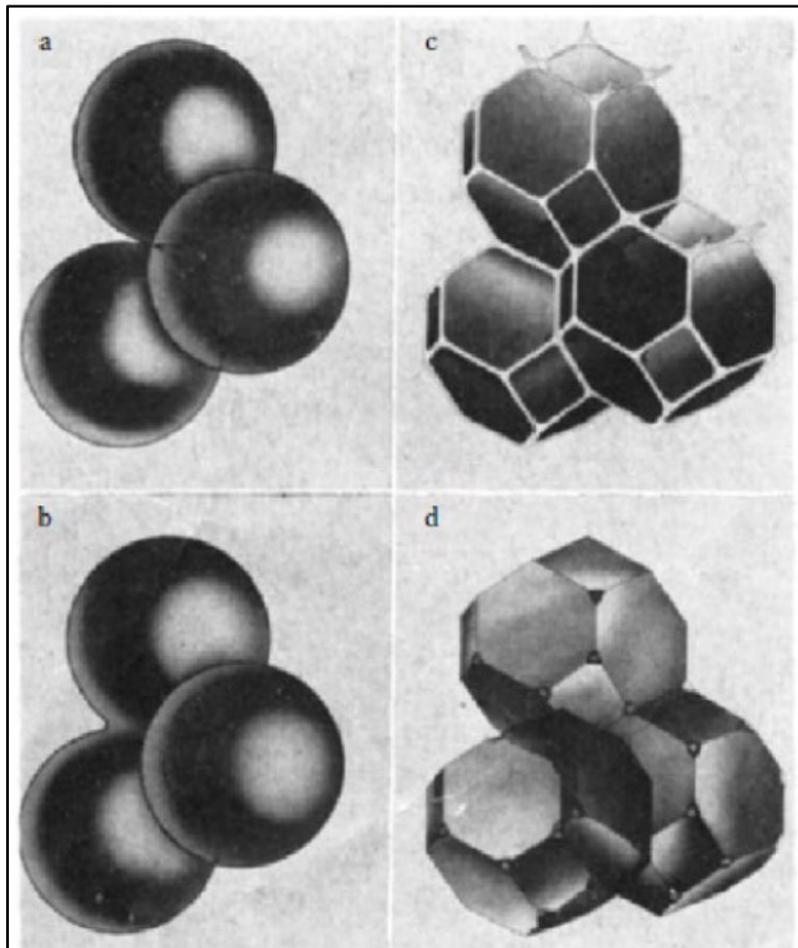


FIGURA 2.4 -Modelo proposto por Coble referente aos estágios de sinterização. Em (a) e (b) estágio inicial; (c) estágio intermediário; em (d) estágio final. Adaptado de ⁹⁵.

As Figuras 2.4 (a) e (b) apresentam o estágio inicial de sinterização que acontece durante o aquecimento. Há o aumento da área de contato entre as partículas, decorrentes do crescimento do pescoço e o aumento entre 60 a 65% de densidade relativa^{96,86,95}.

No momento em que os poros atingem suas formas de equilíbrio, sendo ainda contínua a fase dos poros, inicia-se o estágio intermediário que representa a maior parte do processo de sinterização e que, ao seu término, a densidade teórica pode atingir 90%. Observa-se pela Figura 2.4 (c), a representação de um arranjo de porosidade ao longo das bordas dos grãos. Acredita-se que a ocorrência da densificação seja devido a diminuição dos poros

pela redução da sua seção transversal. Uma certa quantidade de poros pode ficar isolado decorrente da sua instabilidade frente ao processo de sinterização. Na última parte do estágio intermediário, geralmente, há o crescimento de grãos, resultando em um maior tamanho médio de grão^{86,85}.

O estágio final apresenta o término da fase de poros, caracterizada pela ausência de um canal contínuo de poros, Figura 4.24 (d). Os poros isolados podem ser eliminados pelo transporte de massa que ocorre do contorno dos grãos aos poros. Porém, ainda pode haver poros isolados que podem ser aprisionados dentro de um grão ou na região de contorno de grão. Contudo, para que a densidade teórica seja alcançada, as mobilidades de contorno dos poros e grãos precisam ser controladas neste estágio^{95,4,3,85}.

É interessante citar que principalmente nos estágios iniciais e finais de sinterização, há uma temperatura que apresenta a retração máxima do material sólido, que pode ser atribuído aos mecanismos densificantes que se encontram próximo desta temperatura^{86,2}. A alternativa em densificar materiais cerâmicos pelo controle da curva de retração é um método eficaz, econômico e simples para o refinamento da microestrutura^{97,98,99}, conforme mostra a Figura 2.5.

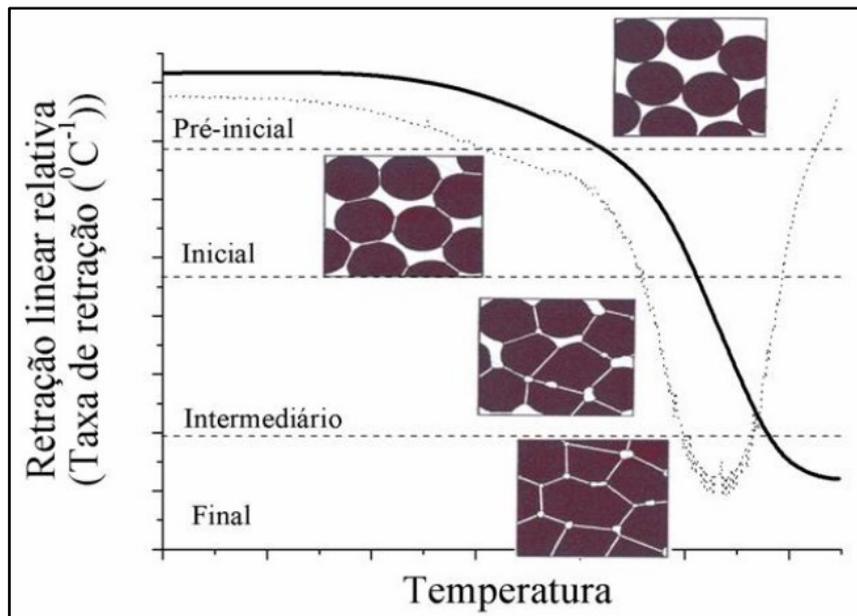


FIGURA 2.5 - Representação esquemática da curva de retração linear em função da temperatura e da evolução microestrutural de uma cerâmica durante os estágios de sinterização ¹⁰⁰.

O estágio pré-inicial, na Figura 2.5, refere-se ao contato inicial das partículas, estima-se que a retração ocorre até aproximadamente 3%, seguida do estágio inicial de 3% a 10% passando pelo estágio intermediário de 10% até 22% aproximadamente e terminando no estágio final de sinterização, que deve compreender de 22% até 25% da retração linear⁹⁸.

As curvas de retração linear também possibilitam o desenvolvimento de protocolos para a realização da sinterização convencional em etapas que podem possibilitar o aumento da densificação e a redução do tamanho de grão. Dois métodos são sugeridos na sinterização em duas etapas: o método sugerido por Chu et al. ¹⁰¹ e o método de Chen e Wang ¹⁰², que é o método mais empregado⁹⁹.

Chu et al.¹⁰¹ realizou duas etapas de sinterização. A primeira etapa foi um pré-tratamento em uma temperatura relativamente baixa e, a segunda etapa foi empregado uma temperatura superior, e resfriamento. Foram obtidas cerâmicas com propriedades melhoradas em relação às amostras sinterizadas em etapa única.

No entanto, Chen e Wang¹⁰² sugeriram que submeter o material, em uma primeira etapa, a um patamar a alta temperatura por um curto período de tempo acarreta no resfriamento rápido, que em taxa constante dificulta o crescimento rápido de grão, mas permite a ocorrência da densificação. E na segunda etapa, reduzir a temperatura, mas aumentar o período de tempo no patamar, propicia uma diminuição no crescimento acelerado dos grãos, decorrente geralmente, no estágio final de sinterização.

A sinterização tanto em etapa única quanto em duas etapas pode proporcionar a obtenção de materiais estruturados com tamanho de grãos submicrométricos ou nanométricos, porém apresenta um desafio referente a alcançar densidade total e manter grãos nanométricos. Embora várias técnicas sejam capazes de atingir a densidade total, a manutenção de grãos nanométricos continua a ser um problema difícil de resolver⁹⁶.

2.3 – Efeitos de dopantes na propriedade elétrica da hematita

Um semicondutor intrínseco, como a hematita, em 0 K possui todos os estados da banda de valência ocupados e na sua banda de condução não há nenhum elétron, suas ligações covalentes entre átomos vizinhos estão completas. Ao submeter a hematita em processos térmicos, ocorre o processo de geração térmica de portadores, pois os átomos da rede cristalina começam a vibrar e podem transferir energia aos elétrons da banda de valência, e estes podem ocupar os estados da banda de condução. Na hematita o número de elétrons e de lacunas sempre será igual, já que os dois portadores são gerados termicamente aos pares. O número de portadores cresce com o aumento da temperatura do material e o aumento da quantidade de elétrons que ocupam a banda de condução está relacionado com a diminuição da energia da banda proibida. Desta forma, a taxa de geração de portadores de cargas é uma função da temperatura e da largura da

banda proibida. Com a geração térmica de portadores há o processo de recombinação, que depende da probabilidade de um par elétron-lacuna se encontrarem e o elétron decair para o estado da lacuna, podendo ser atribuído ao aumento da concentração dos portadores. A permanência da hematita em uma certa temperatura tende a igualar as taxas de geração e recombinação dos portadores¹⁰³.

A busca na melhoria da condutividade elétrica da hematita é um dos desafios mais importantes no desenvolvimento de dispositivos de alto desempenho para os processos de fotooxidação da água. Os semicondutores dopados, pela adição de impurezas que alteram a concentração dos portadores, são chamados de semicondutores extrínsecos. Ao adicionar pequenas quantidades de Sn na rede cristalina do Fe ocorre a substituição de Fe pelo Sn e há excesso de elétrons que não formam ligações covalentes e por isso permanecem ligados fracamente ao átomo de Sn, tornando-se elétrons livres do cristal. Ou seja, estes elétrons migram da banda de valência para a banda de condução do cristal, aumentando a concentração dos elétrons na banda de condução. Isso resulta no aumento na taxa de recombinação dos portadores e conseqüentemente, uma diminuição na concentração das lacunas. Assim, as lacunas são portadores minoritários, enquanto os elétrons são portadores majoritários, os quais serão empregados predominante para a condução elétrica deste material do tipo n. A impureza de Sn é chamada de doadora por ter doado os elétrons. O átomo de Sn, transforma-se num íon de carga +q, e a criação destes íons positivos é simultaneamente com a geração equivalentes de elétrons na banda de condução, mantendo a neutralidade de carga do material¹⁰³.

No entanto, a maioria dos semicondutores são empregados sob a aplicação de outra forma de energia externa (radiação luminosa, potência elétrica, entre outras) e fora do equilíbrio pela passagem de corrente elétrica, ou ainda recebendo luz¹⁰⁴. Assim como os íons Sn, as vacâncias de oxigênio ($V_{O\bullet\bullet}$) também atuam como doadores de elétrons que contribuem para melhorar a condutividade.

Os defeitos intrínsecos ao oxigênio podem alterar as propriedades e interagir com os dopantes extrínsecos. E assim, as vacâncias de oxigênio podem ativar a fotoatividade da hematita pura e otimizar ainda mais os efeitos de dopagem por Sn de forma sinérgica¹⁰⁵.

Tanto em condições de equilíbrio térmico quanto a aplicação de algum estímulo externo os portadores de cargas podem sofrer algumas ações de deriva, de geração e recombinação, emissão termiônica, tunelamento e avalanche. A mobilidade e a constante de difusão de portadores são importantes para a modelagem do transporte de portadores no material. A mobilidade e a constante de difusão são dependentes da temperatura, da concentração das impurezas e do campo elétrico, e são proporcionais entre si, uma vez que, as duas estão associadas ao movimento térmico aleatório dos portadores de cargas.

A adição de dopantes introduzem níveis de energia dentro do gap do material, retarda a recombinação dos portadores de cargas, o transporte de eletrônico torna-se mais facilitado, que colabora com as mudanças tanto nas propriedades da hematita quanto na desordem cristalina e morfologia^{67,70}. Embora nos processos de sinterização, os dopantes também podem ocupar locais intersticiais ou segregar nos contornos de grão^{106,12}.

Estes materiais podem ser empregados em uma ampla gama de aplicações nas quais a química de defeitos das interfaces fornece importantes funcionalidades químicas ou elétricas. Embora as propriedades dos defeitos da rede tenham sido extensivamente estudadas, comparativamente pouco se sabe sobre a química dos defeitos interfaciais, como a não estequiometria da interface, e região de interface próxima, bem como a segregação de solutos. A relação entre defeitos de rede e defeitos interfaciais em sistemas iônicos pode ser definida pela interação de carga espacial. Como formulado pela primeira vez por Frenkel¹⁰⁷, Lehovc¹⁰⁸ e Kliewer e Koehler¹⁰⁹, uma carga espacial iônica ocorre quando a formação de defeitos na interface difere energicamente daqueles do volume, resultando em equilíbrio em uma variação no defeito iônico, concentração na

interface e uma diferença de potencial elétrico correspondente entre a interface e o volume. A carga da interface é balanceada por uma camada de carga espacial de carga oposta que penetra no cristal. A magnitude da diferença de potencial é determinada pela energia de formação de defeitos de rede na interface, temperatura e concentração de defeitos de rede¹¹⁰ (Tuller,1994 p3).

2.4 – Processo hidrotérmico convencional

As nanopartículas semicondutoras são materiais com propriedades óticas e eletrônicas que podem proporcionar diversas aplicações, além disso, materiais nanoestruturados frequentemente, aprimoram suas propriedades, inclusive as eletrônicas¹¹¹. Em muitas aplicações, quando os semicondutores são incorporados a um dispositivo, geralmente alguma influência externa (luz, presença de gás redox, etc.) pode causar alterações na resistência ou nas propriedades eletrônicas (em uma determinada faixa de temperatura), que podem ser medidas ou explorado para aplicações como detecção, coleta de energia, troca, etc. ¹¹². Entender e descobrir a fenomenologia que envolve os materiais nanoestruturados aliado com o avanço de uma tecnologia que proporcione investigar estes materiais é a força que impulsiona a nanociência¹¹³. O efeito do tamanho das partículas dos materiais de partida influencia na estabilidade e nas propriedades eletrônicas dos materiais cerâmicos¹¹⁴. Por isso, é importante a obtenção de partículas com tamanho e forma controlados.

Os processos de cristalização hidrotérmico proporcionam a obtenção de uma variedade de pós cerâmicos provenientes de compostos óxidos e não óxidos¹¹⁵. As características quanto às formas equiaxiais (esférica e cúbica) e não-equiaxiais (placas, bastões, tubos, fios), ao tamanho e ao grau de aglomeração das partículas podem ser obtidas por este método^{116,117}. Estas características podem ser controladas em amplas faixas utilizando variáveis cinéticas como a velocidade

de agitação e o tempo de síntese, e variáveis termodinâmicas como tipos de concentrações dos reagentes, temperatura de reação. A composição química pode ser controlada a partir da perspectiva da estequiometria e formação de soluções sólidas^{115,118}. As características dos materiais obtidos pela síntese hidrotérmica dependem da configuração dos aparatos do equipamento¹¹⁷.

Em um processo típico da síntese hidrotérmica, a água é aquecida acima de seu ponto de ebulição sob pressão para causar precipitação ou cristalização de materiais inorgânicos. A síntese que emprega água como solvente são as mais promissoras e mais ambientalmente favoráveis¹¹². Nos processos hidrotérmicos, a obtenção do produto depende das condições do processo e reagentes utilizados. Uma solução aquosa dos reagentes é adicionada em temperatura ambiente em um reator, quando a temperatura de síntese é alcançada, em um curto tempo, há formação das partículas¹¹².

Durante o processo de síntese, a mistura da água com o precursor faz com que o nível de supersaturação ultrapasse o limite de nucleação crítica e ocorra a nucleação, que por sua vez reduz o grau de supersaturação. Num sistema dinâmico, a concentração de precursor diminui ao limite de nucleação. Se não houver mais material em solução, então as partículas obtidas podem ser principalmente aquelas dos núcleos iniciais, o que resultará em uma distribuição de tamanho estreita e pequenas partículas¹¹⁹.

Entretanto, é possível que o crescimento de nanopartículas siga a nucleação de partículas de várias maneiras: (1) íons metálicos precursores da solução podem alimentar os núcleos pré-formados, ou (2) pode ocorrer o “Ostwald ripening” - ou maturação de Ostwald - pequenos núcleos que são capazes de dissolver e então redepõem em núcleos maiores termodinamicamente favoráveis, (3) as nanopartículas podem coalescer¹¹², e (4) as partículas crescem pelo mecanismo de coalescência orientada¹²⁰.

Capítulo 3 – OBJETIVOS

3 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi obter cerâmicas estruturadas de matriz de hematita com diferentes adições nominais de SnO₂ para aumentar o número de contornos de grãos e avaliar o comportamento eletrônico desses íons Sn nesta interface.

Dentre os objetivos específicos deste trabalho estão:

- Obter as nanopartículas de Fe₂O₃ pelo processo de cristalização hidrotérmico convencional.
- Obter as nanopartículas de SnO₂ pelo método de síntese por hidrólise controlada.
- Caracterizar as amostras da síntese de Fe₂O₃ e de SnO₂ quanto a determinação da morfologia e da composição de fase cristalina.
- Estudar a densificação de amostras de Fe₂O₃ realizado a partir da obtenção de curvas de retração linear em relação à temperatura.
- Sinterizar as amostras Fe₂O₃ com adições nominais de 1, 2, 5, 6, e 8 % (m:m) de SnO₂.
- Determinar a estrutura e a microestrutura das amostras sinterizadas.
- Investigar o comportamento eletrônico das amostras sinterizadas de hematita sem e com adições nominais de 2, 6 e 8% (m:m) de SnO₂, após tratamento térmico em atmosfera inerte.

Capítulo 4 – PARTE EXPERIMENTAL

4 - PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os procedimentos empregados para investigar a condutividade elétrica dos materiais sinterizados. Serão descritos os procedimentos para a obtenção de pós nanométricos de Fe_2O_3 pelo processo hidrotérmico convencional e a obtenção de suspensões coloidais de nanopartículas de SnO_2 em temperatura ambiente. Os materiais foram caracterizados quanto à composição de fases, forma e tamanho médio das partículas.

O estudo do comportamento térmico dos pós nanométricos de Fe_2O_3 foram realizados com auxílio das técnicas simultâneas de análises termogravimétrica e termodiferencial, e da sinterização *in situ* por dilatometria. Este estudo propiciou a determinação do protocolo adotado para a preparação de amostras sem e com adição nominal de SnO_2 para os processos de sinterização convencional.

O comportamento eletrônico das amostras sinterizadas de hematita sem e com adição nominal de SnO_2 foi realizado pela investigação das curvas características de corrente pela tensão (I-V), pelos diagramas de impedância de estado sólido e pelos mapas de corrente sobrepostos nas imagens topográficas obtidos pela Microscopia de Força Atômica Condutiva (C-AFM).

4.1 - Obtenção de nanopartículas de Fe_2O_3 pelo processo hidrotérmico convencional

A obtenção de partículas de óxido de ferro foi realizada utilizando a metodologia descrita por Gou et al.¹⁴. Este estudo foi realizado buscando obter tamanho e forma de partículas controladas e o aumento do rendimento da síntese para a aplicação dos pós de Fe_2O_3 na preparação das amostras sinterizadas. A

Tabela 4.1 apresenta os reagentes empregados para a obtenção das partículas de Fe_2O_3 .

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados para obtenção de partículas de Fe_2O_3 .

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Nitrato de ferro (III) nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma - Aldrich	$\geq 99,95\%$
Citrato de sódio dihidratado	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma - Aldrich	$\geq 99\%$
Ureia	NH_2CONH_2	J.T. Baker	$\approx 99,3\%$
Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Honeywell Riedel-de Haën	100

Para a síntese das amostras de Fe_2O_3 , separadamente os sais $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NH_2CONH_2 foram solubilizados em 30 mL de água deionizada nas concentrações molares de 2 mmol, 4 mmol, e 5 mmol, respectivamente. Esta solução resultante foi transferida para um reator de aço inoxidável equipado com agitador magnético (Series 5000 *Multiple Reactor System*, Parr, USA), que foi mantido em 160 °C por 10 horas. A Figura 4.1 ilustra o processo de obtenção do Fe_2O_3 .

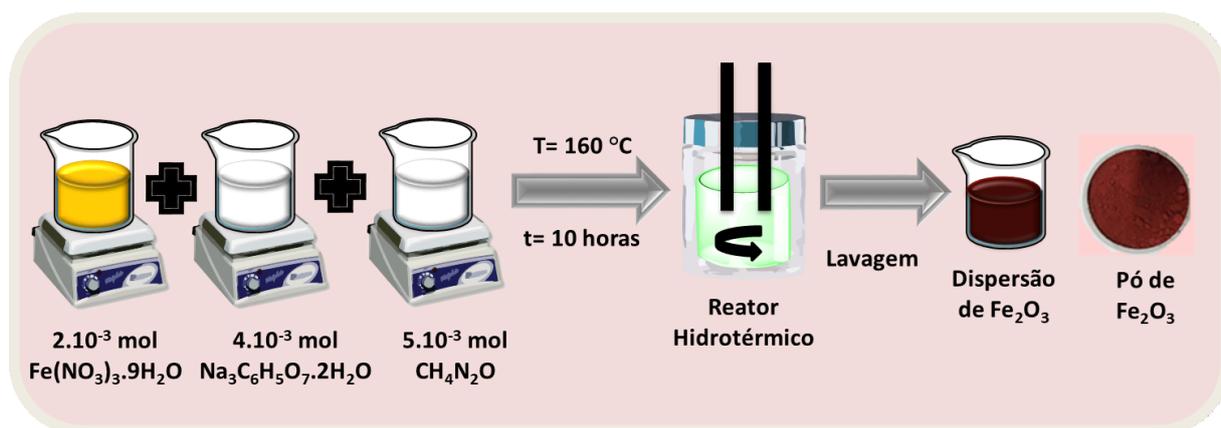


FIGURA 4.1 – Representação esquemática da preparação do processo hidrotérmico convencional de Fe₂O₃.

Depois de arrefecer naturalmente até à temperatura ambiente, os precipitados foram separados da fase líquida por centrifugação com força centrífuga relativa - RCF de 10414 g durante 10 min (*Eppendorf - Centrifuge 5804*) e lavados três vezes com água deionizada e posteriormente com álcool isopropílico. O material foi seco em uma estufa com temperatura ≈ 85 °C para a obtenção dos pós de Fe₂O₃ e armazenado em lugar seco.

Para investigar a obtenção de partículas equiaxiais com alto rendimento para serem empregadas como material de partida, estudou-se o parâmetro de temperatura em 8 horas de síntese, e posteriormente explorou-se diferentes períodos de tempo em 160 °C. As condições experimentais foram apresentadas na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Condições experimentais estudadas para obtenção de partículas de Fe₂O₃

Parâmetro Temperatura		Parâmetro tempo	
Temperatura (° C)	tempo (h)	tempo (h)	Temperatura (C)
160	8	8	160
170	8	10	160
180	8	17	160
200	8	24	160

As amostras em triplicatas foram investigadas quanto a composição de fase, morfologia e rendimento de síntese. Diante desses resultados, optou-se por selecionar as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico em 500 °C por 2 h e comparou-se a morfologia e a composição das fases das amostras antes e após ao tratamento térmico.

4.2 - Síntese das suspensões coloidais de SnO₂ nanocristalino

As partículas de SnO₂ foram obtidas em temperatura ambiente por uma reação química de hidrólise do cloreto de Sn (II) dihidratado¹⁵ (SnCl₂. 2H₂O Sigma - Aldrich ≈ 99,995%). Preparou-se uma solução alcóolica na concentração molar de 0,025 mol. L⁻¹ do sal sob agitação magnética constante. Foi adicionado nesta solução um excesso de água ultrapura (em proporção molar de Sn²⁺ : H₂O 1 : 500) como precursor para a reação de hidrólise, ocorreu a turvação da solução. Esta solução foi transferida para membranas semipermeáveis para a realização da diálise.

As membranas foram submersas em um béquer com capacidade volumétrica de 2,0 L contendo uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH Synth) com $\text{pH} \approx 11$. O sistema permaneceu sob agitação magnética, conforme ilustra a Figura 4.2.

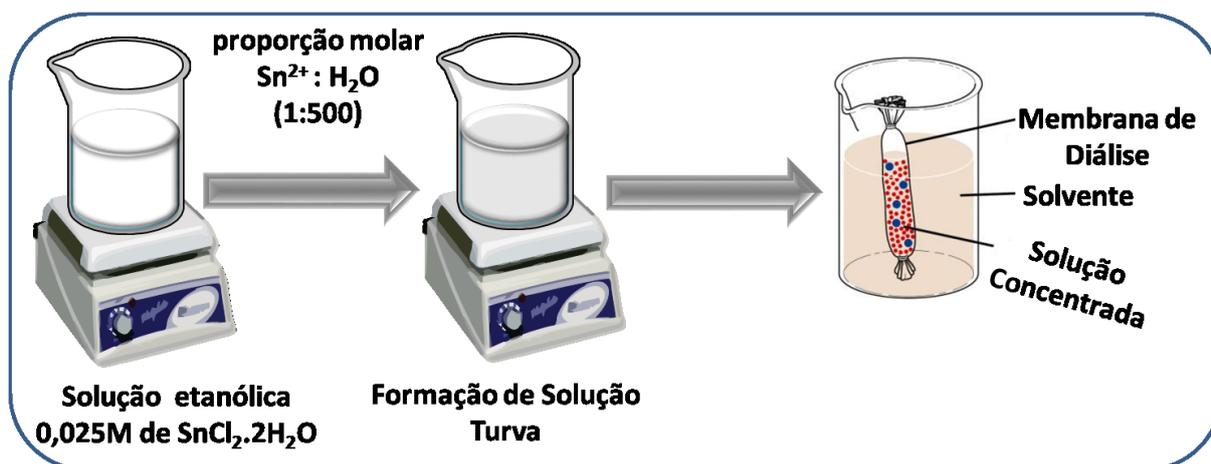


FIGURA 4.2 - Representação esquemática da síntese de SnO_2 .

Como as membranas são semipermeáveis, elas promoveram a entrada de água e de íons hidroxila (OH^-) para suspensão coloidal e a difusão de íons cloreto (Cl^-) que atravessaram a membrana e migraram para o interior da solução de NH_4OH .

O monitoramento do processo de diálise se deu em cada 2 horas com a verificação do pH da solução contida no recipiente de vidro e da coleta de alíquotas de 3 mL desta solução, nas quais adicionaram-se 3 gotas de uma solução 1 mol. L^{-1} de nitrato de prata (AgNO_3 Synth $\approx 99\%$) para verificação da presença de íons cloreto. O produto final foi uma suspensão coloidal incolor de nanopartículas de SnO_2 com $\text{pH} \approx 8,5$ ¹²¹.

4.3 - Procedimento das amostras para sinterização convencional

As amostras de Fe_2O_3 com e sem adições nominais das partículas de SnO_2 foram dispersas em um banho de ultrassom (*Soni-Tech* Branson 1510) por um período de 30 minutos usando álcool isopropílico como solvente. As adições nominais de 1, 2, 5, 6 e 8% (massa/massa) foram realizadas a partir de alíquotas da suspensão de partículas de SnO_2 . As amostras dispersas foram colocadas em uma placa de petri previamente aquecida em 100 °C e desaglomerada em uma peneira com abertura de malha de 80 mesh, conforme série de Tyler.

A técnica utilizada para a compactação das amostras foi a prensagem. As amostras foram conformadas em matriz de aço cilíndrico de 6 mm de diâmetro e prensados a frio em uma prensa uniaxial (*Essence Dental – VH*) com capacidade máxima de carga de 4 toneladas, seguido de prensagem isostática a frio (*American Isostatic Presses Inc. AIP - CP360*) com a aplicação de 200 MPa.

O estudo de densidade relativa geométrica das amostras cilíndricas (corpos de prova) em triplicatas foi realizado a partir da investigação da prensagem uniaxial utilizando diferentes pressões de compactação que variaram de 13 a 250 MPa com posterior prensagem isostática a frio em 200 MPa. A Tabela 4.3 apresenta as cargas aplicadas na compactação e suas respectivas pressões de compactação.

As amostras cilíndricas foram caracterizadas quanto à densidade geométrica obtida pela determinação de suas dimensões e de sua massa.

TABELA 4.3 - Amostras obtidas por prensagem uniaxial a frio em função da pressão de compactação utilizada.

Grupo de amostras	Carga (kg)	Pressão equivalente (MPa)
1	31	13,1
2	62	25,7
3	156	60,7
4	300	113,7
5	500	180,6
6	750	248,5

4.4 – Caracterização das amostras de Fe₂O₃ e de SnO₂

As amostras de Fe₂O₃ e de SnO₂ foram caracterizadas quanto à composição de fases, morfologia e tamanho médio de partícula.

4.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

O uso da microscopia eletrônica favoreceu a investigação da composição química e dos aspectos morfológicos (forma, tamanho e distribuição de tamanho médio). Estes fatores possibilitaram uma melhor compreensão das propriedades físicas e químicas das nanopartículas.

A morfologia das amostras da síntese de Fe₂O₃ foi analisada por meio de imagens obtidas com um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) -FEI - Inspect F50. As imagens foram obtidas pela detecção de elétrons secundários com feixe incidente de 10 kV. As amostras de Fe₂O₃

obtidas em 160 °C por 10 horas foram submetidas às medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com detector EDX da *Oxford Instruments* acoplado ao MEV/FEG.

As amostras de Fe₂O₃, obtidas em 160 °C por 10 horas, e as amostras da síntese de SnO₂ foram submetidas ao microscópio eletrônico de transmissão (MET) *FEI* - Tecnai F20 em campo claro para analisar a morfologia. Foram obtidas imagens em alta resolução (HRTEM), medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com detector EDX da *Oxford Instruments* acoplado ao MET.

As amostras de Fe₂O₃ foram preparadas a partir da dispersão em álcool isopropílico e agitação mecânica em um banho de ultrassom (*Soni-Tech* Branson 1510) por um período de 10 minutos e gotejadas em um substrato de silício para visualização em MEV/FEG e em substrato de níquel para visualização em MET.

4.4.2 – Tamanho médio de partícula

As micrografias eletrônicas de varredura obtidas do MEV/FEG proporcionaram determinar o tamanho médio de partícula de Fe₂O₃ que foi estimado pela inspeção da contagem de 300 partículas. As medidas foram realizadas pelo método linear utilizando o software de análise de imagem *ImageJ*¹²². Com os dados extraídos das micrografias pode-se construir a curva de distribuição de tamanho médio que obedeceu à função log-normal^{123,124}. Estimou-se o tamanho médio de partícula das amostras de SnO₂ por apresentarem tamanho de partícula na ordem de 1 a 10 nm.

4.4.3 – Difratometria de raios X

As amostras de Fe₂O₃ e as amostras de SnO₂ foram submetidas às medidas de Difratometria de raios X para sua caracterização estrutural. As amostras de SnO₂ foram preparadas a partir da secagem da suspensão coloidal.

As medidas de Difratometria de raios X foram obtidas com um equipamento da Shimadzu XRD 2000 com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

As varreduras foram feitas em temperatura ambiente em varredura contínua com velocidade de 0,5 °. min⁻¹, incremento de ângulo de 0,02 ° e varredura angular (2 θ) entre 20 ° a 80 °.

Realizou-se uma investigação da composição de fase das amostras da síntese de Fe₂O₃ feitas em 160 °C por 10 horas. Para tanto, estas amostras foram submetidas ao tratamento térmico em diferentes temperaturas (500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C) por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Os padrões de difração de raios X (DRX) foram adquiridos com intervalo angular varrido entre 20° a 50° com passos de 0,02° e tempo de integração de 10 segundos.

Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e retirados do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*)¹²⁵.

4.4.4 – Termogravimetria e Termodiferencial

O comportamento térmico dos pós de Fe₂O₃ foi verificado por medidas simultâneas de análises termogravimétrica e termodiferencial (*NETZSCH - 409 Cell*) até a temperatura de 1300 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. As medidas foram realizadas com o uso de cadinhos

de alumina, em atmosfera de oxigênio com fluxo de 50 mL. min⁻¹.

4.5 – Procedimento para sinterização das amostras

Amostras foram conformadas por compactação uniaxial a frio com pressão de \approx 100 MPa e seguida de compactação isostática a frio utilizando 200 MPa. As amostras cilíndricas para dilatométrica foram realizadas em um dilatômetro horizontal (NETZSCH - Gerätebau GmbH DIL 402E) em fluxo 50 mL. L⁻¹ de oxigênio com taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹. A Tabela 4.4 apresenta as melhores condições experimentais realizadas no estudo de dilatométrica das amostras cilíndricas de Fe₂O₃.

TABELA 4.4 - Condições experimentais realizadas no estudo de dilatométrica em fluxo de O₂.

Fluxo de gás	Temperatura 1 (°C)	Tempo de patamar 1	Temperatura 2 (°C)	Tempo de patamar 2
O ₂	1300	0	0	0
O ₂	960	5 min	900	12 h
O ₂	1000	5 min	950	12 h
O ₂	1000	2 h	0	0
O ₂	1000	6 h	0	0

O estudo de dilatométrica corroborou na seleção dos melhores parâmetros de sinterização para a obtenção de amostras sinterizadas densas sem e com diferentes adições nominais de SnO₂. Deste modo, estas amostras foram sinterizadas em etapa única empregando 1000 °C com patamar de 6 horas em um forno tubular (*Thermo Scientific – Lindberg Blue M*) com fluxo de O₂ e taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C. min⁻¹.

4.6 – Caracterização das amostras sinterizadas

4.6.1 – Densidade

Foram obtidas medidas de densidade de todas as amostras sinterizadas. A densidade das amostras foi calculada a partir da medida geométrica das suas dimensões com auxílio de um paquímetro, e sua massa foi determinada por uma balança analítica. A razão massa/volume obtida resultou no valor de densidade, o qual é um bom parâmetro para comparação da densidade obtida após o processo de sinterização.

As amostras sinterizadas foram desbastadas com lixas d'água de carvão de silício de 1200 mesh e submetidas para as medidas de densidade. A densidade aparente foi realizada nas amostras sinterizadas e correspondeu ao volume ocupado por uma determinada massa de sólido, o que incluiu os poros intragranulares³. Aferiu-se a massa aparente das amostras sinterizadas por dilatométrica e por sinterização convencional pelo método de Arquimedes¹²⁶.

Aferiu-se a massa seca (m_s) das amostras sinterizadas e seguida as amostras foram submersas em tolueno (C₇H₈, Honeywell Riedel-de Haën, USA, $\rho_{\text{tolueno}} = 0,867 \text{ g.cm}^{-3}$ em 20 °C) e determinou-se a massa aparente (m_{ap}) após a estabilização do valor da massa obtida na balança analítica. Também se aferiu a

massa úmida, obtida logo após a remoção da amostra do meio líquido. A densidade aparente foi calculada segundo a equação 4.1.

$$Da = \frac{m_s}{(m_s - m_{ap})} \times \rho_{líq}^{C_7H_8} \quad (4.1)$$

Onde:

Da – Densidade aparente.

m_s – massa seca da amostra sinterizada.

m_{ap} – massa aparente da amostra sinterizada.

$\rho_{líq}^{C_7H_8}$ - Densidade do tolueno líquido em 20 °C.

Os valores de densidade aparente foram obtidos em triplicatas e foram apresentados em relação a porcentagem da densidade teórica, por meio da equação 4.2.

$$DR = \frac{Da}{Dt} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde:

DR – Densidade Relativa.

Da – Densidade aparente.

Dt – Densidade teórica.

Empregou-se um aparato experimental juntamente com o auxílio da balança analítica para a aferição da massa aparente das amostras sinterizadas.

4.6.2 – Difratomia de raios X

As amostras sinterizadas foram fraturadas, parte da fratura foi preparada para a realização da análise microestrutural, enquanto outra parte foi desaglomerada em almofariz para determinar a composição de fase.

Foi empregado um equipamento da Shimadzu XRD 2000 com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O intervalo angular varrido foi entre 20° a 80° com passos de 0,02° e velocidade de varredura de 1 °.min⁻¹ para as amostras sinterizadas pela dilatométrica.

A identificação de fases cristalográficas, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária foram calculados nas amostras sinterizadas de Fe₂O₃ com e sem adições nominais de SnO₂ em um equipamento da Shimadzu XRD 2000 com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O intervalo angular varrido foi entre 10° a 110° com passos de 0,02° e tempo de integração de 10 segundos. Para a correção do alargamento instrumental uma amostra de silício padrão foi utilizado.

Os dados obtidos foram analisados pelo método de refinamento de Rietveld¹²⁷ pelo emprego do programa computacional *General Structure Analysis System* (GSAS)¹²⁸ com interface gráfica EXPGUI¹²⁹.

4.6.3 – Microscopia Eletrônica

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) -FEI - Inspect F50 para estudar as amostras sinterizadas. Empregou-se o detector de elétrons secundários com feixe incidente de 10 kV.

As amostras fraturadas foram polidas para análise microscópica obedecendo as etapas de embutimento a frio em resina epóxi, sequência de lixas d' água de carbetto de silício e polimento em pano de polimento.

Para a realização da etapa de polimento, primeiramente a amostra foi embutida em resina epóxi, a qual tornou-se um suporte para a etapa de desbastamento. Esta etapa foi realizada com lixas d' água de carbetto de silício de forma decrescente de granulometria.

A etapa de polimento ocorreu em pasta de diamante de 3 μm , 1 μm e 0,25 μm da *Buehler* com auxílio de uma politriz (*Arotec* – APL-4), pano de polimento da (*Buehler*) e lubrificante. Após, a amostra foi submetida por 24 horas em polimento vibratório na politriz da (*Buehler* – Vibromet 2 Vibratory polisher) com banho de suspensão de alumina (*Buehler*) com granulometria de 50 nm.

As etapas de desbastamento e polimento foram realizadas com o auxílio de um microscópio óptico (*Leica* – DMR) para acompanhar o polimento da superfície da amostra. Removeu-se o embutimento e realizou-se a limpeza da amostra. O ataque térmico para revelar os contornos de grão foi realizado a uma temperatura de 50 °C abaixo da temperatura a qual a amostra foi sinterizada com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C. min⁻¹ com fluxo de O₂ ⁸⁹

4.6.4 – Tamanho médio de grão

Obteve-se micrografias eletrônicas de varredura com escala 1 μm de várias regiões da superfície polida das amostras sinterizadas em triplicatas. Inspeccionou-se a contagem de 300 grãos com medidas na direção transversal e longitudinal ao plano de polimento referentes à largura e ao comprimento do grão, respectivamente. Com a relação média entre estas medidas foram determinados a razão de aspecto média. As medidas foram realizadas pelo programa computacional de análise de imagem *ImageJ* ¹²², empregando o método linear.

Com os dados extraídos das imagens de microscopia eletrônica pode-se construir um histograma de frequência e a curva de distribuição modal de tamanho médio em relação à largura e ao comprimento do grão.

Segundo a norma ASTM E-112 ¹³⁰, quando os resultados da média de razão de aspecto forem ($\bar{R} \geq 3$) a determinação de tamanho de grão deve ser realizada nas suas três dimensões: na direção transversal, longitudinal, e em direção ao plano de polimento. Caso a média da razão de aspecto for ($\bar{R} \leq 3$),

então, somente as medidas na direção longitudinal ao plano de polimento pode ser empregada como tamanho médio do grão.

O desvio padrão da média da razão de aspecto foi calculado a partir da equação 4.3, representada abaixo.

$$\left(\frac{\sigma_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{\bar{t}}}{\bar{t}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\bar{l}}}{\bar{l}}\right)^2 \quad (4.3)$$

Onde:

\bar{R} média da razão de aspecto;

\bar{t} média das medidas transversais;

\bar{l} média das medidas longitudinais;

$\sigma_{\bar{R}}$ desvio da média de razão de aspecto;

$\sigma_{\bar{t}}$ desvio da média das medidas transversais;

$\sigma_{\bar{l}}$ desvio da média das medidas longitudinais.

O tamanho médio do grão obtido foi multiplicado por uma constante de proporcionalidade no valor de 1,56 devido ao modelo matemático aplicado ao tamanho médio de grão em cerâmicas policristalinas com tamanho de grão tipo octaédrica¹²⁴.

4.7 – Caracterização Elétrica

O comportamento elétrico das amostras sinterizadas de Fe₂O₃ sem e com adição nominal de 6% SnO₂ (m:m) foi investigado pela microscopia de força atômica condutiva antes e após a aplicação de tensão de 7 V.

As amostras sinterizadas de Fe₂O₃ sem e com adições nominais 2, 6 e 8% de SnO₂ foram submetidas ao tratamento térmico em 850 °C por 20 minutos com fluxo de N₂ em um forno tubular (*Thermo Scientific – Lindberg Blue M*). Foram obtidas curvas características corrente pela tensão (I-V) e diagramas de Nyquist e de Bode.

As amostras sinterizadas foram desbastadas com lixas d'água de carbeto de silício de 1200 mesh para obter ≈ 1 mm de espessura. O contato ôhmico com área de $\approx 0,0791$ cm² foi realizado a partir da deposição de prata por evaporação por feixe de elétrons (*Bal-Tec - MED 020 Coating System*) na região central das faces das amostras sinterizadas.

Empregou-se uma unidade de medição de fonte de alta tensão Keithley 237 *High Voltage Source Measure Unit* (Tektronix, EUA) em temperatura ambiente pelo método de corrente contínua (*dc*) de dois pontos para a obtenção das curvas características de corrente pela tensão (I-V) das amostras sinterizadas.

As medidas de impedância de estado sólido foram realizadas em um Analisador de Impedância *Agilent 4294A* com faixa de frequência de 40 Hz a 110 MHz, com amplitude da perturbação aplicada de 500 mV e sem a aplicação de polarização. A análise dos diagramas de impedância foi feita utilizando o software eletroquímico Nova¹³¹.

4.7.1 – *Microscopia de Força Atômica Condutiva (C-AFM)*

A microscopia de força atômica é uma técnica pertencente à família de técnicas do microscópio de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscope - SPM*)¹³². Além da aquisição de imagens, um SPM pode ser aplicado para a manipulação da matéria^{133,134} e medir a interação entre a superfície de uma amostra e a sonda, também chamada de ponteira. Muitas propriedades dos materiais podem ser inferidas dependendo dessa interação, e o mesmo microscópio pode ser operado em muitos modos de operação tornando uma técnica versátil e uma ferramenta analítica para a nanotecnologia¹³⁵.

A interação entre a ponteira e a superfície da amostra ocorre a partir das forças atrativas e repulsivas que podem se apresentar dependendo do modo de varredura, porém independe da natureza condutora ou isolante da amostra¹³⁶.

Um microscópio de força atômica mede estas forças que dependem da natureza da amostra e da ponteira, da geometria desta ponteira, de impurezas sobre a superfície da amostra ou da ponteira e da distância entre elas. Estas forças atrativas ou repulsivas são decorrentes de deflexões, e por isso, o princípio de funcionamento do AFM é medir estas deflexões a partir de um cantilever (haste) de 100 μm a 200 μm de comprimento que possui na sua extremidade uma ponteira¹³⁷.

Com o modo de varredura não-contato se mede as forças atrativas de van der Waals, onde o cantilever deflete na direção da amostra e a ponteira possui uma distância entre 10 a 100 μm da superfície da amostra. A operação na região repulsiva chama-se modo de varredura contato e o cantilever se dobra afastando da superfície da amostra, ou seja, a deflexão do cantilever é na direção contrária à da amostra¹³⁷.

A técnica de C-AFM¹³⁸ surge com a varredura no modo contato para que haja o fluxo de corrente elétrica, é inserido uma ponteira condutiva e eletrônica no AFM que possibilita aferir a corrente que passa pela ponteira e uma amostra a partir de uma voltagem aplicada na amostra, permitindo obter as propriedades elétricas intrínsecas na escala nanométrica do material¹³⁹.

Obtém-se mapas de corrente elétrica da superfície do material para uma dada tensão aplicada, com a informação da condutividade da amostra nessa região correlacionada com sua topografia, simultaneamente^{140,138,139,141}.

As medidas de C-AFM neste trabalho foram realizadas no modo contato completando um circuito possibilitando o transporte de carga pelas diferentes regiões da amostra sinterizada de hematita sem e com adição nominal de 6% SnO_2 (m:m) antes do tratamento com N_2 . Musumeci et al.¹³⁹ apresenta um circuito para medidas de C-AFM, como ilustrado na Figura 4.3 (a).

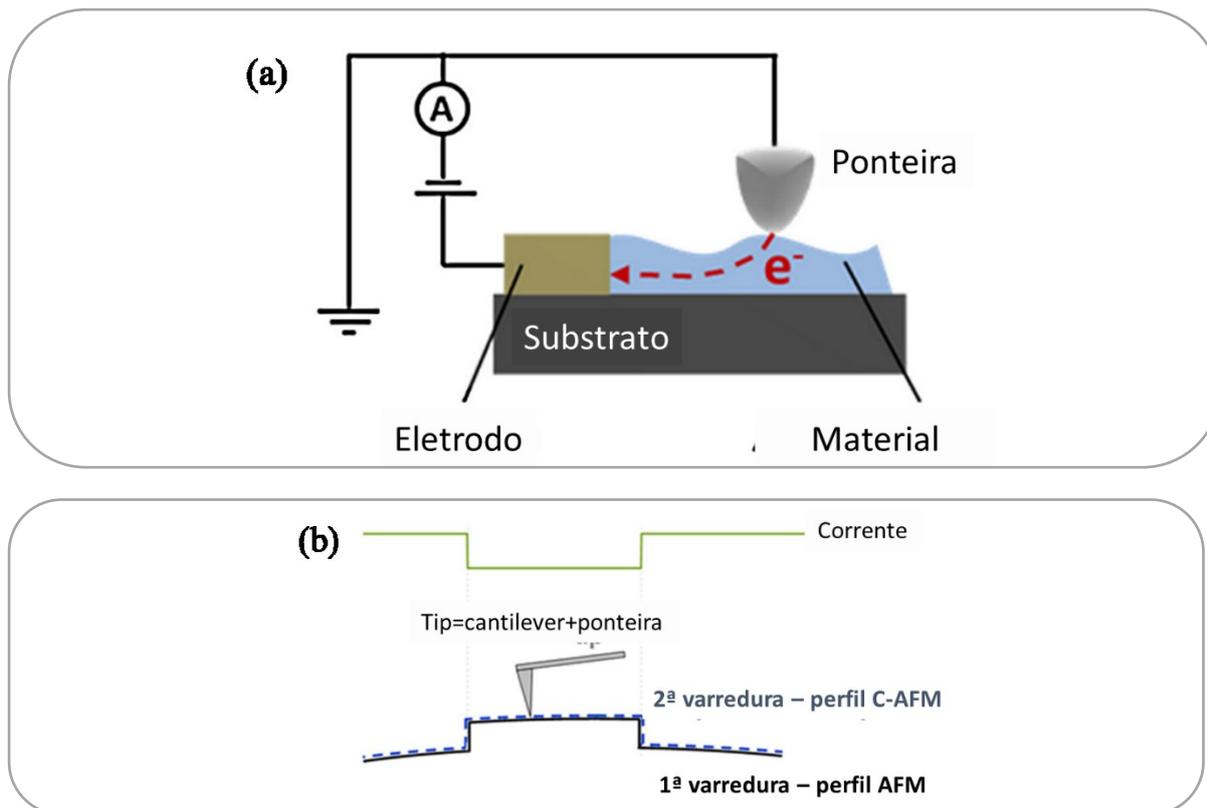


FIGURA 4.3 - Funcionamento do C-AFM demonstrada por Musumeci et al.¹³⁹. Em (a) Esquema de medida do C-AFM; em (b) deflexão constante do cantilever no eixo z.

A Figura 4.3 (b) apresenta um esquema do funcionamento do C-AFM, onde concomitantemente obteve-se as imagens de topografia e a resposta da corrente. Para a obtenção da topografia, há uma cerâmica piezoelétrica que aproxima a ponteira da superfície da amostra até uma distância que possibilite o movimento dos elétrons entre elas. Após a aplicação de uma diferença de potencial a corrente irá fluir dependendo da distância entre elas. O movimento da ponteira normal à superfície da amostra em direção z, monitorado pela diferença de potencial sobre a cerâmica piezoelétrica em z, possibilita a obtenção da topografia¹³⁶. A ponteira atua como um eletrodo móvel, e a corrente elétrica medida ocorre pela aplicação de tensão entre a ponteira e um contra-eletrodo¹³⁹.

O comportamento da condutividade eletrônica das amostras sinterizadas foram analisados por um microscópio de força atômica da marca *Park*

Systems e modelo *NX 10*. A ponteira condutora de silício foi revestida com uma película de Pt-Ir, e adicionou-se um resistor em série para reduzir a passagem de corrente elétrica e assim, evitar a remoção da película sobre a ponteira. A altura entre a ponteira e a superfície da amostra foi ajustada para manter a força de contato¹³⁸.

O preparo das amostras sinterizadas se deu pelo corte da base e desbastamento com lixas d'água de carbetto de silício de forma decrescente de granulometria para a obtenção de um paralelepípedo. As amostras foram pintadas com tinta prata nas regiões laterais e na base para contato elétrico e fixar a amostra em um porta - amostra de AFM ¹³⁸. Foram observadas as regiões da fratura devidamente polida conforme o procedimento 4.6.3 descrito neste trabalho.

Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 – Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados a caracterização físico-química das amostras obtidas pelo processo hidrotérmico convencional de Fe_2O_3 e da síntese por hidrólise controlada de SnO_2 empregadas no processamento das amostras sinterizadas, evidenciando a morfologia e a composição de fase destas amostras. O estudo realizado em diferentes temperaturas e tempo de síntese de Fe_2O_3 possibilitaram a otimização destes parâmetros, os quais foram empregados no processamento das amostras sinterizadas.

É apresentado um estudo da densidade relativa geométrica das amostras antes do processo de sinterização para prever a pressão uniaxial ideal para a preparação das amostras submetidas ao processo de sinterização.

A sinterização foi acompanhada *in situ* pela dilatometria, onde as curvas de retração linear e taxa de densificação obtidas possibilitaram a identificação dos parâmetros de sinterização mais adequados para a obtenção de amostras sinterizadas. Estes parâmetros foram escolhidos de acordo com os resultados superiores a 95% em média de densidade relativa aparente.

A discussão sobre as amostras sinterizadas de Fe_2O_3 com e sem adições das alíquotas da suspensão de partículas de SnO_2 é baseada na caracterização físico-química e também no estudo referente ao comportamento da condutividade elétrica destas amostras, os quais auxiliaram em um maior entendimento sobre o comportamento dos íons Sn na região do contorno de grão das matrizes de hematita.

5.1 – Caracterização dos materiais de partida

As amostras de Fe_2O_3 e as amostras da síntese de SnO_2 foram denominadas como materiais de partida, pois foi a partir de amostras de Fe_2O_3

obtidas em 160 °C por 10 horas e amostras de síntese de SnO₂ que foi possível preparar as amostras sinterizadas, principal objeto de estudo neste trabalho.

5.1.1 – Caracterização das amostras de Fe₂O₃ obtidas em diferentes temperaturas

Estudar a variação de temperatura como uma variável do processamento termodinâmico para a obtenção de materiais de Fe₂O₃ no processo hidrotérmico influencia tanto na cinética da reação quanto na cinética de cristalização. Os fenômenos que implicam ao controle de tamanho e da morfologia do cristal são as taxas de nucleação e coalescência. As taxas de coalescência ocorrem ao longo das principais direções cristalográficas. O tamanho final dos cristais é então determinado por um equilíbrio entre as taxas de nucleação e de crescimento¹¹⁵.

As amostras de Fe₂O₃ obtidas em 8 h em diferentes temperaturas (160 °C, 170 °C, 180 °C e 200 °C) cristalizaram com uma mistura de fases α - Fe₂O₃ e ϵ - Fe₂O₃¹²⁵. Na intenção de obter somente a fase α - Fe₂O₃ (hematita), as amostras obtidas em 8 h foram submetidas ao tratamento térmico em 500 °C por 2 h. A Figura 5.1 apresenta os padrões de DRX das amostras antes e após ao tratamento térmico e observou-se que esse tratamento não propiciou a formação somente da fase α - Fe₂O₃.

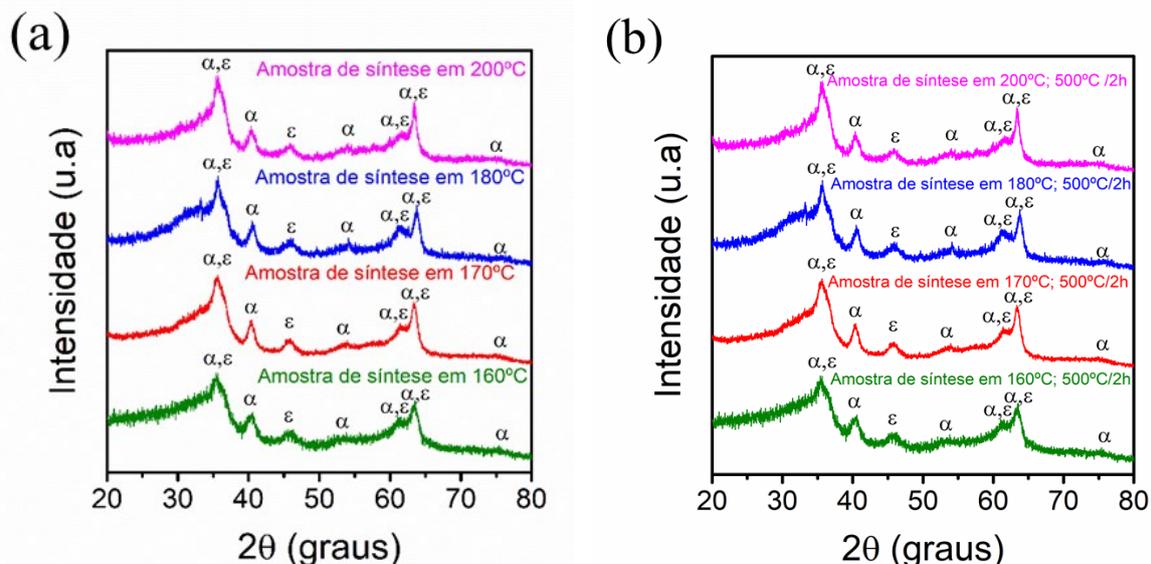


FIGURA 5. 1 - Difratoogramas das amostras obtidas em 160 °C, 170 °C, 180 °C e 200 °C e posterior ao tratamento térmico. Em (a) amostras do processo hidrotérmico convencional em diferentes temperaturas; em (b) amostras tratadas em 500 °C por 2 h.

Segundo *Inorganic Crystal Structure Database*¹²⁵, a fase α - Fe₂O₃ com estrutura hexagonal compacta e a fase ε - Fe₂O₃ com estrutura ortorrômbica^{40,17}, as quais corresponderam com as fichas n°. 33-0664 e n°. 52-1449, respectivamente foram indexadas com os padrões de difração das amostras.

A fase hematita (α - Fe₂O₃) é a fase mais estável e a mais fácil de ser sintetizada do que as outras formas polimórficas de Fe₂O₃^{17,51}. No entanto, a fase ε - Fe₂O₃ é um polimorfo que existe na forma de nanoestrutura e sua abundância é baixa na natureza. Esta fase é comumente detectada junto com os outros polimorfos γ - Fe₂O₃ e/ou α - Fe₂O₃, sendo considerada um produto metaestável entre estas duas fases de α - Fe₂O₃⁴⁰.

A existência da fase ε - Fe₂O₃ já era prevista como reportado na literatura⁵⁷, que o emprego de Fe(NO₃)₃.9H₂O como precursor na síntese de Fe₂O₃ permite a formação desta fase. O alargamento dos picos de difração de raios X apresentou uma característica típica de materiais nanoestruturados¹⁴².

A Figura 5.2 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura das amostras obtidas em diferentes temperaturas. Observou-se que ao aumentar a temperatura, Figura 5.2 (b,c,d), algumas regiões apresentaram o crescimento de placas e fios, delimitadas nos retângulos em vermelho e em azul, respectivamente, em comparação com as amostras obtidas em 160 °C, como ilustrado na Figura 5.2 (a).

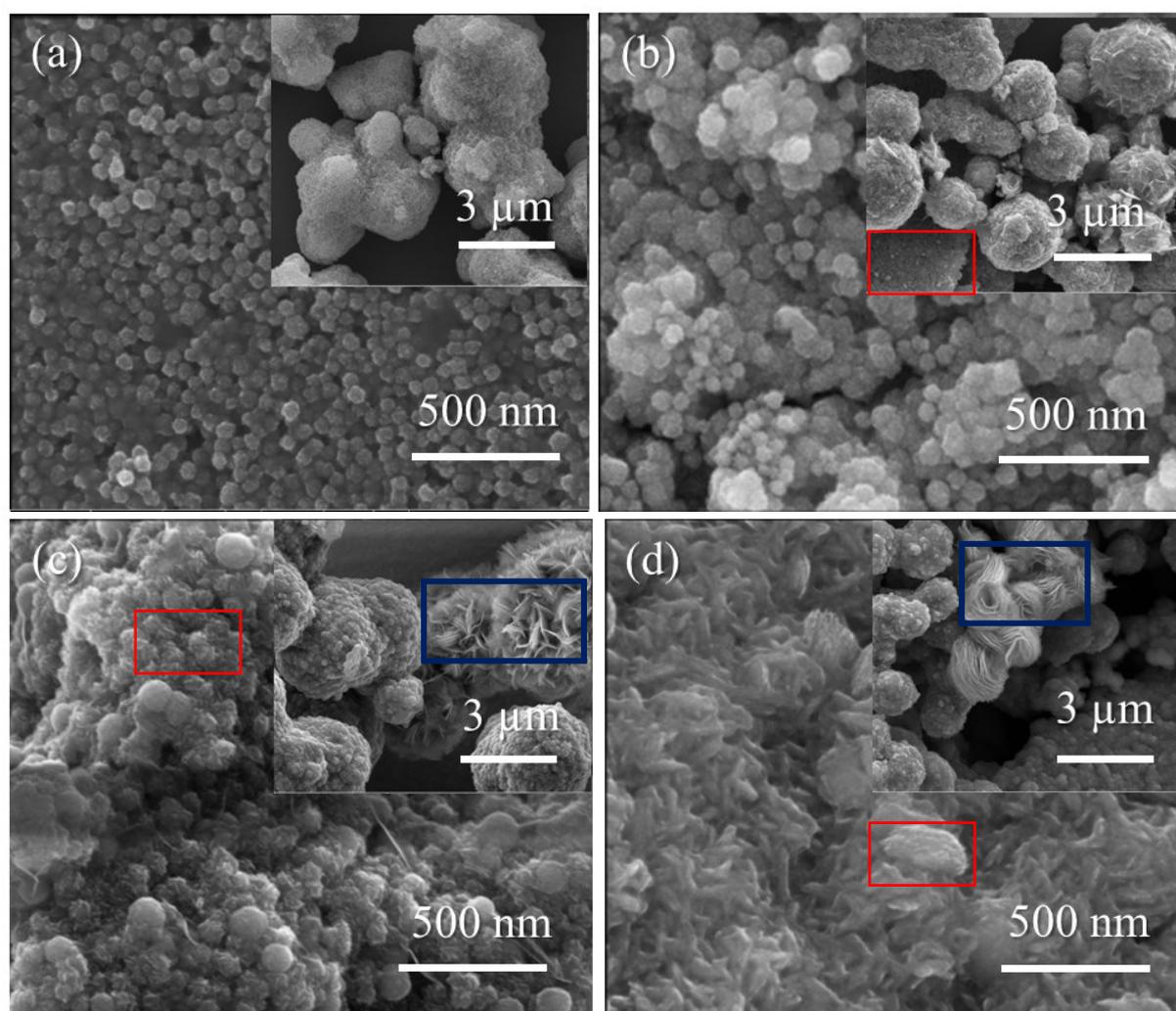


FIGURA 5.2 - Micrografias das amostras obtidas pelo processo hidrotérmico convencional de Fe₂O₃ em diferentes temperaturas. Em (a) 160 °C; em (b) 170 °C; (c) 180 °C; (d) 200 °C.

Uma visão geral da morfologia pode ser ilustrada no interior da Figura 5.2. As amostras obtidas no período de 8 h em várias temperaturas apresentaram aglomerados de partículas, além disso, as amostras em 170 °C e 200 °C apresentaram placas e fios, como mostrado nos retângulos em vermelho e azul, respectivamente. Os fios também estavam presentes em amostras em 180 °C. O crescimento dos fios foi atribuído ao aumento da temperatura do processo hidrotérmico. Tanto a fase α - Fe_2O_3 quanto a fase ε - Fe_2O_3 podem apresentar morfologia no formato de fios.

Ding et al.³², observaram por micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução, difração sistemática e modelos simulados, a transformação de fase no interior de nanofios de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, o que é um indicativo de que os nanofios obtidos podem ter apresentado tanto a fase de $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ quanto a fase $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

A Tabela 5.1 apresenta uma estimativa do rendimento médio com desvio padrão das amostras de Fe_2O_3 do processo hidrotérmico convencional em diferentes temperaturas. Pode-se averiguar que o aumento da temperatura favoreceu a produção de uma maior quantidade de partículas, segundo os resultados de rendimento de síntese expostos na Tabela 5.1.

Darr et al.¹¹², afirmam que no processo hidrotérmico, a temperatura favorece o aumento do rendimento da síntese dependendo da solubilidade do precursor.

TABELA 5.1 - Valores estimados do rendimento médio das partículas de Fe_2O_3 obtidas em diferentes temperaturas.

Condições de síntese	160 °C	170 °C	180 °C	200 °C
Rendimento médio da síntese (%)	14 (2)	28 (0,3)	42 (2)	48 (0,6)

As amostras de Fe_2O_3 obtidas em várias temperaturas foram submetidas ao tratamento térmico em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 2 h, como apresenta a Figura 5.3. E o tratamento térmico em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h favoreceu a formação de aglomerados nas amostras tratadas provenientes do processo hidrotérmico em $170\text{ }^\circ\text{C}$, $180\text{ }^\circ\text{C}$ e $200\text{ }^\circ\text{C}$, Figuras 5.3 (b,c,d), respectivamente. Exceto as amostras tratadas advindas do processo hidrotérmico em $160\text{ }^\circ\text{C}$ que não apresentaram mudança na morfologia, como é apresentado na Figura 5.3 (a).

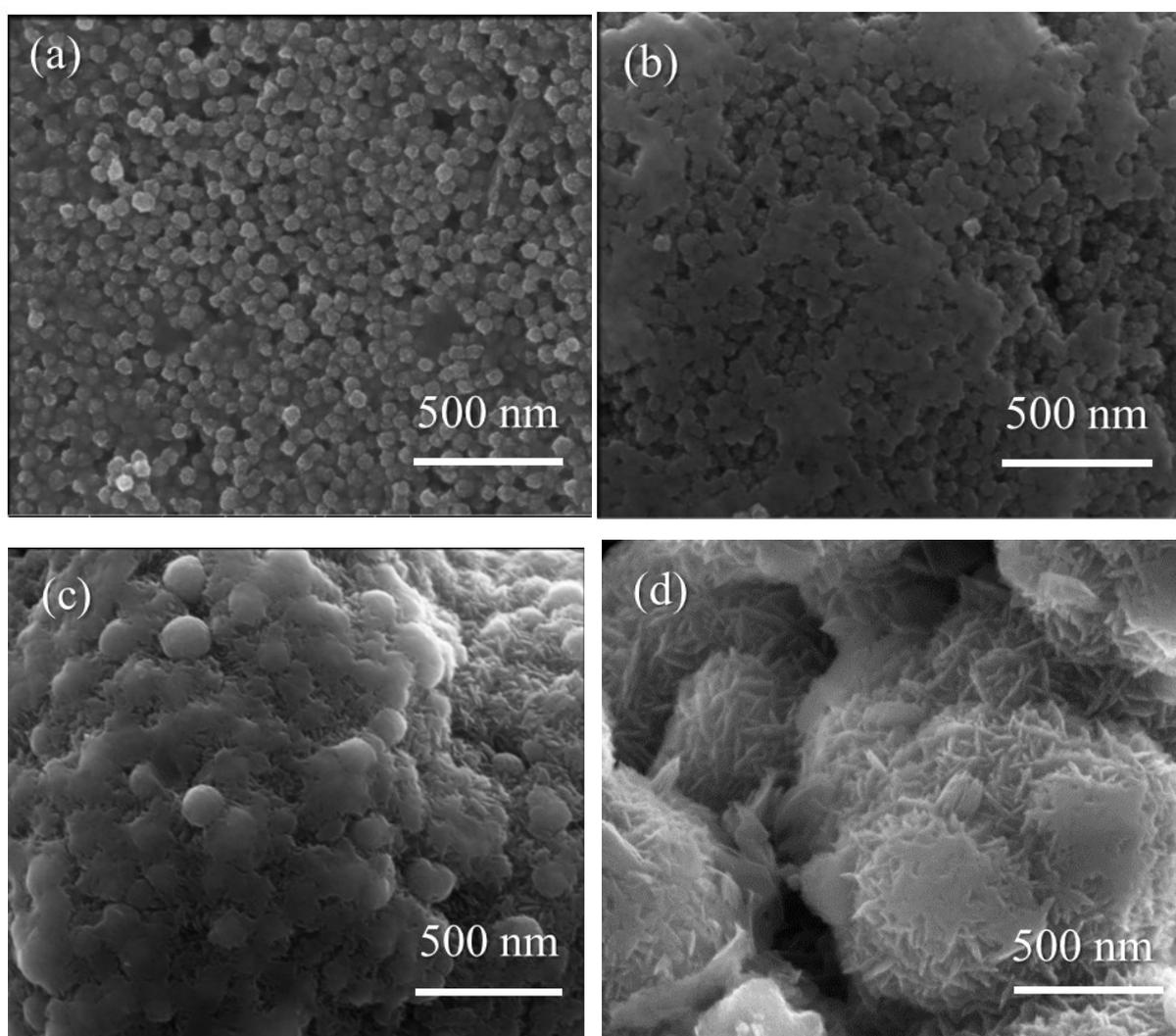


FIGURA 5.3 - Micrografias das amostras tratadas em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h procedentes do processo hidrotérmico em diferentes temperaturas. Em (a) $160\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $170\text{ }^\circ\text{C}$; em (c) $180\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $200\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 5.4 apresenta que as partículas policristalinas obtidas em 160 °C por 8 h eram formadas por partículas primárias que também apresentaram uma certa porosidade. O crescimento de placas e fios no interior dos aglomerados de partículas primárias pode ser devido ao crescimento destas partículas primárias.

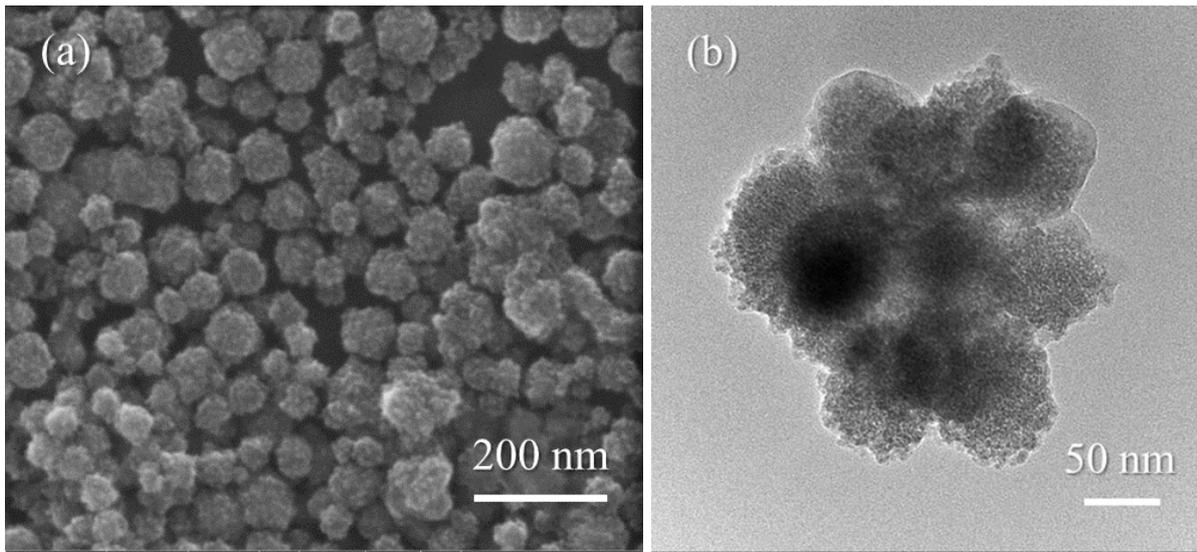


FIGURA 5.4 - Micrografias da amostra de Fe_2O_3 obtida em 160 °C por um período de 8 h. Em (a) micrografia eletrônica de varredura; em (b) micrografia eletrônica de transmissão.

Na figura 5.4 (b) foi estimado por contagem que o tamanho das partículas primárias foram de aproximadamente de 1,5 a 9,5 nm, enquanto que a literatura relata que obtiveram tamanho de 15 a 35 nm¹⁴.

As amostras obtidas em 160°C apresentaram um formato equiaxial, antes e após ao tratamento térmico em 500 °C por 2h. Assim, obter partículas de Fe_2O_3 em 160 °C por 8 h tornou-se interessante para ser empregada como materiais de partida para os processos de sinterização convencional, porém, o baixo rendimento médio obtido, próximo a 15%, impulsionou a investigação de amostras obtidas pelo processo hidrotérmico convencional em 160°C em diferentes períodos de tempo.

5.1.2 – Caracterização das amostras de Fe_2O_3 obtidas em diferentes períodos de tempo

As amostras da síntese de Fe_2O_3 realizadas em $160\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes períodos de tempo (8 h, 10 h, 17 h e 24 h) cristalizaram com uma mistura de fases $\alpha - Fe_2O_3$ e $\varepsilon - Fe_2O_3$ ¹²⁵. Por isso, as amostras obtidas em diferentes períodos de tempo também foram submetidas ao tratamento térmico em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h na intenção de obter somente a fase $\alpha - Fe_2O_3$. A Figura 5.5 apresenta os padrões de DRX das amostras antes e após o tratamento térmico.

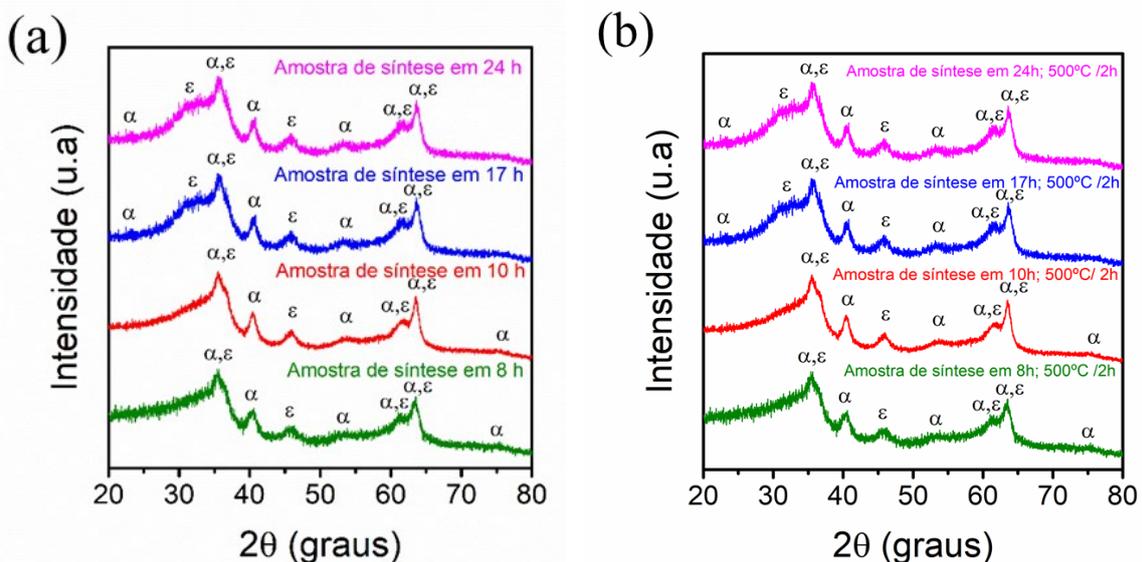


FIGURA 5.5 - Difratomogramas das amostras obtidas em 8 h, 10 h, 17 h, 24 h e posterior ao tratamento térmico. Em (a) amostras do processo hidrotérmico convencional em diferentes períodos de tempo; em (b) amostras tratadas em $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h.

Segundo os padrões de DRX das amostras apresentadas na Figura 5.5, diferentes períodos de tempo empregados na obtenção de amostras de Fe_2O_3 não apresentaram mudança na composição de fase, se comparado às amostras de Fe_2O_3 obtidas em diferentes temperaturas, ilustrada na Figura 5.1.

O processo hidrotérmico realizado em diferentes períodos de tempo e posterior tratamento térmico em 500 °C por 2h apresentaram uma mistura de fases α - Fe_2O_3 com estrutura hexagonal compacta e a fase ϵ - Fe_2O_3 com estrutura ortorrômbica, as quais corresponderam com as fichas n.º. 33-0664 e n.º. 52-1449, respectivamente¹²⁵.

A Figura 5.6 apresenta as amostras obtidas em 160 °C em diferentes períodos de tempo.

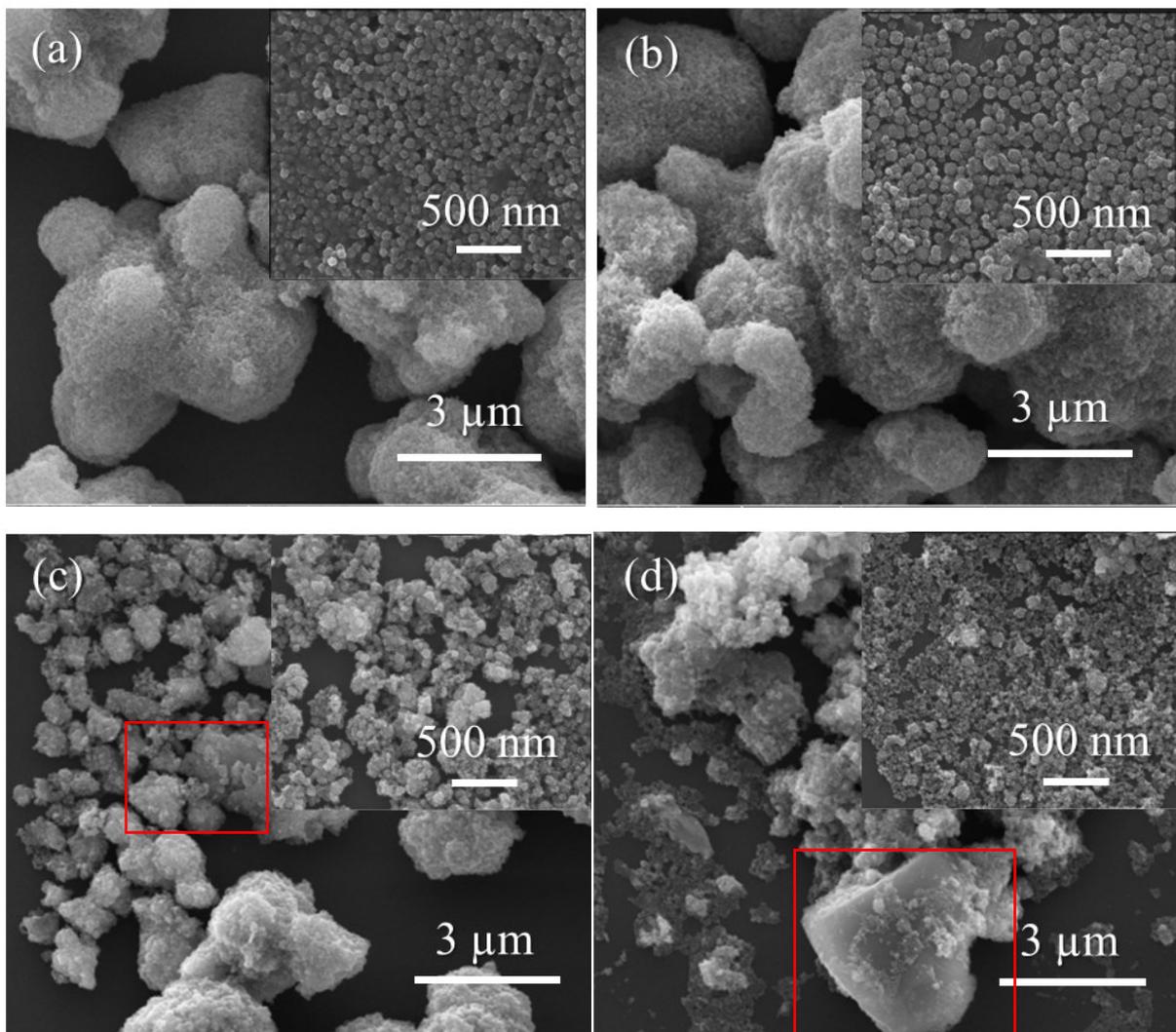


FIGURA 5.6 - Micrografias das amostras obtidas em 160 °C com vários períodos de tempo. Em (a) 8 h; em (b) 10 h; (c) 17 h e; (d) 24 h.

Observou-se que além das amostras obtidas em 8 h de síntese, Figura 5.6 (a), as amostras obtidas em 10 h, Figura 5.6 (b), também apresentaram uma morfologia homogênea com formato equiaxial. As Figuras 5.6 (c,d) apresentaram que aumentar o período de tempo em 17 h e 24 h, respectivamente, possibilitou a formação de uma morfologia heterogênea com formatos equiaxiais, como mostra em destaque nas Figuras inseridas 5.6, e não-equiaxiais como as placas evidenciadas na região delimitada em vermelho. O processo hidrotérmico pode possibilitar a mistura de partículas com formatos equiaxiais e não-equiaxiais ¹⁴³.

A Tabela 5.2 apresenta uma estimativa do rendimento médio com desvio padrão das amostras de Fe₂O₃ do processo hidrotérmico convencional em diferentes períodos de tempo.

TABELA 5.2 - Valores estimados do rendimento médio das partículas de Fe₂O₃ obtidas em diferentes períodos de tempo.

Condições de síntese	8 h	10 h	17 h	24 h
Rendimento médio da síntese (%)	14 (2)	25 (0,9)	28 (2)	42 (0,5)

Observou-se pela Tabela 5.2 que aumentar o tempo de síntese favoreceu o aumento do rendimento, como era esperada pela literatura¹¹⁷. As amostras obtidas no período de 10 h apresentaram um rendimento 48% maior em relação às amostras sintetizadas em 8 h.

As amostras que foram submetidas ao tratamento térmico em 500 °C por 2h além de não apresentarem somente a fase α - Fe₂O₃, também não apresentaram mudança significativa na morfologia em comparação as amostras não tratadas termicamente, conforme apresenta a Figura 5.7.

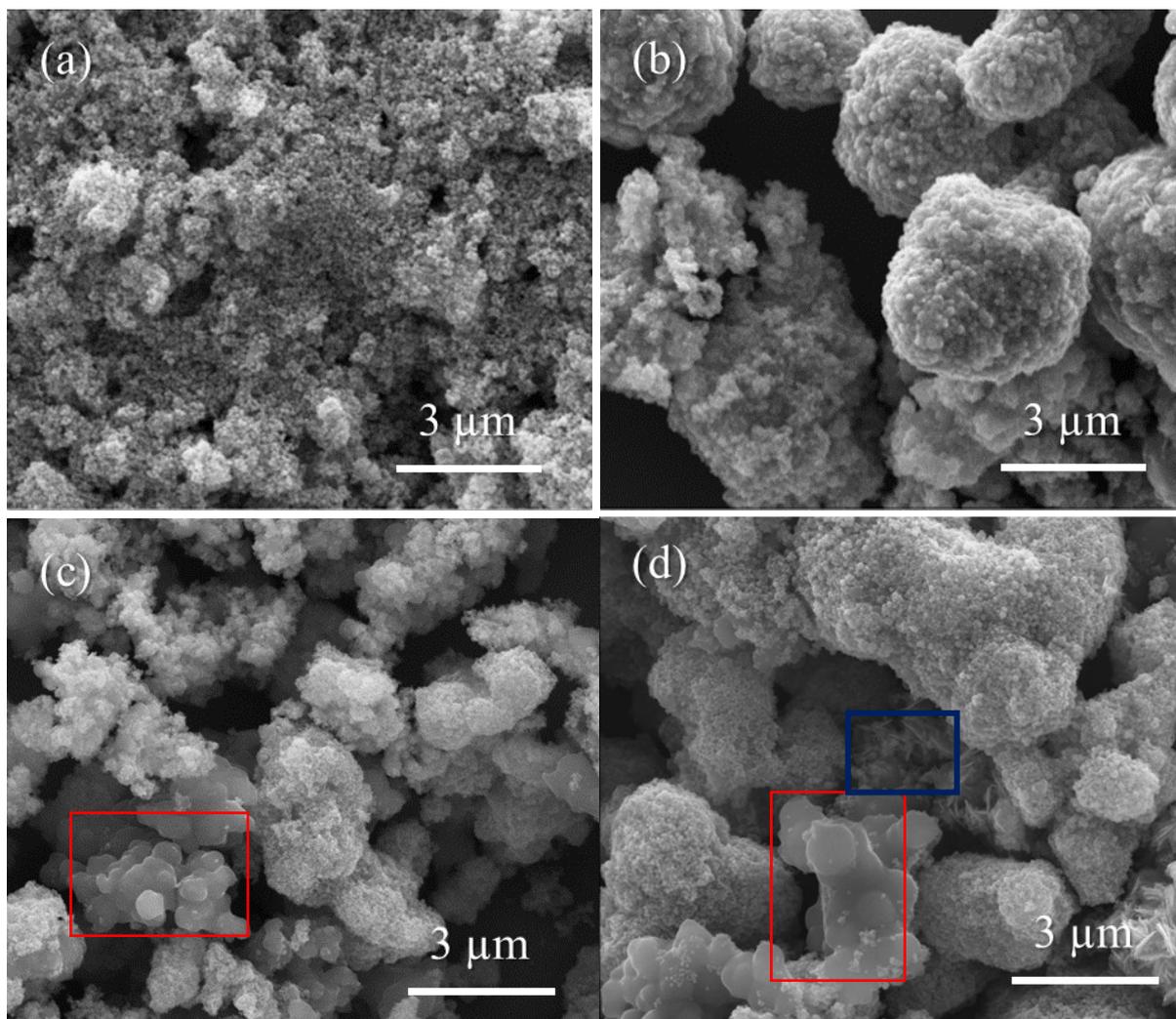


FIGURA 5.7 - Micrografias das amostras tratadas em 500 °C por 2h procedentes do processo hidrotérmico em diferentes períodos de tempo. Em (a) 8 h; em (b) 10 h; (c) 17 h e; (d) 24 h.

As Figuras 5.7 (a, b) apresentaram morfologia homogênea com formato equiaxial, no entanto, pode-se identificar que as amostras obtidas em 17 h e 24 h não foram interessantes para o emprego como materiais de partida no processo de sinterização porque apresentaram uma morfologia heterogênea, pode-se verificar formatos não-equiaxiais como as placas e fios mostrados nas Figuras 5.7 (c,d), nas regiões delimitadas em vermelho e azul, respectivamente, o que pode ser atribuído à variável tempo aplicado neste estudo¹⁴⁴. O tempo de obtenção das partículas de Fe_2O_3 também influenciou na maior mobilidade

atômica na superfície da partícula, o que pode ter corroborado para a obtenção da heterogeneidade da morfologia destas partículas⁹⁶.

As amostras obtidas em 10 h se tornaram candidatas a serem empregadas como materiais de partida para o processo de sinterização, pois, apresentaram morfologia homogênea equiaxial, assim como, as amostras obtidas em 8 h. Há uma possibilidade de que as partículas cresceram por coalescência, que proporciona muitas vezes que as partículas apresentem este tipo de formato. Este tipo de morfologia auxilia em partículas dinamicamente mais estáveis, podendo ser atribuído à diminuição da energia superficial total¹⁴⁵.

Outro resultado que favoreceu a escolha da síntese realizada em 160 °C por 10 h como materiais de partida foi a inspeção da contagem de 300 partículas e a construção de histogramas de frequência das amostras sintetizadas em 8 h e 10 h, conforme ilustrado na Figura 5.8.

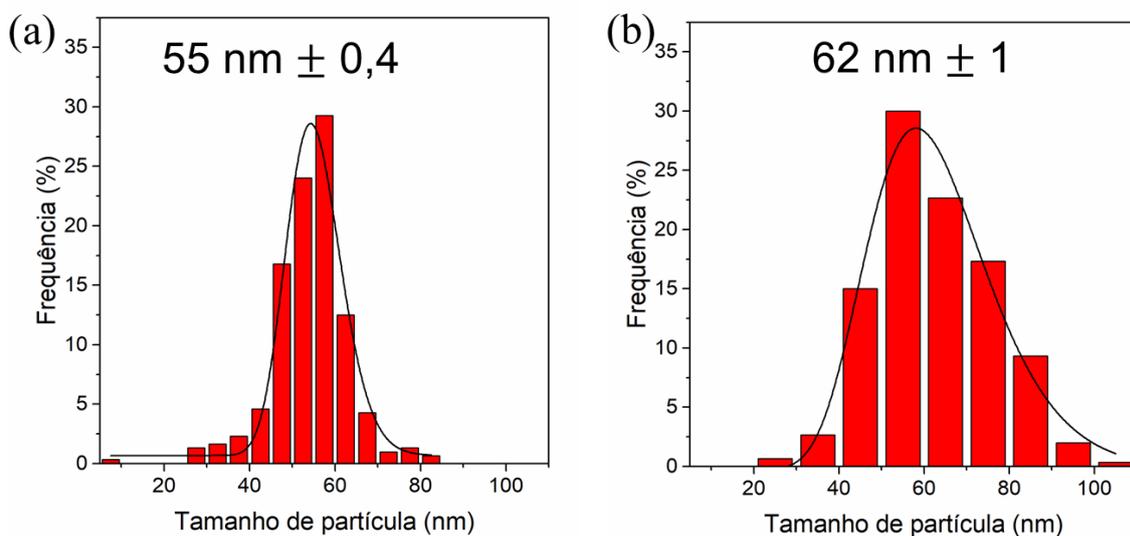


FIGURA 5.8 - Histogramas de frequência das amostras sintetizadas em 160 °C. Em (a) 8 h; em (b) 10 h.

Observou-se que ao aumentar o tempo de síntese aumentou o tamanho médio das partículas, como reportado na literatura¹¹⁷. Obteve-se tamanho de 55,03 nm e 61,51 nm para as amostras sintetizadas em 8 h e 10 h,

respectivamente, enquanto Gou et al.¹⁴ obtiveram tamanho médio de aproximadamente 180 nm.

A diminuição em uma ordem de grandeza do tamanho das partículas em relação à literatura pode ser atribuído ao sistema empregado para o preparo da síntese¹¹⁷. Enquanto Gou et al.¹⁴ empregaram um recipiente de teflon com capacidade de 25 mL, este trabalho empregou um recipiente de quartzo com capacidade de 50 mL, e isso pode ter interferido na resposta de pressão obtida durante a síntese. A pressão obtida durante o processo de síntese pode influenciar no tamanho das partículas obtidas e na obtenção de estruturas diferentes^{17,18,19,20,21}. Além disso, as condições de agitação também podem influenciar na distribuição de tamanho médio das partículas, porém este parâmetro não foi estudado neste trabalho.

As curvas de distribuição de tamanho médio de partículas mostraram que as amostras obtidas em 10 h, na Figura 5.8 (b), se apresentou em uma faixa de 20 nm - 110 nm enquanto as amostras obtidas em 8 h, na Figura 5.6 (a) apresentou de 10 nm – 90 nm. Este resultado indica que as curvas de distribuição de tamanho médio, em 8 h e 10 h de síntese, foram muito similares. Este comportamento das curvas de distribuição de tamanho médio era esperado, uma vez que, o processo hidrotérmico convencional pode proporcionar tamanho homogêneo de partícula o que leva ao melhoramento das propriedades e da reprodutibilidade das amostras sinterizadas, devido ao melhor controle da microestrutura¹¹⁵.

A Figura 5.9 (a) apresenta uma micrografia das amostras obtidas em 10 h e nessa região foi obtido um espectro de raios X por dispersão em energia (EDS), como ilustrada na Figura 5.7 (b).

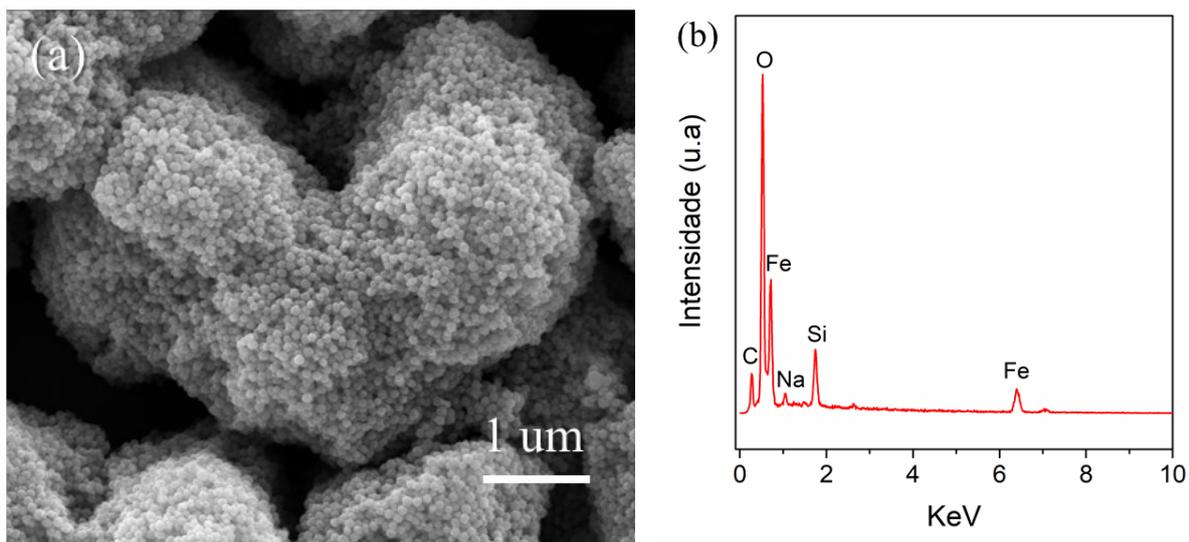


FIGURA 5.9 - Microanálise elemental das amostras obtidas em 10 h. Em (a) micrografia eletrônica de varredura da região de microanálise; em (b) espectro de raios X por dispersão em energia.

Os resultados de microanálise realizada por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia confirmaram a presença dos seguintes elementos químicos: Fe, O, Na, C e de Si. A Tabela 5.3 apresenta os valores percentuais dos elementos químicos detectados na microanálise.

TABELA 5.3 - Valores obtidos da microanálise realizada por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

Elemento Químico	Fe	O	Na	C	Si	Total
Razão Atômica (%)	30,85	46,34	1,89	13,85	7,07	100

O substrato empregado para a análise era constituído de silício, motivo pelo qual este elemento foi detectado na microanálise. A presença dos elementos carbono e sódio pode ser atribuído a adição de citrato de sódio e uréia, reagentes empregados para obtenção de Fe_2O_3 .

Segundo a Tabela 5.3 abaixo, a presença de sódio e carbono são decorrentes da adição do reagente citrato de sódio que atuou como agente redutor do dos íons Fe^{3+} provenientes da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁶, pois observou-se a mudança da coloração da solução de nitrato férrico ao adicionar a solução de citrato de sódio.

Considerando somente a relação percentual atômica total de ferro e oxigênio obtidos (39,97% e 60,03%), respectivamente, pode-se determinar que a relação entre ferro e oxigênio foi de 2 Fe: 3 O. Este resultado apontou que as partículas obtidas na micrografia da Figura 5.9 (a) foram constituídas de Fe_2O_3 .

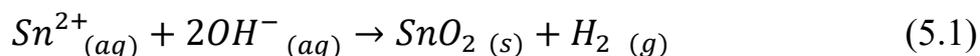
Diante dos resultados apresentados, considerou-se como material de partida para o estudo da segregação dos íons Sn nos contornos de grãos de hematita, as amostras obtidas em 160 °C por 10h, porque além de apresentar uma morfologia homogênea equiaxial, apresentou um rendimento superior a 48% em relação as amostras obtidas em 8h.

5.1.3 – Caracterização das amostras de SnO_2

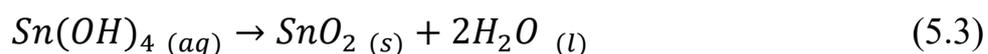
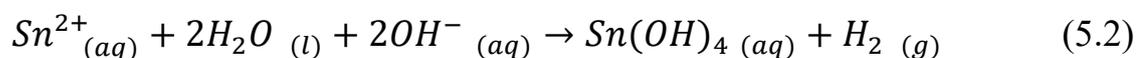
A escolha por optar a concentração de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ do reagente $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi devido aos estudos realizados por Leite et al.¹²¹ que investigaram a concentração do reagente de $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para o preparo da síntese de SnO_2 . Os resultados apontaram que a concentração de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possibilitou uma distribuição de tamanho médio mais alargada e com maior tamanho médio ao comparar com as amostras da síntese realizada em outras concentrações do reagente.

Uma observação relevante sobre a síntese, relatada no capítulo 4.2, foi a adição de água sobre a solução alcóolica de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ocorrendo o turvamento da solução. Leite et al.¹⁵ sugeriram que além da reação química de hidrólise, a água promoveu a reação de policondensação e a oxidação de

$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$. Os autores propuseram uma reação global, conforme a equação 5.1.



Segundo a literatura¹⁵, a reação global, expressa na equação 5.1 é formada por duas etapas: a reação de hidrólise e a reação de policondensação, equações 5.2 e 5.3, respectivamente.



Os autores propuseram que como houve a completa oxidação dos íons de Sn, as reações das equações químicas 5.2 e 5.3 podem ser concorrentes, e que a reação da equação química 5.2 (reação de hidrólise) ocorra mais rapidamente do que a reação expressa pela equação 5.3. Sendo assim, a reação de policondensação pode ser a etapa limitante durante o processo de síntese¹⁵.

A Figura 5.10 apresenta os padrões de DRX das amostras da síntese e da fase cristalina indexada. Pode-se notar no difratograma da amostra da síntese que houve a presença da fase cristalina cassiterita, correspondente ao SnO_2 com estrutura tetragonal tipo rutilo, segundo a ficha nº 41-1445¹²⁵. O alargamento dos picos de difração de raios X apresentou uma característica típica de materiais nanoestruturados¹⁴².

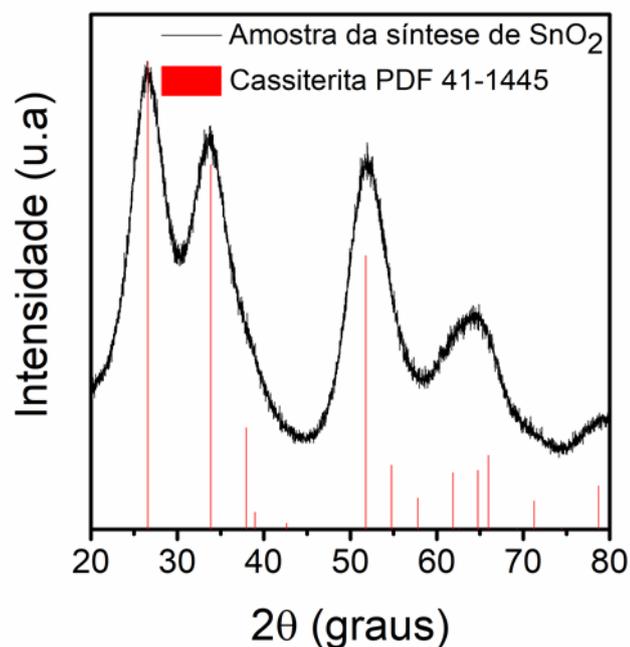


FIGURA 5.10 - Difratoograma das amostras da síntese de SnO₂ e o padrão de DRX da fase cassiterita.

A presença da fase cassiterita nas amostras de síntese de SnO₂ indicou a oxidação dos cátions de Sn. A investigação das amostras de SnO₂ mostraram morfologia quase esferas e a microanálise elementar obtida do espectro de raios X por dispersão em energia confirmou a presença de Sn e do oxigênio, conforme apresentado na Figura 5.11.

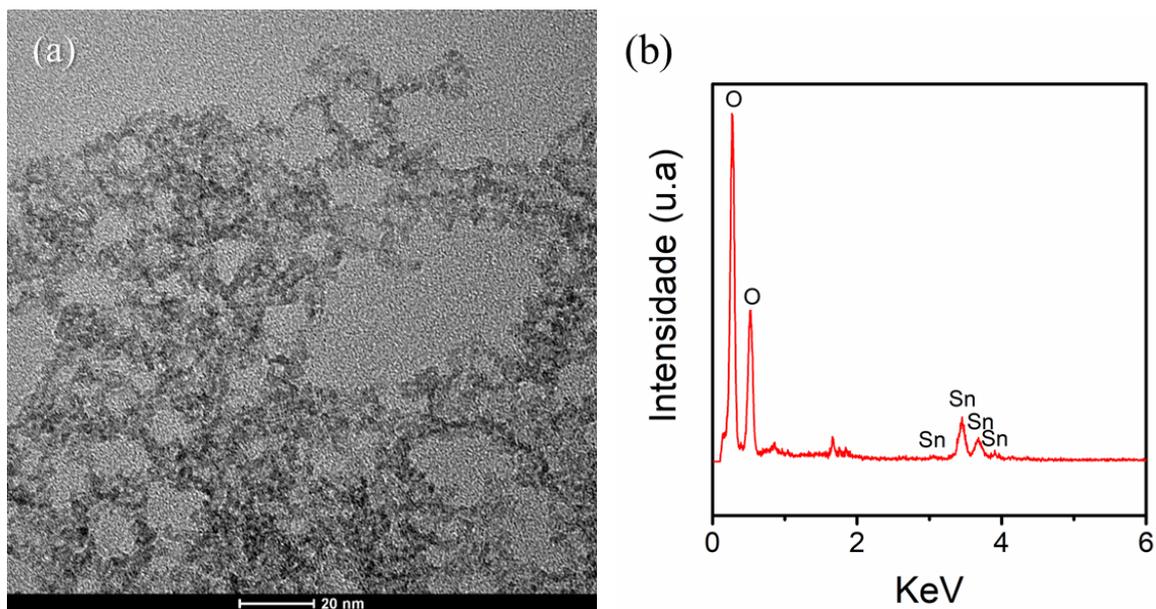


FIGURA 5.11 - Microanálise elemental das amostras de SnO₂. Em (a) micrografia eletrônica de transmissão da região de microanálise; em (b) Espectro de raios X por dispersão em energia.

A razão percentual atômica obtida do espectro de raios X por dispersão em energia mostrou uma relação de 1 Sn: 2 O, confirmando que as nanopartículas foram constituídas de SnO₂. Estimou-se por contagem que o tamanho das partículas foram de 1,5 a 5,5 nm, condizentes com a literatura 1 a 3 nm¹⁴⁷; e de 1,5 a 4,3 nm¹⁴⁸. Este trabalho apresentou uma maior faixa de tamanho de partículas e isso pode ser atribuído à maior aglomeração de partículas em suspensão, pois elas podem induzir à coalescência orientada¹²¹. A Figura 5.12 ilustra um desenho esquemático de como ocorre a coalescência de aglomerados de partículas.

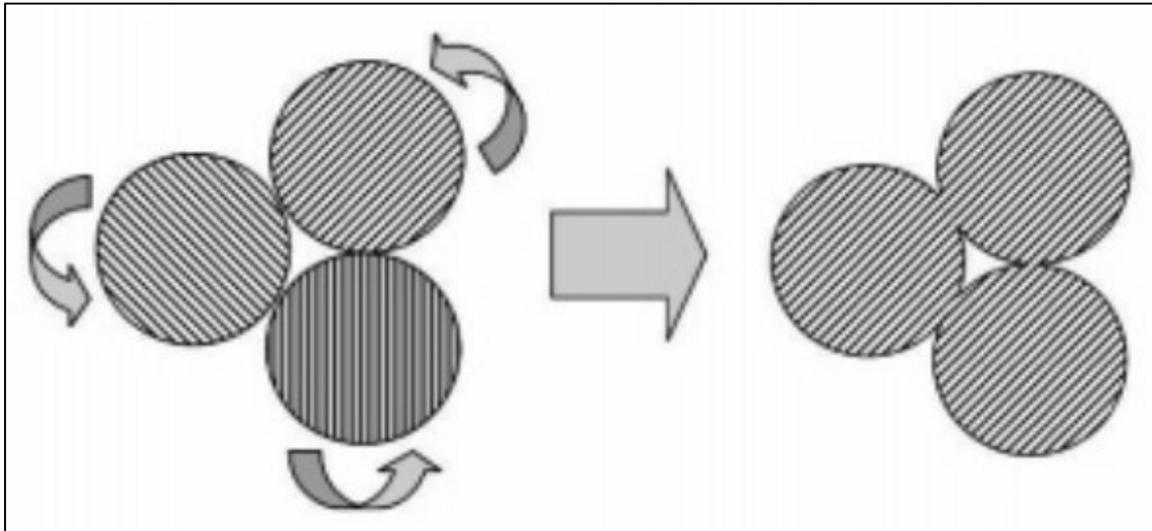


FIGURA 5.12 - Desenho esquemático da coalescência em aglomerados de partículas. Adaptado de ¹²¹.

A Figura 5.12 apresenta a coalescência em um sistema aglomerado de partículas que pode ocorrer em qualquer ponto da superfície das partículas, se as condições cristalográficas forem favoráveis¹⁴⁵.

A partir das micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução foi possível observar as distâncias interplanares e identificou duas regiões com uma distância interplanar de 0,26 nm, correspondendo ao plano (101) de cassiterita, conforme ilustrado na Figura 5.13 (a). Na região delimitada foi obtida a Figura de transformada de Fourier rápida (FFT), na Figura 5.13 (b), que mostra a simetria da fase cassiterita, apresentaram os planos cristalinos de maior intensidade (110), (101) e o plano (211) e que estas partículas estão orientadas no eixo de zona de [111]. .

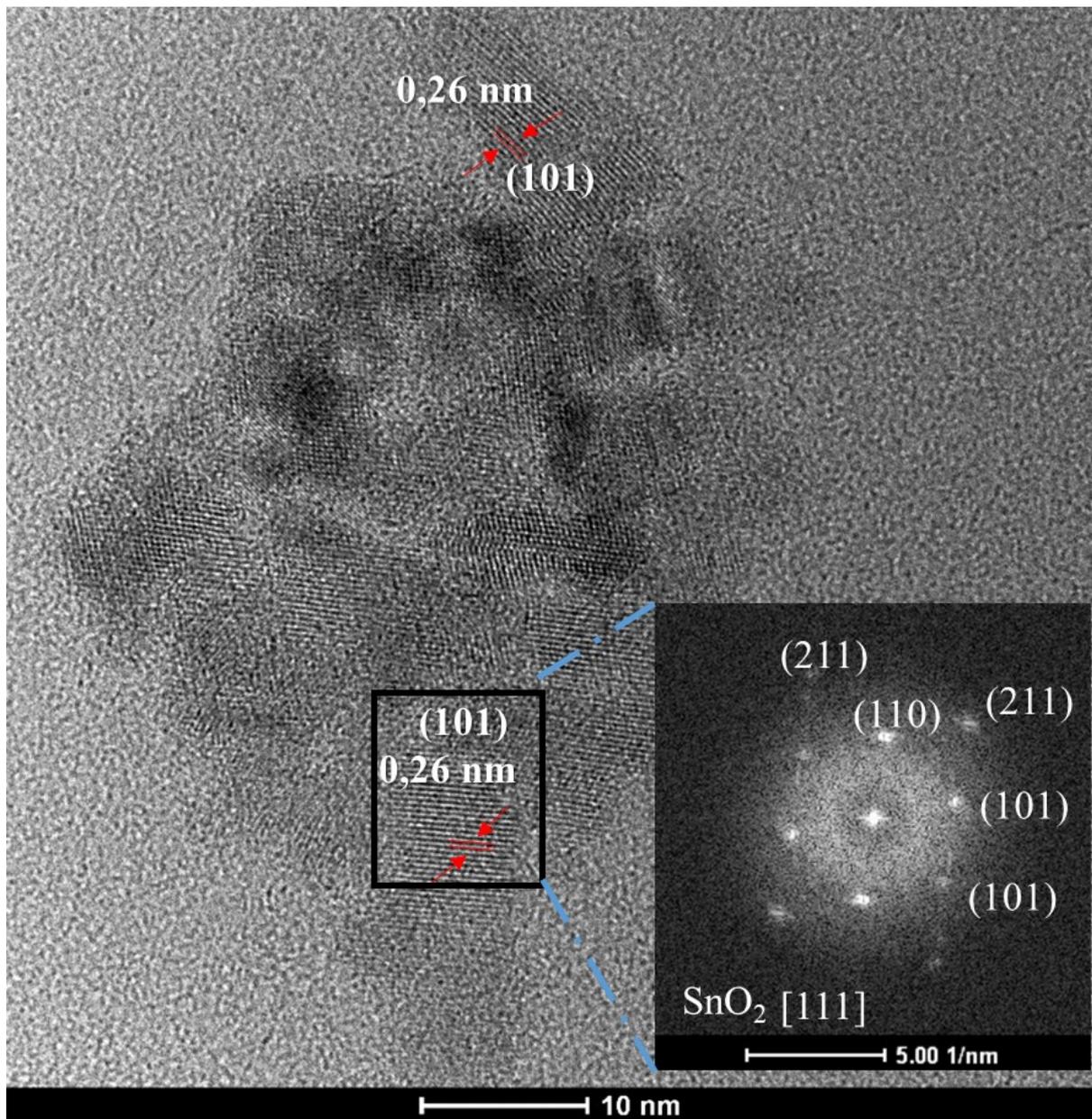


FIGURA 5.13 – Em (a) imagem de alta resolução (HRTEM) das amostras da síntese de SnO₂. A imagem inserida mostra a imagem de FFT correspondente à região delimitada, indexação dos planos e do eixo de zona.

Os resultados obtidos das amostras de síntese de SnO₂ mostraram que o método de síntese por hidrólise controlada possibilitou alta reprodutibilidade para a obtenção de partículas as quais possuíram potencial para o emprego como materiais de partida na aplicação como dopante das amostras sinterizadas de Fe₂O₃.

5.2 – Estudo do comportamento térmico dos pós de Fe₂O₃

Todas as amostras obtidas pelo processo hidrotérmico apresentaram misturas dos polimorfos α - Fe₂O₃ e ε - Fe₂O₃, como as amostras obtidas em 160 °C por 10h foram empregadas como materiais de partida para a preparação das amostras sinterizadas, selecionou-se essas amostras para estudar o comportamento térmico dos pós de Fe₂O₃. A determinação da mistura de fases de Fe₂O₃ nos padrões de DRX das amostras obtidas da síntese em 160 °C por um período de 10 h, ilustrado na Figura 5.5 (a), despertou o interesse em conhecer o comportamento térmico das amostras da síntese em diferentes tratamentos térmicos. Estudar o comportamento térmico dos pós de Fe₂O₃ também pode favorecer a indicação de impurezas ocasionadas nos processos de síntese. E impurezas podem causar vários efeitos durante o processo de sinterização^{1,3,4}.

O tratamento térmico foi realizado em diferentes temperaturas (500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900°C) por 2 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹. A Figura 5.14 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura das amostras de Fe₂O₃ submetidas após o tratamento térmico.

Observou-se na Figura 5.14 que aumento da temperatura de 500 °C, 600 °C e até 700 °C, nas Figuras 5.14 (b), (c) e (d) respectivamente, preservou-se a morfologia com formato equiaxial como verificado na Figura 5.14 (a) referente à amostra sem tratamento térmico.

Verificou-se também, pelos histogramas de frequência, que a distribuição de tamanho médio de partícula apresentou-se mais estreita, ou seja, a presença de partículas com tamanho mais homogêneo foi observado nas amostras tratadas em 600 °C, na Figura inserida 5.14 (c), seguidos das amostras tratadas em 700 °C e 500 °C, nas Figuras inseridas 5.14 (d) e (b), e amostra sem tratamento térmico, como ilustra a Figura inserida 5.14 (a). A Tabela 5.4 apresenta os valores de tamanho médio de partícula com desvio padrão obtidos em diferentes temperaturas do tratamento térmico.

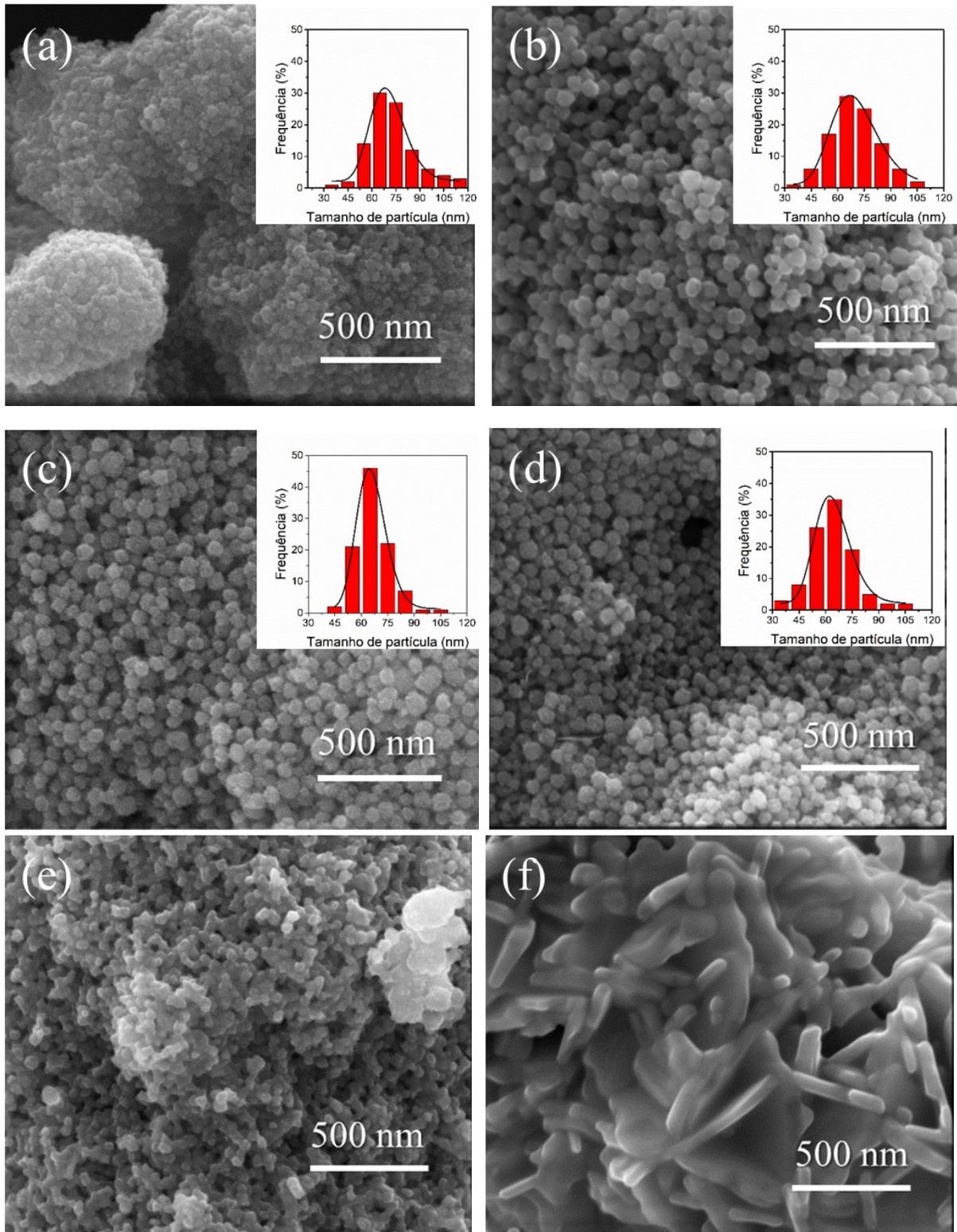


FIGURA 5.14 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas. As Figuras inseridas apresentam histogramas de frequência. Em (a) amostra sem tratamento térmico; amostra tratada em (b) 500 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C; (e) 800 °C; e (f) 900 °C.

TABELA 5.4 - Tamanho médio de partícula obtido das amostras tratadas em diferentes temperaturas dos pós de Fe_2O_3 .

Amostra	Sem calcinação	500 °C	600 °C	700 °C
Tamanho médio de partícula (nm)	70 (3)	69 (3)	65 (3)	64 (3)

Considerando o desvio padrão obtido com os resultados de tamanho médio de partícula, apresentado na Tabela 5.4, pode-se verificar que não houve alteração do tamanho médio em relação ao aumento da temperatura empregado no tratamento térmico.

Quanto à morfologia, na figura 5.14, os aglomerados com partículas equiaxiais foram observados nas amostras tratadas em 800 °C por 2 h, como apresenta a Figura 5.14 (e). E as amostras tratadas em 900 °C por 2 h, na Figura 5.14 (f), obtiveram partículas em formato de placas (não-equiaxiais).

As amostras tratadas termicamente mostraram uma mudança abrupta na morfologia no aumento em 100 °C nos tratamentos térmicos, entre as temperaturas de 800 °C e 900 °C, indicando uma evidência indireta que acima de 800 °C ocorre a transformação de fase^{149,57}.

Para confirmar a transformação de fase $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁵⁶ foram obtidos padrões de DRX das amostras dos pós de Fe_2O_3 em diferentes temperaturas de tratamento, como ilustrado na Figura 5.15.

A temperatura é um fator que pode ter influenciado na intensidade de picos de difração de raios X¹⁴², uma vez que, ao observar os picos de difração de raios X, na Figura 5.15, das amostras tratadas acima de 700 °C foram apresentando maior cristalinidade, em comparação aos picos de DRX das amostras sem calcinação e das amostras tratadas em 500 °C e 600 °C.

A Figura 5.15 ilustra que os padrões de DRX indexaram as fases ε -Fe₂O₃ e α -Fe₂O₃ nas amostras sem tratamento térmico e tratadas em 500 °C até 800 °C, porém, as amostras tratadas em 900 °C indexaram somente a fase α -Fe₂O₃, conforme ICSD¹²⁵.

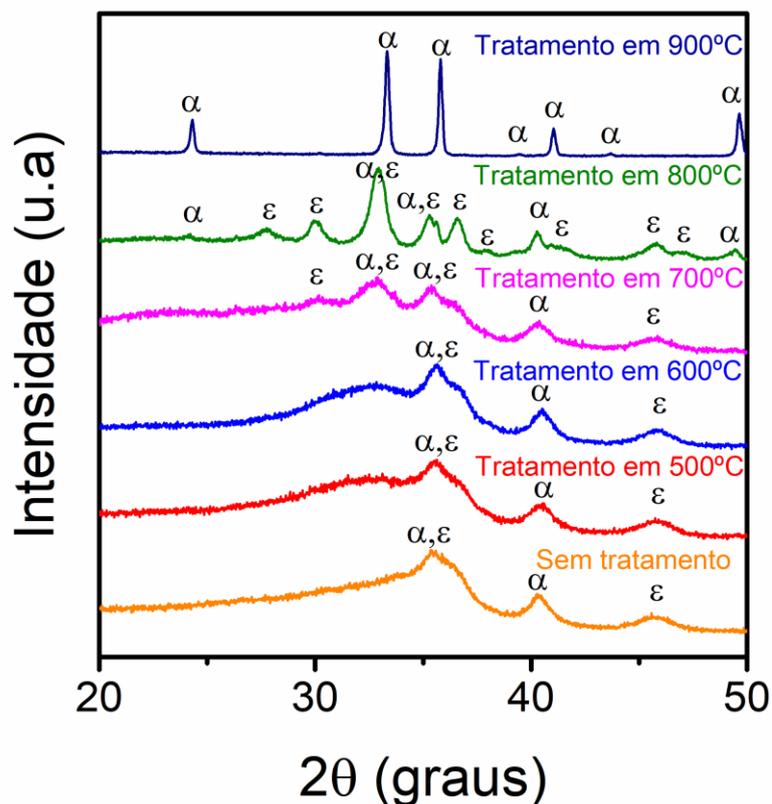


FIGURA 5.15 - Difratogramas das amostras de Fe₂O₃ tratadas em 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C por 2 h.

Os padrões de DRX obtidos das amostras tratadas em diferentes temperaturas, na Figura 5.15, confirmaram que a mudança abrupta na morfologia dos pós de Fe₂O₃ entre 800 °C e 900 °C, nas Figuras 5.14 (e) e (f) foi decorrente da transformação de fase de ε -Fe₂O₃ → α -Fe₂O₃^{57,149}.

A estabilidade térmica dos pós de Fe₂O₃ foi investigado pela Termogravimetria (TG) e pela Análise Térmica Diferencial (DTA). A impureza

pode estar presente segregada nos contornos de grão e isso pode evitar o crescimento de grão²⁸. Pode também formar solução sólida ou segunda fase com Fe_2O_3 ou contribuir para a evolução de poros durante o processo de sinterização, uma vez que as impurezas podem ser eliminadas para o meio ambiente¹⁵⁰.

A Figura 5.16 ilustra as curvas termogravimétrica e de termodiferencial das amostras de pó de Fe_2O_3 aquecidas até 1300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foram evidenciados quatro eventos térmicos, conforme apresenta a Tabela 5.5.

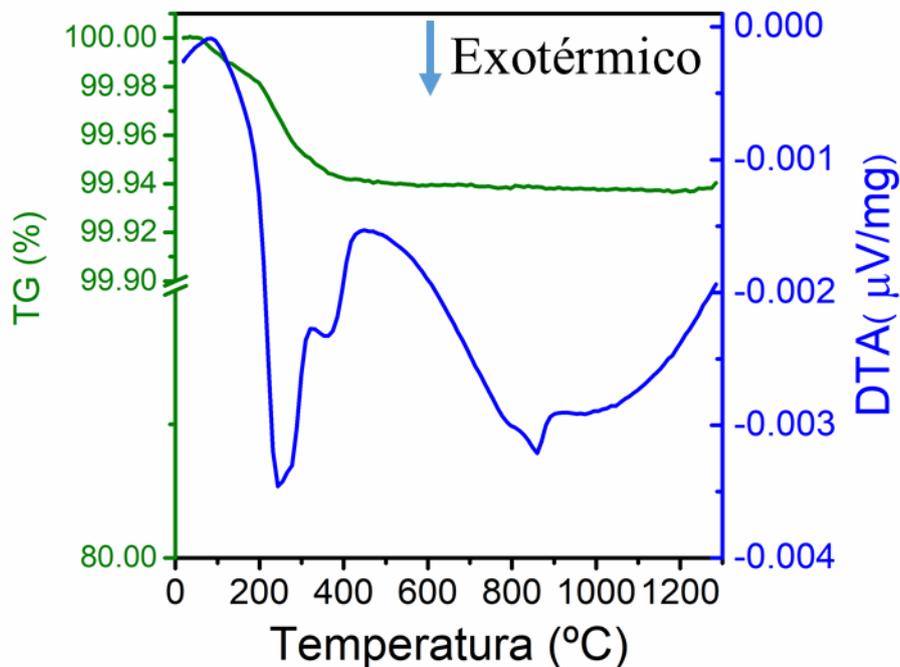


FIGURA 5.16 - Curvas termogravimétrica e termodiferencial das amostras de Fe_2O_3 .

As curvas termogravimétrica e termodiferencial mostraram uma perda de massa de $\approx 0,02\%$ e um pico endotérmico em uma temperatura próxima 110 °C, respectivamente, atribuídos a perda de água de hidratação da amostra¹⁴⁹.

TABELA 5.5 - Eventos térmicos observados nas curvas termogravimétrica e termodiferencial.

Temperatura (°C)	Curva termogravimétrica	Curva termodiferencial
≈ 110,00	≈ 0,02 %	Processo Endotérmico
≈ 198, 50 a ≈ 298,90	≈ 0,03%	Processo Exotérmico
650	0,00%	Processo Endotérmico
≈ 860,00	0,00%	Processo Exotérmico

Na faixa de temperatura de 198,50 °C até 298,90 °C, a curva termogravimétrica apresentou perda de massa de ≈ 0,03%, e a curva termodiferencial mostrou um pico exotérmico em ≈ 243 °C. Este resultado pode indicar que houve a liberação de gases CO e/ou CO₂ devido à presença de impurezas orgânicas, decorrentes do processo hidrotérmico.

A curva termogravimétrica mostrou-se praticamente constante a partir da temperatura próxima a 360°C indicando a estabilização do Fe₂O₃. O terceiro e o quarto evento térmico foram apresentados pela curva termodiferencial com um processo endotérmico que pode ser atribuído à temperatura de Néel da hematita em ≈ 650°C¹⁴⁹, e um processo exotérmico em ≈ 860 °C referente à transição da fase ε - Fe₂O₃ para a hematita⁵⁶.

Uma vez que foi determinado a temperatura ≈ 860 °C podendo ser referente a transformação de fase ε - Fe₂O₃ → α- Fe₂O₃, as amostras de Fe₂O₃ foram submetidas aos tratamentos térmicos em 800 °C por 30 minutos, 900 °C por 10 minutos e 900 °C por 30 minutos, na Figura 5.17.

Observou-se a presença partículas com formatos equiaxiais na micrografia eletrônica de varredura das amostras tratadas em 800 °C por 30 minutos, como ilustra a Figura 5.17 (a). A construção do histograma de

frequência, na Figura inserida 5.17 (a), apresenta que o tamanho médio foi de 57 nm (4). Esta morfologia foi diferente das amostras tratadas por 2 horas na mesma temperatura, como mostra a Figura 5.14 (e)

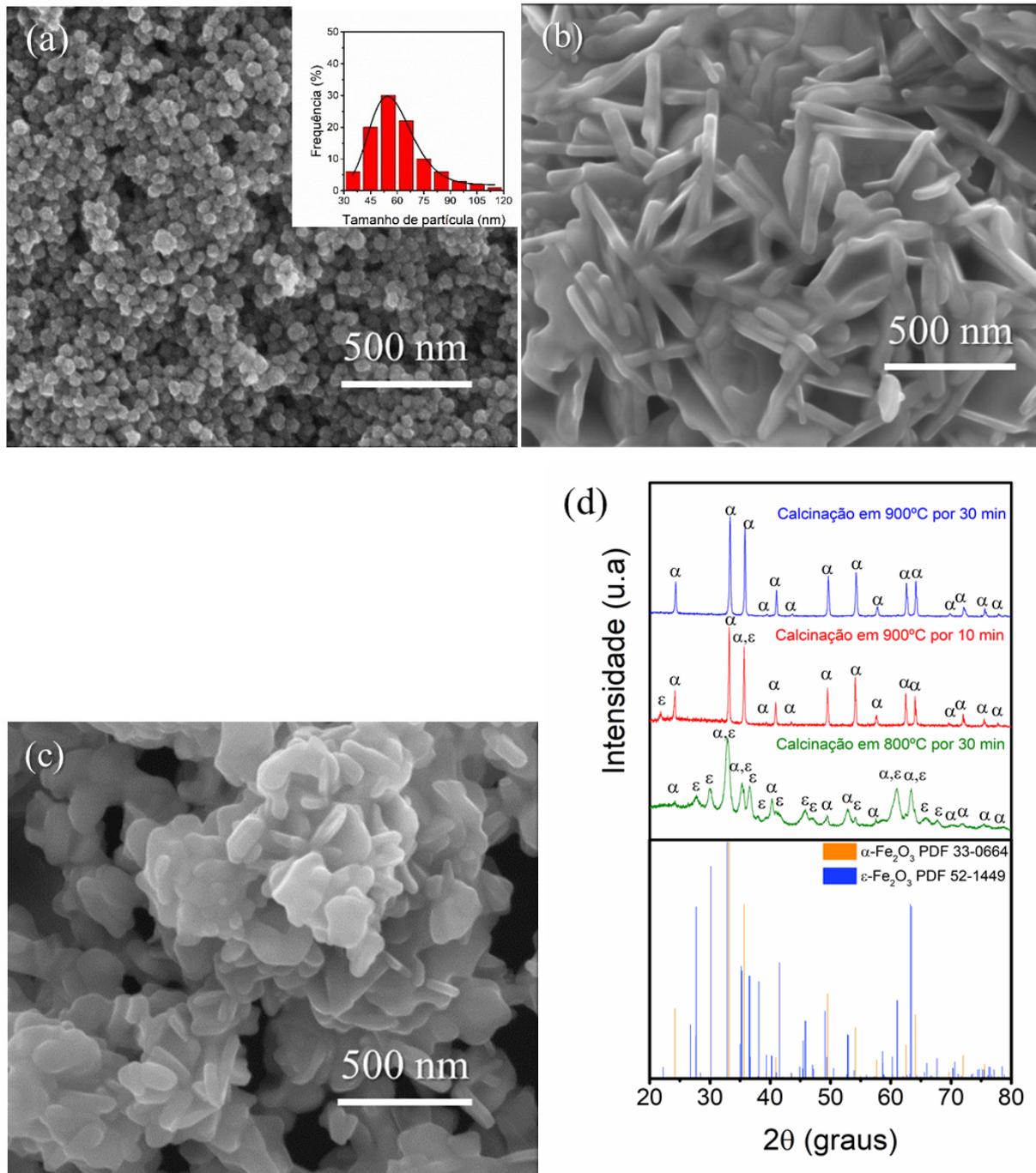


FIGURA 5.17 - Micrografias eletrônicas de varredura e composição de fase das amostras tratadas termicamente. Em (a) 800 °C por 30 minutos; em (b) 900 °C por 10 minutos; em (c) 900 °C por 30 minutos; em (d) difratogramas e o padrão de DRX das fases ϵ - Fe_2O_3 e α - Fe_2O_3 .

Entretanto, ao verificar a Figura 5.17 (b) e (c) referente às amostras tratadas em 900 °C em 10 minutos e 30 minutos, respectivamente, apresentaram partículas em formato não-equiaxiais, assim como, as amostras tratadas em 900 °C por 2 horas, como ilustrado na micrografia eletrônica de varredura observado na Figura 5.14 (f).

Pode-se verificar que os padrões de DRX das amostras tratadas em 800 °C por 30 minutos e em 900 °C por 10 minutos, na Figura 5.17 (d), indexaram uma mistura de fases de ϵ - Fe_2O_3 e de α - Fe_2O_3 ¹²⁵. Destaque para as amostras tratadas em 900 °C por 10 minutos, as quais apresentaram menor quantidade de picos de difração referentes à fase ϵ - Fe_2O_3 , enquanto que as amostras tratadas em 900 °C por 30 minutos indexaram somente a fase α - Fe_2O_3 ¹²⁵.

Os resultados apontaram que a temperatura de transição de fase foi superior ao reportado na literatura⁵⁶, e isso pode ser atribuído pelo processo hidrotérmico aplicado na preparação dos pós de Fe_2O_3 ¹⁴⁹.

5.2.1 – Sinterização das amostras de Fe_2O_3 por dilatometria

As amostras de Fe_2O_3 obtidas pelo processo hidrotérmico em 160 °C por 10 h foram empregadas para os estudos de dilatometria os quais auxiliaram na identificação dos melhores parâmetros para os processos de sinterização convencional. Para isso, foi realizado um estudo da densidade relativa geométrica das amostras cilíndricas, as quais foram preparadas para o processo de sinterização.

A literatura reporta que aplicações de menores pressões uniaxiais a frio são mais eficientes para obter amostras cilíndricas coerentes em óxidos iônicos nanoestruturados¹⁵¹, mas a tendência em aplicar maiores pressões uniaxiais pode favorecer maiores densidades, decorrentes do rompimento de aglomerados e /ou rearranjo de partículas¹⁵².

Diante disso, as amostras foram compactadas a partir da técnica de prensagem uniaxial a frio utilizando diferentes pressões de compactação que variaram de 13 MPa a 248 MPa com posterior prensagem isostática a frio em 200 MPa, como ilustra a Figura 5.18.

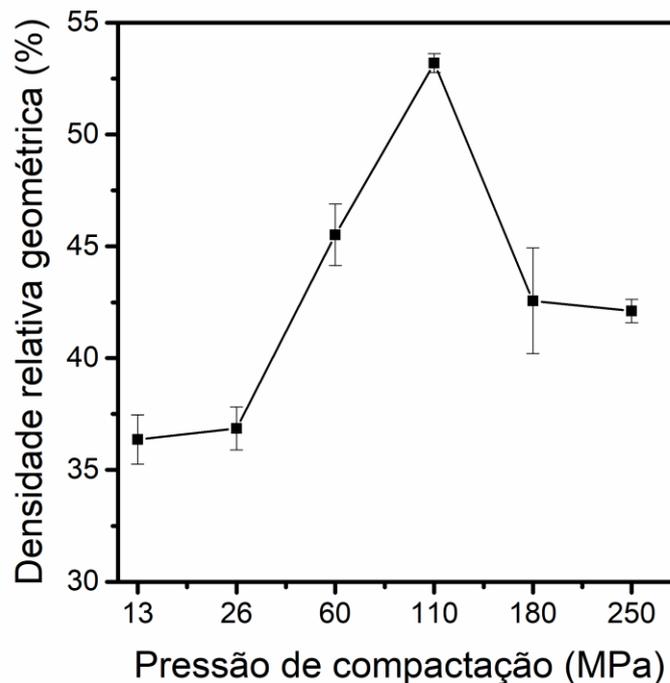


FIGURA 5.18 - Densidades relativas das amostras de Fe_2O_3 obtidas em 160 °C por 10 h em função da pressão aplicada na compactação uniaxial.

Conforme a Figura 5.18, pode-se observar a dificuldade em atingir altos valores de densidade relativa, pois, a eficiência do empacotamento das partículas é baixa devido à alta força de atrito entre as partículas. Isto foi um indicativo da distribuição estreita obtida nas amostras obtidas pelo processo hidrotérmico convencional de Fe_2O_3 , como mostra a Figura 5.8 (b) ⁹⁶.

Observou-se, na Figura 5.18, que as amostras compactadas uniaxialmente em pressões de 13 MPa e 26 MPa apresentaram os menores valores de densidade relativa, $\approx 36\%$, atribuído à baixa compactabilidade das amostras. A densidade relativa numa faixa de 42,11% a 45,52% foi obtida na aplicação de 180 MPa e 250 MPa, indicando que o aumento da pressão uniaxial não favoreceu

consideravelmente o aumento da densidade relativa. As amostras compactadas em 180 MPa apresentaram maior desvio padrão que pode ser atribuído aos processos de processamento.

Entretanto, as amostras que foram compactadas uniaxialmente em pressões de 60 MPa e 110 MPa apresentaram os melhores resultados de densidade relativa, 45,52% e 53,19%, respectivamente. A prensagem em 110 MPa foi escolhida para a preparação das amostras cilíndricas as quais foram submetidas aos processos de sinterização.

Esta escolha foi devido à consideração de que a densidade antes do processo de sinterização deve obter altos valores para atingir uma densificação correspondente sob condições análogas de sinterização^{1,3,85}. A mesma discussão que se utiliza para a sinterização de pós micrométricos cabe à sinterização dos pós nanométricos, em que a sinterização é dependente da pressão de compactação²⁸.

O peneiramento do pó, antes da preparação das amostras cilíndricas, permitiu a passagem de aglomerados fracamente unidos por forças de *Van der Waals* que desintegraram após a aplicação da prensagem¹⁵³. A desintegração dos aglomerados pode ter favorecido uma certa uniformidade e homogeneidade do empacotamento de partículas, as quais puderam influenciar a densidade a ser obtida durante a sinterização¹⁵².

Os estudos da sinterização *in situ* de Fe₂O₃ realizada por dilatometria pode fornecer os estágios de sinterização pela curva de retração linear e a temperatura de início de sinterização pela curva da taxa de densificação das amostras durante a sinterização convencional em etapa única e em duas etapas (*two step sintering*)¹⁰². A seguir foi apresentado os resultados mais relevantes quanto a morfologia, composição de fase e a determinação das maiores densidades relativa aparente obtidas.

Amostras cilíndricas foram sinterizadas em 1300 °C com fluxo de 50 mL. L⁻¹ de O₂ e taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹ para a determinação da

temperatura de início de sinterização, também chamada de temperatura de densificação⁸⁵, e o estágio de sinterização, conforme mostra a Figura 5.19.

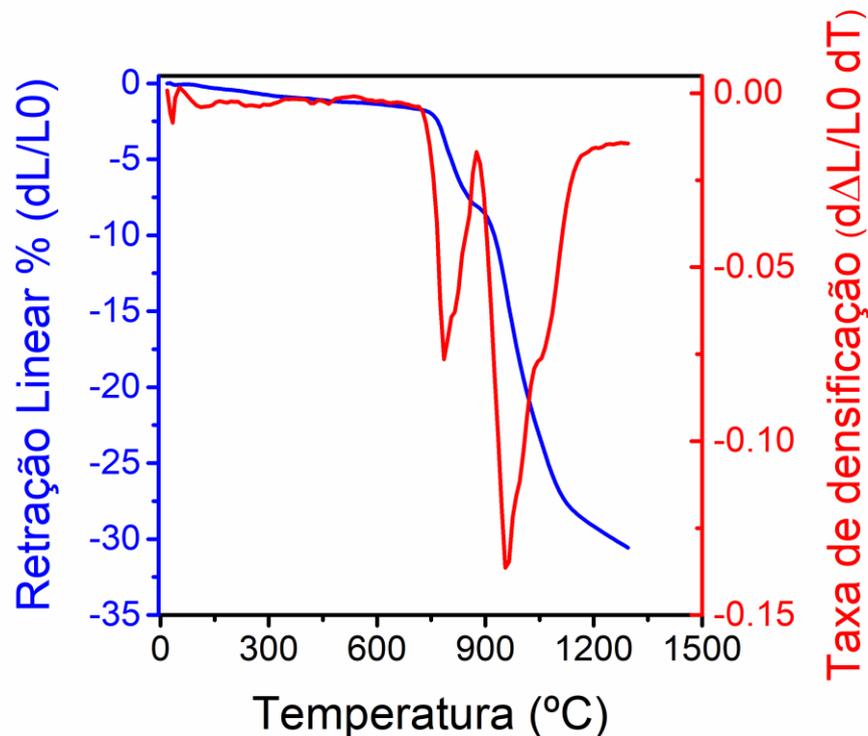


FIGURA 5.19 - Curvas de retração linear e taxa de densificação em relação a temperatura da amostra sinterizada em 1300 °C.

A curva de retração linear verificou-se que a amostra sinterizada apresentou $\approx 30\%$ de retração. E pela curva da taxa de densificação pode-se notar que em ≈ 950 °C determinou-se a temperatura de densificação. Também se observou pela curva de taxa de densificação um pico em ≈ 785 °C que pode ser atribuído aos mecanismos de sinterização ou às mudanças de fase, entre outros^{97,154}.

A determinação da temperatura de densificação obtida na curva de taxa de densificação, na Figura 5.19, pode sugerir o estudo dos processos de sinterização convencional em etapa única e em duas etapas das amostras de Fe_2O_3 . Buscou-se obter amostras sinterizadas que obtiveram maior reprodutibilidade nas medidas de densidade relativa aparente. A sinterização em duas etapas foi mais

eficiente em amostras que foram sinterizadas em 960 °C por 5 minutos e 900 °C por 12 h e amostras sinterizadas em 1000 °C por 5 minutos e 950 °C por 12 h. Na sinterização em etapa única, as amostras sinterizadas em 1000 °C por 2 h e em 1000 °C por 6 h. A Figura 5.20 apresenta as curvas de retração linear das amostras sinterizadas em duas etapas, na Figura 5.20 (a) e (b), e em etapa única como mostra a Figura 5.20 (c) e (d).

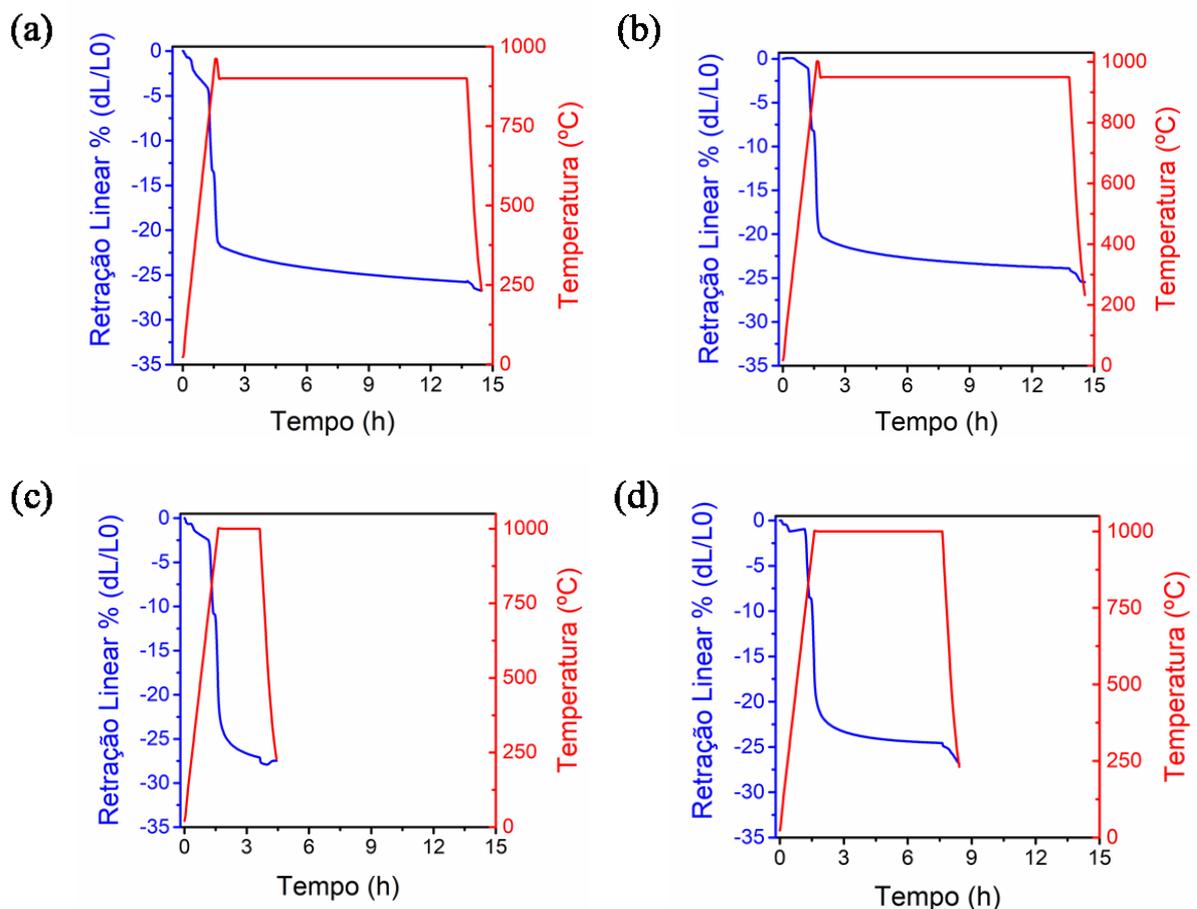


FIGURA 5.20 - Curvas de retração linear em relação a temperatura das amostras sinterizadas método convencional. Em (a) 960 °C por 5 minutos e 900 °C por 12 h; em (b) 1000 °C por 5 minutos e 950 °C por 12 h; em (c) 1000 °C por 2 h; (d) 1000 °C por 6 h.

A Figura 5.20 (a) apresenta a retração linear em $\approx 26\%$ da amostra sinterizada em 900 °C, enquanto a amostra sinterizada em 950 °C, na Figura 5.20 (b), retraiu $\approx 24\%$, assim como, a amostra sinterizada em 1000 °C

por 2 h, já a amostra sinterizada em 1000 °C por 6 h retraiu $\approx 27\%$. Os resultados obtidos apontaram que a taxa de retração no estágio final de sinterização pode ser atribuída aos mecanismos não-densificantes⁹⁸.

A partir da primeira derivada das curvas de retração linear obteve-se as curvas de taxa de densificação das amostras sinterizadas de Fe_2O_3 , como apresenta a Figura 5.21.

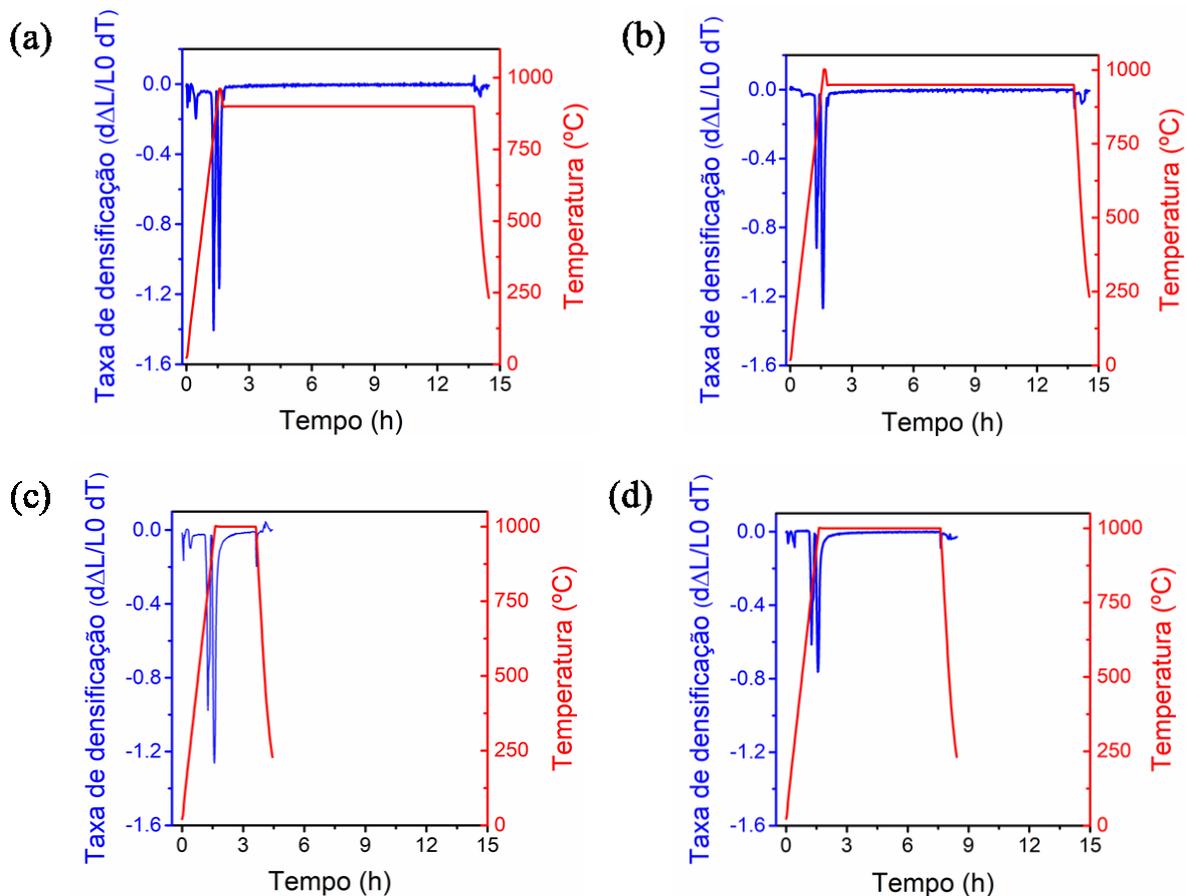


FIGURA 5.21 - Curvas da taxa de densificação em relação a temperatura das amostras sinterizadas pelo método convencional. Em (a) 960 °C por 5 minutos e 900 °C por 12 h; em (b) 1000 °C por 5 minutos e 950 °C por 12 h; em (c) 1000 °C por 2 h; (d) 1000 °C por 6 h.

Observou-se que a temperatura de densificação das amostras sinterizadas em duas etapas foi de ≈ 960 °C, na Figura 5.21 (a) e (b). As amostras sinterizadas em etapa única, na Figura 5.21 (c) e (d) apresentaram temperatura de

densificação ≈ 975 °C. Outros mecanismos de sinterização e/ou mudanças de fase também ocorreram ≈ 795 °C para as amostras sinterizadas em duas etapas e as amostras sinterizadas em etapa única ≈ 780 °C^{97,154}.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados de densidade relativa aparente com desvio padrão respectivos das amostras sinterizadas. As amostras sinterizadas em 1300 °C apresentaram maior densidade que pode ser atribuído à alta temperatura de sinterização^{3,85}. Determinou-se os menores valores de densidade relativa para as amostras sinterizadas em duas etapas, o que pode ser indicativo de que o tempo de patamar pode ter sido inferior ao necessário para obter amostras com densidade superior a 90%, caso que ocorreu com as amostras sinterizadas em etapa única. As amostras sinterizadas em 2 h e 6 h obtiveram densidade relativa de 90% e 97%, respectivamente.

TABELA 5.6 - Valores obtidos das medidas de densidade relativa aparente de amostras sinterizadas por dilatométrica.

Amostras sinterizadas	Densidade relativa aparente (%)
1300 °C	98 (2)
960 °C por 5 min; 900 °C por 12 h	75 (3)
1000°C por 5 min; 950 °C por 12 h	83 (3)
1000 °C por 2 h	90 (3)
1000 °C por 6 h	97 (2)

As medidas de Difractometria de raios X apresentaram que os padrões de DRX indexaram perfeitamente com a fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ¹²⁵, como ilustrado na Figura 5.22.

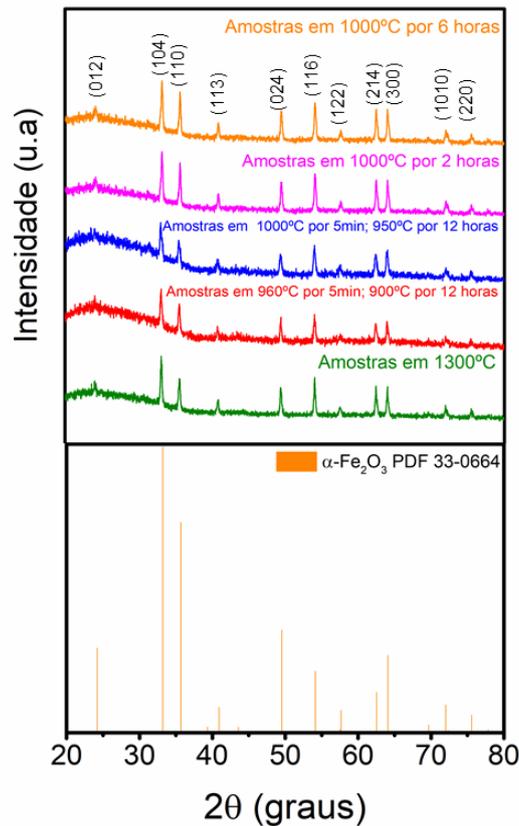


FIGURA 5.22 - Padrões de DRX das amostras sinterizadas de Fe_2O_3 por dilatometria e da fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

A literatura reporta que a ausência da fase $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pode ser devido a sua baixa energia superficial, o que decorre que as partículas desta fase possuem maior estabilidade química em comparação com as suas estruturas, aliado a isso, sua instabilidade termodinâmica também favoreceu sua transformação para a fase $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^{53,43}. Pesquisas demonstraram que após a sinterização, as partículas nanométricas podem perder características em nanoescala porque o tamanho dos grãos aumenta para mais de 100 nm²⁸. Além disso, pode-se observar que a formação e o crescimento dos grãos nos planos (024), (116), (214) e (300) foram orientados¹⁴².

A Figura 5.23 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura que representaram a morfologia das amostras sinterizadas. As micrografias

eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas apresentaram uma morfologia de grãos alongados, ou seja, um formato não equiaxial¹³⁰.

As Figuras inseridas mostram a distribuição modal de tamanho médio em relação ao comprimento (na direção longitudinal ao plano de polimento) e à largura (na direção transversal ao plano de polimento) dos grãos correspondente às amostras sinterizadas, e o tamanho de grão das amostras sinterizadas foi corrigido segundo reportado por Mendelson¹³⁰.

Observou-se nas Figuras inseridas, na Figura 5.23, que o tamanho médio em relação às medidas transversais (t) dos grãos (histograma em verde) apresentou menor tamanho médio e uma distribuição de tamanho médio mais estreita do que as medidas longitudinais (l) respectivas (histograma em azul).

Os histogramas de frequência, nas Figuras inseridas 5.23, mostram que a distribuição de tamanho médio em relação às medidas longitudinais (l) das amostras sinterizadas em duas etapas, na Figura inseridas 5.23 (b), mostrou-se mais estreita em relação às demais amostras sinterizadas. No entanto, considerando a distribuição de tamanho de grão em relação às medidas transversais (t) obtidas nas amostras sinterizadas em duas etapas, nas Figuras inseridas 5.23 (b) e (c), apresentaram mais estreitas em relação às amostras sinterizadas pelo método convencional, nas Figuras inseridas 5.23 (d) e (e). Essa maior homogeneidade no tamanho dos grãos sinterizados em duas etapas em comparação com o tamanho dos grãos obtidos na sinterização em etapa única é uma das vantagens em realizar sinterização em duas etapas^{102,99}, porém, a densificação final pode ser menor.

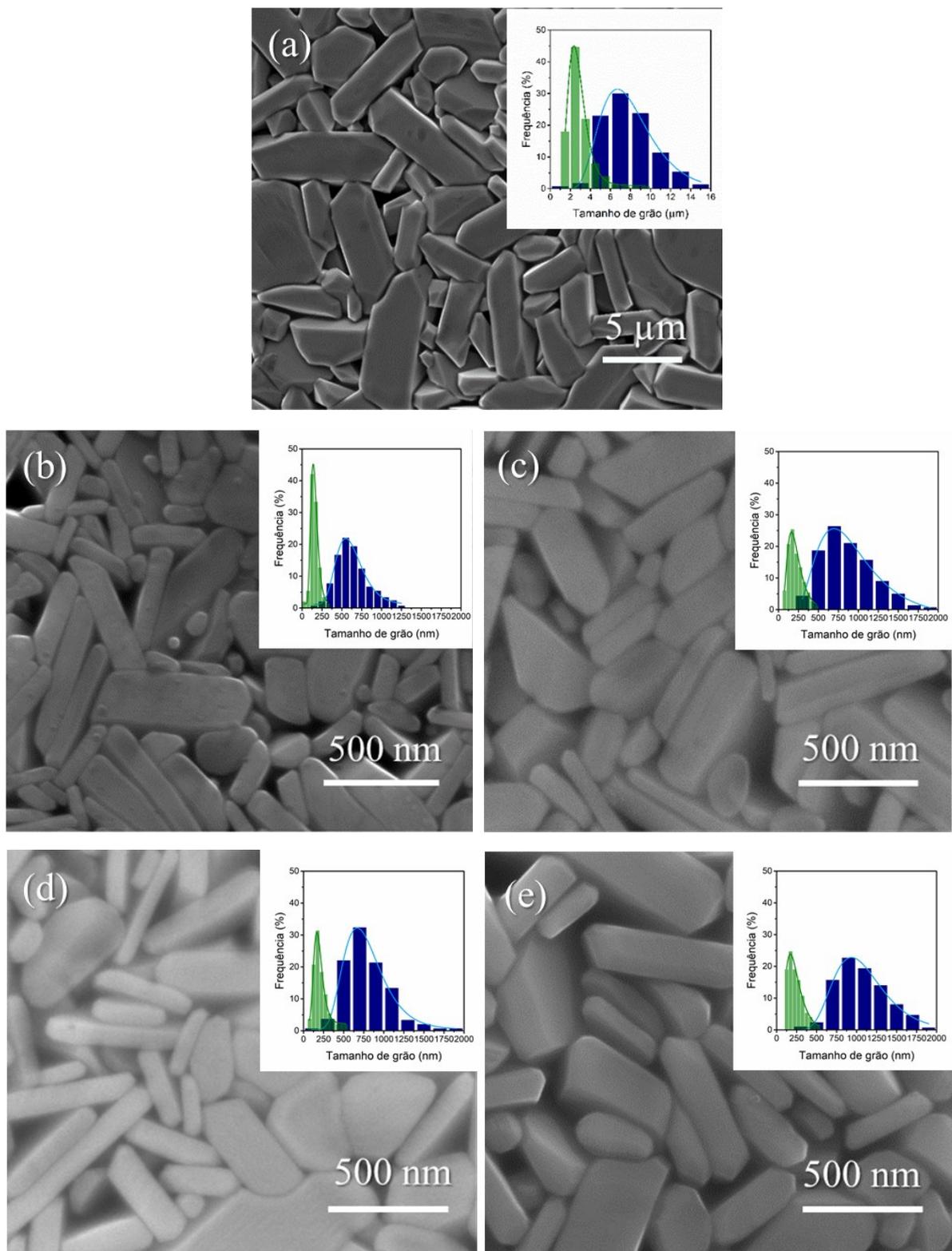


FIGURA 5.23 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas pela dilatometria. Figuras inseridas apresentam histogramas de frequência. Em (a) 1300 °C; em (b) 960 °C por 5 min e 900 °C por 12 h; em (c) 1000 °C por 5 min e 950 °C por 12 h; em (d) 1000 °C por 2 h; em (e) 1000 °C por 6 h.

O crescimento de grão, considerando tanto às medidas longitudinais quanto as transversais, foi mais expressivo nas amostras aquecidas em 1300 °C, seguido das amostras sinterizadas em 1000 °C por 6 h, em 1000°C por 5 min e 950 °C por 12 h; em 1000 °C por 2 h e amostras sinterizadas em 960 °C por 5 min e 900 °C por 12 h, conforme mostra a Tabela 5.7.

TABELA 5.7 - Média da Razão de aspecto das amostras sinterizadas pela dilatometria.

Amostras	Média da Razão de aspecto (\bar{R})
Amostras aquecidas até 1300 °C	2,9 (1,1)
Amostras sinterizadas 960 °C por 5 min; 900 °C por 12 horas	3,9 (1,5)
Amostras sinterizadas 1000 °C por 5 min; 950 °C por 12 horas	4,3 (0,3)
Amostras sinterizadas 1000 °C por 2 horas	4,1 (1,8)
Amostras sinterizadas 1000 °C por 6 horas	4,8 (1,6)

A morfologia de grãos não equiaxiais pode ser atribuído aos parâmetros empregados no processo de sinterização⁸⁵. As amostras sinterizadas apresentaram resultados da média de razão de aspecto ($\bar{R} \geq 3$), exceto para a amostra aquecida até 1300 °C. Isto pode ser um indicativo de que o tamanho dos grãos obtidos apresentaram dimensões diferentes em todas as direções (transversal, longitudinal, planar) ao plano de polimento¹³⁰. A prospecção da determinação do tamanho médio do grão foi realizada para inspecionar a evolução do tamanho dos grãos das amostras sinterizadas.

Os valores da média da razão de aspecto apresentados na Tabela 5.7 mostraram que as amostras sinterizadas que empregaram a temperatura de 1000 °C nos processos de sinterização apresentaram grãos mais alongados em comparação com as demais amostras sinterizadas.

Aquecer as amostras até 1300 °C propiciou a formação de grãos em microescala, como mostra o histograma da Figura 5.23 (a). Como o objetivo de aquecer as amostras em 1300 °C era justamente determinar a temperatura de início de sinterização, era esperado obter grãos micrométricos, porque a sinterização em temperatura acima da temperatura de início de sinterização favorece que os mecanismos não-densificantes sejam mais dominantes do que os mecanismos densificantes no estágio final de sinterização^{85,3}.

Empregar a temperatura de 1000 °C na primeira etapa de sinterização da amostra sinterizada em duas etapas, na Figura 5.23 (c), foi para favorecer os mecanismos não-densificantes^{3,99}, sendo assim, pode-se atribuir que sinterizar pelo método convencional em temperatura 1000 °C, acima da temperatura de densificação, propiciou a atuação dos mecanismos não densificantes⁸⁵.

A temperatura de sinterização das amostras sinterizadas em duas etapas, nas Figuras 5.23 (b) e (c), pode ter sido responsável pela maior média da razão de aspecto. No entanto, as amostras sinterizadas em etapa única, nas Figuras 5.23 (d) e (e), apresentaram que a média da razão de aspecto estava diretamente relacionada com o tempo de patamar de sinterização.

A temperatura nas amostras sinterizadas em duas etapas e o tempo de sinterização empregado nas amostras sinterizadas em etapa única foram fatores que contribuíram, principalmente, no último estágio de sinterização, onde o crescimento de grão pode ser obtido em razão à eliminação de poros isolados na estrutura do material^{85,3}, o que favoreceu o aumento da densidade relativa aparente, como apresentado na Tabela 5.6.

Os resultados obtidos em todas as amostras mostraram-se reprodutíveis. Vários testes de sinterização em duas etapas foram realizados na

tentativa de utilizar temperaturas correspondentes ao estágio intermediário de sinterização, buscando diminuir a atuação dos mecanismos não-densificantes, responsáveis pelo crescimento dos grãos^{102,99}. Por isso, foi determinado que o primeiro tempo de patamar ocorresse na ordem de minutos. Contudo, a temperatura da segunda etapa de sinterização poderia ser correspondente ao estágio final de sinterização para possibilitar uma maior densificação das amostras sinterizadas¹⁰².

Considerando os resultados obtidos da caracterização das amostras sinterizadas por dilatometria, em especial, as amostras sinterizadas em 1000 °C por 6 h apresentaram maior densidade relativa aparente em comparação com as outras amostras estudadas. Diante disso, optou-se por empregar estes parâmetros para a sinterização convencional das amostras sem e com diferentes adições nominais de SnO₂.

5.3 – Caracterização das amostras sinterizadas pelo método convencional

5.3.1 – Caracterização estrutural e microestrutural

Para a determinação da densidade relativa aparente das amostras sinterizadas de Fe₂O₃ com diferentes adições nominais de SnO₂ (m:m) foi aferido a massa úmida e obteve-se o mesmo valor da massa seca, sugerindo que as amostras sinterizadas não apresentaram porosidade aberta^{102,3}.

Foi determinado os valores de densidade relativa aparente das amostras sinterizadas de Fe₂O₃ com diferentes adições nominais de SnO₂ (m:m) conforme mostra a Figura 5.24.

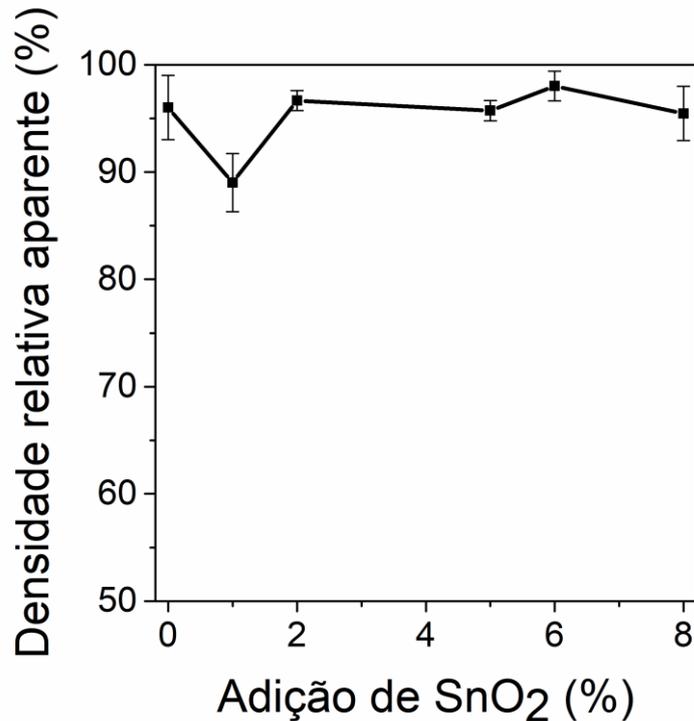


FIGURA 5.24 - Densidade relativa aparente das amostras sinterizadas em função de diferentes adições nominais de SnO₂ em matriz de Fe₂O₃.

Observou-se que os resultados obtidos de densidade relativa aparente foram superiores a 90% em média, este resultado é considerado esperado em processos de sinterização convencional^{85,28}. Exceto as amostras com adição nominal de 1 % de SnO₂, a Figura 5.24 mostra que as demais adições de SnO₂ nas amostras de Fe₂O₃ apresentaram valores superiores a 95%. As amostras com 6% de SnO₂ obtiveram maior densidade relativa, 98% (1,4), em relação as demais amostras estudadas. Com os resultados obtidos de densidade relativa aparente das amostras sinterizadas foi possível realizar os estudos sobre o comportamento elétrico das amostras sinterizadas sem adição de SnO₂ e com adições nominais de 2. 6 e 8 % (m:m) de SnO₂, as quais apresentaram maiores valores de densidade relativa aparente.

As medidas de difratometria de raios X possibilitaram determinar a composição de fases das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de

SnO₂. Em relação a composição de fase das amostras sinterizadas, observa-se pelos padrões de DRX, na Figura 5.25, a presença somente da fase hematita¹²⁵.

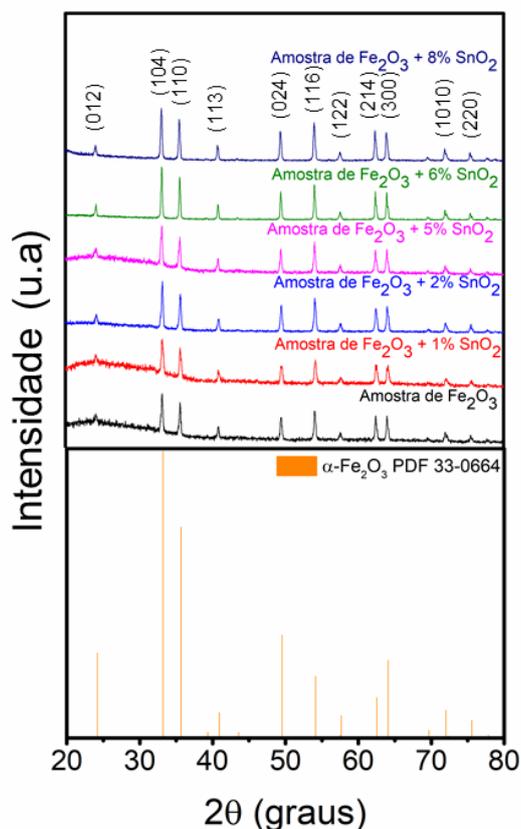


FIGURA 5.25 - Difractogramas das amostras sinterizadas de Fe₂O₃ em diferentes adições nominais de SnO₂. Padrão de DRX da fase α – Fe₂O₃.

A Figura 5.25 apresenta os padrões de DRX das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO₂ (m:m) não apresentaram a fase de cassiterita, somente a fase α- Fe₂O₃. Pode-se notar pelo padrão de difração da fase hematita que os grãos estavam orientados nos planos (024), (116), (214), (300), caracterizando um efeito notável no crescimento e estrutura da hematita^{142,155}.

Os resultados de refinamento estrutural pelo método de Rietveld¹²⁷ apresentaram os parâmetros de rede e a quantificação das fases das amostras sinterizadas e diferentes adições nominais de SnO₂. As Figuras 5.26 a

5.28 (a) e (b) ilustram os gráficos típicos de refinamentos de Rietveld, e a Tabela 5.8 apresenta os dados obtidos.

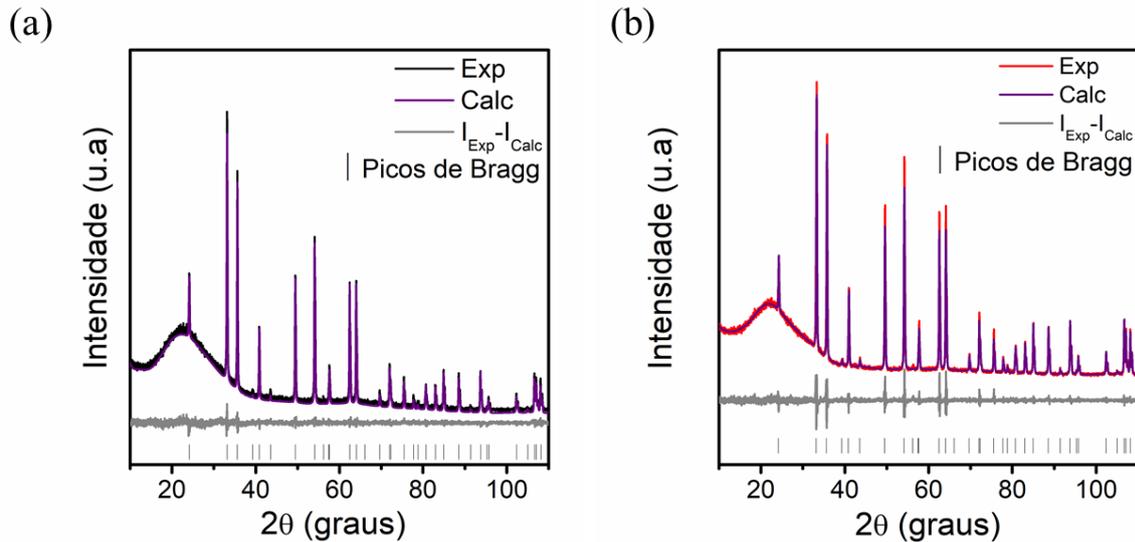


FIGURA 5.26 - Refinamentos de Rietveld das amostras sinterizadas. Em (a) matriz cerâmica de hematita; (b) adição nominal de 1% de SnO_2 na matriz cerâmica de hematita.

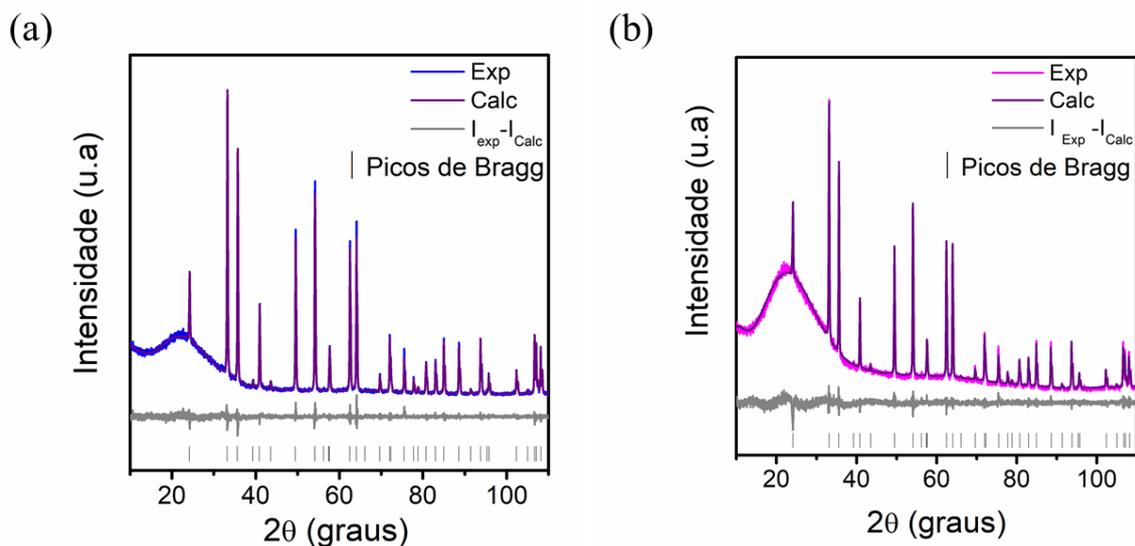


FIGURA 5.27 - Refinamentos de Rietveld das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO_2 na matriz cerâmica de hematita. Em (a) 2%; (b) 5%.

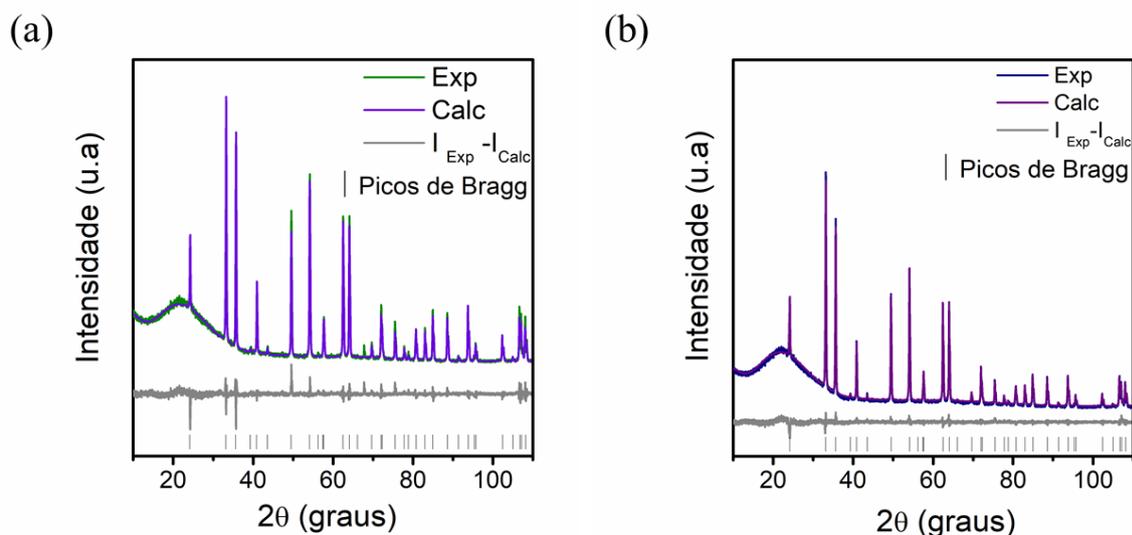


FIGURA 5.28 - Refinamentos de Rietveld das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO_2 na matriz cerâmica de $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Em (a) 6%; (b) 8%.

Os gráficos típicos de refinamentos de Rietveld obtidos com o auxílio da plataforma GSAS¹²⁸ das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO_2 , ilustrados na Figura 5.26 a 5.28, apresentaram uma boa relação entre os padrões de difração obtidos e os calculados, como também em relação às intensidades e as posições de cada um dos Picos de Bragg. Empregou-se o padrão de difração de raios X da hematita baseado na ficha n°. 33-0664¹²⁵.

Tanto os refinamentos, nas Figuras 5.26 a 5.28, quanto os padrões de DRX, na Figura 5.25, indexaram somente a fase de hematita para as amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO_2 . Como as amostras sinterizadas apresentaram pequenas quantidades, a região próxima a 25° pode ser atribuído à resposta de difração referente ao porta amostra empregado para a medida de Difractometria de raios X. Observando os resultados apresentados na Tabela 5.8, pode-se verificar que os parâmetros estatísticos (χ^2 , R_{Bragg} , R_{exp} , R_{wp}) apresentaram valores com pequenas variações o que indicou que os resultados de refinamento foram confiáveis, pode-se verificar pelos resultados de refinamento estrutural o aumento do volume da célula à medida que aumentou a quantidade de íons Sn na matriz de hematita. Os íons Sn induzem a distorção da rede, o que

pode ser atribuído a uma substituição dos íons Fe^{3+} (0,067nm) pelos íons Sn^{4+} (0,074 nm) na rede cristalina da hematita ^{7,142,156}.

TABELA 5.8 - Resultados dos parâmetros de rede e estatísticos obtidos pelo método Rietveld.

Amostras	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å³)	χ^2	R_{Bragg} (%)	R_{exp} (%)	R_{wp} (%)
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	5,0356	13,7444	301,84	2,45	3,2	3,9	6,0
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$; 1% SnO_2	5,0358	13,7444	301,85	1,56	4,7	3,5	4,4
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$; 2% SnO_2	5,0357	13,7491	301,95	1,91	3,0	4,2	5,3
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$; 5% SnO_2	5,0365	13,7462	301,99	1,85	5,8	3,8	4,8
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$; 6% SnO_2	5,0389	13,7508	302,36	1,88	5,9	3,7	5,1
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$; 8% SnO_2	5,0390	13,7526	302,42	1,86	5,6	3,4	4,6

A Figura 5.29 ilustra a evolução microestrutural das amostras sinterizadas, as quais apresentaram a formação de grãos alongados (não-equiaxiais) e que influenciaram os resultados de densidade relativa aparente obtidos neste trabalho.

No interior das Figuras 5.29 estão apresentados os histogramas de frequência. Devido ao tamanho não equiaxial dos grãos, os histogramas em azul apresentaram as medidas em direção longitudinal ao plano do polimento (ℓ), enquanto os histogramas em verde apresentaram as medidas em direção transversal ao plano de polimento (t), referentes ao comprimento e à largura dos grãos, respectivamente. As medidas de tamanho dos grãos foram corrigidas como reportado na literatura¹²⁴.

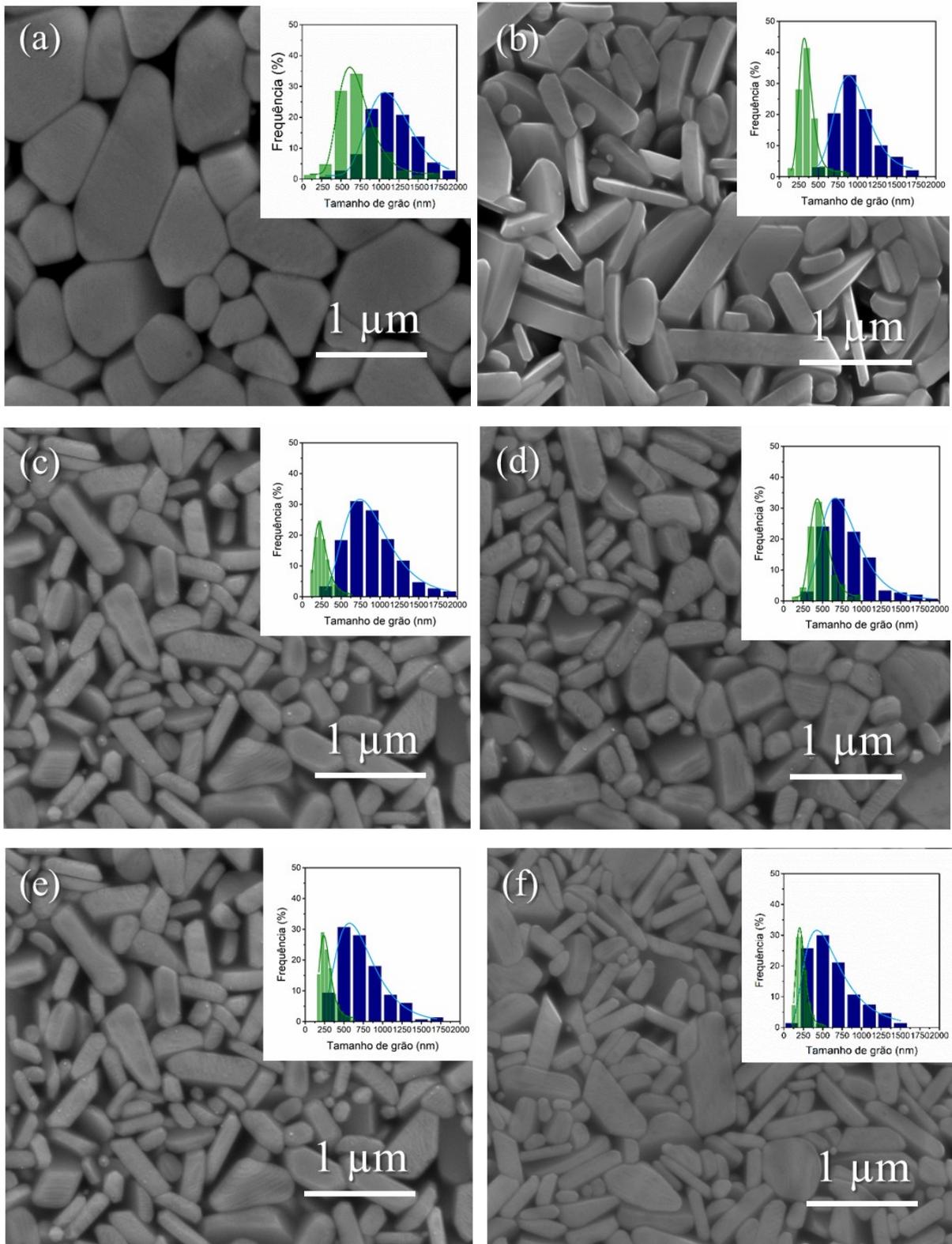


FIGURA 5.29 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas de hematita em diferentes adições nominais de SnO_2 . Figuras inseridas apresentam histogramas de frequência. Em (a) sem adição de SnO_2 ; em (b) 1% de SnO_2 ; em (c) 2% de SnO_2 ; em (d) 5% de SnO_2 ; em (e) 6% de SnO_2 ; em (f) 8% de SnO_2 .

Verificou-se que a distribuição de tamanho médio em relação à largura dos grãos das amostras sinterizadas apresentaram-se mais estreita em comparação a distribuição de tamanho médio em relação ao comprimento dos grãos. Pode-se verificar também que houve uma distribuição mais estreita de tamanhos de grãos em relação ao comprimento dos grãos das amostras sinterizadas de Fe_2O_3 com adições nominais de 8% SnO_2 (m:m), seguido das amostras com adição de 6% e 1% de SnO_2 (m:m), nas Figuras inseridas da Figura 5.29 (f), (e) e (b), respectivamente. Em relação à largura dos grãos, a distribuição de tamanho médio nas amostras sinterizadas com adição nominal de 8% SnO_2 mostrou-se mais estreita, e isso foi um indicativo de que os grãos com esta adição nominal de SnO_2 apresentou grãos mais homogêneos do que as demais amostras.

O emprego das nanopartículas como materiais de partida no processo de sinterização acarretou uma distribuição mais ampliada de tamanho de grão de nanoescala até microescala. Isto pode ser devido à alta estabilidade térmica e química das partículas após os processos de nucleação e coalescência. Os grãos maiores não contribuem eficazmente na densificação das amostras, foram decorrentes dos mecanismos não-densificantes, mas podem ter colaborado para o crescimento anormal de grãos durante a sinterização⁹⁶. A Figura 5.30 (a) apresenta a razão de aspecto obtida, e a média das medidas em relação ao comprimento e à largura do tamanho médio do grão, nas Figuras 5.30 (b) e (c), respectivamente.

É importante ressaltar que os valores da média da razão de aspecto foram devido à morfologia não-equiaxiais dos grãos obtida, na Figura 5.30 (a), mostra os resultados da média da razão de aspecto das amostras sinterizadas que apresentaram valores menores que 3 ($\bar{R} \leq 3$), exceto para as amostras com adição nominal de 2% SnO_2 . Estes resultados indicaram que as medidas na direção longitudinal ao plano de polimento, em relação ao comprimento dos grãos, foram suficientes para expressar o tamanho médio dos grãos¹³⁰. A Figura 5.30 (b) mostra uma tendência da diminuição do tamanho médio do grão em função ao aumento da adição nominal de SnO_2 . Pode-se verificar uma

faixa de tamanho médio de 1,1 μ m a 560 nm das amostras sem e com adição nominal de 8% SnO₂, respectivamente. Esta tendência não foi observada quanto à largura dos grãos, na Figura 5.30 (c), isso pode ser um indicativo que durante a contagem dos 300 grãos, foram contados alguns grãos que poderiam estar orientados ao plano de polimento e não transversal a ele.

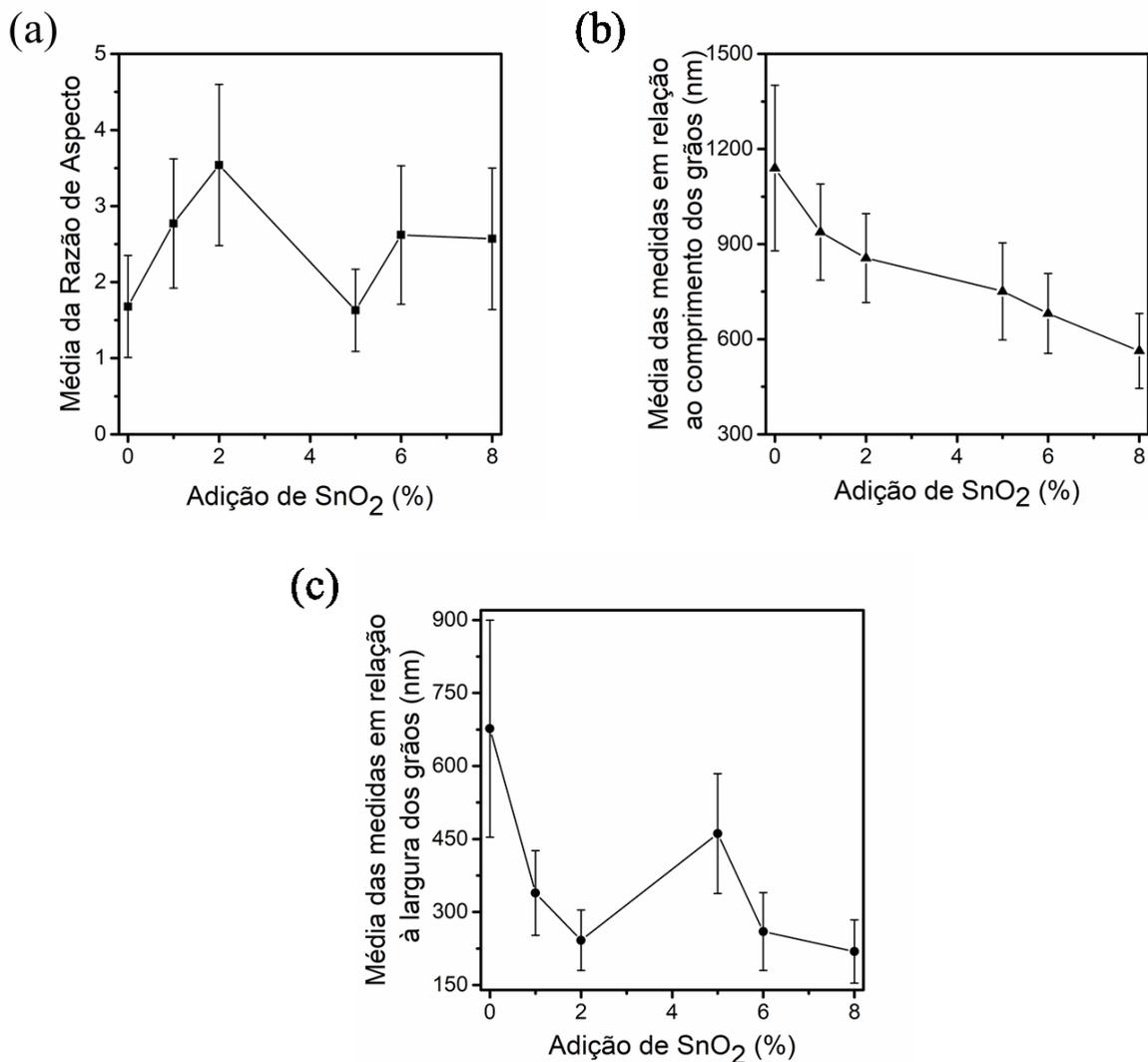


FIGURA 5.30 - Média das medidas do tamanho médio do grão em razão às adições de SnO₂. Em (a) média da razão de aspecto; em (b) média das medidas em relação ao comprimento dos grãos; em (c) média das medidas em relação à largura dos grãos.

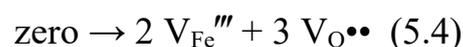
Leite et al.¹¹ também obteve materiais com diferentes adições de SnO₂ e verificou que o tamanho médio de grão diminuía com o aumento das adições nominais de SnO₂. As amostras sinterizadas de hematita comercial policristalina apresentaram tamanho médio de 52 µm, enquanto as amostras com adições nominais de 1% e de 2 % de SnO₂ (m:m) apresentaram tamanho médio de grão de 46 µm e 34 µm, respectivamente.

O comportamento observado de que o tamanho médio dos grãos diminuiu com as adições nominais de SnO₂ pode estar relacionado com o aumento da quantidade de defeitos criados na matriz hematita decorrentes do acréscimo da concentração de íons Sn. Além disso, foi uma evidência indireta da segregação do desses íons no contorno de grão durante a sinterização¹⁵⁷. Além disso, muitos autores têm relatado a segregação dos íons Sn no contorno de grão da hematita^{10,158,156,12}.

5.3.2 – Caracterização elétrica

A caracterização da estrutura e da microestrutura revelou que a adição dos íons Sn nas matrizes cerâmicas de hematita foi decorrente da semelhança dos raios iônicos do Sn⁴⁺ e do Fe³⁺, os quais propiciaram uma mudança nas propriedades estruturais e elétricas da hematita, devido a maior transferência de elétrons aumentando sua condutividade elétrica^{156,85}.

Os defeitos de Schottky^{159,160} ocasionados nas matrizes de hematita em decorrência da presença dos íons Sn são responsáveis pelo comportamento condutor das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO₂¹⁶⁰. Estes defeitos podem ser descritos, segundo a notação de Kroger-Vink, pelas vacâncias de ferro (V_{Fe}''') e de oxigênio (V_{O}''), e a expressão “zero” denota a criação de defeitos a partir de uma rede cristalina perfeita, como apresenta a equação 5.4^{159,85}.



Os defeitos de Schottky se propaga por uma região de descontinuidade na rede cristalina, na superfície do material e pelos contornos de grãos¹. A formação de um potencial elétrico de superfície e de um excesso de carga iônica superficial são decorrentes do equilíbrio destes defeitos iônicos com uma descontinuidade, como os contornos de grãos e deslocamentos. A energia de formação de um defeito de Schottky pode ser separada em energias de formação do cátion e na vacância aniônica, definida como a energia necessária para levar o íon à descontinuidade da rede. A energia de formação do defeito de cátion é provavelmente diferente daquela para o defeito de ânion, e em aquecimento, isto pode ter determinado a concentração de defeito no contorno de grão. Como a concentração do defeito é determinado pelo princípio da eletroneutralidade e a maioria da parte do cristal encontra-se eletricamente neutra, as diferenças nas energias de formação dos defeitos promoveram que a concentração dos defeitos no bulk (volume) fosse diferente daquela nos contornos de grãos. Assim, o contorno de grão pode carregar uma carga líquida, e para reter a eletroneutralidade do sistema, esta carga líquida é equilibrada por uma camada de carga espacial adjacente que decai com a distância tipicamente da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Em equilíbrio, existe uma diferença de potencial elétrico entre o contorno de grão e o volume, e sua interação com íons Sn carregados pode causar segregação no contorno de grão⁸⁵.

Para averiguar a confirmação da evidência da segregação dos íons Sn no contorno de grão durante a sinterização, e se o contorno de grão impede o transporte de elétrons nas amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO₂, foi realizado uma investigação referente ao comportamento de condutividade elétrica nas amostras sinterizadas de hematita sem e com adição nominal de 2, 6 e 8% (m:m) de SnO₂.

Analisou-se a superfície de carga acumulada na região de contorno de grão, na Figura 5.31, e ao aplicar potencial de 7 V, na Figura 5.32, realizada

pela microscopia de força atômica condutiva na matriz cerâmica de hematita sem e com adição nominal de 6% SnO₂ (m:m).

As imagens topográficas das amostras sinterizadas da matriz cerâmica de hematita sem e com adição nominal de 6% (m:m) de SnO₂ antes e ao aplicar potencial de 7 V, Figuras 5.31 (a) e (c) e 5.32 (a) e (c), respectivamente, apresentaram os grãos não-equiaxiais e os contornos de grãos. E nestas regiões foram simultaneamente obtidas as imagens da resposta de corrente.

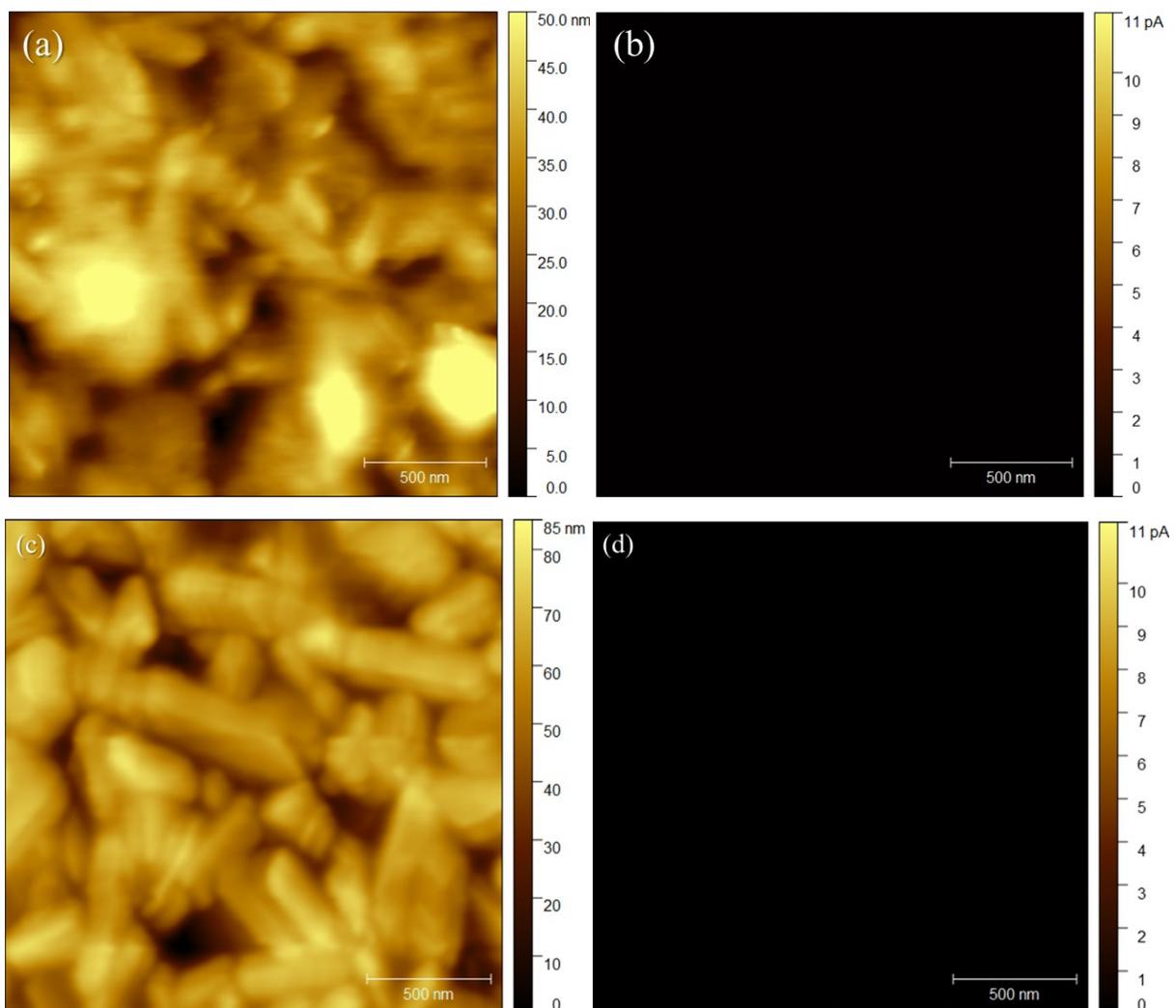


FIGURA 5.31 - Imagens de topografia e corrente das amostras sinterizadas antes da aplicação de potencial. Em (a, b) amostra da matriz cerâmica de hematita; em (c, d) amostra da matriz cerâmica de hematita com adição nominal de 6% SnO₂.

A Figura 5.31 apresenta que antes da aplicação de potencial as amostras sinterizadas da matriz cerâmica de hematita sem e com adição nominal de 6% (m:m) de SnO₂ apresentaram respostas elétricas inferiores a 11 pA, nas Figuras 5.31 (b) e (d), respectivamente. Esta resposta de corrente elétrica foi representada pela região escura obtidas pelos mapas de corrente, isto foi um indicativo do curto caminho difusional da hematita e da baixa condutividade. A ausência da aplicação de um potencial pode ter dificultado a separação dos portadores de cargas (pares elétrons-lacunas) do material e por isso apresentaram resposta de corrente inferior a 11pA.

Na Figura 5.32 (b), ao aplicar o potencial de 7 V, pode-se averiguar que a amostra sinterizada da matriz cerâmica de hematita apresentou o mesmo comportamento elétrico obtido antes da aplicação de potencial. Isto pode ser atribuído que a matriz cerâmica de hematita possui muitas limitações em muitas aplicações eletrônicas devido a baixa condutividade dos portadores de cargas¹⁵⁶.

Entretanto, a amostra sinterizada da matriz cerâmica de hematita com adição nominal de 6% (m:m) de SnO₂, na Figura 5.32 (d), apresentaram resposta de corrente superior a 11 pA. Pode-se observar a presença de regiões de alta e baixa corrente correlacionadas com a topografia e com o transporte de elétrons. A imagem de resposta de corrente foi sobreposta à imagem topográfica, e a região mais clara, principalmente, retratou as regiões de contorno de grão, as quais apresentaram maiores respostas de corrente.

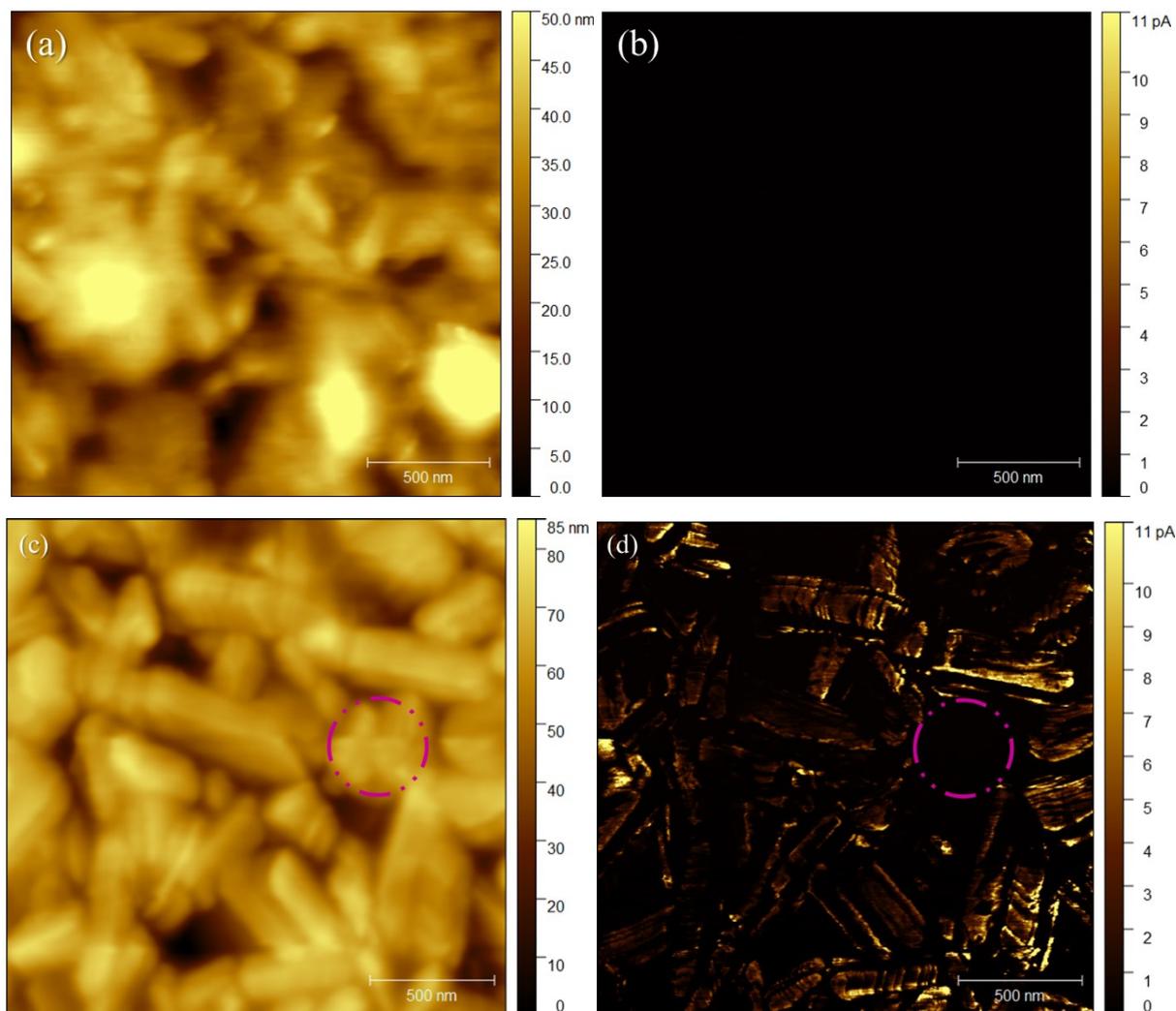


FIGURA 5.32 - Imagens de topografia e corrente das amostras sinterizadas com a aplicação de potencial em 7V. Em (a, b) amostra da matriz cerâmica de hematita; em (c, d) amostra da matriz cerâmica de hematita com adição nominal de 6% SnO₂.

Observou-se também, na região delimitada da imagem topográfica, na Figura 5.32 (c), que alguns grãos apresentaram resposta elétrica inferior a 11 pA, correspondente na região delimitada na imagem de resposta de corrente, na Figura 5.32 (d), o que pode ser um indicativo de que os contornos de grãos apresentaram diferentes alturas da barreira de potencial, e por isso, o transporte de elétrons ocorreu em caminhos preferenciais ao longo da microestrutura. Resultado semelhante foi reportado na literatura¹², onde foi proposto que o

transporte de elétrons fluiu pela amostra e que foi responsável pelo contraste obtido no mapa de corrente, conforme mostra a Figura 5.33.

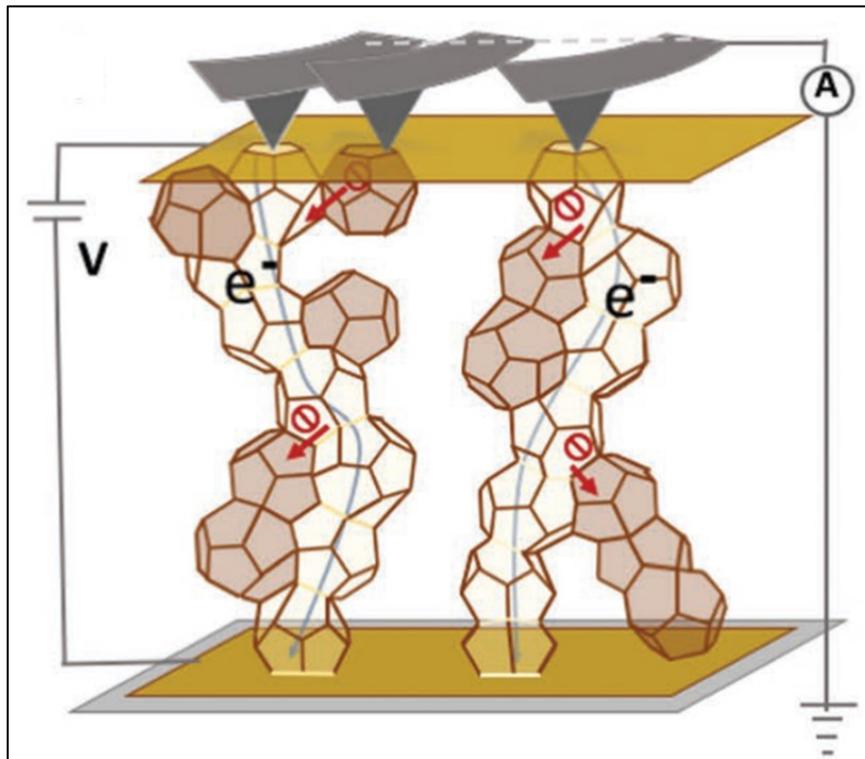


FIGURA 5.33 - Desenho esquemático referente ao transporte de elétrons que foi responsável pelo contraste obtido na imagem de resposta de corrente¹².

As curvas características de corrente pela tensão (I-V), na Figura 5.34 (a), corroboraram no estudo do comportamento da condutividade elétrica, as amostras sinterizadas da matriz de hematita sem e com adições nominais de 2, 6 e 8% SnO₂ foram submetidas ao tratamento térmico em 850 °C por 20 minutos em fluxo de N₂. A Figura 5.34 (b) apresenta os resultados de condutividade obtidos nas amostras sinterizadas na região do potencial de ruptura e na faixa de campo elétrico de -0,50 V.cm⁻¹ a 0,50 V.cm⁻¹, que foi realizada na intenção de verificar a contribuição das curvas I-V da junção (Ag/Sn-Fe₂O₃/Ag) polarizada direta e reversa para a corrente, considerando um dispositivo de Schottky.

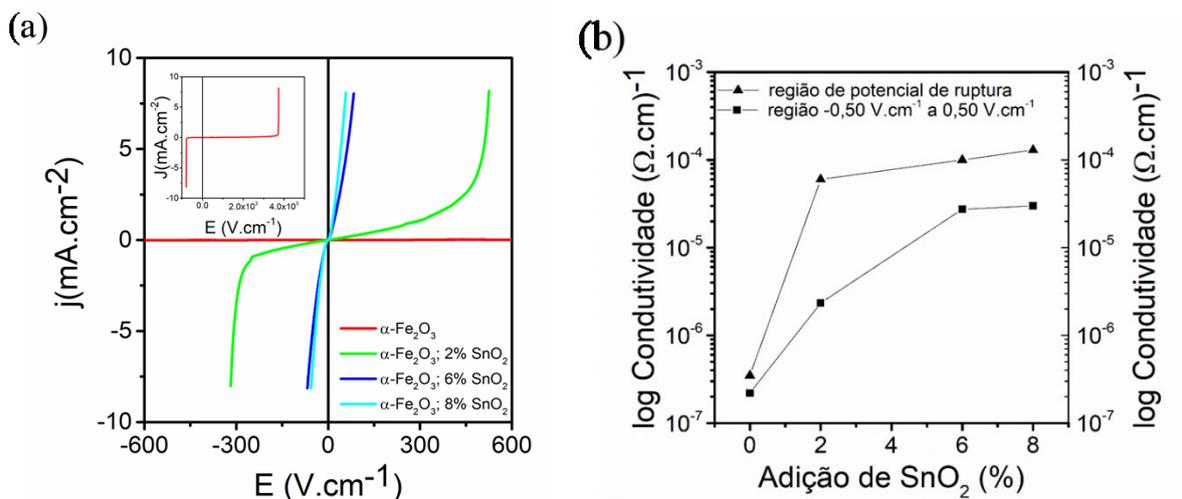


FIGURA 5.34 - Comportamento da condutividade das amostras sinterizadas. Em (a) curvas características (I-V). Figura inserida: amostra sinterizada de hematita; em (b) Curvas da condutividade das amostras sinterizadas obtida na faixa de campo elétrico de $-0,50 \text{ V.cm}^{-1}$ a $0,50 \text{ V.cm}^{-1}$ e na região do potencial de ruptura.

A Figura 5.34 (a) mostra as curvas características das amostras sinterizadas. As amostras sinterizadas com adições nominais de SnO_2 6% e 8% (m:m) exibiram uma resposta de densidade de corrente gradualmente crescente com o aumento da aplicação do campo elétrico, podendo ser atribuído à alta concentração dos elétrons que causaram um maior fluxo de corrente¹⁶¹.

A amostra sinterizada sem a adição de SnO_2 apresentou resposta de corrente em uma faixa de potencial de -1000 a 4000 V.cm^{-1} , faixa de campo elétrico superior à densidade de corrente obtida nas amostras sinterizadas com adições nominais de SnO_2 . Este comportamento pode ser atribuído a baixa condutividade da hematita¹⁶².

Pode-se observar que tanto a amostra sem adição de SnO_2 quanto a amostra sinterizada com adição nominal de 2% de SnO_2 apresentaram curvas características deslocadas da origem. Para confirmar esta possibilidade, além da determinação da condutividade na faixa de campo elétrico de $-0,50 \text{ V.cm}^{-1}$ a $0,50 \text{ V.cm}^{-1}$, também se obteve a resposta da condutividade na região do potencial de ruptura, como mostra a Figura 5.34 (b). Os resultados de condutividade da

amostra sem adição de SnO₂ apresentaram valores na ordem 10⁻⁷ (Ω.cm)⁻¹ nas duas regiões estudadas. A amostra com adição nominal de 2% de SnO₂ apresentou o mesmo comportamento daquelas amostras com 6 e 8% SnO₂ que não apresentaram curvas deslocadas da origem nas duas regiões estudadas. Diante desses resultados, tanto as amostras sem adição e com adição nominal de 2 % SnO₂ apresentaram o mesmo comportamento eletrônico das amostras com adição nominais de 6 e 8% SnO₂. Na região do potencial de ruptura as amostras com adições nominais de 2, 6, e 8% SnO₂ apresentaram valores na ordem de 6.10⁻⁵, 1.10⁻⁴, 1,3.10⁻⁴, respectivamente, enquanto que na faixa de campo elétrico de -0,50 V.cm⁻¹ a 0,50 V.cm⁻¹ a condutividade reduziu uma ordem de grandeza para as amostras estudadas.

De uma forma geral, ao comparar as amostras sem adição de SnO₂ e com adições nominais de 6% e 8% de SnO₂ (m:m), os resultados de condutividade aumentaram em duas ordens de grandeza na faixa de campo de elétrico de -0,50 V.cm⁻¹ a 0,50 V.cm⁻¹, enquanto que na região de potencial de ruptura observou-se que a condutividade aumentou três ordens de grandeza, pois, esta região apresentou maior resposta de densidade de corrente em relação ao campo elétrico aplicado.

O aumento das adições do SnO₂ na matriz cerâmica de hematita possibilitou o rompimento da barreira de potencial em menor campo elétrico aplicado. Isto pode ser decorrente da presença dos íons Sn que podem ter aumentado a densidade de carga e atuou como doador de elétrons na matriz da hematita⁷. Além disso, as amostras sinterizadas apresentaram um comportamento não ôhmico, que pode estar associado à distribuição não homogênea dos íons Sn¹⁶³, sendo um indicativo que os contornos de grãos controlaram o transporte eletrônico^{12,11,1}.

Realizou-se um estudo para identificar as mudanças nas propriedades intrínsecas dos grãos e dos contornos de grãos das amostras sinterizadas pela análise por espectroscopia de impedância¹⁶⁴. Os espectros de impedância medidos

experimentalmente foram ajustados de acordo com um circuito equivalente $[R_s([R_g(R_{cg}Q_{cg})]Q_g)]$, na Figura 5.35 (a), para a amostra sem adição de SnO₂ e $[(R_g(R_{cg}Q_{cg})]Q_g]$ para as amostras em diferentes adições nominais de SnO₂ como mostra a Figura 5.35 (b) ¹⁶⁵.

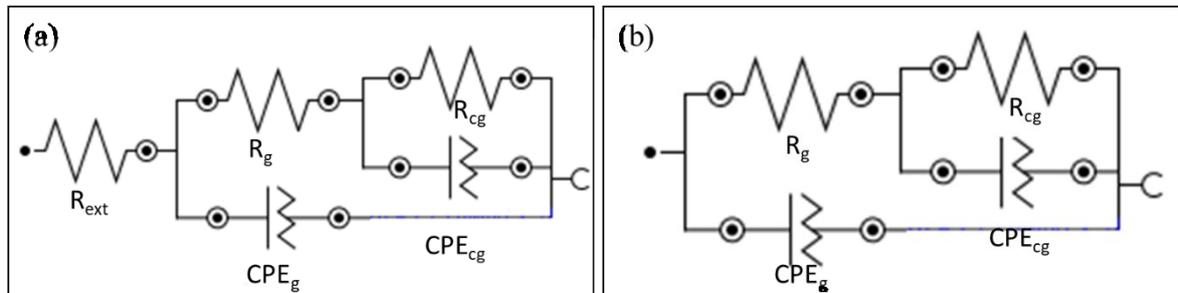


FIGURA 5.35 - Modelos de circuito equivalente utilizado para os ajustes. Em (a) amostra sem adição de SnO₂; em (b) amostras em diferentes adições nominais de SnO₂.

O significado físico dos parâmetros adotados aos circuitos equivalentes representou a resposta equivalente ao grão (g) e a resposta do contorno de grão (cg) ¹⁶⁶. O emprego dos circuitos equivalentes, onde a capacitância é substituída por um elemento de fase constante (CPE), considerado como capacitor não ideal ^{167,168}, baseia-se na fenomenologia de que a transferência de carga e a recombinação de carga ocorrem através dos estados de superfície ^{169,131}. A presença da barreira de potencial foi associada ao circuito R-CPE em paralelo, e este comportamento para a região de contorno de grão pode estar associado a barreira *back-to-back* da formação de Schottky ¹¹.

A presença de um resistor em série no circuito equivalente na Figura 5.35 (a) pode ser atribuído à resistência de contato externo (R_{ext}), como conexões e fios ^{170,167}. Pois, ao observar o diagrama de Nyquist, na Figura 5.36, pode-se verificar que o espectro de impedância da amostra sem adição de SnO₂ apresentou-se deslocado da origem em alta frequência $\approx 5,4$ MHz. A medida que aumentou as adições nominais de SnO₂ na matriz de hematita, observou-se que os

semicírculos se aproximaram da origem, indicando uma redução do comportamento resistivo das amostras sinterizadas.

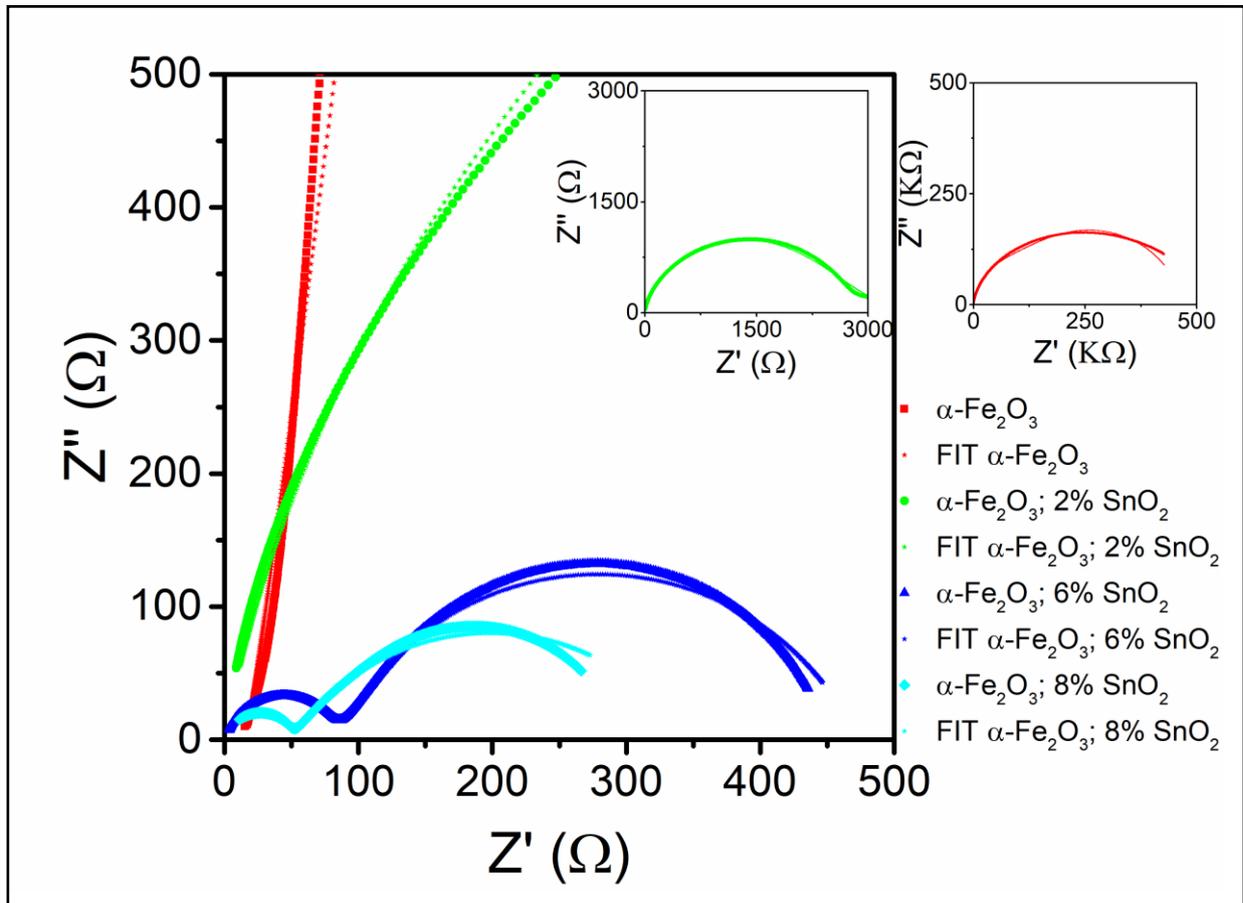


FIGURA 5.36 - Diagrama de Nyquist das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO_2 .

A Figura 5.36 também mostra dois semicírculos nas amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO_2 . Ao aumentar as adições nominais de SnO_2 houve uma variação dos tamanhos dos semicírculos no diagrama de Nyquist que pode ser atribuído à uma diminuição da resistividade das amostras proporcionalmente ao aumento da adição nominal de SnO_2 nas amostras de hematita, além disso, atribuiu-se também, à uma variação dos parâmetros de impedância em função do potencial de 500mV aplicado. Além disso, os espectros de impedância foram condizentes com a contribuição dos grãos e dos contornos de grãos das amostras sinterizadas^{166 168}.

Foram indexados os valores de frequência nos semicírculos obtidos nos espectros de Nyquist. Em baixas frequências os semicírculos podem ser correspondentes aos processos de recombinação, nas regiões de contorno de grãos, e em altas frequências corresponderam aos processos de transferências de cargas, nas regiões dos grãos de hematita¹⁶⁵.

Os diagramas de Bode, na Figura 5.37 (a), identificou de uma forma mais clara as variações dos parâmetros de impedância ocorridos nas amostras sinterizadas.

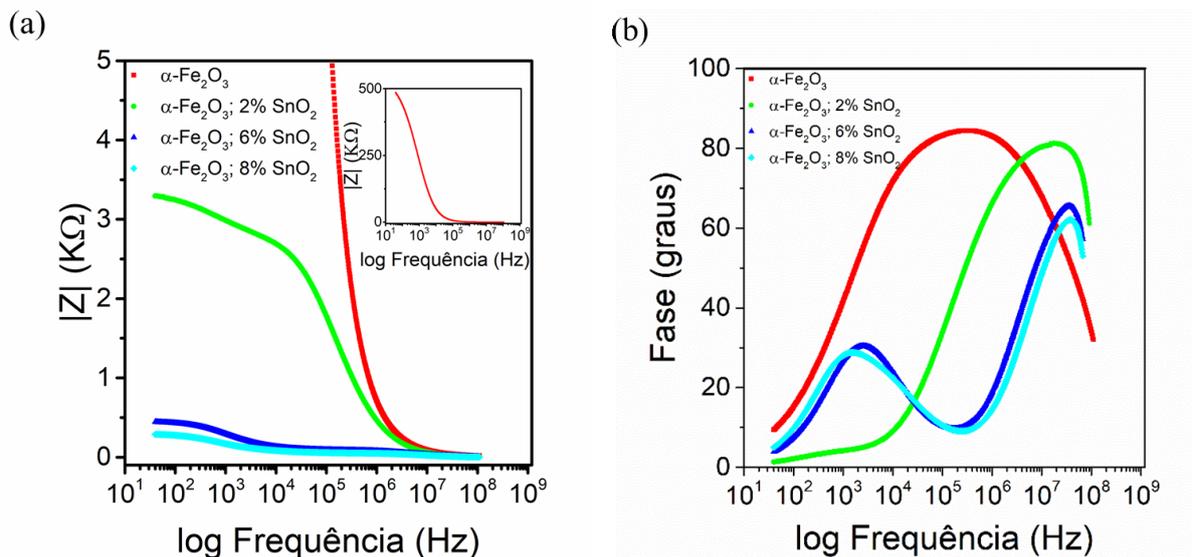


FIGURA 5.37 - Diagramas de Bode das amostras sinterizadas em diferentes adições nominais de SnO_2 . Em (a) diagrama de módulo em função do log da frequência; em (b) diagrama de fase em função do log da frequência.

Pelo diagrama de Bode, na Figura 5.37, pode-se verificar pelo diagrama de módulo de impedância em função do log da frequência, na Figura 5.37 (a), que os espectros das amostras em diferentes adições de SnO_2 apresentaram uma redução de duas ordens de grandeza em relação a amostra sem adição de SnO_2 na região de baixas frequências, referentes às regiões de contornos de grãos. No entanto, a região correspondente aos grãos de hematita, em altas

frequências, não houve diferença significativa das amostras no módulo de impedância.

O diagrama de fase em função do log da frequência, na Figura 5.37 (b), das amostras com adição nominal de 6 e 8% de SnO₂ apresentaram dois picos de relaxação obtidos em baixas e altas frequências. No espectro da amostra com adição nominal de 2% SnO₂ o tempo de relaxação foi decorrente mais da contribuição do grão do que da região do contorno de grãos, em comparação o espectro da amostra sem adição de SnO₂ apresentou na mesma região de fase que o tempo de relaxação foi referente ao contorno de grãos e dos grãos de hematita. O menor tempo de relaxação do contorno de grãos pode ser devido a segregação dos íons Sn nesta região. As regiões de baixa e alta frequência podem ser atribuídas às propriedades dos contornos de grãos e dos grãos das amostras sinterizadas¹⁷¹, e que podem ser dependentes da frequência¹⁷². O tempo de relaxação do grão é comumente várias ordens de grandeza maior que o do contorno de grão¹⁷³.

Os espectros no diagrama de Bode indicaram que as adições nominais de SnO₂ propiciaram a diminuição da resistência tanto em baixas frequências, comportamento dos contornos de grãos, quanto em altas frequências, comportamento dos grãos. Já para as capacitâncias, observou-se um aumento mais pronunciado em relação às baixas frequências, contribuição dos contornos de grãos. Os parâmetros de impedância calculados estão apresentados na Tabela 5.9.

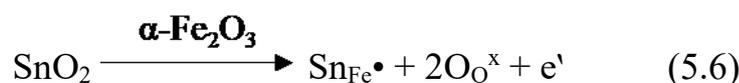
Pode-se observar pela Tabela 5.9 que a amostra sinterizada sem adição de SnO₂ não apresentou diferenças significativas nos resultados de capacitância tanto em altas frequências quanto em baixas frequências. Em comparação com as amostras sinterizadas, o aumento nominal de 2%, 6% e 8% de SnO₂, observou-se o aumento da capacitância em 1, 3 e 4 ordens de grandeza, respectivamente. Isto foi um indicativo que os íons Sn segregaram nos contornos de grãos na matriz cerâmica de hematita¹¹.

TABELA 5.9 - Parâmetros de impedância calculados através da regressão não-linear de mínimos quadrados dos espectros de impedância para as amostras sinterizadas.

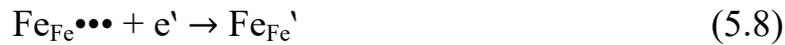
Parâmetros	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 2% SnO ₂	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 6% SnO ₂	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 8% SnO ₂
R1 (Ω)	$1,6 \cdot 10^2$ ($\pm 0,16$)	0	0	0
R2 (Ω)	$3,7 \cdot 10^6$ ($\pm 4 \cdot 10^{-5}$)	$1,8 \cdot 10^4$ ($\pm 1 \cdot 10^2$)	$8,64 \cdot 10^2$ ($\pm 2 \cdot 10^{-1}$)	$5,19 \cdot 10^2$ ($\pm 1 \cdot 10^{-1}$)
α	$8,67 \cdot 10^{-1}$ ($\pm 1,6 \cdot 10^{-3}$)	$8,83 \cdot 10^{-1}$ ($\pm 2 \cdot 10^{-1}$)	$8,36 \cdot 10^{-1}$ ($\pm 1,7 \cdot 10^{-3}$)	$8,31 \cdot 10^{-1}$ ($\pm 2,2 \cdot 10^{-3}$)
Capacitância (F)	$9,27 \cdot 10^{-11}$	$3,78 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$5,77 \cdot 10^{-11}$
R3 (Ω)	$8,08 \cdot 10^5$ ($\pm 4,1 \cdot 10^3$)	$1,58 \cdot 10^4$ ($\pm 1,3 \cdot 10^2$)	$3,86 \cdot 10^3$ ($\pm 2,00$)	$2,93 \cdot 10^3$ ($\pm 1,77$)
α	1,02 ($\pm 6,6 \cdot 10^{-3}$)	0,37 ($\pm 2 \cdot 10^{-2}$)	0,73 ($\pm 3 \cdot 10^{-3}$)	0,64 $\pm 2,1 \cdot 10^{-3}$
Capacitância (F)	$5,65 \cdot 10^{-11}$	$3,82 \cdot 10^{-10}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$

Ao considerar que a valência dos íons Sn seja Sn⁴⁺, há duas hipóteses reportados na literatura, para explicar que adicionar os íons Sn na matriz cerâmica de hematita altera o equilíbrio químico de defeitos na região de contorno de grão e assim, o comportamento elétrico da hematita.

A primeira hipótese analisa que ocorre uma substituição dos íons Fe³⁺ pelos íons Sn⁴⁺ na rede cristalina da hematita, há uma compensação iônica e eletrônica descrita na equação 5.5 e 5.6, respectivamente ¹¹.



A compensação eletrônica traz a possibilidade de redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , conforme apresenta a equação 5.8.



Onde o termo subscrito sup indica um defeito localizado na descontinuidade e o termo Fe_{Fe}' é Fe^{2+} ¹¹.

Considerando as equações 5.5 e 5.6, os íons Sn^{4+} introduz elétrons próximos aos sítios Fe^{3+} e a redução para Fe^{2+} deve ocorrer, como mostra a equação 5.8. A formação de Fe^{2+} em hematita é descrito como aprisionamento de elétrons da banda de condução (formação de polaron) ¹⁷⁴, e estudos teóricos vem confirmando esta formação, resultando que a condução da hematita é decorrente do polaron ^{105,175}.

A formação de sítios Fe^{2+} pode ter melhorado a condutividade elétrica, especialmente próximo aos contornos dos grãos, o que pode ter contribuído para o aumento da capacitância na região dos contornos de grãos (em altas frequências) nos resultados de impedância.

Uma segunda hipótese postulada por Leite et al. ¹¹ é de que a diminuição da resistência do contorno de grão se dá pela incorporação dos íons Sn^{4+} ($SnFe\bullet$) que leva a uma redução de $[V_{O\bullet\bullet}]$ próximo ao contorno de grão e, conseqüentemente, diminui a concentração de cargas negativas na interface (principalmente O''_{sup}). Os autores afirmam que neste contexto, pode-se escrever que o número de contornos de grãos em série (n) é: $n = [SnFe\bullet]$. Neste caso, a alta resistividade do contorno de grão pode estar associada à formação de barreiras de Schottky back-to-back, em que a camada de depleção (W) é formada por uma carga positiva, como $V_{O\bullet\bullet}$ e $SnFe\bullet$, com uma densidade doadora (N_d). Uma carga negativa é formada durante o processo de sinterização e é basicamente composta por O''_{sup} , com densidade de estado da superfície da neutralidade elétrica da hematita (N_s). A condição de neutralidade elétrica para o material é dada por

$N_S = 2N_dW$. Nas barreiras de Schottky *back-to-back*, uma barreira potencial é formada no contorno de grão. Considerando este modelo, o potencial eletrostático no contorno de grão (Φ_{cg}) é proporcional a N_S^2 e inversamente proporcional a N_d ($\Phi_{cg} \propto N_S^2 / N_d$). Dessa maneira, uma diminuição no $[O''_{sup}]$ promove um decréscimo no N_S e conseqüentemente uma diminuição do Φ_{cg} , resultando em um contorno de grão menos resistivo. Esta hipótese também explica a dependência da resistividade do contorno de grão das amostras sinterizadas com adições nominais de SnO_2 durante o tratamento térmico com N_2 . A Figura 5.38 apresenta um modelo da banda de energia e de defeitos, representando uma barreira de Schottky no contorno de grãos da hematita¹¹.

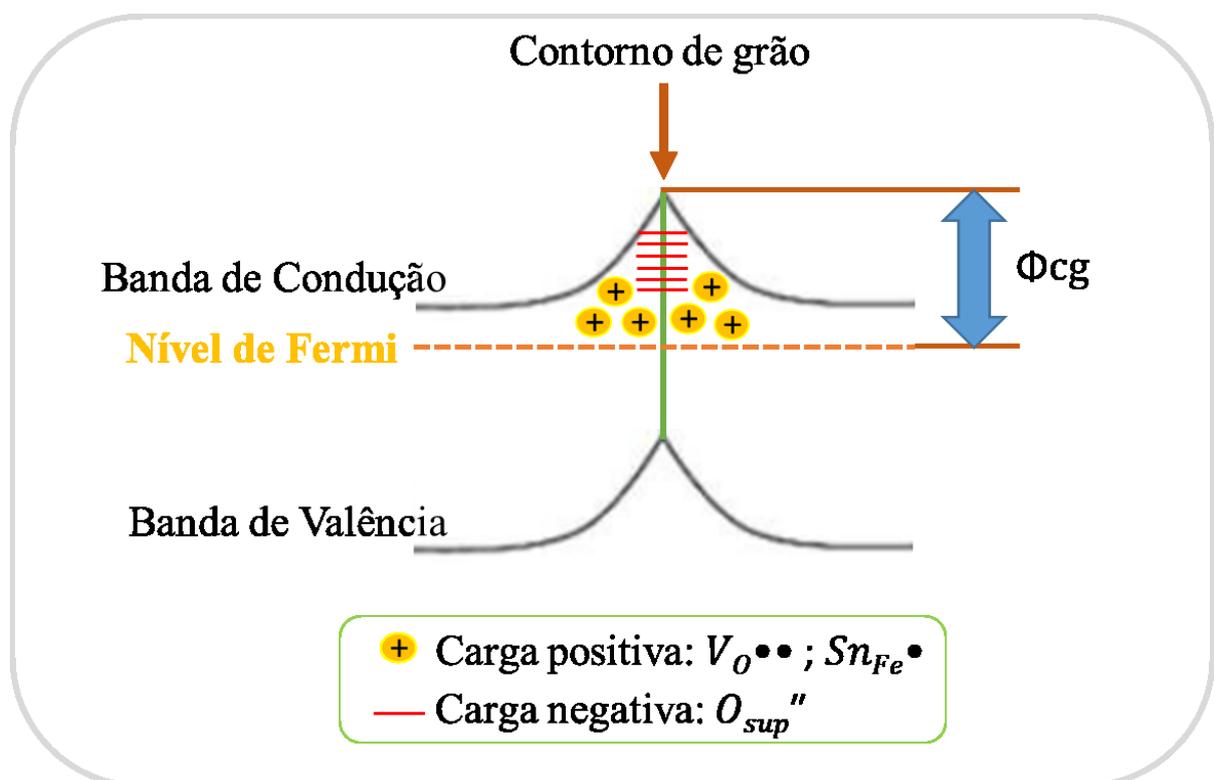


FIGURA 5.38 - Representação esquemática do modelo da banda de energia e de defeitos, representando uma barreira de Schottky no contorno de grãos da hematita. Adaptado de¹¹.

Capítulo 6 – CONCLUSÃO

6 – CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que os métodos empregados para a obtenção dos materiais de partida para o estudo de sinterização da matriz cerâmica de hematita com adições de SnO₂ corroboraram no controle da morfologia e na distribuição de tamanho médio das partículas, acarretando a obtenção de amostras sinterizadas com uma morfologia e distribuição de tamanho de grãos homogêneos com tamanho em escala submicrométrica que facilitou estudar a segregação dos íons Sn devido a maior quantidade de interfaces sólido-sólido presentes nestas amostras.

A sinterização propiciou uma segregação heterogênea dos íons Sn nas amostras sinterizadas de hematita, conforme mostrado nas imagens C-AFM das amostras sinterizadas com adições nominais de 6% de SnO₂ foi demonstrado que é possível identificar os tipos de contorno de grão que mais influenciaram o transporte eletrônico dos portadores de cargas.

Outro indicativo desta segregação foi que a amostra sinterizada sem adição de SnO₂ não apresentou diferenças significativas nos resultados de capacitância tanto em baixas frequências, quanto em altas frequências, correspondendo ao comportamento dos contornos de grãos e dos grãos de hematita, respectivamente. Em comparação com as amostras sinterizadas, o aumento nominal de 2%, 6% e 8% de SnO₂, observou-se o aumento da capacitância em 1, 3 e 4 ordens de grandeza, respectivamente, enquanto que o aumento gradativo de SnO₂ nas amostras de hematita favoreceu a diminuição da resistência. Os resultados obtidos pelos circuitos equivalentes nas medidas de impedância apontaram que a corrente fluiu pela região de contorno de grão da hematita, pela região com maior condutividade, decorrente da segregação dos íons Sn.

O tratamento térmico na atmosfera de N₂ também contribuiu para a diminuição da resistência do contorno de grão, observado pelas curvas

características (I-V) e pelos resultados de resistência obtidos pelos circuitos equivalentes. Em comparação com os resultados obtidos de C-AFM realizado antes do tratamento térmico em fluxo de N₂.

A presença de uma carga negativa nos contornos dos grãos de hematita propiciou a formação de barreiras de Schottky back-to-back e isso pode ter contribuído para a alta resistência das amostras sinterizadas sem adições de SnO₂, além da baixa mobilidade dos transportadores de cargas.

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS

7 – REFERÊNCIAS

1. Chiang, Y. M. ., Birnie III, D. . & Kingery, W. D. Physical ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. New York, John Wiley & Sons Inc. (The MIT Series in Materials Science and Engineering), 1997. p. 522.
2. Kingery, W. D., Bowen, H. K. & Uhlmann, D. R. Introduction to Ceramics. 2^a ed. New Jersey, Wiley Interscience, 1976. p.1032.
3. Barsoum, M. W. Fundamentals of Ceramics. New York, CRC Press. (Series in Materials Science and Engineering). 2003. p. 624.
4. Boch, P. & Nièpce, J.C. Ceramics Materials: Process, Properties and Applications. 2a ed. London, ISTE. 2007. p.592.
5. Wheeler, D. A., Wang, G., Ling, Y., Li, Y. & Zhang, J. Z. "Nanostructured hematite: Synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties". Energy Environ. Sci. **5**: 6682, 2012.
6. Sivula, K. et al. "Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. J. Am. Chem. Soc. **132**: 7436, 2010.
7. Ling, Y., Wang, G., Wheeler, D. A., Zhang, J. Z. & Li, Y. "Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting". Nano Lett. **11**: 2119, 2011.
8. Souza, F. L., Lopes, K. P., Nascente, P. A. P. & Leite, E. R. "Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting". Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93**: 362, 2009.
9. Goncalves, R. H. & Leite, E. R. "Nanostructural characterization of mesoporous hematite thin film photoanode used for water splitting". J. Mater. Res. **29**: 47, 2014.
10. Gonçalves, R. H. & Leite, E. R. "The colloidal nanocrystal deposition process: An advanced method to prepare high performance hematite photoanodes for water splitting". Energy Environ. Sci. **7**: 2250, 2014.
11. Soares, M. R. S. et al. "Understanding the fundamental electrical and photoelectrochemical behavior of a hematite photoanode". Phys. Chem. Chem. Phys. **18**: 21780, 2016.
12. Soares, M. R. S. et al. "Unraveling the role of Sn segregation in the electronic transport of polycrystalline hematite: Raising the electronic conductivity by lowering the grain-boundary blocking effect". Adv. Electron. Mater **5**: 1900065, 2019.
13. Warren, S. C. et al. "Identifying champion nanostructures for solar watersplitting". Nat. Mater. **12**: 842, 2013.

14. Gou, X., Wang, G., Park, J., Liu, H. & Yang, J. "Monodisperse hematite porous nanospheres: synthesis , characterization , and applications for gas sensors". *Nanotechnology* **19**: 125606, 2008.
15. Leite, E. R., Lee, E. J. H., Giraldo, T. R. & Pontes, F. M. "A simple and novel method to synthesize doped and undoped SnO₂ nanocrystals at room temperature". *J. Nanosci. Nanotechnol.* **4**: 774, 2004.
16. Sivula, K., Formal, F. Le & Grätzel, M. "Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes". *ChemSusChem* **4**: 432, 2011
17. Machala, L., Tucek, J. & Zboril, R. "Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: A Review". *Chem. Mater.* **23**: 3255, 2011.
18. Bykova, E. et al. "Structural complexity of simple Fe₂O₃ at high pressures and temperatures". *Nat. Commun.* **7**: 10661, 2016.
19. Rozenberg, G. et al. "High-pressure structural studies of hematite Fe₂O₃". *Phys. Rev. B* **65**: 064112, 2002.
20. Sans, J. A. et al. "Stability and nature of the volume collapse of ϵ -Fe₂O₃ under extreme conditions". *Nat. Commun.* **9**: 4554, 2018.
21. Tuček, J. et al. "Zeta-Fe₂O₃ – A new stable polymorph in iron (III) oxide family". *Sci. Rep.* **5**: 15091, 2015.
22. Sakurai, S., Namai, A., Hashimoto, K. & Ohkoshi, S. "First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ -Phase)". *J. Am. Chem. Soc.* **131**: 18299, 2009.
23. Sepúlveda, M., Gallardo, F., Ballester, B., Cabello, G. & Vidal, E. "El condor mine: Prehispanic production and consumption of hematite pigments in the Atacama Desert, northern Chile". *J. Anthropol. Archaeol.* **53**: 325, 2019.
24. Marean, C. W. et al. "Early human use of marine resources and pigment in South Africa during the Middle Pleistocene". *Nature* **449**: 905, 2007.
25. Gialanella, S. et al. "On the goethite to hematite phase transformation". *J. Therm Anal Calorim* **102**: 867, 2010.
26. Carneiro, J. et al. "Red mud as a substitute coloring agent for the hematite pigment". *Ceram. Int.* **44**: 4211, 2018.
27. Lassoued, A., Saber, M., Dkhil, B. & Gadri, A. "Synthesis , structural , optical and morphological characterization of hematite through the precipitation method: Effect of varying the nature of the base". *J. Mol. Struct.* **1141**: 99, 2017.
28. Fang, Z. Z. & Wang, H. "Densification and grain growth during sintering of nanosized particles". *Int. Mater. Rev.* **53**: 326, 2008.
29. Papynov, E. K. et al. "A complex approach to assessing porous structure of structured ceramics obtained by SPS technique". *Mater. Charact.* **145**: 294, 2018.
30. Li, S. et al. "Iron oxide with different crystal phases (α - and γ - Fe₂O₃) in electroanalysis and ultrasensitive and selective detection of lead (II): An advancing approach using XPS and EXAFS". *Anal. Chem.* **88**: 906, 2016.

31. Darezereshki, E. "One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite". *Mater. Lett.* **65**: 642, 2011.
32. Ding, Y., Morber, J. R., Snyder, R. L. & Wang, Z. L. "Nanowire Structural Evolution from Fe₃O₄ to ϵ -Fe₂O₃". *Adv. Funct. Mater.* **17**: 1172, 2007.
33. Zboril, R., Mashlan, M. & Petridis, D. "Iron (III) oxides from thermal processes- synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer Spectroscopy characterization, and applications". *Chem. Mater. Rev.* **14**: 969, 2002.
34. Gonçalves, R. H., Lima, B. H. R. & Leite, E. R. "Magnetite Colloidal Nanocrystals: A facile pathway to prepare mesoporous hematite thin films for photoelectrochemical water splitting". *J. Am. Chem. Soc.* **133**: 6012, 2011.
35. Shokrollahi, H. "A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite". *J. Magn. Magn. Mater.* **426**:74, 2017.
36. Saravanan, P., Hsu, J. H., Sivaprahasam, D. & Kamat, S. V. "Structural and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanostructured compacts processed by spark plasma sintering". *J. Magn. Magn. Mater.* **346**: 175, 2013.
37. Tuček, J., Zboril, R., Namai, A. & Shin-ichi, O. " ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling". *Chem. Mater.* **22**: 6483, 2010.
38. Forestier & Guiot-Guillain, G. "Ferromagnetic variety of Fe₂O₃". *C. R. Acad. Sci.* **199**: 720, 1934.
39. Schrader, V. R. & Büttner, G. "Eine neue Eisen(III)-oxidphase: ϵ -Fe₂O₃". *J. Inorg. Gen. Chem.* **320**: 220, 1963.
40. Tronc, E., Chane, C. & Jolivet, J. P. "Structural and magnetic characterization of ϵ -Fe₂O₃". *J. Solid State Chem.* **139**: 93, 1998.
41. Kelm, K. & Mader, W. "Synthesis and structural analysis of ϵ -Fe₂O₃". *J. Inorg. Gen. Chem.* **631**: 2383, 2005.
42. Sakurai, S., Jin, J., Hashimoto, K. & Ohkoshi, S. I. "Reorientation phenomenon in a magnetic phase of ϵ -Fe₂O₃ nanocrystal". *J. Phys. Soc. Japan* **74**: 1946, 2005.
43. Gich, M. et al. "Epitaxial stabilization of films on ϵ -Fe₂O₃ (001) thin films on SrTiO₃ (111)". *Appl. Phys. Lett.* **96**: 112508, 2010.
44. Svendsen, M. B. "Beta-Fe₂O₃- eine neue Eisen (III) oxyd-struktur". *Naturwissenschaften* **45**: 542, 1958.
45. Danno, T. et al. "Crystal Structure of β -Fe₂O₃ and topotactic phase transformation to α -Fe₂O₃". *Cryst. Growth e Des.* **13**: 770, 2013.
46. Malina, O. et al. "Magnetic ground state of nanosized β -Fe₂O₃ and its remarkable electronic features". *RSC Adv.* **5**: 49719, 2015.
47. Braun, H. & Gallagher, K. J. " β -Fe₂O₃, a new structural form of iron (III) oxide". *Nat. Phys. Sci.* **240**: 13, 1972.

48. Lee, C., Jung, S. & Lee, J. "Phase transformation of β -Fe₂O₃ hollow nanoparticles". *Mater. Lett.* **62**: 561, 2008.
49. Zboril, R., Mashlan, M., Barcova, K. & Vujtek, M. "Thermally induced solid-state syntheses of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their transformation to α -Fe₂O₃ via ε -Fe₂O₃". *Hyperfine Interact.* **139/140**: 597, 2002.
50. Tanskanen, A., Mustonen, O. & Karppinen, M. "Simple ALD process for ε -Fe₂O₃ thin films". *APL Mater.* **5**: 056104, 2017.
51. Shanenkov, I., Sivkov, A., Ivashutenko, A., Medvedeva, T. & Shchetinin, I. "High-energy plasma dynamic synthesis of multiphase iron oxides containing Fe₃O₄ and ε -Fe₂O₃ with possibility of controlling their phase composition". *J. Alloys Compd.* **774**: 637, 2019.
52. Sivkov, A., Naiden, E., Ivashutenko, A. & Shanenkov, I. "Plasma dynamic synthesis and obtaining ultra fine powders of iron oxides with high content of ε -Fe₂O₃". *J. Magn. Magn. Mater.* **405**: 158, 2016.
53. Gich, M. et al. "Stabilization of metastable phases in spatially restricted fields: the case of the Fe₂O₃ polymorphs". *Faraday Discuss.* **136**: 345, 2007.
54. Petersen, N., Schembera, N., Schmidbauer, E. & Vali, H. "Magnetization, Mössbauer Spectroscopy and structural studies of a ferrimagnetic Fe-oxide formed by heating nontronite in air". *Phys Chem Miner.* **14**: 118, 1987.
55. McClean, R. G. et al. "Botanical iron minerals: correlation between nanocrystal structure and modes of biological self-assembly". *Eur. J. Miner.* **13**: 1235, 2001.
56. Dézsi, I. & Coey, J. M. D. "Magnetic and thermal properties of ε -Fe₂O₃". *Phys. Status Solidi* **15**: 681, 1973.
57. Dormann, J. L.; Viart, N.; Rehspringer, J. L.; Ezzir, A.; Niznansky, D. "Magnetic properties of Fe₂O₃ particles prepared by sol-gel method". *Hyperfine Interact.* **112**: 89, 1998.
58. Chanéac, C., Tronc, E. & Jolivet, J. P. "Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization". *J. Mater. Chem.* **6**: 1905, 1996.
59. Bao, Z. et al. "Plasmonic gold - superparamagnetic hematite heterostructures". *Langmuir* **27**: 5071, 2011.
60. Hsiao, L. H., Li, Y. & Hsiao, C. "Synthesis, electrical measurement, and field emission properties of α -Fe₂O₃ nanowires". *Nanoscale Res. Lett.* **3**: 330, 2008.
61. Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E. & Schiavello, M. "Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification". *J. Memb. Sci.* **206**: 399, 2002.
62. Gu, X. et al. "Controlled growth of porous α -Fe₂O₃ branches on β -MnO₂ nanorods for excellent performance in lithium-ion batteries". *Adv. Funct. Mater.* **23**: 4049, 2013.

63. Sivula, K. "Metal oxide photoelectrodes for solar fuel production, surface traps, and catalysis". *J. Phys. Chem. Lett.* **4**: 1624, 2013.
64. Liong, M. et al. "Multifunctional inorganic nanoparticles for imaging, targeting, and drug delivery". *ACS Nano* **2**: 889, 2008.
65. Mandriota, G. et al. "Design and application of cisplatin-loaded magnetic nanoparticle clusters for smart chemotherapy". *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**: 1864, 2019.
66. Jin, J., Ohkoshi, S. I. & Hashimoto, K. "Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide". *Adv. Mater.* **16**: 48, 2004.
67. Zhang, Y. et al. "Doping-promoted solar water oxidation on hematite photoanodes". *Molecules* **21**: 868, 2016.
68. Kennedy, J. H. & Karl W. Frese, J. "Photooxidation of water α -Fe₂O₃ electrodes". *J. Electrochem. Soc.* **125**: 709, 1978.
69. Cho, I. S., Han, H. S., Logar, M., Park, J. & Zheng, X. "Enhancing lowbias performance of hematite photoanodes for solar water splitting by simultaneous reduction of bulk, interface, and surface recombination pathways". *Adv. Energy Mater.* **6**: 1501840, 2016.
70. Liu, J., Liang, C., Zhang, H., Tian, Z. & Zhang, S. "General strategy for doping impurities (Ge, Si, Mn, Sn, Ti) in hematite nanocrystals". *J. Phys. Chem. C* **116**: 4986, 2012.
71. Ingler, W. B. & Khan, S. U. M. "Photoresponse of spray pyrolytically synthesized copper-doped p-Fe₂O₃ thin film electrodes in water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **30**: 821, 2005.
72. Hou, Y., Zuo, F., Dagg, A. & Feng, P. "A three-dimensional branched cobalt-doped α -Fe₂O₃ nanorod/MgFe₂O₄ heterojunction array as a flexible photoanode for efficient photoelectrochemical water oxidation". *Angew. Chemie Int.* **52**: 1248, 2013.
73. Gong, L. et al. "Tailoring surface states by sequential doping of Ti and Mg for kinetically enhanced hematite photoanode". *J. Colloid Interface Sci.* **542**: 441, 2019.
74. Shen, S. et al. "Surface engineered doping of hematite nanorod arrays for improved photoelectrochemical water splitting". *Sci. Rep.* **4**: 6627, 2014.
75. Li, L. et al. "Preparation of Zn-modified hematite from ZnFe alloy film for photoelectrochemical water splitting". *J. Alloys Compd.* **797**: 222, 2019.
76. Mirbagheri, N. et al. "Visible light driven photoelectrochemical water oxidation by Zn- and Ti-doped hematite nanostructures". *ACS Catal.* **4**: 2006, 2014.
77. Kleiman-Shwarsctein, A. et al. "Electrodeposited aluminum-doped α - Fe₂O₃ photoelectrodes: Experiment and theory". *Chem. Mater.* **22**: 510, 2010.
78. Zhang, Y. et al. "Nonmetal P-doped hematite photoanode with enhanced electron mobility and high water oxidation activity". *Energy Environ. Sci.* **8**: 1231, 2015.

79. Zhang, Y. et al. "Gradient FeO_x(PO₄)_y layer on hematite photoanodes: Novel structure for efficient light-driven water oxidation". *Appl. Mater. Interfaces* **6**: 12844, 2014.
80. Glasscock, J. A., Barnes, P. R. F., Plumb, I. C. & Savvides, N. "Enhancement of photoelectrochemical hydrogen production from hematite thin films by the introduction of Ti and Si". *J. Phys. Chem. C* **111**: 16477, 2007.
81. Neufeld, O. & Toroker, M. C. "Platinum-doped α -Fe₂O₃ for enhanced water splitting efficiency: A DFT+U study". *J. Phys. Chem. C* **119**: 5836, 2015.
82. Niu, Y., Zhou, Y., Niu, P., Shen, H. & Ma, Y. "Effects of Ti doping on hematite photoanodes: More surface states". *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**: 3437, 2019.
83. Chen, D. & Liu, Z. "Dual-axial gradient doping (Zr and Sn) on hematite for promoting charge separation in photoelectrochemical water splitting". *ChemSusChem* **11**: 3438, 2018.
84. Shen, S. et al. "Physical and photoelectrochemical properties of Zr-doped hematite nanorod arrays". *Nanoscale* **5**: 9867, 2013.
85. Rahaman, M. N. *Ceramic processing and sintering*. 2a ed. New York, Marcel Dekker, 2003. p.875.
86. German, R. M. R. M. *Sintering from empirical observations to scientific principles*. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2014. p. 544.
87. Herring, C. "Effect of change of scale on sintering phenomena". *J. Appl. Phys.* **21**: 301, 1950.
88. Kingery, W. D. & Narasimhan, M. D. "Densification during sintering in the presence of a liquid phase. II. Experimental". *J. Appl. Phys.* **30**: 301, 1959.
89. Raming, T. P., Winnubst, A. J. A., Zyl, W. E. Van & Verweij, H. "Densification of zirconia-hematite nanopowders". *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**: 1053, 2003.
90. German, R. M., Suri, P. & Park, S. J. "Review: Liquid phase sintering". *J. Mater. Sci.* **44**: 1, 2009.
91. Kamyabi, M., Sotudeh-Gharebagh, R., Zarghami, R. & Saleh, K. "Principles of viscous sintering in amorphous powders: A critical review". *Chem. Eng. Res. Des.* **125**: 328, 2017.
92. Xiong, Y., Wang, H. & Fu, Z. "Transient liquid-phase sintering of AlN ceramics with CaF₂ additive". *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**: 2199, 2013.
93. Cordeiro, M. A. L. *Estudo da Síntese de Nanocristais de CeO₂ e de ZrO₂ e suas Sinterizações por Microscopia Eletrônica de Transmissão in situ*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2013. Tese de doutorado, 177 p.
94. BURKE, J. E. "Role of grain boundaries in sintering". *J. Am. Ceram. Soc.* **40**: 80, 1957.

95. Coble, R. L. "Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models". *J. Appl. Phys.* **32**: 787, 1961.
96. Lu, K. "Sintering of nanoceramics". *Int. Mater. Rev.* **53**: 21, 2008.
97. Maca, K., Pouchly, V. & Boccaccini, A. R. "Sintering densification curve – a practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data". *Sci. Sinter.* **40**: 117, 2008.
98. Tebcherani, S.M.; Varela, J.A.; Brankovic, G.; Spagnol, P.D.; Cilense, M.; Perazolli, L.; Longo, E. "Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO₂ por taxa de aquecimento constante". *Cerâmica* **49**: 99, 2003.
99. Lóh, N. J., Simão, L., Faller, C. A., Jr, A. D. N. & Montedo, O. R. K. "A review of two-step sintering for ceramics". *Ceram. Int.* **42**: 12556, 2016.
100. Zabotto, F. L. Síntese e Caracterização de Compósitos Magnetoelétricos Particulados de Ferritas de Co e Ni e Ferroelétricos no CFM. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física - UFSCar, 2010. Tese de doutorado, 159 p.
101. Chu, M., De Jonghe, L. C., Lin, M. K. F. & Lin, F. J. T. "Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts". *J. Am. Ceram. Soc.* **74**: 2902, 1991.
102. Chen, I. W. & Wang, X. H. "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth". *Nature* **404**: 168, 2000.
103. Swart, J. W. "Semicondutores - Fundamentos, técnicas e aplicações". Campinas, Unicamp, 2008. p.376.
104. Ullrich, A., Rölle, N. & Horn, S. "From wustite to hematite: thermal transformation of differently sized iron oxide nanoparticles in air". *J. Nanoparticle Res.* **21**:167, 2019.
105. Yang, T. Y. et al. "A new hematite photoanode doping strategy for solar water splitting: Oxygen vacancy generation". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**: 2117, 2013.
106. Liao, P., Toroker, M. C. & Carter, E. A. "Electron transport in pure and doped hematite". *Nano Lett.* **11**: 1775, 2011.
107. Frenkel, J. "Kinetic Theory of Liquids". New York, Oxford University Press, 1946. p. 485.
108. Lehovc, K. "Space-charge layer and distribution of lattice defects at the surface of ionic crystals". *J. Chem. Phys.* **21**: 1123, 1953.
109. Klievtter, K. L. & Koehler, J. S. "Space charge in ionic crystals. I. General approach with application to NaCl". *Phys. Rev.* **140**: A1226, 1965.
110. Chiang, Y.M. & Ikeda, J.A.S. "Grain boundary segregation in semiconducting oxides". In: Levinson, L.M. & Hirano, S. *Grain Boundary and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics*. In: Ohio, The American Ceramic Society, 1994. p. 3.
111. Scher, J. A., Elward, J. M. & Chakraborty, A. "Shape matters: effect of 1D, 2D, and 3D isovolumetric quantum confinement in semiconductor nanoparticles". *J. Phys. Chem. C* **120**: 24999, 2016.

112. Darr, J. A., Zhang, J., Makwana, N. M. & Weng, X. "Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions". *Chem. Rev.* **117**: 11125, 2017.
113. Whitesides, G. *Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry*. *Small* **1**: 172, 2005.
114. Rocha, R. A. & Muccillo, E. N. S. "Particle size effect on formation and stability of β -La₂Mo₂O₉ ionic conductor". *J. Alloys Compd.* **443**: 149, 2007.
115. Suchanek, W. L. & Riman, R. E. "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders". *Sci. Technol.* **45**: 184, 2006.
116. Dawson, W. J. "Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders". *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67**: 1673, 1988.
117. Laudise, R. "Hydrothermal Synthesis of Crystals". *Chem. Eng. News* **28**: 30, 1987.
118. Riman, R. E., Suchanek, W. L. & Lencka, M. M. "Cristallisation hydrothermale de ceramiques". *Ann. Chim. Sci. des Matériaux* **27**: 15, 2003.
119. Kashchiev, D. & van Rosmalen, G. M. "Review: Nucleation in solutions revisited". *Cryst. Res. Technol.* **38**: 555, 2003.
120. Penn, R. L. & Banfield, J. F. "Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals". *Science*,. **281**: 969, 1998.
121. Ribeiro, C. et al. "Study of Synthesis variables in the nanocrystal growth behavior of tin oxide processed by controlled hydrolysis". *J. Phys. Chem. B* **108**: 15612, 2004.
122. imageJ. Disponível em: <https://imagej.net/ImageJ>. (Acesso em: 10 de Junho de 2016).
123. Akbari, B., Tavandashti, M. P. & Zandrahimi, M. "Particle size characterization of nanoparticles – a practical approach". *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* **8**: 48, 2011.
124. Mendelson, M. E. L. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **52**: 443, 1969.
125. Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: http://www2.fizkarlsruhe.de/icsd_home.html. Acesso em 06 de setembro de 2016. norganic Crystal Structure Database. Available at: http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html.
126. ABNT NBR 16661:2017. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=381741>. Acesso em 5 de abril de 2016.
127. Rietveld, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *J. Appl. Crystallogr.* **2**: 65, 1969.
128. Larson, A. C. & Dreele, R. B. Von. "General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos Natl. Lab. Report, LAUR 86–748, 1994.

129. Toby, B. H. "EXPGUI , a graphical user interface for GSAS". *J. Appl. Cryst.* **34**: 210, 2001.
130. ASTM Standard. E112-12:Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. *ASTM Int.* **E112-12**, 2012. p. 1–27.
131. Klahr, B., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Hamann, T. & Bisquert, J. "Water oxidation at hematite photoelectrodes: The role of surface states". *J. Am. Chem. Soc.* **134**: 4294, 2012.
132. Hofer, W. A., Foster, A. S. & Shluger, A. L. "Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale". *Rev. Mod. Phys.* **75**: 1287, 2003.
133. Tomblor, T. W. et al. "Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation". *Nature* **405**: 769, 2000.
134. Strosio, J. A. & Eigler, D. M. "Atomic and molecular manipulation with the Scanning Tunneling Microscope". *Science.* **254**: 1319, 1991.
135. Horcas, I. et al. "WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology". *Rev. Sci. Instrum.* **78**: 0133705, 2007.
136. Binnig, G. & Quate, C. F. "Atomic Force Microscope". *Phys. Rev. Lett.* **56**: 930, 1986.
137. Zanette, S. I. "Introdução à Microscopia de Força Atômica". São Paulo, Livraria da Física, 2010. p.112.
138. Wang, Z. L. & Song, J. "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays". *Science.* **312**: 242, 2006.
139. Musumeci, C., Liscio, A., Palermo, V. & Samori, P. "Electronic characterization of supramolecular materials at the nanoscale by Conductive Atomic Force and Kelvin Probe Force microscopies". *Mater. Today* **17**: 504, 2014.
140. Reguera, G. et al. "Extracellular electron transfer via microbial nanowires". *Nat. Lett.* **435**: 1098, 2005.
141. Lanza, M. A "Review on resistive switching in high-k dielectrics: A nanoscale point of view using Conductive Atomic Force Microscope. *Materials.* **7**: 2155, 2014.
142. Cullity, B. D. "Elements of X-ray Diffraction". 2a ed. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1978. p. 569.
143. Wu, W., He, Q. & Jiang, C. "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies". *Nanoscale Res. Lett.* **3**: 397, 2008.
144. Toft, L. L., Aarup, D. F., Bremholm, M., Hald, P. & Iversen, B. B. "Comparison of T-piece and concentric mixing systems for continuous flow synthesis of anatase nanoparticles in supercritical isopropanol/water". *J. Solid State Chem.* **182**: 491, 2009.
145. Lee, E. J. H., Ribeiro, C., Longo, E. & Leite, E. R. Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **109**: 20842, 2005.

146. Zhang, Z. et al. "Sodium citrate: A universal reducing agent for reduction / decoration of graphene oxide with Au nanoparticles". *Nano Res.* **4**: 599, 2011.
147. Leite, E. R. et al. "Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature". *Appl. Phys. Lett.* **83**: 1566, 2003.
148. Lee, E. J. H. et al. "Photoluminescence in quantum-confined SnO₂ nanocrystals: Evidence of free exciton decay". *Appl. Phys. Lett.* **84**:1745, 2004.
149. Liu, X. Q., Tao, S. W. & Shen, Y. S. "Preparation and characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ by a sol-gel process". *Sensors Actuators B* **40**: 161, 1997.
150. Varela, J. A., Whittmore, O. J. & Longo, E. "Pore size evolution during sintering of ceramic oxides". *Ceram. Int.* **16**: 177, 1990.
151. Skandan, G., Hahn, H., Kear, B.H., Roddy, M., & Cannon, W.R. "Processing of nanostructured zirconia ceramics". In: *Molecularly Designed Ultrafine/Nanostructured Materials*. Gonsalves, K.E., Chow, Gan-Moog, Xiao, T.D., Cammarata, R.C. Pittsburgh, Materials Research Society, 1994, p. 207.
152. Mayo, M. J. "Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles". *Int. Mater. Rev.* **41**: 85, 1996.
153. Wu, J. M. & Wu, C. H. "Sintering behaviour of highly agglomerated ultrafine zirconia powders". *J. Mater. Sci.* **23**: 3290, 1988.
154. Ravat, B., Oudot, B., Perron, A., Lalire, F. & Delaunay, F. "Phase transformations in PuGa 1 at .% alloy: Study of whole reversion process following martensitic transformation". *J. Alloys Compd.* **580**: 298, 2013.
155. Liu, L., Zhao, H., Andino, J. M. & Li, Y. "Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry". *ACS Catal.* **2**:1817, 2012.
156. Ahmad, W. R. W. et al. "The effects of Sn - doping on α - Fe₂O₃ nanostructures properties". *Int. J. Eng. Technol.* **7**: 34, 2018.
157. Leite, E. R. et al. "Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution". *Adv. Mater.* **14**: 905, 2002.
158. Lifei Xi et al. "A novel strategy for surface treatment on hematite photoanode for efficient water oxidation". *Chem. Sci.* **4**: 164, 2013.
159. Engel, J. & Tuller, H. L. "The electrical conductivity of thin film donor doped hematite: From insulator to semiconductor by defect modulation". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**: 11374, 2014.
160. Dieckmann, R. "Point defects and transport in haematite (Fe₂O₃-e)". *Philos. Mag. A* **68**: 725, 1993.

161. Ling, Y. & Li, Y. "Review of Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting". Part. Part. Syst. Charact. **31**: 1113, 2014.
162. Kay, A., Grave, D. A., Ellis, D. S., Dotan, H. & Rothschild, A. "Heterogeneous doping to improve the performance of thin-film hematite photoanodes for solar water splitting". ACS Energy Lett. **1**: 827, 2016.
163. Tuller, H. L. & Baek, K.K. "Electrical activity at individual grain boundaries and interfaces in semiconducting oxides". In. Levinson, L.M. & Hirano, S. Grain Boundary and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics. Ohio, The American Ceramic Society, 1994. p. 19.
164. Tang, L. et al. "Significantly enhanced dielectric properties of Y³⁺ donor-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by controlling electrical properties of grains and grain boundaries". Ceram. Int. **44**: 18535, 2018.
165. Hankin, A. et al. "From millimetres to metres: The critical role of current density distributions in photo-electrochemical reactor design". Energy Environ. Sci. **10**: 346, 2017.
166. Su, J. et al. "On the role of metal atom doping in hematite for improved photoelectrochemical properties: A comparison study". RSC Adv. **6**, 101745, 2016.
167. Rana, A., Baronia, R., Pasricha, R. & Singh, R. K. "Enhanced performance of organic solar cell doped with gold nanorods into hole transporting layer". Mater. Res. Express **1**: 045506, 2015.
168. Zhao, Q., Gong, H., Wang, X. & Li, L. "Investigation of improved reliability in BaTiO₃-based ceramics via two-step sintering by impedance spectroscopy and Schottky barrier model". Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. **215**: 1, 2018.
169. Upul Wijayantha, K. G., Saremi-Yarahmadi, S. & Peter, L. M. "Kinetics of oxygen evolution at α -Fe₂O₃ photoanodes: A study by photoelectrochemical impedance spectroscopy". Phys. Chem. Chem. Phys. **13**: 5264, 2011.
170. Prévot, M. S. et al. "Evaluating charge carrier transport and surface states in CuFeO₂ photocathodes". Chem. Mater. **29**: 4952, 2017.
171. Barik, S. K., Choudhary, R. N. P. & Singh, A. K. "Ac impedance spectroscopy and conductivity studies of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ ceramics". Adv. Mater. Lett. **2**: 419, 2011.
172. Shanker, J., Narsinga Rao, G., Narasimha Rao, K. & Suresh Babu, D. "Impedance spectroscopy and permittivity investigation of NdCrO₃ perovskite ceramic nanoparticles". Mater. Sci. Eng. **360**: 012004, 2018.
173. Abrantes, J. C. C., Labrincha, J. A. & Frade, J. R. "Applicability of the brick layer model to describe the grain boundary properties of strontium titanate ceramics". J. Eur. Ceram. Soc. **20**: 1603, 2000.

174. Lohaus, C., Klein, A. & Jaegermann, W. "Limitation of Fermi level shifts by polaron defect states in hematite photoelectrodes". *Nat. Commun.* **9**: 4309, 2018.
 175. Bandyopadhyay, A., Velez, J., Butler, W. H., Sarker, S. K. & Bengone, O. "Effect of electron correlations on the electronic and magnetic structure of Ti-doped α -hematite". *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**: 1, 2004.
-