

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

*DIÓXIDO DE ESTANHO NANOESTRUTURADO
DOPADO COM TERRAS RARAS COMO CATALISADOR E
SENSOR DE GASES.*

Adeilton Pereira Maciel*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR em CIÊNCIAS (área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

*Bolsista FAPESP (Processo nº 00/10935-7)

São Carlos - SP
2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M152de

Maciel, Adailton Pereira.

Dióxido de estanho nanoestruturado dopado com terras raras como catalisador e sensor de gases / Adailton Pereira Maciel . -- São Carlos : UFSCar, 2004.

115 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Físico-química. 2. Catalisadores. 3. Detectores de gases. 4. Dióxido de estanho. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

*Posso não concordar com todas as palavras
que tu dizes, mas defenderei até o fim
o teu direito de dizê-las.*

Voltaire

DEDICO ESTE TRABALHO:

- ⇒ Às pessoas que sempre foram sinônimos de incentivo para conclusão deste projeto. Em especial meu pai, Antônio Maciel dos Santos, minha mãe, Maria Eunice Pereira Maciel, e meus irmãos Antônio Maciel dos Santos Filho, Adeilzo Pereira Maciel e Zacarias Pereira Maciel.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor, Orientador e Amigo, EDSON ROBERTO LEITE pela orientação, amizade e discussões técnicas.

Ao Prof. Dr. ELSON LONGO pela confiança, amizade e discussões técnicas;

Aos Professores Dr. Adhemar C. Ruvolo Filho, Dr. Carlos O. Paiva-Santos, Dr. Carlos V. D'Alkaine, Dr. Ernesto Chaves Pereira, Dr. Luis O. S. Bulhões, pelas valiosas discussões científicas.

À Daniela S. C. Armelin e Ismael A. P. Manzini pelos serviços burocráticos.

Aos técnicos João Gonzales, Francisco Rangel, Rorivaldo, Danilo G. Hashimoto, Amaranto M. Lopes e Tiago S. Moraes por toda ajuda.

A FAPESP (proc. 00/10935-7) e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

Ao CEPID/FAPESP pelas condições oferecidas ao CMDMC.

Aos meus amigos do LIEC: Adaiane, Alessandra (Chandelle), Alexandre, André, Cristiano, Dawy, Debora, Eduardo, Elaine, Emerson, Emmanuelle, Fábio, Fenelon, Fernada, Flavio, Francini, Giovanni, Graziela, Gustavo, Iêdo, Ingrid, Jomar, Kenji, Kírian, Marcia, Marcos, Maria Rita, Mario, Mario (lemão), Mauricio, Michele, Neftali, Paulo, Patrícia, Poty, Presley, Orlandi, Renata, Ricardo, Rosana, Rosiana, Sergio Cava, Sérgio Leal, Socorro, Soledade, Suely, Tania, Valéria, Vila, Viviane, Wiss, Zampieri.

Ao Curso de Pós-graduação em Química: em especial Ariane, Cristina e Luciani.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Publicações em Periódicos da Tese:

1. **MACIEL, A. P.**; LISBOA-FILHO, P.N.; LEITE, E.R.; PAIVA-SANTOS, C.O.; SCHREINER, W. H.; MANIETTE, Y. & LONGO, E. “Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 707, 2003.
2. LEITE, E. R.; **MACIEL, A. P.**; WEBER, I. T.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; ANDRADE, A. V. C.; PAIVA-SANTOS, C. O.; PASKOCIMAS, C. A.; MANIETTE, Y. & SCHREINER, W. H.; “Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution”, *Advanced Materials*, **14**, 905, 2002.
3. CARREÑO, N. L. V.; **MACIEL, A. P.**; LEITE, E. R.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; PAIVA-SANTOS, C. O. & SCHREINER, W. H.; “The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO₂”, *Sensors and Actuators B*, **86**, 185, 2002.
4. WEBER, I. T.; **MACIEL, A. P.**; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO & E. LEITE, E. R., “Effects of Synthesis and Processing on Super-Saturated Rare Earth-Doped Nanometric SnO₂ Powders”, *Nanoletters*, **2** (9): 969, 2002.
5. CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A.; **MACIEL, A. P.**; WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D. & LONGO, E.; “Aplicação de Materiais cerâmicos em processos catalíticos”, *Cerâmica*, **48**, 163, 2002.
6. **MACIEL, A. P.**; PARO, F.; LEITE, E. R. & LONGO, E.; “Dióxido de Estanho Nanoestruturado Aplicado como Sensor de NO_x”, *Cerâmica*, **49**, 163, 2003.
7. **MACIEL, A. P.**; LONGO, E. & LEITE, E. R.; “Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais”, *Quim. Nova*, **26** (6): 855, 2003.

- CARREÑO, N. L. V.; FAJARDO, H. V.; **MACIEL, A. P.**; VALENTINI, A.; PONTES, F. M.; PROBST, L. F.D.; LEITE, E. R. & LONGO, E.; “Selective synthesis of vinyl ketone over SnO₂ nanoparticle catalysts doped with rare earths”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **207**, 21, 2004.
- MACIEL, A. P.**; CARREÑO, N. L. V.; LUCENA, P.; FAJARDO, H. V.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F.D.; LEITE, E. R. & LONGO, E.; “Processing Effects of Nanometric Rare Earth-Doped Tin Oxides on The Synthesis of Methyl Vinyl Ketone”, *Reat. Kin. Cat. Lett.*, aceito.

Publicações em Anais e participação em eventos:

- Maciel, A.P.; Leite, E.R.; Longo, E.; **Efeito de terras raras nas propriedades elétricas de compactos cerâmicos de SnO₂ nanoestruturado**. 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, (2003).
- Maciel, A.P.; Paro F.; Leite, E.R.; Longo, E.; **Dióxido de Estanho Nanoestruturado Aplicado como Sensor de NO_x**. 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, (2003).
- Maciel, A.P.; Carreño, N.L.V.; Leite, E.R.; Lisboa-Filho, P.N.; Longo, E.; Valentini, A.; Probst, L.F. D.; Paiva-Santos, C.O.; Schreiner, W. H.; **Influência De Cátion Segregado Na Nanoestrutura De SnO₂ E Seus Efeitos Na Decomposição Do Metanol**. XVIII Iberoamericano de Catálise, Isla de Margarita, Porlamar, Venezuela, (2002).
- Frederico Paro, Adeilton P. Maciel, Paulo N. Lisboa Filho, Edson R. Leite, Elson Longo, **Desenvolvimento de Semicondutores Nanoestruturados à base de SnO₂.Y₂O₃ para Aplicação em Sensor de Gases**. 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Poços de Caldas-MG, (2002).
- Maciel, A.P.; Paro, F.; Lisboa-Filho, P. N.; Leite, E.R.; Longo, E.; **Materiais Nanoestruturados À Base De SnO₂ Para Aplicação Em Sensor De Gases**. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, CBECIMAT, Natal- RN, (2002).

6. Maciel, A.P.; Lisboa-Filho, P. N.; Leite, E.R.; Longo, E.; **Desenvolvimento De Nanopartículas De Óxidos Metálicos Com Alta Estabilidade Contra Crescimento De Partícula Usando Uma Solução Sólida Metaestável**. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, CBECIMAT, Natal- RN, (2002).
7. Leite, E.R.; Maciel, A.P.; Weber, I.T.; Bernardi, M.I.B.; Lisboa-Filho, P.N.; Paskocimas, C.A.; Longo, E.; **Synthesis of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth**, WORKSHOP ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, São Pedro-SP, Agosto de 2001.

Contribuições interdisciplinares:

1. BERNARDI, M. I. B.; CRISPIM, S. C. L.; CARDOSO, V. A.; **MACIEL, A. P.**; SOUZA, A.G.; LEITE, E. R. & LONGO, E. “Synthesis and characterization of Al₂O₃ / Cr₂O₃-based ceramic pigments”, *J. Therm. Anal. Cal.*, **75**, 475, 2004.
2. Alves, M. O.; Urban, V. M.; Machado, A. L.; Pavarina, A. C.; Leite, E. R.; Maciel, A. P.; Jorge, E. G.; **Efeito de tratamentos térmicos sobre a temperatura de transição vítrea de resinas para reembasamento e base de prótese**. 20^a Reunião anual SBPqO, Águas de Lindóia – SP, (2003).
3. Valéria Monteiro, Adeilton P. Maciel, Edson R. Leite, Elson Longo, **Estudo de curvas DSC de fibras capilares de diferentes raças**. 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Poços de Caldas-MG, (2003).

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

D_{4h}^{14} :	Grupo pontual da simetria tetragonal do SnO ₂
$P4_2/mnm$:	Grupo espacial de simetria tetragonal do SnO ₂
JCPDS:	Joint Committee for Powder Diffraction Standard
MR:	Método de refinamento Rietveld
PVB:	Polivinilbutiral
R_p, R_E, R_B, R_{wp}, S :	Parâmetros de refinamento Rietveld
MET:	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
BET:	(Brunauer, Emmett e Teller) método de análise de superfície
BJH:	(Barret, Joyner e Halenda) método de análise de superfície
ϕ :	Altura de barreira de potencial
N_d :	Concentração de portadores
ϵ :	Permissividade
q :	Carga elétrica
R_{ar} :	Resistência do material em ar
R_{gas} :	Resistência do material na presença do gás em questão
S:	Sensibilidade do sensor
TCD:	Detetor de condutividade térmica
TG:	Análise termogravimétrica
DSC:	Calorimetria diferencial de varredura
P:	SnO ₂ não dopado (puro)
C:	SnO ₂ dopado com 5% de Ce
L:	SnO ₂ dopado com 5% de La
Y:	SnO ₂ dopado com 5% de Y

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Principais parâmetros do refinamento pelo MR.....	23
TABELA 3.1 - Principais bandas do IV para o citrato de estanho sintetizado...	44
TABELA 3.2. Resultados obtidos pelo método Rietveld para caracterização dos pós de SnO ₂ (Puro) e dopado com 5% de Ce, Y e La.....	50
TABELA 3.3 - Parâmetros de Convergência dos Refinamentos de Rietveld.....	51
TABELA 3.4 Resultados da análise de BET para os pós de SnO ₂ puro e dopados.....	55
TABELA 3.5 - Densidades aparentes das pastilhas de SnO ₂ puro (pp55) e dopado com 5% de Ce (pc55), Y (pl55) e La (py55).....	61
TABELA 3.6 - Tamanhos médios de cristalitos das pastilhas sinterizadas.....	62
TABELA 3.7 - Resultados da análise de BET para as pastilhas de SnO ₂ puro e dopados.....	67
TABELA 3.8 - Concentração de portadores dos materiais.....	88
TABELA 3.9 - Resultados de seletividade de formação MVC, conversão de acetona, área superficial específica, conversão de acetona por área superficial específica e adsorção de CO ₂	94
TABELA 3.10 - Resultados de seletividade de formação MVC, conversão de acetona, área superficial específica e adsorção de CO ₂	95

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - SnO ₂ cassiterita.....	4
FIGURA 1.2 - Reações químicas envolvidas no método do precursor polimérico.....	5
FIGURA 1.3 - SnO ₂ nanoparticulado. (a) Íons oxigênio adsorvidos na superfície antes da reação com o gás; (b) após a reação com o gás.....	9
FIGURA 1.4 - Sensibilidade ao etanol como função da eletronegatividade.....	15
FIGURA 2.1 - Representação esquemática do difratômetro Siemens.....	21
FIGURA 2.2 - Esquema Ilustrativo do feixe de elétrons nos sistemas (lentes e aberturas) de obtenção de imagens do microscópio eletrônico de transmissão. (a) Padrão de difração; (b) Imagem real.....	24
FIGURA 2.3 - Esquema ilustrativo da preparação de amostras para análise no MET, no caso de pó ultrafino.....	25
FIGURA 2.4 - Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.....	26
FIGURA 2.5. Porta amostra (MEV).....	25
FIGURA 2.6 - Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica...27	
FIGURA 2.7 - a) Classificação das isotermas de adsorção em sólidos contendo poros de raio (r) e energia E ₁ no intervalo indicado. b) Tipos de histerese de adsorção – dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta.....	29
FIGURA 2.8 - a) Circuito elétrico equivalente; b) diagrama de impedância correspondente.....	32
FIGURA 2.9 - Esquema da barreira de potencial do contato entre duas partículas de SnO ₂	33
FIGURA 2.10 - Modelo de estrutura de bandas na região do contorno de grão.....	36
FIGURA 2.11. Sistema utilizado para a determinação das propriedades sensoras.....	39
FIGURA 2.12 - Célula de medidas.....	39
FIGURA 2.13. Linha Reacional utilizada para avaliação da atividade catalítica.....	41
FIGURA 2.14. Representação esquemática do Reator.....	42
FIGURA 3.1 - Espectros de IV para o citrato de estanho e a resina polimérica, obtidos em pastilhas de KBr.....	43
FIGURA 3.2 - Curvas TG e DSC da resina de estanho (a), e material pirolisado a 300 °C por 2 horas (b).....	44
FIGURA 3.3 - Padrão de difração de raios X das nanopartículas de SnO ₂ não dopadas tratadas a diferentes temperaturas por 2 horas.	45
FIGURA 3.4 - Padrão de difração de raios X das nanopartículas de SnO ₂ dopado com 5% de Ce tratadas a diferentes temperaturas por 2 horas.....	46
FIGURA 3.5 - Padrão de difração de raios X das nanopartículas de SnO ₂ dopado com 5% de Y tratadas a diferentes temperaturas por 2 horas.....	47

FIGURA 3.6 - Padrão de difração de raios X das nanopartículas de SnO ₂ dopado com 5% de La tratadas a diferentes temperaturas por 2 horas.....	48
FIGURA 3.7 – Tamanho médio de cristalito dos pós em função da temperatura.....	48
FIGURA 3.8. Tetragonalidade do retículo (c/a) em função da temperatura.....	49
FIGURA 3.9 - Microdeformação da rede em função da temperatura.....	50
FIGURA 3.10 - Refinamento Rietveld para SnO ₂ puro tratado a 1100 °C por 2 horas.....	51
FIGURA 3.11 - Isotermas de adsorção-dessorção dos pós de SnO ₂ puro e dopados calcinados a 550 °C por 2 horas.....	53
FIGURA 3.12 - Distribuição de tamanhos de poros para as nanopartículas de SnO ₂ puro (a) e dopadas com 5% de Ce (b), 5% de La (c) e 5% de Y (d), calcinados a 550 °C por 2 horas.....	54
FIGURA 3.13 - Diâmetros médios das partículas, calculados por BET e DRX, dos pós de SnO ₂ puro e dopados.....	55
FIGURA 3.14 - Imagens de MET de alta resolução (a), baixo aumento (b) e padrão de difração de elétrons (c) das nanopartículas de SnO ₂ não dopado.....	56
FIGURA 3.15 - Imagens de MET de alta resolução (a), baixo aumento (b) e padrão de difração de elétrons (c) das nanopartículas de SnO ₂ dopado Y.....	57
FIGURA 3.16 - Imagens de MET de alta resolução (a), baixo aumento (b) e padrão de difração de elétrons das nanopartículas de SnO ₂ dopado Ce.....	58
FIGURA 3.17 - Imagens de MET de alta resolução (a), baixo aumento (b) e padrão de difração de elétrons das nanopartículas de SnO ₂ dopado La.....	58
FIGURA 3.18 - Distribuição dos diâmetros das nanopartículas de SnO ₂ puro (a) e dopado com 5% de Y (b), Ce (c) e La (d), tratadas a 550°C por 2 horas.....	59
FIGURA 3.19 - Processo de segregação de segunda fase e separação de fase nas nanopartículas de SnO ₂	60
FIGURA 3.20 - Padrão de difração de raios X das pastilhas de SnO ₂ pura (a) e dopadas com Ce (b), Y (c) e La (d), sinterizadas a 550 °C por 2 horas.....	62
FIGURA 3.21 - Isoterma de adsorção-dessorção da pastilha de SnO ₂ puro sinterizada a 550 °C por 2 horas.....	63
FIGURA 3.22 – Distribuição de tamanhos de poros na pastilha de SnO ₂ puro..	63
FIGURA 3.23 - Isoterma de adsorção-dessorção da pastilha de SnO ₂ dopada com 5% de Ce sinterizada a 550 °C por 2 horas.....	64
FIGURA 3.24 - Distribuição de tamanhos de poros na pastilha de SnO ₂ dopada com 5% de Ce.....	64
FIGURA 3.25 - Isoterma de adsorção-dessorção da pastilha de SnO ₂ dopada com 5% de La sinterizada a 550 °C por 2 horas.....	65
Figura 3.26 Distribuição de tamanhos de poros na pastilha de SnO ₂ dopada com 5% de La.....	66
FIGURA 3.27 Isoterma de adsorção-dessorção da pastilha de SnO ₂ dopada com 5% de Y sinterizada a 550 °C por 2 horas.....	66
FIGURA 3.28 - Distribuição de tamanhos de poros na pastilha de SnO ₂ dopada com 5% de Y.....	67

FIGURA 3.29 - Micrografias referentes à superfície da pastilha de SnO ₂ puro.	68
FIGURA 3.30 - Micrografias referentes à fratura da pastilha de SnO ₂ puro.	68
FIGURA 3.31 - Micrografias referentes à superfície da pastilha de SnO ₂ dopado com 5% de Ce.	69
FIGURA 3.32 - Micrografias referentes à fratura da pastilha de SnO ₂ dopado com 5% de Ce.	69
FIGURA 3.33 - Micrografias referentes à superfície da pastilha de SnO ₂ dopado com 5% de La.	70
FIGURA 3.34 - Micrografias referentes à fratura da pastilha de SnO ₂ dopado com 5% de La.	70
FIGURA 3.35 - Micrografias referentes à superfície da pastilha de SnO ₂ dopado com 5% de Y.	71
FIGURA 3.36 - Micrografias referentes à fratura da pastilha de SnO ₂ dopado com 5% de Y.	71
FIGURA 3.37 - Modelo microestrutural para as pastilhas de SnO ₂ puro e dopado.	72
FIGURA 3.38 - Curva característica de corrente-tensão das pastilhas de SnO ₂ puro.	73
FIGURA 3.39 - Curva característica de corrente-tensão das pastilhas de SnO ₂ dopada com Ce.	74
FIGURA 3.40 - Curva característica de corrente-tensão das pastilhas de SnO ₂ dopada com La.	75
FIGURA 3.41 - Curva característica de corrente-tensão das pastilhas de SnO ₂ dopada com Y.	75
FIGURA 3.42 - Curvas de corrente-voltagem para a pastilha de SnO ₂ dopado com La, sob fluxo de NO _x .	76
FIGURA 3.43. Gráfico de Arrhenius obtidos a partir dos diagramas de impedância para o SnO ₂ puro (p55), dopado com La (La55) e Y (Y55), tratados a 550 °C por 2 horas.	77
FIGURA 3.44 - Circuito equivalente para a pastilha de SnO ₂ puro.	78
FIGURA 3.45 - Diagrama de impedância para a pastilha de SnO ₂ puro.	79
FIGURA 3.46 - Diagrama de impedância para a pastilha de SnO ₂ dopado com La.	79
FIGURA 3.47 - Diagrama de impedância para a pastilha de SnO ₂ dopado com Y.	79
FIGURA 3.48 - Relação entre $-Z'$ e $\log \omega$ para o SnO ₂ puro (a) e dopado com La (b).	80
FIGURA 3.49 - Diagrama de impedância para o SnO ₂ dopado com Ce.	81
FIGURA 3.50 - Circuito equivalente para a pastilha de SnO ₂ dopado com Ce.	81
FIGURA 3.51 - Relação entre a constante dielétrica e $\log \omega$ para o SnO ₂ puro (a) e dopado com Y (b).	82
FIGURA 3.52 - Altura da barreira de potencial das amostras em diferentes ambientes.	82

FIGURA 3.53 - Capacitância complexa para a pastilha de SnO ₂ dopado com La.....	83
FIGURA 3.54 - Impedância (a) e capacitância (b) complexa para a pastilha de SnO ₂ puro, sob fluxo de Oxigênio.....	84
FIGURA 3.55 - Comportamento da capacitância versus a voltagem aplicada para a pastilha de SnO ₂ puro.....	85
FIGURA 3.56 - Comportamento da capacitância versus a voltagem aplicada para a pastilha de SnO ₂ dopado com Ce.....	85
FIGURA 3.57 - Alturas das barreiras de potencial para o SnO ₂ puro, dopado com Ce, La e Y. Determinadas em sistema aberto, a 25 °C.....	85
FIGURA 3.58 - Reação de decomposição do metanol como função da temperatura.....	88
FIGURA 3.59 - Seletividade ao H ₂ como função da temperatura.....	91
FIGURA 3.60 - Variação da sensibilidade ao NO _x com a temperatura para o SnO ₂	97
FIGURA 3.61 - Variação da resistência em função do tempo de injeção de NO _x (0,2 % v/v) a 400 °C para o SnO ₂	98
FIGURA 3.62 - Curva de calibração do SnO ₂ puro, à 400 °C, para NO _x	99
FIGURA 3.63 - Variação da sensibilidade ao NO _x com a temperatura para a pastilha de SnO ₂ dopado com Ce.....	99
FIGURA 3.64 - FIGURA 3.64 - Variação da resistência em função do tempo de injeção de NO _x (0,2 % v/v) a 25 e 500 °C para o SnO ₂ dopado Ce.....	100

RESUMO

DIÓXIDO DE ESTANHO NANOESTRUTURADO DOPADO COM TERRAS RARAS COMO CATALISADOR E SENSOR DE GASES: Este trabalho apresenta e discute os resultados do efeito da dopagem com terras raras em SnO₂ nanométrico, obtidos pelo método do precursor polimérico e preparados a diferentes temperaturas. Os materiais dopados apresentaram apenas a fase cassiterita. Foi realizado um estudo morfológico e estrutural do material nanocristalino puro e dopados. Os materiais dopados apresentaram alta estabilidade contra crescimento de grão em temperaturas até 1000 °C. Observou-se que a formação de uma camada superficial rica em dopante foi a causa principal da redução da velocidade de crescimento de grão. Mostrou-se que modificações estruturais na superfície do SnO₂ nanométrico pela adição de terras raras (Ce, La e Y) conduziu a importantes mudanças na seletividade da decomposição do metanol, e foi mostrado a eficiência dos materiais dopados na formação de metil-vinil-cetona. O SnO₂ puro e dopado com lantânio, cério e ítrio nanométrico, mostraram-se bons catalisadores. As propriedades elétricas e sensibilidade a NO_x também foram caracterizadas.

ABSTRACT

RARE EARTH-DOPED NANOSTRUCTURED TIN DIOXIDE FOR CATALYTIC AND GAS SENSOR APPLICATIONS: This work presents and discusses results of the effects of doping on rare earth-doped nanosize SnO₂, obtained using the polymeric precursor method and prepared at different annealing temperatures. Only the cassiterite phase was observed for the rare earth-doped SnO₂. Structural and morphological studies in pure and rare earth-doped tin dioxide were performed in samples. The rare earth-doped SnO₂ showed high stability against particle growth at temperatures below 1000 °C. A doped-rich surface layer was used to control the particle size and stabilize SnO₂ against particle growth. It showed that the modification of the nanosized structure and the composition of particles lead to interesting selectivity changes for the methanol decomposition and was reported the catalytic performance of earth-doped materials on methyl-vinyl-ketone formation. NO_x gas-sensing as well as electrical properties have been investigated.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Visão Geral.....	1
1.2 - Dióxido de Estanho.....	3
1.2.1 - Estrutura Cristalina.....	4
1.2.2 - Métodos de Obtenção de Pós.....	4
1.3 - Obtenção de filmes de SnO ₂	6
1.4 - Condutividade Elétrica do SnO ₂	7
1.5 - Sensores de Dióxido de Estanho.....	8
1.5.1 - Princípio da Transdução em Óxidos Semicondutores.....	10
1.5.2 - Temperatura de operação do sensor.....	12
1.5.3 - Tempo de resposta do sensor.....	13
1.5.4 - Efeitos de Dopagem no SnO ₂	13
1.5.4.1 - Efeitos na Morfologia.....	13
1.5.4.2 - Efeitos na Sensibilidade do Sensor.....	14
1.5.5 – Onde Podem Ser Usados os Sensores de SnO ₂	16
1.6 - Propriedades catalíticas do SnO ₂	16
1.7 - Objetivos do Trabalho.....	18
1.7.1 - Geral.....	18
1.7.2 - Específicos.....	18

CAPÍTULO 2

2 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
2.1 - Sínteses.....	19
2.1.1 - Obtenção do Citrato de Estanho.....	19
2.1.2 - Obtenção das Resinas.....	19
2.1.3 - Obtenção dos Pós Nanoestruturados.....	20
2.2 - Principais Técnicas e Métodos Utilizados.....	20
2.2.1 - Difractometria de Raios X.....	20
2.2.1.1 - Método de Rietveld.....	21
2.3 - Microscopia.....	24
2.3.1 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).....	24
2.3.2 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	26
2.3.3 - Microscopia de Força Atômica (MFA).....	27
2.4. Isotermas de Adsorção.....	28
2.5 - Espectroscopia de Impedância.....	30

2.5.1 - Modelo de Contato Ôhmico entre partículas.....	33
2.5.2 - Modelo de Contato Não-ôhmico entre partículas.....	35
2.5.2.1 - Barreira de Potencial - Schottky: Corrente-voltagem.....	35
2.5.2.2 - Barreira de Potencial - Schottky: Capacitância-voltagem.....	36
2.6 - Medidas das propriedades sensoras do SnO ₂	39
2.7 - Medidas da Atividade Catalítica do SnO ₂	41

CÁPITULO 3

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
3.1 - Caracterização dos Precursores.....	43
3.2 - Caracterização Microestrutural das Nanopartículas (pós).....	45
3.2.1 - Difração de Raios X.....	45
3.2.2 - Análises de Adsorção/dessorção de N ₂	53
3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	56
3.3 - Obtenção e Caracterização Microestrutural das Pastilhas.....	61
3.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura das Pastilhas.....	68
3.4 - Caracterização Elétrica das Pastilhas.....	73
3.4.1 - Curvas características I-V.....	73
3.4.2 - Espectroscopia de Impedância.....	77
3.4.2.1 - Barreira de Potencial.....	82
3.5 - Atividade Catalítica das Nanopartículas de SnO ₂	88
3.5.1 - Decomposição Catalítica de Metanol Gasoso.....	88
3.5.2 - Formação Catalítica de Metil-vinil-cetona: vinilação.....	92
3.6 - Propriedade Sensora de Gases.....	96
3.6.1 - Desempenho das Pastilhas de SnO ₂ como Sensor de NO _x	96
3.6.1.1 - Temperatura de Maior Sensibilidade ao NO _x	96
3.6.1.2 - Tempo de Resposta do Sensor.....	97
3.6.1.3 - Desempenho das Pastilhas de SnO ₂ como Sensor de NO _x	99

CAPÍTULO 4

4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
-------------------------------	-----

CAPÍTULO 5

5 - CONCLUSÕES.....	105
6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	106
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios em nanomateriais é descobrir rotas de sínteses que permitam a manipulação e o controle da estrutura desses materiais. Hoje encontra-se com facilidade, na literatura científica, vários trabalhos mostrando como controlar a forma das partículas, fios, fitas, tubos, etc. No desenvolvimento deste trabalho de doutorado obteve-se uma metodologia para o controle da composição química da superfície do dióxido de estanho dopado com terras raras a partir de solução sólida metaestável.

Neste trabalho foram obtidos e caracterizados estruturalmente, pós nanométricos de SnO₂ puro e dopado com lantânio, cério e ítrio, pelo método do precursor polimérico. Foi realizada, também, a caracterização elétrica dos pós na forma de pastilhas, e ainda foram feitos testes de sensibilidade para gases e aplicação desses materiais como catalisadores.

1.1 - Visão Geral

Atualmente, existe um grande interesse no desenvolvimento de materiais nanoestruturados. O interesse por esta área de pesquisa foi bastante sensível no início da década passada e, ultimamente, vem crescendo de forma exponencial. Isto está relacionado ao fato da necessidade de se desenvolver dispositivos eletrônicos de tamanho reduzido e mais eficientes. A relação entre propriedades e tamanho de partícula é conhecida desde o século XIX, quando Faraday mostrou que a cor de partículas coloidais de Au pode ser modificada mudando o tamanho das partículas de Au¹. No entanto, apesar da longa história que envolve este assunto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nos últimos 10 anos. As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram

impulsionadas pela habilidade para controlar as propriedades dos materiais pelo controle do tamanho das partículas. Este desenvolvimento pôde resultar em novas tecnologias, inclusive conversão de energia ²⁻⁶, armazenamento de dados em alta densidade ⁷, diodos emissores de luz (LED) ⁸ e pigmentos especiais ⁹.

Os materiais considerados nanoestruturados são todos aqueles que apresentam, pelo menos em uma dimensão, com tamanho na ordem de nanômetros, geralmente menores que 100 nm ^{10, 11}. Gleiter ¹² é mais rígido, considerando como material nanoestruturado apenas aqueles que apresentam uma microestrutura com um comprimento característico na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1–10 nm. Um estudo mais detalhado pode ser visto no artigo de revisão publicado recentemente na Revista *Química Nova*, em anexo.

Hoje, a nanotecnologia figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico. Para confirmação desta tendência é suficiente que se faça uma busca em qualquer um dos principais periódicos, por exemplo, a *Science*, onde pode ser verificado um aumento gradativo do número de trabalhos envolvendo tal assunto. Na literatura científica, de um modo geral, são encontrados diversos termos relacionados a este tema, dentre os vários podemos citar, nanopartículas ^{13 - 16}, nanocristais ¹⁷, nanopós ^{18, 19}, nanofios ²⁰, nanofitas ²¹, nanotubos ²², nanocompósitos ²³. Na realidade todos estes são ou estão relacionados com materiais nanoestruturados.

Os óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados, tais como o SnO₂, merecem uma atenção especial em relação ao conhecimento de suas propriedades estruturais e elétricas. Estas figuram como ponto fundamental para o entendimento e desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos. Assim, vários pesquisadores têm se engajado nesta área, que é considerada como de alta tecnologia e estratégica.

O conhecimento e entendimento dos efeitos de tamanho em materiais nanoestruturados são de grande importância para considerações a nível

fundamental, assim como para aplicações modernas. Este último está relacionado com muitas coisas, por exemplo, o desenvolvimento de novos nanomateriais e aplicação em nanodispositivos²⁴.

Nas últimas décadas, vários trabalhos relacionados a elementos sensores com base em óxidos semicondutores, para detecção e monitoramento de baixos níveis de componentes gasosos poluentes no ar, foram largamente estudados. As propriedades elétricas desses semicondutores são sensíveis à ambientes gasosos. Assim, estas propriedades são utilizadas para o desenvolvimento de sensores de gases inflamáveis e/ou tóxicos em ambientes fechados ou ao ar livre.

1.2 - Dióxido de Estanho

SnO_2 é um óxido anfótero, semicondutor do tipo n , que vem sendo aplicado em muitos campos por apresentar algumas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química. Os campos de aplicação deste material incluem dispositivos opto-eletrônicos, células solares, displays de cristal líquido, catalisadores, e sensor de gases²⁵⁻³³.

1.2.1 - Estrutura Cristalina

O SnO_2 apresenta uma estrutura cristalina tetragonal (rutilo), conhecida em sua forma mineral como cassiterita, com grupo pontual D_{4h}^{14} e espacial $P4_2/mnm$ ³⁴. Sua célula unitária é composta por 6 átomos: 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio, conforme ilustra a Figura 1.1.

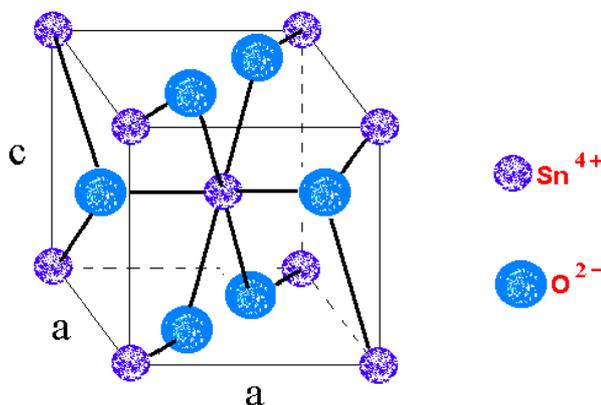


FIGURA 1.1 - SnO_2 cassiterita.

Nessa estrutura, cada átomo de estanho está ligado a 6 átomos de oxigênio, na forma octaédrica, que por sua vez estão ligados com 3 átomos de estanho, localizados, aproximadamente, nos vértices de um triângulo equilátero. Os parâmetros de rede do cristal de SnO_2 cassiterita são $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 4,737 \text{ \AA}$ e $\mathbf{c} = 3,185 \text{ \AA}$ ³⁵.

1.2.2 - Métodos de Obtenção de Pós

Vários pesquisadores estão utilizando os mais diferentes métodos de obtenção de SnO_2 nanocristalino, principalmente com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas desse material. Entre os métodos mais empregados pode-se citar a co-precipitação, sol-gel, condensação de fase gasosa, spray-pirólises, microemulsão, microndas, oxidação de Sn metálico, precursor polimérico e rotas hidrotérmicas, entre outras³⁶⁻⁴⁰. A co-precipitação e o sol-gel são geralmente preferidos por ser mais fácil de implementar. Em recente trabalho Fraigi e colaboradores realizaram um estudo comparativo entre duas rotas de combustão de precursor para a síntese de SnO_2 nanocristalino⁴¹.

Um método que vem sendo bastante utilizado para obtenção de nanopartículas de dióxido de estanho, em especial para SnO₂ dopado, é o dos precursores polimérico, Pechini ⁴². Este consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos com ácido carboxílico e, posteriormente, a polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool. A Figura 1.2 ilustra as reações químicas envolvidas nesse método. Uma das vantagens desse método é a distribuição dos cátions homogeneamente, em nível atômico, na estrutura polimérica possibilitando um maior controle na dopagem.

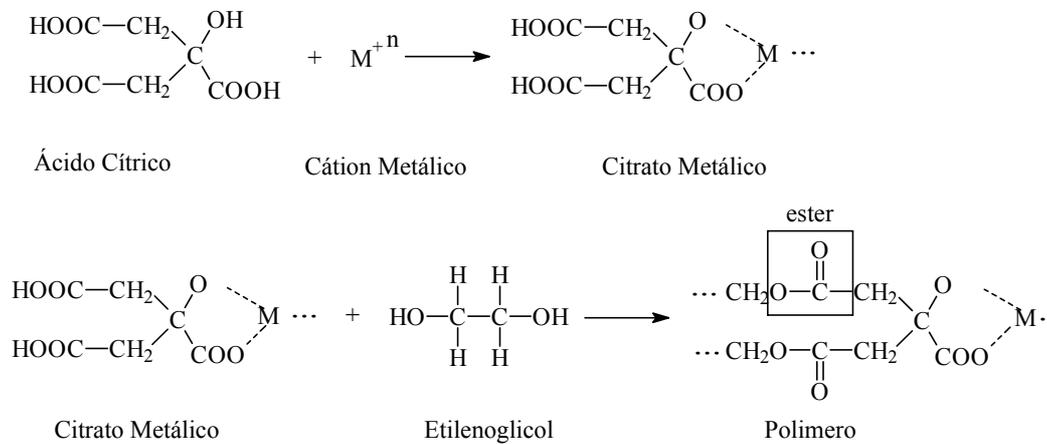


FIGURA 1.2 - Reações químicas envolvidas no método do precursor polimérico.

A reação de condensação ocorre em temperaturas moderadas (≈ 100 °C) em recipiente aberto sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando em uma “resina” polimérica viscosa, solúvel em água. Após esse estágio, o poliéster é calcinado à temperatura de aproximadamente 300 °C para pirólise do polímero e conseqüente eliminação do material orgânico na forma de CO₂ e água. Nessa etapa pode ocorrer a formação de fases intermediárias, das quais têm-se poucas informações. O material obtido é desagregado e calcinado novamente para eliminação do material orgânico residual. Finalmente, os materiais são submetidos aos tratamentos térmicos com o intuito da obtenção das fases cristalinas.

Em estudo realizado por Zanetti ⁴³, observou-se que variando a relação - ácido cítrico : etilenoglicol - somente ocorrem variações nas temperaturas de eliminação do material orgânico, indicando que essa relação altera apenas a temperatura em que as reações ocorrem, devido ao teor de material orgânico existente. Porém, este resultado pode não ser representativo para todos os materiais e sim para um sistema em particular.

1.3 - Condutividade Elétrica do SnO₂

Os semicondutores formam uma classe de materiais essencial para aplicações em dispositivos eletrônicos tais como transistores, diodos, termistores, fotocélulas, varistores e sensores de gases, entre outros. Vale lembrar que, um semicondutor puro monocristalino perfeito é isolante elétrico no zero absoluto ($T = 0 \text{ K}$), e que suas propriedades elétricas surgem por causa, principalmente, da existência de defeitos na rede cristalina, de impurezas, de desvio de estequiometria e das excitações térmicas ⁴⁴. A resistividade elétrica dos semicondutores depende sensivelmente da temperatura. Na temperatura ambiente sua resistividade elétrica apresenta-se na faixa de 10^{-2} a 10^9 ohm.cm ; estes valores são superiores aos apresentados pelos bons condutores, resistividade em torno de 10^{-6} ohm.cm , e inferiores aos apresentados pelos materiais isolantes, por volta de 10^{14} ohm.cm ⁴⁵.

O dióxido de estanho é um semicondutor do tipo n que apresenta uma larga banda proibida de energia, em torno de $3,5 \text{ eV}$ ⁴⁶. A condutividade apresentada por este óxido deve-se, principalmente, a parte intrínseca estando ligada a presença de defeitos estruturais. O SnO₂ na forma de monocristais apresenta uma grande dependência entre a condutividade do material e a temperatura ⁴⁷. A condutividade do dióxido de estanho varia de nove ordens de magnitude quando a temperatura é elevada de $4,2$ a 130 K , assim, pode-se dizer

que o SnO₂ é um bom isolante elétrico a baixas temperaturas (~ 4 K) e um condutor a temperaturas acima de 130 K.

SHANTHI et al. encontraram uma resistividade de $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para filmes finos de SnO₂ dopado com 9% de Sb, obtidos por spray pirólise⁴⁸.

A resistividade dos filmes de SnO₂ depende de vários fatores, sem dúvida a temperatura destaca-se entre os demais, mas existem outros fatores que são determinantes, tais como o tipo de substrato em que o filme está depositado e o dopante presente na rede.

1.4 - Sensores de Dióxido de Estanho

Atualmente, o desenvolvimento de dispositivos baseados em sensores semicondutores para detecção e monitoramento de baixos níveis de componentes gasosos poluentes no ar, tem sido objeto de estudo para vários pesquisadores^{49 - 53}.

As propriedades elétricas de semicondutores são sensíveis à ambientes gasosos. Estas propriedades são utilizadas para o desenvolvimento de sensores para gases inflamáveis (CH₄, C₃H₈, H₂) e tóxicos (CO, H₂S) em ambientes fechados ou ao ar livre^{54 - 58}.

O princípio dos sensores semicondutores está baseado na reação entre o oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor e os gases do ambiente^{59, 60}.

A formação dos íons oxigênio adsorvidos na superfície conduz ao surgimento de centros de dispersão carregados negativamente na mesma. A região onde o movimento dos portadores está perturbado por estes centros, pode ser expressa pela camada de Debye (δ), (Figura 1.3), como mostra a equação abaixo,

$$\delta = (\epsilon kT/q^2 n_e)^{1/2} \quad (1.1)$$

onde ϵ é a constante dielétrica estática, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, q é carga elétrica dos portadores e ne é a concentração dos portadores. No caso da quantidade de íons adsorvidos na superfície do óxido aumentar, ocorre um aumento na camada δ e uma diminuição na largura do canal (L_C) - onde os portadores podem se movimentar sem qualquer influência da superfície carregada. Quando o gás é adsorvido, os íons oxigênio adsorvidos são removidos pela reação com o gás, originando espaços onde $L_C \approx D$ na região do canal.

Quando a concentração do gás aumenta a largura do canal (L_C) aumenta, aumentando também a mobilidade dos portadores. Este efeito de atenuação da mobilidade, causada pela mudança de L_C , está fortemente relacionado ao tamanho da partícula. Este efeito é mais notável no caso em que $D \approx 2\delta$ ⁶¹.

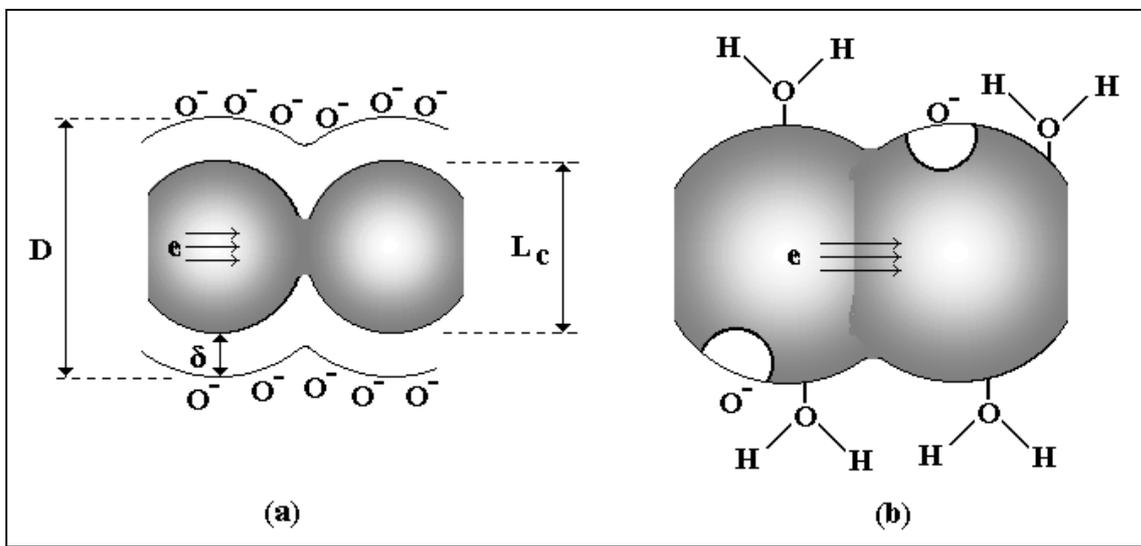


FIGURA 1.3 - SnO₂ nanoparticulado. (a) Íons oxigênio adsorvidos na superfície antes da reação com o gás; (b) após a reação com o gás⁶².

Os sensores de gases baseados em materiais semicondutores são largamente usados nos mais diversos ambientes para detecção e/ou monitoramento de gases inflamáveis ou tóxicos, assim como gases produzidos por combustão, oxidação ou decomposição de materiais. Como focado anteriormente, a sensibilidade do sensor de dióxido de estanho está intimamente ligada a mudança de sua condutividade elétrica, resultante da interação química ou física entre os gases e a sua superfície⁵⁴⁻⁵⁸. O desenvolvimento de sensores deste tipo é muito importante para muitas aplicações devido a suas vantagens tais como tamanho reduzido, longa vida útil, etc.

O tempo de resposta, a sensibilidade, a estabilidade, a durabilidade e a seletividade do sensor figuram-se como as principais características dos sensores, sendo esta última a característica mais difícil de ser otimizada.

1.4.1 - Princípio da Transdução em Óxidos Semicondutores

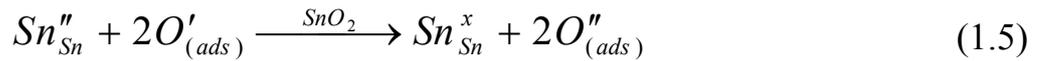
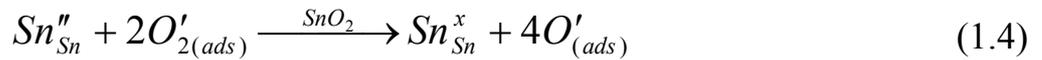
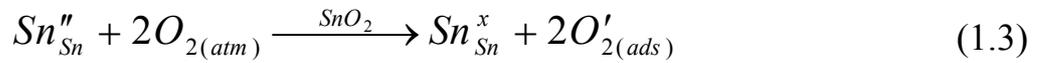
Atualmente, o dióxido de estanho figura como um dos materiais mais utilizados em sensores de gases⁶³. Mesmo com tantas aplicações comerciais e popularidade destes sensores, pouco se sabe sobre os fenômenos que ocorrem na superfície do SnO₂ durante o funcionamento do sensor. Essa informação é de extrema importância para o conhecimento das propriedades de transdução elétrica, possibilitando a otimização dos dispositivos sensores⁶⁴.

Diversos trabalhos apresentaram diferentes modelos e resultados experimentais, com respeito ao efeito de transdução em sensores de gases baseados em óxidos semicondutores.

WATSON et al⁶⁵ propuseram um modelo de transdução no qual quando o óxido aquecido entra em contato com o ar, moléculas de oxigênio são adsorvidas e, posteriormente, reduzidas na superfície do óxido. A perda de elétrons gera um aumento na resistividade do óxido pela formação de uma

camada de depleção, de largura δ (Figura 1.3), na superfície do material. Portanto, pode-se encontrar na superfície aquecida do SnO_2 as seguintes espécies O_2^- , O^- e O^{2-} . Sendo que as espécies O_2^- e O^- são encontradas com maior frequência, mas a dessorção destas espécies ocorre a 150 e 520 $^\circ\text{C}$, respectivamente ⁶⁶.

As reações de formação das espécies O_2^- , O^- e O^{2-} na superfície do SnO_2 estão ilustradas pelas equações representadas a seguir:



Na presença do gás a ser analisado, o sensor libera as espécies O_2^- , O^- e O^{2-} adsorvidas, ocasionando assim, o retorno de elétrons para a banda de condução, fato que diminui a resistividade do material.

Esse modelo não considera a presença de sítios de adsorção seletivos, sendo assim o material não possui a capacidade de identificar qual molécula está adsorvendo em sua superfície, ou seja, o sensor responderá a todos os gases que interagem com o mesmo, porém, com diferentes coeficientes de seletividade e temperatura de trabalho ⁶⁷.

A mudança na condutividade elétrica na superfície, no corpo, nos contatos ou nos contornos dos grãos pode ser descrita por variação na corrente alternada, dependente da frequência, controlada em baixas tensões.

1.4.2 - Temperatura de operação do sensor

A velocidade das reações químicas que ocorrem na superfície do material sensor depende diretamente da temperatura, determinando assim a melhor faixa de temperatura para o funcionamento do sensor. Considere a oxidação do monóxido de carbono, esta ocorre rapidamente em baixa temperatura, enquanto que os álcoois e cetonas oxidam em temperaturas bem mais altas e os hidrocarbonetos em temperaturas elevadas.

Os sensores de dióxido de estanho são utilizados na faixa de temperatura de 200 a 400 °C, haja visto que neste intervalo de temperatura observa-se a presença considerável das espécies O_2^- , O^- e O^{2-} adsorvidas, além da oxidação dos gases de interesse que ocorre prontamente neste intervalo, gerando sinais facilmente detectáveis. A operação de sensores de SnO_2 a temperaturas abaixo de 200 °C pode reduzir sua vida útil, uma vez que o sensor fica mais susceptível ao envenenamento por gases fortemente oxidantes, por exemplo, o monóxido de carbono. Enquanto que a sua utilização em temperaturas superiores a 400 °C fica comprometida, porque o número de elétrons promovidos à banda de condução por efeito térmico é bastante elevado, ocasionando interferências nas medidas, e ainda pode ocorrer a oxidação térmica dos gases a ser analisados ⁶⁸.

1.2.3 - Tempo de resposta do sensor

A aplicação de um dado sensor depende intimamente do tempo de resposta do sensor. O tempo de resposta para um determinado sensor foi definido por MOSELEYN & TOFIELD ⁶⁹ como sendo o tempo necessário para se alcançar 85% da mudança final da resistência do material à temperatura constante. Na maioria das vezes a resposta inicial é muito alta, mas para se

atingir um valor constante de resistência às vezes necessita-se de um longo tempo.

Uma forma prática de se determinar o tempo de resposta de um sensor é fixar a temperatura em que o sensor tem maior sensibilidade e realizar a medida tomando como base um gás inerte, medindo-se a resistência do material na presença do gás de interesse, em intervalos pré-definidos de tempo (geralmente 30 s). Assim, a variação de 85 % na resistência do material é tomada como sendo o tempo de resposta do sensor referente ao gás de interesse. O valor de 85 % não é um padrão, por exemplo, ZHANG & LIU ⁷⁰ utilizaram em seu trabalho um tempo de resposta igual 90 % da resposta total.

1.4.4 - Efeitos de Dopagem no SnO₂

1.4.4.1 - Efeitos na Morfologia

A microestrutura de um material é sensivelmente alterada pela adição de dopantes, principalmente quando o átomo substituinte tem características muito diferentes das apresentadas pelo átomo central a ser substituído. Por exemplo, valência (carga do íon).

A dopagem tende a influenciar o mecanismo de crescimento das partículas de SnO₂. A adição de 10% de V₂O₅ ao dióxido de estanho, sintetizado por co-precipitação, conduz a uma diminuição no tamanho de grão e um aumento na microdeformação do material ⁷¹.

De acordo com Santilli e colaboradores ⁷², o CuO (5% em mol) forma uma solução sólida com o SnO₂ retardando a velocidade de crescimento de grão com a elevação da temperatura.

Dióxido de estanho dopado com manganês (0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 % em mol), obtido pelo método dos precursores poliméricos, apresentou considerável diminuição no tamanho médio de grão com o aumento da quantidade de Mn, e

segregação no contorno de grão de amostras sinterizadas com aumento da temperatura ⁷³. Por este mesmo método, LEITE e colaboradores ¹³ sintetizaram SnO₂ dopado com 5% em mol de Nb₂O₅, observando-se também uma diminuição no tamanho médio de grão e, um aumento considerável na área superficial.

Torna-se evidente que a morfologia do material apresenta uma estreita dependência da dopagem, assim como do método utilizado para a sua obtenção.

1.4.4.2 - Efeitos na Sensibilidade do Sensor

A adição de dopantes ao SnO₂ resulta numa significativa variação da sensibilidade do sensor. A presença do dopante geralmente melhora a sensibilidade dos sensores de SnO₂. Mas, em alguns casos pode ocorrer uma diminuição de sensibilidade ⁷⁴.

JINKAWA e colaboradores ⁵³ baseados nos valores das sensibilidades de sensores ao etanol plotado contra os valores das eletronegatividades dos cátions metálicos (dopantes), vide Figura 1.4, classificaram os dopantes em três grupos:

- I. Promotores de sensibilidade consistindo de óxidos metálicos básicos;
- II. Inibidores de sensibilidade consistindo de óxidos de metais de transição externa, exceto o Ni.
- III. Dopantes indiferentes à sensibilidade consistindo de óxidos ácidos (WO₃).

Os dopantes do grupo II apresentam maior atividade catalítica nas reações de oxidação, este fato pode explicar a origem do efeito de inibição da sensibilidade.

A sensibilidade ao etanol pode ser aumentada, consideravelmente, com a adição de um óxido metálico básico como o La_2O_3 .

Na Figura 1.4 está exposta a variação de sensibilidade ao etanol como função da eletronegatividade de diversos cátions metálicos adicionados ao dióxido de estanho ⁷⁰, na qual observa-se, claramente, o efeito da dopagem.

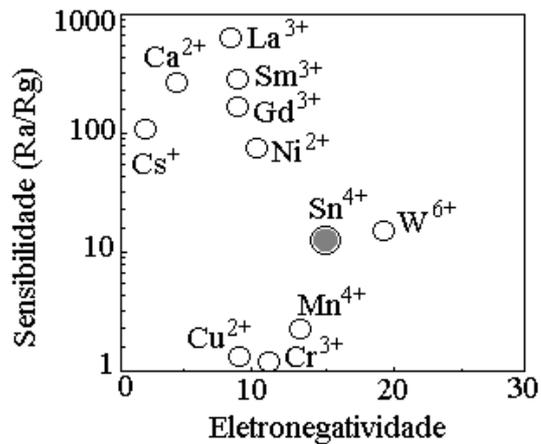


FIGURA 1.4 - Sensibilidade ao etanol como função da eletronegatividade.

WEBER e colaboradores ¹⁹, trabalhando com SnO_2 dopado com Nb^{+5} , observaram que a concentração do dopante influencia não somente o tamanho médio das partículas, mais também, a condutividade elétrica do material, assim alterando a sensibilidade.

1.4.5 – Onde Podem Ser Usados os Sensores de SnO_2

- ✓ Equipamentos de análise de gás;
- ✓ Controle de fermentação de alimentos;
- ✓ Controle de umidade;
- ✓ Detector de fogo e gases tóxicos;
- ✓ Detector de álcool (bafômetro);
- ✓ Detector de vazamento de gases em indústrias e casas.

1.5 - Propriedades catalíticas do SnO₂

Para testar as propriedades catalíticas do SnO₂ utilizou-se a reação de decomposição do metanol para CO e H₂. Esta reação é objeto de estudo não somente por ser considerada uma reação modelo, mas também por apresentar aplicações práticas, por exemplo em células a combustível. O equilíbrio de conversão da reação de decomposição do metanol (Equação 1.6) pode chegar próximo a 100 % em uma temperatura de 473 K à pressão atmosférica ⁷⁵.



Espera-se que a adição de óxidos de terras raras, no nosso caso Ce, La e Y, ao SnO₂, possa promover uma melhora na estabilidade, seletividade e sensibilidade de catalisadores. O uso de catalisadores à base de CeO₂ mostrou um rápido aumento nos últimos anos ⁷⁵, principalmente, com o material dopado, por exemplo, com os cátions Zr⁴⁺, Y³⁺, La³⁺, Sc³⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺.

Estudos desenvolvidos na última década, com respeito à reação catalítica de decomposição do metanol, mostraram que é possível gerar hidrogênio a partir da oxidação parcial do metanol. No final da década passada MATSUMURA e colaboradores ^{76, 77} reportaram a decomposição catalítica do metanol, em presença de níquel suportado em sílica, este último obtido pelo método sol-gel.

A atividade catalítica de materiais à base de dióxido de estanho e terras raras é bem conhecida ^{78, 79} e foi aqui confirmada. Agora será apresentado um estudo da natureza ácido-base da superfície das nanopartículas de SnO₂, puros e dopadas, na intenção de caracterizar os tipos de sítios ativos correlacionando-os com as propriedades catalíticas apresentadas por esses materiais. Para esse fim utilizou-se o estudo de isotermas de adsorção de dióxido de carbono ⁸⁰. Estes catalisadores foram aplicados na síntese de compostos

orgânicos α , β -insaturados (metilvinilcetona). A reação de obtenção de α , β -insaturados é muito seletiva quando catalisada, e é muito seletiva ao tipo de sítios ativos presentes na superfície do catalisador. Além disso, esses compostos são muito importantes na petroquímica. Apresentam interesse econômico devido suas várias aplicações, por exemplo, como princípio básico, na obtenção de outros diversos compostos orgânicos mais complexos ⁸¹.

1.6 - Objetivos do Trabalho

1.6.1 - Geral

Estudo da influência da dopagem (lantânio, cério e ítrio) nas propriedades estruturais e elétricas do SnO₂ nanoestruturado, e da viabilidade do uso destes materiais como catalisador e sensor de gases.

1.7.2 - Específicos

- Sínteses do SnO₂ nanoestruturado puro e dopado com cério, ítrio e lantânio;
- Caracterização estrutural dos materiais;
- Preparação de amostras cristalinas a diferentes temperaturas;
- Caracterização elétrica das pastilhas;
- Caracterização das propriedades catalíticas;
- Caracterização das propriedades sensoras.

CAPÍTULO 2

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Sínteses

2.1.1 - Obtenção do Citrato de Estanho

O citrato de estanho foi preparado com base na síntese realizada por BESSO ⁸². A razão molar entre o estanho e o ácido cítrico (reagente em excesso) foi fixada em 1:3 para garantir a complexação. Seguiu-se o seguinte procedimento: em 1 L de solução de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) 1,6539 M, dissolveu-se 0,5513 mol (124,38 g) de cloreto de estanho ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$). Em seguida, o citrato de estanho foi precipitado com adição lenta de hidróxido de amônio (NH_4OH), mantendo-se o pH da solução menor que 3 para evitar a formação de hidróxido de estanho. O precipitado foi filtrado, lavado para eliminação de cloreto e seco em estufa por volta de 100 °C. Obteve-se um rendimento médio em torno de 80%.

2.1.2 - Obtenção das Resinas

A resina de estanho não dopada foi obtida a partir da dissolução do citrato de estanho em etilenoglicol (na razão de 1:1 em massa). Para que se obtenha uma completa dissolução do citrato de estanho, e conseqüente, polimerização, foi gotejado ácido nítrico concentrado sob agitação em placa magnética. No caso das resinas dopadas (cátion - 5% em mol) os dopantes, na forma de $Ce(NO_3) \cdot 6H_2O$, $Y_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ e $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, foram dissolvidos no etilenoglicol juntamente com o citrato de estanho seguindo o mesmo procedimento. Em ambos os casos a temperatura foi elevada até aproximadamente 120°C, para eliminação do NO_x .

2.1.3 - Obtenção dos Pós Nanoestruturados

Os pós nanoestruturados foram preparados a partir da pirólise das resinas por 2 horas a 350 °C. O carvão (puf) obtido da pirólise do polímero foi desagregado em almofariz de ágata e peneirado (peneira de 100 mesh). Em seguida o carvão foi calcinado a 400 °C por 4 horas para eliminação do material orgânico. Logo após, o material está pronto para ser tratado termicamente, no intuito de se determinar qual a melhor condição de trabalho. As amostras foram submetidas as seguintes temperaturas: 550, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C por duas horas (cada) em forno tubular.

2.2 - Principais Técnicas e Métodos Utilizados

2.2.1 - Difratomia de Raios X

Métodos de difração (raios X, nêutrons e elétrons) são uma das principais técnicas para caracterização microestrutural de materiais. Estes métodos esclarecem qual a natureza e parâmetros da rede do material, assim como fornecem detalhes a respeito do tamanho, qualidade e orientação dos cristais. A teoria da difração de raios X pode ser encontrada com facilidade na literatura, destacando-se os trabalhos de AZÁROFF ⁸³, CULLITY ⁸⁴ e WARREN ⁸⁵.

As análises de difração de raios X foram realizadas de duas maneiras diferentes: a primeira em uma rotina padrão (rápida - baixa contagem), para avaliação das fases cristalográficas e, a segunda numa rotina de Rietveld (lenta – alta contagem), para realização de refinamento de parâmetros estruturais. Utilizou-se para as análises um equipamento de difração de raios X D-5000 (Figura 2.1), em configuração θ - 2θ .

As condições utilizadas na rotina padrão foram neste caso uma varredura de 20 a 60°, com tempo de passo de 1,0 s e passo de 0,030°. No caso da rotina Rietveld utilizou-se uma varredura de 20 a 110°, com tempo de passo de 8,0 s e passo de 0,020°.

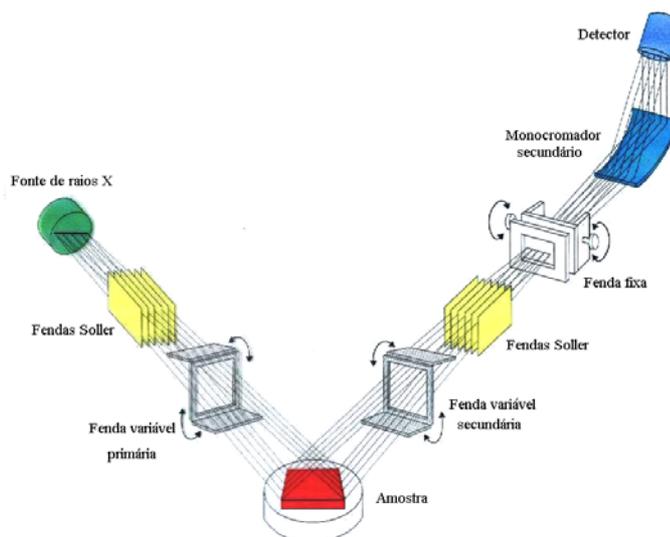


FIGURA 2.1 - Representação esquemática do difratômetro D-5000.

2.2.1.1 - Método de Rietveld

Este método foi apresentado pela primeira vez em 1969 por Rietveld⁸⁶ para refinar a estrutura cristalina de um óxido de urânio a partir de dados de difração de nêutrons. Pouco tempo depois este método, agora denominado “Método de Rietveld (MR)”, foi adaptado para a difração de raios-X, e tem sido largamente utilizado para o refinamento das mais diversas estruturas cristalinas.

Uma das grandes vantagens do MR é a independência do uso de padrão interno na obtenção de uma análise quantitativa de fases. Todas as informações provenientes do difratograma podem ser parametrizadas num modelo. Neste modelo, como nos demais, a diferença entre os dados experimentais e os calculados deve ser a mínima possível⁸⁷.

A aplicação do MR fica condicionada a uma coleta especial de dados. Uma regra prática para coleta de dados, no que diz respeito ao tempo de contagem (t) e ao tamanho do passo ($\Delta 2\theta$), é escolher t de modo que o ponto com intensidade máxima (y_{imax}) tenha entre 2000 e 5000 contagens e o valor de

$(\Delta 2\theta)$ deve ser escolhido aquele que se aproximar ao menos valor da largura a meia altura dos picos. Geralmente o passo apresenta-se entre $0,01$ e $0,05^\circ (2\theta)$ ⁸⁸.

O MR é adequado para o refinamento de parâmetros não apenas de posições atômicas, ocupação de sítios, retículo e de alargamento de picos de difração (tamanho de cristalito e microdeformação), mas também para parâmetros de radiação de fundo e, componentes amorfos.

O MR consiste em determinar o conjunto de pontos que minimizem a expressão residual (res = mínimos quadrados):

$$res = \sum_{i=1}^m w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (2.1)$$

em que:

$$w_i = 1/y_i$$

y_{iobs} = intensidade observada no ponto i .

y_{ical} = intensidade calculada no ponto i .

O desenvolvimento completo das equações envolvidas no MR pode ser encontrado no trabalho de PAIVA-SANTOS ⁸⁹.

A evolução de um refinamento pelo MR é acompanhada utilizando-se alguns parâmetros de refinamento, vide Tabela 2.1. Estes parâmetros quantificam se um dado valor refinado está próximo do valor verdadeiro.

TABELA 2.1 - Principais parâmetros do refinamento pelo MR.

Parâmetro	Expressão matemática	Significado
R_p	$R_p = \left(\frac{\sum_i y_{iobs} - y_{ical} }{\sum_i y_{iobs} } \right) \cdot 100$	R-perfil
R_E	$R_E = \left\{ \frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot 100$	R-esperado
R_B	$R_B = \left(\frac{\sum_k I_{kobs} - I_{kcal} }{\sum_k I_{kobs} } \right) \cdot 100$	R-Bragg
R_{wp}	$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$	R-ponderado
S	$S = (R_{wp} / R_E)^2$	Qualidade do ajuste

Na avaliação destes parâmetros, por exemplo, geralmente valores de S até 1,8 pode ser considerado como satisfatório. Existe a possibilidade da coleta de dados não ter sido bem feita e os valores de R_E e R_{wp} apresentarem valores altos. O valor de S pode estar muito próximo da unidade, mas, isto não indica que aquele refinamento representa a estrutura real do material. O R_B é um dos parâmetros mais importantes, porque avalia a qualidade do modelo estrutural refinado.

Os refinamentos foram obtidos pelo programa DBWS 9411⁹⁰.

2.3 - Microscopia

2.3.1 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização de materiais nanoestruturados está intimamente ligada à microscopia eletrônica de transmissão, a qual é uma das técnicas mais poderosa e indispensável para tal finalidade, ou de forma mais ampla, o microscópio eletrônico de transmissão é fundamental para caracterizações microestruturais na área de ciências de materiais ^{91, 92}.

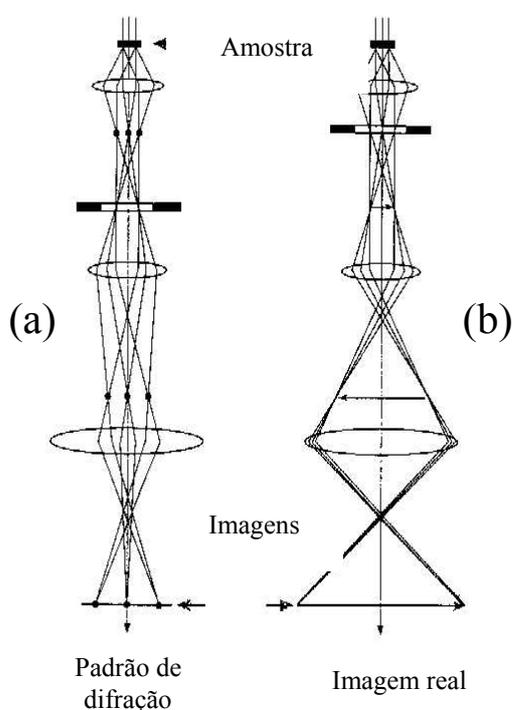


FIGURA 2.2 - Esquema Ilustrativo do feixe de elétrons nos sistemas (lentes e aberturas) de obtenção de imagens do microscópio eletrônico de transmissão. (a) Padrão de difração; (b) Imagem real.

O MET fornece uma imagem real do material analisado, formada a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra. Basicamente a imagem é formada quando um feixe de elétrons acelerado, colimado por lentes atinge a superfície da amostra. Alguns elétrons conseguem atravessar o material, alcançando o detector. O contraste que forma a imagem está relacionado à diferença entre as regiões que transmitem mais elétrons e as que transmitem menos.

Na Figura 2.2 estão ilustrados os dois tipos de sistemas (lentes e aberturas) de obtenção de imagens do microscópio eletrônico de transmissão.

Para visualizar o padrão de difração deve-se ajustar o sistema de lentes para que o plano “back” focal da lente objetiva atue como o plano do

objeto para a lente intermediária, Figura 2.2(a). Para ver a imagem ao invés disso, deve-se ajustar a lente intermediária para que seu plano do objeto seja o plano da imagem da lente objetiva, Figura 2.2(b).

A preparação de amostras para análise de microscopia eletrônica de transmissão depende da natureza do material. Quando se tem sólidos compactos, a preparação da amostra pode ser muito laboriosa, solicitando-se muitas vezes de uma grande demanda de tempo, pois é preciso preparar várias amostras, uma vez que depois de prontas podem ser facilmente danificadas. Em contrapartida, quando se trata de pó ultrafino, a preparação torna-se extremamente simples e rápida. Na Figura 2.3, está representada de forma simples a preparação da amostra no caso de pó ultrafino.

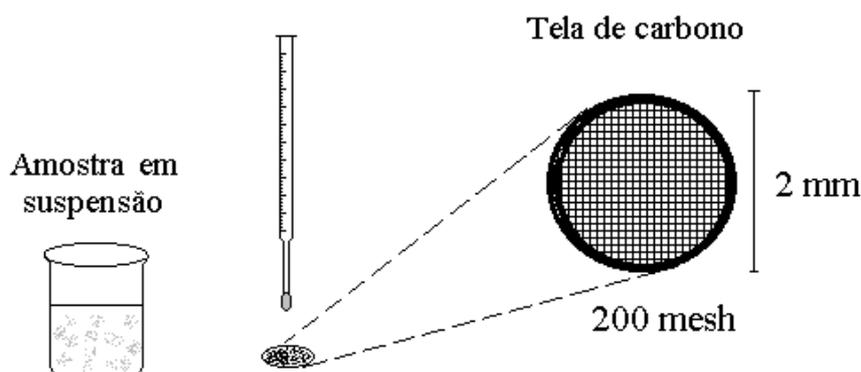


FIGURA 2.3 - Esquema ilustrativo da preparação de amostras para análise no MET, no caso de pó ultrafino.

Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão fez-se uso de um equipamento Philips CM200, operando a 200 kV, com distância de trabalho de 950 mm e resolução de linhas 0,144 mm para as imagens de alta resolução.

Para um maior conhecimento neste assunto pode-se utilizar o livro texto de Ciências de Materiais - WILLIAMS & CARTER⁹³, que é específico de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

2.3.2 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é bastante utilizada na caracterização microestrutural de diversos materiais, mesmo com uma resolução menor do que o MET. As grandes vantagens deste microscópio sobre o MET residem principalmente na preparação da amostra e na visualização da imagem, que nesse caso é tridimensional, enquanto que no MET é bidimensional. Então, o fundamental na escolha do microscópio não envolve apenas a resolução, mais também se a amostra a ser analisada é volumosa ou é tão fina que seja transparente aos elétrons. Vide esquema do equipamento na Figura 2.4.

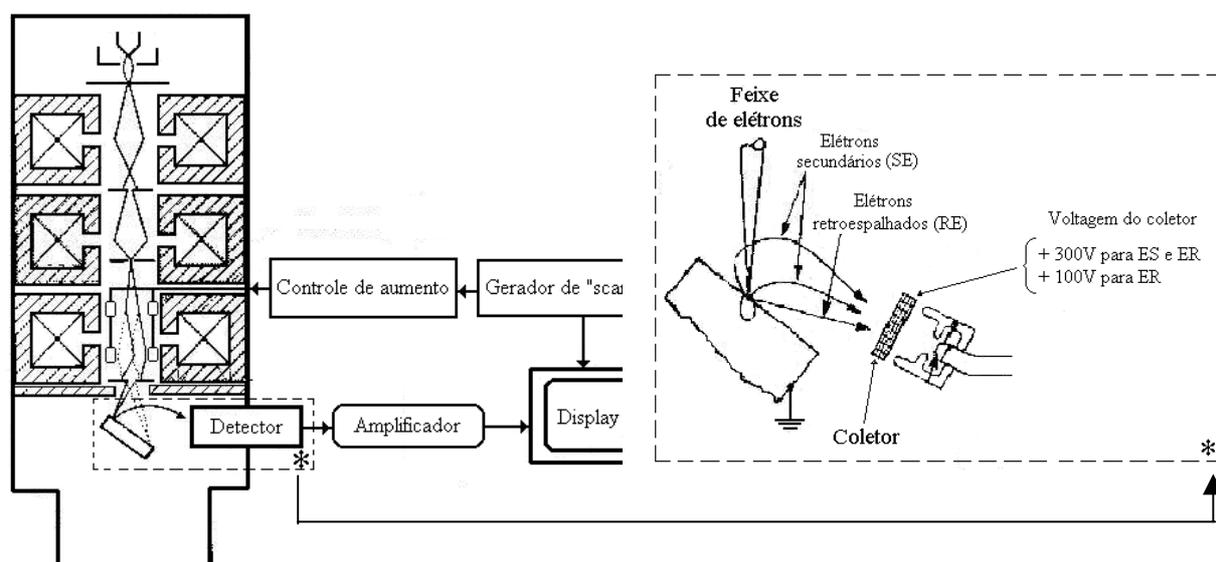


FIGURA 2.4 - Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.

As preparações das amostras (pastilhas) para análise de MEV foram obtidas fraturando-se a pastilha ao meio e colando-a no suporte apropriado, Figura 2.5, em seguida foi depositado uma fina camada de ouro por “sputtering” na superfície das amostras.

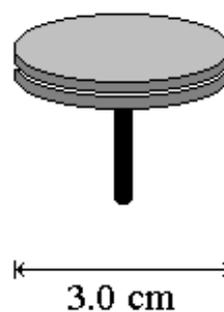


FIGURA 2.5 - Porta amostra (MEV).

2.3.3 - Microscopia de Força Atômica (MFA)

A microscopia de força atômica tem dado uma contribuição significativa para o desenvolvimento da nanotecnologia. O fundamento do microscópio é baseado em leis elementares da Física, mas ele conta com a moderna tecnologia de semicondutores.

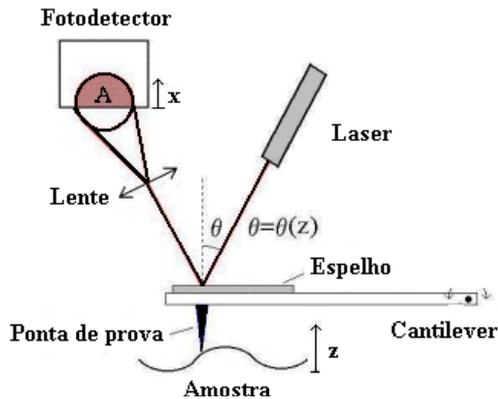


FIGURA 2.6 - Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.

O princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica é muito simples. Na Figura 2.6 está ilustrado de forma clara um esquema de funcionamento deste microscópio.

O microscópio de força atômica consegue distinguir detalhes menores que 1 nm na superfície do material analisado. Esta resolução é devida a seu princípio de funcionamento, neste microscópio é medida a força da interação entre os átomos da ponta de prova e os átomos da superfície da amostra, então o funcionamento do microscópio é basicamente mecânico. Este microscópio é uma ferramenta importante no estudo da topografia e das propriedades mecânicas de superfícies, tais como: atrito, rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência. O equipamento utilizado foi o *AFM - Nonoscope III-A-Digital Instruments*.

2.4. Isotermas de Adsorção

O conhecimento da textura de um determinado material é fundamental para o estudo e compreensão da maioria dos processos cerâmicos: secagem, pirólise, conformação, sinterização e outros. Sendo essencial, principalmente, quando o material será aplicado como catalisador e/ou sensor de gases.

O estudo das isotermas de adsorção de gases inertes, sem dúvida alguma, é o método mais trivial para determinação de área específica, volume de poros, distribuição de tamanho e forma de poros e de partículas.

Vários modelos de isotermas de adsorção podem ser encontrados na literatura ⁹⁴. O mais utilizado é o modelo de Brunauer, Emmett e Teller – BET ⁹⁵. A equação de BET para isotermas de adsorção é a seguinte:

$$\left(\frac{1}{V}\right)\left[\frac{P}{(P_o - P)}\right] = \left[\frac{1}{(V_M \cdot C)}\right] + \left[\frac{(C-1)}{(V_M \cdot C)}\right]\left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (2.2)$$

em que V_M (cm³/g) é o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma monocamada. A constante C é função exponencial da diferença entre o calor de adsorção e o calor latente do gás. Este modelo é aplicado para pressões relativas entre 0,05 e 0,35. Nesta faixa de pressão a equação de BET é aplicada, satisfatoriamente, para os tipos II e IV de isotermas representadas na Figura 2.7 (a). As isotermas do tipo I são típicas de sólidos contendo microporos, poros com diâmetro inferior a 2,5 nm. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas com calor de adsorção praticamente nulo, sendo mais observadas em materiais com área superficial inferior a 5 m²/g.

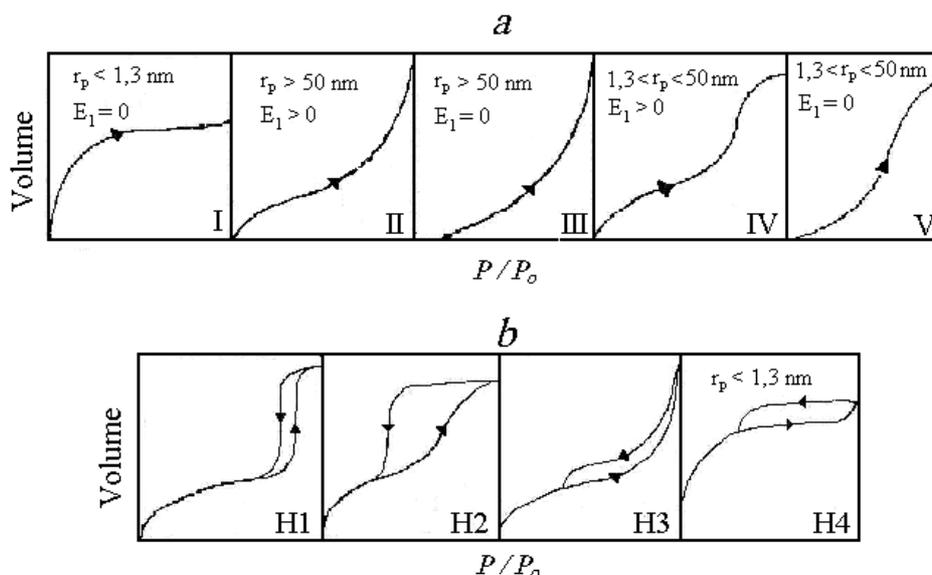


FIGURA 2.7 - a) Classificação das isotermas de adsorção em sólidos contendo poros de raio (r) e energia E_1 no intervalo indicado. b) Tipos de histerese de adsorção – dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta.

A histerese de adsorção-dessorção do tipo H1 é típica de poros em forma de cilindros abertos. Materiais com poros na forma de garrafa apresentam histerese do tipo H2, enquanto que os materiais que apresentam histerese do tipo H3 são aqueles que tem poros na forma de pirâmide, cone ou cunha. A histerese de adsorção-dessorção do tipo H4 é característica de materiais com diâmetro de poro inferior a 1,3 nm, vide Figura 2.7 (b).

Para se calcular o raio dos poros r_p utiliza-se a equação de Kelvin modificada, como expressa a seguir:

$$r_p = t + \frac{(2f \cdot V_L \cdot \gamma \cdot \cos \phi)}{RT \left[\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (2.3)$$

em que V_L é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, ϕ o ângulo de contato líquido-sólido, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e f é um fator que depende da forma do menisco formado pelo líquido.

Para calcular a distribuição de tamanho de poros fez-se uso do método BJH (Barret, Joyner e Halenda) ⁹⁶. Este método consiste basicamente em dividir a isoterma em k intervalos enumerados a partir das pressões mais elevadas, no caso da dessorção. Então, um intervalo k terá como pressões limites P_{k-1} e P_k e a evaporação de um volume V_k de gás. O valor médio de pressão [$P_k = (P_{k-1} + P_k)/2$] permite calcular a espessura da camada adsorvida t_{pk} e o raio médio dos poros r_{pk} . Com o auxílio destes valores, determina-se a área específica, S_k , e o volume, V_k , dos poros de raio superior a r_{pk} aplicando as seguintes relações:

$$S_k = \frac{2f(r_{pk})^{2f-1}}{r_p - t_{p,k}} \cdot \ell \cdot \Delta V_k - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{S_i}{2f(r_{pi})^{2f-1}} \cdot [(r_{p1} - t_{1,k})^{2f} - (r_p - t_{1,k-1})^{2f}] \quad (2.4)$$

e

$$V_k = \frac{S_k \cdot r_{pk}}{2f} \quad (2.5)$$

em que ℓ é o quociente entre os volumes molares do líquido e do gás ($\ell = 0,0015$ para o nitrogênio a 77 K) e o coeficiente f pode ser estimado pela forma da histerese obtida. Os gráficos de S_k ou de V_k em função de r_p fornecem as curvas de distribuição de tamanho de poros do material.

SANTILLI & PULCINELLI ⁹⁷ publicaram um trabalho sobre a análise da textura de materiais cerâmicos a partir de isotermas de adsorção de gases, expondo de forma clara o método BET. Esta é uma das publicações mais importantes para quem pretende utilizar este método.

As análises de área superficial específica e distribuição de tamanho de poros foram obtidas num equipamento Micrometrics ASAP 2000.

2.5 - Espectroscopia de Impedância

Os termos *resistência elétrica* e *impedância elétrica* ambos denotam uma oposição ao fluxo de portadores de carga. Sendo que em circuitos

de corrente contínua (dc, do inglês *direct current*), apenas os *resistores* produzem este efeito, enquanto que em circuitos de corrente alternada (ac, *alternating current*) dois outros elementos se opõem ao fluxo de elétrons, são os *capacitores* e os *indutores*. De forma geral, a impedância pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é a componente real, e a combinação da capacitância e da indutância é a componente imaginária. Na realidade, a impedância total num circuito é a combinação das oposições ao fluxo de portadores de cargas de todos os resistores, capacitores e indutores que compõem o sistema.

A impedância de uma amostra, geralmente, é medida numa larga gama de frequências, tipicamente de 10^{-3} a 10^7 Hz. Esta técnica começou a ser aplicada em materiais cerâmicos a partir do final da década de sessenta, onde podemos destacar o trabalho de Bauerle⁹⁸ como um dos pioneiros nesta área.

Diferentes regiões de uma amostra cerâmica podem ser caracterizadas pela sua resistência e capacitância, geralmente tomadas em paralelo. O tempo de relaxação característico ou constante de tempo, τ , de cada elemento *RC* paralelo é dado pelo produto de *C* e *R*, como mostrado na Eq. 2.6,

$$\tau = RC \quad (2.6)$$

$$\omega_{\max} RC = 1 \quad (2.7)$$

Em termos de frequência, os conjuntos *RC* são separados devido ao tempo de relaxação tomado na frequência máxima, ω_{\max} , no espectro de impedância.

Os dados de impedância são apresentados na forma de impedâncias imaginária, Z'' (capacitiva) contra a real, Z' (resistiva). A Figura 2.8 ilustra um circuito elétrico equivalente, associado ao diagrama de impedância correspondente. O sistema apresentado é constituído de uma resistência (*r*) em série com um conjunto *RC* em paralelo.

Cada conjunto RC dá origem a um semicírculo (idealmente) do qual podem ser extraídos os valores das componentes R e C . Os valores de R são obtidos diretamente dos interceptos com o eixo Z' , enquanto que os valores de C são obtidos a partir da equação (2.7) para a frequência no máximo de cada semicírculo, vide Figura 2.8.

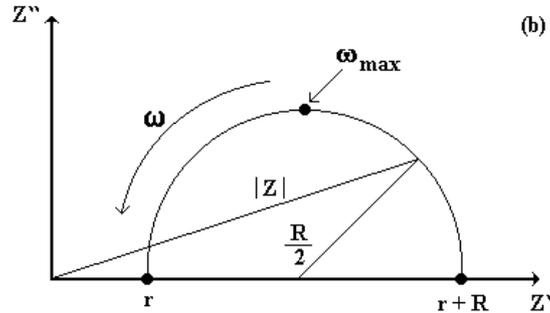


FIGURA 2.8 - a) Circuito elétrico equivalente; b) diagrama de impedância correspondente⁹⁹.

Uma vez obtidos os valores das componentes R e C , o próximo passo é caracterizar as regiões da amostra. Uma forma de se realizar tal tarefa é expressa em termos das magnitudes das capacitâncias. Para um capacitor de placas paralelas com área A , separadas por uma distância l , e a permissividade ε' entre as placas, a capacitância será dada pela equação (2.8),

$$C = \varepsilon' \varepsilon_0 (A/l) \quad (2.8)$$

onde ε_0 é a permissividade do espaço livre ($\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$).

Valores de capacitância e suas possíveis interpretações, em termos dos fenômenos responsáveis podem ser encontradas na referência 100.

A interpretação dos dados de impedância não é facilmente obtida por simples observação dos resultados, faz-se necessário um conhecimento da microestrutura do material, além das possíveis modificações das propriedades elétricas do mesmo na condição em que foi realizado o experimento.

É bom lembrar que a resposta em corrente alternada para um determinado sistema é definida pela relação entre a tensão aplicada e a corrente por intermédio do sistema em função da frequência. Então, a natureza física dos sistemas (monocristais, policristais, eletrodos, etc) e as propriedades elétricas

(condutor eletrônico, iônico ou misto, ferroelétrico, etc) devem ser consideradas numa análise mais precisa dos resultados de impedância.

O equipamento utilizado foi um analisador de resposta em frequência, HP 4194 A, acoplado a um forno tipo EDGCON 3P.

2.5.1 - Modelo de Contato Ohmico entre partículas

A dependência da condutância com a temperatura, para um material semiconductor do tipo n , pode ser escrita por ¹⁰¹

$$G = G_o \cdot e^{\left(\frac{-eV_S}{kT}\right)} \quad (2.9)$$

na qual eV_S é a barreira de energia potencial superficial entre as partículas de SnO₂ é G_o é um fator que inclui a condutância intergranular.

Na equação 2.9, em cada contato intergranular a voltagem é assumida como sendo menor que kT/e , assim os contatos entre as partículas são considerados ohmicos. A equação 2.9 é aplicável no intervalo de temperatura onde todos os portadores estão na banda de condução. Assim, o valor de $[(E_C - E_F) / kT]$, vide Fig. 2.9, é independente da temperatura.

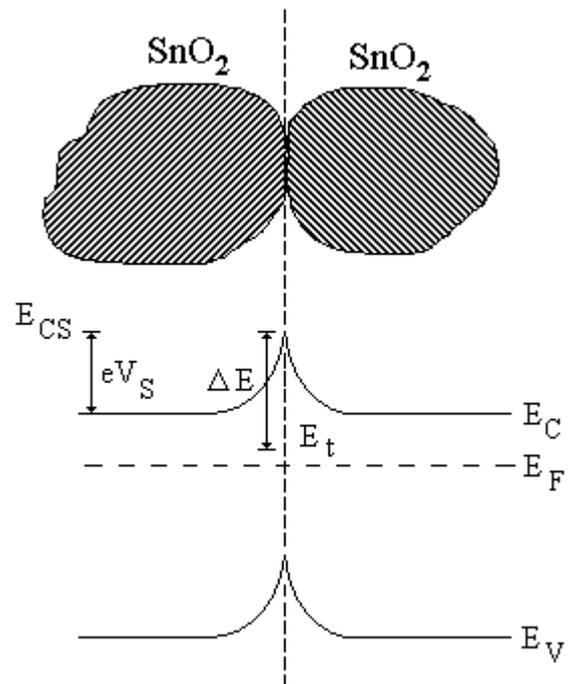


FIGURA 2.9 - Esquema da barreira de potencial do contato entre duas partículas de SnO₂.

O fator G_O deve ser considerado insensível à temperatura quando comparado ao fator exponencial. Os níveis doadores nativos 0,030 - 0,034 eV e 0,14 - 0,15 eV abaixo da banda de condução no SnO₂ são atribuídos a simples e dupla ionização das vacâncias de oxigênio¹⁰². Com estes valores para os níveis doadores, a equação 2.9 é aceitável para temperaturas acima da ambiente. Com base neste modelo, a influencia de diferentes gases é focada principalmente na altura da barreira eV_S , e a estrutura do material não afeta o resultado, desde que os fatores geométricos estejam incluídos na constante G_O .

A barreira de potencial eV_S na superfície de um semiconductor pode ser descrita pela expressão¹⁰¹

$$eV_S = \frac{e^2 N_t^2}{2\epsilon \epsilon_o N_d} \quad (2.10)$$

em que N_t é dada pela densidade superficial de oxigênio (O_2^- ou O^-), $\epsilon\epsilon_o$ é a dielétrica estática do semiconductor e N_d é a densidade volumétrica de doadores, elétrons. Se oxigênio molecular é a espécie adsorvida na superfície do óxido com uma energia simples E_t , e $E_t > E_F$ como na Fig. 2.9, então de acordo com a estatística de distribuição de Fermi-Dirac, N_t pode ser descrito por

$$N_t \approx N_S(p_{O_2}, T) e^{\left\{ \frac{(E_t - E_F)}{kT} \right\}} = N_S(p_{O_2}, T) e^{\left\{ \frac{(\Delta E - e\eta)}{kT} \right\}} e^{\left\{ \frac{(-eV_S)}{kT} \right\}} \quad (2.11)$$

em que $\Delta E = E_{CS} + E_t$, $e\eta = E_C + E_F$ e $N_S(p_{O_2}, T)$ é a densidade total de oxigênio adsorvido na superfície do material, que depende da pressão parcial de O₂ e da temperatura T . De acordo com a limitação de Weisz¹⁰³, N_t pode ser considerada praticamente constante, então

$$N_S(p_{O_2}, T) \approx N_t \frac{e^{\left\{ \frac{(\Delta E - e\eta)}{kT} \right\}}}{e^{\left\{ \frac{(-eV_S)}{kT} \right\}}} \quad (2.12)$$

a expressão acima pode ser derivada, utilizando-se considerações de processos de adsorção/dessorção, em uma forma mais simples,

$$N_s(p_{O_2}, T) \approx N_o (ap_{O_2})^{kT/E_o} \quad (2.13)$$

em que N_o é o número total de estados de energia por unidade de área para oxigênio molecular adsorvido, E_o é uma energia aproximadamente 0,2 eV e o coeficiente $a \approx 3 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ a 600 K. A dependência quadrática da temperatura de eV_s é expressa por

$$eV_s = \Delta E - e\eta + kT \ln\left(\frac{N_o}{N_t}\right) + \frac{(kT)}{E_o} \ln(ap_{O_2}) \quad (2.14)$$

em que $e\eta$ também tem uma dependência linear com T no intervalo de temperatura considerado. É possível encontrar as isotermas e isóbaras de adsorção com base na equação 2.12, assumindo certos valores para $\Delta E - e\eta$ e N_t . Por exemplo, $\Delta E = 0,4 \text{ eV}$, $e\eta = 0,2 \text{ eV}$ e $N_t = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, vide ref. 104.

2.5.2 - Modelo de Contato Não-ohmico entre partículas

2.5.2.1 - Barreira de Potencial - Schottky: Corrente-voltagem

Em muitos casos, o comportamento característico da densidade de corrente-voltagem (J - V) é interpretado em termos de *emissão termiônica*, realçada por um decréscimo da barreira com o aumento campo elétrico, que é chamado *efeito Schottky*¹⁰⁵:

$$J = A^{**} T^2 e^{\left(\frac{-W_B}{kT}\right)} e^{\left(\frac{q}{kT} \sqrt{\frac{qV}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r w}}\right)} \quad (2.15)$$

em que A^{**} denota a constante de Richardson efetiva, W_B a altura da barreira, ϵ_r permissividade do material, V a voltagem aplicada, e w a largura da camada de

depleção. No entanto, às vezes as correntes de fuga são interpretadas de forma diferente, porque as curvas $J-V$ características mostram fatores que não podem ser explicados por um modelo simples da teoria Schottky. Mas, a equação 2.15 é válida para uma distinta faixa de voltagem e temperatura. Alguns desvios devem surgir em voltagens baixas e muito altas, na mesma temperatura. Em regime de campo baixo ocorre a sobreposição da corrente termiônica, de uma corrente na direção da voltagem aplicada, e outra no sentido inverso. Esta sobreposição gera um aumento ohmico na corrente até um valor de saturação que depende da constante efetiva de Richardson, da temperatura, e da altura da barreira ¹⁰⁶. Em regime de alta voltagem os desvios são qualitativamente discutidos como tunelamento de Fowler-Nordheim ¹⁰⁷. Para voltagens médias, as curvas características $J-V$ são descritas pelo efeito do tipo Schottky, desta forma, pode-se obter facilmente a altura da barreira de potencial.

2.5.2.2 - Barreira de Potencial - Schottky: Capacitância-voltagem

Supondo que o material apresenta comportamento não-ôhmico, a barreira de potencial, neste caso, pode se comportar como uma *barreira Schottky*. Uma forma de se medir a altura de uma barreira deste tipo é por meio de aplicação de polarização reversas, vide Fig. 2.10.

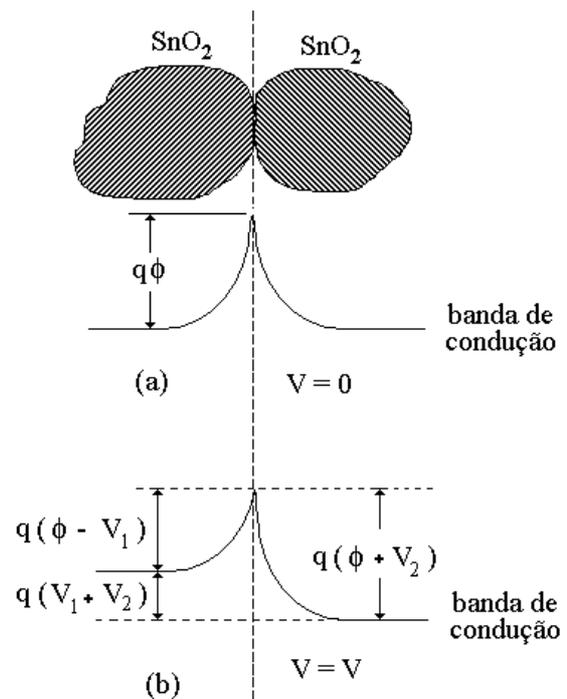


FIGURA 2.10 - Modelo de estrutura de bandas na região do contorno de grão.

Segundo MORRIS ¹⁰⁸, a altura de barreira, ϕ , e a concentração de portadores, N_d , podem ser calculadas a partir da construção do gráfico de $1/C^2$ em função de V .

A capacitância por unidade de área de um contorno de grão, C , é expressa como ¹⁰⁹

$$\frac{1}{C} = \left(\frac{2}{q\epsilon_s N_d} \right)^{1/2} \left[(\phi - V_1)^{1/2} + (\phi + V_2)^{1/2} \right] \quad (2.16)$$

em que q é a carga elétrica, ϵ_s a constante dielétrica, N_d a concentração de doadores, ϕ a altura de barreira, V_1 e V_2 são acréscimos do potencial da barreira.

Considerando que V_1 é um valor muito pequeno, o primeiro termo da equação 2.16 pode ser considerado constante, e V_2 é aproximadamente igual a voltagem aplicada V . Assim,

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0} \right)^2 = \frac{2}{q\epsilon_s N_d} (\phi + V) \quad (2.17)$$

na qual,

$$\frac{1}{C_0} = 2 \left(\frac{2\phi}{q\epsilon_s N_d} \right)^{1/2}, \quad (2.18)$$

$$V = V_1 + V_2 \approx V_2 \quad (2.19)$$

e

$$\epsilon_s = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.20)$$

em que ϵ_r é a permissividade relativa, para o SnO_2 ¹¹⁰ é aproximadamente igual a 13.5, ϵ_0 é a permissividade no vácuo.

A equação (2.17) deve ser corrigida por fatores geométricos para que haja uma correta correlação com os resultados obtidos pelas medidas experimentais. Então a expressão final torna-se,

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2p^2}{q\varepsilon_s N_d A^2} \left(\phi + \frac{V}{p}\right) \quad (2.21)$$

Nesta equação corrigida surgem dois novos fatores, em que A representa a área do eletrodo e p o número de barreiras existentes na seção transversal da amostra (espessura da amostra), expressado como,

$$p = L/d \quad (2.22)$$

Em que, L é a espessura da amostra, e d o diâmetro médio de grão.

O valor de C_0 pode ser considerado como sendo a capacitância por unidade de área de contorno obtida sem aplicação de campo elétrico ¹¹¹.

Se a barreira na região de contorno de grão obedecer este modelo, então, plotando um gráfico do termo da esquerda, expresso na equação 2.17, versus a voltagem aplicada, deve-se obter uma reta, da qual pode-se calcular a altura da barreira, ϕ , e a concentração de portadores, N_d .

A densidade de estados na interface entre os grãos de SnO_2 e a camada intergranular pode ser estimada por

$$N_{IS} = \left(\frac{2N_d \varepsilon_r \varepsilon_0 \phi}{q}\right)^{1/2} \quad (2.23)$$

Este método gera bons resultados referentes à caracterização de barreiras do tipo Schottky; então, se o sistema não apresentar um bom comportamento de acordo com o modelo, a barreira de potencial pode não ser Schottky.

A partir deste ponto será usada a seguinte notação:

- altura de barreira de potencial: ϕ
- concentração de portadores: N_d
- permissividade: $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$
- carga elétrica dos portadores: q

2.6 - Medidas das propriedades sensoras do SnO₂

As medidas relacionadas com as propriedades sensoras do dióxido de estanho puro e dopado foram realizadas utilizando-se uma câmara com volume fixo de 1400 cm³, Figura 2.11.



FIGURA 2.11. Sistema utilizado para a determinação das propriedades sensoras.

O controle da pressão na câmara é realizado por um sensor Pirani da Balzers, modelo TPR250, os fluxos dos gases são controlados por válvulas solenóides. As medidas foram obtidas na forma de resistência num multímetro digital Hewlett Packard, modelo 34401A, com limite máximo de detecção em resistência entre dois pontos de 120 MΩ. A temperatura na câmara é controlada por dispositivo controlador Gefram 500.

A Figura 2.12 ilustra a célula de medida das resistências em função da temperatura.

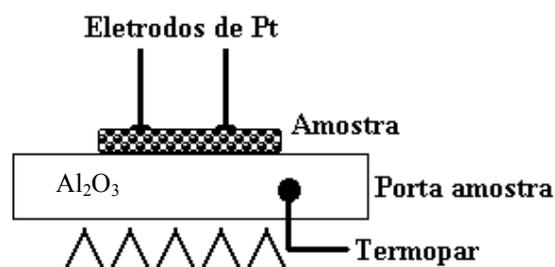


FIGURA 2.12 - Célula de medidas.

Para realização dos experimentos foram seguidas as seguintes etapas: inicialmente a câmara foi evacuada com o auxílio de uma bomba de vácuo, em seguida as amostras foram expostas a ciclos alternados de fluxo de ar sintético e, ar sintético mais o gás. O ciclo é composto de um fluxo de ar sintético (White Martins) de 669 mL.min⁻¹ por 10 (dez) minutos, seguido de um

fluxo misto de ar sintético e NO_x , também de $669 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 5 (cinco) minutos. Ao término de cada ciclo foram tomados os valores das resistências. Após os 10 minutos com ar sintético, tem-se o R_{ar} , e após os 5 minutos em exposição ao gás, tem-se o $R_{gás}$, a sensibilidade do sensor (S) foi determinada usando-se a equação abaixo,

$$S = \left| \frac{R_{gás} - R_{ar}}{R_{ar}} \right| \cdot 100 \quad (2.24)$$

Este procedimento foi utilizado para a determinação das propriedades sensoras do SnO_2 , como temperatura de trabalho e tempo de resposta para determinado gás.

Como visto anteriormente, uma das principais características dos sensores resistivos para gases baseados em óxidos semicondutores é que a sensibilidade ao gás varia consideravelmente com a temperatura, o que ratifica a importância em se determinar a temperatura de trabalho do sensor, ou seja, a temperatura na qual se obtenha uma maior sensibilidade a um dado gás, neste caso NO_x . A operação de sensores de SnO_2 a temperaturas abaixo de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pode reduzir sua vida útil, uma vez que o sensor fica mais susceptível ao envenenamento por gases fortemente oxidantes, como é o caso do NO_x . A operação em temperaturas superiores a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ fica comprometida, porque o número de elétrons promovidos à banda de condução por efeito térmico é bastante elevado, ocasionando interferências nas medidas, a quantidade de oxigênio adsorvida na superfície do óxido é reduzida sensivelmente e ainda pode ocorrer a oxidação térmica dos gases a ser analisados.

As pastilhas foram obtidas por prensagem isostática, em álcool isopropílico, sob pressão de 210 MPa. Esta mudança na forma de prensagem foi realizada no intuito de se obter um corpo de prova mais compacto. Esta mudança na forma de prensagem foi o suficiente para significantes alterações nas propriedades sensoras das amostras.

As amostras foram submetidas a uma mistura, em volume, de 0,2 % de NO_x , 80,0 % ar sintético e 19,8 % de N_2 (gás inerte diluente do NO_x) e foram determinadas as variações da sensibilidade ao NO_x com a temperatura para o SnO_2 dopado.

2.7 - Medidas da Atividade Catalítica do SnO_2

As análises cromatográficas em fase gasosa foram aplicadas no auxílio da determinação da atividade catalítica do dióxido de estanho puro e dopado mediante a oxidação do metanol, indicando quais os produtos formados e qual a influência da microestrutura do material e da presença de dopantes neste processo. As análises foram realizadas acoplando-se uma linha reacional, Figura 2.13, ao cromatógrafo a gás. Na linha reacional existe um reator, Figura 2.14, no qual o catalisador é colocado. Por meio de um fluxo de arraste o gás de interesse, no caso o metanol, chega ao reator, onde pode interagir com o catalisador. Em seguida o fluxo é direcionado ao cromatógrafo, onde se pode fazer a leitura dos produtos formados.

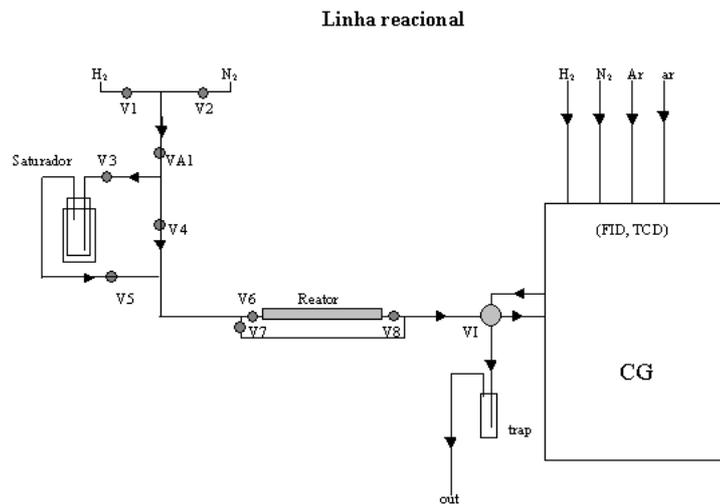


FIGURA 2.13 - Linha reacional utilizada para avaliação da atividade catalítica.

V = válvula esbora,
saturador (400 mL);

V_A = válvula agulha;

V_1 = Válvula de injeção do cromatógrafo

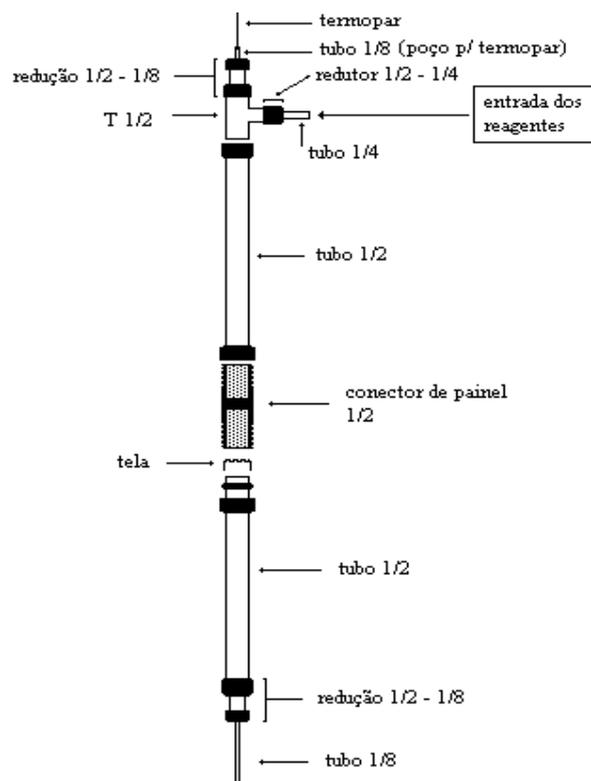


FIGURA 2.14 - Representação esquemática do reator.

As medidas foram realizadas em fase gasosa, com um reator diferencial contínuo de aço (sem costura), a pressão atmosférica. A contribuição catalítica do reator é insignificante. A injeção do metanol é efetuada através da passagem de um fluxo de argônio (99 %, fluxo de 30 cm³/min) pelo saturador, com temperatura de 8 °C.

As análises dos produtos foram realizadas através de cromatografia gasosa num equipamento SHIMADZU 8A GC, Porapak-Q, detetor de condutividade térmica (TCD).

CÁPITULO 3

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Caracterização dos Precursores

O citrato de estanho foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV). Para obtenção da medida utilizou-se um espectrofotômetro Bomem Michaelson, modelo 102. A amostra foi preparada na forma de pastilha, em KBr. As atribuições das bandas de absorção foram feitas através de comparação com os dados já existentes na literatura ^{112, 113}. As principais bandas observadas para o citrato de estanho obtido pelo método proposto por BESSO ⁸² estão expostas na Tabela 3.1.

Não foram observadas vibrações na região entre 1815 e 1785 cm^{-1} no espectro de IV do citrato de estanho sintetizado, vide Figura 3.1, características de íons cloretos ¹¹⁴, indicando que todo cloreto, formado como subproduto na preparação do citrato, foi eliminado; corroborando o resultado obtido com nitrato de prata.

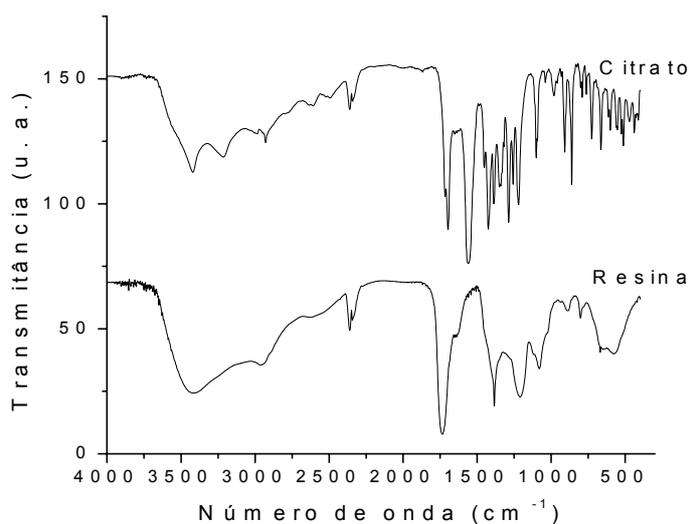


FIGURA 3.1 - Espectros de IV para o citrato de estanho e a resina polimérica, obtidos em pastilhas de KBr.

Na Tabela 3.1 estão expostas as principais bandas observadas para o citrato de estanho sintetizado.

TABELA 3.1 - Principais bandas do IV para o citrato de estanho sintetizado.

Banda (cm^{-1})	Atribuição
3421	Deformação axial O-H (H_2O)
1697	Deformação axial assimétrica C=O
1560	Deformação axial assimétrica do ânion carboxilato
1425	Deformação axial simétrica do ânion carboxilato
1288/663/600	Vibrações do Sn-OH
1220 – 862	Vibrações axiais C-C

O processo, desde a síntese da resina até a obtenção do material cristalino, foi acompanhado por análise térmica (TG/DSC), com o intuito de se determinar as melhores temperaturas de trabalho. Será exposto o comportamento térmico para a obtenção do SnO_2 puro. Os demais materiais dopados com 5% em mol de Ce, Y e La, apresentaram comportamento semelhante.

Analisando-se as curvas TG e DSC da resina, observa-se uma perda de massa inicial por volta de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (curva TG) atribuída a eliminação de água. Seguida de outra perda de massa, com início em aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$, referente a pirólise da resina¹¹⁵, vide Figura 3.2 (a). A partir destes resultados foi escolhida a temperatura para pirólise da resina de $300\text{ }^\circ\text{C}$.

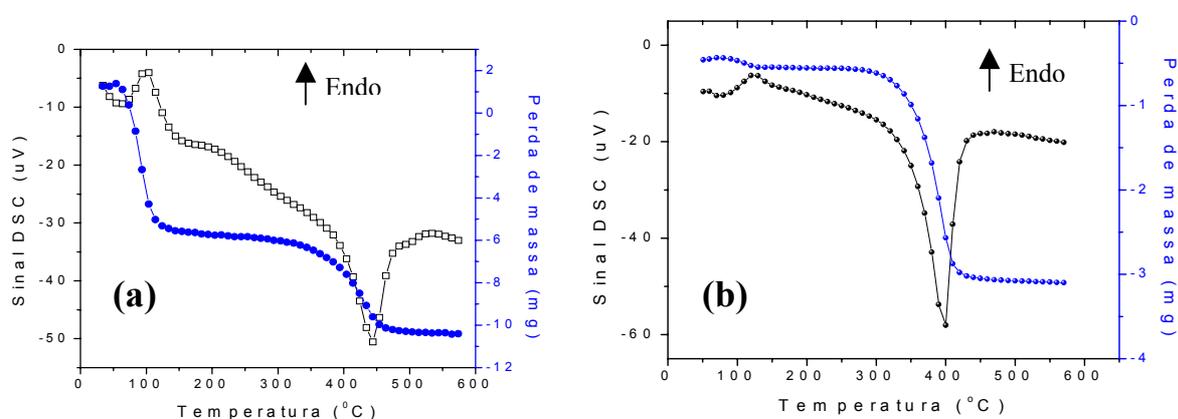


FIGURA 3.2 - Curvas TG e DSC da resina de estanho (a), e material pirolizado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas (b).

O material obtido da pirólise da resina foi desagregado em almofariz de ágata e peneirado (peneira de 100 mesh). Em seguida foram obtidas curvas de TG e DSC do precursor pirolisado para se determinar a melhor temperatura para eliminação do material orgânico e posteriores cristalizações.

As curvas de TG e DSC do carvão apresentam uma perda de massa inicial em torno de 100 °C (curva TG) atribuída à eliminação de água adsorvida, seguida de outra perda de massa brusca, entre 300 e 400 °C, referente à eliminação do material orgânico, Figura 3.2 (b). Com base nestes resultados foi escolhida a temperatura de 400 °C para eliminação do material orgânico.

3.2 - Caracterização Microestrutural das Nanopartículas

3.2.1 - Difração de Raios X

A difração de raios X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos, nanopartículas de SnO₂ não dopado (puro) e dopado com 5% em mol de Ce, Y e La. Os pós foram obtidos nas seguintes temperaturas: 550, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C.

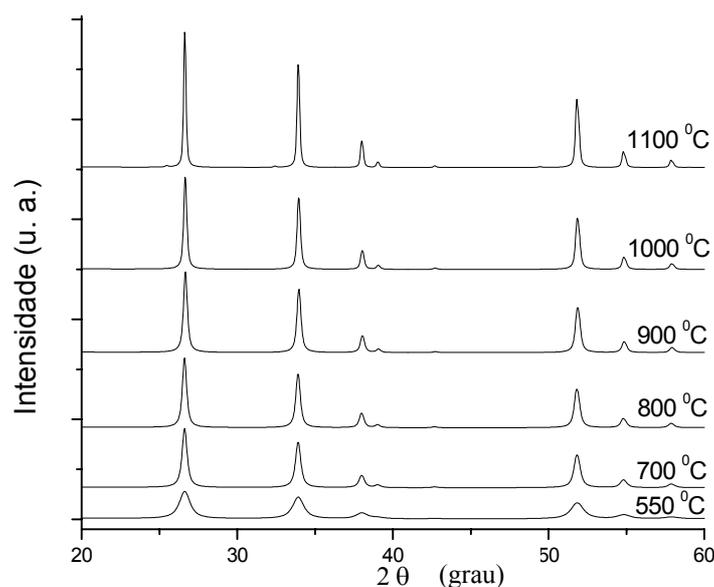


FIGURA 3.3 - Padrão de difração de raios X das nanopartículas de SnO₂ não dopadas tratadas a diferentes temperaturas por 2 horas.

A partir dos resultados de difração de raios X, Figura 3.3, pode-se identificar que as amostras são monofásicas, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal) para todos os pós de SnO_2 não dopados calcinados no intervalo de temperatura de 550 a 1100 $^\circ\text{C}$.

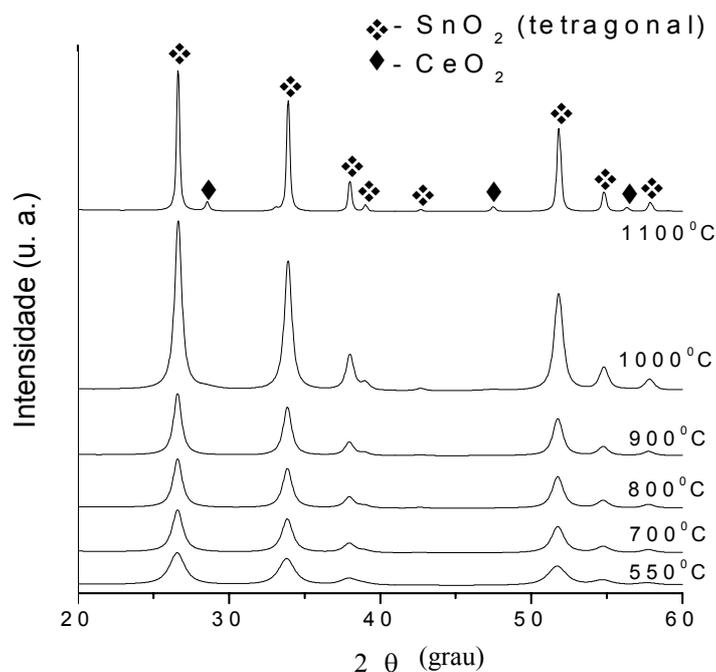


FIGURA 3.4 - Padrão de difração de raios X das nanopartículas de SnO_2 dopado com 5% de Ce tratadas a diferentes temperaturas por 2 horas.

Os resultados de difração de raios X, Figura 3.4, mostram que os pós de SnO_2 dopado com 5% de Ce tratados até 1000 $^\circ\text{C}$ são monofásicos, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. No caso do pó calcinado a 1100 $^\circ\text{C}$ por 2 horas, observou-se a formação de CeO_2 cúbico.

Analisando-se o padrão de difração dos pós de SnO_2 dopado com 5% de Ce observa-se que, em todos os casos, os picos apresentam-se alargados em relação aos picos de difração dos pós não dopados.

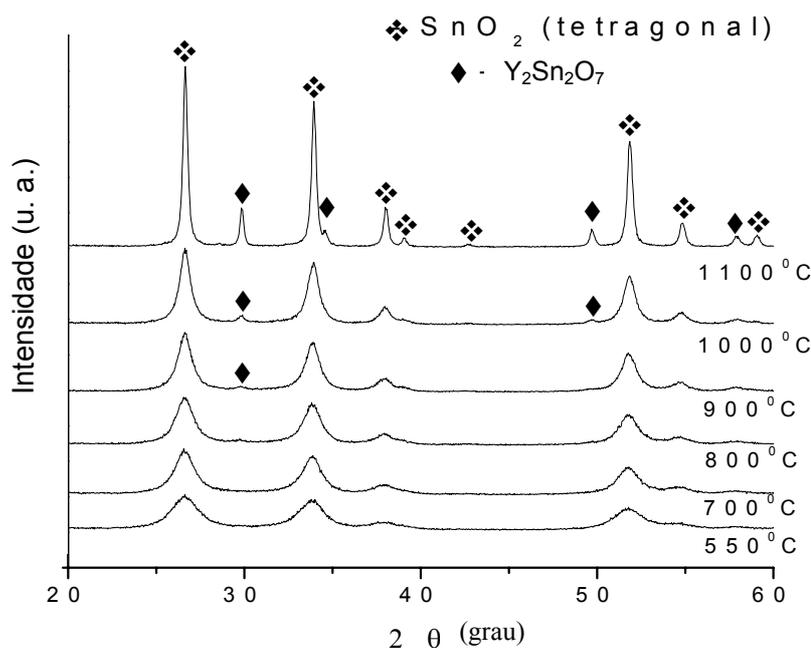


FIGURA 3.5 - Padrão de difração de raios X das nanopartículas de SnO_2 dopado com 5% de Y tratadas a diferentes temperaturas por 2 horas.

Neste caso, os resultados de difração de raios X, Figura 3.5, mostram que os pós de SnO_2 dopado com 5% de Y são monofásicos somente até $800\text{ }^\circ\text{C}$, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. A partir de $900\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a segregação de uma segunda fase identificada como $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

O padrão de difração dos pós de SnO_2 dopado com 5% de Y, também apresenta os picos de difração alargados em relação aos picos dos pós não dopados.

Na Figura 3.6 estão expostos os padrões de difração de raios X para os pós de SnO_2 dopado com 5% de La. Pode-se observar que os pós são monofásicos quando tratados até $1000\text{ }^\circ\text{C}$, como no caso do SnO_2 dopado com Ce, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. Quando tratado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se a segregação de $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, comportamento semelhante ao apresentado pelo SnO_2 dopado com La.

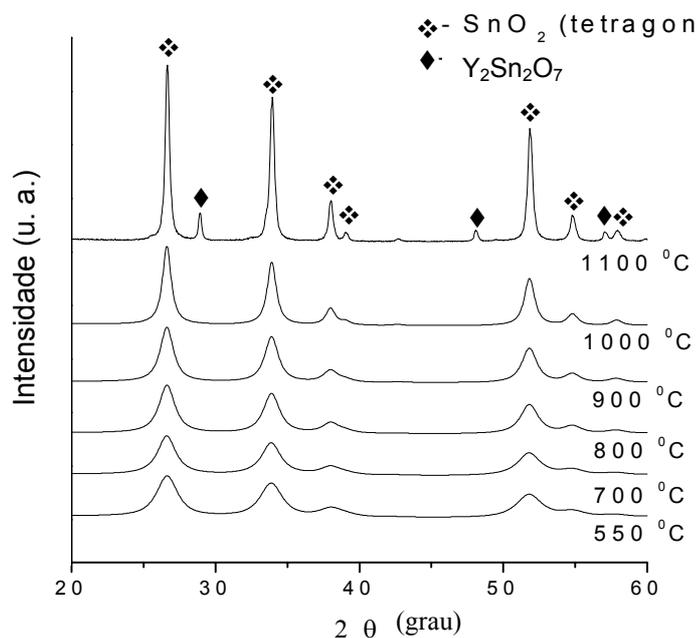


FIGURA 3.6 - Padrão de difração de raios X das nanopartículas de SnO_2 dopado com 5% de La tratadas a diferentes temperaturas por 2 horas.

O padrão de difração dos pós de SnO_2 dopado com 5% de La, da mesma forma que os outros pós dopados, apresentam os picos de difração alargados em relação aos picos dos pós não dopados.

A partir dos dados de difração de raios X observou-se que os valores dos tamanhos médios dos cristalitos das nanopartículas, calculados pelo método de Rietveld (Tabela 3.2), dos pós dopados com Ce, Y e La apresentaram-se bem menores que os valores para o pó não dopado, vide Figura 3.7. Sugerindo que os dopantes controlam o crescimento das grãos.

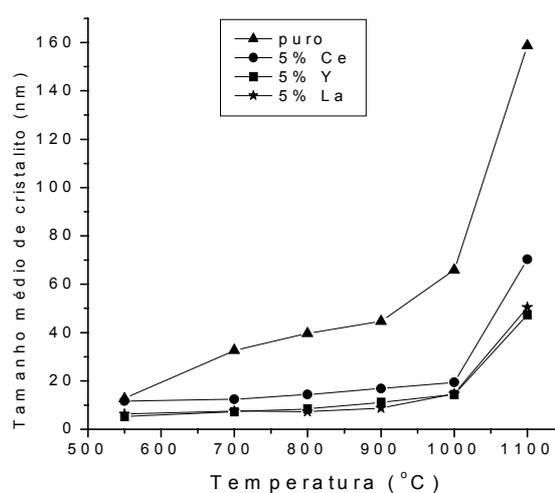


FIGURA 3.7 - Tamanho médio de cristalito dos pós em função da temperatura.

Os três dopantes apresentaram comportamento semelhante com respeito ao crescimento de grãos, sendo que o Y e o La tem um comportamento quase que idêntico.

Sabe-se que no caso dos pós dopados com Y e La ocorre segregação de estannatos, isto pode indicar que o Y está no reticulo cristalino de forma semelhante ao La, mesmo que o Y segregue numa temperatura mais baixa, enquanto que no Ce espera-se que este esteja na rede de forma diferente, uma vez que ocorre a segregação do CeO_2 ao invés de estannato.

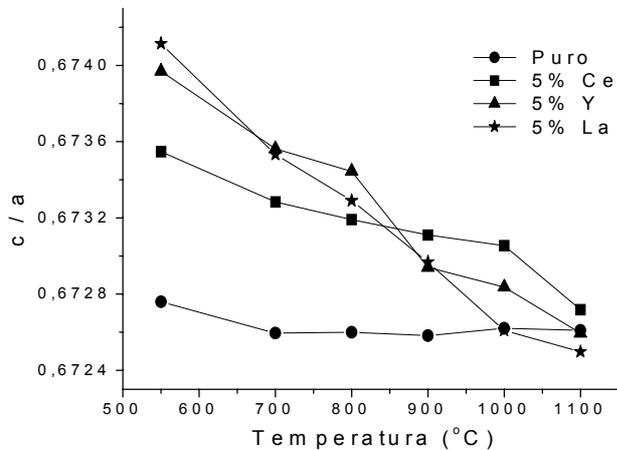


FIGURA 3.8. Tetragonalidade do retículo (c/a) em função da temperatura.

Analisando-se o perfil da curva da variação de c/a em função da temperatura, Figura 3.8, nota-se também que os pós dopados com Y e La apresentam comportamento semelhante. Em todos os casos, os valores de c/a dos pós dopados tendem a se aproximar do valor de c/a do pó não dopado.

Os pós tratados a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentam praticamente a mesma tetragonalidade, isto pode ser explicado pelo fato de que os dopantes estão segregados.

Um outro resultado importante está relacionado com a microdeformação na rede, vide Figura 3.9. Os pós dopados apresentam comportamento semelhante, ambos conduzindo a rede cristalina a uma relaxação com o aumento da temperatura. No caso do pó dopado com La tratado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ os valores das microdeformações são bem próximos dos valores para o pó não dopado. Uma explicação para este fato pode ser porque o raio iônico do La^{3+} tem valor quase que o dobro do Sn^{4+} , assim com o aumento da temperatura o La sai da rede para o contorno de grão.

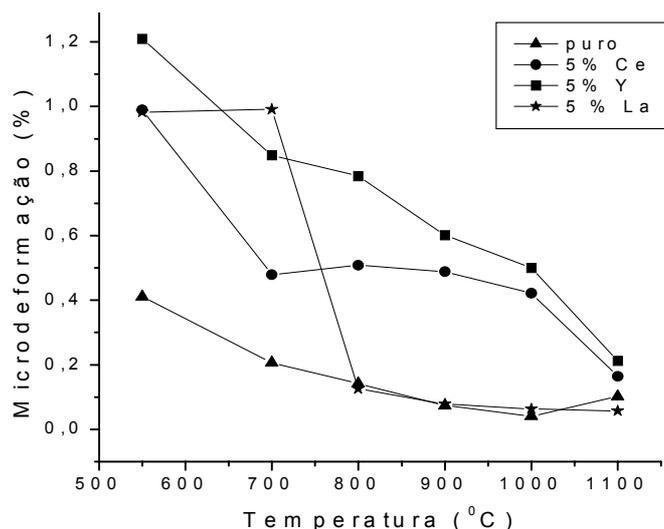


FIGURA 3.9 - Microdeformação da rede em função da temperatura.

TABELA 3.2. Resultados obtidos pelo método Rietveld para caracterização dos pós de SnO₂ (Puro) e dopado com 5% de Ce, Y e La.

Amostra	Cristalito (Å)	Micro-deformação	Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)	Parâmetros de rede (Å)	
					a = b	c
P550	127,3	0,411E-02	71,48	6,999	4,736	3,186
P700	326,5	0,207E-02	71,50	6,997	4,737	3,186
P800	396,9	0,142E-02	71,50	6,997	4,737	3,186
P900	447,1	0,742E-03	71,50	6,997	4,737	3,186
P1000	659,5	0,410E-03	71,49	6,998	4,737	3,186
P1100	1587	0,102E-02	71,50	6,997	4,737	3,186
Ce550	117,2	0,990E-02	71,97	6,952	4,745	3,196
Ce700	124,4	0,479E-02	71,86	6,962	4,743	3,193
Ce800	144,2	0,508E-02	71,93	6,955	4,745	3,194
Ce900	168,9	0,489E-02	71,85	6,963	4,743	3,193
Ce1000	194,6	0,422E-02	71,79	6,969	4,742	3,191
Ce1100	703,4	0,164E-02	71,57	6,990	4,738	3,187
La550	62,09	0,983E-02	71,79	7,016	4,740	3,195
La700	76,12	0,991E-02	71,69	7,025	4,739	3,192
La800	73,27	0,125E-02	71,66	7,028	4,739	3,191
La900	87,31	0,791E-03	71,63	7,032	4,739	3,189
La1000	146,5	0,629E-03	71,58	7,036	4,739	3,187
La1100	504,3	0,569E-03	71,57	7,039	4,737	3,185
Y550	52,16	0,121E-1	72,05	6,944	4,746	3,199
Y700	72,87	0,849E-02	71,93	6,955	4,744	3,196
Y800	83,90	0,784E-02	71,81	6,967	4,742	3,193
Y900	111,0	0,601E-02	71,73	6,974	4,741	3,191
Y1000	143,4	0,500E-02	71,61	6,986	4,739	3,189
Y1100	473,9	0,212E-02	71,52	6,996	4,737	3,186

Nota: Os códigos na Tabela 3.2 referentes às amostras são descritos como segue: P = SnO₂ não dopado (puro); Ce = SnO₂ dopado com 5% de Ce; La = SnO₂ dopado com 5% de La; Y = SnO₂ dopado com 5% de Y; 550 – 1100 representa as temperaturas de tratamento.

Na Tabela 3.2 estão expostos todos os resultados obtidos pelo método Rietveld para caracterização dos pós de SnO₂ (puro) e dopado com 5% de Ce, Y e La.

Todos os parâmetros de refinamento ficaram dentro do aceitável para cálculos de tal natureza. Foi escolhido um caso para servir como exemplo, refere-se ao SnO₂ tratado a 1100 °C. Na Figura 3.10 estão ilustrados os padrões de difração experimental e calculados, assim como o erro relativo entre os valores. Na Tabela 3.3 estão expostos os parâmetros de qualidade do Refinamento Rietveld para estas duas amostras.

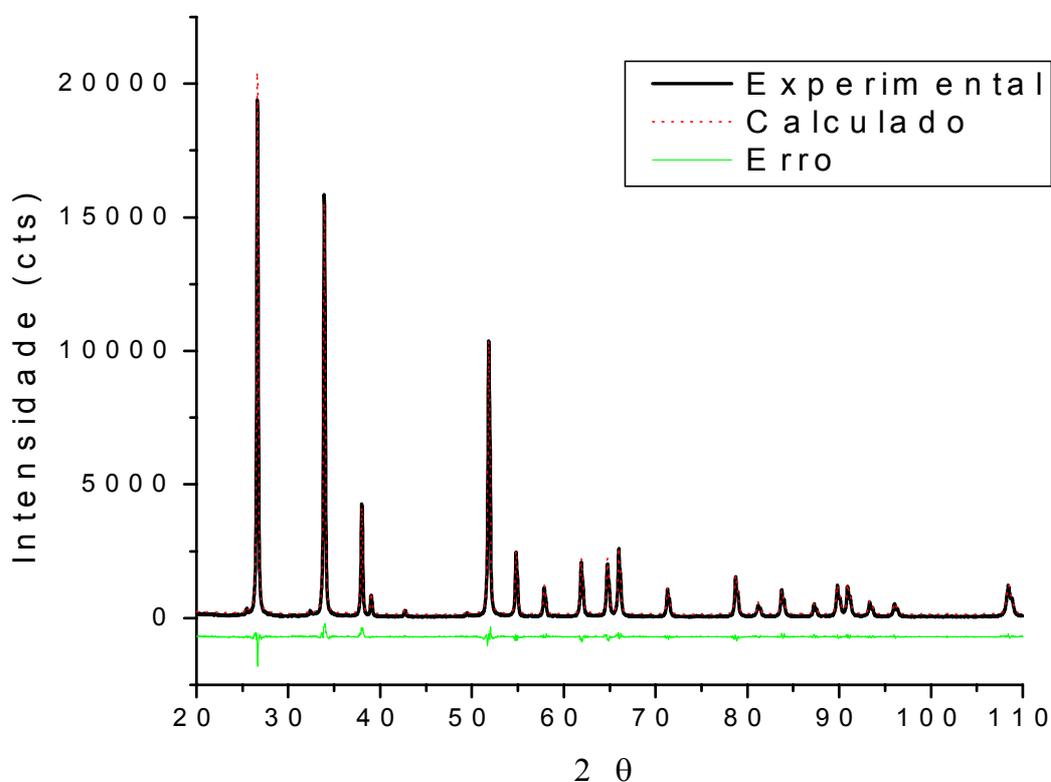


FIGURA 3.10 - Refinamento Rietveld para SnO₂ puro (a), e dopado com 5% de Y (b), tratados a 1100 °C por 2 horas.

TABELA 3.3 - Parâmetros de Convergência dos Refinamentos de Rietveld

Amostra	R_B	R_E (%)	R_P (%)	R_{wp} (%)	S
P1100	2,97	5,61	5,70	7,91	1,40

Nota: P = SnO₂ não dopado (puro); 1100 representa a temperatura de tratamento em °C.

Os parâmetros expostos na Tabela 3.3, para os pós de SnO₂ puro e dopado com Y, tratados a 1100 °C por duas horas, evidenciam a qualidade dos refinamentos Rietveld. As demais amostras seguiram a mesma tendência.

O tamanho médio de cristalito varia com a temperatura, até 1000 °C, de forma linear para os pós dopados. Quando os pós são tratados a 1100 °C apresentam um aumento brusco no tamanho médio dos cristalitos, isto pode está relacionado com o processo de segregação de uma segunda fase ¹¹⁵. Mesmo assim, o tamanho médio dos cristalitos dos pós dopados equivalem a cerca de um terço do valor apresentado pelo pó não dopado.

A adição de dopantes para controle de propriedades microestruturais de materiais vem sendo desenvolvido por vários pesquisadores. SANGALETTI e colaboradores ⁷¹ doparam o dióxido de estanho (sintetizado por co-precipitação) com 10% de V₂O₅. Eles observaram que a presença do dopante retarda o crescimento de grão, mas quando ocorre a segregação do vanádio (900 °C) o tamanho médio de cristalito torna-se bem maior que o do SnO₂ não dopado, ao contrário do que acontece no caso do Ce, Y e La. A microdeformação do material, como no nosso caso, diminui com o aumento da temperatura aproximando-se do valor do SnO₂ não dopado.

De acordo com SANTILLI e colaboradores ⁷², o CuO (0,7 e 5% em mol) forma uma solução sólida com o SnO₂ gerando uma estrutura estressada, microdeformação menor que 0,15 %, que retarda o crescimento do cristalito com a elevação da temperatura. No caso do Y tem-se cerca de 1,2 % de microdeformação no pó tratado a 550 °C por duas horas, mas este apresenta tamanho médio de cristalito bem menor.

A adição de manganês (0,3, 0,5, 0,7 e 1,0 % em mol) ao dióxido de estanho, pelo método dos precursores poliméricos, apresentou considerável diminuição no tamanho médio de cristalito com o aumento da quantidade de Mn, e segregação no contorno de grão de amostras sinterizadas com aumento da temperatura ³⁵. LEITE e colaboradores ¹³ doparam o SnO₂ com 5% em mol de

Nb_2O_5 , também pelo método dos precursores poliméricos, e observaram uma diminuição no tamanho médio de cristalito, e ainda, um aumento considerável na área superficial, mais do dobro, quando comparada com o SnO_2 não dopado.

Observa-se que a relação entre os parâmetros de rede, c/a , com o aumento de temperatura para os pós dopados diminuem até se aproximar ao valor teórico do SnO_2 , como consequência da eliminação de defeitos da rede.

3.2.2 - Análises de Adsorção/dessorção de N_2

As nanopartículas de SnO_2 puro e dopado com Ce, Y e La, tratadas a 550°C apresentam isotermas de adsorção do tipo IV e histerese de adsorção-dessorção do tipo H1, Figura 3.11, que é típica de materiais que contém poros cilíndricos abertos de diâmetros maiores que 2 nm, denominados mesoporos⁹⁴.

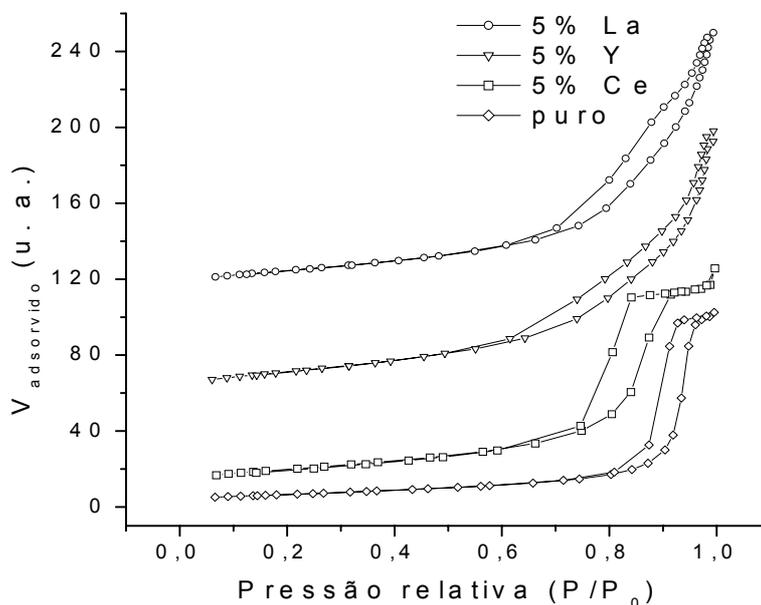


FIGURA 3.11 - Isotermas de adsorção-dessorção dos pós de SnO_2 puro e dopados calcinados a 550°C por 2 horas.

A presença de histerese nas isotermas de adsorção/dessorção, para os pós de SnO₂ puro e dopados, sugere a existência de aglomerados nos materiais. As nanopartículas de SnO₂ puro e dopada com 5% de Ce apresentaram uma distribuição de poro com cerca de 26 e 14 nm de diâmetros mais freqüentes, respectivamente, vide Figura 3.12 (a) e (b). Já as nanopartículas dopadas com Y e La apresentaram duas populações de poros, Figura 3.12 (c) e (d), uma predominante com cerca de 14 e 12 nm de diâmetros mais freqüentes, respectivamente, e outra menos pronunciada entre 30 e 40 nm, em ambos os casos.

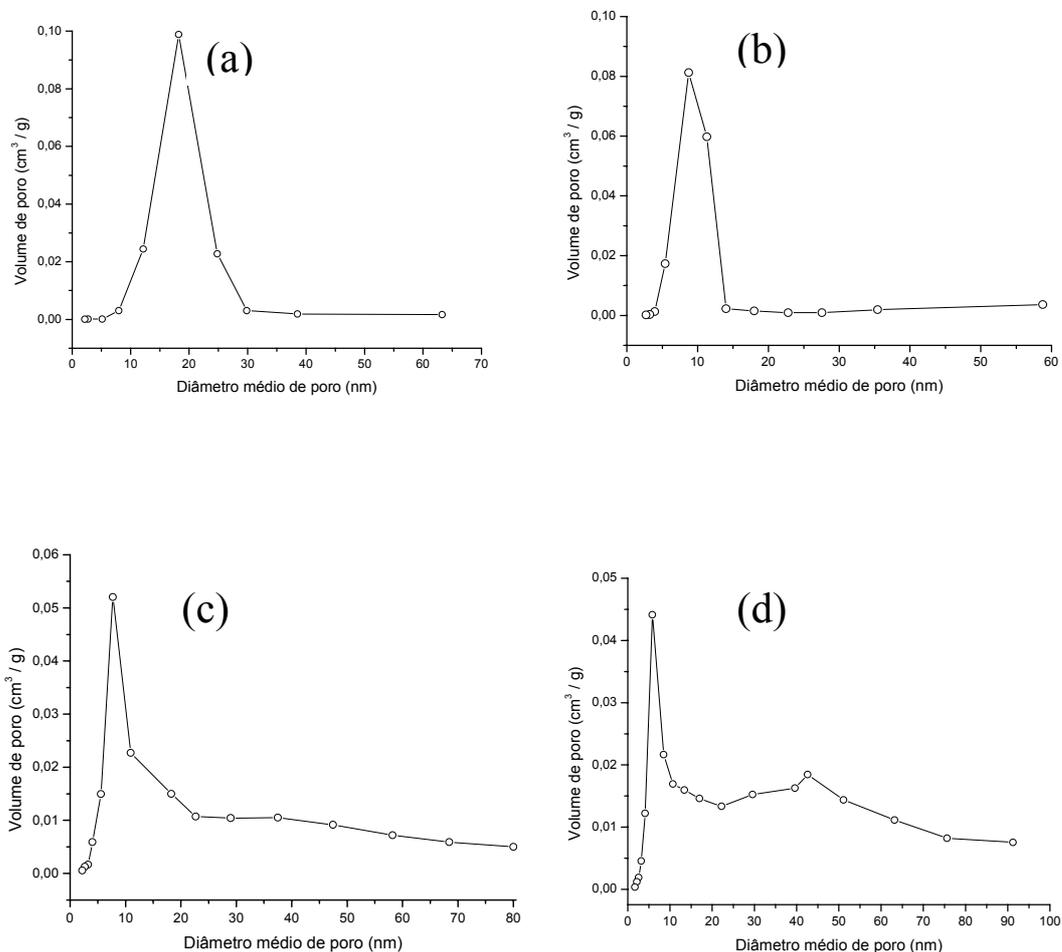


FIGURA 3.12 - Distribuição de tamanhos de poros para as nanopartículas de SnO₂ puro (a) e dopadas com 5% de Ce (b), 5% de La (c) e 5% de Y (d), calcinadas a 550 °C por 2 horas.

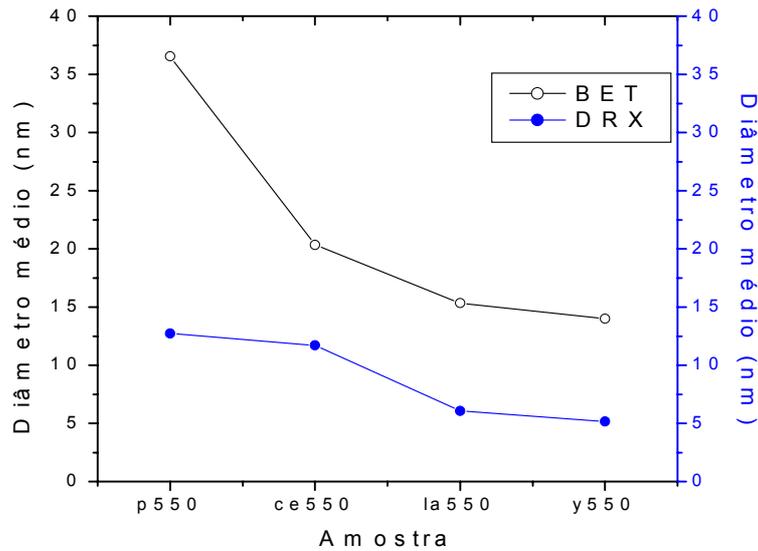


FIGURA 3.13 - Diâmetros médios de cristalitos, calculados por BET e DRX (método de Scherrer), dos pós de SnO_2 puro e dopados.

Os diâmetros médios de cristalitos calculados usando isotermas de adsorção (BET), Figura 3.13, apresentaram-se cerca de três vezes maiores do que os diâmetros (tamanho de cristalito) calculados pelo método de Scherrer - dados de difração de raios X.

Na Tabela 3.4 estão expostos os resultados obtidos através das isotermas de adsorção/dessorção para os pós obtidos.

TABELA 3.4 Resultados da análise de BET para os pós de SnO_2 puro e dopados.

Amostra	Partículas		Poros		
	Área superficial (m^2/g)	Diâmetro médio (nm)	Diâmetro mais freqüente (nm)	Área (m^2/g)	Volume (cm^3/g)
P550	23,6	36,5	18,2	$9,90 \times 10^{-1}$	$1,82 \times 10^{-3}$
Ce550	48,4	20,3	8,75	$7,62 \times 10^{-2}$	$6,39 \times 10^{-4}$
La550	56,4	15,3	7,73	$2,42 \times 10^{-2}$	$4,56 \times 10^{-4}$
Y550	62,5	14,0	5,85; 42,6	$7,43 \times 10^{-2}$	$9,42 \times 10^{-4}$

3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As observações das imagens de MET revelaram diferenças no tamanho, e em alguns casos, na forma das nanopartículas. Na Figura 3.14 (a), na imagem de alta resolução das nanopartículas de SnO₂ não dopado pode-se observar a presença de cristalitos esféricos, quase esféricos e até facetados de diâmetro médio em torno de 8 nm, com a maioria das partículas distribuídas entre 4 e 15 nm de diâmetro, Figura 3.18 (a). DIÉGUEZ e colaboradores¹¹⁶ obtiveram por precipitação nanopartículas de SnO₂ a 450⁰C com tamanho de cristalito um pouco maior, mas apresentaram as mesmas formas estruturais: esféricas, quase esféricas e em alguns casos facetadas. O padrão de difração de elétrons, Figura 3.14 (c), apresenta os halos de difração, referentes aos principais planos da estrutura tetragonal do SnO₂ (cassiterita)¹¹⁷. Também foram obtidas imagens de baixo aumento, Figura 3.14 (b), com o intuito de se realizar medidas estatísticas de contagem. Nestas imagens pode-se observar a existência de aglomerados.

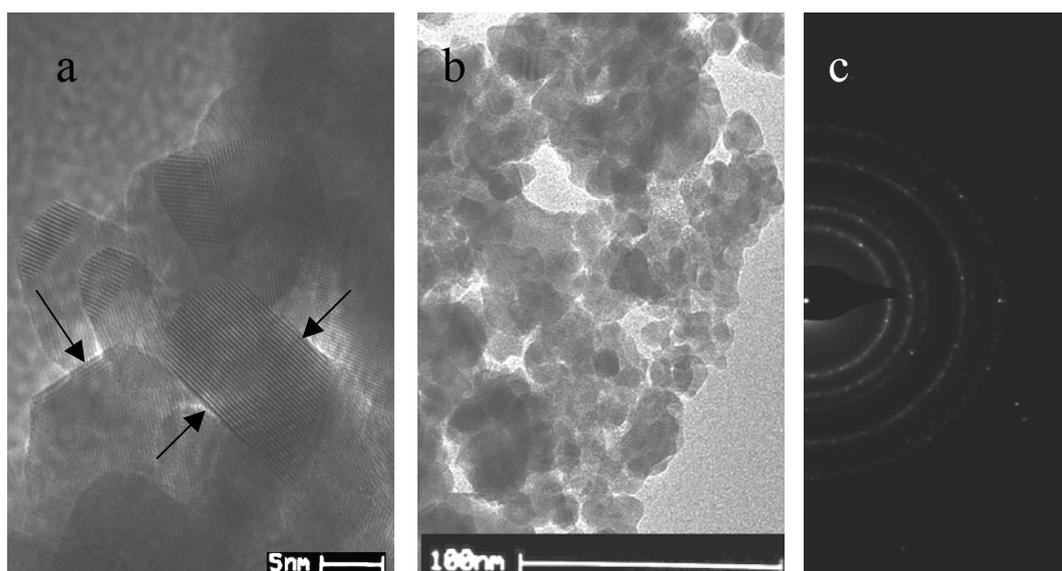


FIGURA 3.14 - Imagens de MET de alta resolução (a), baixo aumento (b) e padrão de difração de elétrons (c) das nanopartículas de SnO₂ não dopado.

As imagens de MET das nanopartículas de SnO₂ dopado com Y apresentaram diferenças no tamanho e na forma das nanopartículas em relação às partículas do SnO₂ não dopado. As nanopartículas apresentam cristalitas mais esféricas, Figura 3.15 (a), com diâmetro médio em torno de 5 nm, e uma distribuição de tamanho bem estreita, com quase 100% das nanopartículas entre 3 e 8 nm, Figura 3.18 (b). O padrão de difração de elétrons, Figura 3.15 (c), apresenta os halos de difração, referentes aos principais planos da cassiterita. Nas imagens de baixo aumento, Figura 3.15 (b), pode-se observar a existência de aglomerados.

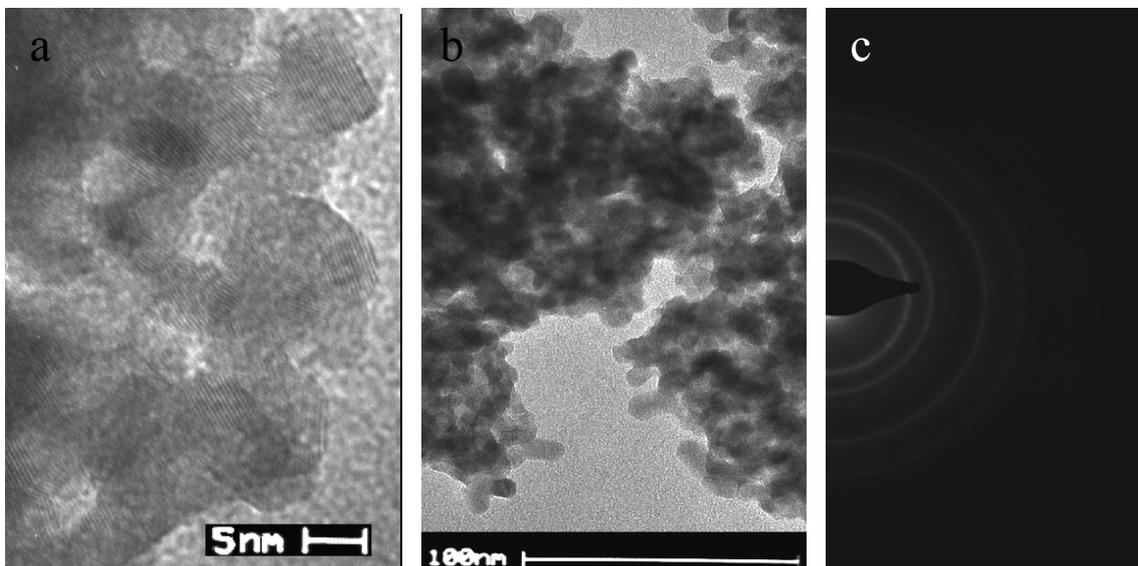


FIGURA 3.15 - Imagens de MET de alta resolução (a), baixo aumento (b) e padrão de difração de elétrons (c) das nanopartículas de SnO₂ dopado com Y.

Pode-se observar nas imagens de MET que as nanopartículas de SnO₂ dopado com Ce apresentaram-se um pouco alongadas, enquanto no caso do La as nanopartículas apresentam cristalitas mais esféricas, Figuras 3.16 (a) e 3.17 (a), com diâmetros médio em torno de 8 e 6 nm, respectivamente, vide Figuras 3.18 (c) e (d). Os padrões de difração de elétrons, Figuras 3.16 (c) e 3.17 (c), apresentam os halos de difração, referentes aos principais planos da

estrutura tetragonal do SnO_2 (cassiterita). Nas imagens de baixo aumento, Figuras 3.16 (b) e 3.17 (b), também podem ser observadas a existência de aglomerados.

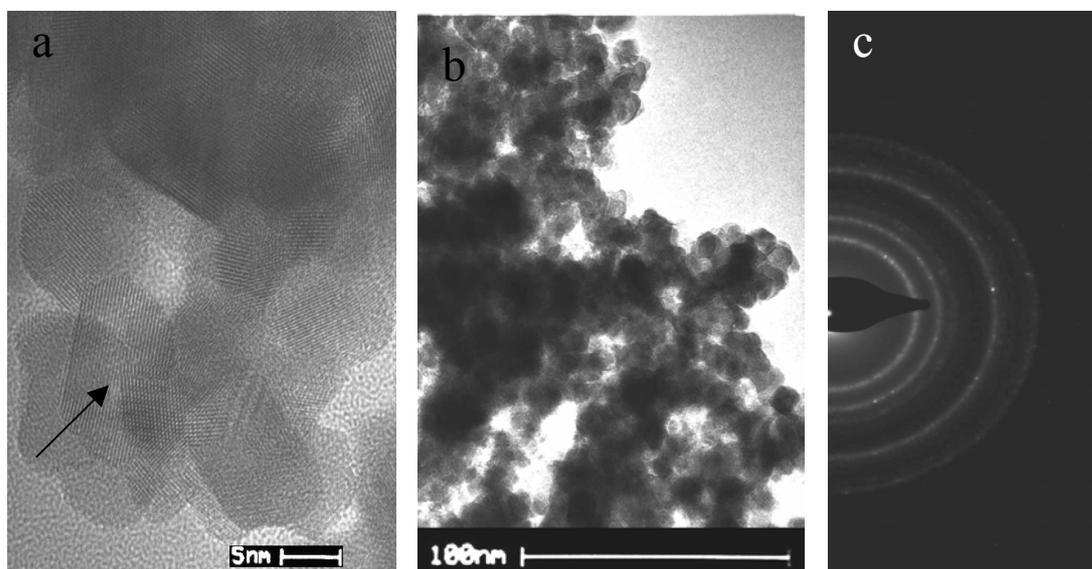


FIGURA 3.16 - Imagens de MET de alta resolução (a), baixo aumento (b) e padrão de difração de elétrons das nanopartículas de SnO_2 dopado com Ce.

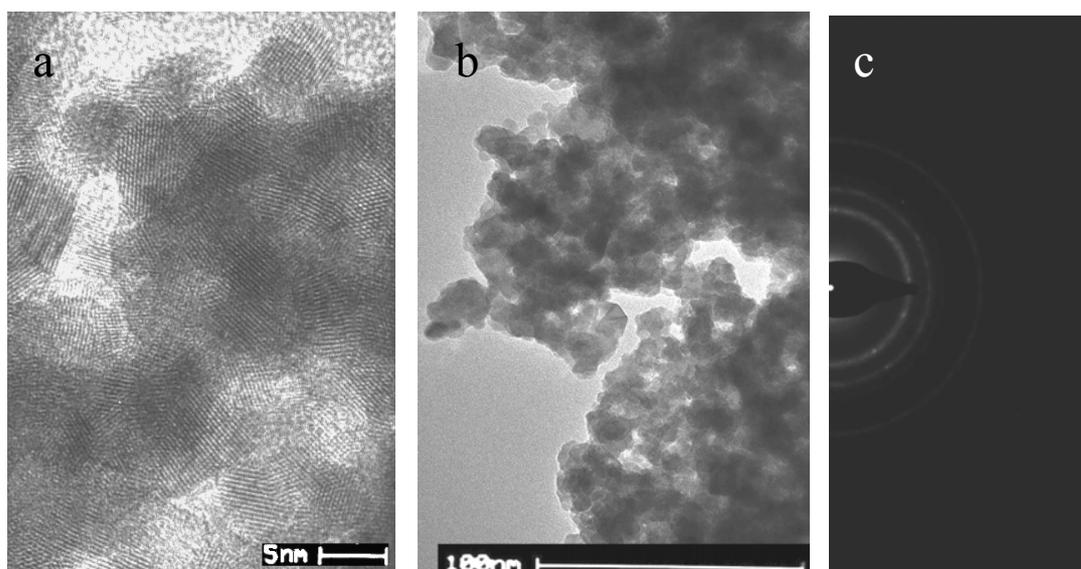


FIGURA 3.17 - Imagens de MET de alta resolução (a), baixo aumento (b) e padrão de difração de elétrons das nanopartículas de SnO_2 dopado com La.

Weber¹¹⁸ atribuiu a presença de aglomerados ao método de preparação. Porque uma grande quantidade de calor é liberada durante a eliminação do material orgânico, e também a alta reatividade de partículas nanométricas, que tendem a minimizar a tensão superficial formando aglomerados.

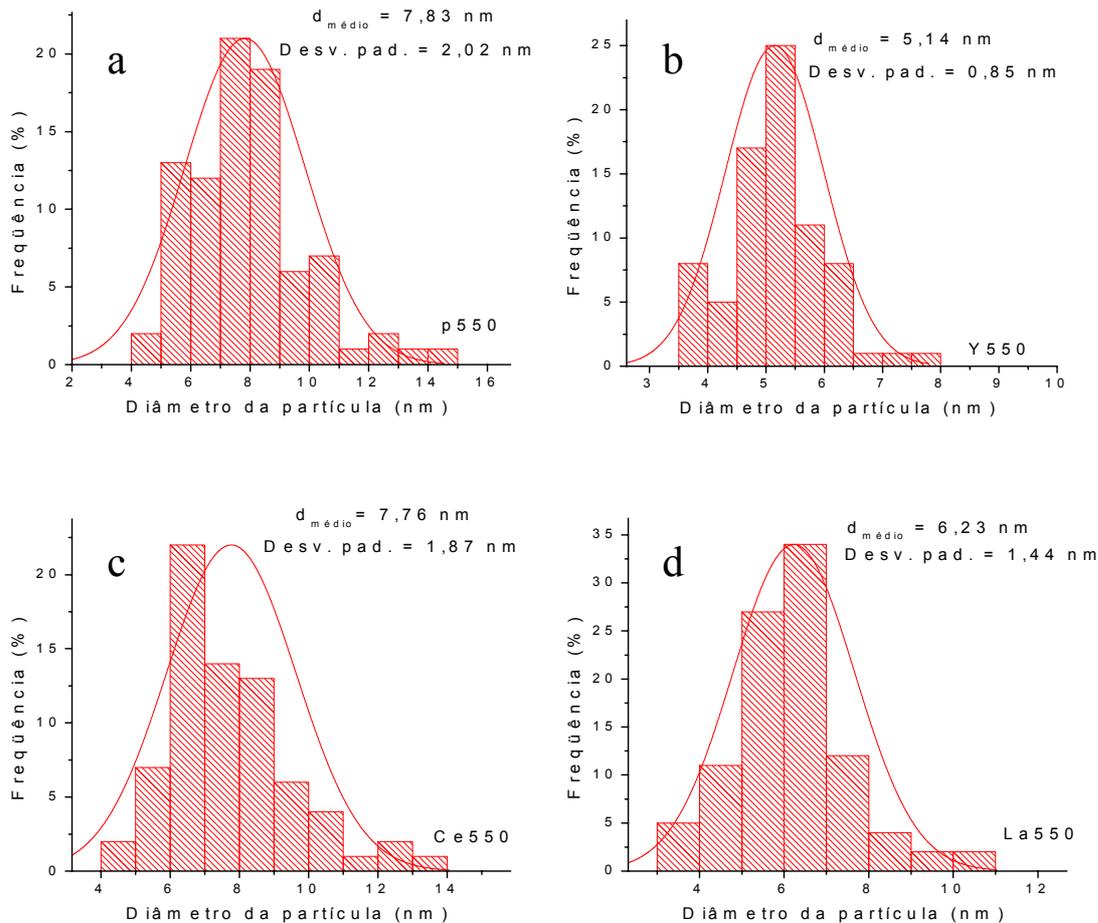


FIGURA 3.18 - Distribuição dos diâmetros das nanopartículas de SnO_2 puro (a) e dopado com 5% de Y (b), Ce (c) e La (d), tratadas a 550°C por 2 horas.

As nanopartículas de SnO_2 puro e dopado com 5% mol de Ce, Y e La são monofásicos até 800°C , observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. A partir de 900°C tem início a segregação de segundas fases como CeO_2 , $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ para as

nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ce, Y e La, respectivamente. O processo de segregação de segunda fase e separação de fase está ilustrado na Figura 3.19.

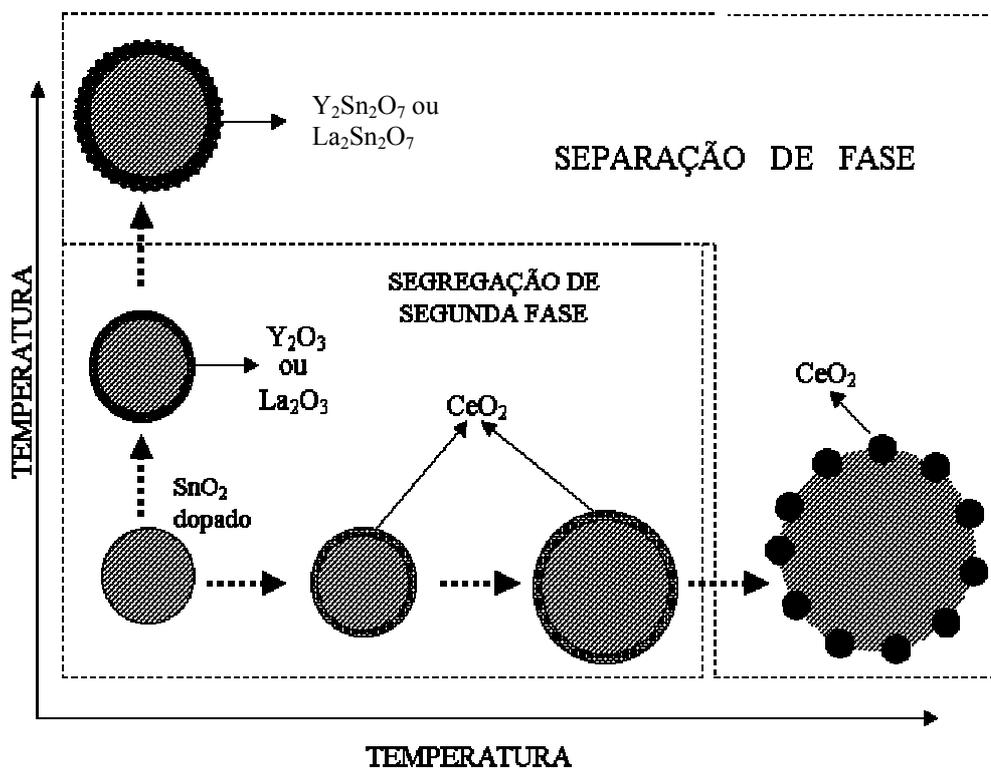


FIGURA 3.19 – Esquema do processo de segregação de segunda fase e separação de fase nas nanopartículas de SnO_2 .⁶²

O método utilizado, precursor polimérico, seguido do tratamento térmico controlado, resultou na obtenção de dióxido de estanho nanoestruturado com alta estabilidade térmica contra crescimento de partículas. Observa-se que até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ as nanopartículas de SnO_2 dopadas apresentam tamanho médio de cristalitos menores que 20 nm . Estes resultados mostram claramente que dopantes como terras raras (Ce, La e Y) podem ser usados estabilizar o SnO_2 contra o crescimento de partícula a altas temperaturas. A permanência em escala nanométrica a altas temperaturas é uma característica muito importante do material, principalmente, porque se mantém uma alta área específica. Além disso, por este método é possível modificar a superfície do material conferindo-lhe qualidades peculiares para determinadas aplicações, tais como, em catalisadores e sensores de gás.

3.3 - Obtenção e Caracterização Microestrutural das Pastilhas

As pastilhas (compactos cerâmicos) foram preparadas por prensagem uniaxial dos pós tratados a 550 °C por 2 horas, em molde de 9 mm de diâmetro, com pressão de 210 MPa. Em seguida as amostras foram sinterizadas por duas horas a 550 °C em atmosfera de ar e caracterizadas por difração de raios X, BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As pastilhas não densificaram depois do tratamento térmico. Na Tabela 3.5 estão apresentados os valores das densidades das pastilhas tratadas termicamente.

TABELA 3.5 - Densidades aparentes das pastilhas de SnO₂ puro (P55) e dopado com 5% de Ce (Ce55), Y (La55) e La (Y55).

Amostra	Densidade (g/cm ³)	% Densidade teórica
P55	4,55	64,0
Ce55	4,76	68,4
La55	4,32	62,3
Y55	3,78	55,2

Nas análises dos resultados de difração de raios X, Figura 3.20, pode-se identificar que as amostras são monofásicas, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal) para todas as pastilhas de SnO₂ não dopado e dopado com 5% de Ce, Y e La, tratadas a 550 °C por duas horas.

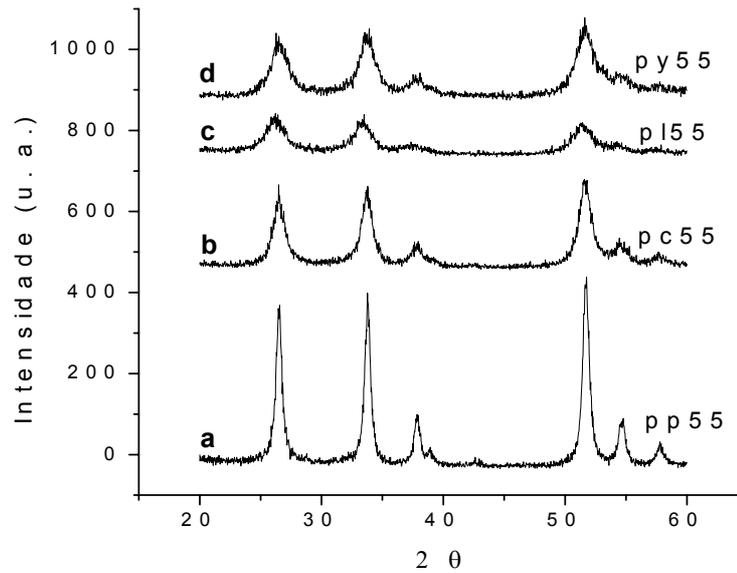


FIGURA 3.20 - Padrão de difração de raios X das pastilhas de SnO_2 pura (a) e dopadas com Ce (b), Y (c) e La (d), sinterizadas a 550°C por 2 horas.

Na Tabela 3.6 estão expostos os valores do tamanho médio de cristalitos, usando-se a equação de Scherrer, para os planos de difração (110) e (101). Nota-se que os valores encontrados para o plano (101) são sensivelmente maiores, isto está relacionado com a presença de microdeformações neste plano.

TABELA 3.6 - Tamanhos médios de cristalitos das pastilhas sinterizadas.

Amostra	Tamanhos médios de cristalitos (nm)	
	Plano (110)	Plano (101)
P55	16	35
Ce55	8,5	18
La55	5,0	9,0
Y55	6,0	13

A pastilha de SnO_2 puro tratada a 550°C apresenta isoterma de adsorção do tipo IV e histerese de adsorção-dessorção do tipo H1, Figura 3.21, que é típica de materiais que contém poros cilíndricos abertos. Em todos os casos, pode ser observada a presença de um ponto destacado em altos valores de P/P_0 , este fato está relacionado à condensação do gás fora dos poros entre as partículas, evidenciando a existência de poros entre os aglomerados. A pastilha de SnO_2 puro apresenta um tipo de poro mais freqüente com cerca de 27 nm de diâmetro médio, vide Figura 3.22.

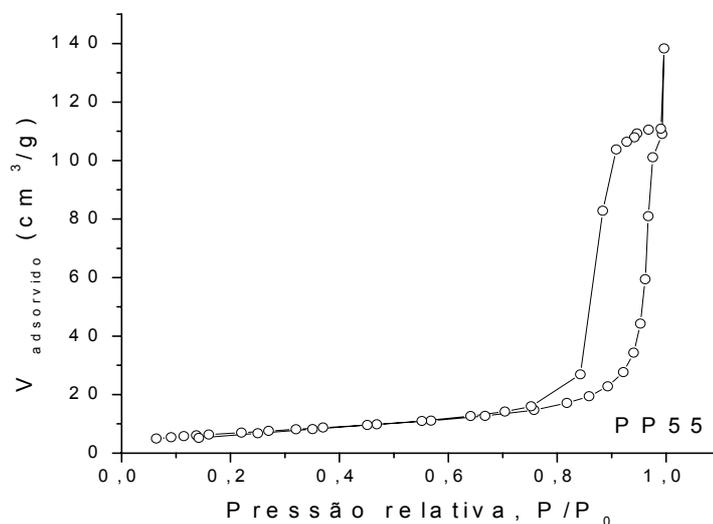


FIGURA 3.21 - Isoterma de adsorção-dessorção da pastilha de SnO_2 puro tratada a 550°C por 2 horas.

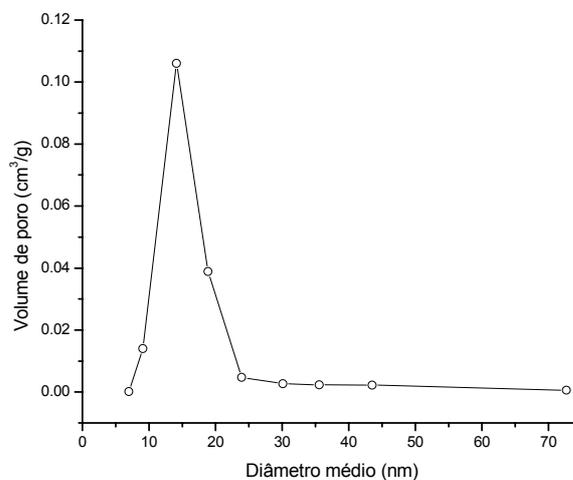


FIGURA 3.22 – Distribuição de tamanhos de poros na pastilha de SnO_2 puro.

No caso da pastilha de SnO_2 dopada com 5% de Ce tratada a 550°C , observa-se uma isoterma de adsorção do tipo IV e histerese de adsorção-dessorção que se assemelha com o tipo H1 e H3, Figura 3.23, indicando que o material apresenta poros de formas diferentes, ou seja, poros cilíndricos abertos (H1) e em forma de cunha ou cone (H3).

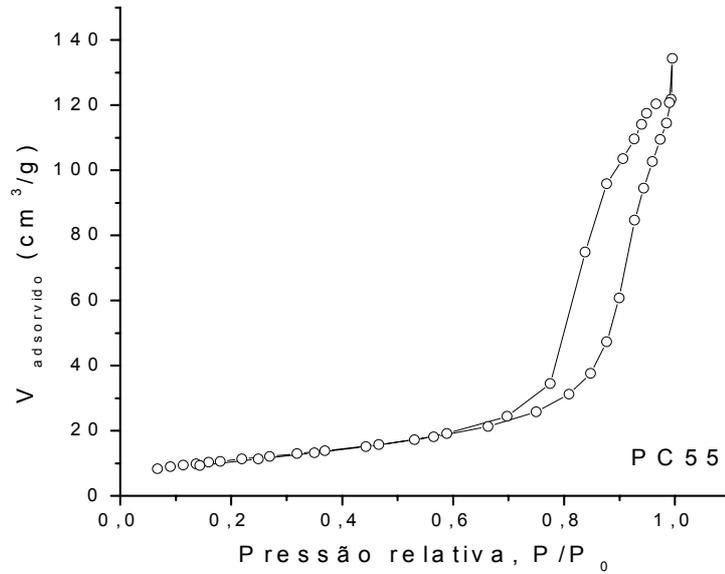


FIGURA 3.23 - Isoterma de adsorção-dessorção da pastilha de SnO_2 dopada com 5% de Ce tratada a 550°C por 2 horas.

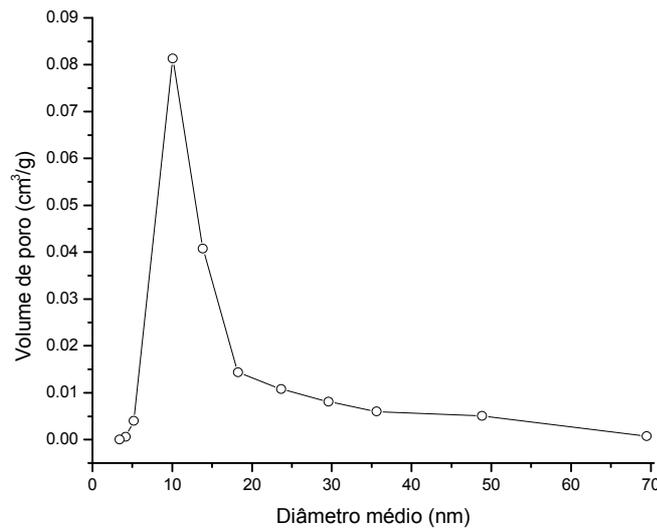


FIGURA .24 - Distribuição de tamanhos de poros na pastilha de SnO_2 dopada com 5% de Ce.

A pastilha de SnO_2 dopada com 5% de Ce apresenta um único tipo de poro com cerca de 19 nm de diâmetro médio, vide Figura 3.24

A pastilha de SnO_2 puro tratada a 550°C apresenta isoterma de adsorção do tipo IV e histerese de adsorção-dessorção do tipo H3, Figura 3.25, que é típica de materiais que contém poros em forma de cunha ou cone.

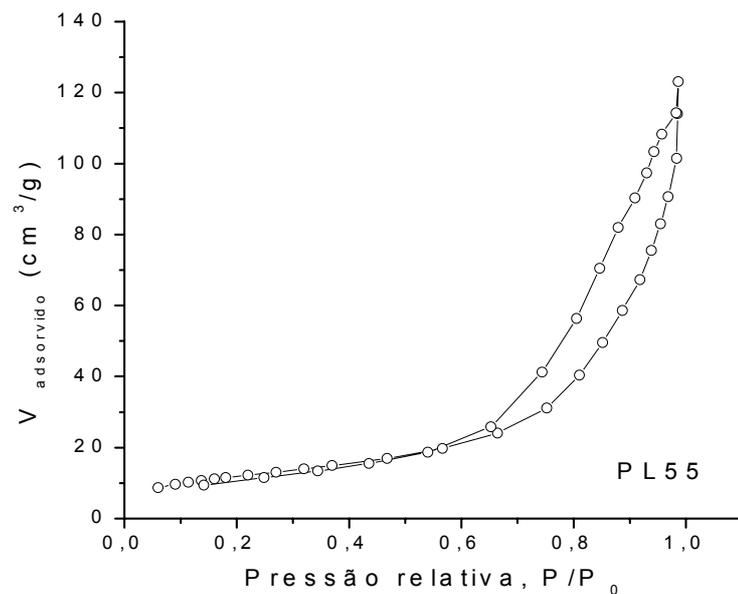


FIGURA 3.25 - Isoterma de adsorção-dessorção da pastilha de SnO_2 dopada com 5% de La tratada a 550°C por 2 horas.

A pastilha de SnO_2 dopada com 5% de La apresenta uma distribuição de poros mais freqüentes, Figura 3.26 (dessorção), com cerca de 10 nm de diâmetro médio.

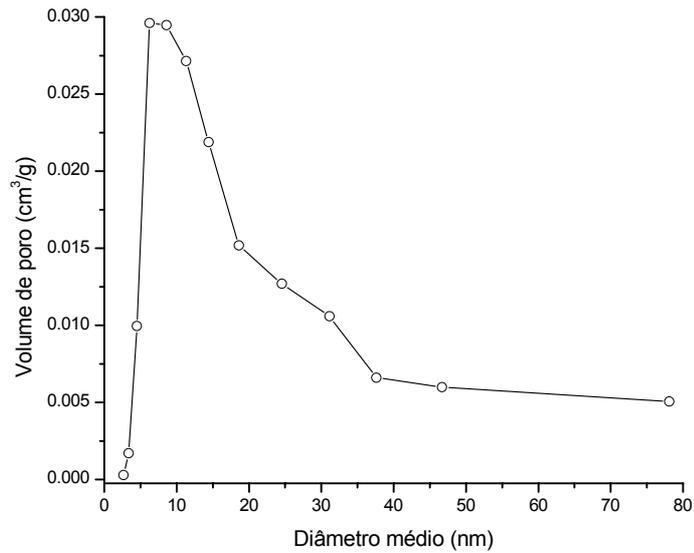


Figura 3.26 - Distribuição de tamanhos de poros na pastilha de SnO₂ dopada com 5% de La.

A pastilha de SnO₂ dopada com 5% de Y tratada a 550⁰C apresenta isoterma de adsorção do tipo II e histerese de adsorção-dessorção do tipo H1, Figura 3.27, que é típica de materiais que contém poros cilíndricos abertos.

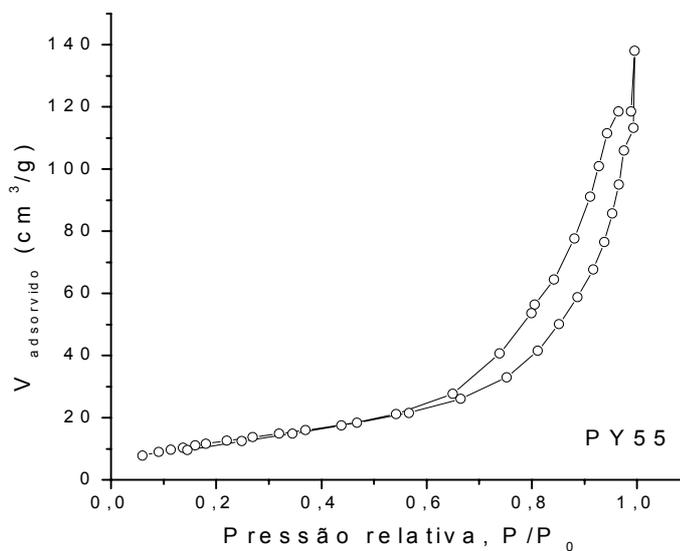


FIGURA 3.27 - Isoterma de adsorção-dessorção da pastilha de SnO₂ dopada com 5% de Y tratada a 550 °C por 2 horas.

A pastilha de SnO₂ dopada com 5% de Y apresenta uma distribuição de poros, Figura 3.28, com três tipos de poros mais freqüentes, a primeira com diâmetro médio por volta de 10 nm, uma segunda em cerca de 20 nm e uma última entre 40 e 50 nm.

Na Tabela 3.7 estão expostos os resultados obtidos através das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

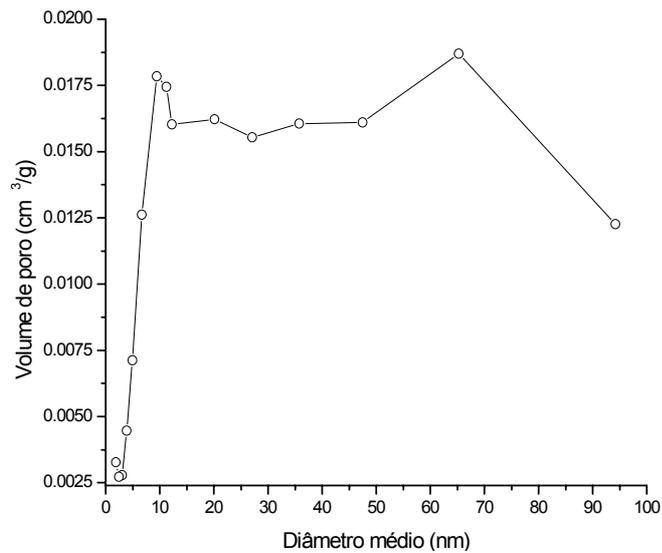


FIGURA 3.28 - Distribuição de tamanhos de poros na pastilha de SnO₂ dopada com 5% de Y.

TABELA 3.7 - Resultados da análise de BET para as pastilhas de SnO₂ puro e dopados.

Amostra	Partículas		Poros		
	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro médio (nm)	Diâmetro mais freqüente (nm)	Área (m ² /g)	Volume (cm ³ /g)
PP55	25,2	34,3	14,1	2,18	1,49 x 10 ⁻³
PC55	40,4	21,3	10,0	1,32	1,26 x 10 ⁻³
PL55	43,5	19,9	6,30	0,742	9,55 x 10 ⁻⁴
PY55	47,7	18,4	9,45 e 65,2	1,41	8,36 x 10 ⁻⁴

3.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura das Pastilhas

As micrografias foram obtidas com intuito de se verificar os aspectos da superfície e da fratura das pastilhas no que diz respeito a morfologia dos materiais.

Nas Figuras 3.29 e 3.30, estão ilustradas as micrografias referentes à região superficial e fraturada, respectivamente, da pastilha de SnO₂ puro.

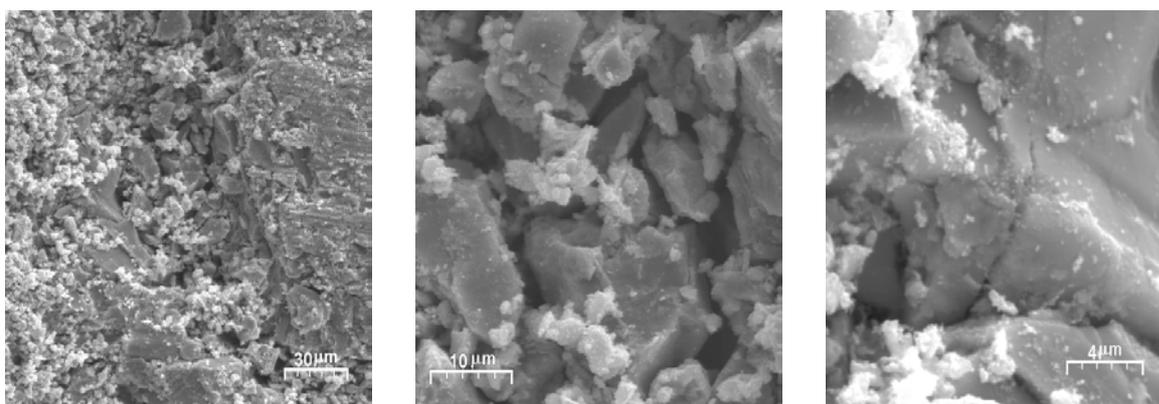


FIGURA 3.29 - Micrografias referentes à superfície da pastilha de SnO₂ puro.

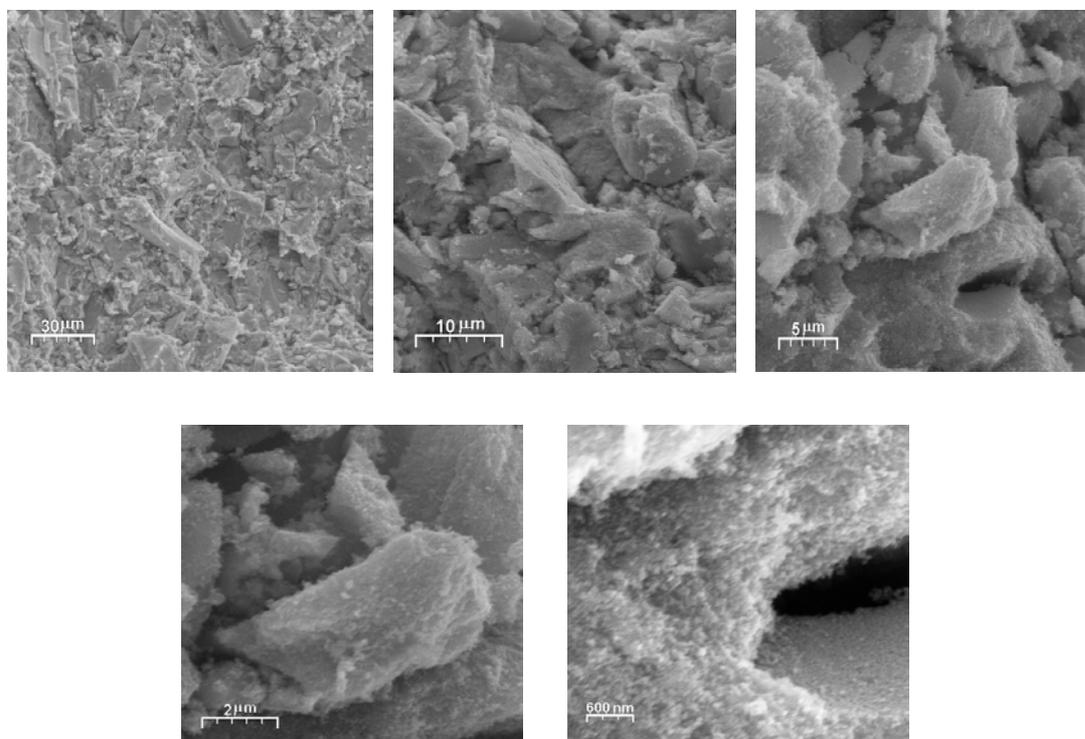


FIGURA 3.30 - Micrografias referentes à fratura da pastilha de SnO₂ puro.

As micrografias referentes à região superficial e fraturada da pastilha de SnO₂ puro confirmam a porosidade da pastilha.

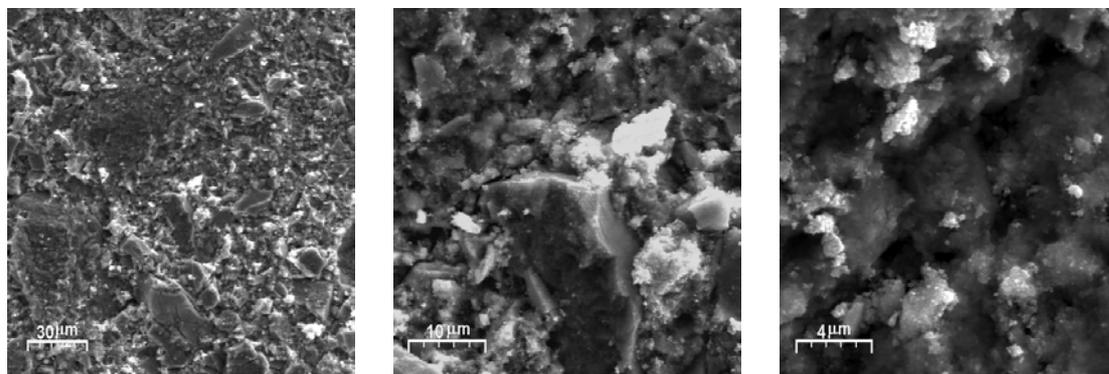


FIGURA 3.31 - Micrografias referentes à superfície da pastilha de SnO₂ dopado com 5% de Ce.

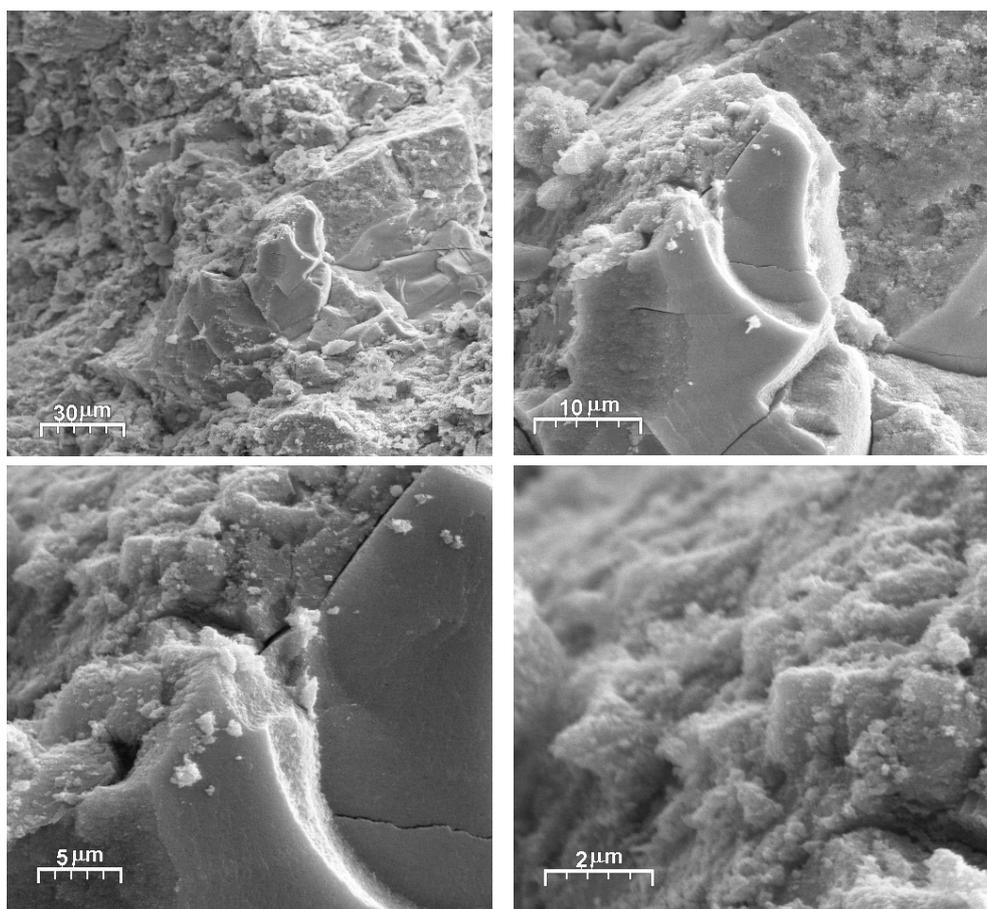


FIGURA 3.32 - Micrografias referentes à fratura da pastilha de SnO₂ dopado com 5% de Ce.

Como pode ser observado (Figuras 3.31 e 3.32) nas micrografias referentes à região superficial e fraturada da pastilha de SnO₂ dopado com 5% de Ce, confirmam a porosidade da pastilha, exibindo grãos não uniformes.

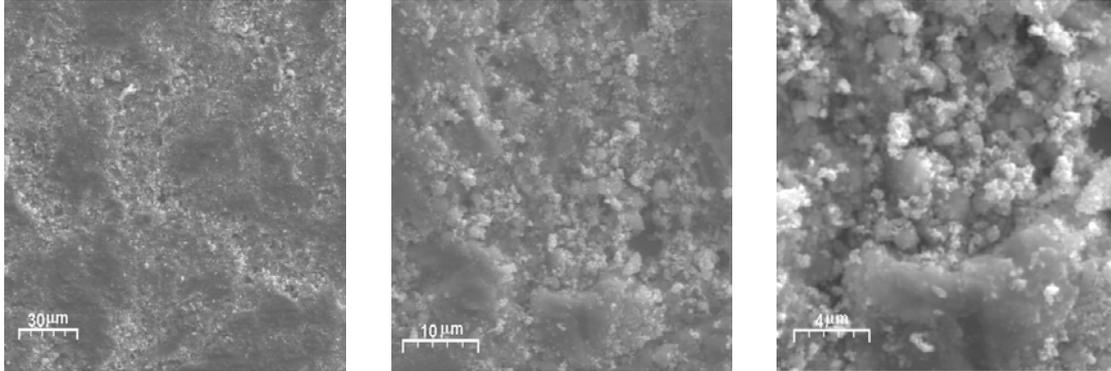


FIGURA 3.33 - Micrografias referentes à superfície da pastilha de SnO₂ dopado com 5% de La.

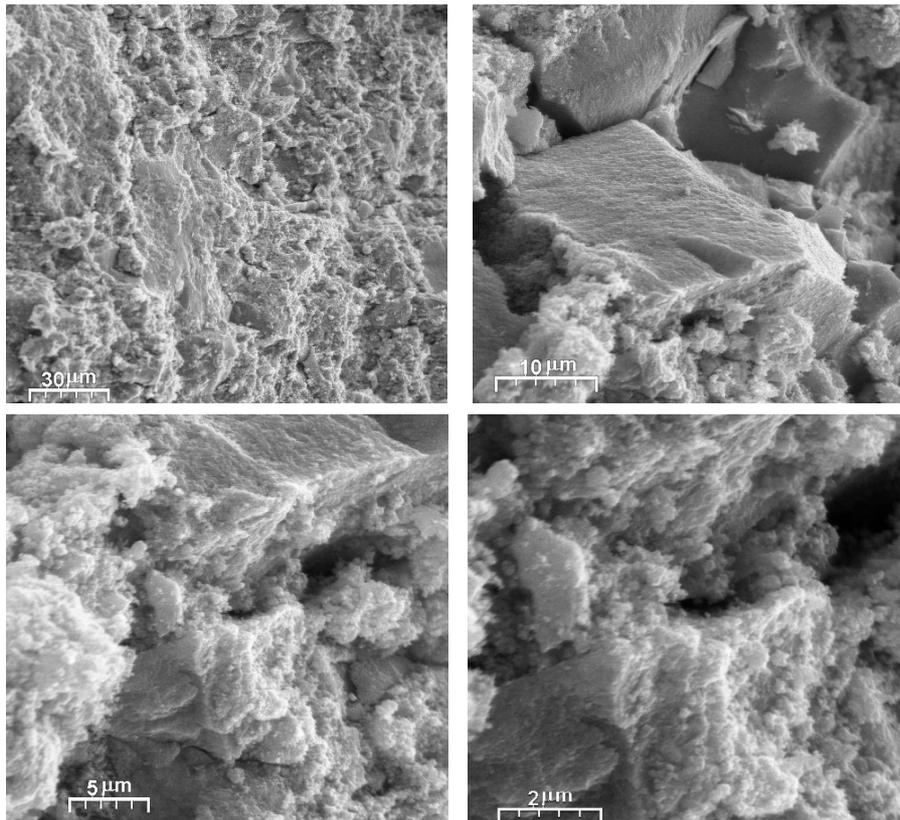


FIGURA 3.34 - Micrografias referentes à fratura da pastilha de SnO₂ dopado com 5% de La.

As micrografias referentes à região superficial e fraturada, Figuras 3.33 e 3.34, da pastilha de SnO_2 dopado com 5% de La confirmam a porosidade da pastilha, exibindo grãos não uniformes.

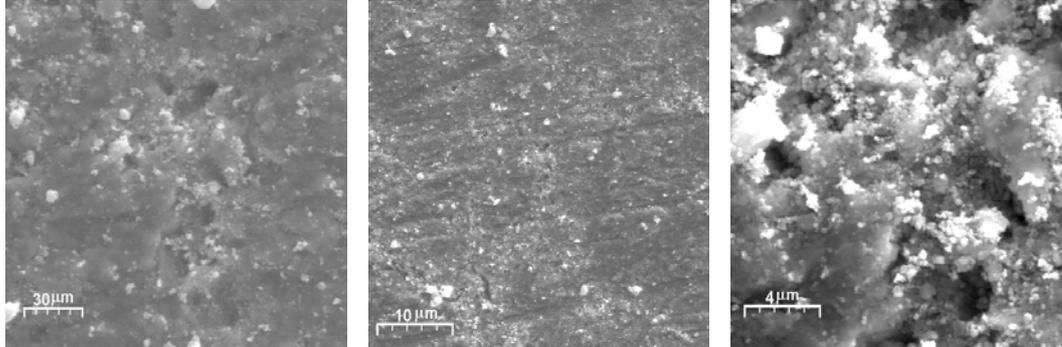


FIGURA 3.35 - Micrografias referentes à superfície da pastilha de SnO_2 dopado com 5% de Y.

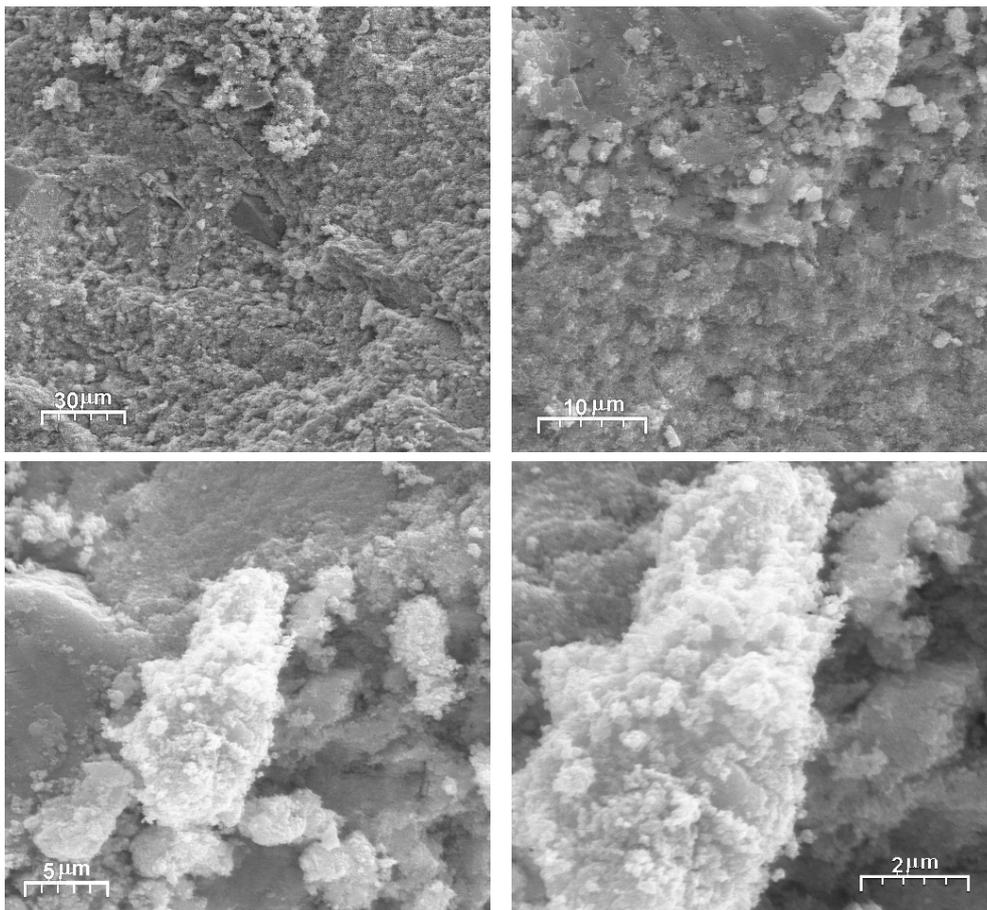


FIGURA 3.36 - Micrografias referentes à fratura da pastilha de SnO_2 dopado com 5% de Y.

Pode-se observar nas micrografias, Figuras 3.35 e 3.36, referentes à região superficial e fraturada da pastilha de SnO₂ dopado com 5% de Y, a presença de grande número de poros e grãos não uniformes, da mesma forma que se apresentam nas outras pastilhas dopadas.

Todas as micrografias, para o SnO₂ puro e dopado, apresentaram características semelhantes no que diz respeito à morfologia dos grãos.

No caso das pastilhas dopadas com Ce e La foram observadas a formação de aglomerados grandes e porosos com cerca de 30 μm.

Com base nos resultados da caracterização estrutural dos compostos é proposto o seguinte modelo de microestrutura para as nanopartículas:

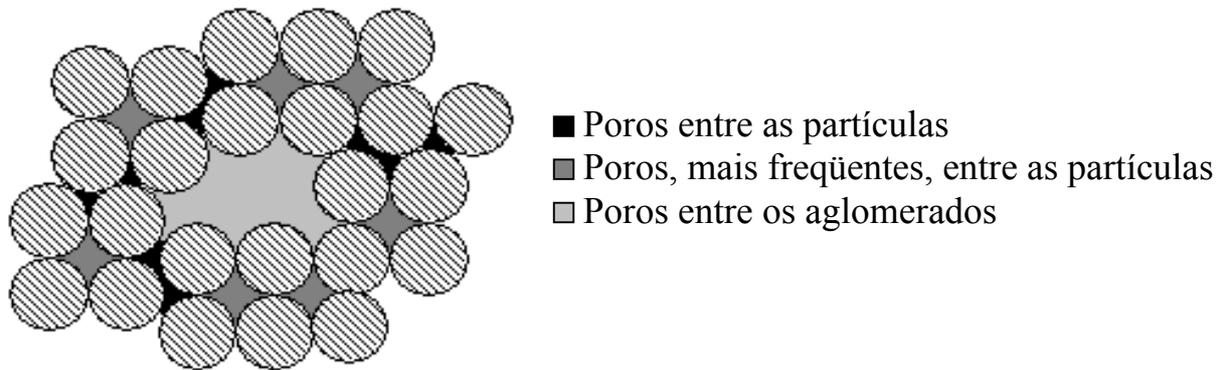


FIGURA 3.37 - Modelo microestrutural para as pastilhas de SnO₂ puro e dopado.

Estes materiais exibem dois tipos de poros: os poros entre grãos e entre os aglomerados. As densidades percentuais das pastilhas apresentaram-se entre 55 e 68% da densidade teórica dos respectivos materiais.

3.4 - Caracterização Elétrica das Pastilhas

3.4.1 - Curvas características I-V

A condução elétrica nas nanopartículas de SnO₂ depende das propriedades microestruturais dos grãos e interfaces, então, controlando-se a microestrutura do material pode-se conseguir propriedades elétricas específicas.

O dióxido de estanho apresenta regiões no diagrama de corrente-tensão que não obedecem a lei de Ohm. Este fenômeno está relacionado à microestrutura deste óxido.

Nas Figuras a seguir estão mostradas as curvas características de corrente-tensão das pastilhas de SnO₂ puro e dopadas.

Na Figura 3.38, observa-se um comportamento não-ôhmico para as nanopartículas de SnO₂ tratadas a 550 °C com tamanho médio de cristalito de 12,7 nm. A condutividade apresentada por este óxido deve-se, principalmente, a parte intrínseca, a qual está ligada a presença de defeitos estruturais.

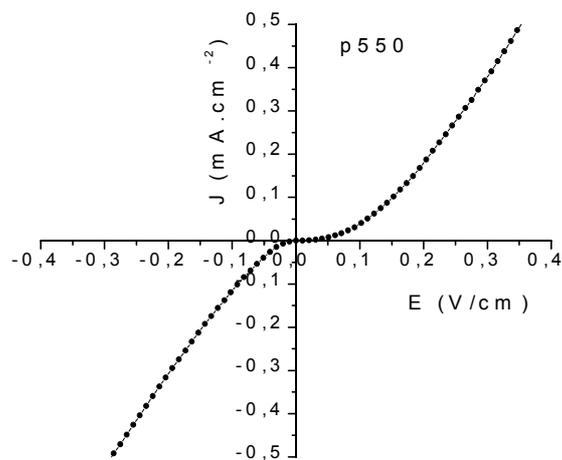


FIGURA 3.38 - Curva característica de corrente-tensão das pastilhas de SnO₂ puro.

O SnO₂ puro apresentou uma resistividade de $1,50 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ (calculada entre 0 e 0,05 V/cm), valor característico para materiais semicondutores à temperatura ambiente.

A curva corrente-tensão do material dopado com Ce, Figura 3.39, apresenta um comportamento não-ôhmico bem acentuado. Este comportamento pode ser explicado em termos estruturais, uma vez que o material dopado com Ce possui uma microestrutura diferente do dopado com La e Y, no que diz respeito à segregação de dopante na superfície do SnO₂. A resistividade do material foi $2,16 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ à temperatura ambiente.

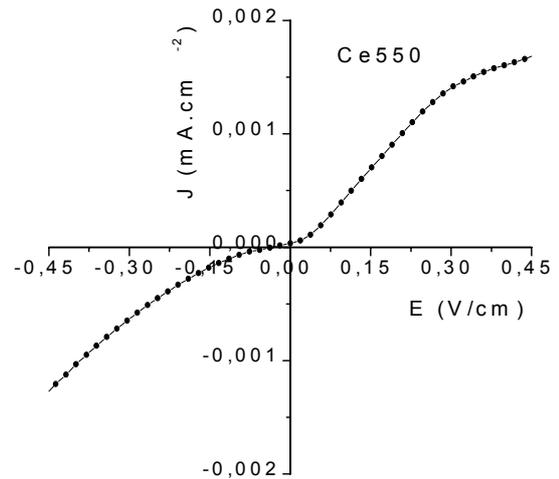


FIGURA 3.39 - Curva característica de corrente-tensão das pastilhas de SnO₂ dopada com Ce.

O material dopado com La apresentou uma resistividade de $3,38 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, duas ordens de grandeza menor que o valor apresentado pelo SnO₂ puro. Enquanto que o material dopado com Y apresentou resistividade de $1,15 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, na mesma ordem de grandeza do SnO₂ puro, mas em valor relativamente menor, ou seja, o material dopado com Y é mais condutor do que o não dopado.

Nota-se que os dopantes La³⁺ e Y³⁺ geram uma desordem eletrônica igual para o SnO₂. Nas Figuras 3.40 e 3.41 estão ilustradas as curvas de corrente-tensão obtidas a 25⁰C para a pastilha de SnO₂ dopado com La, com tamanho médio de cristalito de 6,2 nm, e Y, com tamanho médio de cristalito de 5,2 nm, respectivamente, ambas tratadas a 550⁰C por 2 horas. Pode-se observar que estes materiais conduzem a corrente elétrica na mesma ordem de grandeza, cerca de uma ordem de grandeza a mais que a pastilha não dopada e por volta de três ordens de grandeza a mais quando comparados ao SnO₂ dopado com Ce.

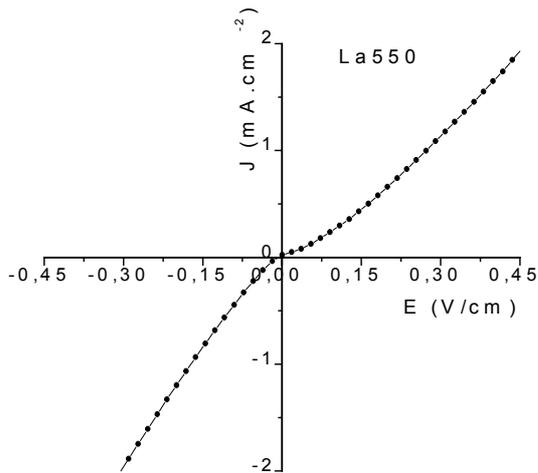


FIGURA 3.40 - Curva característica de corrente-tensão da pastilha de SnO_2 dopada com La.

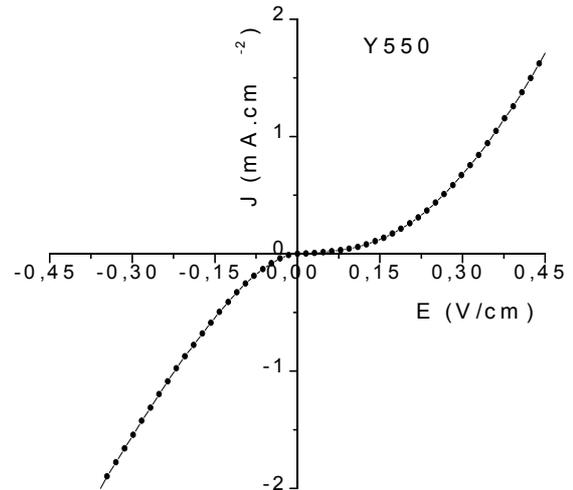


FIGURA 3.41 - Curva característica de corrente-tensão da pastilha de SnO_2 dopada com Y.

A pastilha de SnO_2 dopada com Ce, tratada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ e com tamanho médio de partículas de $11,7\text{ nm}$ apresentou-se mais resistivas que as de SnO_2 não dopado, este comportamento pode está relacionado ao fato de que no CeO_2 há uma alta labilidade de oxigênio reticular, além disso, o Ce possui uma grande facilidade para mudanças de estado de oxidação ¹¹⁹.

Assim, nas nanopartículas de SnO_2 dopadas com La e Y ocorre a formação de buracos eletrônicos, os quais são responsáveis pelo aumento na condutividade elétrica do dióxido de estanho. Este comportamento não é observado para o material dopado com Ce, ao invés disso ocorre uma diminuição na condutividade do SnO_2 .

O SnO_2 dopado com La, sob fluxo de NO_x , Fig. 3.43, exibiu um comportamento ohmico na faixa de temperatura de $200\text{ a }400\text{ }^\circ\text{C}$. Este fenômeno pode está relacionado diretamente com a estrutura do material, mais especificamente, com a superfície das nanopartículas. A interação dos gases com a superfície do material, no caso SnO_2 , é uma importante variável na determinação dos processos elétricos que ocorrem neste material.

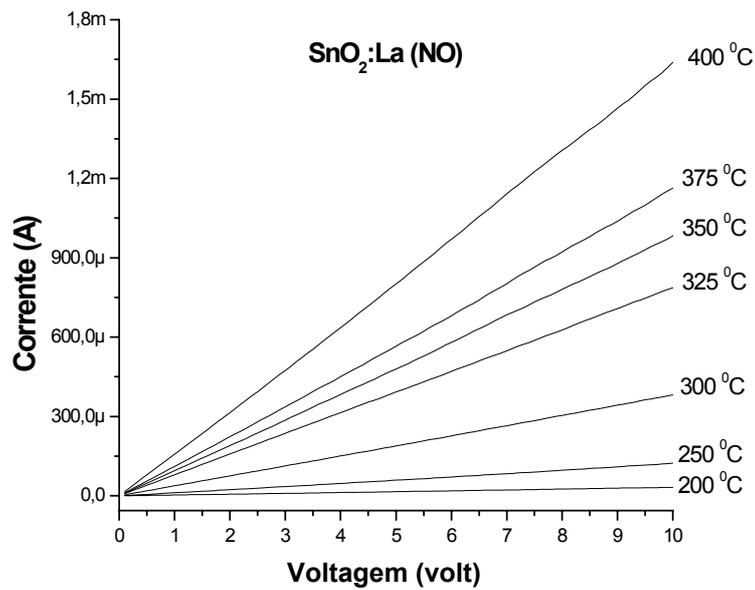


FIGURA 3.42 - Curvas de corrente-voltagem para a pastilha de SnO₂ dopado com La, sob fluxo de NO_x.

A condução elétrica das pastilhas de SnO₂ depende das propriedades estruturais intr e intragranulares, então, controlando-se a estrutura do material pode-se conseguir propriedades elétricas específicas. Este comportamento pode ser observado na Fig. 3.42, onde o ambiente químico, ou atmosfera gasosa, influenciou o caráter dos mecanismos elétricos que ocorrem neste material, na faixa de temperatura estudada.

Estes materiais formam soluções sólidas metaestáveis, que apresentam mecanismos de dissolução, segregação e separação de fases bem distintas. Como visto anteriormente, no SnO₂ dopado com Ce ocorre uma segregação, seguida de separação de fase, de óxido de cério, enquanto que nos materiais dopados com La e Y ocorre segregação e formação de segunda fase sob a forma de estannatos de lantânio e ítrio, respectivamente.

3.4.2 – Espectroscopia de Impedância

A Figura 3.45 apresenta o comportamento da resistividade das pastilhas em função da temperatura, estas figuras ilustram as curvas de Arrhenius para o SnO₂ puro e dopado. Os valores das resistências foram obtidos tomando-se nos diagramas de $-Z'' \times Z'$, diagrama de impedância, o intercepto com o eixo real (Z'), na região de baixa frequência dos diagramas, e multiplicando-se pelo fator geométrico A/l (em que A é a área do eletrodo, l é a espessura da amostra).

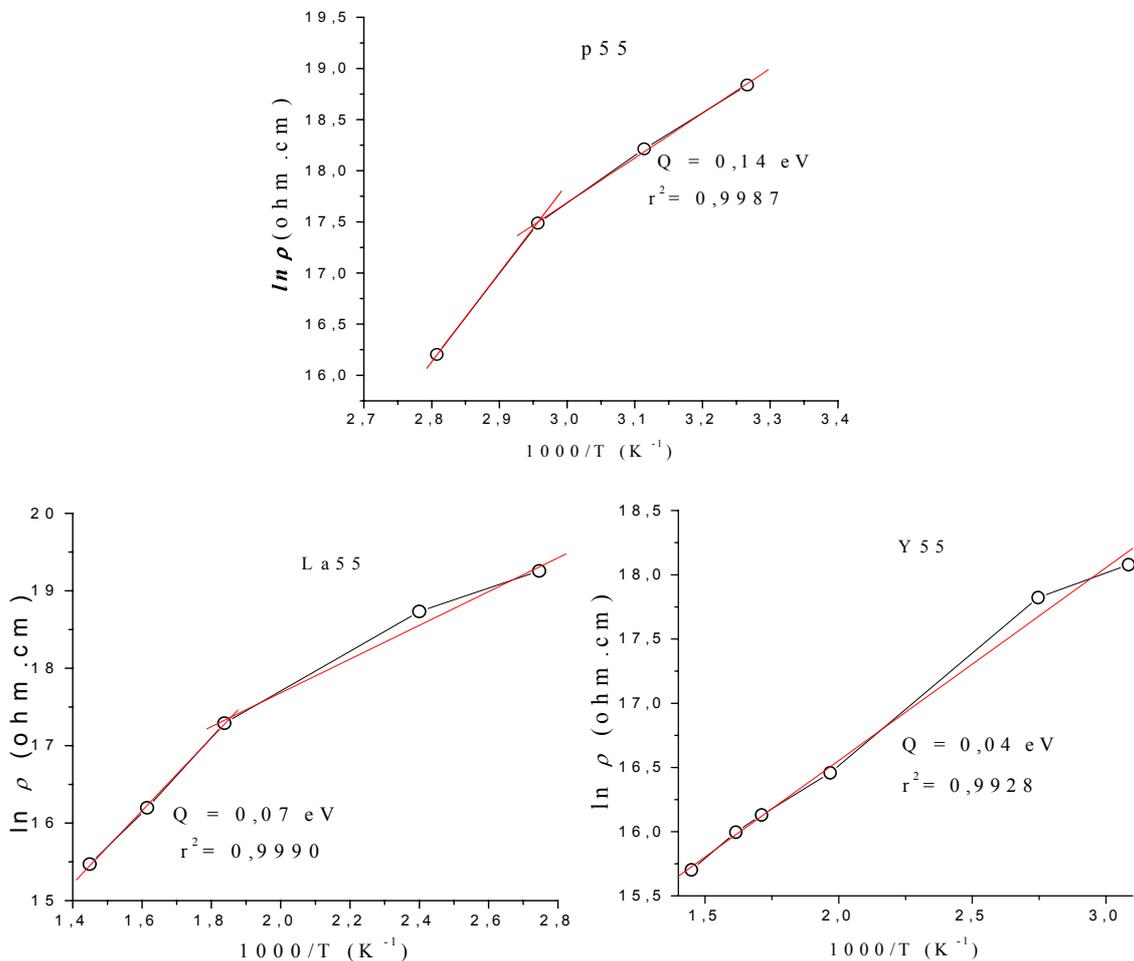


FIGURA 3.43. Gráficos de Arrhenius obtidos a partir dos diagramas de impedância para o SnO₂ puro, dopado com La e Y, tratados a 550 °C por 2 horas.

O comportamento da resistividade das pastilhas em função da temperatura, ilustrados nas curvas de Arrhenius para o SnO₂ puro e dopado com La, apresenta sistemas com mais de um mecanismo de condução elétrica. Na Figura 3.43 está ilustrado o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para o SnO₂, nota-se que com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição na resistividade do dióxido de estanho, isto caracteriza os materiais semicondutores.

O material dopado com La apresentou uma energia de ativação, sub-nível de energia abaixo da banda de condução, de 0,07 eV, isto pode ser um indicativo da existência de vacâncias de oxigênios do tipo V_o^{\bullet} ¹²⁰ e o material dopado com Y apresentou uma energia de ativação de 0,04 eV, característica de vacâncias de oxigênios $V_o^{\bullet\bullet}$. Esse valor de energia de ativação pode estar relacionado também a existência de dopante intersticial¹²¹.

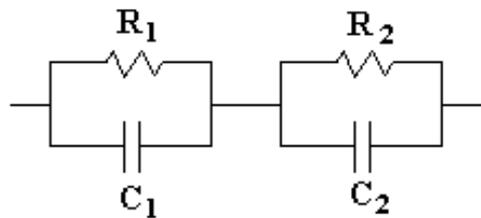


FIGURA 3.44 - Circuito equivalente para a pastilha de SnO₂ puro.

Na Figura 3.44 está ilustrado o provável circuito equivalente para o compacto cerâmico de SnO₂ puro. A resistência R_1 e a capacitância C_1 estão associadas ao volume do material, enquanto que R_2 e C_2 estão relacionados ao contorno de grão.

O SnO_2 puro apresenta dois semicírculos no diagrama de impedância, Figura 3.45, mas à medida que a temperatura é elevada o semicírculo em baixas frequências vai diminuindo. Como o semicírculo a baixas frequências é devido ao corpo do material e o semicírculo a altas frequências está relacionado ao transporte de carga pelo contorno de grão, então pode-se propôr que com o aumento da temperatura o contorno de grão determina as características elétricas do material.

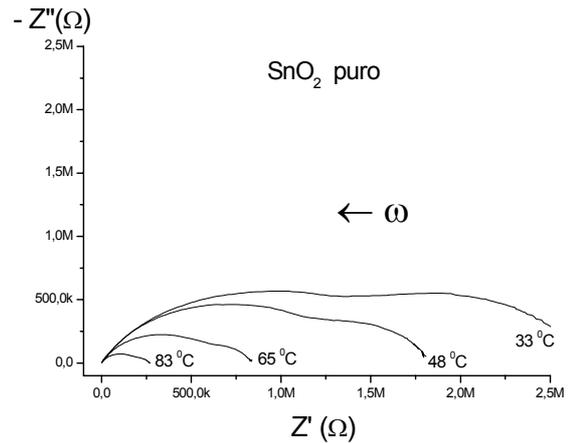


FIGURA 3.45 - Diagrama de impedância para a pastilha de SnO_2 puro.

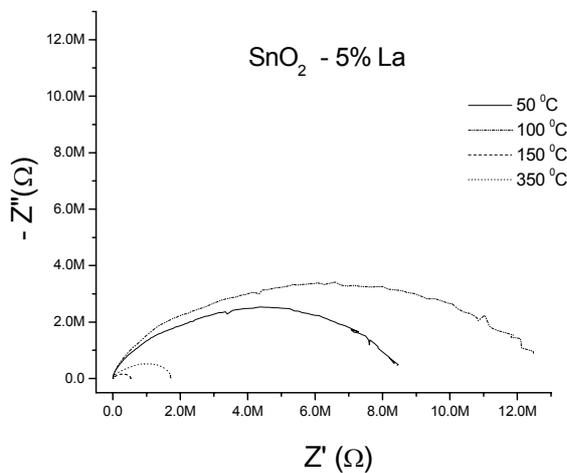


FIGURA 3.46 - Diagrama de impedância para a pastilha de SnO_2 dopado com La.

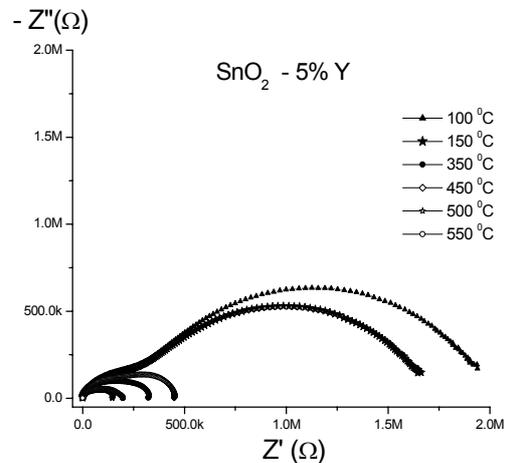


FIGURA 3.47 - Diagrama de impedância para a pastilha de SnO_2 dopado com Y.

Como observado no diagrama de impedância para o SnO_2 puro, também, nota-se que para as nanopartículas dopadas com La, Figura 3.46, e com Y, Figura 3.47, aparecem dois semicírculos no diagrama de impedância. No

entanto, o material dopado com La exibe uma contribuição predominante do contorno de grão, o mesmo observado para o material dopado com Y, sendo que neste último pode-se observar nitidamente a contribuição do corpo do material.

A presença dos semicírculos no diagrama de impedância do SnO₂ puro e um para o material dopado com La, pode ser confirmada observando-se a presença de picos no gráfico de $-Z''$ versus $\log \omega$, Figura 3.48. Na Figura 3.48 (a), para o SnO₂ puro, observa-se claramente a presença de dois semicírculos, enquanto que na Figura 3.48(b), para o SnO₂ dopado com La, nota-se um a pequena inflexão por volta de 100k, evidenciando a existência de picos sobrepostos.

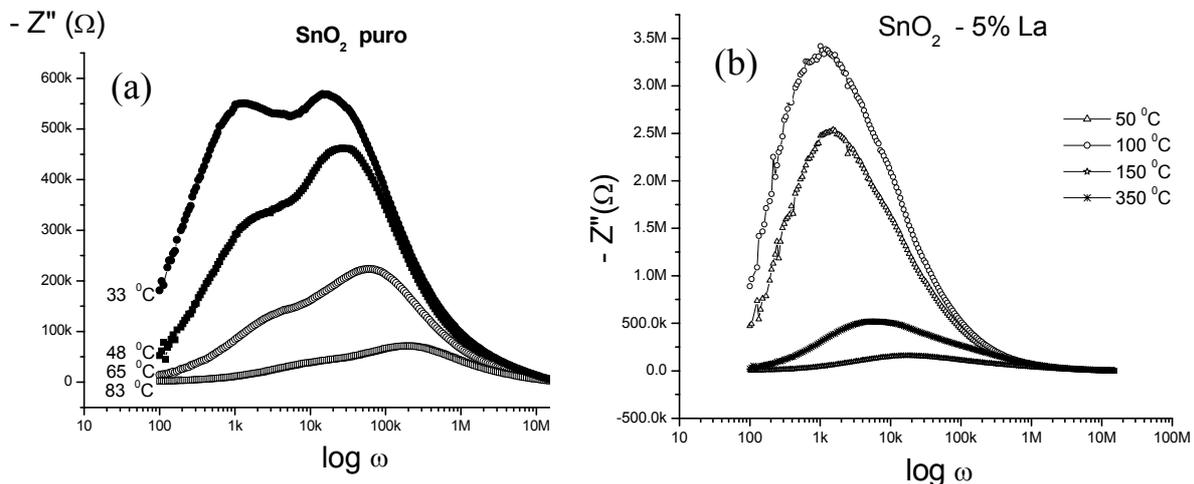


FIGURA 3.48 - Relação entre $-Z''$ e $\log \omega$ para o SnO₂ puro (a) e dopado com La (b).

O circuito equivalente para os materiais dopados com La e Y é idêntico ao apresentado na Figura 3.44. No caso do material dopado com La observa-se uma maior contribuição do contorno de grão, enquanto que para o material dopado com Y, esta contribuição é bastante significativa. Este efeito deve está relacionado ao tamanho de grãos, uma vez que o material dopado com La tem tamanho médio de cristalitos de 5,2 nm e área superficial de 63 m²/g, e as nanopartículas dopadas com La tem tamanho médio de cristalito de 6,2 nm e área superficial de 56 m²/g. Em ambos os casos, à medida que a temperatura é

elevada o semicírculo em baixas frequências vai diminuindo. Isto é um indicativo de que o contorno de grão é o responsável pelas características elétricas do material à medida que a temperatura eleva-se.

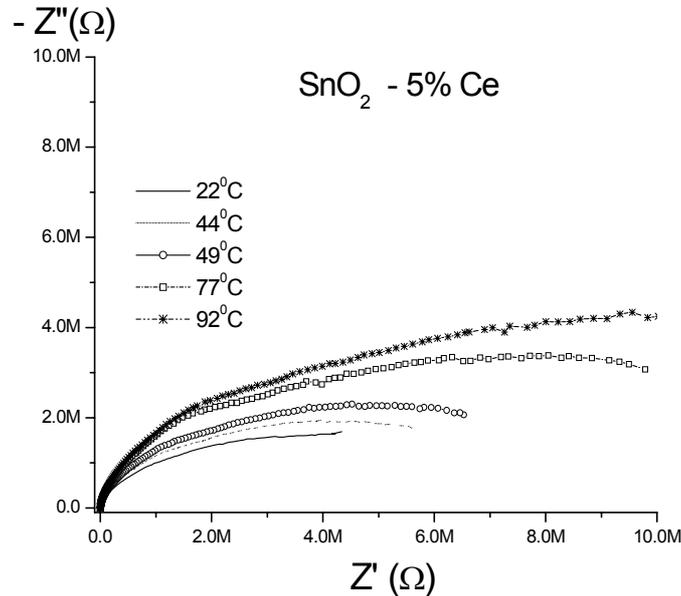


FIGURA 3.49 - Diagrama de impedância para o SnO₂ dopado com Ce.

No diagrama de impedância do SnO₂ dopado com Ce, Figura 3.49, não são observados semicírculos completos, isto pode estar ocorrendo devido à existência de uma alta resistividade deste material na faixa de temperatura estudada. Uma tentativa para realizar as medidas neste material foi diminuir a espessura da amostra, mas não foi possível pois a pastilha é bastante porosa, o que a torna muito frágil e, ainda ocorre a difusão do eletrodo.

Os resultados obtidos por impedância dependem intimamente das propriedades microestruturais do material e dos processos que ocorrem com este material no intervalo de temperatura estudado. No caso do SnO₂ puro podemos ter contribuição dos poros e das interações de gases da atmosfera com a superfície do óxido.

Os materiais apresentaram uma grande variação de capacitância com a frequência. No material não dopado a constante dielétrica tende a aumentar com a temperatura e em baixas frequências. Nos materiais dopados

não foi observado tal comportamento, e no caso do SnO_2 dopado com Y ocorre um aumento na constante dielétrica com a diminuição da temperatura e em baixas frequências, como pode ser observado na Figura 3.50 (a) e (b).

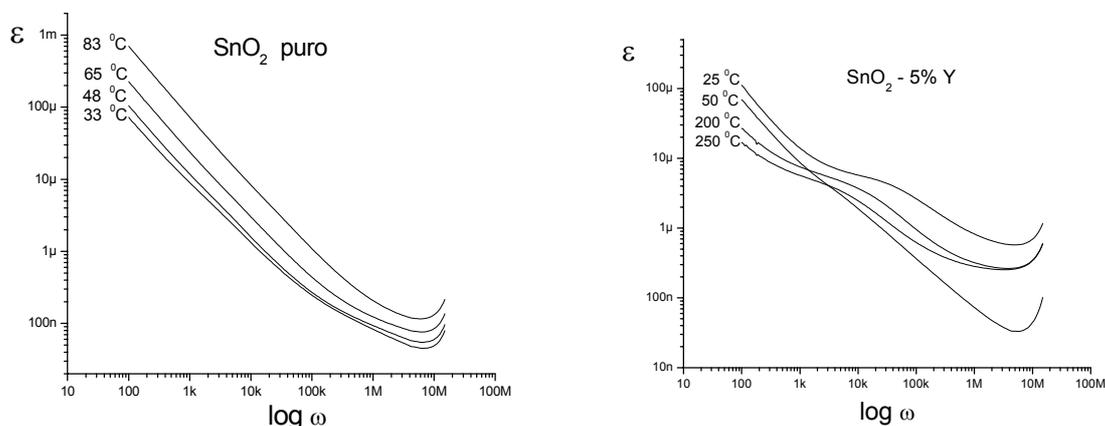


FIGURA 3.50 - Relação entre a constante dielétrica e $\log \omega$ para o SnO_2 puro (a) e dopado com Y (b).

3.4.1.1 – Barreira de Potencial

Na Figura 3.51, estão apresentadas as alturas de barreiras de potencial nos contornos de grão do SnO_2 puro e dopado determinadas utilizando-se o modelo Schottky¹⁰⁹ para a barreira. Pode-se observar que os valores estão entre 0,25 e 0,75 eV. O SnO_2 não dopado apresentou os menores valores de barreira.

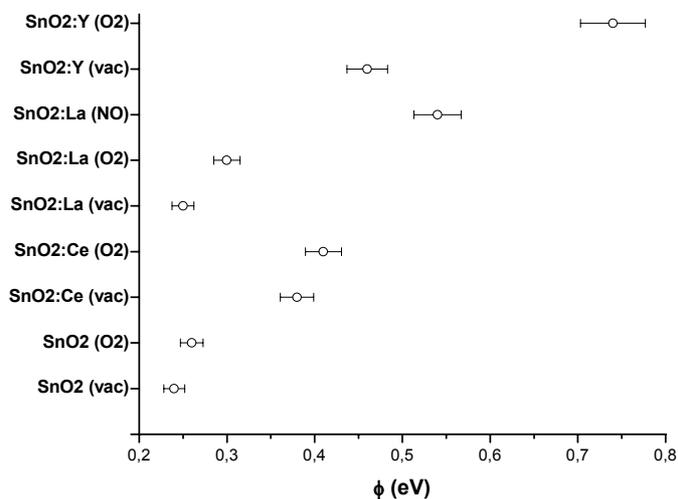


FIGURA 3.51 - Altura da barreira de potencial das amostras em diferentes ambientes.

O material dopado com La foi o que apresentou menores valores de barreira, entre as nanopartículas dopadas, seguido pelo material dopado com Ce, e por último o dopado com ítrio.

Na presença de oxigênio a altura da barreira aumenta no SnO₂ puro e dopado. Este efeito é mais notável para o material dopado com Y, em que a altura da barreira eleva-se de 0,46 para 0,78 eV.

A espectroscopia de impedância foi utilizada para determinação da concentração de portadores e altura da barreira de potencial entre as partículas dos óxidos de SnO₂ puro e dopados com terras raras (Ce, La e Y). A concentração de portadores e a barreira de potencial são obtidas diretamente da correlação entre a capacitância do contorno de grão e a voltagem aplicada. Como explicado anteriormente. A principal vantagem das medidas feitas em corrente alternada (impedância) é que se pode determinar as contribuições do corpo da partícula (bulk), contorno, e até contato partícula-eletrodo.

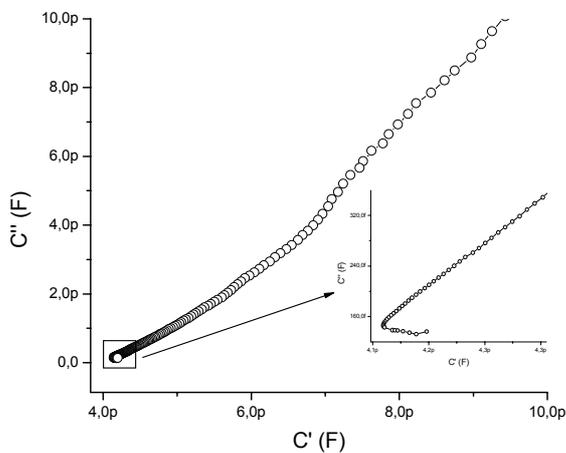


FIGURA 3.52 - Capacitância complexa para a pastilha de SnO₂ dopado com La.

A determinação da altura da barreira de potencial e número de portadores depende da escolha da contribuição do contorno de grão, então, deve-se encontrar o tempo de relaxação, na realidade a capacitância do contorno.

Na Figura 3.52 é fácil observar as contribuições do corpo (alta capacitância e baixa frequência), contorno de partícula (baixa capacitância e alta frequência), e a ressonância do sistema (alta frequência). Mas, em muitos casos não são observadas, com tanta clareza, as contribuições do corpo e contorno de

partícula. A Fig. 3.53 ilustra esta dificuldade, mas nestes casos toma-se como base a frequência aplicada.

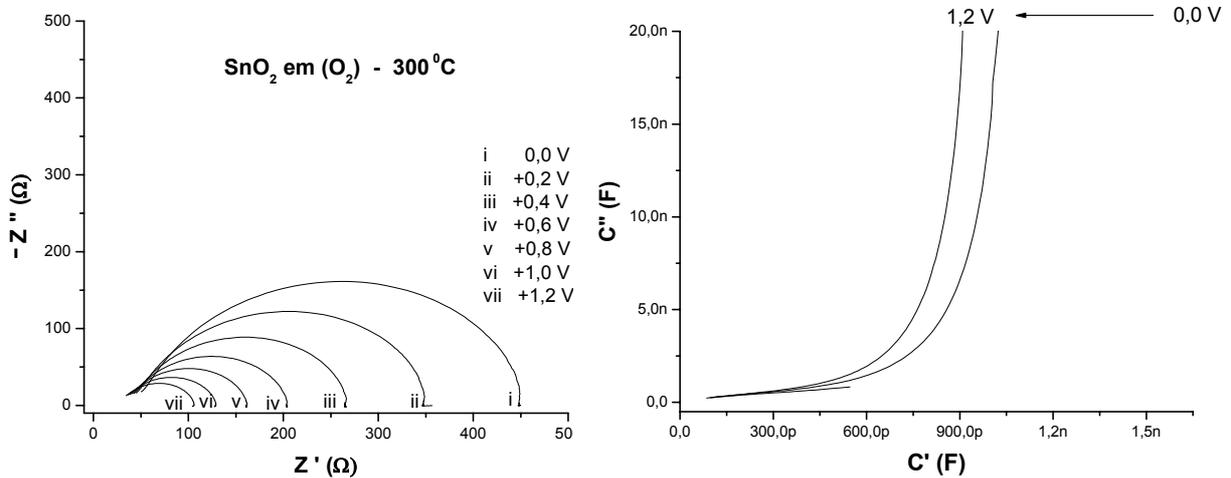


FIGURA 3.53 - Impedância (a) e capacitância (b) complexa para a pastilha de SnO₂ puro, sob fluxo de oxigênio.

Na Figura 3.53(a) observa-se que com o aumento da voltagem aplicada ocorre uma diminuição na resistência total da amostra, este comportamento não ocorre em todos os sistemas estudados, possivelmente, por causa dos diferentes processos elétricos existentes em cada sistema. Entenda-se como sistema o material e a condição de medida. Como observado anteriormente, a variação de temperatura, assim como o ambiente gasoso no qual se encontra a amostra, são determinantes dos processos elétricos que ocorrem no material. A Figura 3.53(b) ilustra o plano de capacitância complexa para o SnO₂ puro, sob fluxo de oxigênio, na qual pode-se observar uma variação significativa para valores menores de capacitância, corpo do material, com o aumento da voltagem aplicada.

O modelo de barreira de potencial do Schottky prevê uma correlação linear entre a capacitância do contorno de partícula, $[C_{BL}]^{-2}$, contra a voltagem aplicada. Este comportamento foi observado em diferentes intervalos de voltagem. Na Figura 3.54, observa-se uma boa correlação para baixa voltagem; até 2,0 volts.

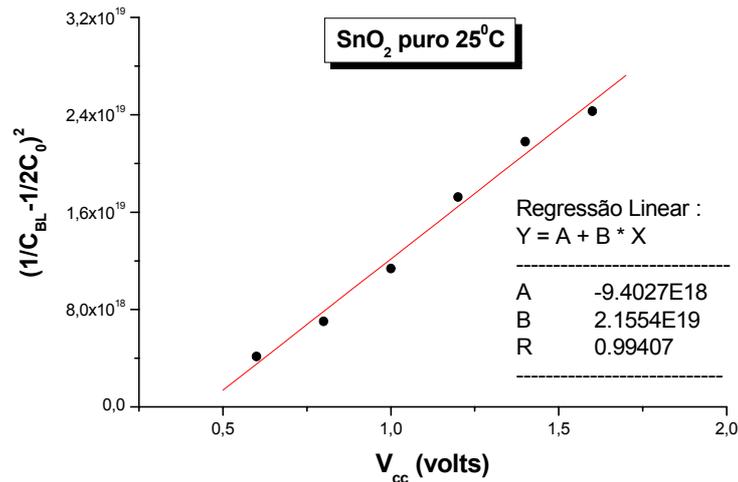


FIGURA 3.54 - Comportamento da capacitância versus a voltagem aplicada para a pastilha de SnO₂ puro.

O modelo de barreira de potencial do tipo Schottky foi coerente para o SnO₂ puro e dopado com Ce. No caso do material dopado com La e Y não ocorreu uma coerência nos valores obtidos. Neste caso as alturas de barreiras calculadas foram bastante superiores ao *gap* (banda de energia proibida) do SnO₂ puro.

Na maioria dos casos, os valores de altura de barreira apresentaram-se superiores aos valores esperados. Para as amostras de SnO₂ dopado com Ce, La e Y ocorre o mesmo comportamento. Por exemplo, o material dopado com La e Y, sob vácuo, apresenta valores de altura de barreira em torno de 10 e 20 eV, respectivamente. Uma das explicações para este comportamento é que o contato entre as partículas não é do tipo Schottky. No entanto, este modelo pode ser usado para se determinar os valores aproximados das concentrações de

portadores no material. Os valores das concentrações de portadores estão expostos na Tabela 3.8.

TABELA 3.8 - Concentração de portadores dos materiais.

Material	Temperatura (°C)	Concentração de portadores, N_d (m^{-3})		
		Ambiente	Vácuo	Oxigênio
SnO ₂	25	$1,5 \times 10^{19}$	$9,8 \times 10^{18}$	$1,2 \times 10^{21}$
	50	-	$2,1 \times 10^{21}$	$8,1 \times 10^{20}$
	100	-	$9,3 \times 10^{20}$	$1,4 \times 10^{18}$
	150	-	$2,2 \times 10^{20}$	$4,8 \times 10^{18}$
	200	-	$2,0 \times 10^{20}$	$1,7 \times 10^{20}$
SnO ₂ : Ce	25	$3,3 \times 10^{18}$	$2,6 \times 10^{19}$	$1,1 \times 10^{19}$
	50	-	$7,8 \times 10^{18}$	$2,4 \times 10^{18}$
	100	-	$1,8 \times 10^{18}$	$1,6 \times 10^{19}$
	150	-	$1,9 \times 10^{18}$	$1,6 \times 10^{18}$
	200	-	$1,3 \times 10^{18}$	$2,3 \times 10^{18}$
SnO ₂ : La	25	$5,6 \times 10^{19}$	$5,1 \times 10^{18}$	-
	50	-	$1,1 \times 10^{19}$	-
	100	-	$6,2 \times 10^{18}$	-
	150	-	$2,5 \times 10^{18}$	-
	200	-	$2,0 \times 10^{18}$	-
SnO ₂ : Y	25	$6,0 \times 10^{17}$	$4,8 \times 10^{17}$	-
	50	-	$1,6 \times 10^{18}$	-
	100	-	$1,9 \times 10^{19}$	-
	150	-	$4,2 \times 10^{18}$	-
	200	-	$2,0 \times 10^{19}$	-

Os valores encontrados para camada de Debye (utilizando-se os valores das concentrações de portadores), em todo os casos, estão na ordem de microns, o que não faz sentido para partículas em escala nanométrica.

3.5 - Atividade Catalítica das Nanopartículas de SnO₂

3.5.1 – Decomposição Catalítica de Metanol Gasoso

A decomposição catalítica do metanol em fase gasosa foi obtida num reator de fluxo contínuo e leito fixo, feito em aço inoxidável, sob pressão atmosférica e carregado com 0,0830 g do catalisador. A reação catalítica foi investigada sob um fluxo de 45 cm³.min⁻¹ da mistura metanol/ar, com a concentração de 6.30 %mol de metanol (Aldrich, pureza > 99%). Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa, equipamento SHIMADZU 8A GC, com um detector de condutividade térmica numa coluna Porapak-Q.

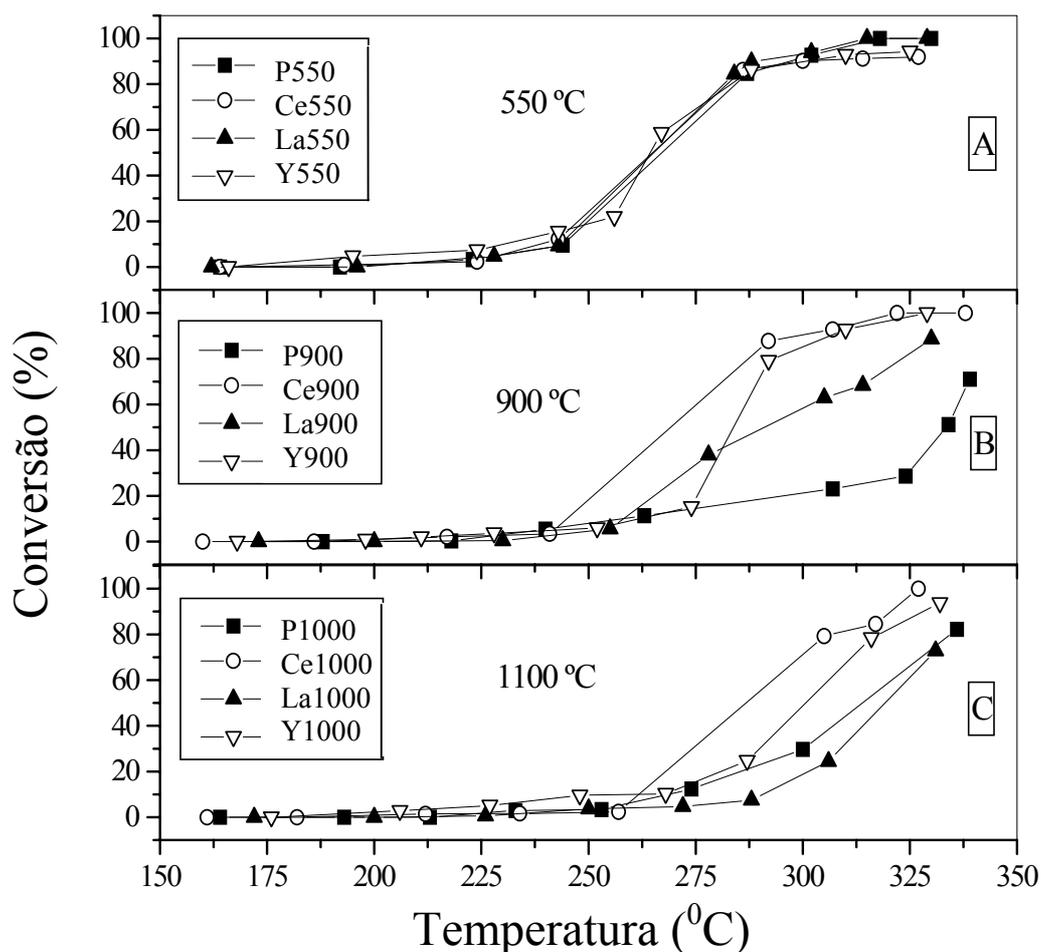


FIGURA 3.55 - Reação de decomposição do metanol como função da temperatura.

Os efeitos da presença de terras raras (Ce, La e Y), da segregação e do processo de separação de fase nas propriedades catalíticas do SnO₂ foram estudadas utilizando-se a reação de decomposição do metanol como função da temperatura, vide Figura 3.55.

Os produtos observados na decomposição do metanol foram caracterizados como CO₂, H₂O e H₂. As amostras analisadas (SnO₂ puro e dopado), tratadas nas temperaturas de 550, 900 e 1100 °C, apresentaram diferentes atividades catalíticas.

Na Figura 3.55(a) pode-se observar que as atividades catalíticas das amostras tratadas na temperatura de 550 °C são similares, e que ocorreu uma conversão em torno de 90 % do metanol a 290 °C.

As amostras de SnO₂, Figura 3.55(b), tratadas a 900 °C, mostraram um comportamento diferente. Uma demora na conversão de metanol foi observada. O SnO₂ puro e dopado com La e Y apresentaram uma atividade decrescente na conversão de metanol, quando a temperatura de tratamento aumentou de 550 para 900 °C. Foi observada uma diminuição significativa na atividade catalítica do SnO₂ puro. Isto está relacionado ao aumento de tamanho das partículas, e conseqüentemente, a diminuição da área superficial do material. A amostra de SnO₂, dopado com Ce tratada a 900 °C, não apresenta nenhuma mudança na conversão de metanol, quando comparada ao material tratado inicialmente a 500 °C.

Uma forte mudança na reação de decomposição de metanol foi observada para as amostras tratadas a 1100 °C, Figura 3.55(c). O SnO₂ dopado com Ce foi novamente a amostra mais ativa para temperaturas de reação acima de 250 °C, seguido pelo SnO₂ dopado com Y. O crescimento de partícula executou um importante papel no comportamento catalítico como pode ser observado na Figura 3.55, e a diminuição de atividade catalítica, provavelmente, é uma conseqüência da redução de área superficial. Um outro fenômeno que influencia neste comportamento, que surge com o aumento da temperatura de

tratamento, é a formação de uma segunda fase segregada, com posterior separação de fase no caso do SnO₂ dopado com Ce.

As amostras dopadas tratadas a 1100 °C exibem um processo de segregação e separação de fase diferente, com a formação de Y₂Sn₂O₇, La₂Sn₂O₇ e CeO₂ para as amostras de SnO₂ dopadas com Y, La e Ce, respectivamente, como mostrado no relatório anterior. No SnO₂ dopado com La ocorre a formação de uma segunda fase (La₂Sn₂O₇) quando tratado termicamente a 900 °C. Pode-se observar, vide Figura 3.55(b), que a amostra de SnO₂ dopada com La mostrou uma conversão de metanol maior que a apresentada pelo SnO₂ puro. Com o aumento da temperatura ocorre uma redução de área superficial e a camada segregada na superfície do material enriquece com o dopante, isto é, ocorre na superfície um aumento da razão [dopante]/[Sn]. Isto está diretamente associado com a característica específica do processo catalítico observada em tais amostras de SnO₂.

As amostras de SnO₂ dopadas com Ce apresentaram comportamento catalítico diferente do apresentado pelo material dopado com La. O CeO₂ segregado na superfície do SnO₂ facilita o processo de oxidação, porque CeO₂ é um excelente catalisador nas reações de oxidação. A propriedade redox do CeO₂ e a alta labilidade do oxigênio reticular⁷⁹ são os fatores mais importantes que contribuem para acelerar a reação de oxidação. Vários trabalhos mostraram que o CeO₂ induz o surgimento de processos secundários que podem afetar o desempenho do catalisador em várias aplicações. Para maiores esclarecimentos pode-se consultar com facilidade a literatura^{119, 122}.

Na Figura 3.56 são apresentadas as seletividades para H₂ (H₂ + H₂O = 100%) para as amostras de SnO₂ pura e dopadas, tratadas a 550, 900 e 1100 °C. A maior seletividade de H₂ foi observado para a amostra de SnO₂ dopada com Y para a faixa de temperatura estudada, Figura 3.56(a). Para temperaturas de reações inferiores a 260 °C, a seletividade aumenta com a diminuição da

temperatura de tratamento. Reciprocamente, para temperaturas mais altas que 260 °C um comportamento oposto é observado.

As amostras de SnO₂ dopadas com Ce apresentaram uma menor seletividade para a produção de H₂, Figura 3.56(c). Este comportamento deve ser interpretado como resultado de duas contribuições; primeiro, que a segregação seguida do processo de separação de fase, pode aumentar a atividade catalítica na superfície do material, e o segundo ponto está relacionado com a inibição do crescimento das partículas em altas temperaturas.

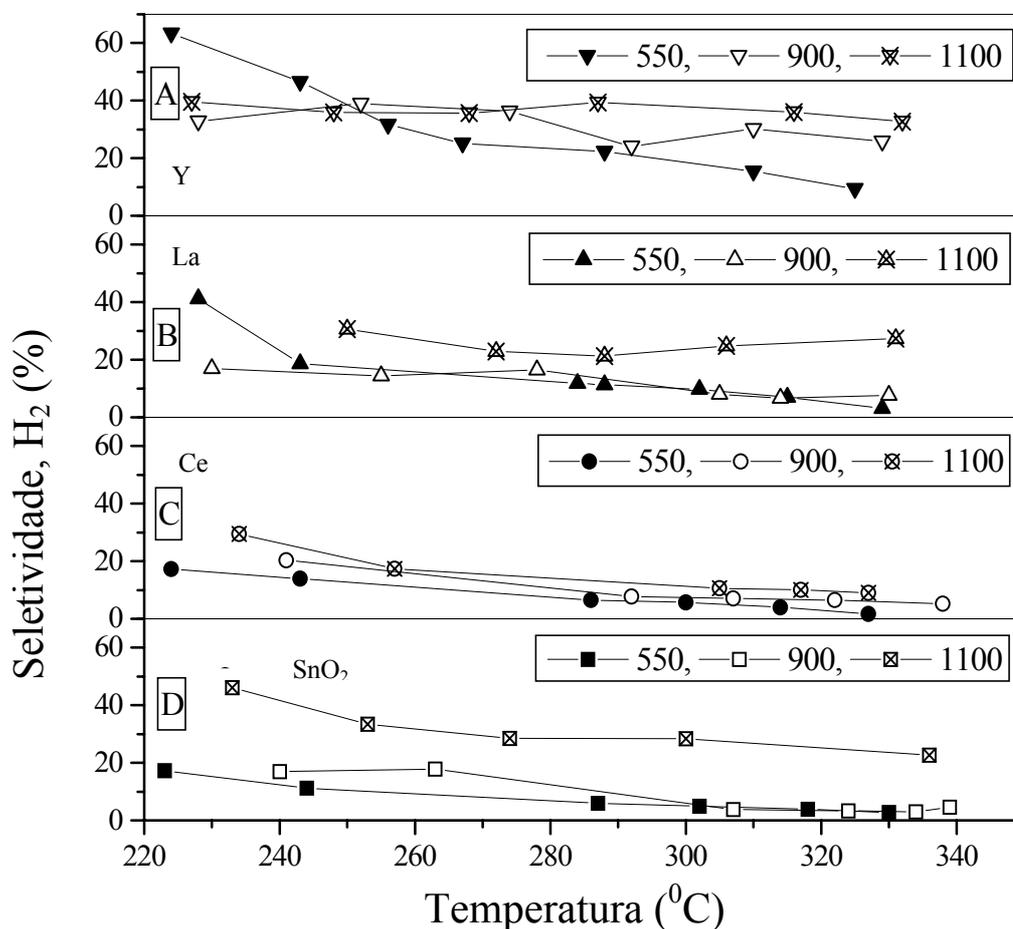


FIGURA 3.56 - Seletividade ao H₂ como função da temperatura.

Este estudo objetivou o conhecimento do comportamento catalítico da superfície das amostras de SnO₂ puro e dopados com 5% de Ce, La e Y. Aqui, foi verificado que a modificação na superfície do material pela adição de dopantes, como terras raras, e por tratamento térmico, promove um processo catalítico diferenciado, podendo melhorar a seletividade para determinadas substâncias. Isto sugere um novo caminho para produção de catalisadores através do controle da superfície do catalisador. Na realidade as partículas de SnO₂ pura e dopadas, preparadas pelo método dos precursores poliméricos, em temperaturas até próximas de 900 °C formam soluções sólidas metaestáveis, ou seja, tem-se um material nanoestruturado metaestável, que sofrerá uma segregação de dopante na superfície com o aumento de temperatura. Este processo pode ser usado para controlar a composição química na superfície do material. O comportamento catalítico observado para as amostras, pode ser modificado apenas pela adição de diferentes dopantes sob específicas etapas de tratamento térmico, a fim de promover um processo catalítico diferenciado e melhorar a seletividade para um determinado produto.

3.5.2 – Formação Catalítica de Metil-vinil-cetona: vinilação

O melhor resultado para conversão de acetona apresentado pelas nanopartículas, tratadas a 550 °C, foi obtido pelo material dopado com ítrio. A conversão de acetona para esta amostra é muito superior em relação ao material puro, nas mesmas condições. No caso dos materiais tratados a 1000 °C, em condições similares, o material dopado com cério foi o que apresentou o maior valor de conversão de acetona. O aumento de temperatura desfavorece a conversão de acetona por área superficial específica para o SnO₂ não dopado, no entanto, todas as nanopartículas dopadas com as terras raras apresentaram aumento na conversão, principalmente, as dopadas com cério.

TABELA 3.9 - Resultados de seletividade de formação MVC, conversão de acetona, área superficial específica, conversão de acetona por área superficial específica e adsorção de CO₂.

<i>Material</i>	Seletividade MVC (%)	Conversão de acetona (%)	<i>Área superficial</i> (m ² /g)	Conv. Acet. por área (%) / (m ² /g)	<i>Adsorção de CO₂</i> (μmol/m ²)
P 550	60,12	2,1	24	0,0875	0,55
Ce550	60,72	7,0	48	0,1458	1,66
La550	62,18	8,4	56	0,1500	3,36
Y550	58,33	12,57	63	0,1995	3,23
P1000	57,13	0,53	9	0,0589	0,72
Ce1000	51,70	6,24	16	0,3900	2,05
La1000	61,00	5,39	24	0,2246	3,91
Y1000	60,62	4,82	18	0,2678	1,82

O SnO₂ é um óxido anfótero, mas a adição de dopantes, tais como, La e Y podem fornecer um caráter básico à superfície do material.

O dióxido de carbono foi usado para determinar a basicidade da superfície dos catalisadores. Os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção de CO₂ a 25 °C estão expostos na Tabela 3.9. As isotermas de adsorção de CO₂ são muito sensíveis à presença de grupos polares ou íons na superfície de sólidos¹¹⁹.

Com o aumento da temperatura de tratamento das nanopartículas ocorrem significantes mudanças nos sítios básicos dos catalisadores. Mais especificamente ocorre um aumento razoável nos sítios básicos.

A maioria das amostras estudadas apresentou seletividade para formação de metil-vinil-cetona por volta de 60 %, com exceção do material dopado com cério tratado a 1000 °C, que apresentou uma seletividade de 51,7 %.

Para confirmar a atividade catalítica do material, solução sólida meta-estável, obtido aqui pelo método do precursor polimérico, com rotas de aquecimento e refrigeração controladas, preparou-se o mesmo material por mistura mecânica de alta energia dos óxidos comerciais (Aldrich, pureza > 99,9 %) e foram determinadas as suas propriedades catalíticas frente à obtenção de metil-vinil-cetona. Na Tabela 3.10 estão expostos os resultados das propriedades catalíticas para o SnO₂ puro (comercial) e dopado por mistura de óxido.

TABELA 3.10 - Resultados de seletividade de formação MVC, conversão de acetona, área superficial específica e adsorção de CO₂.

Material	Seletividade MVC (%)	Conversão em acetona (%)	Área superficial (m²/g)	Adsorção de CO₂ (μmol/ m²)
P550 (com)	43,3	1,8	7,3	1,9
Y550b	58,0	5,0	23,1	1,7
Ce550b	54,0	5,2	31,6	1,0
La550b	56,0	6,5	34,5	1,40
Ce1000b	35,5	4,0	19,0	1,0
La1000b	41,5	6,0	20,0	1,35
Y1000b	45,0	4,5	11,6	1,8

Os resultados apresentados pelo SnO₂ comercial puro e dopado ficaram bem abaixo dos apresentados pelas nanopartículas obtidas pelo método do precursor polimérico, com exceção da conversão de acetona obtida com o material comercial dopado com lantânio tratado a 1000 °C. A seletividade na obtenção de metil-vinil-cetona foi reduzida significativamente. Foi observada uma diminuição na adsorção de CO₂ para o SnO₂ comercial dopado, comparado

ao material puro, isto significa que não ocorreu aumento da basicidade como apresentado para as nanopartículas.

Nos materiais obtidos por mistura mecânica não foi observada presença de segunda fase, ou quaisquer camadas segregadas, assim pode-se inferir a baixa seletividade destes materiais à formação catalítica de metil-vinil-cetona à baixa homogeneidade de distribuição do dopante na matriz de SnO₂.

Na realidade as partículas de SnO₂ pura e dopadas, preparadas pelo método dos precursores poliméricos, em temperaturas até próximas de 900 °C formam soluções sólidas metaestáveis, ou seja, tem-se um material nanoestruturado metaestável,¹²³ que sofrerá uma segregação de dopante na superfície com o aumento de temperatura. Este processo pode ser usado para controlar a composição química na superfície do material. O comportamento catalítico observado para as amostras, pode ser modificado apenas pela adição de diferentes dopantes sob específicas etapas de tratamento térmico, a fim de promover um processo catalítico diferenciado e melhorar a seletividade para um determinado produto.

A obtenção catalítica de MVC pelas nanopartículas de SnO₂ pura e dopadas com 5 % de cério, lantânio e ítrio, obtidas pelo método do precursor polimérico é discutida em detalhes na referência 81.

3.6 – Propriedade Sensora de Gases

3.6.1 - Desempenho das Pastilhas de SnO₂ como Sensor de NO_x

A avaliação do desempenho das pastilhas de SnO₂ puro e dopados foram realizadas utilizando-se as condições descritas anteriormente. Aqui serão mostrados os resultados para o SnO₂ puro, isto porque, as pastilhas de SnO₂ dopadas com 5% de cério, ítrio e lantânio apresentaram uma resposta muito pronunciada, e não foi possível uma quantificação do processo por limitação do sistema utilizado, ou seja, com a adição de uma concentração muito baixa de NO_x a escala de medida do equipamento, na forma de resistência, não consegue suportar.

3.6.1.1 - Temperatura de Maior Sensibilidade ao NO_x

Uma das principais características dos sensores resistivos para gases baseados em óxidos semicondutores é que a sensibilidade ao gás varia consideravelmente com a temperatura, sendo assim a determinação da temperatura de trabalho é muito importante para que se obtenha uma maior sensibilidade a um dado gás, neste caso NO_x. A operação de sensores de SnO₂ a temperaturas abaixo de 200 °C pode reduzir sua vida útil, uma vez que o sensor fica mais susceptível ao envenenamento por gases fortemente oxidantes, como é o caso do NO_x. A operação em temperaturas superiores a 500 °C fica comprometida, porque o número de elétrons promovidos à banda de condução por efeito térmico é bastante elevado, ocasionando interferências nas medidas, a quantidade de oxigênio adsorvida na superfície do óxido é reduzida sensivelmente e ainda pode ocorrer à oxidação térmica dos gases a ser analisados ⁶⁷.

A Figura 3.57 mostra variação da sensibilidade ao NO_x com a temperatura para o SnO_2 , quando submetido a uma mistura em volume de 0,2 % de NO_x , 80,0 % ar sintético e 19,8 % de N_2 (gás inerte diluente do NO_x).

Os resultados das sensibilidades para uma dada temperatura foram obtidos em triplicata. Assim, na Figura 3.57 estão apresentados os valores médios para o intervalo de temperatura de 200 a 500 $^{\circ}\text{C}$. Um dos maiores problemas existentes neste tipo de sensores figura-se justamente na reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Pode-se observar na Figura 3.57 duas regiões bem definidas com respeito à sensibilidade ao NO_x . A primeira exibe valores de sensibilidade mais baixos que os apresentados pela segunda região, que tem início a 400 $^{\circ}\text{C}$. Ainda observa-se que entre 350 e 400 $^{\circ}\text{C}$ ocorre um aumento por volta de um triplo na sensibilidade do material, e que máxima sensibilidade na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 500 $^{\circ}\text{C}$ ocorreu em 400 $^{\circ}\text{C}$.

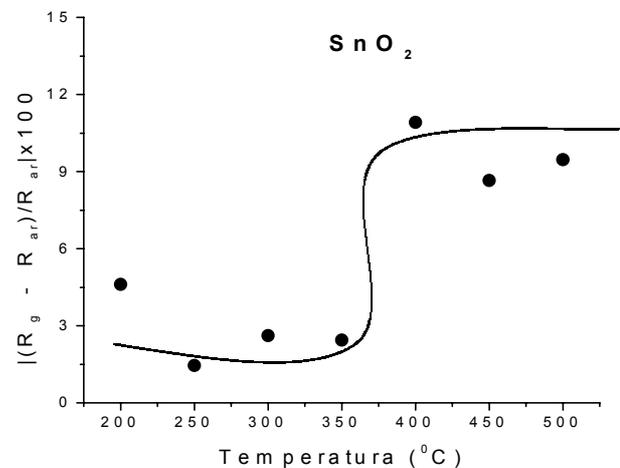


FIGURA 3.57 - Variação da sensibilidade ao NO_x com a temperatura para o SnO_2 .

3.6.1.2 - Tempo de Resposta do Sensor

O tempo de resposta do material sensor foi determinado na temperatura de 400 $^{\circ}\text{C}$, por ser nesta temperatura que o SnO_2 puro tem maior sensibilidade.

Na Figura 3.58, pode-se observar que a resistência inicial, a 400 °C na presença de fluxo de ar sintético, está por volta de 275 KΩ. À medida que o NO_x é adicionado a resistência eleva-se até cerca de 450 KΩ, mas na realidade a 1000 segundos (resistência igual a 405 KΩ) de injeção do gás já é obtida uma estabilização na resistência da amostra. A injeção de NO_x foi encerrada em 1060 s, no entanto, a câmara ainda ficou carregada com o gás até que este seja arrastado pelo ar, causando um aumento na resistência do material mesmo depois ter sido cortado o fluxo de gás. Em cerca de 730 s o sistema atinge o valor de 85 % da resposta, deste modo este valor é considerado como o tempo de resposta do SnO₂ frente ao NO_x a 400 °C.

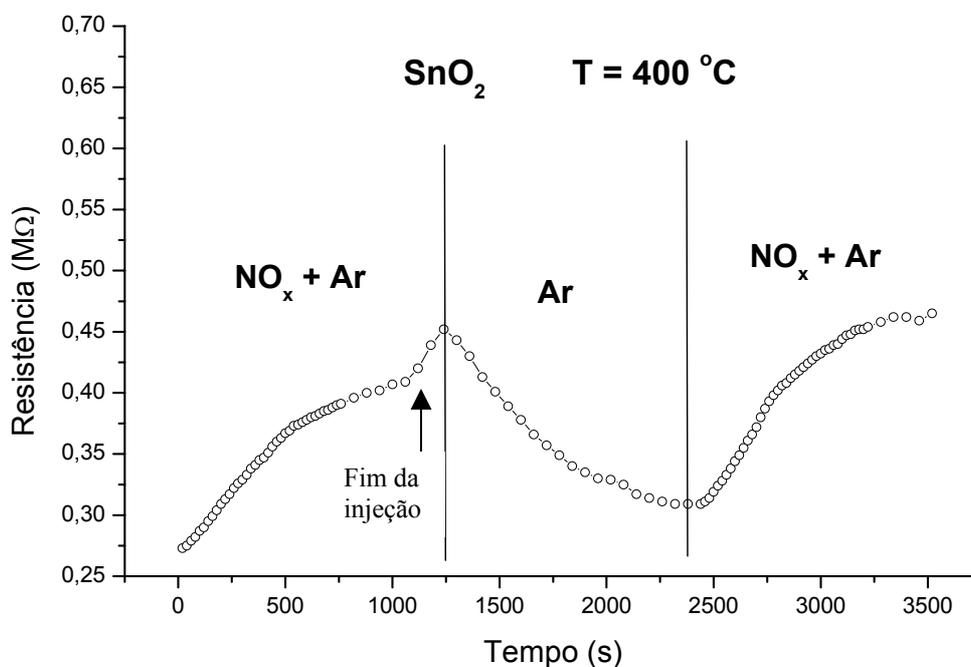


FIGURA 3.58 - Variação da resistência em função do tempo de injeção de NO_x (0,2 % v/v) a 400 °C para o SnO₂.

Na Figura 3.59 está ilustrada a curva de calibração obtida para o SnO₂ puro (pastilha tratada a 550 °C por duas horas), a 400 °C, para diferentes concentrações de NO_x.

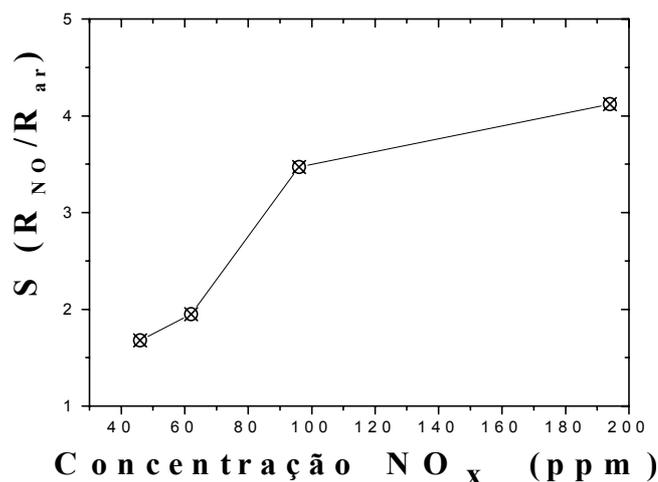


FIGURA 3.59 - Curva de calibração do SnO₂ puro, à 400 °C, para NO_x.

3.6.1.3 - Desempenho do SnO₂ dopado como Sensor de NO_x

Na Figura 3.60 pode-se observar como varia a sensibilidade ao NO_x, no intervalo de temperatura entre 250 e 450 °C, para a pastilha de SnO₂ dopado com Ce. Este material apresenta boa sensibilidade e reprodutibilidade dos resultados, no entanto, não é observada uma resposta linear. No SnO₂ dopado com La e Y ocorre uma interação mais forte com a superfície dos óxidos, ocasionando envenenamento parcial do sensor.

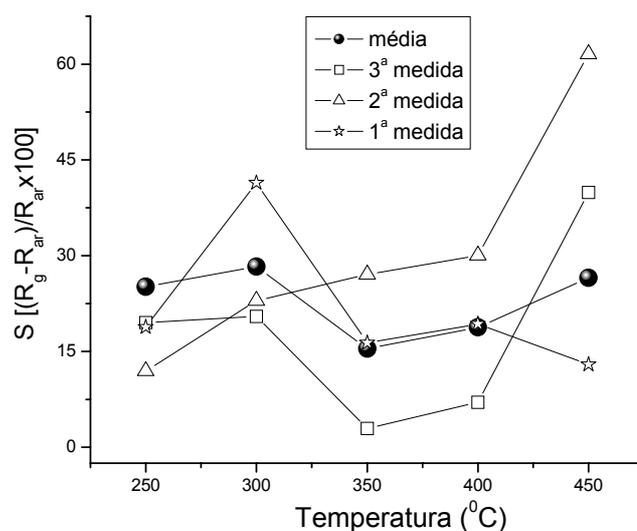


FIGURA 3.60 - Variação da sensibilidade ao NO_x com a temperatura para a pastilha de SnO₂ dopado com Ce.

Os materiais apresentaram alta sensibilidade ao NO_x , mas em todos os casos o material sensor foi rapidamente envenenado, não exibindo mais atividade sensora. Este comportamento também foi mais pronunciado em temperaturas mais baixas para os materiais dopados. Na Figura 3.61, pode-se observar uma alta sensibilidade ao NO_x para o SnO_2 dopado com Ce na temperatura ambiente, porém, ocorre o envenenamento do material sensor. No entanto, em 500°C este material comporta-se como um bom sensor de NO_x . Mesmo em temperaturas razoavelmente altas ocorre envenenamento parcial do material, isto pode ser visto em termos da resistência depois de um ciclo de medidas. Nestes casos a resistência fica superior ao valor inicial, apresentando um comportamento diferente do exibido pelo material puro.

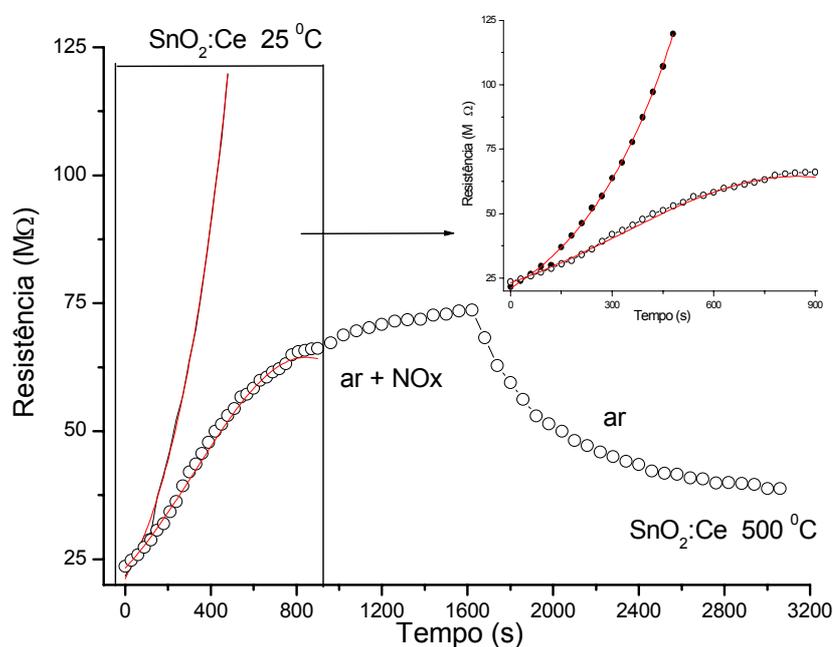


FIGURA 3.61 - Variação da resistência em função do tempo de injeção de NO_x (0,2 % v/v) a 25 e 500°C para o SnO_2 dopado Ce.

Nos materiais dopados com La e Y comportam-se como o material dopado com Ce como sensor de NO_x , sendo que nesses materiais ocorre uma grande variação de resistência num intervalo curto de tempo (entre 1 e 2 min) a ponto de impossibilitar as medidas. Isto pode estar relacionado à alta atividade da superfície modificada desses óxidos, como foi evidenciado nas medidas de catálise. O mínimo de concentração de NO_x utilizado para se fazer as medidas das propriedades sensoras foi 45 ppm

CAPÍTULO 4

4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

As nanopartículas de SnO₂ puro e dopado com 5% mol de Ce, Y e La são monofásicas até 800 °C, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal). A partir de 900 °C, tem-se início a segregação de fases como CeO₂, La₂Sn₂O₇ e Y₂Sn₂O₇.

Observo-se que à medida que a temperatura de tratamento das amostras aumentava ocorria uma diminuição na microdeformação, isto porque ocorre a segregação do dopante. A adição dos dopantes Ce, Y e La ao SnO₂ resulta numa inibição do crescimento de grãos.

As áreas superficiais das nanopartículas tratadas a 550 °C ficaram entre 24 e 63 m² /g, estes valores são da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados na literatura para o SnO₂.

As pastilhas de SnO₂ puro e dopado tratadas a 550 °C apresentaram características semelhantes no que diz respeito às formas dos grãos e a existência de grande densidade de poros. A porosidade dos materiais é muito importante nas aplicações como catalisadores e sensores de gases.

Os materiais apresentam diagramas de impedância bem diferentes. Para o SnO₂ puro observou-se um aumento da resistividade com o acréscimo de da temperatura até uma determinada temperatura, na qual começa a diminuir, como esperado para os semicondutores.

O SnO₂ dopado com Y, sob fluxo de O₂, e La, sob fluxo de NO_x, exibiram um comportamento ohmico na faixa de temperatura de 200 a 400 °C. Este comportamento pode estar relacionado diretamente com a estrutura do material, mais especificamente, com a superfície das nanopartículas. Foram

observadas significantes mudanças na altura da barreira de potencial existente entre os grãos desses materiais.

Para determinados valores de voltagem o sistema não obedece ao modelo tipo Schottky, somente a partir de um certo valor de voltagem o material começa a comportar dentro deste modelo. Em alguns casos, as alturas de barreiras calculadas foram bastante superiores ao gap (banda de energia proibida) do SnO₂ puro, configurando-se que esses sistemas não obedecem ao modelo aplicado, ou possivelmente os grãos estão totalmente perturbados pelas variações de atmosfera.

Os valores dos números de portadores, utilizados para determinação da largura da camada de Debye, em todos os materiais resultaram em valores micrométricos para camada de depleção. Isto significa que o modelo utilizado não representa o sistema em estudo ou, exista uma perturbação em todo o grão como se ele fosse apenas constituído de superfície.

A adição de dopantes, como terras raras, e tratamento térmico, promoveu um processo catalítico diferenciado, podendo melhorar a seletividade para determinadas substâncias. Isto sugere um novo caminho para produção de catalisadores através do controle da superfície do catalisador. A segregação de dopante na superfície do óxido pode ser usada para controlar a composição química na superfície do material. O comportamento catalítico observado para as amostras, pode ser modificado apenas pela adição de diferentes dopantes sob específicas etapas de tratamento térmico, a fim de promover um processo catalítico diferenciado e melhorar a seletividade para um determinado produto.

O aumento da temperatura de tratamento das amostras dopadas favorece significantes mudanças nos sítios básicos dos catalisadores. Mais especificamente ocorre um aumento razoável nos sítios básicos. Os materiais apresentaram seletividade para formação de metil-vinil-cetona por volta de 60 %, com exceção do material dopado com cério tratado a 1000 °C, que apresentou uma seletividade de 51,7 %.

Para confirmar a atividade catalítica do SnO₂ dopado com terras raras (solução sólida meta-estável), preparou-se materiais com a mesma estequiometria por mistura mecânica de alta energia dos óxidos comerciais e foram determinadas as suas propriedades catalíticas frente à obtenção de metilvinil-cetona. Os resultados apresentados pelo SnO₂ comercial puro e dopado ficaram bem abaixo dos apresentados pelas nanopartículas obtidas pelo método do precursor polimérico. A seletividade na obtenção de metilvinil-cetona foi reduzida significativamente. Nos materiais obtidos por mistura mecânica tem-se uma baixa homogeneidade de distribuição do dopante na matriz de SnO₂.

O SnO₂ dopado com as terras raras: cério, lantânio e ítrio, respectivamente; usados como sensor de NO_x, exibiram uma grande variação de resistência em um curto intervalo de tempo, dificultando a caracterização das propriedades sensoras. Isto pode estar relacionado a alta atividade da superfície modificada desses óxidos, como evidenciado nas medidas de catálise.

A sensibilidade ao NO_x para o SnO₂ puro apresenta duas regiões bem definidas. A primeira exibe valores de sensibilidade mais baixos que os apresentados pela segunda região, que tem início a 400 °C. Ainda observa-se que entre 350 e 400 °C ocorre um aumento por volta de um triplo na sensibilidade do material, e que máxima sensibilidade na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 500 °C ocorreu em 400 °C.

CAPÍTULO 5

5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos SnO₂ puro e dopado com cério, lantânio e ítrio nanométrico, pelo método do precursor polimérico. Este método mostrou-se eficaz para a preparação desses materiais monofásicos. A caracterização microestrutural evidenciou que a adição dos dopantes Ce, Y e La ao SnO₂ resulta numa redução da velocidade de crescimento de grãos. Os materiais dopados apresentaram tamanhos médios de cristalitos inferiores a 20 nm, em temperaturas até 1000 °C. Baseado nos resultados da caracterização estrutural dos materiais dopados foi proposto um esquema ilustrativo do processo de segregação de segunda fase e separação de fase.

Estes resultados mostram claramente que dopantes como terras raras (Ce, La e Y) podem ser usados estabilizar o SnO₂ contra o crescimento de partícula a altas temperaturas. A permanência em escala nanométrica a altas temperaturas é uma característica muito importante do material, principalmente, porque se mantém uma alta área específica. Além disso, por este método é possível modificar a superfície do material conferindo-lhe qualidades peculiares para determinadas aplicações, tais como, em catalisadores e sensores de gás.

Os materiais apresentaram características semelhantes no que diz respeito à morfologia dos grãos. Foi observada a formação de aglomerados grandes e porosos com cerca de 30 µm, compostos de grãos menores que 200 nm. Estes materiais exibem dois tipos de poros: os poros entre grãos e entre os aglomerados. As densidades percentuais das pastilhas apresentaram-se entre 55 e 68% da densidade teórica dos respectivos materiais.

Os resultados das propriedades elétricas apresentadas pelas materiais dependem intimamente de suas características estruturais e dos

processos que ocorrem neste material no intervalo de temperatura estudado, e do ambiente gasoso onde se encontra o material. No caso do SnO₂ dopado com terras raras (Ce, La e Y) pode estar ocorrendo, além de todas essas contribuições, uma influência da mudança de suas estruturas em escalas nano (cristalitos) e micro (aglomerados).

A alta atividade catalítica de SnO₂ puro e dopado, obtido pelo método do precursor polimérico, foi confirmada comparando-se os resultados obtidos com os apresentados por materiais com a mesma estequiometria, preparados por mistura mecânica de alta energia dos óxidos comerciais. Foi observado que a segregação de dopante na superfície do óxido pode ser usada para controlar a composição química na superfície do material e, que o comportamento catalítico observado para as amostras, pode ser modificado apenas pela adição de diferentes dopantes sob específicas etapas de tratamento térmico.

O SnO₂ dopado com as terras raras: cério, lantânio e ítrio, respectivamente; usados como sensor de NO_x, exibiram uma grande variação de resistência em um curto intervalo de tempo, dificultando a caracterização das propriedades sensoras. Isto pode estar relacionado à alta atividade da superfície modificada desses óxidos, como evidenciado nas medidas de catálise.

6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ⇒ Estudo sistemático das propriedades elétricas de SnO₂ puro e dopado com Ce, La e Y, obtido pelo método do precursor polimérico, na forma de corpos compactos (pastilhas), enfatizando a contribuição do tamanho de grãos, aglomerados e porosidade;
- ⇒ Aplicação desses materiais sob a forma de filmes finos em diferentes substratos e o estudo da viabilidade da construção de arranjos intercalados com esses materiais;
- ⇒ Estudo sistemático para caracterização sensora dos materiais dopados, uma vez que nesses materiais em pouco tempo de exposição a baixas concentrações de NO_x ocorre uma grande variação de resistência elétrica. Enfocando a geometria da amostra, eletrodo e tipo de porta-amostra.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FARADAY, M. "Experimental relations of gold (and other metals)". *Philos. Trans. R. Soc.*, **147**, 145, 1857.
2. O'REGAN, B. & GRÄTZEL, M. "A low cost – high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films" *Nature*, **353** (6346): 737, 1991.
3. LI, W.; OSORA, H.; OTERO, L.; DUNCAN, D.C. & FOX, M.A. "Photoelectrochemistry of a substituted-Ru(bpy)₃²⁺ - labeled polyimide and nanocrystalline SnO₂ formulated". *J. Phys. Chem. A*, **102** (28): 5333, 1998.
4. BEDJA, I.; KAMAT, P. V.; LAPIN, A. G. & HOTCHANDANI, S. "Photosensitization of nanocrystalline ZnO films by bis(2,2'-bipyridine) (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II)". *Langmuir*, **13** (8): 2398, 1997.
5. KAVAN, L.; KRATOCHVILOVA, K. & GRÄTZEL, M. Study of nanocrystalline TiO₂ (anatase) electrode in the accumulation regime". *J. Electroanal. Chem.*, **394** (1-2): 93, 1995.
6. HAGFELDT, A. & GRÄTZEL, M. "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems". *Chem. Rev.*, **95** (1): 49, 1995.
7. WELLER, D. & MOSER, A. "Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording". *IEEE Trans. Magn.*, **35** (6): 4423, 1999.
8. COLVIN, V. L.; SCHLAMP, M. C. & ALIVISATOS, A. P. "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer". *Nature*, **370** (6488): 354, 1994.
9. FELDMANN, C. "Preparation of nanoscale pigment particles". *Adv. Mater.*, **13** (17): 1301, 2001.
10. ANDRIEVSKI, R. A. & GLEZER, A. M. "Size effects in properties of nanomaterials". *Scripta mat.*, **44** (8-9): 1621, 2001.
11. DEPERO, L. E.; SANGALETTI, L.; ALLIERI, B.; BONTEMPERI, E.; MARINO, A. & ZOCCHI, M. "Correlation between crystallite sizes and microstrains in TiO₂ nanopowders". *J. cryst. growth*. **198/199**, 516, 1999.
12. GLEITER, H. "Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure". *Acta mater.*, **48(1)**: 1, 2000.
13. LEITE, E. R.; WEBER, I. T.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "A new method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications". *Adv. Mater.*, **12** (13): 965, 2000.
14. LEITE, E. R.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; PASKOCIMAS, C. A.; MANIETTE, Y. & SCHREINER, W. H. "Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution". *Adv. Mater.*, **14** (12): 905, 2002.

15. WANG R.; YANG, J.; ZHENG, Z.; CARDUCCI, M. D.; JIAO, J. & SERAPHIN, S. "Dendron-controlled nucleation and growth of gold nanoparticles". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (3): 549, 2001.
16. MACIEL, A. P.; LISBOA-FILHO, P. N.; LEITE, E. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SCHREINER, W. H.; MANIETTE, Y. & LONGO, E. "Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** (5): 707, 2003.
17. HAI, B.; TANG, K.; WANG, C.; AN, C.; YANG, Q.; SHEN, G. & QIAN, Y. "Synthesis of SnS₂ nanocrystals via a solvothermal process". *J. Crystal Growth*, **225** (1): 92, 2001.
18. LEITE, E. R.; CERRI, J. A.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (5): 669, 2001.
19. WEBER, I. T.; ANDRADE, R.; LEITE, E. R. & LONGO, E. "A study of the SnO₂ center dot Nb₂O₅ system for an ethanol vapour sensor: a correlation between microstructure and sensor performance". *Sensors and Actuators B*, **72** (2): 180, 2001.
20. ZHENG, M.; LI, G.; ZHANG, X.; HUANG, S.; LEI, Y. & ZHANG, L. "Fabrication and structural characterization of large-scale uniform SnO₂ nanowire array embedded in anodic alumina membrane". *Chem. Mater.*, **13** (11): 3859, 2001.
21. LEITE, E. R.; GOMES, J. W.; OLIVEIRA, M. M.; LEE, J. H.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, JR. F.; PIZANI, P. S. & SOARES, Jr. P. C. "Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process". *J. Nanosci. Nanotech.*, **2** (2): 1, 2002.
22. ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G. & ROSOLEN, J. M. "Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio". *Quim. Nova*, **25** (1): 59, 2002.
23. GORCE, F.; APPETECCHI, G. B.; PERSI, L. & SCROSATI, B. "Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries". *Nature*, **398** (6692): 456, 1998.
24. GLEITER, H. "Nanostructured materials - state-of-the-art and perspectives". *Z. Metallkd.*, **86** (2): 78, 1995.
25. LLOBET, E.; RUBIO, J.; VILANOVA, X.; BREZMES, J.; CORRIEG, X.; GARDNER, J. W. & HINES, E. L. "Electronic nose simulation tool centred on Pspice". *Sensors and Actuators B*, **76** (1-3): 419, 2001.
26. MWAMBURI, M. & WACKELGARD, E. "Doped tin oxide coated aluminium solar selective reflector surfaces". *Solar Energy*, **68** (2): 371, 2000.
27. GOPEL, W.; SHIERBAUM K.; WIENHOFER, H. D. & MAIER, J. "Defect chemistry of tin(iv)-oxide in bulk and boundary-layers". *Solid State Ionics*, **32** (3): 440, 1990.
28. BUCHER, E. "Solar-cell materials and their basic parameters". *Appl. Phys.*, **17** (1): 1, 1978.

29. FAGAN, J. G. & AMARAKOON, V. R. W. "Reliability and reproducibility of ceramic sensors .3. humidity sensors". *Am. Ceram. Bull.*, **72** (3): 119, 1993.
30. JARZEBSKI, M. & MARTON, J. P. "Physical-properties of SnO₂ materials: 1. Preparation and defect structure". *J. Electrochem. Soc.*, **123** (7): C199, (1976).
31. DUH, J. G.; JOU, J. W. & CHIOU, B. S. "Catalytic and gas sensing characteristics in Pd-doped SnO₂". *J. Electrochem. Soc.*, **136** (9): 2740, 1989.
32. SINGH, V.K.; DWIVEDI, R. & SRIVASTAVA, S.K.; *Microelectronics J.*, **27**, 531, (1996).
33. CUKROV, L. M.; MCCORMICK, P. G.; GALATSIK, K. & WLODARSKI, W. "Gas sensing properties of nanosized tin oxide synthesised by mechanochemical processing". *Sensors and Actuators B*, **77** (1-2): 491, 2001.
34. MUNNIX, S. & SCHMEITS, M. "Electronic-structure of tin dioxide surfaces". *physical Review B*, **27** (12): 7624, 1983.
35. PAIVA-SANTOS, C. O.; GOUVEIA, H.; LAS, W. C. & VARELA, J. A. "Gauss-lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO₂ prepared by organic route". *Materials Structure*, **6** (2): 111, 1999.
36. LEITE, E. R.; CERRI, J. A.; LONGO, E., VARELA, J. A. & PASKOCIMA, C. A. "Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder". *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (5): 669, 2001.
37. NAYRAL, C.; OULD-ELY, T.; MAISONNAT, A.; CHAUDRET, B.; FAU, P.; LESCOUZÈRES, L. & PEYRE-LAVIGNE, A. "A novel mechanism for the synthesis of tin tin oxide nanoparticles of low size dispersion and of nanostructured SnO₂ for the sensitive layers of gas sensors". *Adv. Mater.*, **11** (1): 61, 1999.
38. HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; FERNÁNDEZ, A.; JIMÉNEZ, V. M. & SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. "Oxygen gas sensing behavior of nanocrystalline tin oxide prepared by the gas phase condensation method". *Nanostructured Materials*, **8** (6): 675, 1997.
39. SONG, K. C. & KIM, J. H. "Synthesis of high surface area tin oxide powders via water-in-oil microemulsions". *Powder Tevhology*, **107** (3): 268, 2000.
40. CIRERA, A.; VILÀ, A.; CORNET, A. & MORANTE, J. R. "Properties of nanocrystalline SnO₂ obtained by means of a microwave process". *Mat. Sci. Eng. C*, **15** (1-2): 203, 2001.
41. FRAIGI, L. B.; LAMAS, D. G. & WALSÖE DE RECA, N. E. "Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders". *Mater. Lett.*, **47** (4-5): 262, 2001.
42. PECHINI, M. "Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates" . *Us Pat. No. 3330697*, 1967.

43. ZANETTI, S. M. *Filmes Finos de SrTiO₃ Obtidos Através de Precursores Poliméricos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1997. Dissertação de mestrado, 106 p.
44. FRASER, D. A.; “*The Physics of Semiconductor Devices*”, 4^a Ed., Oxford University Press, New York, 1986. cap. 1-2.
45. KITTEL, C.; “*Introduction to Solid State Physics*”, 7^a Ed., John Wiley, New York, 1996. cap. 8.
46. ZARZERBSKI Z. M. & MARTON, J. P. “Physical-properties of SnO₂ materials 3. Optical-properties”. *J. Electrochem. Soc.*, **123** (10): C333, 1976.
47. NAGASAWA, M. & SHIONOYA, S. “Electrical conductivity of SnO₂ single crystals at very low temperatures”. *J. Phys. Soc Japan*, **30** (4): 1213, 1971.
48. SHANTHI, S.; SUBRAMANIAN, C. & RAMASAMY, P. “Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films”. *J. Cryst. Growth*, **197** (4): 858, 1999.
49. GAIDI, M.; CHENEVIER, B. & LABEAU, M. “Electrical properties evolution under reducing gaseous mixtures (H₂, H₂S, CO) of SnO₂ thin films doped with Pd/Pt aggregates and used as polluting gas sensors”. *Sensor and Actuators B*, **62** (1): 43, 2000.
50. KUNIMOTO, A.; ABE, N.; UCHIDA, H. & KATSUBE, T. “Highly sensitive semiconductor NO_x gas sensor operating at room temperature”. *Sensor and Actuators B*, **65** (1-3): 122, 2000.
51. YAMAZOE, N.; TAMAKI, J. & MIURA, N. “Role of hetero-junctions in oxide semiconductor gas sensors”. *Mat. Sci. Eng. B*, **41** (1): 178, 1996.
52. DIÉGUEZ, A.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; ALAY, J. L.; MORANTE, J. R.; BÂRSAN, N.; KAPPLER, J.; WEIMAR, U. & GÖPEL, W. “Parameter optimisation in SnO₂ gas sensors for NO₂ detection with low cross-sensitivity to CO: sol-gel preparation, film preparation, powder calcination, doping and grinding”. *Sensor and Actuators B*, **65** (1-3): 166, 2000.
53. JINKAWA, T.; SAKAI, G.; TAMAKI, J.; MIURA, N. & YAMAZOE, N. “Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides”. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **155** (1-2): 193, 2000.
54. YAMAZOE, N.; KUROKAWA, Y. & SEYAMA, T. “Effects of additives on semiconductor gas sensors”. *Sensor and Actuators B*, **4** (2): 283, 1983.
55. TAKAO, Y.; IWANAGA, Y. SHIMISU, Y.; & EGASHIRA, M. “Trimethylamine-sensing mechanism of TiO₂-based sensors 1. Effects of metal additives on trimethylamine-sensing properties of TiO₂ sensors”. *Sensor and Actuators B*, **10** (3): 229, 1993.
56. YAMAURA, H.; TAMAKI, J.; MORIYA, K.; MIURA, N. & YAMAZOE, N. “Selective CO detection by using indium oxide-based semiconductor gas sensor”. *J. Electrochem. Soc.*, **143** (2): L36, 1996.

57. MAEKAWA, T.; TAMAKI, J.; MIURA, N. & YAMAZOE, N. "Sensing behavior of CuO-loaded SnO₂ element for H₂S detection". *Chem. Lett.*, **4**, 575, 1991.
58. AKIYAMA, M.; TAMAKI, J.; MIURA, N. & YAMAZOE, N. "Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly sensitive to NO and NO₂". *Chem. Lett.*, **9**, 1611, 1991.
59. ANSARI, S. G.; ANSARI, Z. A.; KADAN, M. R.; KAREKAR, R. N. & AIYER, R. C. "The effect of humidity on an SnO₂ thick-film planar resistor". *Sensor and Actuators B*, **21** (3): 159, 1994.
60. REDDY, M. H. M. & CHANDORKAR, A. N. "Response study of electron-beam evaporated thin-film tin oxide gas sensors". *Sensor and Actuators B*, **9** (1): 1, 1992.
61. OGAWA, H.; NISHIKAWA, M. & ABE, A. "Hall measurement studies and an electrical-conduction model of tin oxide ultrafine particle films". *J. Appl. Phys.*, **53** (6): 4448, 1982.
62. MACIEL, A. P.; PARO, F.; LEITE, E. R. & LONGO, E.; "Dióxido de Estanho Nanoestruturado Aplicado como Sensor de NO_x", *Cerâmica*, **49**, 163, 2003.
63. PARK, C. O. & AKBAR, S. A. "Ceramics for chemical sensing". *J. Mater. Sci.* **38** (23): 4611, 2003.
64. GÖPEL, W. "Nanosensors and molecular recognition". *Microelectron. Eng.* **32** (1-4): 75, 1996.
65. WATSON, J.; IHOKURA, K. & COLES, G. S. V. "The tin dioxide gas sensor". *Meas. Sci. Technol.*, **4** (7): 711, 1993.
66. YAMAZOE, N.; FUCHIGAMI, J.; KISHIKAWA, M. & SEIYAMA, T. "Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂". *Surface Science*, **86**, 335, 1979.
67. GÖPEL, W. & SCHIERBAUM, K. D. "SnO₂ sensors - current status and future-prospects". *Sensor and Actuators B*, **26** (1-3): 1, 1995.
68. SCHIERBAUM, K. D.; WEIMAR, U. & GÖPEL, W. "Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂". *Sensor and Actuators B*, **7** (1-3): 709, 1992.
69. MOSELEY, P. T. & TOFIELD, B. C. *Solid State Gas Sensor*, Adan Hilger, Bristol and Philadelphia, 1987, cap 1.
70. ZHANG, G. & LIU, M. "Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors". *Sensor and Actuators B*, **69** (1-2): 144, 2000.
71. SANGALETTI, L.; DEPERO, L. E.; ALLIERI, B.; PIOSELLI, F.; ANGELUCCI, R.; POGGI, A.; TAGLIANI, A. & NICOLETTI, S. "Microstructural development in pure and V-doped SnO₂ nanopowders". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** (12): 2073, 1999.
72. SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; BRITO, G. E. S. & BRIOIS, V. "Sintering and crystallite growth of nanocrystalline copper doped tin oxide". *J. Phys. Chem.*, **103** (14): 2660, 1999.

73. SHIMIZU, Y.; KAI, S.; TAKAO, Y.; HYODO, T. & EGASHIRA, M. "Correlation between methylmercaptan gas-sensing properties and its surface chemistry of SnO₂-based sensor materials". *Sensors and Actuators B*, **65** (1-3): 349, 2000.
74. TANAKA, K. & OZAKI, A. "Acid-base properties and catalytic activity of solid surfaces". *J. Catalysis*, **8**, 1, 1967.
75. LIU, Y.; HAYAKAWA, T.; ISHII, T.; KUMAGAI, M.; YASUDA, H.; SUZUKI, K.; HAMAKAWA, S. & MURATA, K. "Methanol decomposition to synthesis gas at low temperature over palladium supported on ceria-zirconia solid solutions". *Applied Catalysis A: Gen.*, **210** (1-2): 301, 2001.
76. MATSUMURA, Y.; TANAKA, K.; TODE, N.; YAZAWA, T. & HARUTA, M. "Catalytic methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen over nickel supported on silica". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **152** (1-2): 157, 2000.
77. MATSUMURA, Y.; KURAOKA, K.; YAZAWA, T. & HARUTA, M. "Production of carbon monoxide and hydrogen by methanol decomposition over nickel dispersed on porous glass". *Catal. Today*, **45** (1-4): 191, 1998.
78. WAKABAYA, K.; KAMIYA, Y. & OHTA, N. "Oxidation of propylene over tin-antimony oxide catalysts .i. dependency of acrolein formation on composition of catalyst and calcination conditions". *B. Chem. Soc. Jpn.* **40** (9): 1967.
79. MAESTRO, P. & HUGUENIN, D. "Industrial applications of rare-earths - which way for the end of the century". *J. Alloy Compd.* **225** (1-2): 520, 1995.
80. HARRISON, P. G. & MAUNDERS, B. M. "Tin oxide surfaces .13. a comparison of tin(iv) oxide, tin(iv) oxide-palladium oxide and tin(iv) oxide-silica - an infrared study of the adsorption of carbon-dioxide". *J. Chem. Soc. Farad. T.* **80** (6), 1357, 1984.
81. UEDA, W.; YOKOYAMA, T.; MOROOKA, Y. & IKAWA, T. "Catalytic synthesis of vinyl ketones over metal-oxide catalysts using methanol as the vinylating agent". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1**, 39, 1984.
82. BESSO, M. M. "Tin salts of citric acid and method of preparation". U.S. Patent, No.3.213.120, 1965.
83. AZÁROFF, L. V.; "Elements of X-Ray Crystallography". McGraw-Hill Book Company, inc., New York, 1968. cap 1.
84. CULLITY, B. D.; "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, inc. 1956. cap 3.
85. WARREN, B. E.; "X-Ray Diffraction". Dover Publications, inc., New York, 1990. cap 5.
86. RIETVELD, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65, 1969.

87. HILL, R. J. & HOWARD, C. J. "Quantitative phase-analysis from neutron powder diffraction data using the rietveld method". *J. Appl. Cryst.*, **20**, 467, 1987.
88. YOUNG, R. A. & WILES, D. B. "Profile shape functions in rietveld refinements". *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430, 1982.
89. PAIVA-SANTOS, C. O. *Determinação da simetria de coordenação de alguns complexos lantanídeos por difração de raios-X*. São Paulo, IFQSC-USP, 1983. Dissertação de Mestrado.
90. YOUNG, R. A.; Introduction to the Rietveld method. In *The Rietveld Method*. IUCr Monographs on Crystallography 5. Edited by R. A. Young. Oxford University Press, Oxford, 1993, cap 1.
91. SPENCE, J. C. H. "The future of atomic resolution electron microscopy for materials science". *Mat. Sci. Eng.*, 26 (1-2): 1, 1999.
92. GAO, Y. & ELDER, S. A. "TEM study of TiO₂ nanocrystals with different particle size and shape". *Materials Letters*, 44 (3-4): 228, 2000.
93. WILLIAMS, D. B. & CARTER, C. B.; *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York, 1996.
94. GREGG, S. J. & SING, K. S. W.; *Adsorption, Surface area and Porosity*. London: Academic Press Limited, Fourth printing, 1997. cap 5.
95. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. & TELLER, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (2): 309, 1938.
96. BARRET, E. P.; JOYNER, L. G. & HALENDA, P. P. "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1): 373, 1951.
97. SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. "Análise da textura de materiais cerâmicas a partir de isotermas de adsorção de gases". *Cerâmica*, **39** (259): 11, 1993.
98. BAUERLE, J. E. "Study of solid electrolyte polarization by complex admittance method", *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657, 1969.
99. DEPORTS, C.; DUDOT, M.; FABRY, P.; FOULETIER, J.; HAMMOU, A.; KLEITZ, M.; SIEBERT, E. & SOUQUET, J. L. "Electrochimie des solides. Genoble, Press Universitaires de Genoble, 1994, cap. 1.
100. IRVINE, J. T. S., SINCLAIR, D. C. & WEST, A. R., "Electroceraamics Characterization by Impedance Spectroscopy", *Adv. Mater.*, **2** (3): 132, 1990.
101. MORRISON, S. R. "Semiconductor gas sensors". *Sensors and Actuators B*, **2** (4): 329, 1982.
102. SAMSON, S. & FONSTAD, C. G. "Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals". *J. Appl. Phys.*, **44** (10): 4618, 1973.
103. WEISZ, P. B.; "Effects of electronic charge transfer between adsorbate and solid on chemisorption and catalysis". *J. Chem. Phys.*, **21** (9): 1531, 1953.

104. LANTTO, V.; ROMPPAINEN, P. & LEPPÄVOURI, S. “A study of the temperature-dependence of the barrier energy in porous tin dioxide”. *Sensors and Actuators B*, **14** (2): 149, 1988.
105. SZE, S. M.; *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1981. cap 1.
106. DIETZ, G. W. “Charge injection in SrTiO₃ thin films”. *Thin Solid Films*, **299** (1-2): 53, 1997.
107. SCOTT, J. F. “Dielectric-breakdown in high-epsilon films for ulsi drams .3. leakage current precursors and electrodes”. *Integr. Ferroelectr.*, **9** (1-3): 1, 1995.
108. MORRIS, W. G. “Electrical properties of ZnO-Bi₂O₃ ceramics”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (7): 360, 1973.
109. MUKAE, K.; TSUDA, K. & NAGASAWA, I. “Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors”. *J. Appl. Phys.*, **50** (6): 4475, 1979.
110. SUMMITT, R. “Infrared absorption in single-crystal stannic oxide - optical lattice-vibration modes”. *J. Appl. Phys.*, **39** (8): 3762, 1968.
111. BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M., BACELAR-JUNIOR, W. K.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; GARCIA-BELMONTE, G. & BISQUERT, J. “Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO₂ center dot CoO-based varistor ceramics”. *J. Appl. Phys.*, **91** (9): 6007, 2002.
112. CERRI, J. A.; *Sinterização, propriedades elásticas, térmicas e químicas de SnO₂ altamente denso*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 1999. Tese de Doutorado.
113. ANDRADE, R. L. T.; *Desenvolvimento de Sensores Semicondutores de Óxidos de Estanho Dopados com Cério, Nióbio e Antimônio Sensível a Hidrocarbonetos*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação Química – UFSCar, 1997. Dissertação de Mestrado.
114. GOUVEIA, D.; *Efeito da Segregação do Manganês na Morfologia dos Pós e na Sinterização do SnO₂*, São Carlos Programa de Pós-Graduação Química – UFSCar, 1995. Tese de Doutorado.
115. WEBER, I. T.; *Síntese e Caracterização de Sensores para Álcoois, à Base de SnO₂*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação Química – UFSCar, 1999. Dissertação de Mestrado.
116. DIÉGUEZ, A.; ROMANO-RODRÍGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; WEIMAR, U.; SCHWEIZER-BERBERICH, M. & GÖPEL, W. “Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications”. *Sensor and Actuators B*, **31** (1-2), 1-8, 1996.
117. MCCLUNE, W. F. (editor-in-chefe), *Powder Diffraction Files*, JCPD, International Center for Diffraction Data, Pensylvania, USA, 1984.
118. WEBER, I. T., São Carlos, Departamento de Química - UFSCar, 2001. Comunicação Interna.

119. TROVARELLI, A. "Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials". *Catal. Rev.*, **38** (4): 439, 1996.
120. FAN, J. C. & GOODENOUGH, J. B.; "X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films". *J. Appl. Phys.* **48**, 3524, 1977.
121. HE, Y. S.; CAMPBELL, J. C.; MURPHY, R. C.; ARENDT, M. F. & SWINNEA, J. S.; "Electrical and optical characterization of SbSnO₂". *J. Mater. Res.*, **8** (12) :, 3131, 1993.
122. OTSUKA, K.; HATAMO. M. & MORIKAWA, A. "Carriers and additives enhancing the reduction oxidation of cerium oxide". *React. Solids*, 1 (1): 87, 1985.
123. CARREÑO, N. L. V.; MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; PAIVA-SANTOS, C. O. & SCHREINER, W. H. "The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO₂." *Sensors and Actuators B*, **86**, 185, 2002.

- [1] J. H. Schön, A. Dodabalapur, Z. Bao, C. Kloc, O. Schenker, B. Batlogg, *Nature* **2001**, *410*, 189.
- [2] Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593.
- [3] J. R. Heflin, C. Figura, D. Marciu, Y. Liu, R. O. Claus, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 495.
- [4] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232.
- [5] a) M. Ferreira, M. F. Rubner, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7107. b) J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, M. F. Rubner, *Langmuir* **2000**, *16*, 5017. c) S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4213. d) A. Wu, D. Yoo, J.-K. Lee, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4883. e) S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R. E. Cohen, E. L. Thomas, M. F. Rubner, *Langmuir* **2000**, *16*, 1354. f) J. H. Cheung, A. F. Fou, M. F. Rubner, *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 985.
- [6] Y. Lvov, G. Decher, G. Sukhorukov, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5396.
- [7] Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kanitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6117.
- [8] J. W. Ostrander, A. A. Mamedov, N. A. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1102.
- [9] J. Lukkari, J. Paukkunen, N. Kocharova, N. Kankare, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6083.

Development of Metal Oxide Nanoparticles with High Stability Against Particle Growth Using a Metastable Solid Solution**

By Edson R. Leite,* Adeilton P. Maciel, Ingrid T. Weber, Paulo N. Lisboa-Filho, Elson Longo, C. O. Paiva-Santos, A. V. C. Andrade, C. A. Pakoscimas, Y. Maniette, and Wido H. Schreiner

Several technological and scientific phenomena in materials science are directly related to particle size. In some cases, as in catalyst materials and gas sensors, it is desirable to produce materials with nanometer-scale structures to obtain specific properties. However, it is very difficult to maintain the nanometer-scale structure of a material when it is subjected to heat treatments. Heat-treatment steps are fundamental to achieve an optimal combination of mechanical, catalytic, and electronic properties upon application. Therefore, an important area of research is the development of new synthesis methods or processes to control or improve the stability of nanostructured materials against particle (crystal) growth during heat-treatment steps or during their use at high temperatures. Such research may lead to catalytic and electronic materials (such as gas sensors)

with superior performance. We report, herein, on a new approach to improve the thermal stability of nanostructured metal oxides, more specifically tin oxide, against particle growth. This approach is based on the reduction of the particle growth rate at high temperatures through the formation of a metastable solid solution between SnO₂ and dopants such as rare earth oxides (Y₂O₃, La₂O₃, and CeO₂). Tin oxide (SnO₂), a semiconductor, was chosen to test this approach because it is a material of considerable technological importance with interesting electronic and catalytic properties.^[1]

Considering that particle growth is controlled by the motion of the boundaries between particles,^[2] one can assume that the mean boundary velocity, v , is proportional to the thermodynamic driving force, ΔF , applied to it

$$v = M\Delta F \quad (1)$$

where M is the particle-boundary mobility, which depends on the mechanism of diffusion (a kinetic parameter in Eq. 1). Thus, two distinct approaches can be used to prevent particle growth, i.e., a slow down of the growth kinetics by reduction of ΔF or a reduction of particle boundary mobility. Wu et al.^[3] recently reported on the inhibition of particle growth upon firing hydrous transition metal oxide gels by replacing the surface hydroxyl groups before firing with another functional group. This can produce small secondary-phase particles that act as pinning sites for the particle boundaries at high temperatures. Nayral et al.^[4] proposed an interesting route to synthesize nanometer-size SnO₂ particles, based on the oxidation of Sn nanoparticles. These authors controlled the particle growth through the formation of an external oxide layer. Leite et al.,^[5] on the other hand, suggested that, during the synthesis of SnO₂, particle growth can be controlled by the addition of Nb₂O₅, which will segregate and contribute toward its inhibition. This may produce two beneficial effects. The first is the solute drag, which causes a decrease in particle mobility.^[6] The second is a reduction of the driving force, ΔF . Experimental and theoretical evidences in metal systems have demonstrated that the decrease in ΔF may be substantial, particularly in metastable solid solution systems.^[7] In both cases, i.e., solute drag and reduction of the driving force, the formation of a metastable solid solution is fundamental to the development of a segregation layer of foreign cations in the particle surface.

Since the idea is to form a metastable solid solution, whatever synthetic chemical method is used must provide the possibility of creating metastable phases. The polymeric precursor technique is a well-known soft chemical method^[8] that can process both amorphous^[9] and crystalline metastable phases.^[10] Thus, we employed this method to process doped and undoped SnO₂ with different dopants. In this study the dopant concentration was fixed at 5 mol-%. Dopant concentrations higher than 5 mol-% did not show any improvement in the control of the SnO₂ particle size. Further details of this method have been published before.^[5]

[*] Dr. E. R. Leite, A. P. Maciel, I. T. Weber, Dr. P. N. Lisboa-Filho, Dr. E. Longo CMDMC—LIEC-DQ-UFSCar São Carlos, SP, CEP 13565-905 (Brazil) E-mail: derl@power.ufscar.br

Dr. C. O. Paiva-Santos, A. V. C. Andrade, Dr. C. A. Pakoscimas, Dr. Y. Maniette IQ-UNESP- Araraquara SP, CEP 14800-900 (Brazil) Dr. W. H. Schreiner LSI- Depto. de Física -UFPR Curitiba, PR CEP 81531-990 (Brazil)

[**] Financial support by FAPESP, CNPq, and CAPES is gratefully acknowledged.

The polymeric precursors were calcined in two steps, initially at 300 °C for 6 h to promote pre-pyrolysis, and then at different temperatures for 2 h to allow the organic material to completely oxidize and to promote crystallization of the SnO₂ phase. X-ray diffraction (XRD) analysis^[11] of the undoped and doped SnO₂ particles revealed that an amorphous phase was formed after the pre-pyrolysis step, while tetragonal SnO₂ crystallization occurred after the heat treatment at temperatures above 450 °C. No diffraction peaks related to secondary phases were observed, even for the highest dopant concentration, suggesting the formation of a solid solution for the different dopants.

The doping effect on particle size and on stability against particle growth at high temperatures was remarkable, as illustrated in Figures 1 and 2. Figure 1 shows low-magnification, bright-field (BF) transmission electron microscopy (TEM) images of La₂O₃ (Fig. 1a) and CeO₂ (Fig. 1b) doped SnO₂ particles and undoped SnO₂ particles (Fig. 1c). These figures clearly reveal that the doped materials present smaller particle sizes than the undoped material. Uniform, well-crystallized particles can be observed in the doped and undoped SnO₂ (see insets of Fig. 1). This result is similar to the result previously reported by Leite et al.^[5] for Nb₂O₅-doped SnO₂. However, the doped SnO₂ particles showed a higher stability against particle growth than the undoped SnO₂ particles, as shown in Figure 2, which illustrates the particle size, measured by XRD,^[12] as a function of the heat-treatment temperature. High thermal stability was observed up to 900 °C. The SnO₂ particles doped with Y and La showed a particle growth rate ($\sim 4.3 \times 10^{-3}$ nm³/°C h) one order of magnitude smaller than the undoped material ($\sim 4.85 \times 10^{-2}$ nm³/°C h), while Ce-doped SnO₂ material showed a growth rate of $\sim 0.7 \times 10^{-2}$ nm³/°C h. These results clearly show that rare earth dopants such as Ce, Y and La can be used to control particle size and stabilize SnO₂ against particle growth at high temperatures. High thermal stability was also observed for the Y-, La-, and Ce-doped SnO₂ material when submitted to long annealing times at temperatures below 900 °C. For example, the La-doped SnO₂ material

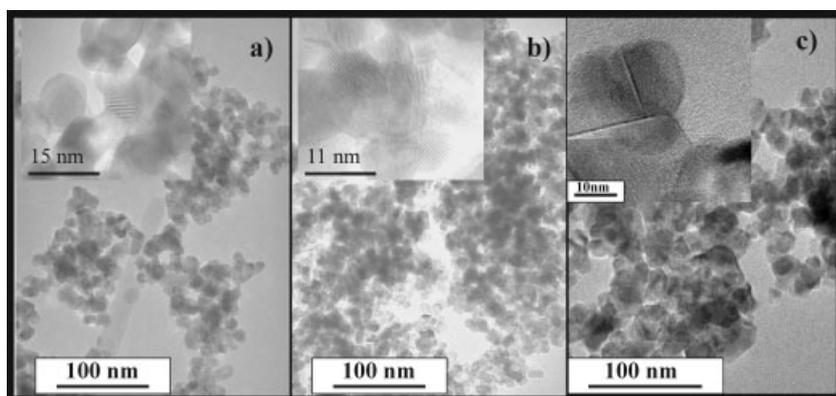


Fig. 1. Bright-field (BF) transmission electron microscopy (TEM) images of a) La₂O₃ doped and b) CeO₂ doped SnO₂ particles, and c) undoped SnO₂ particles. Materials were heat-treated at 550 °C for 2 h.

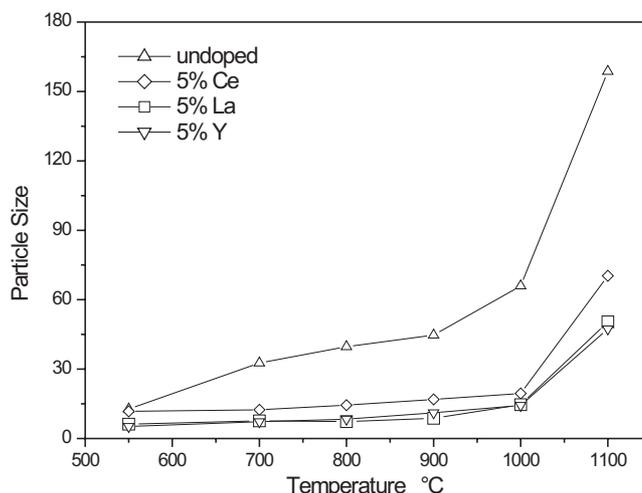


Fig. 2. Particle size, measured by XRD, as a function of the heat-treatment temperature. Soak time of 2 h.

presented a particle size of 7 nm after a heat treatment at 550 °C during 13 h. A particle size of 6.5 nm was measured for the La-doped SnO₂ heat treated at 550 °C during 2 h.

To understand the effect of dopant on particle growth control, an XRD study with Rietveld refinement^[13] was made on the doped and undoped SnO₂, as a function of the heat-treatment temperature. Figure 3 shows the phase evolution of the Y₂O₃-SnO₂ (Fig. 3a) and CeO₂-SnO₂ (Fig. 3b) systems as a function of the heat-treatment temperature. A second phase was observed (Sn₂Y₂O₇ for the Y₂O₃-SnO₂ system and CeO₂ for the CeO₂-SnO₂ system) at temperatures above 900 °C, while only the tetragonal SnO₂ phase was observed below 900 °C. The La₂O₃-SnO₂ system showed a result similar to that reported for the Y₂O₃-SnO₂ system. These results, which suggest that a de-mixing process occurs at high temperatures ($T > 900$ °C), are confirmed by our lattice parameter measurements (*c/a* ratio) and by microstrain measurements as a function of the temperature, shown in Figure 4. As can be seen, the *c/a* ratio and microstrain values drop with increasing temperature. It is important to point out that, at temperatures

higher than 900 °C, the *c/a* ratio and microstrain values of the doped systems are similar to those of the undoped material. These findings suggest that a relaxation phenomenon occurs under the influence of temperature ($T < 900$ °C), driving the dopants from the inner lattice sites towards the surface and resulting in a non-homogeneous solid solution whose surface is richer in the foreign cation (segregation layer). Thus, at $T > 900$ °C, a de-mixing process occurs, resulting in a two-phase material.

Figure 5 shows X-ray photoemission spectroscopy (XPS) results ([rare earth]/[Sn] ratio) for the La- and Ce-doped SnO₂ samples subjected to different thermal treatment temperatures. An increase of La

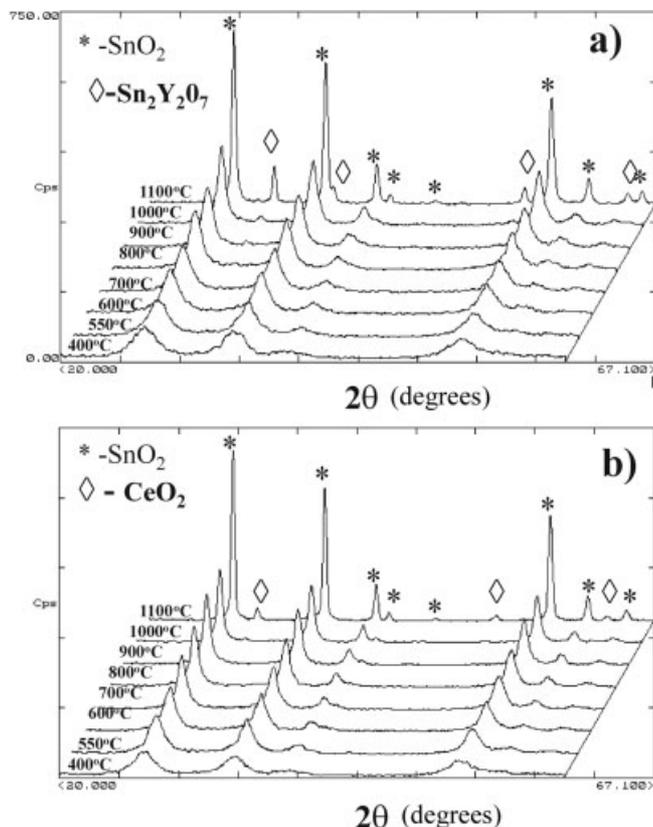


Fig. 3. Phase evolution of the a) $Y_2O_3-SnO_2$ and b) CeO_2-SnO_2 systems as a function of the heat-treatment temperature. Soak time of 2 h.

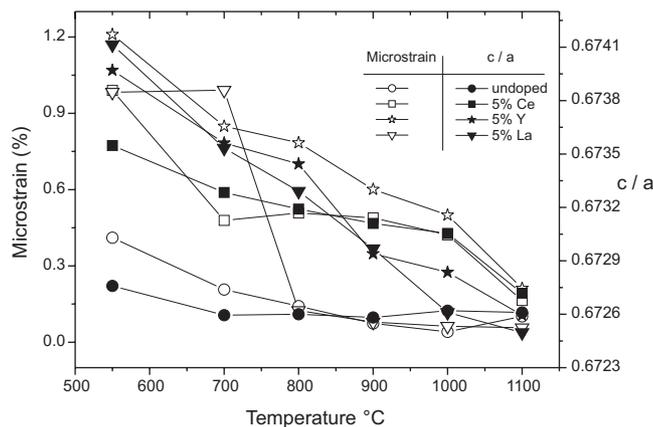


Fig. 4. Lattice parameter measurements (c/a ratio) and microstrain measurements as a function of the heat-treatment temperature. Soak time of 2 h.

concentration $[La]$ can be seen on the analyzed surface (Fig. 5a), starting at about $[La]/[Sn] \approx 0.08$ in the 550 °C annealed sample and saturating at about $[La]/[Sn] \approx 0.18$ in the sample treated at 1100 °C. The inset shows the La 3d XPS lines in comparison with a standard lanthanum oxide sample. It is clear that only the lanthanum bonded to oxygen is located at the sample's surface at every annealing temperature, despite the lanthanum stannate phase identified by XRD analy-

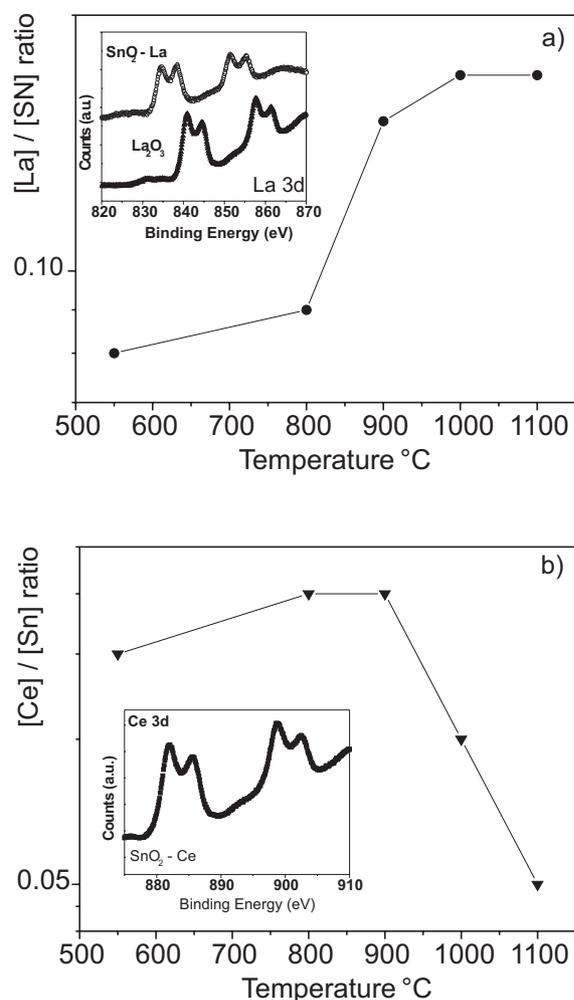


Fig. 5. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) results ($[rare\ earth]/[Sn]$ ratio) for the La- and Ce-doped SnO_2 samples subjected to different thermal treatment temperatures.

sis. The XPS results for Ce-doped SnO_2 (Fig. 5b) reveal a thermal behavior differing from that of the La-doped one. The $[Ce]/[Sn]$ concentration grows up to 900 °C, after which it drastically decreases as the annealing temperature rises. The inset shows the Ce 3d XPS lines. The spectra indicate that Ce always appears as CeO_2 at the surface. The Y-doped SnO_2 exhibits a behavior similar to that reported for the La-doped SnO_2 . It is clear, from the XPS results, that a surface rich in foreign cations is formed during the heat treatment ($T < 900$ °C). However, the de-mixing process observed for the La- and Y-doped SnO_2 is different from that of Ce-doped SnO_2 . These results are in agreement with the XRD data and show the formation of a segregation layer during heat treatments.

A comparison of the temperature dependence of particle growth and the temperature dependence of foreign cation surface enrichment reveals a correlation between these processes. We propose that this rare earth cation-rich surface layer inhibits particle growth and increases the thermal stabil-

ity of nanometric particles against growth. The formation of this layer can contribute toward decreased surface energy (acting in the driving force) or reduced surface mobility. In either case, it contributes to decrease the particle boundary velocity. This phenomenon is predominant up to 900 °C. At higher temperatures, a de-mixing process occurs, resulting in a polyphasic material.

In summary, this communication describes the synthesis of nanometer-size tin oxide particles with high thermal stability against particle growth at temperatures below 900 °C. This low particle growth rate was achieved by doping SnO₂ particles with rare earth ions (Ce, La, and Y) during synthesis. The foreign cations move to the particle surface, decreasing particle growth velocity. Furthermore, the addition of dopant allows for the control of the initial particle size. This technology of synthesizing a nanostructured material with a metastable solid solution (in a supersaturated condition) can be applied to modify the particle surface and then control growth rate and specific electric and catalyst properties, producing nanostructured materials with improved performance.

Experimental

Doped and undoped SnO₂ particles were synthesized by the polymeric precursor method, using an aqueous tin citrate solution prepared from SnCl₂·2H₂O (Mallinckrodt Baker, USA, purity > 99.9 %) and citric acid (E. Merck, Germany, purity > 99.9 %) with a citric acid/metal ratio of 3:1 (mol-%). For the synthesis of rare earth doped SnO₂ particles, an aqueous solution of rare earth citrate was prepared from rare earth nitrate (Y, La, and Ce-nitrate, Alfa Aesar, USA, purity > 99.9 %) and citric acid with a citric acid/metal ratio of 3:1 (in mole). The aqueous rare earth citrate solution was added to the aqueous tin citrate solution and mixed in the proper amount. Ethylene glycol was added to the citrate solutions, at a mass ratio of 40:60 in relation to the citric acid in both syntheses, to promote a polymerizing reaction. After several hours of polymerization at temperatures of 90 °C to 120 °C, the solid resin was treated at 300 °C for 6 h.

For the TEM/HRTEM, a drop of the powder suspension was deposited on a carbon-covered nickel grid. TEM analysis was performed using a 200 kV Philips CM 200 microscope. The X-ray photoelectron spectra were taken using a commercial VG ESCA 3000 system. The base pressure of the analysis chamber was in the low 10⁻¹⁰ mbar range. The spectra were collected using Mg K α radiation and the overall energy resolution was about 0.8 eV. The concentrations of the surface elements were calculated using the system's database after subtracting the background counts.

Received: August 27, 2001
Final version: October 31, 2001

- [1] a) F. Sala, F. Trifiro, *J. Catal.* **1974**, *34*, 68. b) K. Ihokura, J. Watson, *The Stannic Oxide Gas Sensor—Principles and Application*, CRC Press, Boca Raton, FL **1994**.
- [2] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie III, W. D. Kingery, *Physical Ceramics—Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York **1997**.
- [3] N.-L. Wu, S.-Y. Wang, I. A. Rusokava, *Science* **1999**, *285*, 1375.
- [4] C. Nayral, T. O. Ely, A. Maisonnat, B. Chaudret, P. Fau, L. Lescouzeres, A. P. Lavigne, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 61.
- [5] E. R. Leite, I. T. Weber, E. Longo, J. A. Varela, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 965.
- [6] R. J. Brook, in *Ceramic Fabrication Process* (Ed: F. F. Y. Wang), Vol. 9, Academic Press, New York **1976**, Ch. 17.
- [7] a) J. Weissmuller, *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 4. b) H. Gleiter, *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1.

- [8] a) E. R. Leite, C. M. G. Souza, E. Longo, J. A. Varela, *Ceram. Int.* **1995**, *21*, 143. b) M. Kakihana, T. Okubo, M. Arima, O. Uchiyama, M. Yashima, M. Yoshimura, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 451. c) M. A. L. Nobre, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, *Mater. Lett.* **1996**, *28*, 215.
- [9] a) P. S. Pizani, E. R. Leite, F. M. Pontes, E. C. Paris, J. H. Rangel, E. J. Lee, E. Longo, P. Delgado, J. A. Varela, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 824. b) E. R. Leite, F. M. Pontes, E. C. Paris, C. A. Paskocimas, E. J. Lee, E. Longo, P. S. Pizani, J. A. Varela, V. Mastelaro, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, *10*, 235. c) F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, P. S. Pizani, C. E. M. Campos, F. Lanciotti, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, *10*, 81.
- [10] E. R. Leite, E. C. Paris, E. Longo, J. A. Varela, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1539.
- [11] XRD analysis was carried out on a Siemens D-5000 instrument, equipped with a graphite monochromator and using Cu K α radiation.
- [12] The particle size was estimated by XRD, using the Rietveld method. This method allows calculating the crystallite size without the contribution of the microstrain. For more details see: C. O. Paiva-Santos, H. Gouveia, W. C. Las, J. A. Varela, *Mater. Struct.* **1999**, *2*, 111. In this work we assumed that the crystallite size and particle size are similar, since the crystallite size measured is close to the particle size analyzed by TEM.
- [13] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 366.

Gold–Silica Inverse Opals by Colloidal Crystal Templating**

By Dayang Wang, Verónica Salgueiriño-Maceira, Luis M. Liz-Marzán, and Frank Caruso*

Three-dimensional (3D) photonic crystals are a unique class of materials with a periodically varying index of refraction. They represent promising structures for the manipulation of the flow of light when their lattice parameter is comparable to the wavelength of electromagnetic waves.^[1] Considerable interest has been centered on the use of 3D photonic crystals to generate a complete photonic bandgap (PBG), an energy range for which light cannot propagate in any direction inside the crystal, in the visible or near-infrared wavelength range.^[2]

A popular route to the preparation of photonic crystals, owing to its simplicity and flexibility, has been by the spontaneous self-organization of monodisperse colloidal spheres (typically silica or polymer).^[3] Although such colloid-based photonic crystals, or synthetic “opals”, do not produce a complete PBG, they serve as excellent sacrificial templates for the preparation of inverse opals—highly ordered 3D macroporous structures that can exhibit a complete PBG at optical wavelengths. Inverse opals are formed by infiltrating colloidal crys-

[*] Dr. F. Caruso, Dr. D. Wang
Max Planck Institute of Colloids and Interfaces
D-14424 Potsdam (Germany)
E-mail: frank.caruso@mpikg-golm.mpg.de
V. Salgueiriño-Maceira, Dr. L. M. Liz-Marzán
Department of Physical Chemistry
Vigo University, E-36200 Vigo (Spain)

[**] S. Romanov and T. Maka (Wuppertal University) are thanked for help with the reflectance measurements. D. W. acknowledges the Humboldt Foundation for a research fellowship. H. Möhwald is thanked for supporting the work within the MPI Interface department. This work was financially supported by the BMBF, the Volkswagen Foundation, the DFG, and by the Spanish Xunta de Galicia, and Ministerio de Educación y Cultura.

Effects of Synthesis and Processing on Supersaturated Rare Earth-Doped Nanometric SnO₂ Powders

I. T. Weber, A. P. Maciel, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, and E. R. Leite*

CMDMC - LIEC-DQ-UFSCar, São Carlos, SP, CEP 13565–905, Brazil

C. O. Paiva-Santos and Y. Maniette

IQ-UNESP-Araraquara, SP, CEP 14800-900, Brazil

Wido H. Schreiner

LSI-Depto. de Física-UFPR, Curitiba, PR CEP 81531-990, Brazil

Received January 31, 2002; Revised Manuscript Received July 15, 2002

ABSTRACT

This paper presents and discusses some of the results of the effects of processing on rare earth-doped nanosize SnO₂. Several relevant factors that may influence the characteristics of the final product are studied. The influence of two preparation routes and two heat-treatment conditions on the incorporation of dopants is investigated. The route whereby a soluble salt is used as the dopant source is found to provide the highest degree of dopant incorporation, even under the least favorable heat-treatment conditions.

Tin oxide is used in a large range of technological applications, including varistors,¹ sensors,² catalytic ceramics,³ and conductive films.⁴ In the past few years, thin films and nanometric systems have been the main focus of several studies,^{5–7} because some of the characteristics of their properties still require improvement.

Based on the current state of the art of materials science, the production of nanostructured materials can be considered relatively simple. However, new challenges involving reproducible and controlled materials still have to be met. These challenges originate from the fact that nanosized materials are far removed from chemical equilibrium.^{8–10} Thus, very slight differences in processing or synthesis conditions are relevant factors that determine some of the characteristics of the material. In other words, the essence of the problem is that the processes to obtain these materials still involve a large number of variables. Hence, the study of these variables and their effects is very important.

We recently proposed that the grain growth of doped semiconductor oxides caused by heat treatments could be prevented by using a metastable solid solution.¹¹ This approach can be quite efficient, for the dopant is incorporated within the oxide matrix. However, the process of dopant incorporation into the matrix has been found to be highly deeply dependent on the material's synthesis and processing

conditions. Some of our findings on the effects of synthesis and processing on doped-SnO₂ nanopowders are presented herein, as are the influence of the dopant source and heat treatment conditions on the morphological characteristics and sintering behavior of these powders.

The polymeric precursor method¹² has been widely used to prepare thin films⁵ and nanoparticles.^{6,7} This method is based on the distribution of cations throughout the polymeric resin. Because this distribution occurs on an atomic scale, the method results in materials that are much more chemically homogeneous. Secondary phases are disfavored, and the temperature required for sintering is usually considerably lower than that used in conventional methods. Moreover, this sol–gel-like method uses water as solvent and usually requires only simple, stable, and inexpensive precursors.

In this study, two classes of samples of 5 mol % rare earth-doped (RE-Ce, -La, and -Y) tin oxide were prepared by a modified polymeric precursor route. This method has been employed quite frequently to synthesize nanoparticles because of its low cost and good stoichiometric control.^{13,14} The differences in the synthesis and heat treatment conditions are summarized in Table 1.

X-ray powder diffraction patterns were measured using a Siemens D-5000 instrument with a Bragg $\theta/2\theta$ geometry, equipped with a graphite monochromator and Cu K α radiation. TEM (transmission electron microscopy) observa-

* Corresponding author. E-mail: derl@power.ufscar.br

Table 1: Summary of Sample Preparation

	samples	
	A	B
preparation method	MPP ^a	MPP ^a
citric acid/metal ratio	1:3	1:3
citric acid/ethylene glycol ratio	1:1	1:1
solvent	ethylene glycol	ethylene glycol
addition of dopant	before polymerization (dopant citrate)	before polymerization (soluble salts)
heat pretreatment	1) 300 °C, 4 h 2) 250 °C, 24 h, in O ₂ flow	1) 300 °C, 4 h 2) 250 °C, 24 h, without O ₂ flow
sintering treatment	from 350 to 1100 °C, 2h temp quenching	from 350 to 1100 °C, 2 h no temp quenching

^a MPP: modified polymeric precursor.

tions were performed using a 200 kV Philips CM 200 microscope, and X-ray photoelectron spectra were taken using a commercial VG ESCA 3000 system. The spectra were collected using Mg K α radiation, and the overall energy resolution was approximately 0.8 eV. These techniques were used to compare the influence of the synthesis procedure and processing conditions on the material. The results were analyzed by comparison of Samples A with Samples B.

Samples A and B were prepared very similarly; however, the dopant was added to Samples A in the form of a previously prepared citrate, while a soluble salt was used as the dopant source in Samples B. The sintering treatment involved another important difference between Samples A and B. While Samples A were placed in a furnace preheated to the heat treatment temperature, remained in the furnace for the scheduled sintering time (2 h), and then removed to room temperature, thus undergoing temperature quenching, Samples B were heated and cooled at a controlled rate of 10 °C/min.

The X-ray diffraction patterns, associated with the Rietveld refinement method, indicated the systems' good crystallographic characteristics. The Rietveld refinement method was used to determine the crystallite size and microstrain values for Samples A and B, which were heat-treated at several temperatures. These results are illustrated in Figure 1. As can be seen, Samples A presented larger crystallite sizes, particularly at lower temperatures. Some segregation was detected only at temperatures above 1100 °C in the Ce-(CeO₂) and Y- (Y₂Sn₂O₇) doped systems. No segregation was observed in the La-doped Samples A, which were analyzed using both Rietveld refinements and electron diffraction patterns obtained by TEM. On the other hand, Samples B showed fairly intense phase segregation from 900 °C upward (Y₂Sn₂O₇, La₂Sn₂O₇, or CeO₂).

The strain values were very high for both Samples A and Samples B, indicating that the dopant acted as an Sn substitute in the inner part of the grain (core of the grain). Procedure B appears to be more effective in promoting dopant incorporation, since Samples B displayed a considerably higher strain and more distorted *c/a* ratio values. It should be noted that the heat-treatment to which Samples A (temperature quenching) were subjected should favor dopant incorporation. Nevertheless, the results presented by Samples B indicated better incorporation of the dopant. Thus, it can

be concluded that the dopant source used in route B was far more efficient in keeping the dopant within the oxide matrix.

The Y-doped system was found to present a particular behavior, reinforcing the fact that samples prepared by different procedures may display considerably distinct characteristics. In Samples A, Y doping produced almost no change in crystallite size and strain compared to that in the pure system up to 950 °C (i.e., while the dopant was not segregated). In contrast, the Y-doped system in Samples B exerted a markedly dopant effect. In Samples B, Y doping proved to be considerably more effective in reducing crystallite sizes and increasing strains. These results indicate that, as a result of the method by which Samples A were prepared, the dopant was not incorporated within the matrix, whereas the method used in the preparation of Samples B allowed for the efficient incorporation of the dopant within the matrix. This effect suggests that some of the characteristics or properties of a material can be controlled only by selecting the proper synthesis conditions. On the other hand, it was found that nanostructured ceramics are sensitive to small variations in the preparation route, a fact that should be noted by those who work with this kind of material, i.e., reliability and reproducibility are not that simple.

Another relevant fact is that the nature of the dopant strongly influences the behavior of dopant incorporation. As pointed out above, Y can be well incorporated by procedure B, but not by procedure A. On the other hand, in the case of the samples containing Ce, the influence of the procedure was hardly perceptible, as Samples A and B showed very similar characteristics (crystallite size, strain, and *c/a* ratio). The La-doped samples displayed an intermediate behavior, with smaller strains and larger crystallite sizes in Samples A than in Samples B, although the dopant effect was not negligible, as it was in the Y-doped system. At higher temperatures, the strain in Sample-B decreased due to dopant segregation. A similar trend was observed in crystallite size, indicating that, in Samples B, La was more strongly incorporated in the Sn–O matrix than it was in Samples A.

The results found for the 3d Sn spectra obtained for all the doped samples (not shown) indicated that there was a slight displacement in the position of the 3d Sn peak in relation to the pure system. This is in agreement with the Rietveld refinement results and suggests that the dopants were strongly incorporated into the Sn–O matrix, since XPS

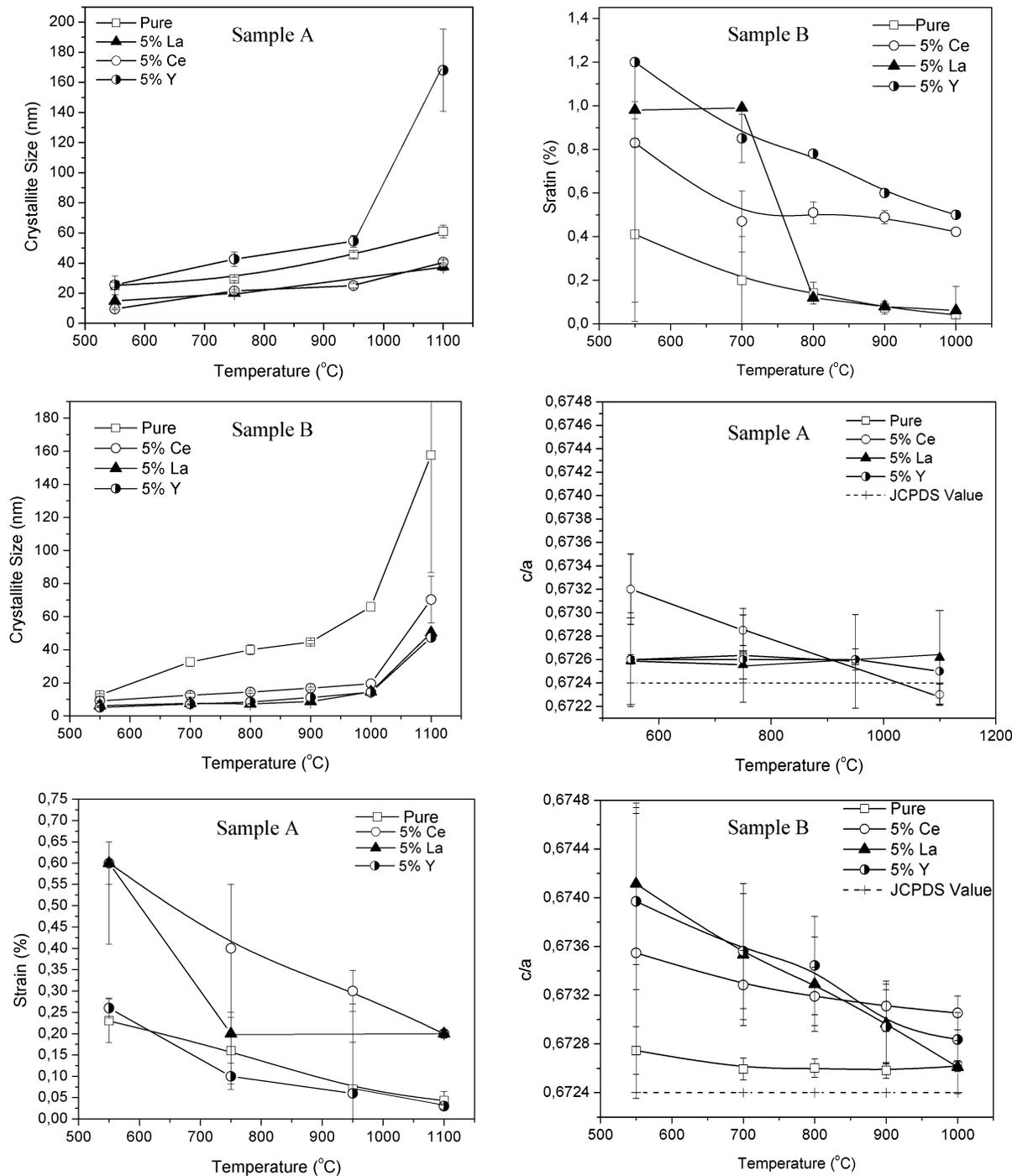


Figure 1. Crystallite sizes, strains and c/a ratio for Samples A and B.

peak displacement relates to the chemical environment. No significant differences between the peak position of Samples A and B were observed, suggesting that the incorporated fraction of dopant was dissolved in a similar manner in both Samples A and B.

Figure 2 shows the Ce3d and La3d XPS spectra, comparing the results obtained for Samples A and B, and the corresponding oxide, while Figure 2a reveals that no significant signal of oxide was observed on the grain surface of Sample A. In contrast, Sample B shows visible evidence of oxide. Both the La-doped samples shown in Figure 2b present the 3d La profile, indicating the presence of a

secondary phase, possibly $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, which was detected in the XRD measurements.

Figure 2c depicts the surface concentration, measured by XPS, versus the heat-treatment temperature. An analysis of the peak areas allows one to find the ratio between the concentration of dopant and tin. To obtain these data, the ratio $[\text{dopant}]/[\text{Sn}]$ was calculated based on the total peak area of 3d La and 3d Sn, with the background already subtracted. The same procedure was followed for the Ce-doped samples. The results revealed that, in Samples B, the ratio between [La] and [Sn] increased with the heat treatment temperatures, indicating that the dopant migrated toward the

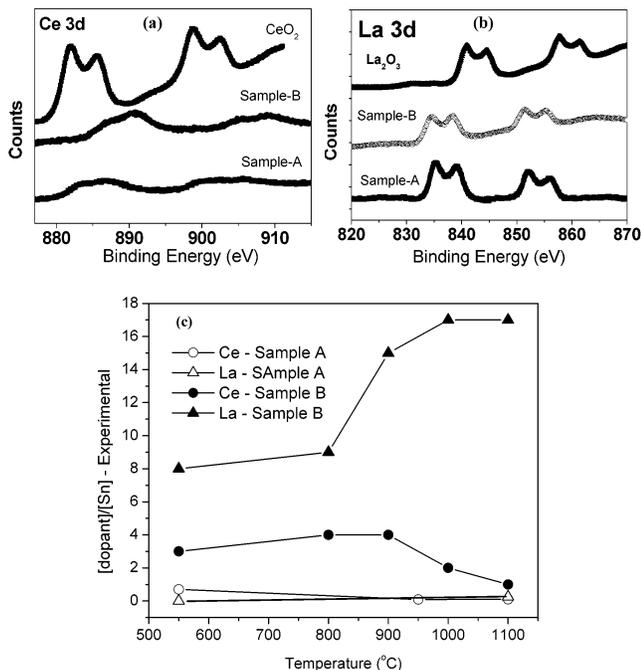


Figure 2. (a) Measured 3d Ce XPS spectra for Sample A, Sample B, and CeO₂. (b) Measured 3d La XPS spectra for Sample A, Sample B, and La₂O₃. (c) [dopant]/[Sn] ratio versus heat-treatment temperature.

surface. On the other hand, the ratio between [Ce] and [Sn] decreased from 900 °C upward, suggesting that the dopant was expelled from the matrix.¹¹ In Samples A, the relation between [dopant] and [Sn] remained almost constant, reinforcing the assumption that this preparation route enhances the dopant's stability in the tin matrix.

Finally, TEM images (Figure 3) were used to compare the two sample preparation procedures. The crystallite size values obtained by XRD and the values obtained by TEM (Table 2) were in good agreement. The electron diffraction pattern of Ce-doped samples heat-treated at 1100°C confirmed the phase segregation, demonstrating that, under Procedure A, there is the presence not only of the cassiterite phase (SnO₂) but also cerium(IV) oxide (Figure 3c). In the La-doped samples, only the cassiterite phase was detected. On the other hand, in Samples B, phase segregation was observed in all the doped systems. The second phase detected by electron diffraction was CeO₂ in the Ce-doped sample, La₂Sn₂O₇ in the La-doped sample, and Y₂Sn₂O₇ in the Y-doped sample.

In conclusion, this study consisted of an investigation of the influence of the synthesis and processing conditions on undoped SnO₂ and rare earth-doped nanoparticles. Our analysis of the results obtained by XRD associated with Rietveld refinement, XPS spectra, and TEM images led us to conclude that modifications in the synthesis and heat treatment conditions can affect the characteristics of the samples. The use of different synthesis routes may be responsible for the incorporation (or nonincorporation) of the dopant within the matrix. Moreover, the use of oxygen during the elimination of residual organic matter and the use

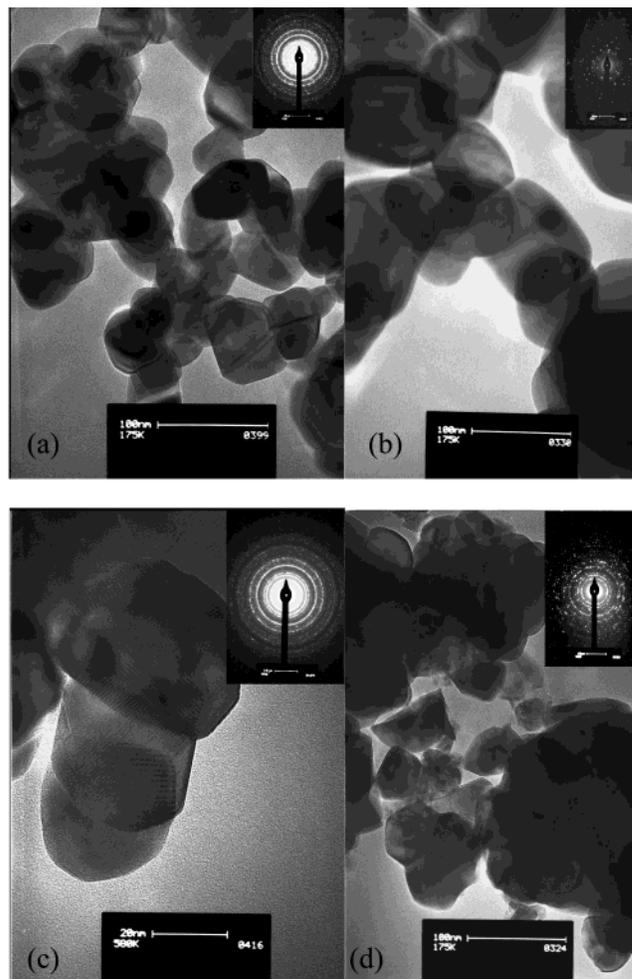


Figure 3. TEM images for the comparison between Samples A and B. (a) Image of the pure system obtained by method A, (b) image of the pure system obtained by method B, (c) image of the Ce-doped system obtained by method A, and (d) image of the Ce-doped system obtained by method B. All the samples were heat-treated at 1100 °C.

Table 2: TEM and XDR Particle Sizes, in Nanometers, for Samples Heat-treated at 550 and 1100 °C

samples	heat-treatment temperature (°C)				
	550		1100		
	TEM	XDR	TEM	XDR	
class A pure	14.9 (± 4.6)	26.7	55.3 (±19.3)	61.7	
	Ce-doped	12.0 (± 3.9)	9.8	35.6 (±9.7)	41.5
	La-doped	13.7 (± 3.7)	14.3	35.6 (± 9.2)	38.0
class B pure	7.8 (± 2.0)	13.8	117.5 (±25.8)	157.8	
	Ce-doped	7.8 (± 1.9)	9.5	65.6 (± 21.1)	70.5
	La-doped	6.3 (± 1.4)	5.8	38.3 (±12.1)	50.3

of temperature quenching produces powders with different morphological characteristics.

In addition to the processing effects, it is important to point out that the nature of the dopant is also responsible for the characteristics and behaviors of the samples. Each dopant interacts differently with the SnO₂ lattice, as shown in our XPS results for Ce and La doping, and these differences are critical in determining the final product. We stress the fact

that, when dealing with a form of material as far removed from chemical equilibrium as nanoparticles are, all the variables of the preparation process must be very carefully controlled.

Acknowledgment. The authors gratefully acknowledge the financial support of FAPESP, CNPq, and CAPES (all Brazilian agencies).

References

- (1) Oliveira, M. M.; Bueno, P. R.; Cassia-Santos, M. R.; Longo, E.; Varela, J. A. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 1179–1185.
- (2) Jin, Z.; Zhou, H.-J.; Jin, Z.-L.; Savinell, R. F.; Liu, C.-C. *Sens. Actuators, B* **1998**, *52*, 188–194.
- (3) Li, G.-J.; Znhag, X.-H.; Kawi, S. *Sens. Actuators, B* **1999**, *60*, 64–70.
- (4) Bernardi, M. I. B.; Soledade, L. E.; Santos, I. A.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A. *Thin Solid Films*, submitted.
- (5) Pontes, F. M.; Leite, E. R.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Varela, J. A. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 419–426.
- (6) Leite, E. R.; Weber, I. T.; Longo, E.; Varela, J. A. *Adv. Mater.* **2000**, *12*(13), 965–967.
- (7) Leite, E. R.; Paris, E. C.; Longo, E.; Varela, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*(6), 1179–1185.
- (8) Herr, U.; Jing, J. S.; Gonser, U.; Gleiter, H. *Solid State Commun.* **1990**, *76*(2), 197–202.
- (9) Lebeau, M.; Gautheron, B.; Pena, J.; Vallet-Regí, M.; González-Calbet, J. M. *Solid State Ionics* **1993**, 63–65, 159–163.
- (10) Srdíé, V. V.; Winterer, M.; Hahn, H. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1853–60.
- (11) Leite, E. R.; Maciel, A. P.; Weber, I. T.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Paiva-Santos, C. O.; Andrade, A. V. C.; Paskocimas, C. A.; Maniette, Y.; Schreiner, W. H. *Adv. Mater.* **2001**, in press.
- (12) Pechini, M. U.S. Patent No. 3,330,697, 1967.
- (13) Leite, E. R.; Cerri, J. A.; Longo, E.; Varela, J. A.; Paskocima, C. A. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 669–675.
- (14) Paiva-Santos, C. O.; Gouveia, H.; Las, W. C.; Varela, J. A. *Mater. Struct.* **1999**, *6*(2), 111–114.

NL0255171

Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles

A.P. Maciel^a, P.N. Lisboa-Filho^a, E.R. Leite^{a,*}, C.O. Paiva-Santos^b, W.H. Schreiner^c,
Y. Maniette^b, E. Longo^a

^aCMDMC-LIEC-DQ-UFSCar, São Carlos-SP, CEP 13565-905, Brazil

^bIQ-UNESP-Araraquara-SP, CEP 14800-900, Brazil

^cLSI-Depto. de Física-UFPR, Curitiba-PR, CEP 81531-990, Brazil

Received 2 December 2001; received in revised form 14 May 2002; accepted 25 May 2002

Abstract

Structural and morphological studies in pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles with high stability against particle growth were performed in samples, obtained using the polymeric precursor method and prepared at different annealing temperatures. A Ce-rich surface layer was used to control the particle size and stabilize SnO₂ against particle growth. The formation of this segregated layer can contribute to a decreased surface energy, acting in the driving force, or reducing the surface mobility. Only the cassiterite SnO₂ phase was observed below 1000 °C and a secondary phase (CeO₂) was observed for the Ce-doped SnO₂ at temperatures higher than 1000 °C, when de-mixing process occurs. The evolution of crystallite size, microstrain and morphology of the nanoparticles with annealing temperatures was investigated by X-ray diffraction (XRD), associated to Rietveld refinements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM).

© 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: SnO₂; Powders-chemical preparation; X-ray methods; Precursors-organic

1. Introduction

The development of electrical and electronic devices with nanometric dimensions is a great challenge for technological applications.¹ The knowledge of microstructural properties of nanostructured semiconductor oxides has a fundamental role in the understanding and development of new electronic devices.

Several structural and scientific phenomena in Materials Science are directly related to particle size. In some cases, as in catalyst materials and gas sensor devices, it is desirable to produce materials with nanometric-scale structures to obtain and improve some specific properties.

In general, the reduction of the particle growth rate at high temperatures can be controlled using additives or, likewise, by different preparation methods, mainly the sol-gel for being a simple and low cost method.²

Recently, we obtained nanostructured materials with high stability against particle growth using a metastable solid solution.³

The particle growth is dependent of the particle boundary motion.⁴ The particle boundary velocity, V_b , may be expressed as,

$$V_b = M_b F_b \quad (1)$$

where V_b is proportional to the driving force for boundary migration, F_b , applied to it, and particle boundary mobility, M_b , which depends on the mechanism of diffusion. Thus, there are two distinct ways used for slow down the particle growth, one by the reduction of F_b and other by the reduction of particle boundary mobility.

Several authors controlled the particle growth through the formation of an external segregated oxide layer. It is known that the solute drag causes a decrease in particle mobility. The formation of this segregated layer can contribute to a decreased surface energy, acting on the driving force, or reducing the surface mobility. In either

* Corresponding author. Tel.: +55-16-260-8111; fax: +55-16-261-5215.

E-mail address: derl@power.ufscar.br (E.R. Leite).

case, it contributes to decrease the particle boundary velocity.

In this paper, pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles were synthesized by the polymeric precursor method. We analyzed the influence of cerium oxide on the microstructure and segregation against particle growth. The evolution of the samples at different annealing temperatures was studied by using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM).

2. Experimental

2.1. Preparation of nanoparticles

Pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles were prepared by the polymeric precursor method, based on the Pechini method,⁵ using tin citrate aqueous solution, prepared from $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt Baker, USA, purity > 99.9%) and citric acid (E. Merck, Germany, purity > 99.9%). The undoped tin polymer was obtained reacting the tin citrate with ethylene glycol, at a 1:1 mass ratio, in acid solution (HNO_3 conc.). In the case of the doped polymer, 5% in mol Ce^{4+} , using $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, purity > 99.9%), was dissolved in the

tin citrate solution, following the same procedure. In both cases the temperature was elevated up to approximately 120°C to eliminate NO_x and heat-treated at 300°C for 2 h for the pre-pyrolysis of the resin. The resulting polymer was treated at 400°C for 4 h to allow for the complete oxidation of the organic precursor. Soon afterwards all materials were calcinated at several temperatures for 2 h to promote the crystallization of the SnO_2 phase. Fig. 1 shows the main steps required for the synthesis of the pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles.

2.2. Structural characterization

X-ray diffraction was carried out on a Siemens D-5000 instrument, in the Bragg θ - 2θ geometry, equipped with a graphite monochromator and $\text{Cu } K_\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operating with voltage of 40 kV and emission current of 40 mA. Data were obtained in step times of 1.0 s and step sizes of 0.030° (2θ) from 20 to 60° . In the case of the routine for the Rietveld analysis, a scanning from 20 to 110° with step times of 8.0 s and step sizes of 0.020° was adapted.

The Rietveld refinement⁶ was used for the crystal structure and microstructure analyses (crystallite size and microstrain), with the DBWS-9807a program (an

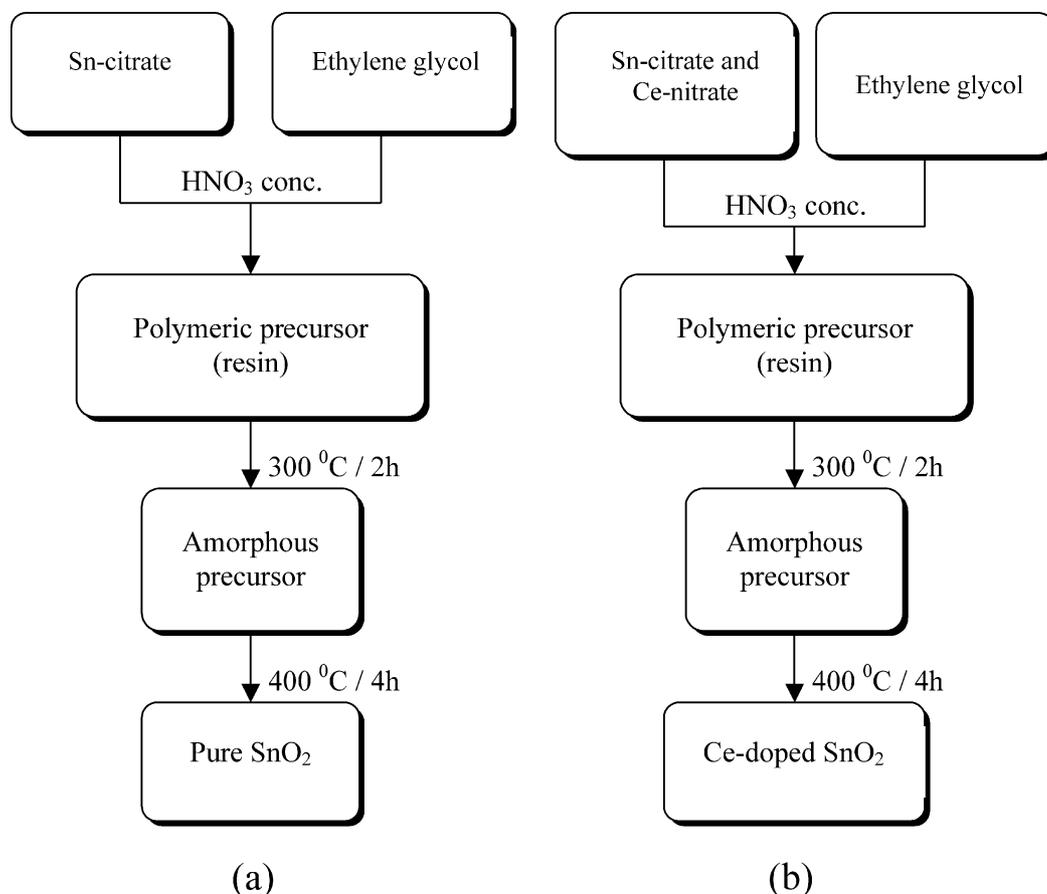


Fig. 1. The main steps for the synthesis of the pure (a) and Ce-doped (b) tin dioxide nanoparticles.

upgrade of the DBWS-9411 program).⁷ The Thompson–Cox–Hastings function modified by Young (TCHZ)⁸ was used for the diffraction profile fitting. The crystallite size and microstrain were computed using a model based on the Young–Desai method.^{9,10} A tung-

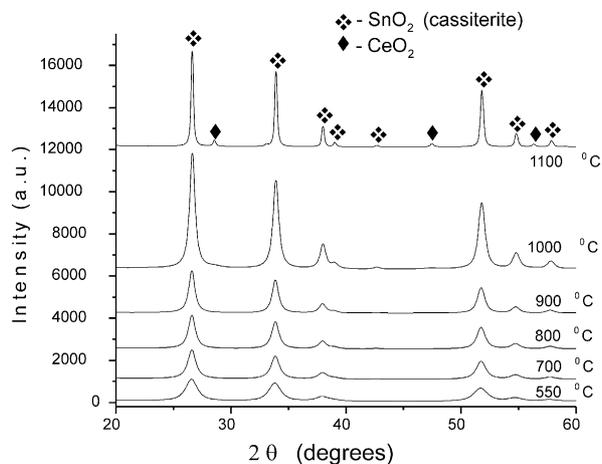


Fig. 2. X-ray diffractograms of the nanostructured Ce-doped SnO₂.

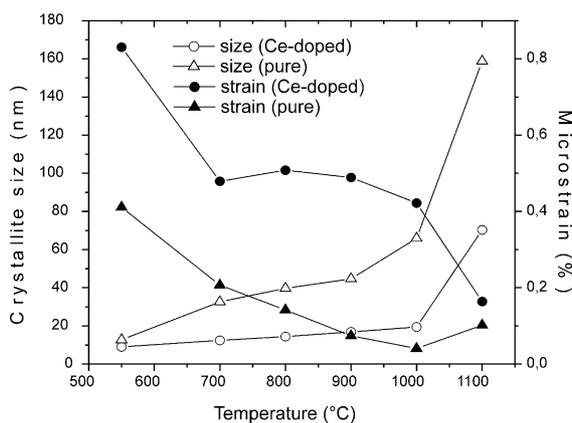


Fig. 3. Average crystallite size and microstrain as a function of heat treatment temperature, for the obtained nanoparticles.

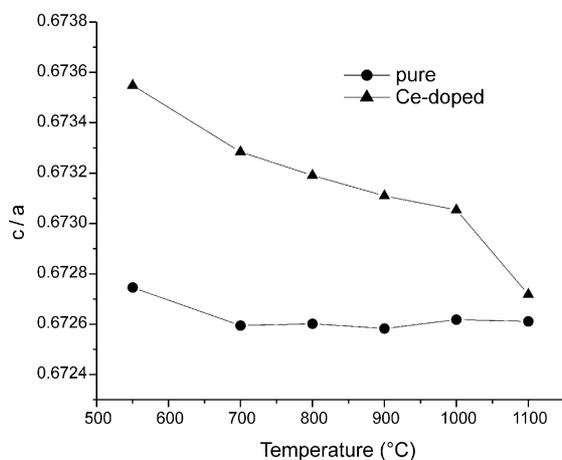


Fig. 4. The lattice parameter (c/a ratio) for pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles.

sten carbide sample, previously characterized by the Rietveld method, was used as a standard to measure instrumental line broadening.

For the TEM/HRTEM analyses, a drop of the nanopowder suspension was ultrasonically dispersed in ethanol and deposited on a carbon-covered grid. TEM observations were performed using a Philips CM 200 microscope operating at 200 kV. The X-ray photoelectron spectra were taken using a commercial VG ESCA 3000 system. The base pressure of the analysis chamber was in the low 10^{-1} mbar range. The spectra were collected using Mg K_{α} radiation and the overall energy resolution was about 0.8 eV. The concentrations of the surface elements were calculated using the system's database after subtracting the background counts.

3. Results and discussion

The X-ray diffractograms of the undoped SnO₂ displayed only the tetragonal rutile structure (cassiterite) for all the nanoparticles treated in the temperature range from 550 to 1100 °C. These results are in agreement with other works.^{11,12} The results of X-ray diffraction, shown in Fig. 2, presented the tetragonal structure for Ce-doped SnO₂, but a second phase (CeO₂) was observed at temperatures above 1000 °C.

In both cases, pure and Ce-doped SnO₂ nanoparticles, the crystallite sizes increase with the increasing of the heat treatment temperature, while the microstrain and lattice parameter measurements (c/a ratio) decrease, as can be observed in Figs. 3 and 4, respectively. However, as already reported, the growth rate of the Ce-doped SnO₂ is smaller than the undoped material.³

The crystallite size (Fig. 2), in both cases, increases with increasing treatment temperature, though the

Table 1
Convergence parameters of the Rietveld refinement^a

Sample	R_B	R_E (%)	R_P (%)	R_{WP} (%)	S
P550	1.56	5.71	5.88	7.82	1.37
P700	1.81	5.70	5.78	8.21	1.44
P800	1.54	5.71	5.70	8.37	1.46
P900	1.92	5.67	5.89	8.50	1.50
P1000	1.67	5.82	5.12	7.33	1.25
P1100	2.97	5.61	5.70	7.91	1.40
Ce550	3.01	8.36	7.64	9.91	1.18
Ce700	3.49	8.55	7.41	9.81	1.14
Ce800	3.43	10.23	7.76	10.23	1.20
Ce900	3.08	8.37	7.59	10.16	1.21
Ce1000	2.68	5.80	6.55	8.77	1.51
Ce1100	2.53	8.74	7.22	10.23	1.17

^a The samples' codes are described as it follows: P=pure SnO₂; Ce=Ce-doped SnO₂ with 5% in mol of Ce and 550–1100 represent the treatment temperatures. The definitions for the R_B , R_E , R_P , R_{WP} and S were shown in Ref. 10.

Table 2
Results obtained by the Rietveld method for the microstructural characterization of the pure and Ce-doped SnO₂ nanopowders

Sample	Volume (Å ³)	Density (g/cm ³)	Cell parameters (Å)	
			a = b	c
P550	71.482	6.999	4.736406	3.186398
P700	71.502	6.997	4.737206	3.186219
P800	71.502	6.997	4.737185	3.186240
P900	71.502	6.997	4.737230	3.186178
P1000	71.497	6.998	4.737030	3.186211
P1100	71.502	6.997	4.737166	3.186270
Ce550	71.971	6.952	4.745285	3.196179
Ce700	71.861	6.962	4.743504	3.193726
Ce800	71.933	6.955	4.745295	3.194490
Ce900	71.857	6.963	4.743811	3.193105
Ce1000	71.792	6.969	4.742522	3.191971
Ce1100	71.578	6.990	4.738585	3.187732

increase for Ce-doped is slow. It exhibit a growth rate of $\sim 0.7 \times 10^{-2}$ nm/°C h in the 500–1000 °C range, while for the pure SnO₂ particles, at the same temperature range, the crystallite size displayed a faster increase ($\sim 4.8 \times 10^{-2}$ nm/°C h). These results show that Ce can

be used to control particle size and stabilize SnO₂ against particle growth at that temperature range.

To understand the effect of dopant on particle growth control and microstructure, a Rietveld refinement study was performed in the pure and Ce-doped SnO₂, as a function of the heat treatment temperature. The convergence parameters of the Rietveld refinement¹⁰ and the results for microstructural characterization of the pure and Ce-doped SnO₂ nanopowders are displayed in Tables 1 and 2, respectively. In Fig. 5 are presented the fittings that show the adjustment of the DRX curves for the Rietveld method.

Fig. 6 shows low magnification bright field (BF) transmission electron microscopy (TEM) images of the pure SnO₂ (Fig. 6a) and Ce-doped SnO₂ nanoparticles (Fig. 6b). The TEM reveals that the doped materials present smaller particle sizes than the pure material, but in both cases, uniform, well-crystallized nanoparticles can be observed. These results are similar to the results elsewhere^{2,3} previously reported.

Fig. 7a shows the X-ray photoemission spectroscopy (XPS) results ([Ce]/[Sn]) for the Ce-doped SnO₂ samples prepared at different temperatures. The [Ce]/[Sn] con-

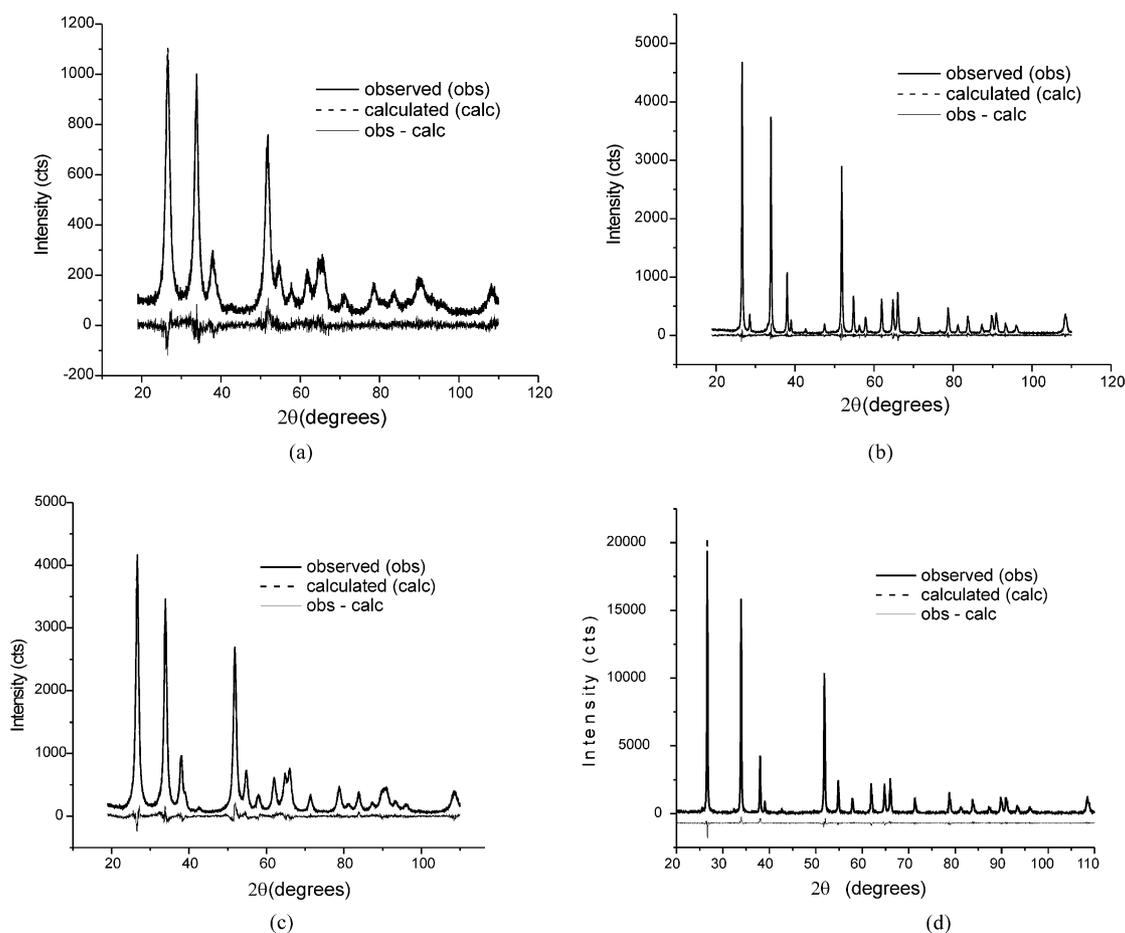


Fig. 5. Adjustment of the DRX curves for the Rietveld method: (a) Ce-doped heat-treated at 550 °C for 2 h, (b) Ce-doped heat-treated at 1100 °C for 2 h, (c) pure SnO₂ nanoparticles heat-treated at 550 °C for 2 h and (d) pure SnO₂ heat-treated at 1100 °C for 2 h.

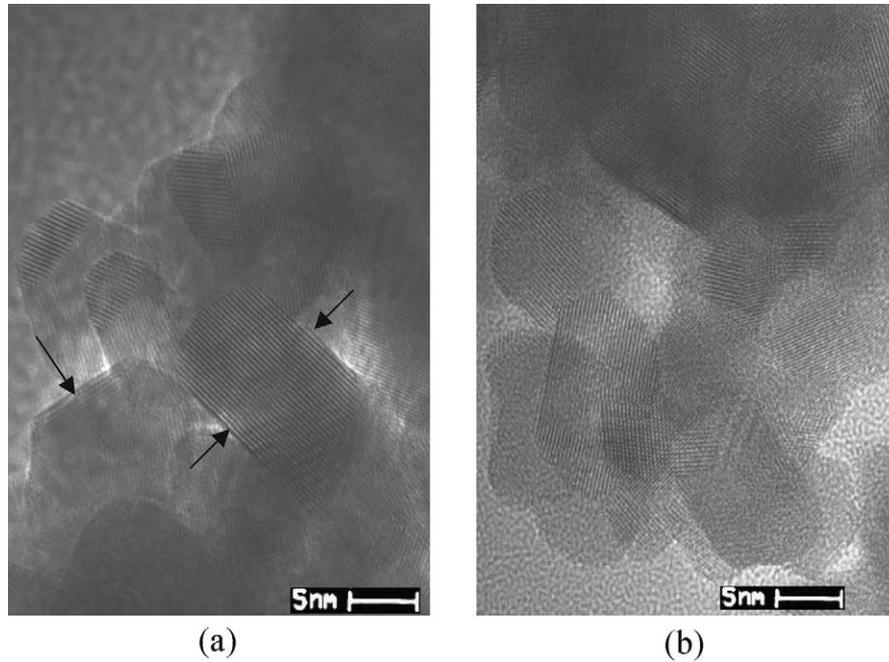


Fig. 6. Bright field (BF) transmission electron microscopy (TEM) images of pure (a) and Ce-doped SnO₂ nanoparticles (b). Material heat-treated at 550 °C for 2 h.

centration ratio grows up to 900 °C, after that it drastically decreases, as the annealing temperature rises.

It is clear, from the XPS results, that a surface rich in Ce cations is formed during the heat treatment ($T < 900$ °C). However, for temperatures higher than 1000 °C, a de-mixing process occurs. These results are in agreement with the XRD data and show the formation of a segregation layer during the heat treatment.

Depero et al.¹³ working with X -TiO₂ systems, where $X = \text{Al, Ga, Nb and Ta}$, observed a linear correlation between $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (microstrain) and $1/\langle d \rangle$, where $\langle d \rangle$ is the average crystallite size. They showed, for rutile phase, the existence of a straight line passing by the origin. Based on this assumption: If

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \langle d \rangle \propto \frac{1}{\langle d \rangle}$$

Consequently,

$$\langle Z_n^2 \rangle^{1/2} \propto \frac{1}{\langle d \rangle}$$

where $Z_n = n \varepsilon$ (n is the number of unit cells of the crystallite in a certain direction), and Z_n , in a single line Fourier analysis, one can assume the following gaussian distribution,

$$p(Z_n) = \frac{q}{\pi} \exp(-q^2 Z_n^2)$$

in the which the full width at the half maximum of the gaussian distribution of Z_n ($1/q$) is inversely proportional to the average number of unit cells. This suggests that the microstrain existence is only due to the particle sizes.

In Fig. 8, can be observed a linear correlation between $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ and $1/\langle d \rangle$ to Ce-doped nanoparticles. The inset in Fig. 8 shows a linear correlation between $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, $\langle d \rangle$ and $1/\langle d \rangle$ until 1000 °C, before the occurrence of the de-mixing process. This behavior was not observed for the pure SnO₂, thereby this indicates that the strain depends on the segregation and not on the average crystallite size.

These results suggest that a relaxation phenomenon occurs under the influence of temperature ($T < 1000$ °C), driving the Ce from the inner lattice sites towards the

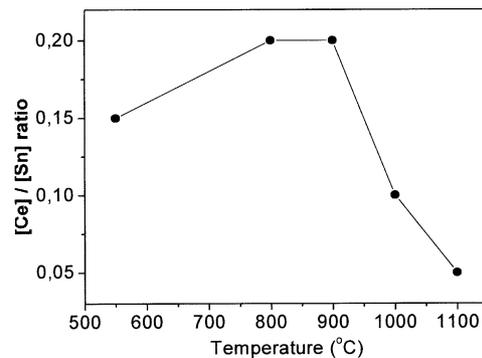


Fig. 7. XPS results, [Ce]/[Sn] ratio, for the Ce-doped SnO₂ nanoparticles.

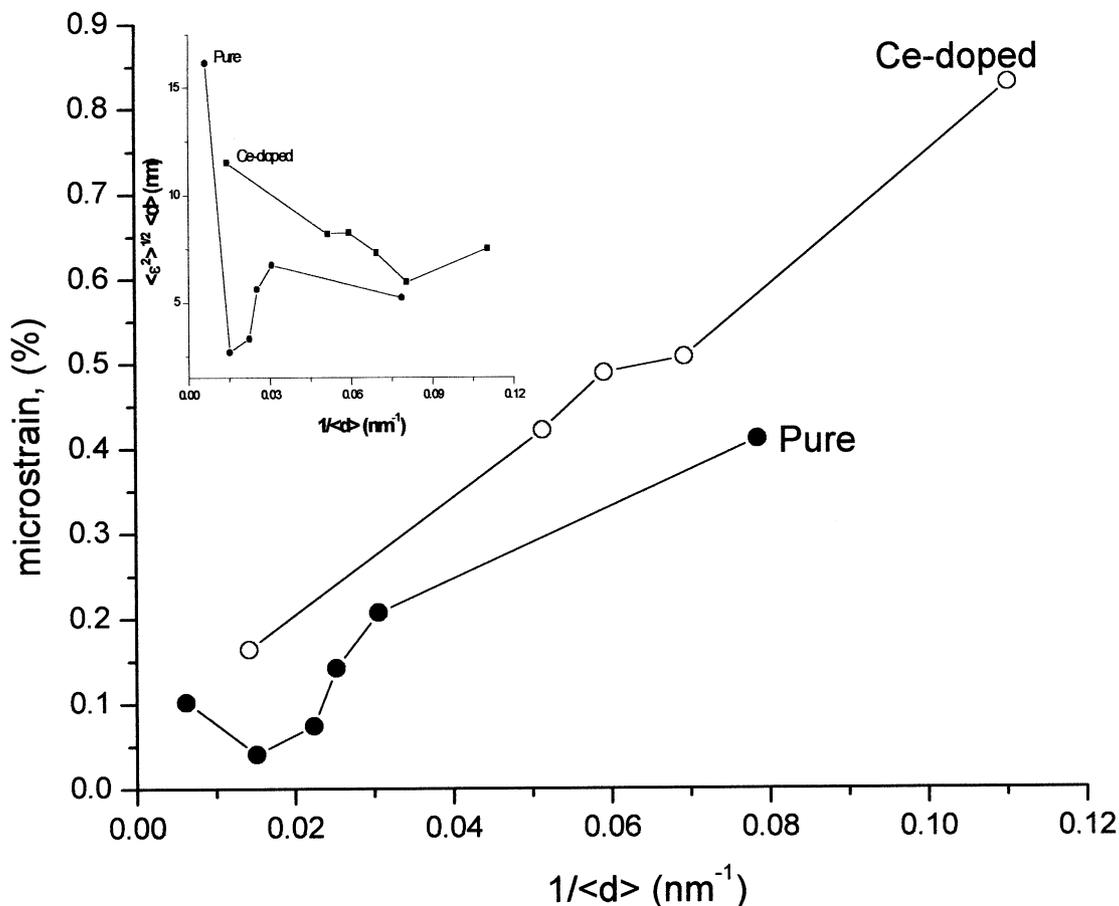


Fig. 8. Correlation between microstrain and average crystallite size for pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles.

surface and resulting in a nonhomogeneous solid solution whose surface is richer in the foreign cation, that next undergoes the dopant segregation. A secondary phase (CeO_2) was observed for the Ce-doped SnO_2 at temperatures starting from 1000°C , while only the cassiterite SnO_2 phase was observed below 1000°C . Thus, at $T \geq 1000^\circ\text{C}$, a de-mixing process occurs, resulting in a two-phase (SnO_2 and CeO_2) nanostructured material. Fig. 9 shows a qualitative model to explain the transformation that the Ce-doped SnO_2 nanoparticles undergo with the increase at the temperatures with the increase of the temperature, the Ce-segregation phenomenon is predominant up to 900°C . For tempera-

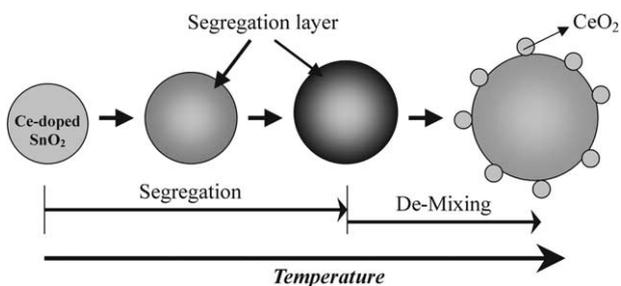


Fig. 9. The Ce-rich surface layer (segregation) formation followed by the de-mixing process.

tures higher than 1000°C , a de-mixing process occurs, resulting in a two phase materials.

Pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles, with high stability against particle growth were obtained by the polymeric precursor method. Their microstructural and morphological analyses demonstrate that their characteristics enable them for application as gas sensor devices.

4. Conclusions

This synthesis procedure of nanostructured tin dioxide powders promotes high thermal stability against particle growth at temperatures below 1000°C . This low particle growth rate was obtained by the introduction of Ce particles into the SnO_2 lattice. The Ce cations move toward the particle surface, with increasing temperature, decreasing the particle growth velocity, thereby achieving to control the initial particle sizes below 20 nm at $T < 1000^\circ\text{C}$.

The cell volumes, microstrains and c/a ratio of the Ce-doped, for all treatment temperatures, are greater than the values of the pure SnO_2 nanoparticles. These facts indicate that Ce^{+4} (0.92 \AA of diameter) is substituting Sn^{+4} (0.71 \AA of diameter) in the crystallite. At high

temperatures, the c/a ratio and microstrain values of the Ce-doped are similar to those of the pure SnO₂ nanoparticles.

A Ce-rich surface layer is responsible for the particle growth inhibition and for the increase of the thermal stability of the nanometric particles against growth. The formation of this layer can contribute toward a decreased surface energy or a reduced surface mobility. In either case, it contributes to decrease the particle boundary velocity. This phenomenon is predominant up to 900 °C.

This methodology of preparation can be applied to modify the particle surface and then control the growth rate of the particles that takes places as the temperature rises. These nanostructured materials can be applied as gas sensor presenting an improved performance.

Acknowledgements

The authors acknowledge Brazilian support agencies, FAPESP, CNPq, FINEP and CAPES for financial support.

References

1. Andrievski, R. A. and Glezer, A. M., Size effects in properties of nanomaterials. *Scripta mater*, 2001, **44**, 1621–1624.
2. Leite, E. R., Weber, I. T., Longo, E. and Varela, J. A., A new method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications. *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 965–968.
3. Leite, E. R., Maciel, A.P., Weber, I. T., Lisboa-Filho, P. N., Longo, E., Paiva-Santos, C. O., Andrade, A. V. C., Paskocimas, C. A., Maniette, Y., and Schreiner, W. H. Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution. *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 905–908.
4. Chiang, Y. M., Birnie-III, D. P. and Kingery, W. D., *Physical Ceramics—Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1997.
5. Pechini, M., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Us Pat. No. 3330697, 1967.
6. Rietveld, H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 1969, **10**, 65–71.
7. Young, R. A., Larson, A. C. and Paiva-Santos, C. O., *User's Guide to Program Dbws-9807 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. School Of Physics, Georgia Inst. Of Technology, Atlanta, GA, USA, 1998.
8. Young, R. A. and Desai, P., Crystallite size and microstrian indicators in Rietveld refinement. *Arch. Nau. Mater.*, 1989, 71–90.
9. Paiva-Santos, C. O., Gouveia, H., Las, W. C. and Varela, J. A., Gauss-Lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO₂ prepared by organic route. *Materials Structure*, 1999, **6**(2), 111–114.
10. Young, R. A. and Wiles, D. B., Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, 1982, **15**, 430–438.
11. Leite, E. R., Cerri, J. A., Longo, E., Varela, J. A. and Paskocima, C. A., Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 669–675.
12. Weber, I. T., Andrade, R., Leite, E. R. and Longo, E., A study of the SnO₂.Nb₂O₅ system for an ethanol vapour sensor: a correlation between microstructure and sensor performance. *Sensors and Actuators B*, 2001, **72**, 180–183.
13. Depero, L.E, Sangaletti, L, Allieri, B., Bontemperi, E., Marino, A. and Zocci, M., Correlation between crystallite sizes and microstrains in TiO₂ nanopowders. *Journal Crystal Growth*, 1999, **198/199**, 516–520.

Selective synthesis of vinyl ketone over SnO₂ nanoparticle catalysts doped with rare earths

Neftalí L.V. Carreño^{a,*}, Humberto V. Fajardo^b, Adeilton P. Maciel^a, Antoninho Valentini^b,
Fenelon M. Pontes^a, Luiz F.D. Probst^b, Edson R. Leite^a, Elson Longo^a

^a CDMC, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-905 São Carlos, SP, Brazil

^b Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

Received 26 March 2003; received in revised form 22 April 2003; accepted 30 June 2003

Abstract

Ultrafine particles of tin oxide, doped with the rare earths Ce, Y and La respectively, were prepared using the polymeric precursor method. The novel application of nanostructured tin oxide, undoped and doped, to the C–C bond formation of an α,β -unsaturated compound (methyl vinyl ketone; MVK) is presented. The promotion of SnO₂ by rare earths results in a large increase in the catalytic activity and basicity (total basic sites). The catalytic behavior observed in SnO₂ samples suggests that the control of the catalytic activity and the selectivity of the products takes place by the segregation of a layer of a rare earth compound, with the increase of the heat-treatment temperature. The structural variations of the ultrafine particles were characterized by means of BET, XRD, CO₂ chemisorption and Raman.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Rare earth; Methyl vinyl ketone; Nanoparticle

1. Introduction

The structure knowledge of metal oxide nanoparticles is a basic requirement to improve the characteristics of usual catalysts. The metal oxides, such as tin oxide-based material have been known for a long time to display good activity toward the CO/O₂ and CO/NO reactions [1–3]. Tin(IV) oxide exhibits redox catalytic properties by its own right, and these may be modified substantially by the incorporation of heteroelements. Such elements include Cu, Pd, Cr and Sb (for total oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons), Sb, Bi, Mo, and V (for the partial oxidation and ammoxidation of hydrocarbons) and P and Bi (for oxidative coupling and oxidative dehydrogenation) [1–3].

Tin oxide nanoparticles, undoped and doped with rare earths (Ce, La and Y) have been investigated in our laboratory [4,5]. It was recently showed that the modification of the nanometric-scale structure and the composition of particles leads to interesting selectivity changes for the methanol

decomposition [5]. However, the influence of the nature of the active sites (the surface basicity of the oxide), on the performance of the catalysts was not investigated. The study of basicity, in more sensitive reactions, is very important as a source of information about the different kinds of active sites.

Harrison and coworkers [6,7] investigated the CO₂ chemisorption on tin(IV) oxide, tin(IV) oxide-palladium and tin(IV) oxide silica. These studies indicated significant differences in the behavior of the oxides, in particular the Bronsted acidity sites of the oxides. Adsorption studies employing CO₂ should provide further information regarding the comparative nature of the surfaces of doped tin oxide particles, especially the acid–base sites, which are also important in several catalytic processes [6].

The method reported by Ueda and coworkers [8,9] is widely applied for synthesizing vinyl ketones. It utilizes basic metal oxides (such as MgO, SrO, CaO and La₂O₃) as effective catalysts for the vinylation of ketones. This route allowed the catalytic C–C bond formation for the synthesis of α,β -unsaturated compounds, by using methanol (as a vinyllating agent), accompanied by both dehydrogenation and dehydration processes. Catalytic syntheses of α,β -unsaturated compounds from olefins are economically

* Corresponding author. Tel.: +55-16-260-8214; fax: +55-16-260-8214.

E-mail addresses: neftali@dq.ufscar.br (N.L.V. Carreño), derl@power.ufscar.br (E.R. Leite).

attractive, due to the several applications as raw materials for many synthetic organic processes [10–12].

The aldolization reaction is promoted not only by basic sites but also by acidic sites of the transition metal supported on metal oxide catalysts. Thus, it may be suggested that the control of surfaces and modifications of the nanostructures of the tin oxide particles, undoped and doped with rare earths used as catalysts in this reaction, can be used to obtain additional information on the catalytic properties and application of these nanostructured materials.

2. Experimental

2.1. Synthesis of ultrafine tin oxide

Doped and undoped SnO₂ particles were synthesized by the polymeric precursor method [4,5]. This method is based on the chelation of cations (metals) by citric acid, in a water solution containing tin citrate, in the present case. Ethylene glycol is added later, in order to polymerize the organic precursor. The aqueous tin citrate solution was prepared from SnCl₂·2H₂O (Mallinckrodt Baker, USA, purity >99.9%) and citric acid (Merck, Germany, purity >99.9%) with a citric acid/metal ratio of 3:1 (in mol). For the synthesis of the rare earth-doped SnO₂ particles, an aqueous solution of a rare earth citrate was prepared from a rare earth nitrate (Y, La and Ce-nitrates, Alfa Aesar, USA, purity >99.9%) and citric acid with a citric acid/metal ratio of 3:1 (in mol). The aqueous rare earth citrate solution was added in the proper amount to the aqueous tin citrate solution in order to obtain a doping level of 5 mol% in all the cases. Ethylene glycol was added to the citrate solutions, at a mass ratio of 40:60 in relation to the citric acid, to promote the polymerization reaction. After several hours of polymerization at temperatures at the 90–120 °C range, the solid resin was treated at 300 °C for 6 h, in an air atmosphere.

The polymeric precursors were heat treated in two steps, initially at 300 °C for 6 h in air to promote the pre-pyrolysis, and then at several temperatures for 2 h also in air to allow the organic material to be completely oxidized and to promote the crystallization of the SnO₂ phase.

2.2. Characterization

The N₂ adsorption isotherms at liquid N₂ temperature, and CO₂ adsorption isotherms at 27 and 300 °C were determined in an Autosorb-1C (Quantachrome Instruments). The amount of irreversible CO₂ uptake was obtained from the difference between the total adsorption of CO₂ on the catalyst and a second adsorption series of CO₂ determined after evacuation of the catalyst sample for 20 min at the same temperature.

X-ray diffraction (XRD; Siemens, D5000, equipped with graphite monochromator and Cu K α radiation) was used for

the crystal phase determination. For the transmission electron microscopy (TEM), 200 kV model CM200 Philips, Holland study, a drop of the powder suspension was deposited on a carbon-covered nickel grid. Raman data were taken on a RFS/100 Bruker FT-Raman with Nd:YVO₄ laser providing an exciting wavelength at 1064 nm. The spectral resolution was 4 cm⁻¹. All the measurements were taken at room temperature.

2.3. Catalytic measurements

Gas phase catalytic vinylation of acetone to methyl vinyl ketone (MVK) was carried out in a fixed-bed continuous flow reactor made of stainless steel, at atmospheric pressure (300 °C) and loaded with 0.1 g of catalyst. Catalysts were first heated in a flow of helium up to 350 °C, and maintained at that temperature for 1 h. The reaction gas was composed of acetone and methanol at a 1:2 molar ratio; the total flow rate of reaction gas was 60 cm³/min, with He as the carrier gas. Products were analyzed during 4 h of the continuous catalytic reaction by gas chromatography (SHIMADZU 14B GC instrument) with a flame ionization detector and a CBP1 column.

3. Results

The characterization of undoped and rare earth (Ce, La and Y)-doped tin oxide nanoparticles was reported earlier [4,5]. Fig. 1 illustrates the XRD patterns of the phase evolution of the SnO₂ particles undoped and doped with Ce, Y and La, annealed at different temperatures. Diffraction peaks related to secondary phases were observed at temperatures higher than 900 °C, suggesting the formation of a solid solution below that temperature, for all the different dopants. The heat treatment promotes a segregation process, resulting in a surface with a different chemical composition [5].

Fig. 2 shows low magnification bright field (BF) transmission electron microscopy images of Y-, La- and Ce-doped SnO₂ particles and undoped SnO₂ particles, annealed at 550 °C. These figures reveal that the present materials present nanometric particle sizes.

The Raman spectra of undoped and doped tin oxide samples annealed at 550 and 1100 °C for 2 h are shown in Fig. 3a and 3b. The comparative analysis of the Raman bands shows the more intense bands in the samples treated at 1100 °C, what leads to the formation of nanocrystalline particles with higher crystallite size, as illustrated in Table 1. In Fig. 3a (low annealing temperature) is shown the predominance of the bands characteristic of the surface modes [13]. Fig. 3b, corresponding to SnO₂ samples annealed at 1100 °C shows a pronounced band at about 630 cm⁻¹, corresponding to the A_{1g} mode, and two bands at 773 and 472 cm⁻¹ corresponding to B_{2g} and E_g modes, respectively. These results are in accordance with literature values [14]. In the Ra-

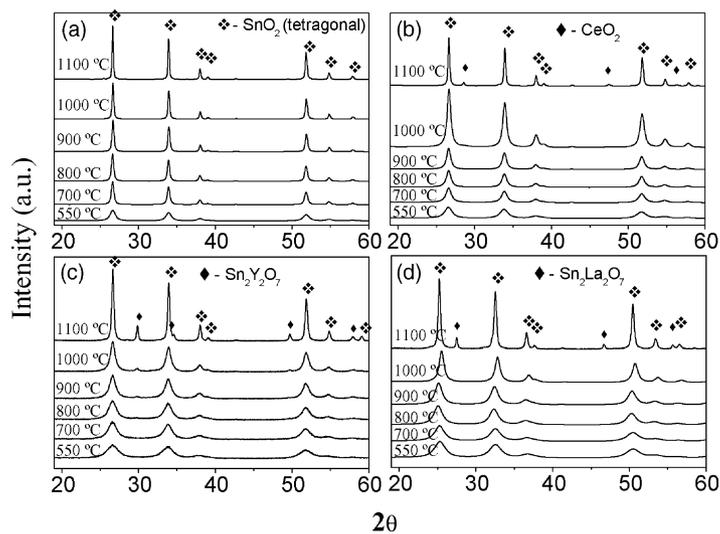


Fig. 1. Phase evolution of the undoped SnO₂ (a), Ce-SnO₂ (b), Y-SnO₂ (c), and L-SnO₂ (d) systems as a function of the heat-treatment temperature. Soaking time of 2 h.

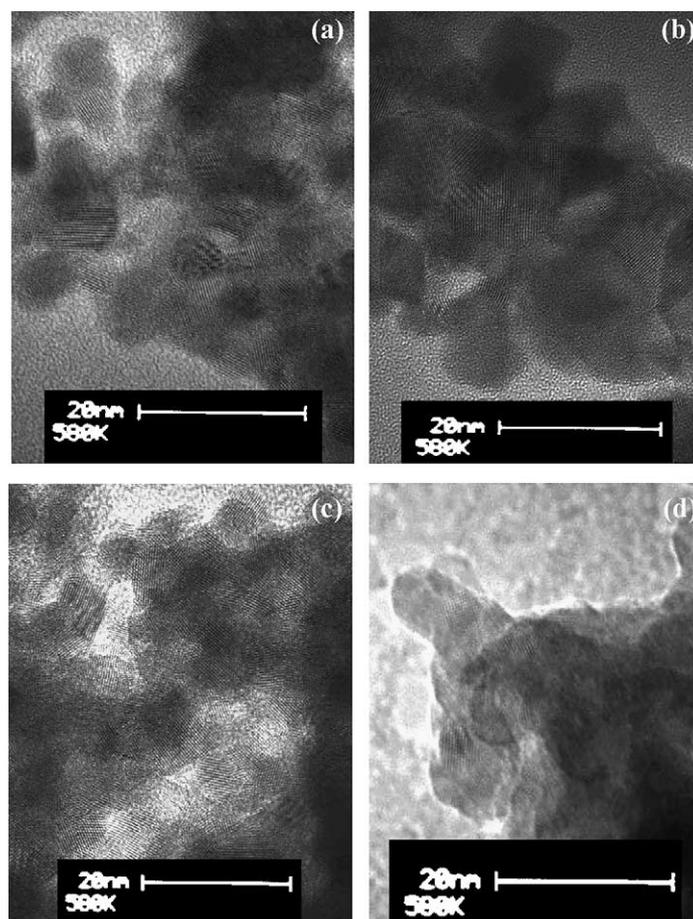


Fig. 2. TEM images of the pure (a), Ce-doped (b), La-doped (c) and Y-doped SnO₂ (d) powders, respectively, obtained by polymeric precursor method and heat treated at 550 °C.

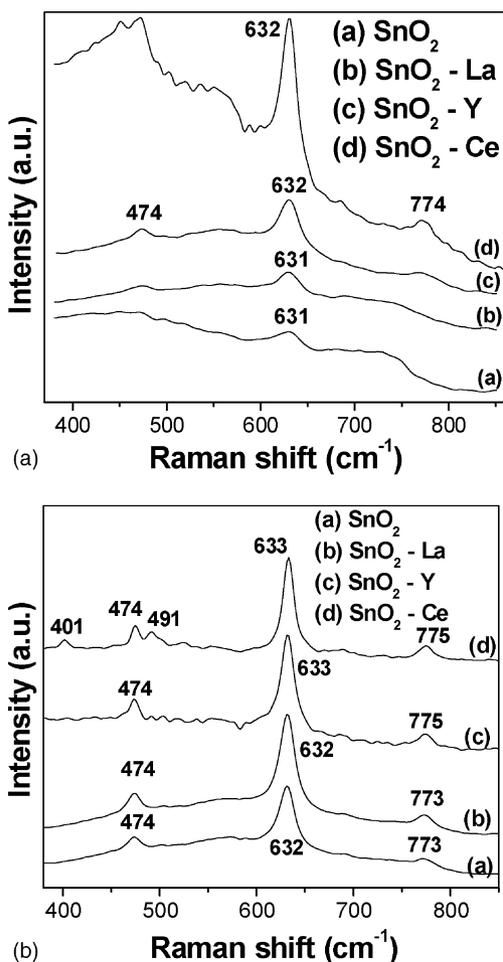


Fig. 3. Raman spectra of the undoped and doped SnO₂ samples annealing at (a) 550 °C and (b) 1100 °C.

man spectra of Fig. 3b it was also observed that the contributions of surface modes decreased with higher annealing temperature.

The profiles of typical Raman bands of undoped and Ce-doped SnO₂ (illustrated in Fig. 3b, samples annealed at 1100 °C) are not similar. The Raman spectrum of the Ce-doped SnO₂ sample obtained by an annealing treatment of 1100 °C showed additional bands at 401 and 491 cm⁻¹. These differences are considered to be related to different

Table 1

Crystallite sizes measured by the Rietveld refinement and BET specific surface areas as a function of the annealing temperature

Samples	Crystallite size (Å)		Specific surface area (m ² /g)	
	550 ^a	1000 ^a	550 ^a	1000 ^a
SnO ₂		659.5	24	8
Ce-SnO ₂	117.2	194.5	48	16
La-SnO ₂	62.0	146.5	56	23
Y-SnO ₂	52.2	143.4	63	17

^a Annealing temperature (°C).

Table 2

Acetone conversion (at 300 °C/during 4 h) of SnO₂ samples undoped or doped with different rare earths at different annealing temperatures

Samples	Acetone conversion (%) ±0.2	
	550 ^a	1000 ^a
SnO ₂	2.5	0.5
Ce-SnO ₂	6.2	5.5
La-SnO ₂	7.3	4.8
Y-SnO ₂	9.9	4.5

These values were determined by means average of acetone conversions during 4 h reaction time.

^a Annealing temperature (°C).

electronic states promoted by the CeO₂ segregation at the higher annealing temperature. A similar perturbation of the Raman spectra was reported by Cabot et al. [13], which denotes the influence of the transition metal cations on the bulk structure of tin oxide, as a function of thermally treated materials.

3.1. Formation of methyl vinyl ketone from acetone

The rare earth doping promoted an increase in the conversion of acetone, it observed for all catalysts treated at 550 and 1000 °C (Table 2). This behavior is followed by an increase of the BET specific surface area. It is evident that the introduction of rare earths leads to a decrease in the crystallite size (Table 1) and an increase in acetone conversion. The best properties were observed with Y-doped SnO₂ treated at 550 °C. The conversion of acetone for the Y-doped SnO₂ sample is higher than for the undoped SnO₂ sample annealed in similar conditions.

Conversely, for the samples treated at 1000 °C in similar catalytic conditions, the Ce-doped SnO₂ sample showed the highest acetone conversion value.

With the increase of the annealing temperature, from 550 to 1000 °C, all the samples presented a decrease in the acetone conversion. On the other hand, if we consider the specific surface area, we can see that all rare earth-doped SnO₂ samples presented an increase in the specific activity, but the same was not observed for the undoped sample.

The aldolization reaction of acetone and methanol, promoted by SnO₂ samples leads to the C–C bond formation. In this process, occurs a subsequent reaction, which is effective to some extent for the vinylation of acetone to methyl vinyl ketone, besides forming methyl ethyl ketone (MEK) and isopropyl alcohol (IPA). However, undesirable secondary products (from the condensation and the cracking process) can be formed during the catalytic conversion of acetone [8,9]. The selectivity of this reaction can be influenced by the acidic–basic properties on the oxide surface during the cross-coupling of acetone and methanol, and by the dehydrogenation–dehydration processes preferentially on the basic surface [8]. Therefore, a basic oxide such as the La and Y oxides introduced in the SnO₂ matrix

Table 3

The total and irreversible amounts of CO₂ adsorption capacity, uptake at 27 and 300 °C, of undoped and doped samples of tin oxide

Samples	Total CO ₂ adsorption (μmol/m ²)				Irreversible CO ₂ adsorption (μmol/m ²)			
	550 ^a		1000 ^a		550 ^a		1000 ^a	
	27 ^b	300 ^b	27 ^b	300 ^b	27 ^b	300 ^b	27 ^b	300 ^b
SnO ₂	0.54	0.34	0.81	0.93	0.20	–	0.13	0.16
Ce-SnO ₂	1.66	0.61	2.05	1.48	0.76	0.12	0.45	–
La-SnO ₂	3.36	1.26	4.08	1.37	1.11	–	1.45	–
Y-SnO ₂	3.23	0.94	1.92	1.08	1.32	0.12	1.04	0.18

^a Annealing temperature (°C).

^b Isotherm temperature adsorption (°C).

will promote the basicity of the surface, besides reducing the mean crystallite size, consequently, increasing the surface area [15].

Carbon dioxide was the probe molecule used to determine the basic properties of the catalysts. The results from the isotherms of the CO₂ adsorption at 27 and 300 °C are illustrated in Table 3. The CO₂ adsorption isotherms are very sensitive to the presence of polar groups or ions on the surface of the solid [16]. It is evident that the CO₂ adsorption capacity of undoped SnO₂ samples can be significantly affected by the doping chemical species and by the annealing treatment. In the samples treated at 550 °C it was observed that the total amount of CO₂ adsorbed (at 27 °C) for the La- and Y-doped SnO₂ samples was about six times higher than that of the undoped sample.

With the increase of the heat-treatment temperature of the samples, the total CO₂ adsorption is favored, and thus the CO₂ adsorption capacities at 27 and 300 °C were changed.

It is observed that the increase of the annealing temperature leads to significant changes in the basic sites in SnO₂. It is important to point out the irreversible CO₂ adsorption uptake at 300 °C (in a similar catalytic reaction temperature) for the undoped and Y-doped SnO₂ samples. These results suggest that a higher annealing temperature promotes an increase of the stronger basic sites. On the other hand, for the La- and Ce-doped SnO₂ samples treated at 1000 °C, the isotherms taken at 300 °C did not present an irreversible CO₂, see Table 3. Considering these values of irreversible CO₂ on the SnO₂ samples, it was considered worthwhile to examine the selectivity of the aldolization products of the reaction of acetone with methanol.

The selectivity data for the acetone vinylation with methanol are shown in Table 4. The MVK selectivity was practically the same for the undoped and the doped SnO₂ samples, annealed at 550 °C. However, the selectivities for MEK, IPA and even for the cracking products of this reaction are very different. The La-doping of SnO₂, besides showing the highest selectivity for MVK, also decreased the formation of secondary products. With the increase of the annealing temperature of SnO₂ samples to 1000 and to 1100 °C, another catalytic behavior was observed, as a

Table 4

Selectivity (at 300 °C/4 h) of SnO₂ samples undoped or doped with different rare earths at different annealing temperatures

Sample	AT ^a (°C)	Selectivity (%) ±0.5			
		MVK	MEK	IPA	SP
SnO ₂	550	62.0	1.0	11.3	25.6
	1000	56.1	0.0	18.0	25.8
Ce-SnO ₂	550	65.4	9.6	8.5	16.4
	1000	55.3	7.2	15.6	21.7
	1100	53.2	8.8	18.9	19.0
La-SnO ₂	550	66.4	10.8	9.9	12.8
	1000	64.9	9.8	13.0	12.2
Y-SnO ₂	550	63.2	12.8	5.0	18.9
	1000	65.1	5.8	23.1	5.9
	1100	54.1	5.6	18.3	22.0

These values were determined by means average of acetone conversion during 4 h reaction time.

^a AT: annealing temperature; MVK: methyl vinyl ketone; MEK: methyl ethyl ketone; IPA: isopropyl alcohol; SP: secondary products.

result of the modification of the nanostructure and the basic sites of the particles. The La- and Y-doped SnO₂ samples annealed at 1000 °C displayed high selectivities for the MVK and also decreased the formation of cracking products. The Ce-doped (with 5.0% of acetone conversion) and Y-doped (with 4.9% of acetone conversion) SnO₂ samples annealed at 1100 °C presented the smallest values of MVK selectivity. This may be associated to the high amount of secondary phases (CeO₂ and Sn₂Y₂O₇, respectively) that are formed on the surface of SnO₂ samples, as the annealing temperature increases [4,5].

A comparative study of performed, in terms of acetone conversion including the SnO₂ nanoparticles prepared as previously described herein and a commercial grade SnO₂ from Aldrich (325 mesh, purity 99.9%). The results obtained were 2.5% for our sample and 1.5% for the commercial SnO₂. Poorer selectivity values were observed for the commercial SnO₂ sample mainly for MVK (39.2%) and MEK (0.0%), with the exception of IPA (27.0%). The values of crystallite size and BET specific surface area of the SnO₂ commercial sample are 113.8 nm and 7 m²/g, respectively. These results indicate that the chemical and physical properties of SnO₂ samples depend on the surface control.

The increase of acetone conversion and the improvement of selectivity for MVK, MEK and IPA found in the doped SnO₂ samples can be assigned to the positive effects of rare earths (Ce, La and Y) doping. These effects include the redox properties of ceria [17], the increase of basicity on the SnO₂ surface promoted by the introduction of intrinsically basic sites, moreover in the cases of La [15] and Y [18]. As the annealing temperature goes up, the segregation of hetero-atoms to the surface of SnO₂ is enhanced, increasing the magnitude of this process. This mechanism of improvement of catalytic activity with temperature is consistent with

the observation made earlier by X-ray photoelectron spectrum (XPS) analysis [5], and also with the characterization of the catalysts performed by BET, XRD, CO₂ chemisorption and Raman analysis.

The surface properties, such as surface area, basicity/base strength distribution, and the catalytic activity/selectivity of rare earths promoted SnO₂ catalysts in the aldolization process are strongly influenced by the crystallite size, rare earth doping of SnO₂ and also by the annealing temperatures.

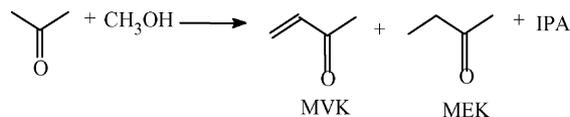
With the decrease in the acetone conversion promoted by the annealing temperature increase, one would expect a higher MVK selectivity. However, with the changes of the catalyst chemical properties, a higher MVK selectivity was observed only for the Y-doped sample. All the other catalyst samples presented a decrease of the MVK selectivity. On the other hand, the Y-doped sample annealed at 1100 °C also presented a MVK selectivity decrease.

A significant increase in the IPA selectivity was observed with the decrease in the acetone conversion. This behavior suggests that the change of the chemical properties of the catalyst surface, promoted by the annealing temperature, is unfavorable to the condensation reaction.

In the present work, it was not determined the effect of the different acetone/methanol molar ratios for all studied systems. However, this study is under way, and it will be the subject of future reports.

4. Conclusion

The rare earth-doped SnO₂ catalysts improved activity for the acetone conversion into MVK, MEK, IPA, keeping high MVK selectivity of undoped of SnO₂. These results were promoted by modified chemical and structural change on the surface of tin oxide nanoparticles. These modifications in the basic sites of undoped and doped tin oxide particles were revealed by CO₂ adsorption. These results also suggest that the modification of the SnO₂ catalyst by the addition of cerium, lanthanum and yttrium leads to an increase in the basicity strength of the catalysts. This strength depends of the annealing temperature of the catalysts (Scheme 1).



Scheme 1. Reaction of methanol and acetone, forming methyl vinyl ketone (MVK), methyl ethyl ketone (MEK) and isopropyl alcohol (IPA).

Acknowledgements

The authors acknowledge the following Brazilian funding support agencies: FAPESP, CNPq and CAPES.

References

- [1] P.G. Harrison, in: P.G. Harrison (Ed.), *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow, 1989 (Chapter 12).
- [2] G.C. Bond, L.R. Molloy, M.J. Fuller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 19 (1975) 796.
- [3] P.G. Harrison, C. Bailey, W. Azelee, *J. Catal.* 186 (1999) 147.
- [4] E.R. Leite, A.P. Maciel, I.T. Weber, P.N. Lisboa-Filho, E. Longo, C.O. Paiva-Santos, C.A. Pakoscimas, Y. Maniette, W.H. Schreiner, *Adv. Mater.* 14 (2001) 95.
- [5] N.L.V. Carreño, A.P. Maciel, E.R. Leite, P.N. Lisboa-Filho, E. Longo, A. Valentini, L.F.D. Probst, C.O. Paiva-Santos, W.H. Schreiner, *Sens. Actuators B Chem.* 86 (2002) 185.
- [6] P.G. Harrison, B.M. Maunders, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 80 (1984) 1341.
- [7] P.G. Harrison, E.W. Thornton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 74 (1978) 2597.
- [8] W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Morooka, T. Ikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1 (1984) 39.
- [9] Y. Morooka, W. Ueda, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* 46 (1988) 970.
- [10] C.H. Jun, C.W. Moon, Y.M. Kim, H. Lee, J.H. Lee, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 4233.
- [11] A.L. de Sousa, I.S. Resck, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 233.
- [12] Z.F. Han, S. Uehira, H. Shinokubo, K. Oshima, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 7854.
- [13] A. Cabot, A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, N. Barsan, *Sens. Actuators B Chem.* 79 (2001) 98.
- [14] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *J. Non-Cryst. Solids* 303 (2002) 270.
- [15] I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, T. Tsacheva, *Mater. Chem. Phys.* 63 (2000) 104.
- [16] N.O. Lemcoff, K.S.W. Sing, *J. Colloid Interf. Sci.* 61 (1977) 227.
- [17] A. Trovarelli, *Catal. Rev.* 38 (1996) 439.
- [18] N.E. Fouad, P. Thomasson, H. Knozinger, *Appl. Catal. A* 196 (2000) 125.

The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO₂

N.L.V. Carreño^a, A.P. Maciel^a, E.R. Leite^{a,*}, P.N. Lisboa-Filho^a, E. Longo^a,
A. Valentini^b, L.F.D. Probst^b, C.O. Paiva-Santos^c, W.H. Schreiner^d

^aCMDMC-LIEC, Departamento de Química, UFSCar, Via Washington Luiz, Km 235, CP 676, CEP 13565 905, São Carlos, SP, Brazil

^bDepartamento de Química, UFSC, CP 476, CEP 88040 900, Florianópolis, SC, Brazil

^cInstituto de Química, UNESP, CP 355, CEP 14801 970, Araraquara, SP, Brazil

^dDepartamento de Física, UFPR, PR CEP 81531 990, Curitiba, PR, Brazil

Abstract

Here we describe a new route to synthesize ultrafine rare earth doped and undoped tin oxide particles for catalytic applications. The catalytic behavior observed in SnO₂ samples suggests the control of the catalytic activity and the selectivity of the products by the segregation of a layer of a rare earth compound with the increase of the heat-treatment temperature. The ultrafine particles were characterized by means of BET, XPS, TEM, XRD and Rietveld refinement. It was demonstrated that the effects of the dopant on the methanol decomposition reaction and on the H₂ selectivity were correlated with the segregation of a rare earth layer on the tin oxide samples.

© 2002 Published by Elsevier Science B.V.

Keywords: Nanostructured SnO₂; Methanol decomposition; Influence of cation segregation

1. Introduction

The synthesis of ultrafine tin oxide particles is of great technological and scientific interest owing to the use of these particles as gas sensor materials and as catalyst supports. It is also desirable to produce materials with nanometric-scale structures to obtain specific properties. However, it is very difficult to maintain the nanometric-scale structure of a material when it is subjected to heat-treatments. The heat-treatment steps are fundamental to achieve an optimal combination of mechanical, catalytic and electronic properties [1,2].

A modification of the structure and composition of the tin oxide surface was found to result in a considerable alteration of the gas sensing properties, depending on the nature and the amount of segregated metal ions. Pronounced catalytic and inhibiting effects have been observed for different gases, leading to interesting selectivity changes for gas sensors [3].

Leite et al. [4] reported that the particle growth of SnO₂ can be controlled by the addition of Nb₂O₅, which will segregate and contribute to the growth inhibition. This may

produce two beneficial effects. The first is on the solute drag, which causes a decrease in particle mobility [5]. The second is a reduction of the driving force, ΔF [6]. Experimental and theoretical evidences in metal systems have demonstrated that the decrease in ΔF may be substantial, particularly in metastable solid solution systems [7,8]. In both the cases, i.e. solute drag and reduction of the driving force the formation of a metastable solid solution is fundamental to the development of a segregation layer of foreign-cations on the particle surface. The study of the SnO₂-Nb₂O₅ system as an ethanol sensor [9] revealed that it is possible to establish a correlation between the performance of the sensor and the characteristics of the material (electrical and morphologic). In other work, Leite et al. [10] recently developed nanometric tin oxide particles with high thermal stability against particle growth at temperatures below 900 °C. This low particle growth rate was achieved by doping SnO₂ particles with rare earths (Ce, La and Y) during the synthesis. This effect is related to the dopant segregation on the surface of the SnO₂ particles.

The synthesis and catalytic applications of SnO₂ nanoparticles doped with rare earth (Y₂O₃, La₂O₃ and CeO₂) reported in this work are possibly related to chemical modifications on the surface of tin oxide particles that improve the gas sensing and catalyst properties. This approach is based on the dopant segregation at high temperatures through the formation of a

* Corresponding author. Fax: +55-16-2615215.
E-mail address: derl@power.ufscar.br (E.R. Leite).

metastable solid solution between the SnO₂ and the doping agents.

2. Experimental

2.1. Synthesis and structural characterization of ultrafine tin oxide

Doped and undoped SnO₂ particles were synthesized by the polymeric precursor method [11–15]. This method is based on the chelation of cations (metals) by citric acid, in a water solution containing tin citrate, in the present case. Ethylene glycol is added later, in order to polymerize the organic precursor. The aqueous tin citrate solution was prepared from SnCl₂·2H₂O (Mallinckrodt Baker, USA; >99.9% purity) and citric acid (Merck, Germany; >99.9% purity) with a citric acid:metal ratio of 3:1 (mol). For the synthesis of the rare earth doped SnO₂ particles, an aqueous solution of a rare earth citrate was prepared from a rare earth nitrate (Y-, La- and Ce-nitrates, Alfa Aesar, USA; purity >99.9%) and citric acid with a citric acid:metal ratio of 3:1 (mol). The aqueous rare earth citrate solution was added to the aqueous tin citrate solution in order to obtain a doping level of 5 mol% in all the cases and then mixed in the proper amount. Ethylene glycol was added to the citrate solutions, at a mass ratio of 40:60 in relation to the citric acid in both syntheses, to promote a polymerizing reaction. After several hours of polymerization at temperatures of 90–120 °C, the solid resin was treated at 300 °C for 6 h.

The polymeric precursors were heat-treated in two steps, initially at 300 °C for 6 h to promote the pre-pyrolysis, and then at several temperatures for 2 h to allow the organic material to be completely oxidized and to promote the crystallization of the SnO₂ phase.

The determination of the specific surface area of the samples was made by BET, method at liquid nitrogen temperature. X-ray diffraction (XRD, Siemens D5000, equipped with graphite monochromator and Cu K α radiation) was used for the crystal phase determination. For the TEM/HR-TEM, a drop of the powder suspension was deposited on a carbon-covered nickel grid. TEM analysis was performed using a 200 kV Philips CM 200 microscope. The X-ray photoelectron spectra were taken using a commercial VG ESCA 3000 system. The base pressure of the analysis chamber was in the low 10⁻¹⁰ mbar range. The spectra were collected using Mg K α radiation and the overall energy resolution was about 0.8 eV. The concentration of the surface elements was calculated using the system's database after subtracting the background counts.

2.2. Catalytic measurements

Gas-phase catalytic methanol decomposition was carried out in a fixed-bed continuous flow reactor made of stainless steel, at atmospheric pressure and loaded with 0.0830 g of

catalyst. The catalytic reaction was investigated with a 45 cm³/min flow rate of the methanol–air mixture, with methanol (Aldrich, >99% purity) concentration in the flowing gas of 6.30 mol%. Products were analyzed by gas chromatography (SHIMADZU 8A GC instrument) with a thermal conductivity (TC) detector on a Porapak-Q column.

3. Results and discussions

The XRD analysis of the undoped and doped SnO₂ particles revealed that an amorphous phase was formed after the pre-pyrolysis step, while tetragonal SnO₂ crystallization occurred after the heat-treatment at temperatures above 450 °C. No diffraction peaks related to secondary phases were observed, even for the highest dopant concentration, suggesting the formation of a solid solution for the different dopants.

The XRD study with Rietveld refinement [16,17] was made on the doped and undoped SnO₂, at different heat-treatment temperatures. Fig. 1 shows the phase evolution of the Ce-doped SnO₂ (Fig. 1a), Y-doped SnO₂ (Fig. 1b), and La-doped SnO₂ (Fig. 1c) systems as a function of the heat-treatment temperatures. A second phase was observed (Sn₂Y₂O₇, Sn₂La₂O₇ and CeO₂ for Y-, La- and Ce-doped SnO₂ system, respectively) at temperatures above 900 °C, while only the tetragonal SnO₂ phase was observed below 900 °C. These results, which suggest that a de-mixing process occurs at higher temperatures ($T > 900$ °C), are confirmed by our lattice parameter measurements (*c/a* ratio) and by micro-strain measurements as a function of the temperature, as shown in Table 1. The column, samples (T °C), describes the dopant used, where P stands for undoped SnO₂, and the heat-treatment temperature. As can be seen, the *c/a* ratio and micro-strain values drop with the increment in temperature. It is important to point out that, at temperatures higher than 900 °C, the *c/a* ratio and micro-strain values of the doped systems are similar to those of the undoped material.

The doping effect on the stability against particle growth at high temperatures was remarkable, see the values of crystallite sizes in Fig. 2 and the low magnification bright field-transmission electron microscopy (BF-TEM) images of Y-, La- and Ce-doped and undoped SnO₂ particles, annealed at 900 °C. These figures clearly reveal that the doped materials present smaller particle sizes than the undoped material. The crystallite and particle size are similar, since the crystallite size measured by XRD–Rietveld is close to the particle size analyzed by TEM.

Uniform and well-crystallized particles can be observed in the doped and undoped SnO₂ (see Fig. 3). This result is similar to the result previously reported by Leite and co-workers for Nb₂O₅ [9] and Leite et al. (Ce, Y, La) doped SnO₂ [10]. Agreeing with the previous report [4], the doped SnO₂ particles showed a higher stability against particle growth than the undoped SnO₂ particles, as shown in Table 1.

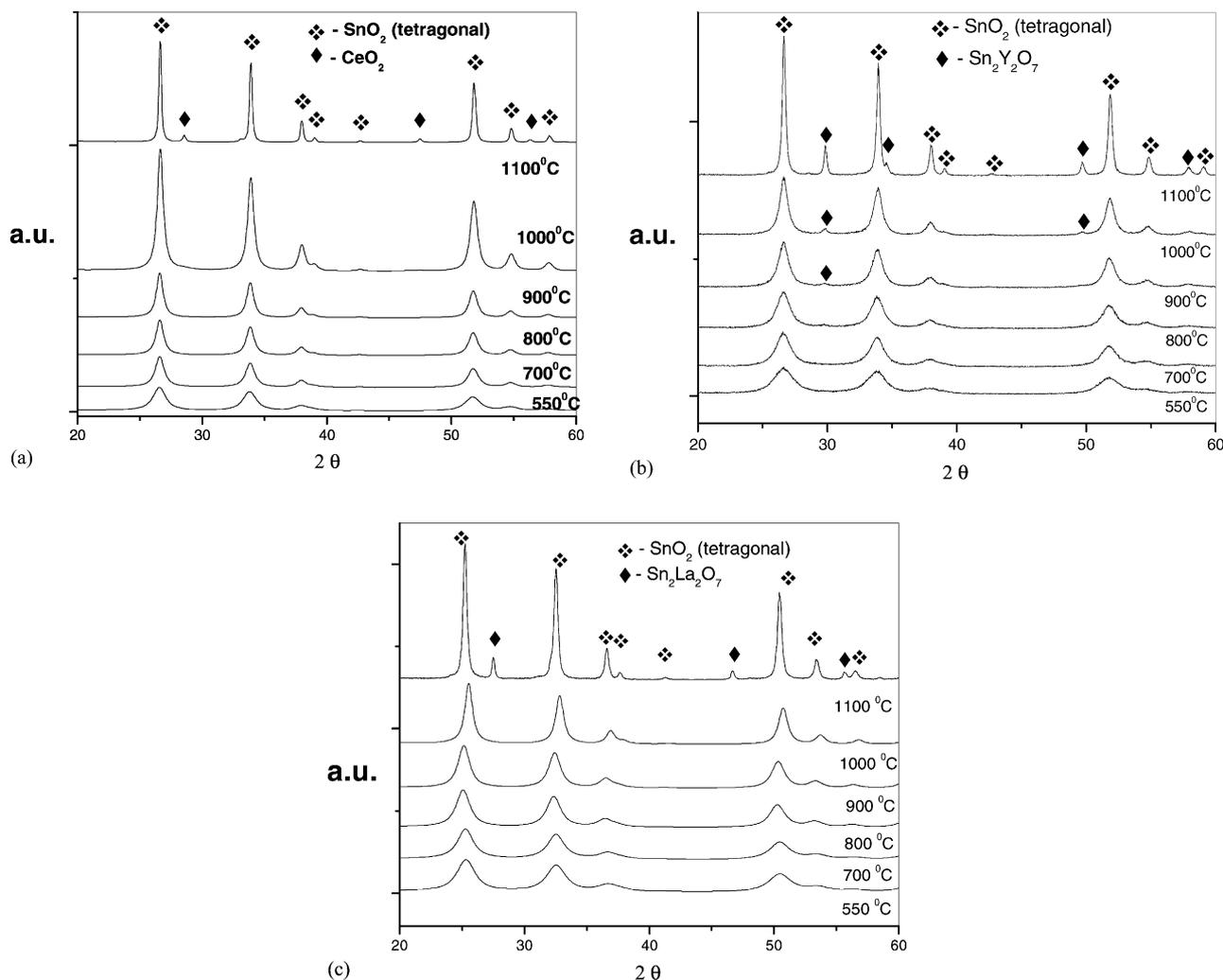


Fig. 1. Phase evolution of: (a) the Ce-doped SnO₂, (b) Y-doped SnO₂, and (c) La-doped systems as a function of the heat-treatment temperatures; soaking time of 2 h.

A high thermal stability was observed up to 900 °C. These results clearly show that rare earth dopants such as Ce, Y and La can be used to control particle size and stabilize SnO₂ against particle growth at high temperatures.

Fig. 4 shows the X-ray photoemission spectroscopy (XPS) results for the La, Y and Ce doped SnO₂ samples subjected to different thermal treatment temperatures. It is shown that the [rare earth]:[Sn] ratio as a function of heat-treatment temperature. There is a general tendency to increase the concentration of La, Ce and Y on the surface of the samples with the increase of the annealing temperature of the doped SnO₂. The results for the Ce-doped SnO₂ reveal a thermal behavior tendency that is differing from the one observed for La and Y-doped samples. The [Ce]/[Sn] concentration grows up to 900 °C, after which it drastically decreases as the annealing temperature rises. This behavior agrees with the shape of the Ce XPS pattern suggesting a non-homogenous cover of CeO₂ on the surface of the Ce-doped SnO₂ particles, differently from the homogeneous covering of rare earth stanates observed in the La- and

Y-doped SnO₂. It is clear, from the XPS results, that a surface rich in foreign-cations is formed during the heat-treatment.

The de-mixing process observed for the La- and Y-doped SnO₂ is different from that of the Ce-doped SnO₂ particles. These results are in agreement with the XRD data and show the formation of a stanate during heat-treatments. The results presented here show that the surface of the doped SnO₂ particles are modified by the heat-treatment temperature. The heat-treatment promotes a segregation process, resulting in a surface with different chemical compositions, as shown in Fig. 5. Thus, a material that was heat-treated at different temperatures must present different catalytic properties.

3.1. Methanol decomposition

The effects of the process of segregation and de-mixing of rare earth on the catalytic properties of SnO₂ were studied for the methanol decomposition reaction as a function of the

Table 1

Crystallite size, micro-strain and cell parameters obtained by the Rietveld refinement, and BET specific surface area as a function of the annealing temperature

Sample temperature (T °C)	Crystallite size (Å)	Micro-strain	Cell parameter (Å)			Surface area (m ² /g)
			$a = b$	c	c/a	
P550	127.3	0.411E-02	4.736406	3.186398	0.67275	24
P700	326.5	0.207E-02	4.737206	3.186219	0.67259	–
P800	396.9	0.142E-02	4.737185	3.186240	0.6726	–
P900	447.1	0.742E-03	4.737230	3.186178	0.67258	11
P1000	659.5	0.410E-03	4.737030	3.186211	0.67262	–
P1100	1587	0.102E-02	4.737166	3.186270	0.67261	4
Ce550	117.2	0.990E-02	4.745285	3.196179	0.67355	48
Ce700	124.4	0.479E-02	4.743504	3.193726	0.67328	–
Ce800	144.2	0.508E-02	4.745295	3.194490	0.67319	–
Ce900	168.9	0.489E-02	4.743811	3.193105	0.67311	16
Ce1000	194.6	0.422E-02	4.742522	3.191971	0.67305	–
Ce1100	703.4	0.164E-02	4.738585	3.187732	0.67272	5
La550	62.09	0.983E-02	4.740083	3.195356	0.67411	56
La700	76.12	0.991E-02	4.739285	3.192065	0.67353	–
La800	73.27	0.125E-02	4.739192	3.190854	0.67329	–
La900	87.31	0.791E-03	4.739181	3.189318	0.67297	28
La1000	146.5	0.629E-03	4.739006	3.187505	0.67261	–
La1100	504.3	0.569E-03	4.737422	3.185901	0.6725	5
Y550	52.16	0.121E-1	4.746062	3.198703	0.67397	63
Y700	72.87	0.849E-02	4.744522	3.195729	0.67356	–
Y800	83.90	0.784E-02	4.742154	3.193573	0.67344	–
Y900	111.0	0.601E-02	4.741577	3.190799	0.67294	23
Y1000	143.4	0.500E-02	4.739185	3.188692	0.67284	–
Y1100	473.9	0.212E-02	4.737601	3.186487	0.6726	7

temperature, as presented in Fig. 6. The products observed for the methanol decomposition were CO₂, H₂O and H₂. The samples, doped and undoped SnO₂ annealed at 550, 900 and 1100 °C, display different activities upon the methanol decomposition.

The Ce-doped SnO₂ sample presented a distinct behavior in the methanol decomposition reaction at reaction temperatures near 250 °C (Fig. 6a–c). Due to the relative high oxidizing activity, when the temperature is near to 250 °C, the catalyst promotes the greatest methanol oxidation which results in the temperature increase of catalytic bed, due to the reaction exothermicity. These difficulties are faced to take the data between 250 and 290 °C. Such behavior was

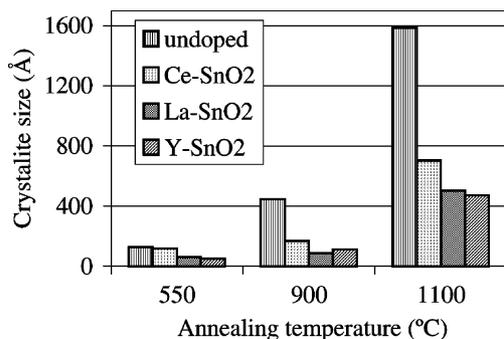


Fig. 2. Crystallite, measured by XRD, as a function of the heat-treatment temperature; soaking time of 2 h.

observed to the Ce-doped SnO₂ samples annealed at 550, 900 and 1100 °C. Similar observation was also registered in the La-doped and in the undoped SnO₂ samples just annealed at 550 °C.

Fig. 6a shows similar catalytic activities for the doped and undoped SnO₂ samples, all of them annealed at 550 °C, reaching 90% of methanol conversion at 290 °C.

The SnO₂ samples, (Fig. 6b) prepared at 900 °C, showed a different behavior. A delay in the methanol conversion is observed. The undoped SnO₂ and the SnO₂ doped with La presented a decrease in the activity in the methanol conversion, when the annealing temperature increased from 550 to 900 °C. A significant decrease in the activity was observed for the undoped SnO₂, which may be related to the particle growth and, thus, to the decrease of the surface area during annealing, as illustrated in Table 1 and Fig. 2. The Y- and Ce-doped SnO₂ samples (annealed at 900 °C) did not present any significant change in the methanol conversion compared to the materials annealed at 550 °C.

For the lowest values of methanol conversion obtained between 160 and 240 °C (Fig. 6a–c) all the samples practically presented the same conversion, regardless the doping and annealing temperature.

A meaningful change in the methanol decomposition reaction was observed for the samples annealed at 900 and 1100 °C. The Y- and Ce-doped SnO₂ were again the more active samples for reaction temperatures above

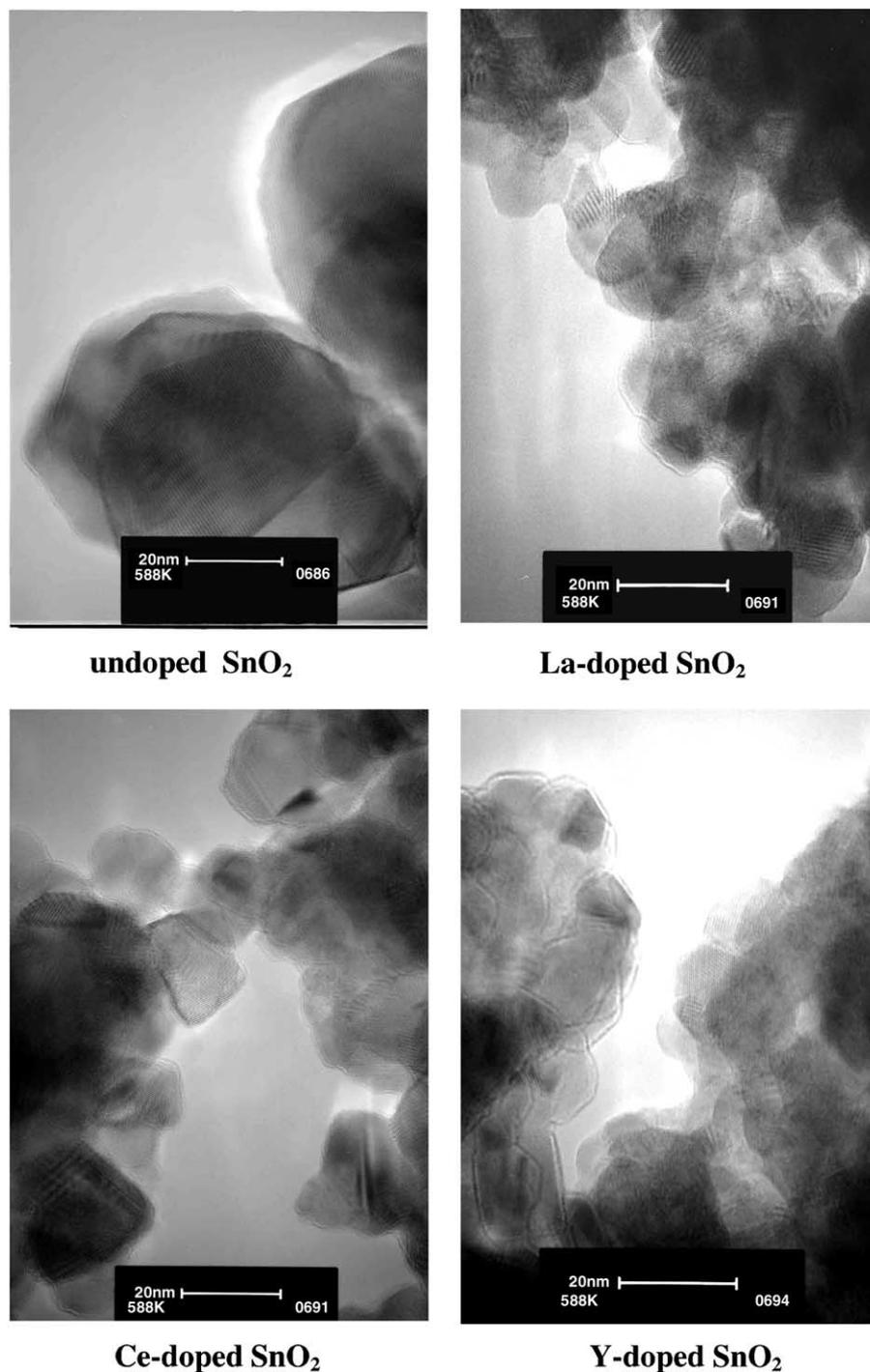


Fig. 3. The BF-TEM images of the doped and undoped SnO₂ particles. The samples were heat-treated at 900 °C for 2 h.

290 °C. Particle growth (Fig. 2) performed an important role in the catalytic behavior as one can observe this in Fig. 6, and the activity decrease is probably a consequence of the surface area reduction. Another phenomenon starts to occur on the surface of doped samples, a segregation process of particles of metastable solid solution, promoted by increase of the annealing temperature that may be related to the change in the catalytic behavior.

The samples annealed at 1100 °C exhibit a dopant rich surface, with the formation of Sn₂Y₂O₇, Sn₂La₂O₇ and CeO₂ for the SnO₂ samples doped with Y, La and Ce, respectively, as showed previously (Fig. 1). The segregation process in the La-doped SnO₂ sample lead the sample heat-treated at 900 °C to show the second highest methanol conversion decrease from the heat-treatment value 550 °C, only smaller than undoped SnO₂ sample as shown in (Fig. 6a and b). As

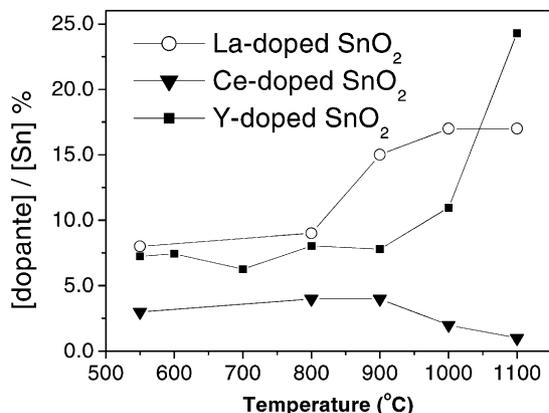


Fig. 4. The XPS results of [rare earth]:[Sn] ratio for the La-, Y- and Ce-doped SnO₂ samples subjected to different thermal-treatment temperatures.

the annealing temperature increased, a surface area reduction took place and the formation of a segregation layer increased the external foreign-cation concentration on the surface of the doped samples, i.e. increased the [rare earth]:[Sn] ratio observed by XPS. This can be directly associated to the specific characteristic of the catalytic process observed in such SnO₂ samples.

Such behavior was not observed for the catalytic activity of the Ce-doped SnO₂. The CeO₂ de-mixing process did not interfere because CeO₂ is a known catalyst of the oxidation reactions [18]. The redox properties of ceria and the high

ability of lattice oxygen [19] are the most important factors, which contribute to speed up the oxidation reaction. Several papers have reported that CeO₂ induces a secondary process, that can affect the catalyst performance in various applications. Additional information is also available in the literature [19–22].

In addition to the effects observed in the methanol conversion due to the use of SnO₂ samples (Fig. 6), the H₂ selectivity was also studied. It was considered that (H₂ + H₂O = 100%) for the doped and undoped SnO₂ catalysts, annealed at 550, 900 and 1100 °C, illustrated in Fig. 7. The Y-, La- and Ce-doped SnO₂ presented the highest, intermediate and the lowest H₂ selectivities, respectively. The H₂ selectivity values observed in Fig. 7 clearly reinforce that different catalytic processes occur for the doped and undoped SnO₂ catalysts. The partial oxidation of methanol due to the presence of hydrogen is noticeable, although the catalytic process was carried out at air atmosphere and such condition generally leads to total oxidation. Several works showed that the methanol decomposition (typically total oxidation) involves oxidative dehydrogenation (in H₂O form) as the first step, followed by oxidation of CO to CO₂ [23,24].

The Ce-doped SnO₂ sample was the least selective catalyst for the H₂ production (Fig. 7c). This behavior should be interpreted as a result of the great CeO₂ oxidizing activity when compared to the other samples, preferentially promoting the total methanol oxidation. Even with the high

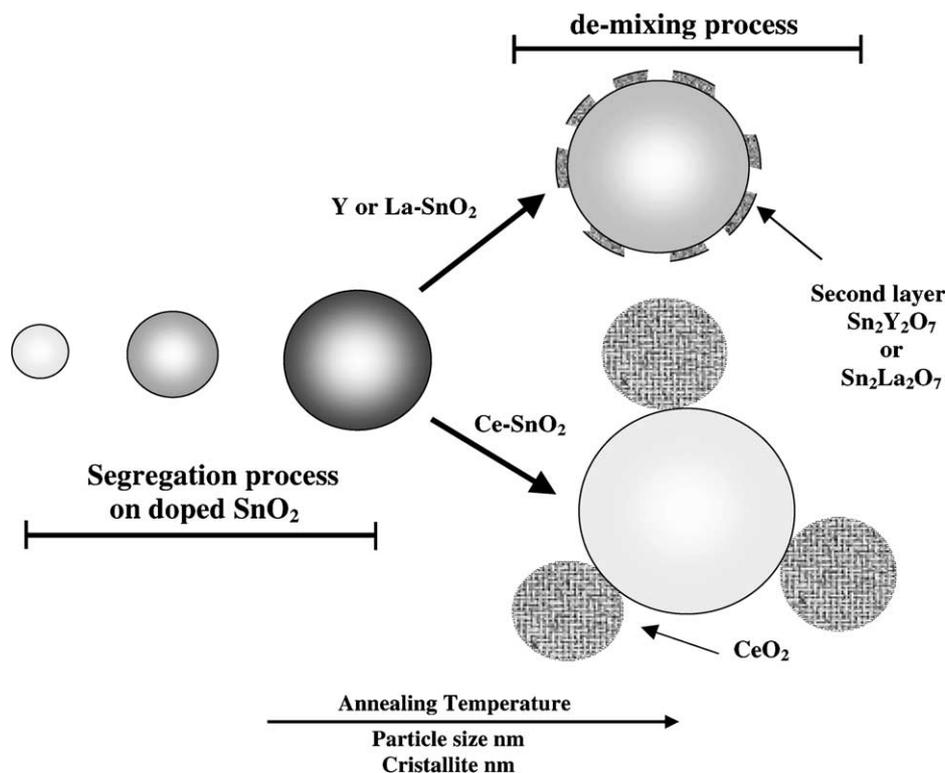


Fig. 5. Formation of the segregation layer and de-mixing process on the surface of the doped SnO₂ particles as a function of the heat-treatment temperature (model).

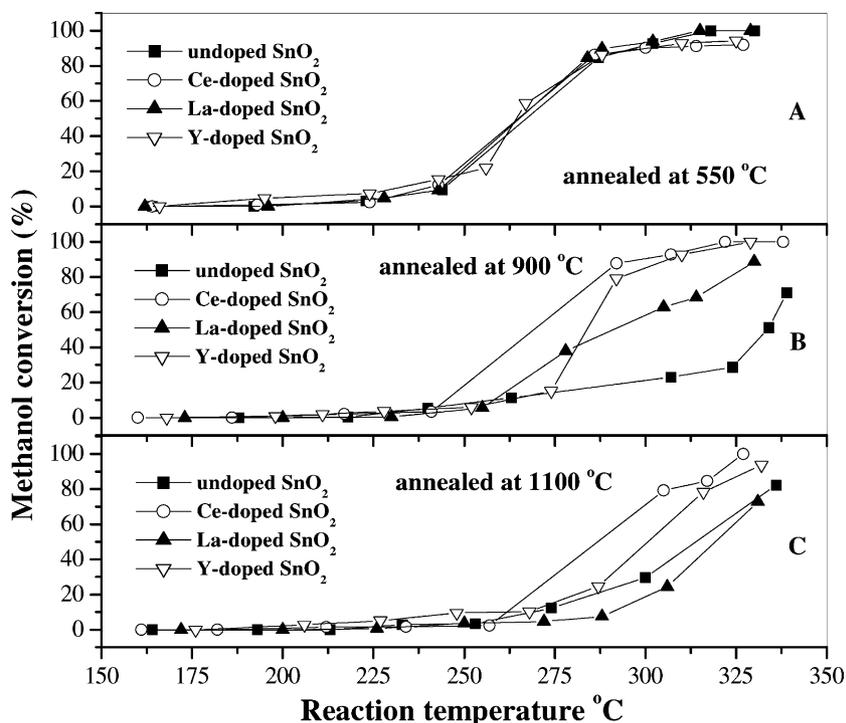


Fig. 6. Methanol conversion as a function of the reaction temperature. Samples prepared at different annealing temperatures.

methanol conversion for the other samples a better H_2 selectivity is observed. With a similar methanol conversion values, the Y-doped SnO_2 presented a selectivity four times higher than the Ce-doped SnO_2 sample. This suggests that Y-doped SnO_2 increased the methanol conversion, similar to Ce-doped SnO_2 , but it is more H_2 selective than the La-, Ce-doped and undoped SnO_2 .

Other properties, such as kinds of the electronic structures and the nature of the active sites (the surface basicity of the

oxide), were reported to play an important role on the catalytic process of methanol decomposition [23,24]. However, in the present work these properties were not determined, but it is considered worthwhile to examine them in the future works.

The catalytic behavior observed on the surface of SnO_2 samples, as reported in the present work, can be modified by the addition of dopants such as rare earths and by a thermal treatment, in order to promote a differentiated catalytic process and to improve the product selectivity (partial oxidation). This suggests a new pathway to produce catalysts by means of controlling their surface. A super-saturated solid solution, prepared from the polymeric precursor method, yields a nanostructured metastable material that will undergo a foreign-cation segregation to the outer surface and then a de-mixing process. This process can effectively be used to control the surface chemistry.

4. Conclusion

It is reported that the synthesis of nanometric tin oxide particles, undoped and doped with rare earths (Ce, La and Y). Doping led to chemical and micro structural variations at the surface of tin oxide particles. Beside this, changes in the catalytic properties of tin oxide particles, such as methanol conversion and H_2 selectivity, may be ascribed to different dopings and annealing temperatures. Consequently it was promoted to increase the foreign-cation concentration on the surface of the particle, which can modify the amount of active sites.

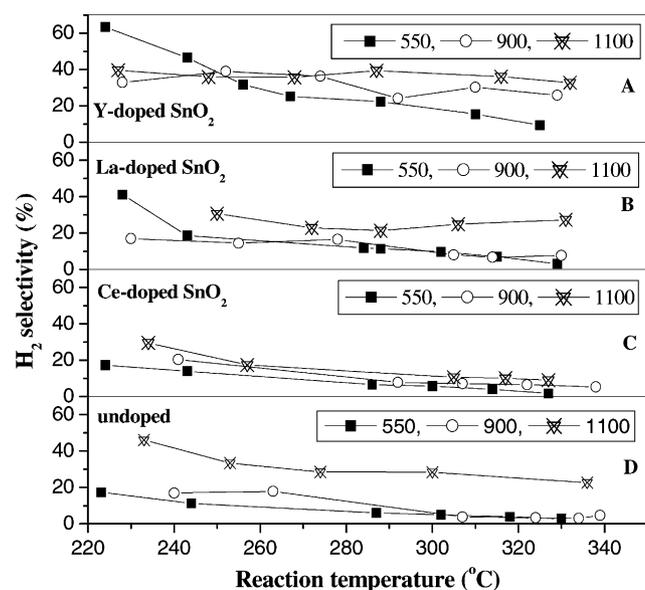


Fig. 7. The H_2 selectivity as a function of the reaction temperature (partial oxidation). Samples prepared at different annealing temperatures.

References

- [1] F. Sala, F. Trifiro, Oxidation catalysts based on tin–antimony oxides, *J. Catal.* 34 (1974) 68.
- [2] K. Ihokura, J. Watson, *The Stannic Oxide Gas Sensor—Principles and Application*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [3] V.A. Chaudhary, I.S. Mulla, K. Vijayamohan, Selective hydrogen sensing properties of surface functionalized tin oxide, *Sens. Actuators B* 55 (1999) 154.
- [4] E.R. Leite, I.T. Weber, E. Longo, J.A. Varela, A new method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications, *Adv. Mater.* 12 (2000) 965.
- [5] R.J. Brook, in: F.F.Y. Wang (Ed.), *Ceramic Fabrication Process*, Vol. 9, Academic Press, New York, 1976 (Chapter 17).
- [6] Y.M. Chiang, D.P. Birnie III, W. D. Kingery, *Physical Ceramics—Principles for Ceramic Science and Engineering*, Wiley, New York, 1997.
- [7] J. Weissmuller, Alloy thermodynamics in nanostructures, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 4.
- [8] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Mater.* 48 (2000) 1.
- [9] I.T. Weber, R. Andrade, E.R. Leite, E. Longo, A study of the SnO₂–Nb₂O₅ system for an ethanol vapor sensor: a correlation between microstructure and sensor performance, *Sens. Actuators B* 72 (2001) 180.
- [10] E.R. Leite, A.P. Maciel, I.T. Weber, P.N. Lisboa-Filho, E. Longo, C.O. Paiva-Santos, C.A. Pakoscimas, Y. Maniette, W.H. Schreiner, Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution, *Adv. Mater.* 14 (2002) 905.
- [11] P.S. Pizani, E.R. Leite, F.M. Pontes, E.C. Paris, J.H. Rangel, E.J. Lee, E. Longo, P. Delgado, J.A. Varela, Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 824.
- [12] E.R. Leite, F.M. Pontes, E.C. Paris, C.A. Paskocimas, E.J. Lee, E. Longo, P.S. Pizani, J.A. Varela, V. Mastelaro, Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10 (2000) 235.
- [13] F.M. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, C.E.M. Campos, F. Lanciotti, Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO₃ thin films obtained by the chemical route, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10 (2000) 81.
- [14] E.R. Leite, N.L.V. Carreño, L.P.S. Santos, J.H. Rangel, L.E.B. Soledade, E. Longo, C.E.M. Campos, F. Lanciotti Jr., P.S. Pizani, J.A. Varela, Photoluminescence in amorphous TiO₂–PbO systems, *Appl. Phys. A* 567 (2001) 73.
- [15] E.R. Leite, E.C. Paris, E. Longo, J.A. Varela, Direct amorphous-to-cubic perovskite phase transformation for lead titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1539.
- [16] R.A. Young, A. Sakhivel, Bimodal distributions of profile-broadening effects in Rietveld refinement, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 416.
- [17] R.A. Young, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos, *User's Guide to Program Dbws-9807 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*, Ga30332, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1998.
- [18] P. Maestro, D. Huguenin, Industrial applications of rare earths— which way for the end of the century, *J. Alloys Compounds* 225 (1995) 520.
- [19] A. Trovarelli, Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials, *Catal. Rev.* 38 (1996) 439.
- [20] K. Otsuka, M. Hatamo, A. Morikawa, Carriers and additives enhancing the reduction–oxidation of cerium oxide, *React. Solids* 1 (1985) 87.
- [21] T. Jinkawa, G. Sakai, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides, *J. Mole. Catal. A* 155 (2000) 193.
- [22] F.M. Gonçalves, P.R.S. Medeiros, L.G. Appel, The role of cerium in the oxidation of ethanol over SnO₂-supported molybdenum oxides, *Appl. Catal. Part A. Gen.* 208 (2001) 265.
- [23] S. Rajadurai, J.J. Carberry, B. Li, B. Alcock, Catalytic-oxidation of carbon-monoxide over superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ -systems between 373–523 K, *J. Catal.* 131 (1991) 582.
- [24] V. Raghuv, K. Ravindranathan Thampi, N. Xanthopoulos, H.J. Mathieu, B. Viswanathan, Rare earth cuprates as electrocatalysts for methanol oxidation, *Solid State Ion.* 140 (2001) 263.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Al₂O₃/Cr₂O₃-BASED CERAMIC PIGMENTS

Maria I. B. Bernardi¹, Samara C. L. Crispim^{2}, A. P. Maciel¹,
A. G. Souza², Marta M. Conceição², E. R. Leite¹ and E. Longo¹*

¹CMDMC, Departamento de Química, CCT, UFSCar, Rod. Washington Luis, Km 235,
São Carlos, SP, CP 676, 13565-905, Brazil

²LTM, Departamento de Química, CCEN, UFPB, Campus I, Cidade Universitária,
58059-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil

Abstract

The synthesis and the characterization of Al₂O₃-based nanocrystalline inorganic pigments are reported. The pigments were synthesized by the polymeric precursor (Pechini method) using Cr₂O₃ as chromophore. XRD results only evidenced the corundum phase. The average particle size was about 34 nm. The samples were also characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG), and CIE-L*a*b* calorimetry. The pigments obtained in this work presented different colors, ranging from green to rose.

Keywords: Al₂O₃:xCr₂O₃, polymeric precursor, thermal analysis

Introduction

Corundum (α -Al₂O₃) is one of the most widely applied materials in ceramics. Such a huge use is due to its low cost and to its important mechanical, electronic and catalytical properties [1, 2]. In the recent years, there has been an increasing interest in the synthesis of nanocrystalline metal oxides. Nanocrystals are important for a variety of applications including fabrication of metal ceramic laminate composites and as a reinforcement phase in polymer and brittle matrix composites [3, 4]. Conventional methods for synthesizing α -Al₂O₃ powder involve solid-state thermally driven transformations from the hydrates of aluminum oxide. The extent of conversion to the corundum structure depends on the temperature and the time of thermal treatment, and total conversion occurs on heating above 1230°C [5].

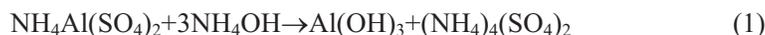
Several factors and characteristics should be considered in the selection of pigments for a specific ceramic application. The most important of them are the thermal stability, the intensity and the uniformity of the obtained colors and the particle sizes of the powders.

* Author for correspondence: E-mail: samaracrispim@terra.com.br

After studying a Co_xZn_(7-x)Sb₂O₁₂ ceramic pigments [6] this work had as objective the synthesis by the polymeric precursor method of Al₂O₃-based inorganic pigments, doped with 1, 2 and 16 mol% of Cr₂O₃ and their characterization.

Experimental

The polymeric precursor solution was prepared by the Pechini method, which was used to synthesize polycationic powders. The process is based on metallic citrate polymerization using ethylene glycol. A hydrocarboxylic acid, such as citric acid, is used to chelate the cations in an aqueous solution. The addition of a glycol such as ethylene glycol leads to the formation of an organic ester. Polymerizations, promoted by heating the mixture, results in a homogeneous resin in which the metal ions are uniformly distributed throughout the organic matrix. The metal sources used were NH₄Al(SO₄)₂ (Riedel) and Cr(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich), all with P.A. degree. The source of aluminum was dissolved in ammonium hydroxide – NH₄OH yielding aluminum hydroxide – Al(OH)₃, according to Eq. (1):



After the formation of the aluminum hydroxide precipitate, a paper filtering was made in order to completely eliminate the ammonium sulfate, the by-product of the reaction.

With the controlled addition of citric acid, the formation of aluminum citrate occurs. Next the metallic cation was added, which acts as chromophore, in the form of Cr₂O₃. The polymerization takes place upon the ethylene glycol addition. The citric acid/ethylene glycol mass ratio used was of 60/40. The pyrolysis of the resin is accomplished in oven, maintaining the temperature at 300°C for 1 h.

Three resins of Al₂O₃: 1, 2 and 16 mol% of Cr₂O₃ were synthesized, being submitted to thermal treatments (1000°C for 2 h) with different heating ratios (10 and 50° min⁻¹). A mixture of glaze and the sieved pigments (mass/volume ratio of the pigment: glaze equals to 12 g of pigments: 100 mL of liquid glaze) was homogenized in a ball mill during 10 min. The slip was poured on the ceramic biscuits obtaining a uniform glaze layer, which was then fired following a fast heat treatment (up to 500°C with heating ratio of 10°C min⁻¹, from 500 to 1180°C heated at 15°C min⁻¹, a plateau of 1180°C for 1 h and a cooling back to room temperature at 10°C min⁻¹).

The thermal effect of oxidation of the samples as well as the formation of the crystalline phases was studied by differential scanning calorimetric (DSC) and thermogravimetry (TG) (Netzsch, STA 440), under a synthetic air atmosphere with flow rate of 20 mL min⁻¹ and heating rate of 10 and 50°C min⁻¹. The reference material for DSC was Al₂O₃.

The determination the crystalline phases and the cell volume was carried out, using SiO₂ as an external standard, by X-ray diffraction (XRD) patterns. The equipment used was a Siemens D-5000 Diffractometer with CuK_α radiation (λ=1.5406 Å and θ=20 to 60°), operating at room temperature. By means of the pseudo-voigt functions, the X ray diffraction peaks profiles were used in order to estimate their exact

full width at half maximum (FWHM) and the Scherrer equation was employed to calculate crystallite sizes.

The L*, a* and b* color parameters of the enameled samples were measured through the Gretac Macbeth Color-eye spectrophotometer 2180/2180UV, using the D65 illumination. The CIE-L*a*b* colorimetric method, recommended by the CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) [7] was followed. In this method, L* is the lightness axis [black (0)→white (100)], b* is the blue (-)→yellow (+) axis, and a* is the green (-)→red (+) axis.

Results and discussion

Thermal analyses (TG and DSC) were used with the same heating rate to observe the thermal behavior of these pigments, confirming thus an outstanding dependence of

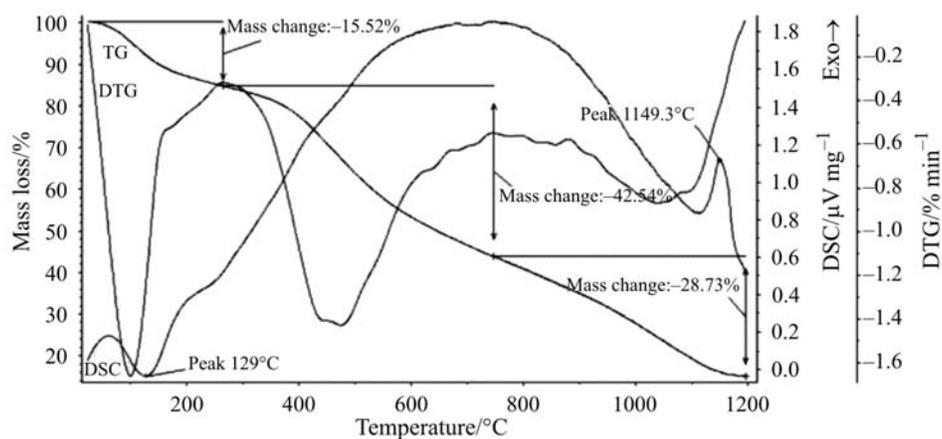


Fig. 1a TG/DTG and DSC curves for Al₂O₃:2% Cr₂O₃; 10°C min⁻¹, air

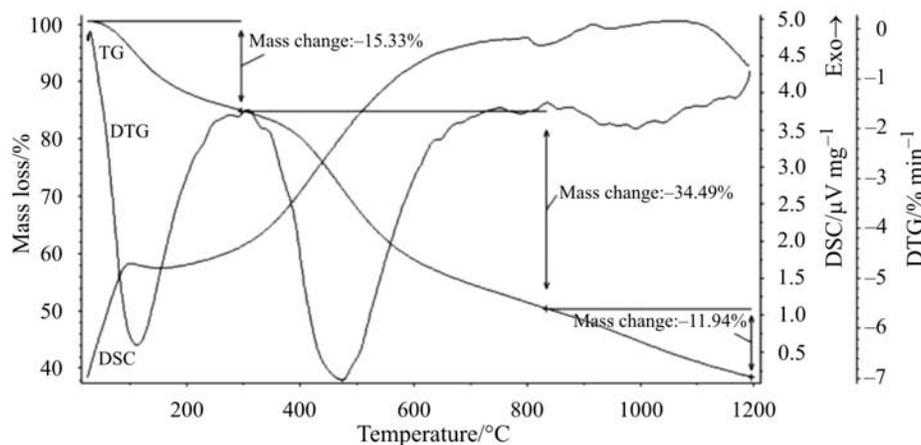


Fig. 1b TG/DTG and DSC curves for Al₂O₃:2% Cr₂O₃; 50°C min⁻¹, air

the color of the ceramic powders on such thermal behavior, as shown in Figs 1a and b (example of results the intermediate Al₂O₃:2 mol% of Cr₂O₃ resin).

The crystallization temperature of the α -Al₂O₃ diminishes upon the increase of the chromophore ion concentration, being observed for 1, 2 and 16 mol% at temperatures of 1165, 1150 and 1040°C. In the DSC curve an endothermic peak was observed at 572 and 582°C, which may be ascribed to the oxidation of Cr³⁺ to Cr⁴⁺ or may be related to the high concentration of chromium for this system, which may generate a metastable condition.

TG curves show three stages of mass losses: the first stage is attributed to the elimination of the adsorbed water. The second and third are attributed to the decomposition of the organic material. In Table 1 the results of the thermal analyses for all the studied samples are summarized.

Table 1 Results of thermal analysis for all of the samples

Sample/heating rate	TG		
	$T_{\text{range}}/^{\circ}\text{C}$	Mass change/%	Phenomenon
Al ₂ O ₃ :1%Cr ₂ O ₃ – 10°C min ⁻¹	22–150	–11.19	In all cases: the first stage is attributed to the elimination of the adsorbed water. The 2 nd and 3 rd are attributed for decomposition of the material organic.
	150–801	–41.76	
	801–1156	–25.76	
Al ₂ O ₃ :1%Cr ₂ O ₃ – 50°C min ⁻¹	22–323	–13.42	
	323–964	–35.54	
	964–1196	–6.82	
Al ₂ O ₃ :2%Cr ₂ O ₃ – 10°C min ⁻¹	22–268	–15.52	
	268–772	–42.54	
	772–1196	–27.02	
Al ₂ O ₃ :2%Cr ₂ O ₃ – 50°C min ⁻¹	22–305	–15.33	
	305–838	–34.24	
	838–1196	–11.95	
Al ₂ O ₃ :16%Cr ₂ O ₃ – 10°C min ⁻¹	22–269	–10.69	
	269–796	–52.74	
	796–1190	–20.37	
Al ₂ O ₃ :16%Cr ₂ O ₃ – 50°C min ⁻¹	22–281	–10.83	
	281–682	–33.85	
	682–1195	–12.86	

Figure 2 shows the XRD patterns of Al₂O₃:xCr₂O₃ powder, in which (x=1, 2 and 16 mol%). It can be observed that the powders with 1 and 2 mol% at the Cr₂O₃, submitted to the heating rate of 10°C min⁻¹ are amorphous. All the other samples were nanocrystalline (~34 nm) (T_c) with a high degree of crystallinity; presenting only the α -Al₂O₃ phase, Table 2.

Table 2 summarizes the results of the chromatic coordinates (L*, a* and b*) of Al₂O₃:xCr₂O₃ pigments obtained by the Pechini method presenting also the color and crystalline size of the powders.

Table 2 Chromatic coordinates of Al₂O₃:xCr₂O₃ pigments obtained by the Pechini method, the color and crystalline size (T_c) the powders

Sample/heating rate	L*	a*	b*	Color	T_c /nm
Al ₂ O ₃ :1%Cr ₂ O ₃ – 10°C min ⁻¹	66.29	5.65	18.54	light green	amorphous
Al ₂ O ₃ :1%Cr ₂ O ₃ – 50°C min ⁻¹	67.48	10.63	6.28	rose	33
Al ₂ O ₃ :2%Cr ₂ O ₃ – 10°C min ⁻¹	65.24	4.37	16.60	light green	amorphous
Al ₂ O ₃ :2%Cr ₂ O ₃ – 50°C min ⁻¹	62.71	12.61	7.72	rose	33
Al ₂ O ₃ :16%Cr ₂ O ₃ – 10°C min ⁻¹	47.26	-2.90	14.75	dark green	35
Al ₂ O ₃ :16%Cr ₂ O ₃ – 50°C min ⁻¹	64.25	12.32	8.76	rose	34

It was observed that the powders treated with a heating rate of 10°C min⁻¹ presented a green color with different intensities. The pigments obtained with 50°C min⁻¹ presented a rosy color, intensifying it with the increase of the content of the chromophore ion. It should be noticed that both the increase of the chromophore ion content and the increase of heating rate during the thermal treatment increase the kinetics of the corundum phase nucleation and the lattice stresses, resulting in different colors.

The varieties of colors are produced by light absorption. This absorption is due mainly to electron transitions in long, conjugated systems. It is known that any color originates from electron transitions between the valence and the conduction bands. The band gap energy must also correspond to the characteristic wavelength of each color. It should be noted that the two features differ only in degree of energy level separation between filled and unfilled orbitals.

The mechanism involves electron excitation from the valence band to the conduction band. A transition-metal ion produces various colors depending primarily on the crystal field strength of a host matrix. One example is a Cr³⁺ doped into Al₂O₃. The increased in the chromium content causes the increase in the lattice constants of the

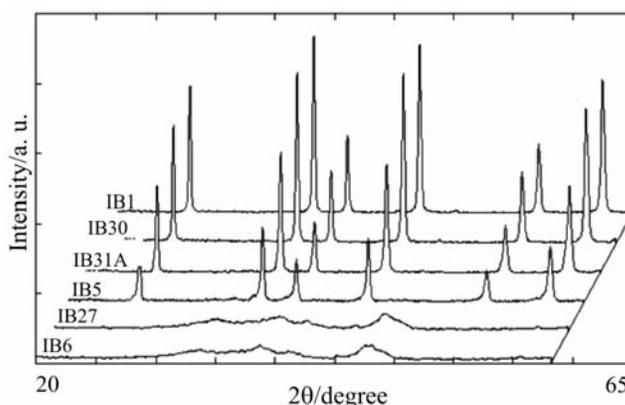


Fig. 2 XRD patterns of the Al₂O₃:xCr₂O₃ powder, in which (x=1, 2 and 16 mol%) submitted to the heating rates of 10 and 50°C min⁻¹. For each pattern are indicated both the doping level and the heating rate

Al₂O₃:xCr₂O₃ solid solution, consequently, results in the decrease in the crystal field strength around the Cr³⁺ ion. The coloration of Cr³⁺ in Al₂O₃ changes with its content from purple, to purplish red, and finally to green. However, since a reddish color develops in the Al₂O₃-xCr₂O₃ system, Cr³⁺ cannot be excluded from red colorants. Cr⁴⁺, however, is the focus of this effort to obtain red pigments [8–9].

The crystal field can be modified by adding an oxide that forms a solid solution with the host oxide due to the elongation or shrinkage of the host oxide lattice.

In the selection of the host oxide, symmetry of the host cation is a matter of important consideration, since the decrease in the degree of symmetry around the coloring ion enhances the transition probability between d orbitals, leading to a deepening of the coloration.

Conclusions

The Pechini method employed led to achieve a high degree of homogeneity at molecular level, as well as finer powders presenting thus higher surface areas. The color of the pigment is dependent of the state of oxidation of the chromophore ion. It was also shown that different concentrations of such chromophore ion and different heating rates play also an important role. As a consequence, rose and green pigments were obtained from the same Al₂O₃-based oxide system, doped with Cr₂O₃.

* * *

The authors acknowledge FAPESP, CAPES, CNPq and FINEP/PRONEX for the financial support.

References

- 1 R. K. Pati, J. C. Ray and P. Pramanik, *Mat. Letters*, 44 (2000) 299.
- 2 R. Uyeda, *Prog. Mater. Sci.*, 35 (1991) 1.
- 3 A. Adak, A. Pathak and P. Pramanik, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 (1998) 559.
- 4 P. Pramanik, *Bull. Mater. Sci.*, 19 (1996) 957.
- 5 N. Ichinose, *Superfine Particle Technology*, Springer-Verlag, London, UK 1993.
- 6 D. S. Gouveia, A. G. Souza, M. A. M. A. de Maurera, C. E. F. da Costa, I. M. G. Santos, S. Prasad, J. B. de Lima, C. A. Paskocimas and E. Longo, *J. Therm. Anal. Cal.*, 67 (2002) 459.
- 7 CIE, *Recommendations of Uniform Color Spaces, Color Difference Equations, Phychometrics Color Terms*. Supplement no. 2 of CIE Publ. No. 15 (E1-1.31) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris 1978.
- 8 K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color*, Wiley, New York 1983, pp. 77–106.
- 9 F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi and K. Fujiyoshi, *Ceram. Bull.*, 71 (5) (1992) 759.

DIÓXIDO DE ESTANHO NANOESTRUTURADO: SÍNTESE E CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS E NANOFITAS

Adeilton P. Maciel, Elson Longo e Edson R. Leite*

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP

Recebido em 15/5/02; aceito em 2/6/03

NANOSTRUCTURED TIN DIOXIDE: SYNTHESIS AND GROWTH OF NANOCRYSTALS AND NANORIBBONS. The objectives of this work are to supply a basic background on nanostructured materials and also to report about the obtaining of nanoparticles, mainly, tin dioxide nanocrystalline particles (obtained by using the polymeric precursor method) presenting a high stability against particle growth due to the usage of a metastable solid solution. The synthesis and growth of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process are also discussed.

Keywords: nanostructured materials; tin dioxide; metastable solid solution.

INTRODUÇÃO

A nanociência figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. Para confirmação desta tendência é suficiente que se faça uma busca em qualquer um dos principais periódicos de alcance internacional, por exemplo, *Science*, onde pode ser verificado um aumento gradativo do número de trabalhos envolvendo nanoestruturas e nanotecnologia. Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados à nanociência, dentre os quais podemos citar nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos¹⁻¹¹ etc. Na realidade, todos estes são ou estão relacionados com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas.

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo de 1-100 nm) são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados geralmente exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais. Pode-se encontrar na literatura vários exemplos de como propriedades do tipo magnética, óptica, ponto de fusão, calor específico e reatividade de superfície podem ser afetadas pelo tamanho de partícula¹²⁻¹⁶.

Normalmente, as modificações mais sensíveis nas propriedades desses materiais acontecem quando as partículas se apresentam na faixa de 1-10 nm de tamanho. Estas mudanças são conhecidas como efeitos quânticos de tamanho (confinamento), e sua origem está diretamente relacionada ao tipo de ligação química no cristal¹⁷. A relação entre propriedades e tamanho de partícula é conhecida desde o século XIX, quando Faraday mostrou que a cor de partículas coloidais de Au pode ser modificada mudando o tamanho das partículas de Au¹⁸. No entanto, apesar da longa história que envolve este assunto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nos últimos 10 anos. As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram impulsionadas pela habilidade para controlar as propriedades dos materiais através do controle do tamanho das partículas. Este desenvolvimento pode resultar em novas tecnologias, inclusive conversão de energia¹⁹⁻²³, armazenamento de dados em altíssima densidade²⁴, diodos emissores de luz (LED)²⁵ e pigmentos especiais²⁶.

Neste trabalho apresenta-se uma abordagem inicial sobre materiais nanoestruturados, em especial o dióxido de estanho, envolvendo alguns aspectos básicos. Versa-se sobre a técnica de obtenção deste composto pelo método químico e o controle do crescimento de partículas através de uma solução sólida supersaturada. Também, reporta-se a obtenção e o crescimento de nanofitas de SnO₂ pelo processo de redução carbotérmica. Aproveita-se ainda para expor o dióxido de estanho como sensor de gases, incluindo a discussão sobre os efeitos gerados pela inserção de dopantes nas propriedades estruturais e sensoras deste óxido.

MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os materiais considerados nanoestruturados são todos aqueles que se apresentam, pelo menos em uma dimensão, com tamanho na ordem de nanômetros (10⁻⁹ m), geralmente menores que 100 nm^{27,28}. Gleiter²⁹ é mais rígido, considerando como material nanoestruturado apenas aqueles que apresentam uma estrutura com um comprimento característico na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1-10 nm.

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias:

a) a primeira compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos. Nanofitas de dióxido de estanho⁹, Figura 1, são um exemplo deste tipo de nanoestrutura, que pode ser obtido por várias técnicas, tais como deposição química ou física de vapor, condensação de gás inerte, precipitação de vapor, líquido supersaturado ou sólido.

As nanopartículas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. Na literatura encontram-se facilmente muito mais trabalhos envolvendo nanopartículas inorgânicas que orgânicas. As nanopartículas metálicas e óxidos são os principais representantes do grupo dos inorgânicos nanoestruturados. Os exemplos mais comuns de nanopartículas orgânicas são os componentes celulares e os vírus. Horn e Rieger³⁰, recentemente, escreveram um "review" no qual são abordados a teoria, a parte experimental e o uso de nanopartículas orgânicas; este trabalho merece relevância não apenas por ter sido publicado em um periódico de grande credibilidade, mas também pelo seu conteúdo e a forma como foi abordado. Não se entrará em detalhes sobre esse grupo de nanopartículas.

b) A segunda categoria compreende materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume

*e-mail: derl@power.ufscar.br

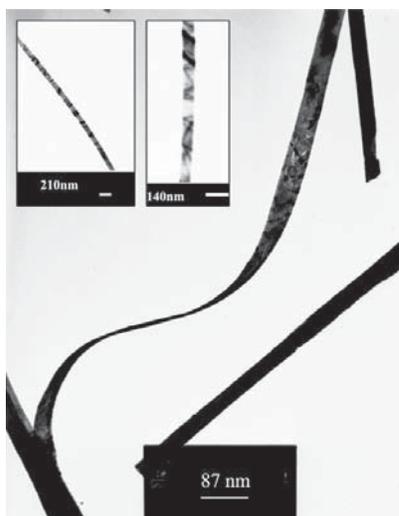


Figura 1. TEM (imagem de campo luminoso) de nanofitas de SnO₂

do material. Por exemplo, “nanoclusters” de grafite recobertos com uma camada de partículas de cobalto³¹. Pode-se obter este tipo de estrutura por técnicas como deposição química ou física de vapor e irradiação laser, sendo este último o procedimento mais largamente aplicado para modificar a composição e/ou a estrutura atômica da superfície de um sólido em escala nanométrica.

c) A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros. Algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos deste tipo de material. Existem várias técnicas para se obter este tipo de estrutura, desde a mistura mecânica³² (moagem) até a deposição química ou física de vapor.

Os materiais nanoestruturados ainda podem ser classificados de acordo com a composição química e dimensionalidade (forma) dos cristalitos (elemento estrutural)³³.

DIÓXIDO DE ESTANHO

O dióxido de estanho, óxido anfótero, semicondutor do tipo *n*, destaca-se pelo fato de ser aplicado em muitos campos, graças a algumas propriedades, tais como alta condutividade elétrica³⁴, alta transparência na região do visível³⁵ e alta estabilidade térmica³⁶. Os campos de aplicação deste material incluem a construção de nariz eletrônico, dispositivos opto-eletrônicos, células solares, “displays” de cristal líquido, catalisadores e sensores de gases³⁷⁻⁴⁶. Esta última é uma das principais aplicações do dióxido de estanho.

Nas últimas décadas, vários trabalhos relacionados a elementos sensores com base em óxidos semicondutores, para detecção e monitoramento de baixos níveis de componentes gasosos poluentes no ar, foram publicados.

As propriedades elétricas desses semicondutores são sensíveis a ambientes gasosos. Assim, estas propriedades podem ser utilizadas para o desenvolvimento de sensores de gases inflamáveis e/ou tóxicos, em ambientes fechados ou ao ar livre.

OBTENÇÃO DO DIÓXIDO DE ESTANHO

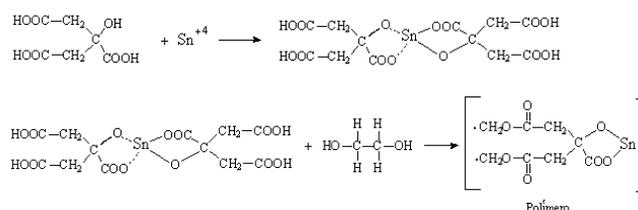
Nanopartículas

Vários pesquisadores estão utilizando os mais diferentes métodos de obtenção de SnO₂ nanocristalino, principalmente com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas desse material.

Entre os métodos mais empregados podem ser citadas a co-precipitação, sol-gel, condensação de fase gasosa, spray-pirólises, microemulsão, microondas, oxidação de Sn⁰, precursor polimérico e rotas hidrotérmicas, entre outras⁴⁷⁻⁵⁵. A co-precipitação e o sol-gel são geralmente preferidos pela facilidade de execução e bons resultados obtidos. Em recente trabalho, Fraigi *et al.*⁵⁶ realizaram um estudo comparativo entre duas rotas de combustão de precursor para a síntese de SnO₂ nanocristalino.

O método que vem sendo bastante utilizado para obtenção de nanopartículas de dióxido de estanho, em especial para SnO₂ dopado, é o dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini⁵⁷. Este consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em meio aquoso) com ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico) e posterior polimerização, utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (preferencialmente etilenoglicol).

Reações químicas envolvidas na obtenção do precursor polimérico:



A reação de condensação (ácido carboxílico + poliálcool) ocorre em temperaturas moderadas ($T < 100^\circ\text{C}$), em recipiente aberto, sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando uma “resina” polimérica viscosa, solúvel em água. Após esse estágio, o poliéster é calcinado à temperatura de aproximadamente 300°C para pirólise do polímero e conseqüente eliminação do material orgânico na forma de CO₂ e água. O material obtido é desagregado e calcinado novamente para eliminação do material orgânico residual. Assim, o material já está pronto para os tratamentos térmicos com o intuito de se obter a fase e a cristalinidade desejada. O composto de partida utilizado na obtenção do Sn⁴⁺ é o SnCl₂·2H₂O.

Nanofitas

As nanofitas, os nanotubos e os nanofios são materiais nanoestruturados que vem conquistando espaço, por apresentarem propriedades físicas e químicas específicas, e figuram como materiais potencialmente capazes de aplicação em nanodispositivos em nanoeletrônica⁵⁸.

A síntese de nanofitas pode ser realizada através da evaporação térmica de óxidos pulverizados sob condições específicas^{59,60}. Aqui reporta-se a obtenção e o crescimento de nanofitas de SnO₂ pelo processo de redução carbotérmica às temperaturas de 1100 e 1200°C .

O dióxido de estanho, quando está na presença de carbono altamente reativo, reduz-se para monóxido de estanho. Sabe-se ainda que a temperatura de evaporação do SnO é menor que a do SnO₂; com base neste fato a seguinte reação deve estar ocorrendo no processo de redução:

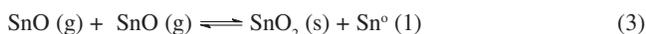


Foram utilizados SnO₂ comercial (CESBRA, pureza 99,9%) e carvão ativado, num porta-amostra (barca) de alumina. Nesse procedimento o sistema não precisa estar sob vácuo, simplesmente é necessário um fluxo de nitrogênio por volta de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

A formação das nanofitas de dióxido de estanho pelo método de redução carbotérmica está relacionada ao monóxido de estanho gasoso e não ao dióxido. Sabe-se que, em ambientes altamente redutores o SnO_2 passa para Sn metálico com extrema facilidade. Então, acredita-se que as nanofitas poderiam ser formadas a partir do estanho metálico; neste caso, o estanho metálico estaria agindo como catalisador e estaria seguindo um processo de cristalização do tipo vapor-líquido-sólido (VLS)⁶¹. Assim, propomos duas hipóteses para a formação das nanofitas: a primeira é a reação entre SnO e o O_2 (que difundiu de fora do forno para o ambiente de reação) de acordo com a reação de decomposição peritética⁶²



A segunda hipótese está relacionada à reação entre as moléculas de SnO no estado gasoso, conforme a seguinte reação:



Como não foi observada a presença de estanho metálico junto às nanofitas, descartamos a segunda hipótese; desta forma, a primeira hipótese, em que ocorre a reação entre o SnO e o O_2 , é a mais provável para a formação das nanofitas de SnO_2 .

CONTROLE DO CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS E NANOFITAS DE SnO_2

Muitas aplicações dos materiais estão diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais. Em Ciências de Materiais o tamanho das partículas figura como um parâmetro importante para explicar vários fenômenos físicos e químicos, tais como propriedades elétricas, magnéticas e catalíticas, apresentados por um determinado material. As propriedades dos catalisadores e sensores de gases são melhoradas sensivelmente quando se utilizam materiais em escala nanométrica. Alguns dos fatores que influenciam na capacidade de otimização de tais propriedades estão relacionados à alta área superficial e à camada de Debye, que praticamente é igual ao diâmetro da partícula.

Manter uma estrutura na escala nanométrica é uma tarefa muito difícil quando se está submetendo este material a um tratamento térmico. Vale lembrar que o tratamento térmico é fundamental para determinadas aplicações. Esse processo térmico é que determina as propriedades físico-químicas (resistência mecânica, eletrônica, catálise etc) apresentadas pelo material. Então, o controle do crescimento das nanopartículas é essencial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas. Conseqüentemente, tem-se uma vasta área de pesquisa interdisciplinar envolvendo métodos de sínteses, processos de controle de crescimento e estabilidade dos materiais nanoestruturados contra crescimento de cristais durante o tratamento térmico ou no momento de uso a altas temperaturas.

Aqui é apresentado um novo procedimento para controle da estabilidade térmica de óxidos metálicos, em particular o dióxido de estanho, contra crescimento de cristais.

Seja o crescimento de uma partícula (nanocristal) controlada pela moção das fronteiras entre as partículas⁶³, pode-se assumir que a velocidade média da fronteira, v , é proporcional à força motriz termodinâmica, ΔF , então,

$$v = M\Delta F \quad (4)$$

em que M é a mobilidade da fronteira da partícula, que está intimamente ligada ao mecanismo de difusão, pode-se classificá-la como a parte cinética na Equação 4. Observando-se esta equação fica claro

que, para se reduzir a velocidade de crescimento, se tem dois caminhos, um é reduzindo ΔF (parte termodinâmica) e o outro, reduzindo a mobilidade da fronteira da partícula M (parte cinética). Leite *et al.*¹ sugerem que, durante a síntese do SnO_2 , o crescimento dos cristais pode ser controlado pela adição de Nb_2O_5 , que com o aumento da temperatura de tratamento segrega no contorno de grão, contribuindo para a redução da velocidade de crescimento. Esta segregação pode diminuir a mobilidade da partícula e ainda reduzir a força motriz, ΔF . Em sistemas de soluções sólidas metaestáveis este efeito é mais pronunciado⁶⁴. Com base nestes fatos utilizou-se um procedimento envolvendo a formação de uma solução sólida metaestável onde, com o tratamento térmico, ocorreu a segregação de uma segunda fase, enriquecendo a superfície da partícula com o material dopante. Para se obter uma solução sólida metaestável pode-se utilizar qualquer método químico capaz de gerar as fases metaestáveis. O método dos precursores poliméricos não precisa de muitos aparatos e figura como uma excelente técnica para obtenção de fases metaestáveis, tanto cristalinas como amorfas⁶⁵⁻⁶⁷. Este método foi aqui aplicado para obtenção de SnO_2 puro e dopado em 5% (mol). Em dopagens diferentes de 5%, os resultados obtidos para o controle de crescimento dos cristais não foram consideráveis. Para maiores detalhes sobre este método recomenda-se o trabalho de Leite e colaboradores^{1,2}.

As análises de difração de raios-X das nanopartículas de SnO_2 puro e dopado, obtidas num difratômetro Siemens D5000 ($K\alpha$ do Cu e monocromador de grafite), revelaram a formação de uma fase amorfa antes da pré-pirólise e a fase cassiterita (tetragonal) para as nanopartículas tratadas termicamente a temperaturas superiores a 550 °C. Na Figura 2 pode-se observar que até 1000 °C as nanopartículas dopadas com terras raras apresentam tamanho (médio) inferior a 20 nm.

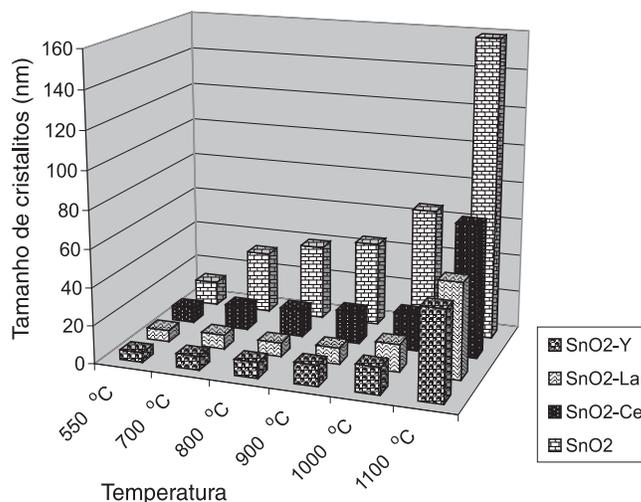


Figura 2. Evolução do tamanho médio de cristalito (obtidos por DRX) para as nanopartículas de SnO_2

As nanopartículas de SnO_2 puro e dopado com 5% mol de Ce, Y e La são monofásicos até 800 °C, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. A partir de 900 °C tem início a segregação de segundas fases como CeO_2 , $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ e $\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$ para as nanopartículas de SnO_2 dopadas com Ce, Y e La, respectivamente. O processo de segregação de segunda fase e separação de fase está ilustrado na Figura 3.

Os resultados de difração de raios-X, corroborados com os de espectroscopia Raman, confirmam a estrutura tetragonal (rutilo) para

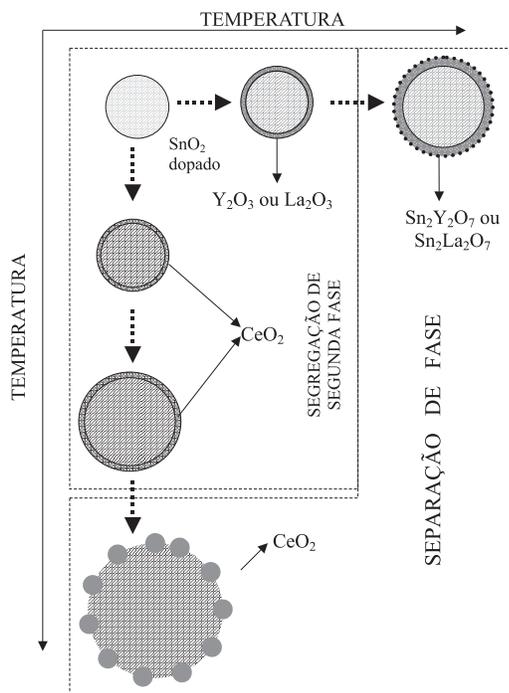


Figura 3. Processo de segregação de segunda fase e separação de fase nas nanopartículas de SnO_2

as nanofitas de SnO_2 e que o crescimento pelo processo de evaporação carbotérmica (nas temperaturas de 1100 e 1200 °C) se deu na direção [101]⁶⁸, como observado por Dai *et al.*⁶⁰. Na Figura 4 pode-se observar a imagem de microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução das fitas de SnO_2 mostrando os planos cristalinos da direção [101]. Esta análise confirma o crescimento na direção [101] indicado por difração de raios-X e difração de elétrons. O material obtido apresenta-se como um monocristal com baixa densidade de defeitos estruturais.

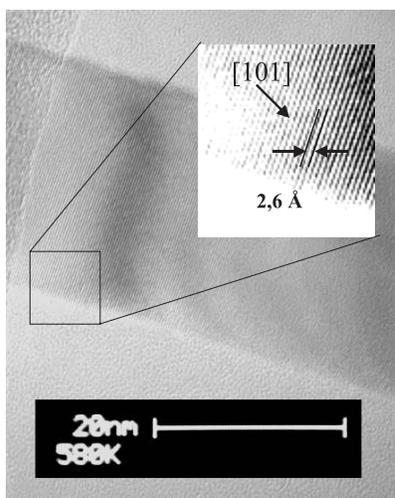


Figura 4. MET de alta resolução das nanofitas de SnO_2

SENSORES DE DIÓXIDO DE ESTANHO

O desenvolvimento de dispositivos baseados em sensores resistivos, utilizando-se óxidos metálicos semicondutores para

deteção e monitoramento de baixos níveis de componentes gasosos poluentes existentes no ar, tem sido objeto de estudo para vários pesquisadores⁶⁹⁻⁷³.

O princípio dos sensores semicondutores está baseado na reação entre o oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor e os gases do ambiente^{74,75}.

A formação dos íons oxigênio adsorvidos na superfície conduz ao surgimento de centros de dispersão carregados negativamente na mesma. A região onde o movimento dos portadores está perturbado por estes centros, pode ser expressa pela camada de Debye (δ), (Figura 5), como mostra a equação abaixo,

$$\delta = (\epsilon kT/q^2 ne)^{1/2} \quad (5)$$

onde ϵ é a constante dielétrica estática, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, q carga elétrica dos portadores e n a concentração dos portadores.

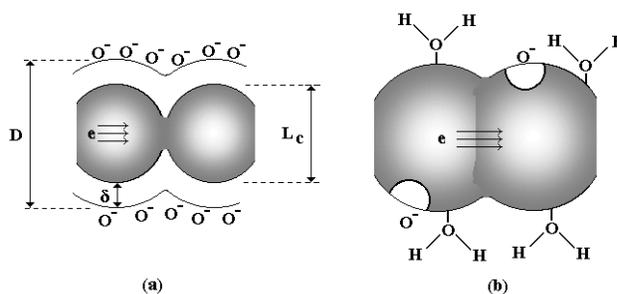


Figura 5. SnO_2 nanoparticulado: (a) íons oxigênio adsorvidos na superfície antes da reação com o gás; (b) após a reação com o gás

Com o aumento da quantidade de íons adsorvidos na superfície do óxido ocorre um aumento na camada δ , e uma diminuição na largura do canal (L_c), vide Figura 5, onde os portadores podem se movimentar sem qualquer influência da superfície carregada. Quando o gás é adsorvido, os íons oxigênio já adsorvidos na superfície são removidos pela reação com o gás, originando espaços onde $L_c \approx D$ na região do canal.

Quando a concentração do gás aumenta, ocorre uma diminuição da concentração de oxigênio adsorvido na superfície do material, consequentemente, L_c também aumenta, aumentando a mobilidade dos portadores. Este efeito de atenuação da mobilidade, causada pela mudança de L_c , está fortemente relacionada ao tamanho da partícula, sendo mais notável no caso de materiais nanoestruturados, em que $D \approx 2\delta$ ⁷⁶. Desta forma, os materiais em escala nanométrica figuram, potencialmente, como excelentes elementos sensores de gases. Uma vez que os materiais nanométricos apresentam-se com uma alta razão superfície/volume do cristal pode-se considerar que estes, praticamente, são formados apenas por superfície, ou seja, $D \approx 2\delta$.

Os sensores de SnO_2 podem ser aplicados em diversas áreas. Podemos citar as aplicações em sistemas de monitoramento de gases, controle de ventilação em ar condicionado, equipamentos de análises de gases, dispositivos detectores de fogo e gases tóxicos e detectores de vazamento de gases em indústrias e residências.

EFEITOS DE DOPAGEM NO SnO_2

Efeitos na morfologia

A estrutura de um material é sensivelmente alterada pela adição de dopantes, principalmente quando o átomo substituinte tem carac-

terísticas muito diferentes das apresentadas pelo átomo central a ser substituído. Por exemplo, valência (carga do íon).

A dopagem tende a influenciar o mecanismo de crescimento das partículas de SnO_2 . A adição de 10% de V_2O_5 ao dióxido de estanho, sintetizado por co-precipitação, conduz a uma diminuição no tamanho médio de cristalito e a um aumento na deformação estrutural do material⁷⁷. De acordo com Santilli *et al.*⁷⁸, o CuO (5% em mol) forma uma solução sólida com o SnO_2 gerando uma estrutura muito estressada, que retarda o crescimento do cristalito com a elevação da temperatura.

Dióxido de estanho dopado com manganês (0,3; 0,5; 0,7 e 1,0 % em mol), obtido pelo método dos precursores poliméricos, apresentou considerável diminuição no tamanho médio de cristalito com o aumento da quantidade de Mn, e segregação no contorno de grão de amostras sinterizadas com aumento da temperatura⁷⁹. Por este mesmo método, Leite *et al.*¹ sintetizaram SnO_2 dopado com 5% em de Nb_2O_5 , observando também uma diminuição no tamanho médio de cristalito e, ainda, um aumento considerável na área superficial, mais que o dobro, quando comparada com o SnO_2 não dopado.

Torna-se evidente que a morfologia do material apresenta uma estreita dependência da dopagem, assim como do método utilizado para a sua obtenção.

Efeitos na sensibilidade do sensor

A adição de metais nobres, ou óxidos desses metais, ao SnO_2 resulta numa diminuição da sensibilidade do sensor para metilmercaptana (CH_3SH) na maioria dos casos. Quando dopado com Pt (0,5% em massa), a sensibilidade do sensor torna-se maior que a do SnO_2 puro⁸⁰.

Jinkawa *et al.*⁷³ baseados nos valores das sensibilidades de sensores ao etanol classificaram os dopantes em três grupos:

- I. promotores de sensibilidade consistindo de óxidos metálicos básicos;
- II. inibidores de sensibilidade consistindo de óxidos de metais de transição externa, exceto o Ni;
- III. dopantes indiferentes à sensibilidade consistindo de óxidos ácidos (WO_3).

Os dopantes do grupo II apresentam maior atividade catalítica nas reações de oxidação, isto pode explicar a origem do efeito de inibição da sensibilidade.

Segundo Zhang e Liu⁸¹, a sensibilidade de sensores para NO e CO à base de SnO_2 foi melhorada pela adição de CuO (15,6% em mol). Weber *et al.*⁸² trabalhando com SnO_2 dopado com Nb_2O_5 (0,1; 1,0; 2,5; e 5,0% em mol) observaram que a concentração do dopante influencia não somente o tamanho médio das partículas, mas também a condutividade do material, alterando a sensibilidade do sistema.

Pode-se observar que o efeito da dopagem na sensibilidade do sensor depende intimamente da concentração do dopante e do gás em questão. Assim, este campo de pesquisa está aberto para novas descobertas, tornando-se um desafio para os pesquisadores da área.

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO SnO_2 NANOESTRUTURADO

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de SnO_2

A grande maioria dos trabalhos envolvendo materiais nanoestruturados está acompanhada por microscopia eletrônica de transmissão, visto que esta técnica é fundamental para caracterizações estruturais nesta escala.

As observações das imagens de MET revelaram diferenças no tamanho e, em alguns casos, na forma das nanopartículas do dióxido de estanho obtidas pelo método dos precursores poliméricos. Na Figura 6a, imagem de alta resolução das nanopartículas de SnO_2 obtidas, pode-se observar a presença de cristallitos esféricos, quase esféricos e até facetados de diâmetro médio em torno de 8 nm, com a maioria das partículas distribuídas entre 4 e 15 nm de diâmetro. Diéguez *et al.*^{83,84} obtiveram, por precipitação, nanopartículas de SnO_2 a 450 °C com tamanho de cristalito um pouco maior; entretanto, as partículas apresentaram as mesmas formas estruturais: esféricas, quase esféricas e facetadas. O padrão de difração de elétrons, Figura 6b, apresenta os halos de difração referentes aos principais planos da estrutura tetragonal do SnO_2 (cassiterita)⁸⁵.

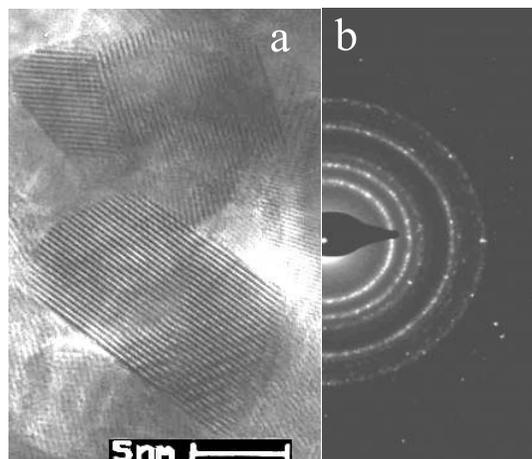


Figura 6. Imagens de MET de alta resolução (a) e padrão de difração de elétrons (b) das nanopartículas de SnO_2 .

As nanopartículas de SnO_2 dopado com Ce, La e Y também se apresentaram na forma de nanocristais esféricos, quase esféricos e até, em alguns casos, facetados. Nos materiais dopados os cristais são bem menores que no caso do SnO_2 não dopado. Todos os materiais apresentaram baixa dispersão de tamanho de cristalito (determinado por contagem através de MET), como pode ser verificado na Figura 7.

Obtenção e caracterização estrutural das pastilhas

Os elementos sensores na forma de compactos cerâmicos (pastilhas) aparecem como uma das formas mais utilizadas em dispositivos para detecção de gases. Por isso, foram preparadas pastilhas a partir da prensagem uniaxial dos pós, tratados a 550 °C por 2 h; utilizou-se um molde de 9 mm de diâmetro e pressão de 210 MPa. Depois de prensadas, as amostras foram sinterizadas por 2 h a 550 °C em atmosfera de ar e caracterizadas por difração de raios-X, BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As pastilhas não densificaram após a sinterização.

Microscopia eletrônica de varredura das pastilhas

As micrografias foram obtidas com intuito de se verificar os aspectos morfológicos das pastilhas. Nas Figuras 8 e 9 são apresentadas as micrografias referentes à região superficial e fraturada, respectivamente, da pastilha de SnO_2 puro.

Os materiais apresentaram-se na forma de grandes aglomerados, mas com uma boa porosidade, podendo, assim, ser aplicados como sensores de gases.

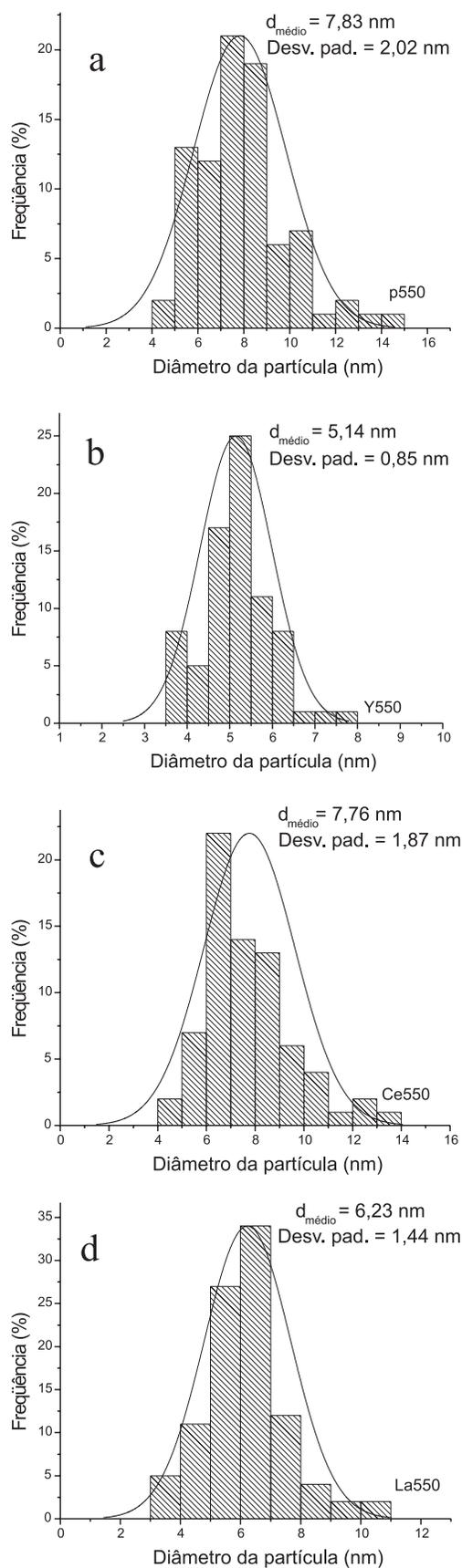
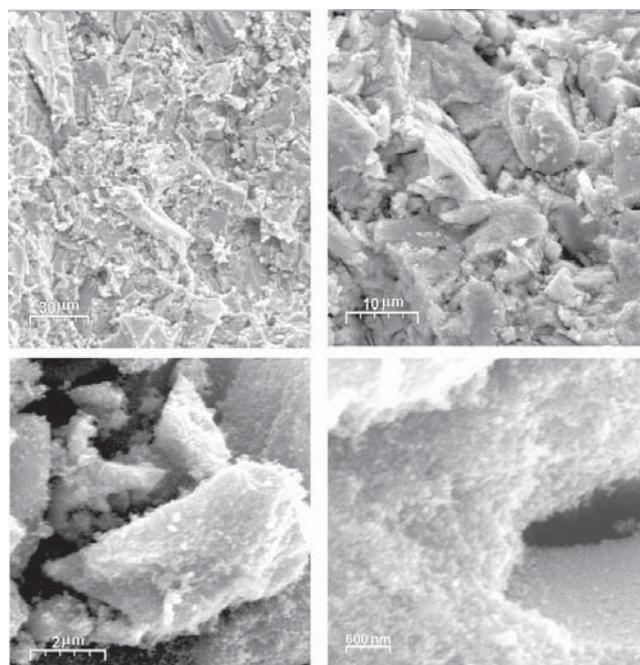
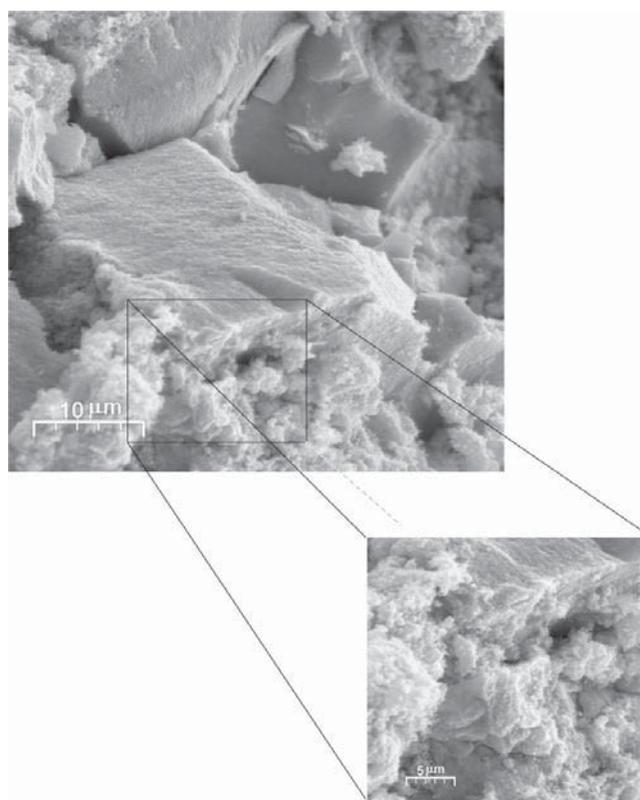


Figura 7. Distribuição dos diâmetros das nanopartículas de SnO_2 não dopadas (a) e dopadas com 5% de Y (b), 5% de Ce (c) e 5% de La (d), tratadas a $550^\circ\text{C}/2 \text{ h}$



Figuras 8. Micrografias referentes à pastilha de SnO_2 não dopado



Figuras 9. Micrografias da pastilha de SnO_2 dopado com 5% de La

CONCLUSÕES

Nesta abordagem inicial sobre materiais nanoestruturados, em particular o dióxido de estanho, expôs-se uma metodologia para obtenção e controle do crescimento de nanocristais de dióxido de esta-

nho. O método utilizado, precursor polimérico seguido do tratamento térmico controlado, resultou na obtenção de dióxido de estanho nanoestruturado com alta estabilidade térmica contra crescimento de partículas. Observa-se que até 1000 °C as nanopartículas de SnO₂ dopadas apresentam tamanho médio de cristálitos menores que 20 nm. Estes resultados mostram claramente que dopantes, como terras raras (Ce, La e Y), podem ser usados para controlar o tamanho de partícula e estabilizar o SnO₂ contra o crescimento de partícula a altas temperaturas. A permanência em escala nanométrica a altas temperaturas é uma característica muito importante do material, principalmente porque se mantém uma alta área específica. Além disso, por este método é possível modificar a superfície do material, conferindo qualidades peculiares para determinadas aplicações, tais como em catalisadores e sensores de gás.

Expôs-se também uma abordagem sobre a obtenção e o crescimento de nanofitas de SnO₂ pelo método de redução-evaporação carbotérmica. No procedimento para obtenção deste composto o sistema utilizado não precisa estar sob vácuo, apenas utilizou-se um fluxo de N₂.

O conhecimento das propriedades dos materiais nanoestruturados, relacionadas à sua dimensão, é muito importante como base para o desenvolvimento de futuras aplicações tecnológicas. Assim, este campo de pesquisa está aberto para novas descobertas, tornando-se um desafio para os pesquisadores da área.

REFERÊNCIAS

- Leite, E. R.; Weber, I. T.; Longo, E.; Varela, J. A.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 965.
- Leite, E. R.; Maciel, A. P.; Weber, I. T.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Paiva-Santos, C. O.; Andrade, A. V. C.; Paskocimas, C. A.; Maniette, Y.; Schreiner, W. H.; *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 905.
- Wang, R.; Yang, J.; Zheng, Z.; Carducci, M. D.; Jiao, J.; Seraphin, S.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 549.
- Maciel, A. P.; Lisboa-Filho, P. N.; Leite, E. R.; Paiva-Santos, C. O.; Schreiner, W. H.; Maniette, Y.; Longo, E.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, *23*, 707.
- Hai, B.; Tang, K.; Wang, C.; An, C.; Yang, Q.; Shen, G.; Qian, Y.; *J. Cryst. Growth* **2001**, *225*, 92; Diéguez, D.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Weimar, U.; Schweizer-Berberich, M.; Göpel, W.; *Sens. Actuators, B* **1996**, *31*, 1.
- Leite, E. R.; Cerri, J. A.; Longo, E.; Varela, J. A.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 669.
- Weber, I. T.; Andrade, R.; Leite, E. R.; Longo, E.; *Sens. Actuators, B* **2001**, *72*, 180.
- Zheng, M.; Li, G.; Zhang, X.; Huang, S.; Lei, Y.; Zhang, L.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3859.
- Leite, E. R.; Gomes, J. W.; Oliveira, M. M.; Lee, J. H.; Longo, E.; Varela, J. A.; Paskocimas, C. A.; Boschi, T. M.; Lanciotti Jr., F.; Pizani, P. S.; Soares Jr., P. C.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 1.
- Romero, J. G. V.; Luengo, C. A.; Huber, J. G.; Rosolen, J. M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 59.
- Gorce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B.; *Nature* **1998**, *398*, 456; Kumacheva, E.; Kalinina, O.; Lilge, L.; *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1083.
- Interrante, L. V.; Hampden-Smith, M. J.; *Chemistry of Advanced Materials*, Wiley-VCH: New York, 1998.
- Alivisatos, A. P.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
- Alivisatos, A. P.; *Science* **1996**, *271*, 933.
- Morup, S. Em *Nanomagnetism*; Hernando, A. ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, 1993, p. 93.
- O'Grady, K.; Chantrell, R. W.; *Magnetic Properties of Fine Particles*, Elsevier: Amsterdam, 1992, p. 93.
- Mulvaney, P.; *MRS Bulletin* **2001**, *12*, 1009.
- Faraday, M.; *Philos. Trans. R. Soc.* **1857**, *147*, 145.
- O'Regan, B.; Grätzel, M.; *Nature* **1991**, *353*, 737.
- Li, W.; Osora, H.; Otero, L.; Duncan, D. C.; Fox, M. A.; *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5333.
- Bedja, I.; Kamat, P. V.; Lapin, A. G.; Hotchandani, S.; *Langmuir* **1997**, *13*, 2398.
- Kavan, L.; Kratochvilova, K.; Grätzel, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 93.
- Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- Weller, D.; Moser, A.; *IEEE Trans. Magn.* **1999**, *35*, 4423; Sun, S.; Weller, D.; *J. Magn. Soc. Jpn.* **2001**, *25*, 1434.
- Wei, C.; Grouquist, D.; Roark, J.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 47; Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P.; *Nature* **1994**, *370*, 354.
- Feldmann, C.; *Adv. Mater.* **2001**, *17*, 1301.
- Andrievski, R. A.; Glezer, A. M.; *Scr. Mater.* **2001**, *44*, 1621.
- Depero, L. E.; Sangaletti, L.; Allieri, B.; Bontemper, E.; Marino, A.; Zocchi, M.; *J. Cryst. Growth* **1999**, *198*, 516.
- Gleiter, H.; *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1.
- Horn, D.; Rieger, J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4330.
- Jiao, J.; Seraphin, S.; *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 1055.
- Raghu, T.; Sundaresan, R.; Ramakrishnan, P.; Rama Mohan, T. R.; *Mater. Sci. Eng., A* **2001**, *304*, 438.
- Gleiter, H.; *Nanostruct. Mater.* **1995**, *6*, 78.
- De, A.; Ray, S.; *J. Phys. D-Appl. Phys.* **1991**, *24*, 719.
- Mori, N.; *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 1327.
- Teraoka, Y.; Ishida, S.; Yamasaki, A.; Tomonaga, N.; Yasutake, A.; Izumi, J.; Moriguchi, I.; Kagawa, S.; *Microporous Mesoporous Mat.* **2001**, *48*, 151.
- Llobet, E.; Rubio, J.; Vilanova, X.; Brezmes, J.; Corrieg, X.; Gardner, J. W.; Hines, E. L.; *Sens. Actuators, B* **2001**, *76*, 419.
- Mwamburi, M.; Wackelgard, E.; *Sol. Energy, A* **2000**, *68*, 371.
- Gopel, W.; Shierbaum K. D.; Wienhofer, H. D.; *Solid State Ionics* **1990**, *28*, 1691.
- Bucher, E.; *Appl. Phys.* **1978**, *17*, 1.
- Fagan, J. G.; Amarakoon, V. R. W.; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1993**, *72*, 119.
- Zarzebski, M.; Marton, J. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *129*, 299.
- Duh, J. G.; Jou, J. W.; Chiou, B. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2740.
- Singh, V. K.; Dwivedi, R.; Srivastava, S. K.; *Microelectron. J.* **1996**, *27*, 531.
- Cukrov, L. M.; McCormick, P. G.; Galatsis, K.; Wlodarski, W.; *Sens. Actuators, B* **2001**, *77*, 491.
- Jyothi, T. M.; Sreekumar, K.; Talawar, M. B.; Mirajkar, S. P.; Rao, B. S.; Sugunan, S.; *Pol. J. Chem.* **2000**, *74*, 801.
- Nayral, C.; Ould-Ely, T.; Maisonnat, A.; Chaudret, B.; Fau, P.; Lescouzères, L.; Peyre-Lavigne, A.; *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 61.
- Epifani, M.; Alvisi, M.; Mirengi, L.; Leo, G.; Siciliano, P.; Vasanelli, L.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 48.
- Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Fernández, A.; Jiménez, V. M.; Sánchez-López, J. C.; *Nanostruct. Mater.* **1997**, *8*, 675.
- Song, K. C.; Kim, J. H.; *Powder Technol.* **2000**, *107*, 268.
- Carreño, N. L. V.; Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Paiva-Santos, C. O.; Schreiner, W. H.; *Sens. Actuators, B* **2002**, *86*, 185.
- Cirera, A.; Vilà, A.; Cornet, A.; Morante, J. R.; *Mater. Sci. Eng., C* **2001**, *15*, 203.
- Brito, G. E. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Craievich, A. F.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *217*, 41.
- Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Craievich, A. F.; *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 8801.
- Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Craievich, A. F.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *284*, 61.
- Fraigi, L. B.; Lamas, D. G.; Walsøe de Reca, N. E.; *Mater. Lett.* **2001**, *47*, 262.
- Pechini, M.; *US pat. 3,330,697* **1967**.
- Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C.; *Science* **2001**, *294*, 1317.
- Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L.; *Science* **2001**, *291*, 1947.
- Dai, Z. R.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L.; *Solid State Commun.* **2001**, *118*, 351.
- Wagner, R. S.; Ellis, W. C.; *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89.
- Hoening, C. L.; Searcy, A. W.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, *49*, 128.
- Chiang, Y. M.; Birnie-III, D. P.; Kingery, W. D.; *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc: New York, 1997.
- Weissmuller, J.; *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 4.
- Leite, E. R.; Souza, C. M. G.; Longo, E.; Varela, J. A.; *Ceram. Int.* **1995**, *21*, 143; Kakhana, M.; Okubo, T.; Arima, M.; Uchiyama, O.; Yoshimura, M.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 451; Nobre, M. A. L.; Longo, E.; Leite, E. R.; Varela, J. A.; *Mater. Lett.* **1996**, *28*, 215.
- Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Paris, E. C.; Rangel, J. H. G.; Lee, E. J.; Longo, E.; Delgado, P.; Varela, J. A.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 824; Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Paris, E. C.; Paskocimas, C. A.; Lee, E. J.; Longo, E.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; Mastelaro, V.; *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, *10*, 235; Pontes, F. M.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Campos, C. E. M.; Lanciotti, F.; *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, *10*, 81.
- Leite, E. R.; Paris, E. C.; Longo, E.; Varela, J. A.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1539.

68. Leite, E. R.; Gomes, J. W.; Oliveira, M. M.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Varela, J. A.; Paskocimas, C. A.; Boschi, T. M.; Lanciotti, F.; Pizani, P. S.; Soares, P. C.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 125.
69. Gaidi, M.; Chenevier, B.; Labeau, M.; *Sens. Actuators, B* **2000**, *62*, 43.
70. Kunimoto, A.; Abe, N.; Uchida, H.; Katsube, T.; *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 122.
71. Yamazoe, N.; Tamaki, J.; Miura, N.; *Mater. Sci. Eng., B* **1996**, *41*, 178.
72. Diéguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Alay, J. L.; Morante, J. R.; Bàrsan, N.; Kappler, J.; Weimar, U.; Göpel, W.; *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 166.
73. Jinkawa, T.; Sakai, G.; Tamaki, J.; Miura, N.; Yamazoe, N.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *155*, 193.
74. Ansari, S. G.; Ansari, Z. A.; Kadan, M. R.; Karekar, R. N.; Aiyer, R. C.; *Sens. Actuators, B* **1994**, *21*, 159.
75. Madhushudana, M. H.; Chandorkar, A. N.; *Sens. Actuators, B* **1992**, *9*, 1.
76. Ogawa, H.; Nishikawa, M.; Abe, A.; *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 4448.
77. Sangaletti, L.; Depero, L. E.; Allieri, B.; Pioselli, F.; Angelucci, R.; Poggi, A.; Tagliani, A.; Nicoletti, S.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 2073.
78. Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Brito, G. E. S.; Briois, V.; *J. Phys. Chem., B* **1999**, *103*, 2660.
79. Paiva-Santos, C. O.; Gouveia, H.; Las, W. C.; Varela, J. A.; *Mater. Struct.* **1999**, *6*, 111.
80. Shimizu, Y.; Kai, S.; Takao, Y.; Hyodo, T.; Egashira, M.; *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 349.
81. Zhang, G.; Liu, M.; *Sens. Actuators, B* **2000**, *69*, 144.
82. Weber, I. T.; Andrade, R.; Leite, E. R.; Longo, E.; *Sens. Actuators, B* **2001**, *72*, 180.
83. Diéguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Weimar, U.; Schweizer-Berberich, M.; Göpel, W.; *Sens. Actuators, B* **1996**, *31*, 1.
84. Diéguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Alay, J.L.; Morante, J. R.; Bàrsan, N.; Kappler, J.; Weimar, U.; Göpel, W.; *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 166.
85. McClune, W. F. (editor-in-chefe); *Powder Diffraction Files*, JCPD, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania: USA, 1984.

Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos

(Catalytic nanoparticles supported by ceramic materials)

N. L. V. Carreño¹, A. Valentini², A. P. Maciel¹, I. T. Weber¹, E. R. Leite¹,
L. F. D. Probst², E. Longo¹

¹Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC),
Universidade Federal de S. Carlos, C.P. 676, 13560-905, S. Carlos, SP

²LABOCATH, Departamento de Química
Universidade Federal de Santa Catarina
C.P. 476, 88040-900 Florianópolis, SC
dels@power.ufscar.br

Resumo

Neste trabalho são apresentados os procedimentos de preparação de materiais cerâmicos de SiO₂, SnO₂ e Al₂O₃ e, também, suas propriedades catalíticas nas reações de reforma do metano e do metanol. As análises dos resíduos de carbono, após testes catalíticos, sugerem que a modificação estrutural dos catalisadores pode minimizar os efeitos de sua desativação.

Palavras-chave: Nanopartículas, catálise.

Abstract

This work presents the procedures for preparing SiO₂, SnO₂ and Al₂O₃ ceramic materials and also their catalytic properties for the reforming reactions of methane and methanol. The analyses of the carbonaceous residues suggest that the structural modification of the catalyst can minimize the deactivation effect upon them.

Keywords: Nanoparticles, catalysis

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da catálise como ciência autônoma passou por diversas fases, desde que Berzelius em 1836 criou o termo “catálise”, para descrever processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias, dando origem a transformações químicas sem serem consumidas. Essas substâncias que permitem que as transformações de matérias primas, num determinado processo químico, sejam rápidas, foram denominadas catalisadores. Como definição geral tem-se que o catalisador aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido no processo (IUPAC, 1976).

A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência. Dois exemplos podem ilustrar esta afirmação: a síntese das zeólitas de estruturas cristalinas com poros de dimensões inferiores a 5 nm e a dispersão de baixos teores de metais em escala atômica em suportes cerâmicos [1].

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas a sua composição e tecnologia de preparação [1, 2]. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos

métodos de preparação. Por exemplo, na preparação de um catalisador de níquel suportado, para a hidrogenação de benzeno, podem ser selecionados diferentes materiais de partida de níquel. Este catalisador pode envolver nitratos, cloretos, óxidos, entre outros, e para suporte da fase metálica (Ni) podem ser usados sílica, alumina, óxido de magnésio, óxido de titânio, zeólitas, e demais materiais refratários. Dentro dos métodos de preparação frequentemente usados para obter esses catalisadores estão os métodos: impregnação e sol gel [2].

Muitos catalisadores usados em processos industriais são robustos sólidos inorgânicos, usualmente óxidos de metais ou estruturas suportadas, os quais têm sido preparados por impregnação úmida [1], método desenvolvido em 1920. Este processo não permite o essencial controle dos sítios metálicos em geral, obtendo-se assim catalisadores com superfície não uniforme. Este fato dificulta a caracterização dos mesmos, e na maioria dos casos a análise da relação entre estrutura e desempenho é fracamente definida. Como resultado, os mecanismos catalíticos são entendidos somente a nível macroscópico. Portanto, o progresso da eficiência da catálise não tem sido cientificamente alcançada para maioria dos sistemas a nível molecular [3].

Contudo, catalisadores contendo metais preparados por reações entre apropriados complexos orgânicos e inorgânicos e superfícies de óxidos inorgânicos, os quais possuem química e estruturalmente superfícies controladas, também podem

contribuir para elucidar os mecanismos catalíticos envolvendo mudanças dinâmicas dos sítios ativos numa escala molecular [3].

Processos catalíticos

Os esforços realizados nas pesquisas na área de catálise buscam em sua maioria a simplificação dos processos ou mudança de sistemas, no qual a seletividade ou o rendimento é baixo ou o gasto de energia é muito elevado. Portanto, o desenvolvimento de processos que possibilitem as operações em menores temperaturas e pressões é atraente e compensador [4]. Sabe-se que o desenvolvimento de um catalisador que apresente bons resultados num dado processo industrial requer um elevado investimento, sendo na maioria das vezes, o estágio exploratório, conduzido em instituições de ensino, as quais preparam e testam os catalisadores em micro escala, depois de definida a reação química.

O processamento de catalisadores com “clusters” metálicos, suportados em superfícies ativas, podem guiar frequentemente o surgimento de diferentes tipos de reações químicas nos processos catalíticos, decorrentes das interações entre os sítios ativos metálicos e os suportes do catalisador. De fato, muitos óxidos inorgânicos usados como suporte possuem sítios ativos: ácidos/básicos de grupos hidroxilas ou centros ácidos/básicos de Lewis, tais como: Al^{3+} , Mg^{2+} e O^{2-} . A quantidade relativa dos sítios de Brønsted ou Lewis, e suas características ácido/base estão relacionadas com a natureza dos óxidos e grau de hidratação superficial. Em adição, a interação simples entre os sítios ácidos/básicos e os “clusters” metálicos, também, podem ser observados processos de ataque nucleofílico, por parte de CO coordenado e adição oxidativa de grupos OH^- nas ligações metal-metal, os mesmos podem eventualmente influenciar o processo de quimissorção na superfície reacional. A superfície, de óxidos inorgânicos, pode conseqüentemente ser representada como um ligante multidentado. Este dualismo da superfície reativa pode ser interpretado como um inerente “solvente” ou um “sólido-ligante” de elevada atividade, reconhecido como uma etapa determinante nas propriedades de um suporte catalítico [1, 5].

Suportes a base óxido de zircônio, titânio, cério, alumínio, sílica e nióbio entre outros, são frequentemente usados como suportes de metais com fins catalíticos. Os mesmos possuem geralmente características importantes que devem ser levadas em consideração, nos diversos processos catalíticos, tais como: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica [1, 6-9].

As reações de decomposição do metanol, reforma do metano e do gás natural, são reações de elevado interesse para obtenção de fontes de energia alternativa (gás de síntese), que tem chamado sempre atenção da comunidade científica. O processo inovador desenvolvido por Fischer e Tropsch, no uso de gás de síntese para a obtenção de produtos químicos de elevado valor comercial e industrial foi inventado na década de vinte [10]. No entanto, ainda hoje requer pesquisa na obtenção de processos e catalisadores que sejam mais seletivos e de menor consumo energético para dado objetivo. Catalisadores para aplicações em tal síntese usualmente contêm metal do Grupo VIII, como sítio ativo. Em particular, ferro, cobalto, níquel e

rutênio têm sido largamente utilizados. Cobalto e rutênio são tidos como os mais adequados para o processo, no qual o gás de síntese é convertido, com elevada seletividade, em hidrocarbonetos possuindo cinco ou mais átomos de carbono.

Neste trabalho é apresentada a síntese de nanopartículas de Ni metálico imersas em uma matriz cerâmica de SiO_2 mesoporosa. Os efeitos microestruturais obtidos para o dióxido de estanho nanoestruturado dopado com terras raras, ambos preparados pelo método dos precursores poliméricos e as modificações microestruturais promovidas pela adição de CeO_2 no catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, estes últimos obtidos pelo método de impregnação úmida.

Análises das propriedades catalíticas destes materiais na reação de reforma do metanol e do metano. Como também, o estudo dos processos de desativações catalíticas desses materiais após os processos catalíticos.

EXPERIMENTAL

Precursores poliméricos

Um método que vem sendo bastante utilizado para obtenção de nanopartículas de dióxido de estanho, em especial para SnO_2 dopado, é o dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini [11]. Este consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em meio aquoso) com ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico) e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (preferencialmente etilenoglicol).

A reação de condensação (ácido carboxílico + poliálcool) ocorre em temperaturas moderadas ($T < 100^\circ\text{C}$), em recipiente aberto sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando uma “resina” polimérica viscosa, solúvel em água. Após esse estágio, o poliéster é calcinado à temperatura de aproximadamente 300°C , para pirólise do polímero e conseqüente eliminação do material orgânico na forma de CO_2 e água. O material obtido é desagregado, e calcinado novamente, para eliminação do material orgânico residual. Neste estágio o material está pronto para a obtenção da fase e da cristalinidade desejada por intermédio de tratamento térmico.

Obtenção dos precursores poliméricos da matriz de sílica e níquel

O citrato metálico foi obtido por intermédio da simples dissolução de 0,672 moles de ácido cítrico (Merck) em 100 mL de etanol (Synth) sob agitação mecânica. Após a completa dissolução do ácido cítrico, foram adicionados 50 mL de tetraetoxisilano (TEOS) da Aldrich, seguido do acréscimo de nitrato de níquel hexahidratado (Merck). Para a obtenção da resina polimerizada foram adicionados 62,17 mL de etilenoglicol (Aldrich).

As diferentes amostras foram preparadas seguindo-se o procedimento descrito acima, variando-se a estequiometria entre TEOS e nitrato de níquel hexahidratado (conforme o percentual de níquel desejado). A relação molar de 3/1 entre ácido cítrico e TEOS e a relação mássica de 6/4 entre ácido

cítrico e etilenoglicol foram mantidas constantes. As amostras sintetizadas foram designadas como $x\text{-SiO}_2$, em que o x corresponde à concentração de Ni em massa por grama de amostra.

Nos tratamentos térmicos dos precursores poliméricos, as resinas foram ligeiramente aquecidas numa chapa de aquecimento, com a finalidade de aumentar a viscosidade das mesmas. Em seguida, foram levadas a uma mufla termoprogramada na temperatura de 225 °C, por um período de 4 horas. O polímero pirolisado (“puff”), material obtido após esse tratamento das resinas, foi desagregado por moagem num moinho tipo atritor (Szegevari Attritor System 01HD), para a obtenção de um pó com granulometria menor que 300 mesh. Em continuação, o material foi calcinado em um forno lacrado EDG, tipo tubo, e tratado termicamente a diferentes temperaturas entre 300 °C e 800 °C, com tempos variáveis e com taxa de aquecimento de 12 °C/min sob atmosfera protetora de N_2 , com fluxo de 1 cm^3/min , sendo posteriormente resfriado até 50 °C a uma taxa de 8 °C/min.

Preparação das amostras impregnadas do sistema

$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Foram preparadas diferentes amostras compostas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AL-3996R, 200 m^2/g , Engelhard Exceptional Technologies) contendo (5, 10, 15 e 20%) em massa de óxido de cério, por intermédio de impregnação úmida de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (Aldrich, 99,99%) sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, seguida de secagem e calcinação (450 °C). Após a preparação das mesmas, foi realizada a deposição do metal (Ni) nas diferentes misturas, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (doravante denominadas Ni/AlCe- x , com x sendo igual a porcentagem de CeO_2 no sistema) e em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CeO_2 (Riedel-de Haen, 99%), por intermédio do método de impregnação úmida com nitrato de níquel (Fluka, 98%, teor de sulfato $\leq 0,005\%$), seguida de secagem em estufa durante 24 horas a 100 °C, e calcinação em 650 °C por 3 horas.

Instrumentação

Para a caracterização por difração de raios X foi utilizado um difratômetro Siemens D5000, usando a radiação $K\alpha$ do Cu e monocromador de grafite. A área superficial específica foi obtida utilizando-se o equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. O teor metálico nas amostras foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), num equipamento Varian AA-800, equipado com uma lâmpada de cátodo oco operando a 351,5 nm e corrente de 4 mA, resolução do monocromador de 0,2 nm e chama ar-acetileno em condição oxidante. As análises elementares foram realizadas no equipamento CHNS-O FISIONS EA 1108.

Para a caracterização microestrutural foi usado o microscópio eletrônico de transmissão (CM200 Philips Holland, 200 kV).

Reforma do metanol

A análise do comportamento catalítico (amostras com óxido de estanho) na reação de decomposição do metanol foi efetuada

em um microreator de aço inoxidável sob pressão atmosférica. A mistura reacional era composta por ar e metanol (6,3 mol%), sob fluxo de 45 cm^3/min . Os produtos foram analisados em um cromatógrafo gasoso SHIMADZU GC-8A, coluna Porapak-Q, equipado com detetor de condutividade térmica (TCD).

Reforma do metano

A avaliação dos catalisadores foi realizada em teste microcatalítico, à pressão atmosférica em 625 °C, em fase gasosa. A mistura reacional foi composta de $\text{N}_2:\text{CH}_4:\text{CO}_2$, na proporção de 5:1:1. A massa de catalisador utilizada foi de 50 mg, com ativação em 650 °C durante 1 hora sob fluxo de H_2 . Os produtos da reação foram analisados por intermédio de cromatografia gasosa (Shimadzu GC-8A, coluna Porapak Q e PM-5A, detetor TCD).

RESULTADOS

Nanopartículas de Ni dispersas em sílica amorfa e aplicação catalítica na decomposição catalítica de metanol

A geração de Ni metálico no processo de calcinação das amostras do precursor Ni/SiO₂ pode ser comprovada pelos

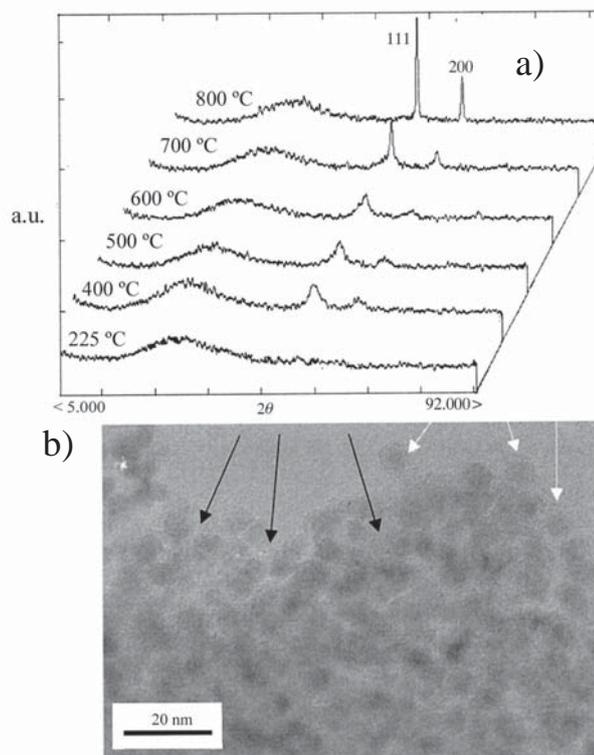


Figura 1: a) Difrátogramas de raios X das nanopartículas de Ni dispersas em sílica amorfa, obtidos em diferentes temperaturas, da amostra 12,5-SiO₂; b) Imagens de campo claro de MET, da amostra tratada a 500 °C/2 h.

[Figure 1: a) XRD patterns of the Ni nanoparticles dispersed in amorphous silica, obtained at different pyrolysis temperatures for the 12,5-SiO₂ sample; b) BF-TEM image of the 12,5-SiO₂ nanocomposite sample heat-treated at 500 °C.]

resultados de difração de raios X, obtidos após o tratamento térmico das amostras em atmosfera de N_2 , sem a necessidade de uma atmosfera redutora (H_2). Os difratogramas típicos das nanopartículas de Ni (2θ igual a 44,5, plano cristalino 111 e 51,8 plano cristalino 200) [12], dispersas em uma matriz de sílica amorfa, tratadas em temperaturas que variaram de 225 a 800 °C, durante 2 horas. Estes difratogramas apresentaram uma fase cristalina correspondente ao níquel metálico, e uma fase amorfa da matriz de sílica (Fig. 1a). O tamanho médio do cristalito de Ni nas amostras obtidas, após o tratamento térmico, em atmosfera inerte (N_2) foram caracterizados por difração de raios X, utilizando-se a largura a meia altura (FWHM) dos difratogramas das amostras (DRX), por meio da equação de Scherrer [12].

As amostras tratadas em 500 °C, por duas horas, apresentaram tamanhos médio de cristalitos de Ni próximo de 4 nm. A Fig. 2b ilustra as imagens de campo claro da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra contendo 23% em peso de níquel termicamente tratada em atmosfera inerte. Os pontos escuros dispersos homogeneamente no interior de uma estrutura tipicamente amorfa (sílica), observados na imagem de MET correspondem as nanopartículas de Ni.

A análise de adsorção-dessorção de N_2 sugerem microporosidade [13], em concentrações acima de 5% em peso de níquel, as curvas de adsorção-dessorção de N_2 indicaram uma mesoporosidade no material. As curvas de distribuição de

tamanhos de poros obtidas pelo método de BJH [13] para as amostras 5-SiO₂ e 47-SiO₂, termicamente tratadas a 500 °C, por 2 horas, são apresentadas na Fig. 2. A Fig. 2a ilustra que há uma estreita faixa de distribuição de poros (30 Å) para a amostra 5-SiO₂. Com incremento da concentração de Ni há uma distribuição muito clara bi-modal do tamanho dos poros na matriz amorfa, Figs. 2b e 2c das amostras 12,5-SiO₂ e 47-SiO₂, respectivamente.

A amostra (5-SiO₂) possui uma área superficial específica (S_{BET}) de 280 m²/g, enquanto que o material com maior concentração de Ni (12,5-SiO₂ e 47-SiO₂) apresentaram áreas superficiais específicas menores (S_{BET}) de 247 m²/g e 202 m²/g, respectivamente. Fato que pode ser explicado como resultado do aumento da concentração de níquel e conseqüentemente preenchimentos dos poros da matriz amorfa. A área metálica (S_M) determinada foi 14,2 m²/g, 5,2 m²/g, 1,8 m²/g, respectivamente para as amostras (47-SiO₂ e 12,5-SiO₂, 5-SiO₂).

A avaliação da atividade catalítica das amostras nanoestruturadas foi realizada por intermédio da reação de decomposição do metanol. Para estes ensaios foram utilizadas as amostras 5-SiO₂, 12,5-SiO₂ e 47-SiO₂. As mesmas foram comparadas com catalisadores preparados pelos métodos convencionais (impregnação úmida), os dados obtidos são apresentados na Tabela I.

Comportamento catalítico diferenciado entre as amostras

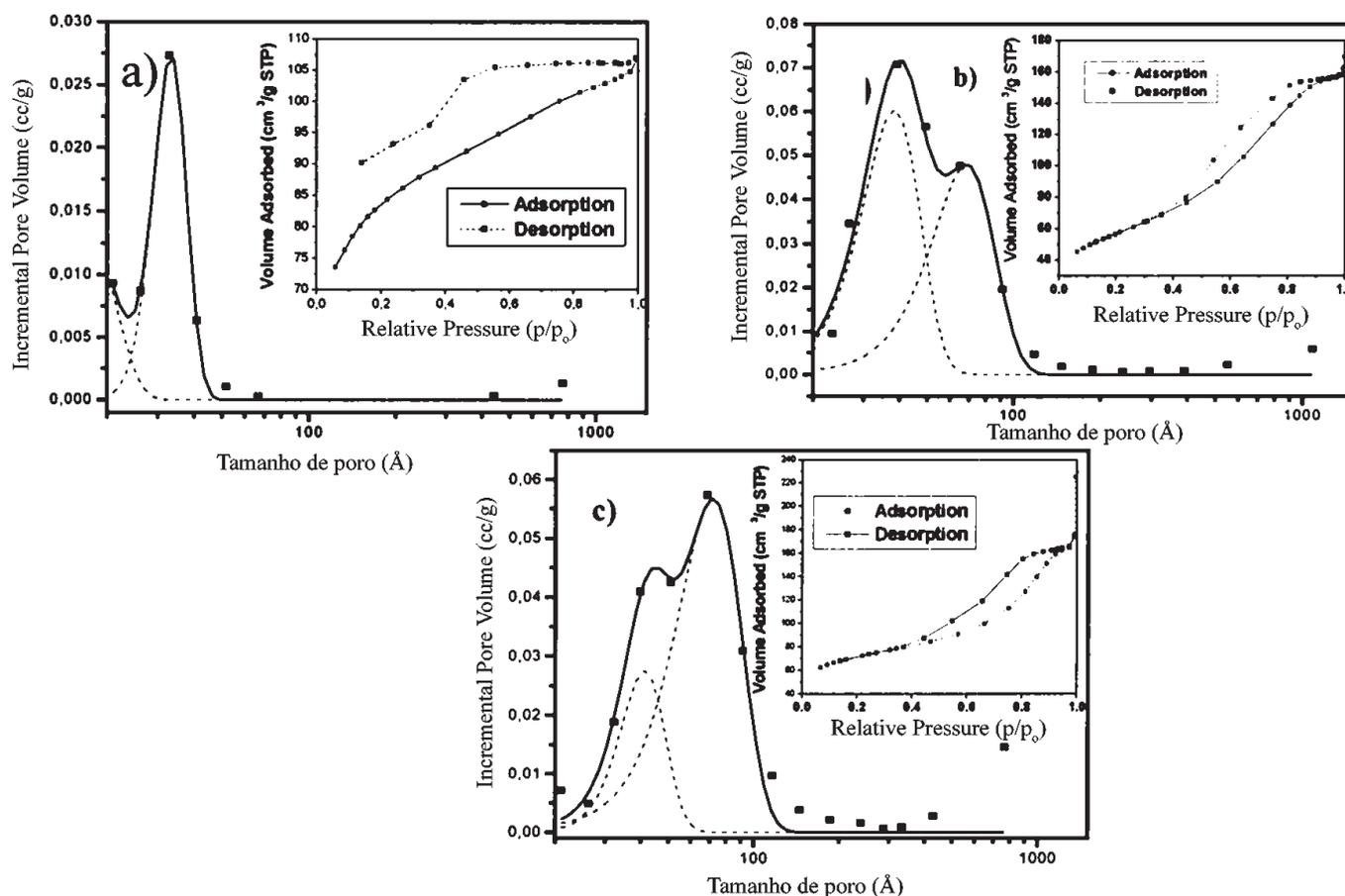


Figura 2: Distribuição do tamanho de poros das amostras tratadas a 500 °C durante 2 h e curva de Adsorção-dessorção de N_2 (figura inserida) para as amostras tratadas a 500 °C durante 2 h: a) 5% de Ni-SiO₂; b) 12,5% de Ni-SiO₂ e c) 47% de Ni-SiO₂.

[Figure 2: Pore size distribution and N_2 adsorption-desorption isothermal plots (inset) for samples heat treated at 500 °C during 2 h; a) 5% Ni-SiO₂; b) 12,5% Ni-SiO₂ and c) 47% Ni-SiO₂.]

Tabela I - Conversão de metanol na presença do catalisadores de níquel efeito comparativo a 240 °C. Amostras tratadas a 500 °C durante 2 h.

[Table I - Methanol conversion over nickel catalysts: comparative performance at 240 °C. Sample heat treated at 500 °C during 2 h.]

Catalisador	Conversão / %		CH ₄ Seletividade / %	
	40(cc/min)	60(cc/min)	40(cc/min)	60(cc/min)
5-Ni/SiO ₂	71,8	66,6	0,4	0,3
13-Ni/SiO ₂	82,5	78,3	0,8	0,5
46-Ni/SiO ₂	86,4	79,3	1,8	1,0
5-Ni:Si*	15,4	8,0	0,0	0,0
12,5-Ni:Si*	82,5	69,8	2,3	1,5
47-Ni:Si*	84,0	76,1	2,9	1,9

Massa de catalisador = 53 mg, 40 e 60 cc/min = fluxo total (Ar + CH₃OH)

* preparados por impregnação úmida

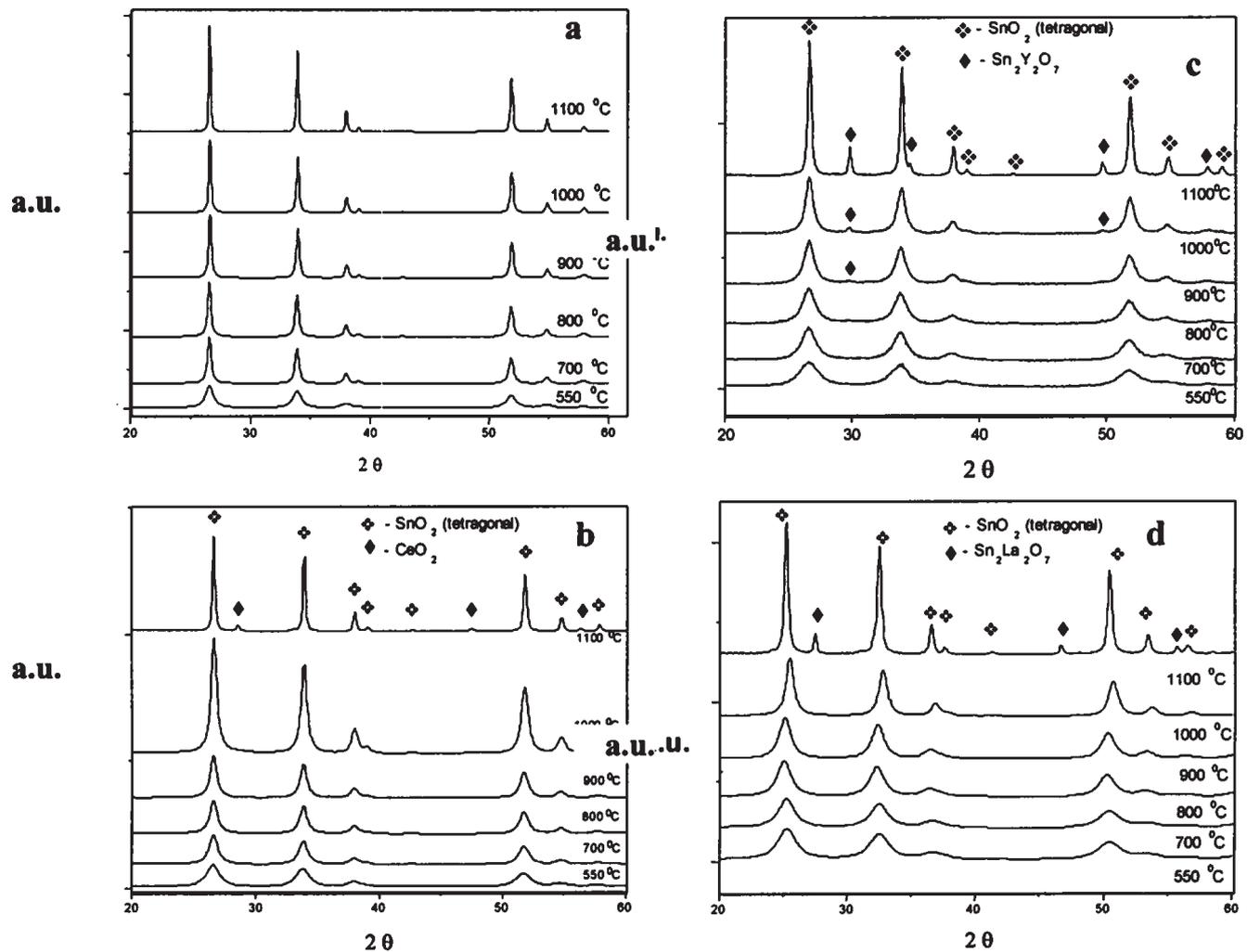


Figura 3: Difratoogramas de raios X das nanopartículas de SnO₂: a) não dopadas; b) dopadas com 5% de Ce; c) dopadas com 5% de Y; d) dopadas com 5% de La.

[Figure 3: XRD patterns of the nanoparticles of SnO₂: a) undoped; b) SnO₂ doped with 5 mol% of Ce; c) SnO₂ doped with 5mol% of Y; d) SnO₂ doped with 5 mol% of La.]

preparadas por distintos métodos podem estar relacionadas com as contribuições de possíveis problemas difusionais do reagente até os sítios metálicos, devido à estreita faixa de distribuição de poros apresentada por esta amostra.

Nanoestrutura de SnO_2 e seus efeitos na decomposição do metanol

A difração de raios X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos, nanopartículas de SnO_2 não dopado (puro) e dopado com 5% em mol de Ce, Y e La. As amostras foram tratadas termicamente durante duas horas nas seguintes temperaturas: 550 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.

Os resultados de difração de raios X para as amostras de SnO_2 não dopadas, calcinadas no intervalo de temperatura de 550 °C a 1100 °C, Fig. 3a, indicam apenas a fase cassiterita (tetragonal).

Para as amostras dopadas com 5% de Ce, a difração de raios X, Fig. 3b, ilustra apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida para as amostras tratadas até 1000 °C. Para a amostra calcinada em 1100 °C por 2 horas, observou-se a segregação de CeO_2 .

A análise da amostra dopada com 5% de ítrio por difração de raios X, Fig. 3c, ilustra uma única fase até 800 °C, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. A partir de 900 °C ocorre a segregação de uma segunda fase identificada como $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$.

Na Fig. 3d estão expostos os padrões de difração de raios X para as amostras dopadas com 5% de lantânio. Pode-se observar que as amostras são monofásicas quando tratados até 1000 °C, como no caso do SnO_2 dopado com Ce, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação

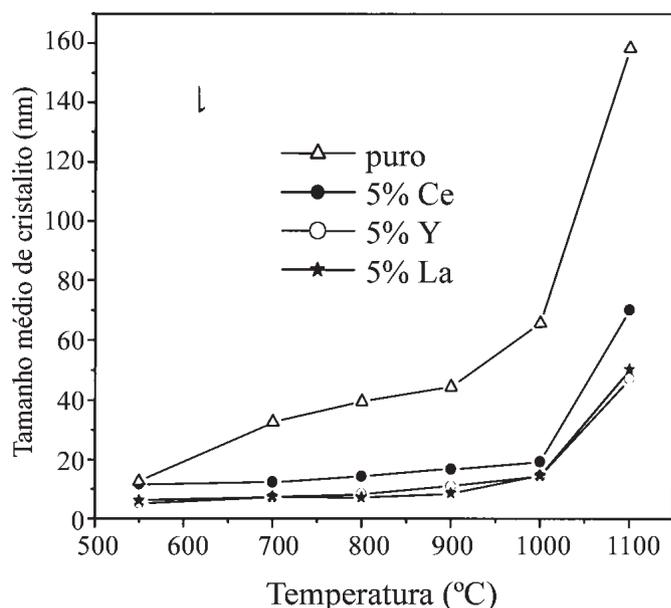


Figura 4: a) Tamanho médio de cristalito das amostras em função do tratamento térmico.

[Figure 4: Mean crystallite size of sample as a function of the heat-treatment temperature.]

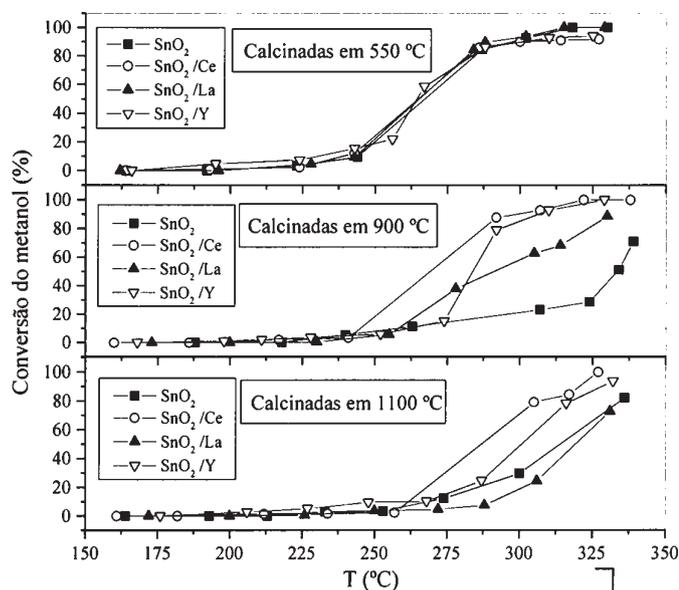


Figura 5: Conversão do metanol em função da temperatura reacional. [Figure 5: Methanol conversion as a function of the reaction temperature.]

de solução sólida. Quando tratado a 1100 °C observa-se a segregação de $\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$.

Analisando-se o padrão de difração das amostras de SnO_2 dopadas observa-se que, em todos os casos, os picos apresentam-se alargados em relação aos picos de difração das amostras não dopadas.

A partir dos dados de difração de raios X observou-se que os valores dos tamanhos médios dos cristalitos das nanopartículas, calculados pelo método de Rietveld [14], das amostras dopadas com Ce, Y e La apresentaram-se bem menores que os valores para a amostra não dopada (Fig. 4a), sugerindo que os dopantes controlam o crescimento das partículas. Os três dopantes apresentaram comportamento semelhante com respeito ao crescimento do grão, sendo que o Y e o La apresentam comportamento idêntico.

Sabe-se que no caso das amostras dopadas com Y e La ocorre segregação de estannatos, isto pode indicar que o Y está no retículo cristalino de forma semelhante ao La, mesmo que o $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ segregue em temperatura inferior, enquanto que o Ce espera-se que este esteja na rede de forma diferente, uma vez que ocorre a segregação do CeO_2 ao invés de estannato.

Os efeitos causados pela presença dos cátions das terras raras, na propriedade catalítica das amostras, foram estudados na reação de decomposição do metanol em diferentes temperaturas reacionais, Fig. 5. Os produtos identificados na reação foram o CO_2 , H_2O e H_2 .

As amostras de SnO_2 dopadas e não dopadas, tratadas termicamente a 550 °C, 900 °C e 1100 °C apresentaram uma atividade catalítica diferenciada. Com o acréscimo da temperatura de calcinação, as amostras apresentaram um decréscimo na conversão do metanol, o que pode estar relacionado com o crescimento do tamanho da partícula, decréscimo da área superficial e a formação da camada de segregação observada na temperatura mais elevada de calcinação (1100 °C). Com a formação de $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_2\text{La}_2\text{O}_7$

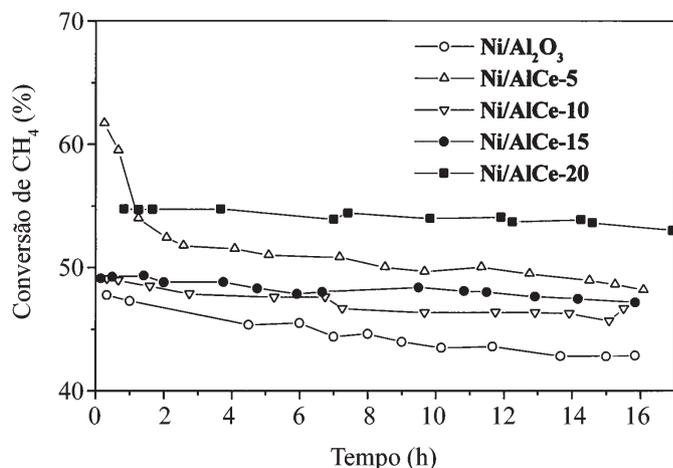


Figura 6: Conversão de metano em função do tempo, para os diferentes catalisadores, ativados em 650 °C durante 1 h, temperatura reacional de 625 °C, massa de 50 mg.

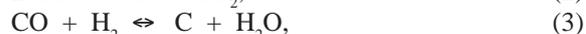
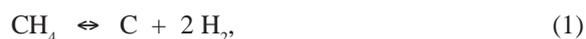
[Figure 6: Methane conversion as a function of time, for the different catalysts activated at 650 °C during 1 h, reaction temperature of 625 °C, mass 50 mg.]

e Ce₂O na camada externa da partícula para as diferentes amostras, como citado anteriormente, os resultados obtidos indicam que a presença de La e Y promovem o decréscimo na atividade catalítica do SnO₂ na reação de decomposição do metanol.

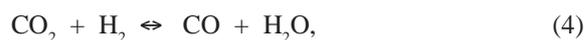
Amostras impregnadas do sistema Ni/ γ -Al₂O₃-CeO₂ e seus efeitos na reação de reforma do metano

A Fig. 6 apresenta os resultados dos testes catalíticos das amostras, obtidos na reação de reforma do metano com dióxido de carbono. Observa-se que para as amostras contendo CeO₂, a conversão do CH₄ foi superior a apresentada por Ni/Al₂O₃, o que concorda com os maiores valores de dispersão de Ni, observados. No intervalo de tempo de 15 horas de teste catalítico contínuo, é possível observar que a presença de CeO₂, na composição do catalisador, proporciona um aumento de atividade e na estabilidade catalítica, sendo esta última, mais pronunciada para as amostras que possuem uma taxa maior de CeO₂.

A maior estabilidade catalítica observada para as amostras contendo CeO₂, relaciona-se com a menor deposição de coque em tais amostras (DRX e CHN) quando comparadas a Ni/Al₂O₃. As reações de formação de coque, na reforma com CO₂ [15]:



e também a reação de hidrogenação de CO₂ promovida pelo metal em elevada temperatura:



são reações paralelas que podem levar a diferentes seletividades, observadas nos diferentes testes catalíticos.

Tais reações paralelas, ocorreriam com maior facilidade no

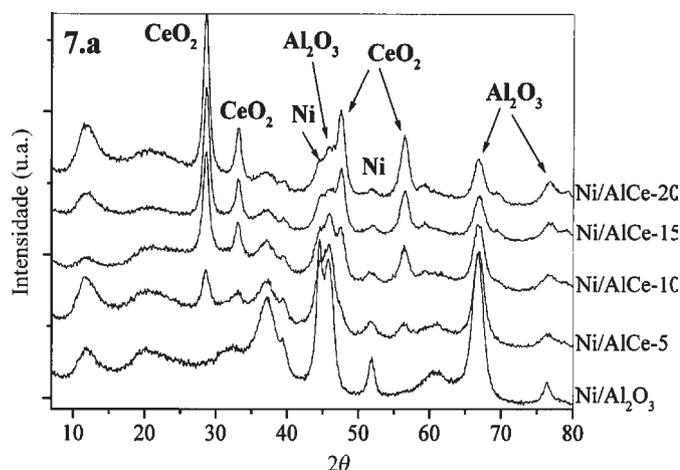


Figura 7: Difratoogramas de raios X dos catalisadores Ni/AlCe, antes do teste catalítico.

[Figure 7: XRD patterns of the Ni/AlCe catalysts, before the catalytic test.]

catalisador Ni/Al₂O₃, ocasionando uma maior deposição de coque (equações 1 a 3) e um decréscimo na seletividade, por intermédio do consumo de H₂,

Para o catalisador Ni/CeO₂, não foi observada conversão do metano, em testes realizados nas mesmas condições reacionais, fato este relacionado com a microestrutura que apresenta esta amostra, comportamento discutido a seguir.

Caracterização microestrutural dos catalisadores

Os difratogramas de raios X, obtidos após previa ativação em 650 °C, ilustrados na Fig. 7a, mostram a fase cristalina do sistema Ni/AlCe, com o aumento da concentração de CeO₂. Fig. 7 ilustra também o alargamento dos picos correspondentes aos planos cristalinos 111 e 200 do Ni metálico, com a adição de CeO₂. Esta observação pode estar relacionada com o aumento da dispersão metálica devido à adição de CeO₂, o que sugere

Tabela II - Percentagem de carbono determinado por análise elementar (CHN), nos catalisadores depois do processo de reforma do metano.

[Table II - Carbon percentage determined by the element chemical analysis (CHN), in the catalysts after the methane reforming process.]

Catalisador	C (% em massa)
Ni/Al ₂ O ₃ após ativação	0,02
Ni/Al ₂ O ₃ após 15 horas de uso a 625 °C	30,48
Ni/AlCe -5 após 15 horas de uso a 625 °C	9,52
Ni/AlCe -10 após 15 horas de uso a 625 °C	9,99
Ni/AlCe -20 após ativação	0,18
Ni/AlCe -20 após 15 horas de uso a 625 °C	9,86

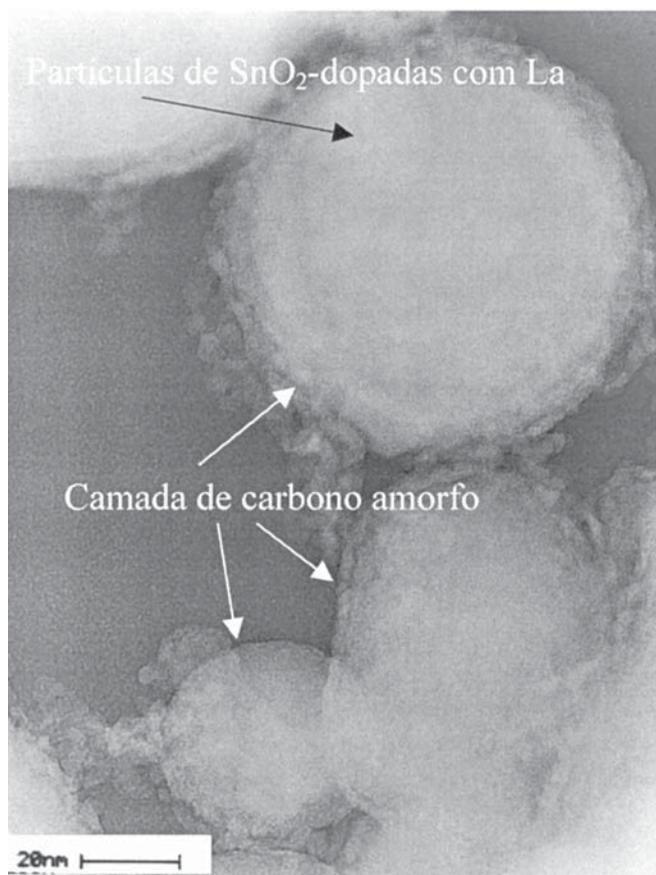


Figura 8: Imagens de campo claro de MET, da amostra de SnO₂ dopada com La após o teste catalítico a 450 °C.
 [Figure 8: BF-TEM images of the SnO₂ doped with La, after the catalytic test at 450 °C.]

uma diminuição do tamanho de cristalito do Ni [16]:

No presente trabalho não foram determinados os valores de tamanhos de cristalito, devido ao fato de que o plano cristalino 111 do níquel, com maior intensidade, encontra-se sobreposto pelo pico do plano cristalino 400 do Al₂O₃, e não permite uma adequada deconvolução do pico 111 do Ni. Contudo, os significativos alargamentos dos picos da fase cristalina do Ni 111 e principalmente do 200, sugerem uma diminuição do tamanho de cristalito de Ni, quando é adicionado o CeO₂.

Deposição de carbono

A análise da amostra de SnO₂ dopada com La após o processo de reforma do metanol em presença de uma atmosfera de N₂, acompanhadas por imagens de campo claro de microscopia eletrônica de transmissão, mostram resíduos de carbono amorfo em volta das partículas nanométricas. Contudo, esse problema pode ser solucionado quando usada uma atmosfera de ar (Fig. 8).

Nas amostras contendo Ni/ γ -Al₂O₃-CeO₂, foram observado resíduos de carbono ordenado (nanotubos de carbono), que foram mais expressivos na amostras sem dopante CeO₂, fato confirmada por intermédio de análise elementar (CHN) presente na Tabela II, que sugere que CeO₂ contribui efetivamente na eliminação de resíduos de carbono no catalisador, dificultando

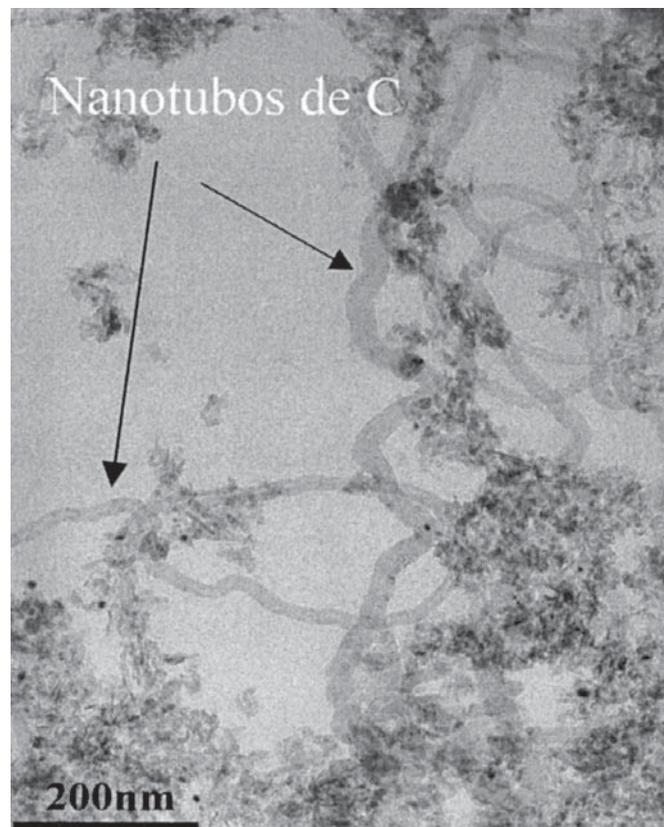


Figura 9: Imagens de campo claro de MET, da amostra Ni/Al₂O₃, após o teste catalítico a 625 °C.
 [Figure 9: BF-TEM image of the Ni/Al₂O₃ sample, after the catalytic test at 625 °C.]

a formação dos compostos de elevada massa molecular à base de carbono, responsáveis pela desativação dos catalisadores. O percentual de carbono nas amostras Ni/AlCe, após os teste catalítico, não apresentou variações muito significativas em relação com a concentração de CeO₂.

A condensação de carbono amorfo sobre o cristal de Ni, exposto na superfície do catalisador impregnado na alumina, permitiu a formação, inicialmente, de uma camada em torno da partícula de Ni, com subsequente crescimento do nanotubo de carbono [17]. Este processo guia o encapsulamento da partícula metálica e a separação do níquel da superfície do carreador, como ilustra a imagem de MET da amostra Ni/Al₂O₃, após o processo catalítico. A perda da atividade catalítica esta estreitamente relacionada com o fato do bloqueio dos sítios ativos por tubos de carbono, ilustrado na imagem da Fig. 9. Ao contrario do catalisador Ni/Al₂O₃, os catalisadores contendo CeO₂, em condições similares, não são igualmente propensos à formação de estruturas de carbono como a amostra de Ni/Al₂O₃.

A resposta catalítica observada na reação de decomposição do metanol e de reforma do metano para as amostras testadas sugere a possibilidade de controlar a seletividade reacional por intermédio da microestrutura e morfologia dos catalisadores.

O mecanismo que guia a manutenção da estabilidade catalítica dos sítios ativos, no sistema Ni/AlCe, pode estar associado ao caráter oxidante do CeO₂ e a sua apreciável

capacidade de estocar oxigênio para participar dos processos catalíticos, fato diversas vezes descrito [9]. Como consequência, uma notável contribuição na reatividade catalítica, por intermédio da oxidação e posterior gaseificação das espécies carbonadas, formadas nas reações paralelas ao processo de reforma do metano são descritas.

CONCLUSÕES

No presente trabalho foram mostradas diferentes formas de preparo de materiais cerâmicos que podem ser usados para obter materiais, com propriedades catalíticas diferentes, que envolvem diferentes tipos de atividade, estabilidade e seletividade catalítica.

O resultados catalíticos observados pela adição de CeO_2 no sistema $Ni/\gamma-Al_2O_3$, incentivam a obtenção de catalisadores que promovam uma maior estabilidade com controle do coque por intermédio de métodos diferenciados, pois se acredita que a melhor distribuição (homogeneidade) do material resultará em conversões e estabilidade catalíticas superiores aos aqui apresentados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento: FAPESP/CEPID, CNPq / PRONEX e CAPES.

REFERÊNCIAS

[1] L. L. Figueiredo, F. Ribeiro, Catalise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, (1987).

- [2] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill Book Company, New York, (1979). 464p. p.276.
- [3] N. Ichikumi, M. Shirai, Y. Iwasawa, Catal. Today **28** (1996) 49.
- [4] Chem. Eng. Mag, Ed.: Nicholas P. Chapey; The Mc Graw-Hill Companies, Inc., **106**, 10 (1999) 70.
- [5] R. Psaro, S. Recchia, Catal. Today **41** (1998) 139.
- [6] R. Brayner, D. Ciuparu, G. M. Da Cruz, F. Fiévet-Vincent, F. Bozon-Verduraz, Catal. Today **57** (2000) 261.
- [7] V. A. Semikolenov, I. I. Llyna, I. L. Simakova, Appl. Catalysis A: General **211** (2001) 91.
- [8] A. Trovarelli, Catalysis Rev. **38** (1996) 439.
- [9] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, J. Power Sources **87** (2000) 28-38.
- [10] E. R. Leite, N. L. V. Carreño, L. P. S. Santos, J. H. Rangel, L. E. B. Soledade, E. Longo, C. E. M. Campos, F. Lanciotti Jr., P. S. Pizani, J. A. Varela, Appl. Phys. A **73** (2001) 567.
- [11] H. Klug, L. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley and Sons (1954).
- [12] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1 (1951) 373.
- [13] R. A. Young, A. Sakthivel, J. Appl. Crystallogr. **21** (1988) 416.
- [14] S. B. Tang, F. L. Qiu, S. J. Lu, Catal. Today **24** (1995) 253.
- [15] G. Q. Lu, S. Wang, Appl. Catal. B. Environmental, **19** (1998) 267-277.
- [16] S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, Catal. Today **23** (1995) 3.
- (Rec. 29/07/02, Ac. 09/09/02)

Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO_x (*Nanostructured tin dioxide as a NO_x gas sensor*)

A. P. Maciel, F. Paro, E. R. Leite, E. Longo

Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos – CMDMC/LIEC/DQ

Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

adeilton@liec.ufscar.br

Resumo

Neste trabalho, nanopartículas de SnO_2 foram obtidas pelo método do precursor polimérico e caracterizadas por difração de raios X, isotermas de adsorção-dessorção, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Apenas a fase cassiterita (tetragonal) foi observada. O material obtido apresenta com alta área superficial e porosidade. Estas características são pré-requisitos para um bom sensor de gás. A sensibilidade ao NO_x para o SnO_2 foi estudada na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 500 °C. Observou-se uma baixa sensibilidade entre 200 e 350 °C, porém, a partir de 400 °C ocorreu um aumento de três vezes na sensibilidade do sensor. A máxima sensibilidade ocorreu em 400 °C, com um tempo de resposta de 730 s.

Palavras-chave: nanopartículas, SnO_2 , sensores de gases.

Abstract

In this work SnO_2 nanoparticles were obtained by the polymeric precursor method and characterized by X-ray diffraction, gas adsorption and desorption isotherms, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Only the cassiterite (tetragonal) phase was observed. The obtained material presents a high surface area and high porosity. These characteristics are prerequisites for a good gas sensor. The NO_x sensibility was studied in the temperature range between 200 and 500 °C. A low sensibility between 200 to 350 °C is also observed; however, starting from 400 °C, an increase of three times in the sensor sensibility occurs. The maximum sensibility was measured at 400 °C with a response time of 730 s.

Keywords: nanoparticles, SnO_2 , gas sensors.

INTRODUÇÃO

O dióxido de estanho (SnO_2) e o óxido de zinco (ZnO) são os dois compostos mais usados como sensores resistivos para gases. O SnO_2 , além de ser um bom elemento sensor, vem sendo aplicado em muitos campos por apresentar algumas propriedades características, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidades térmica, mecânica e química. As aplicações tecnológicas deste material incluem o desenvolvimento de células solares, dispositivos óptico-eletrônicos, displays de cristal líquido, catalisadores, e sensor de gases [1-9], sendo esta última uma das principais aplicações deste material.

Em 1952, Weisz [10] publicou um trabalho envolvendo o fenômeno de barreira eletrônica em óxidos durante a adsorção de espécies nas suas superfícies. No ano seguinte, foi publicado o estudo do efeito de transferência de carga entre o adsorbato e o sólido na quimissorção [11]. Entretanto, somente em 1962, uma década depois, é que os óxidos semicondutores foram aplicados como sensores de gases [12].

Os sensores de gases baseados em materiais semicondutores são amplamente usados nos mais diversos ambientes (domésticos, comerciais, indústrias, etc.), para detecção e/ou monitoramento de gases inflamáveis ou tóxicos,

assim como gases produzidos por combustão, oxidação ou decomposição de materiais. A sensibilidade do sensor de dióxido de estanho está intimamente ligada à mudança de sua condutividade elétrica, resultante da interação química ou física entre os gases e a sua superfície [13-17]. O desenvolvimento de sensores deste tipo é muito importante para muitas aplicações, devido suas vantagens, tais como tamanho reduzido, alta estabilidade, sensibilidade e longa vida útil.

Várias pesquisas estão concentradas nos mais diferentes métodos de obtenção de SnO_2 nanocristalino, principalmente com o intuito de melhorar as suas propriedades físico-químicas. Entre os métodos mais empregados pode-se citar co-precipitação, sol-gel, condensação de fase gasosa, “spray-pirólise”, micro-emulsão, microondas, oxidação de estanho metálico, precursor polimérico e rotas hidrotérmicas, entre outras [18-24]. As técnicas de co-precipitação e sol-gel são, geralmente, preferidas por apresentarem bons resultados e serem mais fáceis de implementar.

O método que vem sendo bastante utilizado para obtenção de nanopartículas de dióxido de estanho, em especial SnO_2 dopado, é o do precursor polimérico (Pechini) [25]. No presente trabalho é apresentado um estudo das propriedades sensoras de partículas nanométricas de SnO_2 , obtidas pelo método do precursor polimérico, para detecção de NO_x .

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção das nanopartículas de dióxido de estanho partiu-se do citrato de estanho, que foi preparado com base na síntese realizada por Besso [26]. A resina de estanho foi obtida a partir da dissolução do citrato de estanho em etilenoglicol, na razão 1:1 em massa. Para que se obtenha uma completa dissolução do citrato de estanho, foi gotejado ácido nítrico concentrado que facilitou a polimerização e a dissolução. A temperatura foi elevada até aproximadamente 120 °C, para eliminação de NO_x .

O pó do material nanoestruturado foi preparado a partir da pirólise da resina, por 2 horas, a 350 °C. O material carbonizado obtido da pirólise foi desagregado em almofariz de ágata e peneirado (100 mesh). Em seguida, o carvão foi calcinado a 400 °C, por 4 h, para eliminação completa do material orgânico. Em continuidade, o material foi tratado termicamente na temperatura de 550 °C, por 2 h. Os compactos cerâmicos (pastilhas) foram preparados a partir da prensagem uniaxial dos pós. Utilizou-se um molde de 9 mm de diâmetro e pressão de 210 MPa. Depois de prensadas, as amostras foram sinterizadas por duas horas a 550 °C ao ar.

As análises dos difratogramas de raios X foram obtidas usando um equipamento da Siemens, modelo D-5000, em configuração θ - 2θ . Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) fez-se uso de um equipamento Philips CM200, operando a 200 kV. Para as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo DSM 940A.

As análises de área superficial específica (BET) e distribuição de tamanho de poros (BJH) foram feitas num equipamento Micrometrics ASAP 2000.

As medidas das propriedades sensoras do dióxido de estanho foram realizadas numa câmara com volume fixo de 1,4 L. A temperatura na câmara é controlada por dispositivo Gefram 500. O controle da pressão na câmara é feito por um sensor Pirani Balzers modelo TPR250, os fluxos dos gases são controlados por válvulas solenóides [27]. Os valores de resistência foram obtidos num multímetro digital Hewlett Packard, modelo 34401A, com limite máximo de detecção entre dois pontos de $1,2 \times 10^8 \Omega$.

Para realização dos experimentos foram seguidas as etapas: inicialmente fez-se vácuo na câmara, em seguida as amostras foram expostas a ciclos alternados de fluxo de ar sintético e da mistura ar/ NO_x . O ciclo é composto de um fluxo de ar sintético de $669 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 10 min, seguido de um fluxo misto de ar sintético e NO_x , também de $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 5 min. Ao término de cada ciclo foram tomados os valores das resistências. Após 10 min. com ar sintético, tem-se R_{ar} , e após 5 min em exposição ao NO_x , tem-se R_g ; a sensibilidade do sensor (S) foi determinada usando-se a equação abaixo.

$$S = \left| \frac{R_{ar} - R_g}{R_{ar}} \right| \cdot 100 \quad (\text{A})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As nanopartículas de SnO_2 , na forma de pastilha sinterizada a 550 °C por 2 h, apresentam apenas a fase cassiterita (tetragonal), Fig. 1.

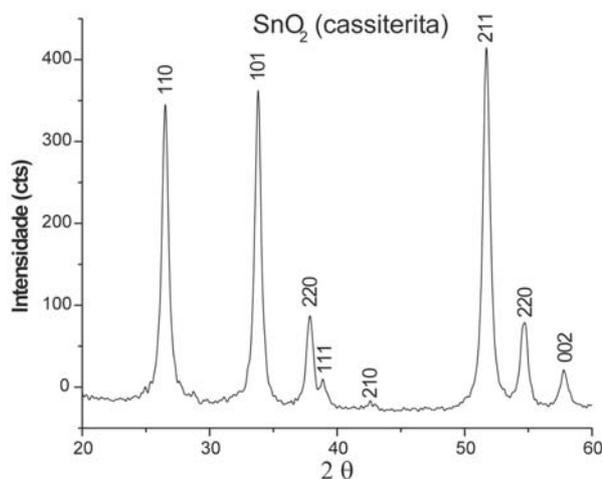


Figura 1: DRX da pastilha de SnO_2 sinterizada a 550 °C por 2 h. [Figure 1: XDR patterns of the ceramic compact SnO_2 annealed at 550 °C/2 h.]

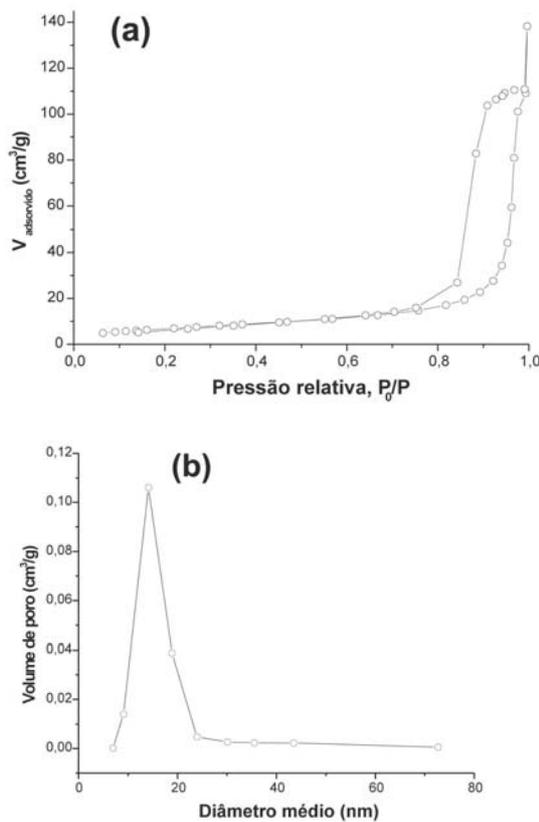


Figura 2: Isoterma de adsorção-dessorção (a) e distribuição de tamanhos de poros (b) da pastilha de SnO_2 sinterizada a 550 °C por 2 h. [Figure 2: Adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of the SnO_2 ceramic compact annealed at 550 °C/2 h.]

Por meio da técnica de BET [28], observa-se que este material apresenta isoterma de adsorção do tipo IV e histerese de adsorção/dessorção do tipo H1, Fig. 2a, que é típica de materiais que contém poros cilíndricos abertos. Pode ser observada a presença de um ponto destacado em altos valores de P/P_0 , relacionado à condensação do gás fora dos poros. A pastilha de SnO_2 puro apresenta uma distribuição de tamanhos de poros, obtido pelo método BJH [29], mais freqüente em 18 nm de diâmetro médio, Fig. 2b, e apresenta uma área superficial de $24 \text{ m}^2/\text{g}$.

Observa-se nas micrografias MEV desta pastilha, Fig. 3a,

a presença de grandes aglomerados, com cerca de $10 \mu\text{m}$ de diâmetro, composto de outros aglomerados menores, Fig. 3b. Desta forma, o material apresenta dois tipos de poros, um tipo originado entre os aglomerados e outro entre as partículas.

As nanopartículas formadas apresentam-se na forma de aglomerados cristalinos, compostos de cristalitos com diâmetro médio de 12,7 nm. Na Fig. 4 é ilustrada a imagem de MET de baixo aumento das nanopartículas de SnO_2 .

A avaliação das propriedades sensoras do SnO_2 obtido pelo método do precursor polimérico foi realizada numa atmosfera

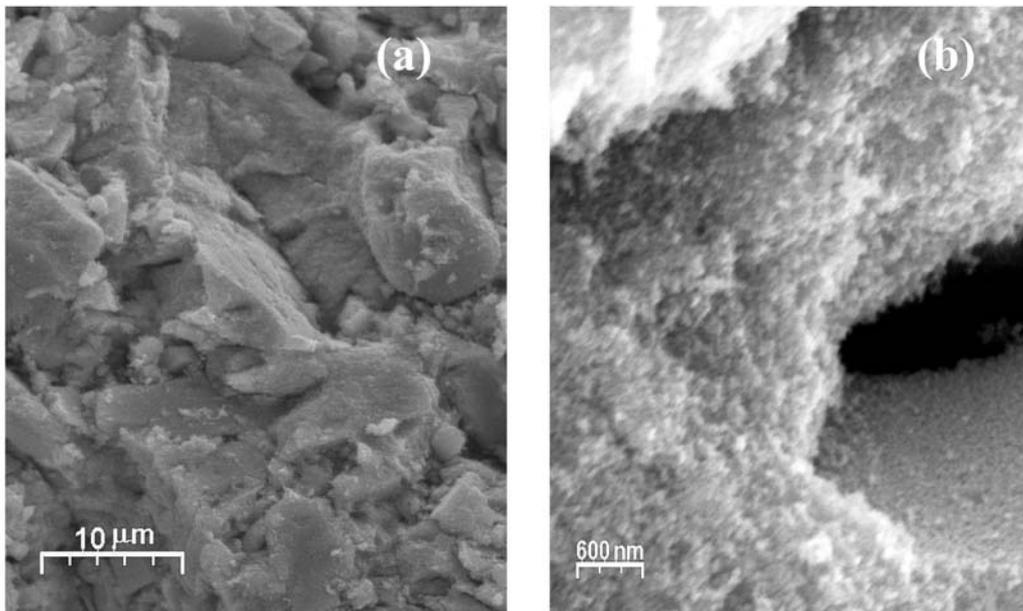


Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da pastilha de SnO_2 sinterizada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. [Figure 3: SEM micrographs of the SnO_2 ceramic compact annealed at $550 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$.]

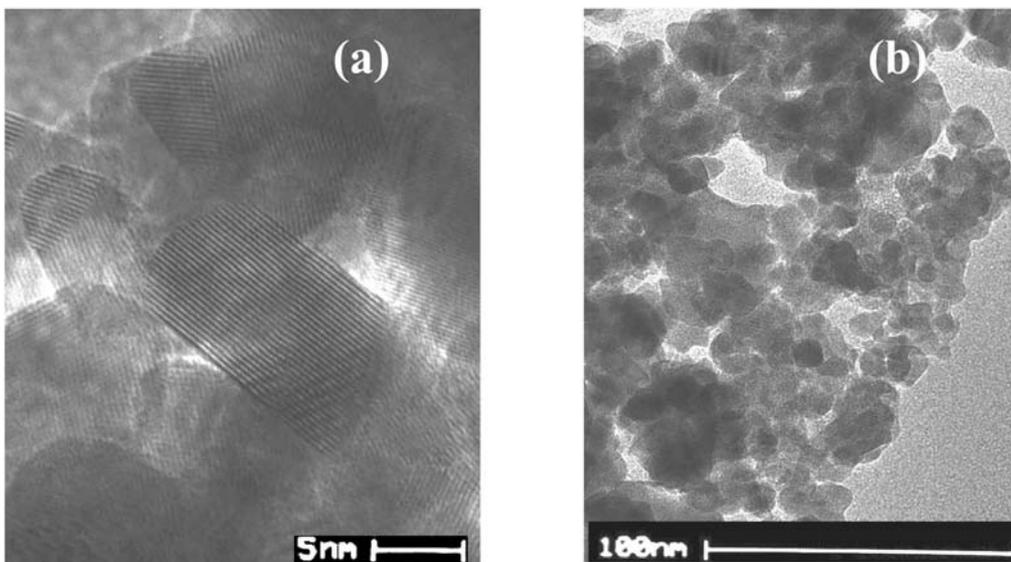


Figura 4: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (a) e baixo aumento (b) das nanopartículas de SnO_2 . [Figure 4: TEM high resolution images (a) and low magnification (b) of the SnO_2 nanoparticles.]

de 62 ppm de NO_x , sob fluxo de ar sintético.

Uma das principais características dos sensores resistivos para gases baseados em óxidos semicondutores é que a sensibilidade ao gás varia consideravelmente com a temperatura. Deste modo, a determinação da temperatura de trabalho é muito importante para que se obtenha uma maior sensibilidade a um dado gás, neste caso NO_x . A operação de sensores de SnO_2 a temperaturas abaixo de 200 °C pode reduzir sua vida útil, uma vez que o sensor fica mais susceptível ao envenenamento por gases fortemente oxidantes, como é o caso do NO_x . A operação em temperaturas superiores a 500 °C fica comprometida, porque o número de elétrons promovidos à banda de condução por efeito térmico é bastante elevado, ocasionando interferências nas medidas, a quantidade de oxigênio adsorvida na superfície do óxido é reduzida sensivelmente e ainda pode ocorrer à oxidação térmica dos gases a serem analisados [30].

A Fig. 5 ilustra a variação da sensibilidade ao NO_x com a temperatura para o SnO_2 , quando submetido a uma mistura em volume de 0,2% de NO_x , 80,0% ar sintético e 19,8% de N_2 (gás inerte diluente do NO_x).

Os resultados das sensibilidades para uma dada temperatura foram obtidos em triplicata. Assim, na Fig. 5 estão apresentados os valores médios para a faixa de temperatura de 200 a 500 °C. Um dos maiores problemas existentes neste tipo de sensores é justamente na reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Pode-se observar na Fig. 5 duas regiões bem definidas com respeito à sensibilidade ao NO_x . A primeira exibe valores de sensibilidade mais baixos que os apresentados pela segunda região, que tem início a 400 °C. Ainda observa-se que entre 350 e 400 °C ocorre um aumento de aproximadamente três vezes na sensibilidade do material, e que a máxima sensibilidade na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 500 °C ocorreu em 400 °C.

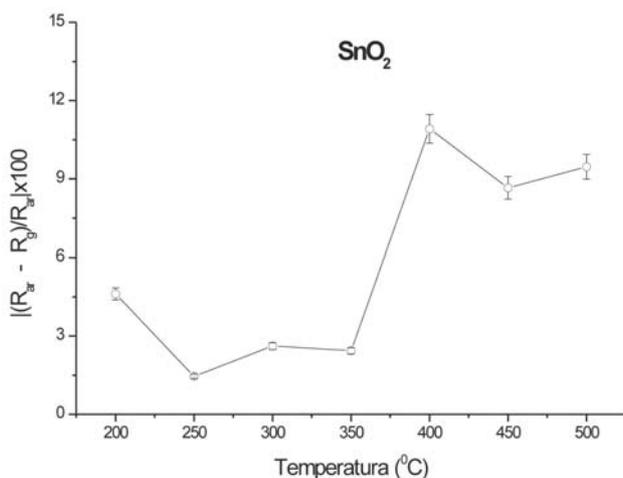


Figura 5: Variação com a temperatura da sensibilidade ao NO_x para o SnO_2 .

[Figure 5: NO_x sensibility variation with temperature for SnO_2 .]

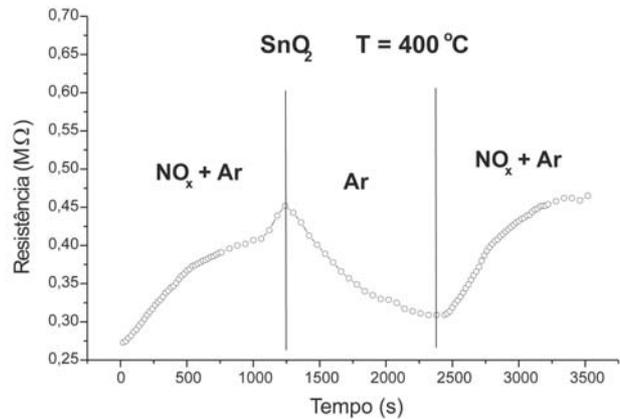


Figura 6: Variação da resistência com o tempo de injeção de NO_x (0,2% v/v) a 400 °C para o SnO_2 .

[Figure 6: Electrical resistance as a function of the NO_x injection time (0,2% v/v) at 400 °C for SnO_2 .]

A temperatura escolhida para determinação do tempo de resposta do material sensor foi 400 °C, por ser nesta temperatura que o SnO_2 sintetizado tem maior sensibilidade, como foi descrito anteriormente.

Na Fig. 6 pode-se observar que a resistência inicial a 400 °C, na presença de fluxo de ar sintético, está em aproximadamente 275 kΩ. À medida que NO_x é adicionado, a resistência eleva-se até cerca de 450 kΩ, mas na realidade a 1000 s (resistência igual a 405 kΩ) de injeção do gás, já é obtida uma estabilização na resistência da amostra. A injeção de NO_x foi encerrada em 1060 s; no entanto, a câmara ainda ficou carregada com o gás até que este seja arrastado pelo ar, causando um aumento na resistência do material, mesmo depois ter sido cortado o fluxo de gás. Em cerca de 730 s o sistema atinge o valor de 85% da resposta; deste modo, este valor é considerado como o tempo de resposta do SnO_2 frente ao NO_x a 400 °C.

Na literatura são encontrados vários valores para o tempo de resposta de sensores de SnO_2 para o NO_x . Para o sensor de SnO_2 dopado com Pt o tempo de resposta é de 1200 s [31], enquanto que para o sensor de SnO_2 dopado com Cu, o tempo de resposta é de 1080 s [32]. Sensores de SnO_2 na forma de filmes finos vem apresentando valores de tempo de resposta próximos de 500 s [33, 34]. Este fato fortalece ainda mais as expectativas de que as nanopartículas SnO_2 obtidas neste trabalho, depositadas na forma de filmes, possam apresentar excelentes resultados como sensor de gases. Os resultados obtidos mostram que este material, na forma de pastilha, apresenta um bom desempenho como sensor de NO_x . Por outro lado, a adição de terras raras como dopantes no SnO_2 tem mostrado bons resultados nas propriedades sensoras deste material. Por exemplo, quando o SnO_2 foi dopado com nióbio, ocorreu uma diminuição no tamanho de cristalito e uma redução no tempo de resposta em sensores de etanol [27, 35]. Então, dando prosseguimento neste trabalho, serão realizados alguns testes de sensibilidade com o SnO_2 dopado com Ce, Y e La, os quais apresentam baixa taxa de crescimento a altas temperaturas [36].

CONCLUSÕES

A sensibilidade ao NO_x para o SnO₂ (obtido neste trabalho pelo método do precursor polimérico), na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 500 °C, é próxima aos valores obtidos por outros trabalhos. Observa-se entre 200 e 350 °C uma sensibilidade mais baixa, cerca de um terço, quando comparada à sensibilidade a 400 °C. O tempo de resposta do sensor foi menor do que os apresentados pelo SnO₂ obtido por outras técnicas; isto está relacionado ao fato de que este material é poroso e apresenta-se em escala nanométrica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP/CEPID, CAPES, CNPq/PRONEX e FINEP.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Llobet, J. Rubio, X. Vilanova, J. Brezmes, X. Corrieg, J. W. Gardner, E. L. Hines, *Sens. Actuators B* **76** (2001) 419.
- [2] M. Mwamburi, E. Wackelgard, *Solar Energy* **68** (2000) 371.
- [3] W. Göpel, K. D. Schierbaum, H. D. Wienhofer, *Solid State Ionics* **28** (1990) 1691.
- [4] E. Bucher, *Appl. Phys.* **17** (1978) 1.
- [5] J. G. Fagan, V. R. W. Amarakoon, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **72** (1993) 119.
- [6] M. Jarzebski, J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1976) 299.
- [7] J. G. Duham, J. W. Jou, B. S. Chiou, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2740.
- [8] V. K. Singh, R. Dwivedi, S. K. Srivastava, *Microelectronics J.* **27** (1996) 531.
- [9] L. M. Cukrov, P. G. McCormick, K. Galatsis, W. Wlodarski, *Sens. Actuators B* **77** (2001) 491.
- [10] P. B. Weisz, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1483.
- [11] P. B. Weisz, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1531.
- [12] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.* **34** (1962) 1502.
- [13] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seyama, *Sens. Actuators B* **4** (1983) 283.
- [14] Y. Takao, Y. Iwanaga, Y. Shimisu, M. Egashira, *Sens. Actuators B* **10** (1993) 229.
- [15] H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) L36.
- [16] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1991) 575.
- [17] M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1991) 1611.
- [18] E. R. Leite, J. A. Cerri, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 669.
- [19] C. Nayral, T. Ould-Ely, A. Maisonnat, B. Chaudret, P. Fau, L. Lescouzères, A. Peyre-Lavigne, *Adv. Mater.* **11** (1999) 61.
- [20] E. R. Leite, I. T. Weber, E. Longo, J. A. Varela, *Adv. Mater.* **12** (2000) 965.
- [21] J. M. Herrmann, J. Disdier, A. Fernández, V. M. Jiménez, J. C. Sánchez-López, *Nanostructured Mater.* **8** (1997) 675.
- [22] K.C. Song, J. H. Kim, *Powder Technology* **107** (2000) 268.
- [23] A. Cirera, A. Vilà, A. Cornet, J. R. Morante, *Mater. Sci. Eng. C* **15** (2001) 203.
- [24] L. B. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reça, *Mater. Lett.* **47** (2001) 262.
- [25] M. Pechini, *US Pat. No.* 3330697 (1967).
- [26] M. M. Besso, *U.S. Pat. No.* 3.213.120 (1965).
- [27] I. T. Weber, R. Andrade, E. R. Leite, E. Longo, *Sens. Actuators B* **72** (2001) 180.
- [28] S. Brunauer, L. S. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [29] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- [30] K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **27** (1995) 157.
- [31] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Ares, J. I. Robla, M. C. Horrilo, J. Getino, J. Rino, J. A. Agapito, *Sens. Actuators B* **26-27** (1995) 19.
- [32] G. Zhang, M. Liu, *Sens. Actuators B* **69** (2000) 144.
- [33.] Karthingeyan, R. P. Gupta, K. Scharnagl, M. Burgmair, M. Zimmer, S. K. Sharma, I. Eisele, *Sens. Actuators B* **78** (2001) 69.
- [34] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* **76** (2001) 270.
- [35] I. T. Weber, E. Longo, E. Leite, *Mater. Letters* **43** (2000) 166.
- [36] E. R. Leite, A. P. Maciel, I. T. Weber, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, C. O. Paiva-Santos, A. V. C. Andrade, C. A. Paskocimas, Y. Maniette, W. H. Schreiner, *Adv. Mater.* **14** (2002) 905.

(*Rec. 19/03/03, Ac. 11/07/03*)