

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SnO_2 DOPADO COM FLÚOR PELA TÉCNICA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Gilberto J. Pereira; (1) Rafael Jalago Lopes (1)

Departamento de Engenharia de Materiais
Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros
FEI – Campus São Bernardo do Campo
Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972
São Bernardo do Campo, SP, Brasil, CEP 05580-900
e-mail para contato: gilbertop@fei.edu.br

Resumo:

O presente trabalho abordou a síntese de pós de dióxido de estanho dopados com ânions de flúor e cloro, para avaliar a influência destes nas propriedades físico-químicas do SnO_2 , além de verificar se o dopante não faz solução sólida com o material e seu possível uso como aditivo de sinterização. As amostras foram sintetizadas via método de Pechini (precursores poliméricos) com oxalato de estanho como fonte não contaminada com cloro deste metal. Caracterizações de área superficial específica (método BET) e difratometria de raios-X (DRX) revelam que a dopagem reduz o tamanho de partícula do SnO_2 , sendo mais efetiva em teores mais baixos de dopante. A dilatometria dos pós dopados revelam uma redução nas temperaturas de início e fim da sinterização do dióxido de estanho quando comparados com valores na literatura..

Palavras-chave: SnO_2 , Pechini, Aditivos, Segregação Superficial

Introdução

Dióxido de estanho não dopado é um material transparente, utilizado em larga escala nas indústrias de cerâmica e vidros, como base para pigmentos ou até mesmo em sensores de gás, devido à sua transparência e condutividade elétrica [2, 3, 5, 7]. Na forma de filmes finos, este material tem sido utilizado em aplicações fotovoltaicas mais do que outros óxidos transparentes e condutores devido à sua estabilidade em relação às condições atmosféricas [5].

A dopagem do óxido de estanho aumenta a condutividade dos filmes sem comprometer a transparência [5, 6, 7], porém a adição de flúor tem melhor condutividade elétrica, transmissão ótica e reflexão de radiação infravermelha do que outros dopantes [5, 11].

A adição de cátions ou ânions no óxido de estanho não altera a estrutura cristalina do material, portanto a dopagem não favorece a formação de soluções sólidas [7, 11], portanto é possível que o dopante se localize na superfície dos grãos, podendo influenciar fenômenos superficiais como a sinterização.

Noor e Parkin investigaram o efeito da dopagem do filme de dióxido de estanho com os quatro principais halogênios (flúor, cloro, bromo e iodo) e tanto o espectro de difração de raios X (doravante denominada DRX) quanto a espectroscopia Raman (análise de medida de transmitância de radiações em diversos comprimentos de onda) revelaram curvas extremamente similares. Além disso, os autores relatam que em todos os casos, os filmes apresentam a estrutura cristalina tetragonal da cassiterita, e que todos os dopantes produziram cristalitos com tamanhos médios na faixa nanométrica, com a dopagem com flúor tendo o menor tamanho entre eles. As figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, os resultados de DRX dos pós dopados com halogênios de Noor e Parkin, e o padrão encontrado por Akgul et al. para o dióxido de estanho não dopado.

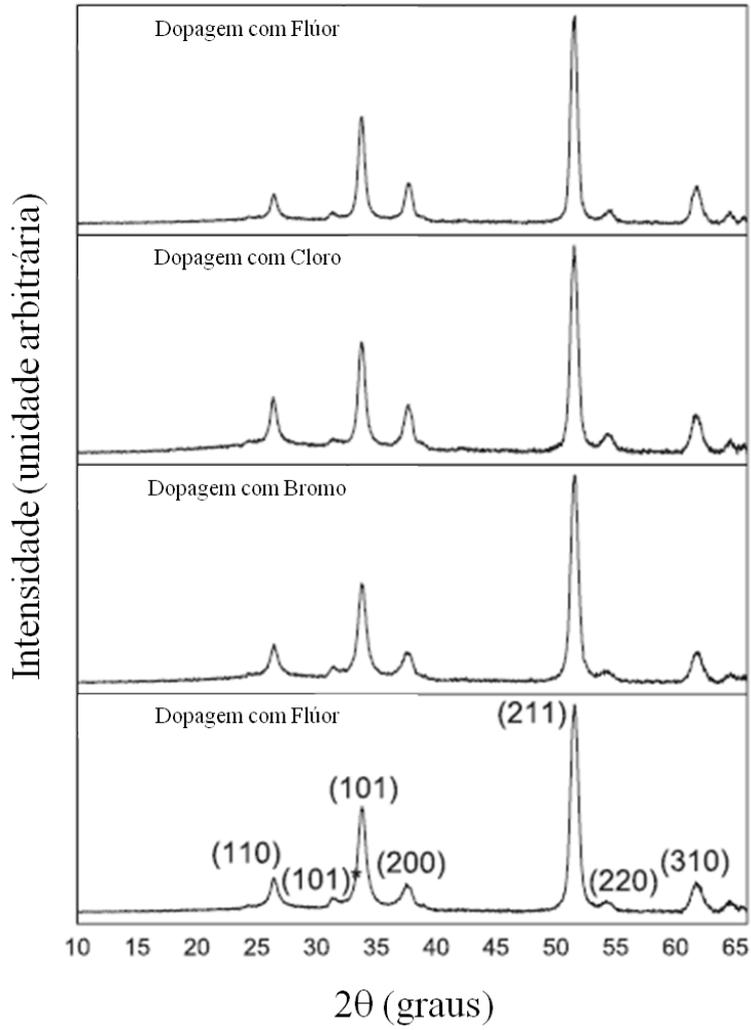


Figura 1 – Resultados de DRX para filmes de SnO₂ dopados com diversos halogênios, 6% em massa.

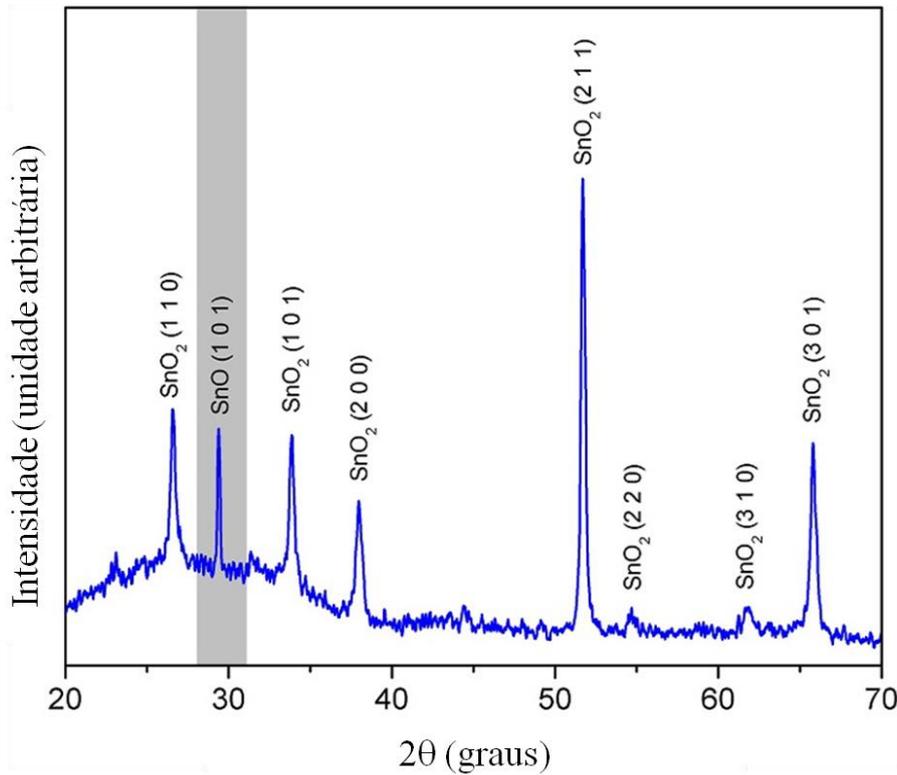


Figura 2 – Padrão de filme de dióxido de estanho puro, com a presença de um pico anômalo na direção 101 de uma fase persistente SnO.

Durante o processo de queima de um material particulado, três grandes mudanças ocorrem: o aumento do tamanho de grão, mudança do formato dos poros e mudança no tamanho e número de poros [9].

Estas três mudanças podem ser entendidas da seguinte forma: a primeira mudança consiste no arredondamento das partículas e a formação de pescoços entre elas, a segunda é caracterizada pelo fechamento de poros e grande densificação do material, e a última é definida pela eliminação de poros residuais, com pouca densificação [16].

O processo de densificação de materiais particulados descrito acima é a sinterização, e é utilizada em metalurgia do pó e no processamento de materiais cerâmicos, ocorrendo em temperaturas em torno de 60 % da temperatura de fusão do material, podendo ou não haver aplicação de pressão [9].

A força motriz da sinterização é a redução de energia livre superficial do sistema que pode ser definida como o trabalho reversível exercido na criação de uma nova superfície de um material sólido [4]. Como qualquer tipo de interface pode ser vista como um desvio da estrutura cristalina ideal, o sistema tende a eliminá-las para reduzir a energia livre associada a elas.

Durante a sinterização no estado sólido (sem a presença de fase líquida ou vítrea), a redução de energia livre superficial é feita através da eliminação de interfaces sólido-vapor coincidente com a formação de uma nova interface sólido-sólido de menor energia [9].

Assim, o objetivo do presente trabalho é sintetizar o dióxido de estanho (SnO_2) através de um precursor polimérico, um método derivado do de Pechini, com dois tipos de dopantes aniônicos, Cl^- e F^- , e realizar um estudo sistemático de seus efeitos nas características de pós nanométricos deste material, tais como densidade aparente, área superficial específica, formato de estrutura cristalina, entre outras. Em outros estudos mostrou-se que a localização provável dos dopantes é na superfície após a queima da resina polimérica para obtenção do pó, portanto é possível considerá-los aditivos de sinterização, e um estudo do comportamento da sinterização deste material dopado também será realizado e comparado aos efeitos da dopagem com cátions, já bem estabelecida na literatura.

Materiais e métodos

Como base de cálculo, cada resina produzida deve render 7 g de dióxido de estanho (SnO_2). Para tanto, utilizam-se 9,602 g de oxalato de estanho (SnC_2O_4) e este é diluído em uma solução 54% em massa de etilenoglicol e 36% em massa de ácido cítrico, o que resulta em 53,573 g do primeiro e 35,712 g do segundo. Como o etilenoglicol é líquido na temperatura ambiente, convém medi-lo em volume, resultando em 48,15 mL deste componente na resina.

O etilenoglicol é aquecido até aproximadamente 70 °C, e então adiciona-se o ácido cítrico, agitando-se constantemente a mistura. Enquanto este se dissolve, o oxalato de estanho é dissolvido em ácido nítrico diluído (em torno de 23%) em uma capela, adicionando-se pouca água destilada ao final da dissolução. Como o oxalato é pouco solúvel no etilenoglicol, a primeira solução deve atingir 120 °C e esta segunda solução deve ser adicionada em duas partes, sendo que a segunda deve ser adicionada quando a solução retornar à temperatura de 120 °C.

O dopante é adicionado em relação molar com o estanho do óxido, e é levemente solubilizado em ácido nítrico, aquecendo levemente se necessário. No caso do cloreto de estanho e do fluoreto de estanho, considera-se também a quantidade de estanho que é introduzida por estes. Esta última solução é adicionada à resina formada pela solução anterior, e adiciona-se água destilada (aproximadamente dobrando o volume) para reduzir a viscosidade da resina na temperatura ambiente.

Após o resfriamento as resinas são agrupadas de acordo com o dopante e são levadas a um forno tipo mufla para duas queimas: a primeira consiste em uma rampa de aquecimento constante por noventa minutos, até a temperatura de 450 °C, seguida por um patamar de 240 minutos nesta temperatura e uma rampa de resfriamento de 25 minutos até a temperatura de 160 °C, então o forno desliga e resfria

naturalmente até a temperatura ambiente. A resina é queimada em um béquer apropriado, e utiliza-se um pistilo para moer o pó resultante desta etapa. Este é transferido para uma cápsula cerâmica que é utilizada na segunda etapa.

O pó fino resultante da segunda queima é apropriado para os diversos ensaios que foram propostos – DRX, picnometria, medida de área superficial e ensaios de sinterização rápida.

Para a DRX utiliza-se pó em quantidade suficiente para preencher a cavidade do suporte de ensaio, prensando muito levemente o pó com uma lâmina de vidro de tal forma a não orientar nem introduzir partículas cristalinas na amostra. Os ensaios foram realizados com varreduras do tipo θ/θ , de 22 a 82 °, varrendo um grau a cada minuto.

Para os ensaios de picnometria e medida de área superficial é necessário um pré-tratamento do pó para remoção de umidade e outros gases que podem estar adsorvidos na superfície das partículas e causar um desvio nas medidas. Pesam-se 0,8 a 0,9 g de pó já no tubo apropriado para o degaseificador, e aquecido a 250 °C por uma hora, para eliminar água ligada. Em seguida o tubo com o pó é submetido a vácuo por mais 12 horas sob aquecimento. Por último o tubo resfria naturalmente até a temperatura ambiente e o vácuo é desligado somente quando o pó for ensaiado.

Para a medida de densidade (picnometria) utiliza-se um porta-amostra de 1 cm³, que deve ser pesado vazio antes de cada ensaio. Uma vez anotada a massa do porta-amostra, este é preenchido com pó e a massa do conjunto é medida, assim tem-se a massa de material utilizada no ensaio. Estas informações são alimentadas ao picnômetro e o aparelho é lacrado para o ensaio, mas antes se realizam 200 purgas com gás hélio para descontaminar a atmosfera do interior do picnômetro e eventual umidade incorporada durante todo o processo descrito acima, e este ciclo se repete dez vezes para aumentar a confiabilidade da medida.

O ensaio do método BET (medida de área superficial) requer que o tubo seja pesado vazio e novamente com a amostra, tanto antes quanto depois do tratamento. Para evitar a incorporação de umidade do ar durante estas operações, o tubo é tampado com uma rolha numerada, para que ela possa ser usada na pesagem após o tratamento. O tubo recebe um o-ring para vedação quando em contato com o aparelho. Este e um tubo de referência (vazio) são mergulhados em nitrogênio líquido, e são preenchidos com nitrogênio gasoso. Informando a massa de pó que é utilizada no ensaio, o programa calcula a área superficial específica da amostra.

Os pós obtidos foram analisados quanto à composição química de fases por difração de raios X (DRX), com passo de 0,02° e exposição de 2 segundos com a radiação K α do Cu utilizando o equipamento Shimadzu XRD-7000. Para as análises de área de superfície específica, as amostras foram tratadas para a remoção de gases adsorvidos (principalmente vapor de água) que potencialmente prejudicariam as análises. Esta etapa foi realizada em baixa pressão (~100mTorr) a uma temperatura de 250°C, no equipamento

VacPrep 061 da Micromeritics. As medidas foram efetuadas em um aparelho Gemini VII Surface Area Analyser do mesmo fabricante. O modelo matemático usado para o tratamento dos dados foi o BET [1]. O gás usado como adsorbato foi o nitrogênio e a amostra foi mantida à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ através da imersão do tubo (porta-amostra) em nitrogênio líquido. Também a densidade real das amostras foi determinada com o auxílio do equipamento Micromeritics ACCUPYC 1340, utilizando gás hélio, preparação das amostras de semelhante maneira que foi feita para as análises de área específica, e com 200 purgas de hélio antes de se proceder com as medições. A sinterização das amostras foi feita em um dilatômetro TMA: Setsys Evolution TMA1600 – SETARAM inc., com sensibilidade de $0,1\mu\text{m}$ com taxas de aquecimento variadas, até 1600°C , em atmosfera de ar sintético. Estes ensaios permitiram determinar a temperatura de sinterização em função da introdução dos aditivos.

Resultados e discussão

A figura 11 mostra a sobreposição dos difratogramas das amostras de dióxido de estanho puro, dopado com 0,5 % de flúor (menor teor de dopante de flúor) e com 5% de flúor (teor intermediário).

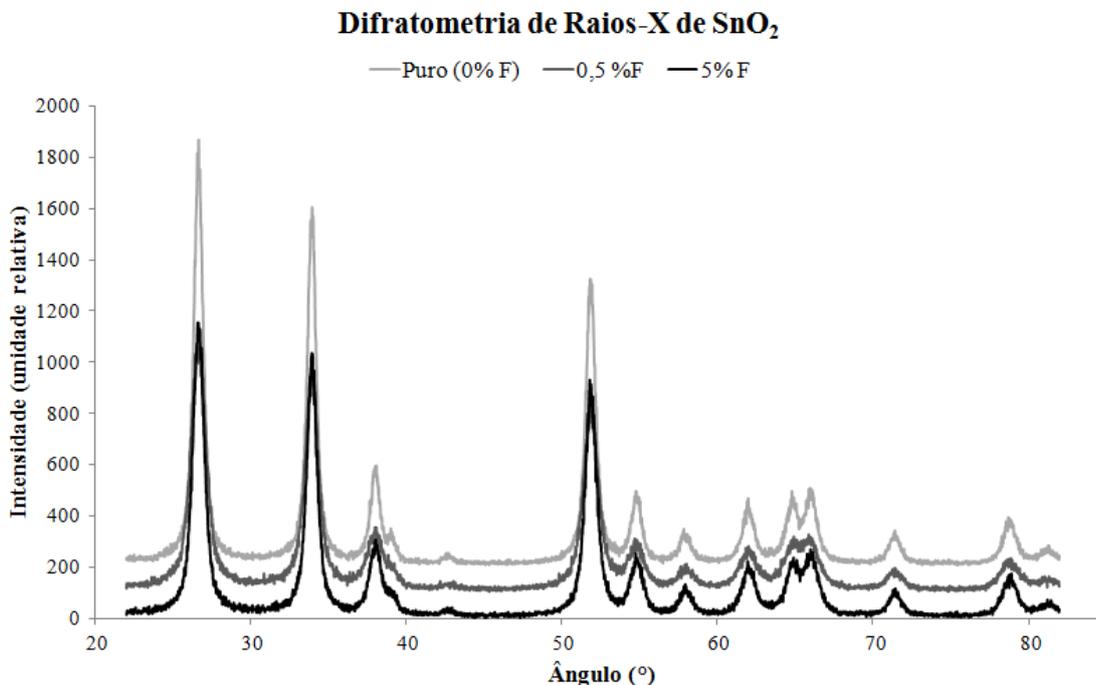


Figura 3 – DRX de amostras de dióxido de estanho preparadas pelo autor.

Observa-se dos formatos das curvas acima que há uma ligeira mudança de intensidade dos picos com a adição de flúor, mas ainda sim não foi possível detectar a formação de segunda fase, condizente com

os diversos artigos apresentados na revisão bibliográfica [2, 5, 7, 11], o que confirma que a provável localização para o flúor é a superfície da partícula de SnO₂. Adicionalmente, a diferença de largura dos picos principais entre os dois teores de dopante pode indicar que o tamanho do cristal formado com teores baixos de dopante seja mais fino do que com teores médios.

A tabela 3 mostra os resultados de medição de área superficial específica dos pós dopados com flúor. A figura 12 mostra os mesmos resultados em forma gráfica

Tabela 1 – Resultados da análise de BET para os pós dopados com flúor.

Amostra	Área superficial (multi) - m ² /g	Área superficial (single) - m ² /g
0,0% F	33,5	32,22
0,5% F	65,99	64,16
1% F	51,07	49,71
3% F	50,15	48,88
5% F	50,47	49,18

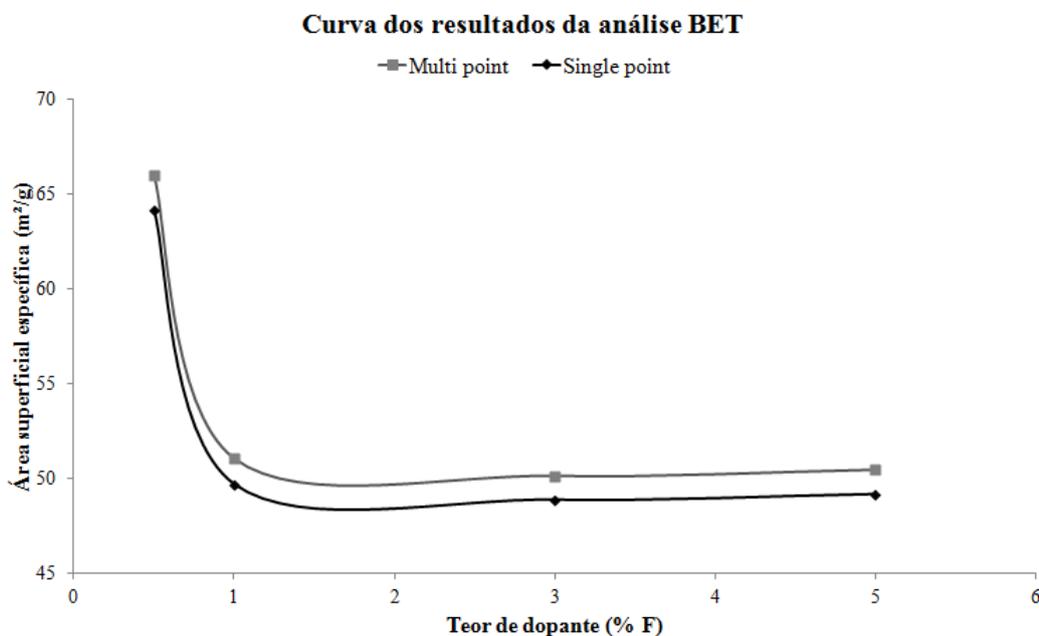


Figura 4 – Medidas de área superficial específica single e multi-point de amostras dopadas com flúor.

Observa-se que há uma variação pequena, mas constante entre os valores encontrados por cada análise, por isso os valores considerados são os da análise *multi-point*. Esta análise também sugere que o

tamanho de partícula do pó com menor teor de dopante é menor do que com teores maiores, já que a área superficial específica parece ser inversamente proporcional à concentração de dopante, tendendo a estabilizar com teores por volta de 1 %.

Quando comparado com os resultados de Parra et al., as amostras preparadas tendem a ter maior área superficial específica, portanto espera-se que sejam partículas mais finas. Por fim, a baixa discrepância entre os valores de multi-point e single point (inferiores a 5%) indicam que as partículas não apresentam sítios preferenciais de adsorção, assim como possivelmente tem formato isométrico.

A tabela 4 mostra os resultados de medição de densidade real dos pós dopados com flúor e o dióxido de estanho puro. A figura 13 mostra os mesmos resultados em forma gráfica.

Tabela 2 – Resultados da análise de picnometria para os pós dopados com flúor e sem dopagem.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
0% F	5,532
0,5% F	5,6306
1% F	6,1451
3% F	6,3193
5% F	5,811

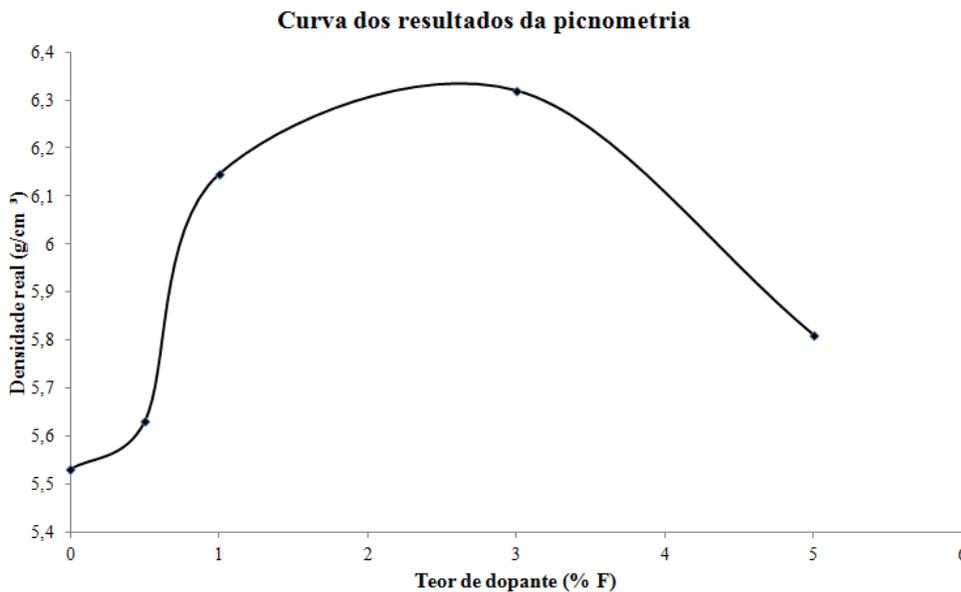


Figura 5 – Medidas de densidade real das amostras dopadas com flúor e não dopada.

Diferentemente das outras análises, a picnometria parece indicar que as partículas de maior densidade são as que possuem teor de dopagem intermediário, porém cada uma destas medidas foi realizada pelo menos duas vezes, devido a um erro de calibração do aparelho, portanto os resultados podem conter um erro, o que requer algumas repetições do ensaio para verificar se o comportamento do material é o observado na figura acima. Portanto, estes resultados podem ser considerados como preliminares.

A figura 14 mostra os resultados da dilatométrica de mostras de dióxido de estanho dopados com teor baixo e médio de flúor.

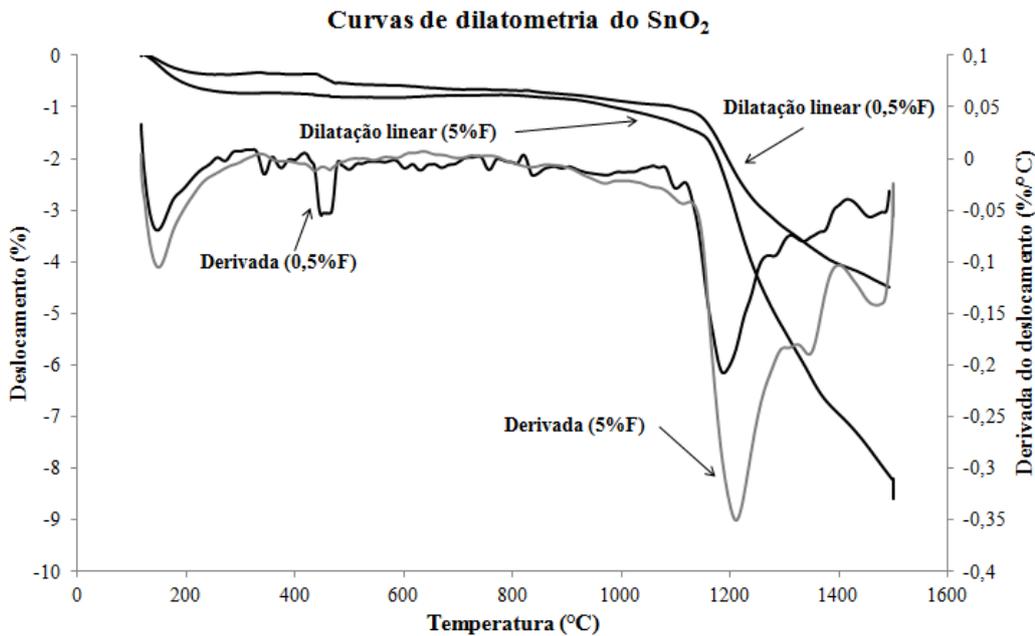


Figura 6 – Dilatométrica das amostras dopadas com flúor de SnO₂.

Observa-se que a sinterização da amostra com baixo teor de flúor ocorre em uma temperatura mais baixa do que a de teor médio, tanto a *onset* quanto a *offset*, e quando comparadas com a amostra pura estudada por Parra et al. A retração linear total da amostra com teor baixo também é menor do que a de teor alto.

Conclusões

Pós contendo diferentes concentrações de flúor foram produzidos pela rota química derivada da patente de Pechini. A dopagem reduziu o tamanho de partícula do SnO₂, sendo mais efetiva em teores mais baixos de dopante. A dilatométrica dos pós dopados revelam uma redução nas temperaturas de início e fim da sinterização do dióxido de estanho quando comparados com valores na literatura.

Agradecimentos

À FAPESP, Projeto número 2016/11978-0 pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas.

-
- [1] WEBB, P. A., ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology; Micromeritics Instrument Corporation; Norcross - USA; p.53 (1997).
- [2] AKGUL, F. A. et al. Structural and electronic properties of SnO₂. Journal os Alloys and Compounds, 579 (2013), 50-56.
- [3] CACHET, H. et al. Tin dioxide films prepared from a new alkoxyfluorotin complex including a covalent Sn-F bond. Thin Solid Films, 388 (2001), 41-49.
- [4] DAS, S., JAYARAMAN V. SnO₂: a comprehensive review on structures and gas sensors. Progress in Materials Science, 66 (2014) 112- 255.
- [5] ELANGO VAN, E., SINGH, M. P., RAMAMURTHI, K. Studies on structural and electrical properties of spray-deposited SnO₂:F thin films as a function of film thickness. Materials Science and Engineering B, 113 (2004), 143-144.
- [6] ELANGO VAN, E., RAMAMURTHI, K. Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low cost precursor. Thin Solid Films, 476 (2005), 231-236.
- [7] ESTEVES, M. C. et al. Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders prepared via Pechini's method. Applied Surface Science, 229 (2004), 24-29.

-
- [8] GOUVÊA, D. et al. Quantification of MgO surface excess on the SnO₂ nanoparticles and relationship with nanostability and growth. *Applied Surface Science*, 257 (2011) 4219-4226.
- [9] KINGERY, W.D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. 2nd. ed. New York, USA: John Wiley & Sons, c1975.
- [10] MOORE. W. J. Físico-química. 4ª ed., v. 2, São Paulo, Edgard Blücher, 2008.
- [11] NOOR, N., PARKIN, I. P. Halide doping effects on transparent conducting oxides formed by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 532 (2013) 26-30.
- [12] PARRA, R. et al. From tin oxalate to (Fe, Co, Nb)-doped SnO₂: Sintering behavior, microstructural and electrical features. *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 3202-3211.
- [13] PEREIRA, G. J. et al. Densificação rápida de cerâmicas de SnO₂. *Cerâmica*, 49 (2003), 116-119.
- [14] RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering. 2nd. ed. New York, USA: Taylor & Francis, c2003. 875 p.
- [15] REED, J. S. Principles of ceramics processing. 2nd. ed. New York, USA: John Wiley & Sons, c1995.
- [16] TEBCHERAN, S. M. et al. Sinterização para sistemas à base de SnO₂ por taxa de aquecimento constante. *Cerâmica*, 49 (2003), 99-109.