

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese e Caracterização Microestrutural, Superficial e Eletroquímica  
de Óxido de Estanho Dopado com Haletos

Marcos Cramer Esteves

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo

SÃO PAULO

2004

DEDALUS - Acervo - CQ



30100006057

**Ficha Catalográfica**

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e  
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Esteves, Marcos Cramer

E79s Síntese e caracterização microestrutural, superficial e  
eletroquímica de óxido de estanho dopado com haletos / Marcos  
Cramer Esteves. -- São Paulo, 2004.  
85p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade  
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.  
Orientador: Sumodjo, Paulo Teng An

1. Eletrodo : Físico-química 2. Cerâmica : Tecnologia  
3. Dupla camada elétrica : Físico química I. T. II. Sumodjo,  
Paulo Teng An, orientador.

541.37 CDD

***“Síntese e caracterização  
microestrutural, superficial e  
eletroquímica de óxido de estanho  
dopado com haletos”***

**MARCOS CRAMER ESTEVES**

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Físico-Química.

**Aprovado por:**

---

**Prof. Dr. PAULO TENG AN SUMODJO**  
IQ – USP  
(Orientador e Presidente)

---

**Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO**  
IQ - USP

---

**Profa. Dra. ELIANA NAVARRO DOS SANTOS MUCCILLO**  
IPEN - SP

**SÃO PAULO**  
**14 DE JULHO DE 2004.**

*Dedico este trabalho à Caroline, Luisa, Julia e Nathan*

## *Agradecimentos*

*Ao prof. Paulo Sumodjo pela valorosa contribuição para o meu futuro profissional*

*Ao prof. Douglas Gouvêa por me abrir as portas de seu laboratório e pela ativa colaboração como co-orientador*

*Aos profs. Jivaldo do Rosário Matos e Hercílio Gomes de Melo pela colaboração*

*Aos profs. Flávio Maron Vichi e Mário José Politi pelas críticas e sugestões dadas durante o exame de qualificação*

*A Ana Maria, Karina e Vanessa pelo “empréstimo” de material de trabalho*

*Aos amigos e colegas de laboratório Camila, Estela, Fernanda, Leide, Mauro, Nara e Rodrigo pela convivência do dia a dia*

*Aos amigos e colegas do Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais pela convivência e colaboração com o trabalho*

*Aos amigos Eduardo Bindi, Luiz Ciscato, Marcus Marinho e todos os outros que conviveram comigo no Instituto durante esses mais de seis anos de empreitada*

*A CNPq e PRPG – USP pelo auxílio financeiro*

*A toda minha família, principalmente meus avós e meus pais, pelo constante apoio*

*A Aline pela paciência e compreensão e, principalmente, pelo amor*

## Resumo

Os eletrodos de metais nobres, considerados os melhores, implicam em altos custos para qualquer tipo de aplicação em larga escala. Com intuito de minimizar os custos e manter a eficiência, muitos estudos buscam materiais alternativos. O óxido de estanho apresenta-se como uma boa alternativa para material de eletrodo, principalmente por poder ser utilizado na forma de filme condutor transparente. Atualmente, é aplicado em sensores eletroquímicos para detecção de gases, painéis de cristal líquido e em células fotovoltaicas. Como se trata de um semicondutor, é comum o uso de dopantes para melhorar a condutividade elétrica do composto. Entre os diversos dopantes já estudados, o flúor apresenta resultados muito bons, sendo um dos mais utilizados hoje em dia. Entretanto, pouco se sabe sobre como esse aditivo influi sobre as características físico-químicas do óxido de estanho.

A proposta do presente trabalho é estudar a influência do uso de haletos (F e Cl) como aditivos para o óxido de estanho. Inicialmente, foram preparados pós de SnO<sub>2</sub> com diferentes concentrações de flúor ou cloro, através do método de precursores poliméricos. Esses pós foram caracterizados por difração de raios X, reflectância difusa de infravermelho e medidas de área superficial através de isoterma BET. Os resultados obtidos mostram que os aditivos concentram-se no contorno de grão. As amostras dopadas sofreram aumento de área superficial e mudança no espectro IV da superfície. Os padrões de difração de raios-X permaneceram inalterados, indicando que não houve formação de solução sólida ou qualquer outro tipo de alteração no retículo cristalino do SnO<sub>2</sub>. Os pós também foram submetidos à análise térmica e estudos de mobilidade dinâmica eletroforética. Desses estudos foi possível concluir que a presença dos aditivos modifica a interface do óxido, influenciando sobre sua acidez e hidrofobicidade.

Além do estudo dos pós, também foi explorada a resposta eletroquímica do óxido dopado, na forma de filmes e pastilhas. As pastilhas foram preparadas através da sinterização dos pós. Os filmes foram preparados por *dip coating* utilizando vidro ou ouro como substrato. Devido à alta resistência elétrica das pastilhas e dos filmes suportados sobre vidro, não foi possível obter resposta eletroquímica satisfatória. Já os filmes suportados sobre ouro foram caracterizados eletroquimicamente usando eletrólito inerte, sonda eletroquímica (par redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup> / Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-3</sup>) e eletrólito simulando ambiente corrosivo. Os resultados obtidos mostram que os filmes são pouco homogêneos e que parte do substrato metálico ficou exposto. Os filmes dopados com flúor também foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica. Um circuito equivalente foi ajustado às respostas obtidas. Parâmetros como resistência da transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica puderam ser calculados.

## Abstract

Alternative materials for electrochemical applications are studied and developed due to the high cost of noble metals electrodes, still the best materials for electrodes today. Tin oxide presents good results as an alternative electrode material. The material is capable to show both transparency and electrical conductivity when applied as a film. It is currently used as electrochemical sensors for gases detection, liquid crystal display's and photovoltaic cells. Being tin oxide a semiconductor, dopants are usually added in order to improve the conductivity. Among several already known additives, fluorine is one of the most applied, providing very good results. However, there are few information about the fluorine action over the physical-chemistry properties of the oxide.

The present work focus on the influence of halide (F or Cl) doping over some tin oxide characteristics. At first, SnO<sub>2</sub> powders with different additive contents were prepared *via* a Pechini's method derived route. These powders were characterized by X-ray diffraction, diffuse reflectance infrared spectroscopy and BET isotherm surface area measurement. From the obtained results, it can be inferred that the additives are mainly in the grain surface. The doped samples showed higher surface areas and differences in the IR spectra. The XRD pattern showed neither shifts nor new phases. Therefore, there were neither solid solution formation nor any kind of crystalline lattice changing. Moreover, thermal analysis and electrophoretic dynamic mobility measurements were performed and showed that the additive presence modifies the tin oxide acidity and hydrofobicity.

Besides, the electrochemical behavior of films and syntered tin oxide were explored. Films were prepared through dip coating and supported on glass or gold substrates. Syntered tin oxide was prepared in pellet shape. Pellets and glass supported films showed high resistivity, which leads to poor electrochemical response. Only the gold supported films showed good response. These films were electrochemically characterized with an inert electrolyte, an electrochemical probe (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup> / Fe(CN)<sub>6</sub><sup>-3</sup> redox pair) and an corrosive electrolyte. Scanning electronic microscopy was performed too. According to the results, the films are not homogeneous and the metallic substrate was exposed. Electrochemical impedance spectroscopy studies were either performed with fluorine-doped films. A proposed equivalent circuit was capable to fit the results. Charge transfer resistance and double layer capacity of the films could be calculated.

<b>Índice</b>	<b>pág.</b>
1 Introdução	1
2 Revisão	5
2.1 Revisão de Conceitos	5
2.1.1 Semicondutores	5
2.1.2 Influência dos Aditivos sobre a Interface e a Microestrutura do SnO <sub>2</sub>	9
2.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	11
2.1.4 A isoterma BET	14
2.1.5 Espectroscopia Eletroacústica	16
2.2 Revisão Bibliográfica	20
2.2.1 Óxido de Estanho – Aspectos Químicos Gerais	20
2.2.2 Características Eletroquímicas do SnO <sub>2</sub>	22
2.2.3 Preparação e Aplicações do SnO <sub>2</sub> Nanoestruturado	25
2.2.3.1 Sensores à base de SnO <sub>2</sub>	25
2.2.3.2 SnO <sub>2</sub> para Baterias de Íon-Lítio	27
2.2.4 Filmes de SnO <sub>2</sub> Dopados com Flúor	28
2.2.5 O Estado da Arte	33
3 Materiais e Métodos	35
3.1 Preparação dos materiais estudados	35
3.1.1 O método Pechini	35
3.1.2 Obtenção dos pós	37
3.1.3 Obtenção das pastilhas	37
3.1.4 Obtenção dos filmes	38
3.2 Caracterização dos pós	39
3.2.1 Medidas de área superficial	39
3.2.2 Padrões de difração de raios-X	39
3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho	39



3.2.4	Análise Térmica	40
3.2.5	Mobilidade Eletroforética Dinâmica	40
3.3	Caracterização das pastilhas	40
3.3.1	Medidas de Resistividade	40
3.3.2	Ensaio Eletroquímico	41
3.4	Caracterização dos filmes	42
4	Resultados e discussão	44
4.1	Caracterização dos pós	44
4.1.1	Medidas de área superficial	44
4.1.2	Padrões de difração de raios-X	45
4.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho	49
4.1.4	Análise térmica	51
4.1.5	Mobilidade Eletroforética Dinâmica	55
4.1.6	Conclusão Parcial	59
4.2	Caracterização Físico-Química das Pastilhas	60
4.3	Caracterização dos Filmes	61
4.3.1	Morfologia	61
4.3.2	Caracterização Eletroquímica	64
4.3.2.1	Ensaio em Eletrólito Inerte	64
4.3.2.2	Ensaio com Sonda Eletroquímica	67
4.3.2.3	Ensaio em Ambiente Agressivo Simulado	69
4.3.2.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	75
4.3.3	Conclusão Parcial	79
5	Conclusões	81
6	Sugestão para trabalhos futuros	82
7	Bibliografia	83

## 1 Introdução

O eletrodo é uma peça chave tanto em processos eletroquímicos industriais clássicos, por exemplo, na indústria cloro-álcali e na produção de alumínio, como em tecnologias mais modernas, como nas pilhas a combustível. Em princípio, os eletrodos de metais nobres, tais como o ouro e a platina, são os que apresentam melhores respostas eletroquímicas, pois são quimicamente inertes. Contudo, eles apresentam custo proibitivo para qualquer tipo de aplicação em larga escala, além de não serem bons materiais para reações de redução, devido ao potencial onde ocorre a reação de desprendimento do hidrogênio (RDH). Nesses casos, o melhor eletrodo é o de mercúrio, que apresenta maior limite catódico, já que a RDH ocorre em potenciais mais negativos. Porém, existe o problema com a toxicidade do material, que é muito alta. Esses exemplos mostram a importância do desenvolvimento de novos materiais para eletrodo, com o objetivo de possibilitar novas reações eletroquímicas, melhorar o rendimento e reduzir os custos dos processos.

Para apresentar comportamento similar ao dos eletrodos de metais nobres, os materiais alternativos precisam seguir algumas premissas. Além de ter baixo custo de produção, é preciso ser mecânica e quimicamente estável no ambiente ao qual será exposto. Isso geralmente envolve resistência a meios muito ácidos ou muito básicos. Outro ponto importante é a janela de potencial que o material apresenta. Isto é, o intervalo de potenciais onde o solvente não sofre oxidação ou redução deve ser suficiente para que o processo em questão ocorra. Além de tudo isso, existe também a influência da chamada Química Verde. Novos materiais para eletrodo devem ser desenvolvidos para que trabalhem com água como solvente, evitando a geração de efluentes orgânicos.

Alguns eletrodos de metais mais comuns, tais como Ni, Fe, Pb, Hg, grafite (não-metal) e aço foram e alguns ainda são aplicados em processos industriais. Dependendo do processo, alguns problemas podem surgir. Por exemplo, na indústria cloro-álcali, os ânodos de grafite sofrem corrosão e apresentam sobrepotencial elevado. O desenvolvimento dos DSA— anodos dimensionalmente estáveis<sup>1</sup>, descritos no próximo parágrafo, permitiu que esses problemas fossem resolvidos. Aos poucos as plantas industriais vêm substituindo os eletrodos de grafite pelos DSA. Além dos problemas referentes a processo, o uso de metais

pesados não é ecologicamente correto, pois acaba trazendo problemas de contaminação. A substituição gradativa desses materiais só pode ocorrer com o estudo e desenvolvimento de materiais alternativos para eletrodo.

Entre os mais diversos materiais alternativos estudados, alguns óxidos metálicos começaram a se destacar. Assim surgiram os chamados DSA. Os DSA são constituídos basicamente por duas partes: um metal suporte sobre o qual é depositado um filme do óxido metálico desejado. A escolha dos componentes depende do sistema onde o eletrodo será aplicado. O óxido usado é geralmente o de um metal nobre, como Ru, Ir e Ti, entre outros.

Com o tempo, outros óxidos metálicos mostraram-se capazes de apresentar bons resultados. O óxido de estanho é um deles. Por ser um óxido de um metal menos nobre, apresenta menor custo e maior facilidade de produção. Além disso, possui características cerâmicas, muito bem vindas em sistemas onde faz-se necessário o uso de materiais termicamente resistentes. Assim sendo, uma das principais aplicações desses eletrodos é em sensores eletroquímicos para a detecção de gases, cujas temperaturas de operação normalmente ultrapassa os 250° C. Uma outra aplicação possível é a oxidação de efluentes tóxicos, como o cianeto<sup>2</sup>. Outra importante característica do material é a transparência à luz visível, quando usado na forma de filmes. A aplicação de um filme desse tipo sobre o vidro permite inúmeras aplicações, como, por exemplo, nas janelas inteligentes, cuja transparência pode ser controlada conforme a necessidade.

Entretanto, além das qualidades é preciso lembrar que o uso do óxido de estanho como eletrodo também apresenta problemas. O principal é a baixa condutividade em temperatura ambiente, pois trata-se de um semicondutor. Uma das soluções encontradas pelos pesquisadores para melhorar a condutividade do material foi a adição de dopantes. As técnicas de dopagem do óxido de estanho começaram a ser desenvolvidas no início do século passado. Desde aquele tempo, diversos aditivos já foram estudados, sendo que somente alguns deles merecem destaque: antimônio, índio e flúor. O índio não chega a ser um aditivo, pois na verdade o material final é um óxido misto de estanho e índio, conhecido comercialmente como ITO (*indium tin oxide*), muito utilizado como eletrodo transparente. O flúor aparece como uma alternativa ao uso do índio, uma vez que as características do material final são parecidas. O antimônio, apesar de melhorar a condutividade, faz com que o material perca a transparência de parte da radiação visível, pois o filme fica azul.

Apesar dos inúmeros trabalhos envolvendo a adição de flúor ao óxido de estanho e da disponibilidade comercial do mesmo (chamado de FTO – *fluorine-doped tin oxide*), muito sobre a influência do aditivo sobre a microestrutura e a interface ainda precisa ser estudado. A teoria dos semicondutores é capaz de explicar somente porque ocorre melhora na condutividade elétrica. A influência do aditivo sobre outras características do óxido de estanho, como o tamanho de grão e a acidez ou basicidade do composto ainda não foi investigada. Além disso, o uso do óxido de estanho como eletrodo em células eletroquímicas convencionais, com eletrólito líquido, também foi pouco explorado, uma vez que o material é basicamente utilizado em sensores para detecção de gases, como já foi dito anteriormente.

Além da adição de flúor, a aplicação do cloro também pode ser interessante. A maioria das rotas sintéticas utilizadas nos trabalhos usa o cloreto de estanho (II ou IV) como precursor. Entretanto, sabe-se que é possível que parte do cloreto seja incorporada, agindo como um aditivo<sup>3</sup>. Com isso, o estudo da adição proposital de cloro pode trazer informações sobre a influência deste aditivo sobre a microestrutura e interface do composto, podendo os resultados obtidos serem comparados ao observado para a adição de flúor.

A experiência que o laboratório acumula em estudos de eletrodos de óxidos metálicos, como óxido de cobalto, níquel e estanho<sup>4-8</sup>, permitiu desenvolver uma linha de estudos com o SnO<sub>2</sub> dopado com haletos. Com base nessa experiência e na falta de estudos básicos sobre o uso de haletos como aditivos, o presente trabalho tenta explorar algumas características cerâmicas e eletroquímicas do óxido de estanho dopado com flúor e cloro.

Com o intuito de esclarecer melhor o leitor, o trabalho apresenta inicialmente um resumo das principais teorias relacionadas com o tema, além das técnicas experimentais menos usuais que foram aplicadas. Em seguida, uma revisão bibliográfica que tem o objetivo de deixar o leitor a par da literatura que versa sobre a produção e investigação fundamental deste material. Aí sim temos os ensaios experimentais realizados. Inicialmente foram estudadas algumas características de pós de óxido de estanho com e sem os aditivos (cloro e flúor). Esse estudo trouxe informações sobre a influência dos dopantes sobre a microestrutura e a interface do óxido. Em seguida, foram preparados filmes de óxido com e

sem aditivo suportados sobre vidro e sobre ouro. Os filmes foram investigados quanto às suas respostas eletroquímicas, quando aplicados como eletrodos.

## 2 Revisão

Este capítulo consiste de duas partes distintas. A primeira traz um resumo dos conceitos mais importantes empregados neste trabalho e também envolvidos nos métodos experimentais menos usuais presentes neste estudo. A segunda traz a revisão bibliográfica pertinente ao material estudado neste trabalho e algumas de suas principais aplicações.

### 2.1 Revisão de Conceitos

#### 2.1.1 Semicondutores <sup>9,10,11</sup>

A matéria em estado sólido pode ser classificada, quanto à capacidade de condução elétrica, em três diferentes grupos, em função do valor de sua resistividade elétrica. Comparando valores obtidos em temperatura ambiente, os materiais pertencentes ao grupo dos isolantes, como por exemplo o diamante, apresentam resistividade entre  $10^{14}$  e  $10^{22}$   $\Omega$  cm. Já os materiais conhecidos como condutores, bem representados pelos metais, apresentam valores entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$   $\Omega$  cm. Preenchendo a lacuna entre os dois grupos já citados, estão materiais que possuem valores de resistividade entre  $10^{-3}$  e  $10^9$   $\Omega$  cm, chamados de semicondutores. Os semicondutores são caracterizados por apresentarem boa condução de corrente elétrica quando submetidos a altas temperaturas. Provavelmente, o semicondutor mais conhecido, estudado e aplicado atualmente é o silício, material base de toda a tecnologia relativa a computadores e micro-circuitos eletrônicos. Além do silício, muitos outros semicondutores são cientificamente explorados e tecnologicamente aplicados, sendo o (di) óxido de estanho –  $\text{SnO}_2$  – um deles.

A história dos semicondutores possivelmente iniciou-se em 1833, através dos estudos de M. Faraday. Em um experimento realizado com sulfato de prata, Faraday observou que a condutividade do material aumentava com o aumento da temperatura. Contudo, somente por volta de 1950 é que os semicondutores começaram a evoluir e suas propriedades elétricas, térmicas, magnéticas e ópticas passaram a ser mais exploradas.

Também nesta época, com o auxílio da mecânica quântica, foi possível entender melhor a estrutura eletrônica dos semicondutores.

O mecanismo de condução atualmente aceito é facilmente explicado pela teoria de bandas, mostrada na figura 2.1. Os condutores metálicos podem apresentar seus elétrons distribuídos em bandas preenchidas sobrepostas a bandas vazias (fig. 2.1b) ou em bandas não totalmente preenchidas (fig. 2.1a). Ambas configurações permitem fácil movimento eletrônico através de pequenas excitações, o que explica a boa condutividade desse tipo de material. Já para os isolantes e semicondutores, os níveis eletrônicos são divididos em duas bandas: de valência (BV) e de condução (BC). A primeira está totalmente preenchida, não permitindo nenhum tipo de movimentação eletrônica, e a segunda está vazia. Entre estas bandas existe uma zona proibida, também conhecida por seu termo em inglês *band gap*, onde o elétron não pode ficar. Esse espaçamento entre as bandas varia para cada tipo de material. Para que um material transmita corrente elétrica, é necessário que seus elétrons da banda de valência passem para a banda de condução, mediante gasto de energia. Assim, quanto menor for o tamanho do *band gap*, mais fácil para o material conduzir corrente elétrica. Semicondutores geralmente apresentam *band gap* com energia ao redor de 2 eV.

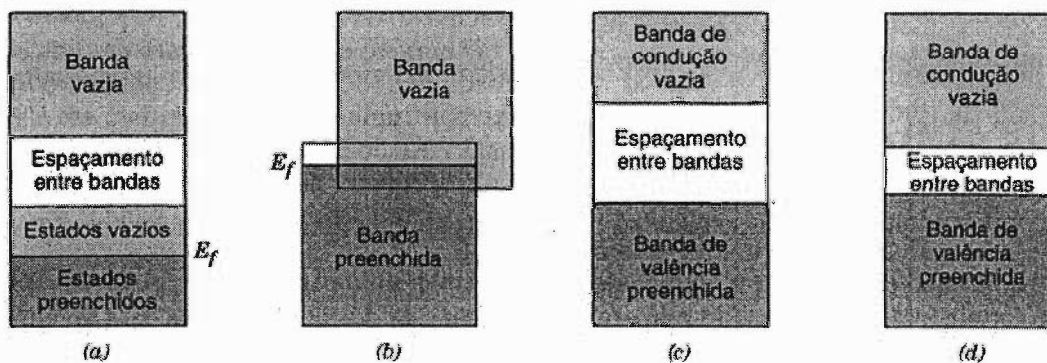


Figura 2.1: Estrutura de bandas eletrônicas possíveis de serem encontradas em sólidos: (a) e (b) representam metais, (c) refere-se aos isolantes, (d) aos semicondutores.  $E_f$  refere-se ao nível de energia de Fermi.

Os semicondutores podem ser de dois tipos: intrínsecos e extrínsecos. Os do primeiro tipo são aqueles que apresentam comportamento semicondutor mesmo se tivessem um grau de pureza hipotético de 100 %. Representando esta categoria estão o germânio e o silício, que apresentam *band gap* de 0,7 e 1,1 eV, respectivamente. Como não é possível atingir o grau de pureza em questão, o *band gap* e a resistividade real destes materiais são menores. Mais ainda, podem variar muito. Tal fato ocorre devido à presença de impurezas, que acabam gerando novos níveis energéticos dentro da zona proibida. Assim, materiais com *band gap* muito grande, ao receberem impurezas propositadamente, acabam tornando-se bons condutores. São os chamados semicondutores extrínsecos, categoria a qual pertence o óxido de estanho, uma vez que seu *band gap* está em torno de 3,6 eV, o que torna sua semicondução intrínseca muito difícil.

Os semicondutores extrínsecos, por sua vez, podem ser de dois tipos: tipo *n* ou tipo *p*. Os semicondutores tipo *n* são aqueles onde a impureza presente, ou o dopante adicionado, ao ocupar o espaço de um átomo na rede cristalina, fornece mais elétrons de valência que o átomo original. Assim, depois de estabelecidas todas as ligações químicas, um ou mais elétrons ficam livres. Estes acabam tendo níveis energéticos maiores que os elétrons que efetivamente participam da rede, como mostra a figura 2.2. Como pode ser visto, os novos níveis de energia estão mais próximos da banda de condução, diminuindo consideravelmente o gasto energético necessário para que haja condução de corrente elétrica. Por outro lado, os semicondutores do tipo *p* são aqueles onde a impureza ou dopante, ao assumir o lugar do átomo original, acaba por gerar uma deficiência eletrônica. Essa falta acaba levando à formação de lacunas, pois elétrons podem sair de sua ligação original para vir cobrir a falha. Analisando a figura 2.3 da teoria de bandas, vê-se que um novo nível energético foi criado, pouco acima da BV. Assim, com um pequeno gasto de energia, é possível promover um elétron da BV para este nível, gerando uma separação de cargas, que é a responsável pela condução de corrente.

Todos os semicondutores podem ser considerados intrínsecos, porém, como já foi exemplificado acima, alguns *band gap*'s podem exigir muita energia para serem vencidos, o que resulta em boa condução somente em altas temperaturas. Assim, o uso de aditivos torna-se interessante, pois gera níveis de energia intermediários mais fáceis de serem vencidos, melhorando a condução destes materiais em temperatura ambiente.



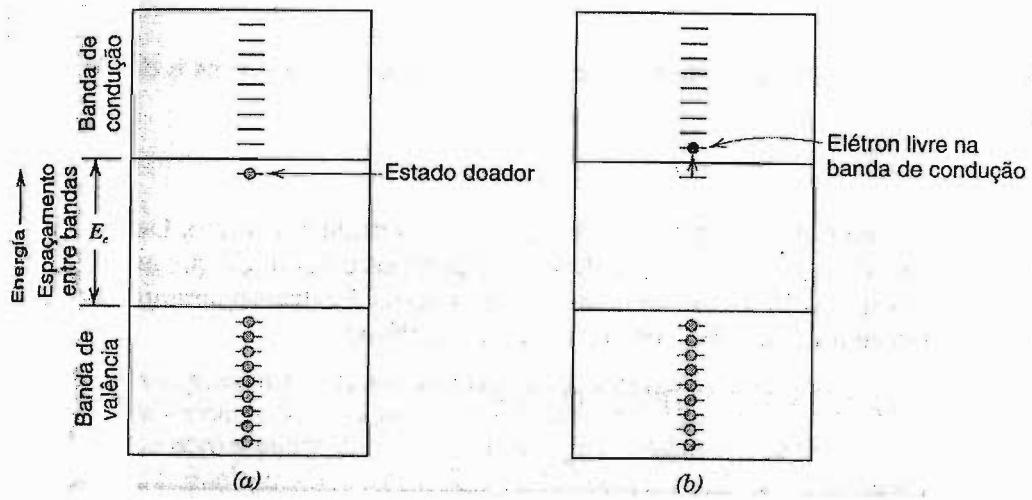


Figura 2.2: Esquema de banda de energia eletrônica para um semiconductor tipo n.

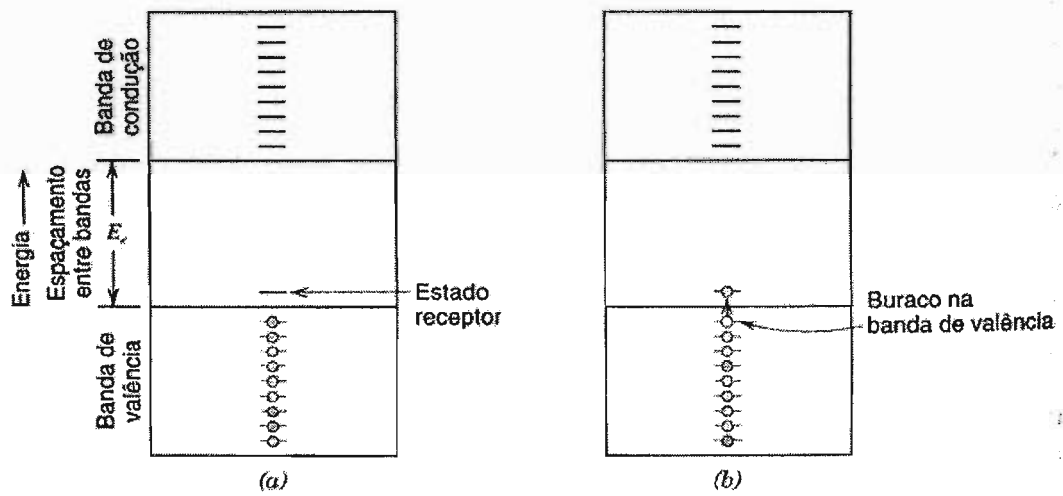


Figura 2.3: Esquema de banda de energia eletrônica para um semiconductor tipo p.

### 2.1.2 Influência dos Aditivos sobre a Interface e a Microestrutura do SnO<sub>2</sub>

A atual busca por materiais nanoestruturados tem intensificado os estudos envolvendo aplicação de aditivos visando modificações microestruturais e interfaciais. No caso do óxido de estanho, a etapa de processamento e a escolha do aditivo podem, por exemplo, prover melhoras sensíveis na condutividade, conforme discutido no item anterior, e ainda assim preservar a transparência. Tudo isso depende do controle da microestrutura. Assim sendo, o estudo da microestrutura e da interface do material torna-se fundamental para entender alguns tipos de fenômenos, entre eles a ação dos dopantes sobre tais características do material.

A variação da microestrutura já começa na escolha do método de preparação. O processamento de um material cerâmico como o óxido de estanho usualmente envolve etapas de queima. Assim, é importante conhecer a influência que a temperatura de calcinação tem sobre o tamanho de grão. O crescimento dos grãos pode ser visto, sob a mais simples das óticas, como o encontro e a fusão de dois cristais pequenos em um maior e assim por diante. Em geral, o aumento da temperatura favorece o crescimento dos grãos. Fornecendo mais energia ao sistema, fica mais fácil para que ocorra o encontro e a união entre cristais. E a simples variação do tamanho dos grãos já implica em mudanças microestruturais: grãos maiores levam a menores áreas superficiais, ou superfícies menos porosas. Um estudo<sup>12</sup> envolvendo o óxido de estanho apresentou a influência da microestrutura (tamanho de grão e de poro) na sensibilidade do SnO<sub>2</sub> quando aplicado como sensor de CO. Não foram utilizados aditivos. Diferentes programas de calcinação foram empregados, resultando em diferentes tamanhos de grão. A variação na sensibilidade do sensor foi marcante. Um outro estudo<sup>13</sup> mostrou que a variação da temperatura de calcinação influi diretamente na resistividade da amostra, uma vez que os diferentes tamanhos de grão obtidos geram diferenças na barreira de potencial que existe entre os grãos.

Além do controle do programa de queima, um outro fator pode contribuir para a modificação não só da microestrutura, mas também da interface: a presença de aditivos. Em geral, a presença de aditivos gera defeitos na rede cristalina, agindo como se fosse uma impureza. Esse fato provoca variações no tamanho de grão. Sendo o crescimento de cristais

um fenômeno de superfície, a presença de impurezas pode afetar o crescimento do grão das seguintes maneiras:

- i) reduzindo o suprimento de material à face do cristal;
- ii) reduzindo a tensão superficial;
- iii) bloqueando sítios superficiais, impedindo a evolução das etapas de crescimento.

Assim, esse tipo de fenômeno pode ser explorado visando a síntese de grãos com dimensões nanométricas. Mais ainda, como será mostrado neste estudo, é possível controlar o tamanho do grão pela simples variação na quantidade de aditivo. Além disso, é possível que o contorno de grão seja modificado. A presença do aditivo no contorno implica em mudanças na interface do material, uma vez que uma nova superfície está sendo criada. O controle sobre a interface pode, por exemplo, modificar a hidrofobicidade do material.

A modificação da interface do  $\text{SnO}_2$  através da adição de dopantes é muito estudada visando a construção de sensores eletroquímicos para detecção de gases. Um sensor eletroquímico caracteriza-se por ter sua resistividade ou condutividade alterada quando uma nova espécie chega à superfície do material. Assim, tomando como exemplo o óxido de estanho, a simples adsorção/dessorção de gases superficiais implica em mudanças na condutividade do material. A presença de aditivos na interface permite que algum tipo de seletividade seja criado, uma vez que tanto uma molécula de  $\text{CO}$ , bem como uma de etanol, por exemplo, podem gerar variação de condutividade.

A natureza química do aditivo também é um outro fator a ser ponderado. A escolha entre o uso de cátions ou de ânions implica em variação da eletronegatividade do material final. No caso do  $\text{SnO}_2$ , se o aditivo é um metal de transição, provavelmente a transparência não será mantida. Por exemplo, quando se adiciona antimônio, os filmes de  $\text{SnO}_2$  apresentam coloração azul<sup>77</sup>.

Em suma, são muitos os fatores que permitem controle sobre a microestrutura e a interface de um material. Entretanto, é preciso conhecer muito bem a influência desses fatores no sistema estudado. Só assim torna-se possível antever qual a melhor rota sintética e o melhor aditivo a ser aplicado para que um determinado tipo de material seja preparado.

### 2.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica <sup>14, 15</sup>

A impedância é uma medida física que envolve a facilidade ou não de se passar corrente por um sistema. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) trata da análise da resposta física de um sistema eletroquímico em estado estacionário ou no equilíbrio, quando este é submetido a uma pequena perturbação, seja de corrente, seja de potencial. Assim, quando o sistema é submetido a uma perturbação sinusoidal de tensão com frequência  $\omega$ :

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (1)$$

ele fornece uma resposta sinusoidal de corrente de mesma frequência

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (2)$$

onde  $V_0$  é o potencial inicial do sistema,  $I_0$  a corrente inicial que passa pelo sistema,  $t$  é o tempo e  $\phi$  o deslocamento de fase, que é determinado pelo processo de relaxação do sistema. Após receber o pulso de tensão, o sistema sofre uma variação e depois relaxa, volta ao estado anterior ao pulso. A função que rege essa resposta é dada pela impedância ( $Z$ ), definida como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (3)$$

e medida em Ohm ( $\Omega$ ). Como mostra a equação (3), a impedância é uma função complexa da frequência. Assim, os dados de impedância são uma representação gráfica das respostas obtidas dentro de uma determinada faixa de frequência estudada, que em geral vai de alguns mHz até a faixa de MHz. A representação da impedância como um número complexo pode ser dada por:

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega) \quad (4)$$

ou

$$Z(\omega) = |Z|(\omega) \exp[j \phi(\omega)] \quad (5)$$

onde

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (6)$$

e

$$\phi(\omega) = \arctan (Z_{im}(\omega)/Z_{re}(\omega)) \quad (7)$$

onde  $Z_{re}$  e  $Z_{im}$  representam a parte real e imaginária dada pelo número complexo e  $j = \sqrt{-1}$  por definição. Classicamente, dois tipos de representação gráfica são utilizados. A representação de Nyquist segue a equação 4, apresentando um eixo real e um eixo imaginário. Já a representação de Bode plota o módulo da impedância pelo logaritmo de frequência. Um exemplo destas representações está na figura 2.4, que será discutida mais adiante.

Uma das vantagens do uso da impedância em eletroquímica é a natureza não destrutiva da técnica. A aplicação de perturbações infinitesimais sobre o estado estacionário de um sistema não traz qualquer tipo de prejuízo, tanto que a técnica é muito utilizada no estudo e restauração de obras de arte. Outra vantagem é poder trabalhar no domínio frequência, que apresenta equações matemáticas muito mais simples do que se o sistema fosse estudado no domínio tempo. Mesmo assim, os resultados obtidos geralmente são complexos, de difícil interpretação. Muitas vezes os números obtidos não têm significado físico plausível. A varredura de frequências que é executada durante a aquisição dos dados permite que os mais diferentes processos ao qual um sistema está sujeito possam ser detectados. Difusão, transferência de cargas, formação de dupla camada elétrica e até movimento de cargas dentro de um sólido são alguns dos processos que podem ser identificados pela EIE. Teoricamente, os dados obtidos podem ser interpretados como

funções matemáticas. Entretanto, a complexidade destas é tanta que torna esse tipo de tratamento matemático inviável para a maioria dos sistemas reais.

Para solucionar o problema, Boukamp<sup>16</sup> desenvolveu um algoritmo computacional que relaciona os diagramas de impedância com respostas de circuitos elétricos, os chamados circuitos equivalentes. O programa busca ajustar os dados à resposta de um circuito elétrico que forneceria uma resposta de impedância semelhante.

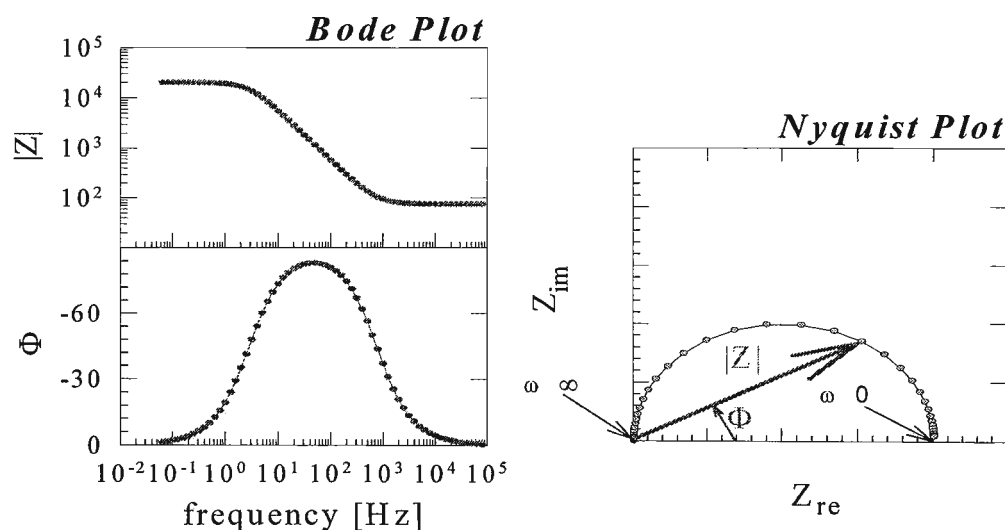


Figura 2.4: Representações gráficas clássicas para a impedância de um sistema<sup>14</sup>.

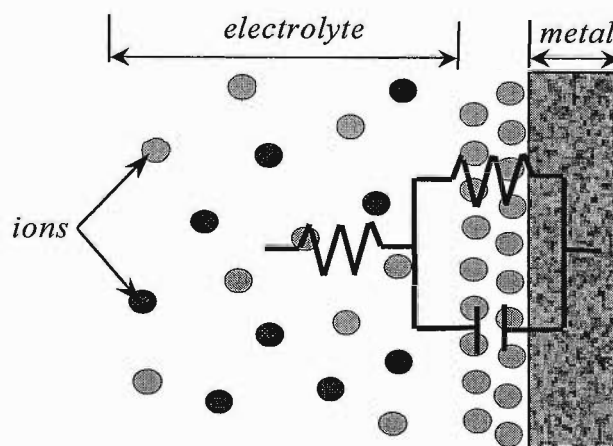


Figura 2.5. Circuito equivalente para uma interface metal | eletrólito<sup>14</sup>.

Assim, a presença de um resistor pode estar relacionada com o eletrólito suporte, um capacitor, com a dupla camada elétrica e assim por diante. Um sistema simples, como um eletrodo metálico em contato com um eletrólito qualquer, pode ser representado por um resistor em série com um par resistor/capacitor (RC). O eletrólito age como um resistor, que dificulta a passagem da corrente. Já a dupla camada elétrica pode ser vista como um par RC, uma vez que a corrente deve vencer sua resistência, ao mesmo tempo que o pareamento de cargas existente age como um capacitor. A figura 2.5 ilustra melhor o exemplo. A resposta de impedância esperada para este circuito foi mostrada nos diagramas da figura 2.4. No diagrama de Nyquist, valor de  $Z_{re}$  onde o arco se inicia é o valor da resistência do eletrólito. Já o valor de  $Z_{re}$  onde o arco termina indica o valor da resistência da dupla camada. A presença de um capacitor paralelo a um resistor é a responsável pelo aparecimento do arco. A representação da impedância como um número complexo faz com que o capacitor gere valores imaginários de impedância, pois sua resposta não está em fase com a do resistor.

Mas não é assim tão simples quanto parece, uma vez que a complexidade de um sistema eletroquímico nem sempre pode ser representada por um simples circuito elétrico. Além disso, mais de um circuito equivalente pode representar uma mesma resposta, o que pode trazer problemas de interpretação dos dados. Assim, muito cuidado deve ser tomado ao atribuir um circuito equivalente ao sistema eletroquímico em estudo.

#### 2.1.4 A isoterma BET<sup>17</sup>

Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram, a partir da conhecida isoterma de Langmuir, que descreve a adsorção localizada de monocamadas, uma isoterma que descreve a formação de mono e multicamadas de gases adsorvidos em superfícies de sólidos. A isoterma BET é então descrita pela seguinte equação:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \frac{p}{p_0} \quad (8)$$

onde  $V$  é a quantidade de gás adsorvido na pressão  $p$ ,  $V_m$  é a quantidade de gás necessária para a formação da monocamada,  $p_0$  é a pressão de vapor de saturação e  $C$  é uma constante. O modelo prevê uma relação linear entre  $[p/V(p_0-p)]$  e  $(p/p_0)$ , possibilitando o cálculo de  $V_m$  e  $C$ .

Como todo modelo desenvolvido, este também apresenta limitações:

- 1) A superfície do adsorvente deve ser energeticamente homogênea
- 2) Não são consideradas interações entre os adsorbatos
- 3) Moléculas da segunda camada em diante são equivalentes energeticamente
- 4) O número de camadas adsorvidas é infinito na pressão de saturação

Como essas limitações tornam o modelo incapaz ser aplicado em inúmeros sistemas, várias modificações já foram aplicadas ao modelo inicial. Com isso, novos parâmetros foram incluídos, resultando em equações muito mais complexas e com pouca utilidade prática, apesar da importância teórica.

Apesar das limitações, o modelo BET é ainda hoje o mais usado na prática para determinações de área superficial. A chamada área superficial específica BET,  $S_{\text{BET}}$ , pode ser calculada a partir do valor  $V_m$  previamente obtido, através da seguinte equação:

$$S_{\text{BET}} = (V_m \cdot L \cdot A_m \cdot 10^{-19}) / 22414 \quad (9)$$

onde  $L$  é o número de Avogadro e  $A_m$  é a área, em  $\text{nm}^2$ , ocupada por cada espécie adsorvida na monocamada. Como o valor de  $A_m$  não pode ser medido separadamente, ele é estimado admitindo que as espécies da monocamada estão empacotadas hexagonalmente e a densidade de empacotamento é igual à densidade do adsorbato no meio. Essas condições só seriam totalmente correspondidas se o gás utilizado só adsorvesse fisicamente sobre o sólido, fato que não acontece na prática. O uso de gases inertes como nitrogênio ou argônio é a maneira mais eficaz de tentar seguir ao máximo as limitações do modelo.

Mesmo sendo um modelo limitado e com imposições práticas não muito simples de lidar (descritas no capítulo 3, item 3.2.1), a isoterma BET é capaz de prover valores confiáveis de área superficial para inúmeros substratos.



### 2.1.5 Espectroscopia Eletroacústica

Os efeitos acústicos e eletroacústicos são tidos como boas ferramentas para caracterização de partículas em sistemas dispersos. Dukhin e Goetz<sup>18</sup> revisaram 75 artigos que estudam tanto o uso bem como a base teórica das técnicas. O artigo cita ainda uma revisão anterior, feita por McClements<sup>19</sup>, onde mais 127 artigos relacionados são discutidos. Apesar de já muito discutida, vale a pena deixar claro a base teórica com suas limitações e a maneira de como a técnica foi utilizada neste trabalho.

A espectroscopia acústica envolve fenômenos como atenuação, velocidade do som e impedância acústica e analisa somente a variação nas propriedades das ondas sonoras de suspensões coloidais. Nela, o som é utilizado tanto como fonte de excitação, bem como resposta analisada. Quando um sólido em suspensão recebe uma onda sonora, as partículas não vibram prontamente na mesma frequência, uma vez que a partícula e sua camada de solvatação possuem uma certa massa, o que obviamente retarda a resposta. Assim, essa diferença entre as ondas sonoras pode ser analisada sob vários aspectos, que estão diretamente relacionados às características do sistema em questão.

Com base nos fenômenos sonoros discutidos acima, foi desenvolvida a espectroscopia eletroacústica. A espectroscopia eletroacústica une fenômenos elétricos aos acústicos e pode ser usada de duas maneiras: análise da amplitude eletrosônica (ESA) ou análise do potencial de vibração coloidal (CVP). A amplitude eletrosônica (ESA) é avaliada quando uma suspensão coloidal é submetida à ação de um campo elétrico. As partículas em suspensão tendem a se movimentar, gerando uma onda sonora, que é a resposta analisada. Para o caso do potencial de vibração coloidal (CVP), a suspensão recebe uma onda sonora, que movimenta as partículas. O potencial elétrico gerado pelo movimento de cargas é então medido. O presente trabalho fez uso da técnica ESA, que será brevemente discutida nos próximos parágrafos.

Em uma suspensão coloidal estável, as partículas do sólido contêm íons adsorvidos na superfície. No caso de uma suspensão aquosa de óxido de estanho, que é um óxido anfótero, a adsorção de moléculas de água gera sítios ácidos e básicos na superfície. Esses íons, em conjunto com seus contra-íons, levam à formação da dupla camada elétrica. Um modelo de dupla camada bem adequado à situação foi proposto por Stern. Este modelo

combina os modelos anteriores de Helmholtz (dupla camada compacta) e de Goüy-Chapmann (dupla camada difusa), conforme a figura 2.6. Como pode ser visto, os contra-íons estão mais compactados nas proximidades da superfície do óxido, formando a camada de Helmholtz. Aumentando a distância da superfície, os contra-íons vão voltando a se distribuir como em todo o resto do eletrólito/solvente. Essa camada difusa foi descrita por Goüy e Chapmann. A diferença de potencial que se forma entre a superfície da partícula e a solução pode ser dividida em duas contribuições: o potencial da camada de Helmholtz e o potencial da camada difusa (Goüy-Chapman).

Quando a partícula se movimenta, parte dos íons adsorvidos é arrastada e uma outra diferença de potencial se forma. Esse potencial refere-se ao plano de cisalhamento entre a camada que foi arrastada e a que ficou e é chamado de potencial zeta ( $\zeta$ )<sup>20</sup>. Dependendo do tipo e da quantidade de íons presentes nas diferentes camadas, é possível que o potencial zeta seja nulo. Quanto uma interface atinge essa condição, temos o chamado ponto isoelétrico da superfície, *iep*. Em uma interface SnO<sub>2</sub>|água, os sítios ácidos e básicos presentes na superfície do óxido influem diretamente no *iep*. Com isso, a análise do *iep* torna-se uma boa ferramenta para identificar modificações na interface do óxido de estanho.

A medida ESA submete a suspensão a um campo elétrico, que faz com que as partículas se movimentem por eletroforese. Essa movimentação gera uma onda sonora, que depende das propriedades da interface do material. Utilizando corrente alternada em altas frequências, da ordem de MHz, torna-se possível obter uma onda bem definida, facilitando a aquisição e interpretação do espectro. A detecção da onda é feita através de um transdutor piezoelétrico. A energia acústica gerada pela onda depende da mobilidade dinâmica da partícula. Partículas grandes são mais difíceis de movimentar e vice-versa. Assim, é possível estabelecer uma relação entre mobilidade e o sinal acústico (ESA)<sup>21</sup>:

$$\mu_d = \frac{ESA}{\phi \Delta\rho c} \quad (10)$$

onde  $\mu_d$  é a mobilidade dinâmica,  $\phi$  é a fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente,  $\Delta\rho$  a diferença de densidade entre as partículas e o solvente e  $c$  é a velocidade do som no solvente.

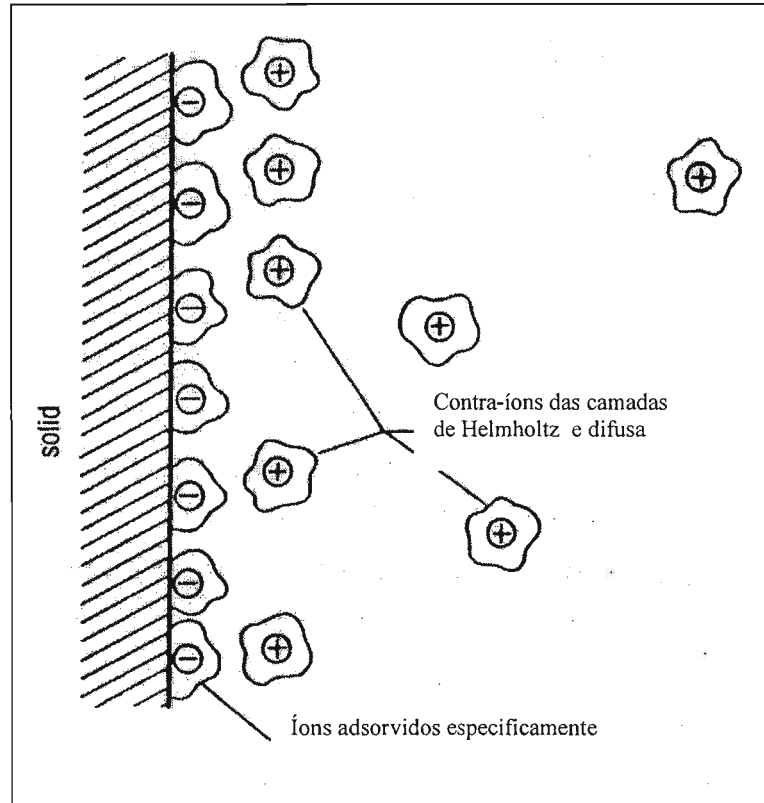


Figura 2.6: Modelo para a formação de dupla camada elétrica na superfície de um sólido em suspensão<sup>78</sup>.

A relação entre a mobilidade e o potencial zeta ( $\zeta$ ) foi descrita por O'Brien<sup>22</sup>:

$$\zeta = \mu_d \eta G(\alpha)^{-1} \varepsilon^{-1} \quad (11)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do solvente,  $\varepsilon$  a permissividade dielétrica do solvente e  $G(\alpha)$  um termo que corrige o efeito da inércia das partículas no campo elétrico, que atua reduzindo a amplitude de velocidade do movimento da partícula. Esse termo depende da frequência do campo aplicado, do raio da partícula e da viscosidade do solvente. Com isso, através das equações 10 e 11 é possível estabelecer uma relação entre o sinal acústico, a mobilidade e o potencial zeta.

Na técnica aplicada neste trabalho, a aquisição do sinal acústico é feita durante uma titulação potenciométrica de uma suspensão aquosa dos diferentes pós de óxido de estanho estudados. Mas o que vem a ser a titulação potenciométrica de uma suspensão aquosa? Quando a superfície de uma partícula apresenta densidade de carga negativa, por exemplo, a adição gradativa de  $H^+$  leva à neutralização desta carga, da mesma forma que uma titulação ácido-base. Em outras palavras, a variação do pH do meio afeta diretamente o potencial zeta das partículas em suspensão. E se a suspensão estiver sob ação de um campo elétrico? A movimentação da partícula sob a ação do campo vai variando com a adição de ácido. Assim, unindo a variação do pH com a presença de um campo elétrico, é possível alterar a mobilidade e o potencial zeta da espécie em suspensão.

Com relação à técnica utilizada, vale ressaltar que o equipamento possui também um condutivímetro, que permite acompanhar também a evolução da condutividade da solução. Um outro fator importante é o controle da temperatura da suspensão, uma vez que variações de temperatura têm grande influência sobre a onda sonora gerada e sobre a viscosidade e a condutividade da suspensão.

## 2.2 Revisão Bibliográfica

### 2.2.1 Óxido de Estanho – Aspectos Químicos Gerais

O (di)óxido de estanho é um composto químico de fórmula  $\text{SnO}_2$  que pode ser classificado como um óxido anfótero. O nome do seu mineral é cassiterita e apresenta célula unitária com seis átomos, sendo quatro de oxigênio e dois de estanho, como pode ser visto na figura 2.7. A estrutura é tetragonal do tipo rutilo, com grupo espacial  $D_{4h}^{14}$ . A face mais estável do cristal de  $\text{SnO}_2$  corresponde ao plano [110], segundo o estudo mostrado por Marley e colaboradores<sup>23</sup>, que mostra que esta face contribui para a redução do excesso de energia livre de superfície. Cada átomo de estanho está cercado por seis átomos de oxigênio, arranjados nos vértices de um octaedro. Cada átomo de oxigênio, por sua vez, está cercado por três átomos de estanho, arranjados nos vértices de um triângulo equilátero. Os parâmetros de rede são  $a = b = 4,737 \text{ \AA}$  e  $c = 3,185 \text{ \AA}$ . O íon  $\text{O}^{2-}$  apresenta raio iônico de  $1,40 \text{ \AA}$  e o íon  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $0,71 \text{ \AA}$ <sup>24</sup>.

O material apresenta características de semicondutor do tipo n, com *band gap* em torno de  $3,6 \text{ eV}$  e com resistividade que varia entre  $10^{-4} - 10^6 \Omega \text{ cm}$ . Vale ressaltar que esta faixa de valores é menor do que geralmente se espera para semicondutores ( $10^{-3} - 10^9 \Omega \text{ cm}$ ). Além disso, existe ainda a transparência na região do visível de até 97 %, esta sendo atingida quando o material é aplicado na forma de filmes com espessura entre  $0,1$  e  $1 \mu\text{m}$ <sup>25</sup>. Com tudo isso, o material é largamente estudado no meio científico e aplicado em novas tecnologias, pois são raros os materiais que apresentem transparência e condutividade simultaneamente.

As principais aplicações tecnológicas do  $\text{SnO}_2$  envolvem o seu uso na forma de filmes finos ou espessos. Muitos trabalhos recentes<sup>12, 13, 26-30</sup> tratam do desenvolvimento de sensores químicos para detecção dos mais variados compostos químicos na fase gasosa: etanol, metanol,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , entre outros. Além do uso como sensor, o óxido de estanho está presente em várias outras aplicações, já em uso ou ainda em desenvolvimento, como por exemplo: *displays* de cristal líquido, equipamentos de energia solar, célula a combustível e baterias de íon lítio, além de estar devidamente inserido no contexto da nanotecnologia. Inúmeros trabalhos trazem rotas sintéticas e caracterização de

óxido de estanho nanoestruturado. Um dos interesses destes estudos está diretamente ligado aos sensores, onde partículas de dimensões nanométricas são muito bem-vindas, uma vez que o aumento da área superficial acaba por melhorar muito a sensibilidade dos mesmos. Com tudo isso, o material pode ser qualificado cientificamente como, no mínimo, muito versátil.

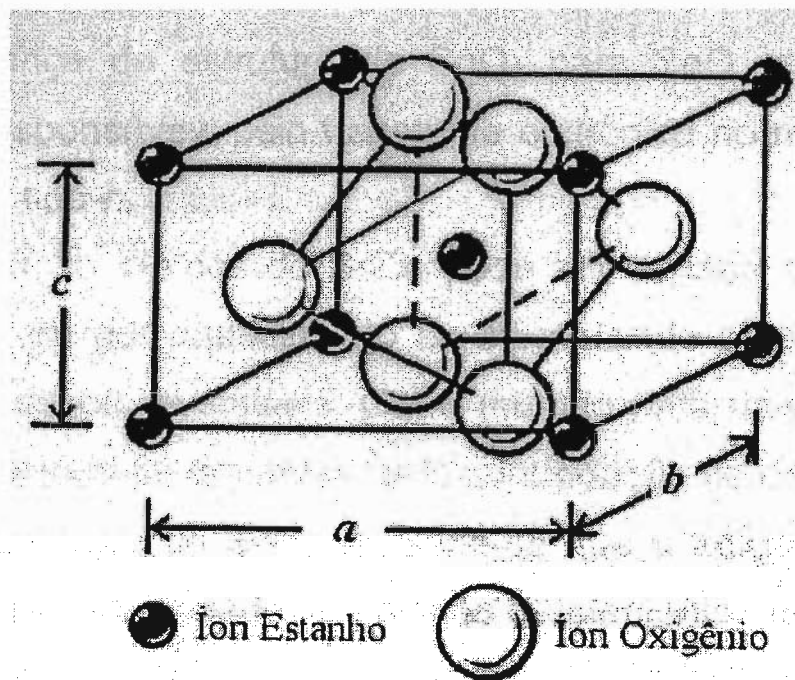


Figura 2.7: Célula unitária do cristal de óxido de estanho

### 2.2.2 Características Eletroquímicas do SnO<sub>2</sub>

O óxido de estanho possui excelentes características para ser aplicado como eletrodo. Enquanto suas propriedades cerâmicas lhe conferem resistência mecânica, as propriedades químicas lhe atestam estabilidade nos mais diversos meios. Isso tudo sem contar com o atrativo mais difundido do material: a coexistência de transparência e condutividade. Uma revisão minuciosa sobre trabalhos envolvendo estudos eletroquímicos do óxido de estanho publicados até o ano de 1998 foi elaborada por C. Longo<sup>31</sup>. De 1998 até o presente mais nada relevante foi publicado sobre o comportamento eletroquímico básico do material. As publicações mais recentes são todas focadas em aplicações tecnológicas do material, algumas das quais discutidas nos próximos itens deste capítulo. Uma breve discussão sobre os pontos mais importantes será apresentada nos próximos parágrafos.

Os primeiros estudos eletroquímicos divulgados sobre o material tratam sobre a aplicação do vidro condutor (vidro revestido com SnO<sub>2</sub>), na época já conhecido, como um eletrodo transparente e datam do fim da década de 60. O uso de um eletrodo transparente permitia que estudos de reações redox fossem acompanhados espectrofotometricamente. A partir daí, diversos autores começaram a investigar as respostas eletroquímicas do material, com estudos focando os mais diversos aspectos. Inicialmente, verificou-se que alguns processos eletródicos estavam ligados aos equilíbrios estabelecidos nos sítios Sn-OH superficiais. Além disso, concluiu-se também que a polarização catódica levava à redução do SnO<sub>2</sub>. Merece ser destacado que o material sempre era estudado na forma de filme e que em meados da década de 70 já havia eletrodos de filmes de SnO<sub>2</sub> comerciais disponíveis.

No fim da década de 70, alguns estudos envolvendo SnO<sub>2</sub> começaram a seguir um novo rumo. Investigações das propriedades fotoeletroquímicas de tais eletrodos transparentes mostravam um novo tipo de aplicação para o material: o uso em células solares. Mostrou-se que era necessária a modificação da superfície do SnO<sub>2</sub> com corantes sensibilizadores, que absorveriam fótons e injetariam elétrons na banda de condução do semicondutor. Um dos principais problemas enfrentados, comum à maioria das células solares, era a baixa eficiência de conversão. Uma solução para o aumento da eficiência veio em meados da década de 90, quando a preparação dos filmes envolvia a produção de

partículas nanométricas, para que a área superficial fosse maior. A produção e aplicação de SnO<sub>2</sub> nanoestruturado está melhor discutida no próximo item – 2.2.3.

A caracterização eletroquímica dos filmes de SnO<sub>2</sub> envolveu o estudo da reversibilidade de reações, usando diversas sondas eletroquímicas, como os pares redox Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, entre outros. Em geral, a reação estudada era a do par Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> / Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Quando realizada sobre eletrodo metálico, esta apresenta comportamento reversível bem claro (densidades de corrente iguais para os picos catódico e anódico e separação de picos de aproximadamente 57 mV). Entretanto, quando realizada sobre eletrodos de SnO<sub>2</sub>, a cinética da reação mostrou-se muito dependente das propriedades do eletrodo, que dependem do método e das condições de preparação.

A reversibilidade de reações redox sobre eletrodos de filme de SnO<sub>2</sub> depende também da natureza do substrato. Utilizando titânio, por exemplo, é possível obter um comportamento similar ao dos eletrodos metálicos. Contudo, o tratamento do metal deve ser cuidadoso, pois se houver formação de película de óxido na superfície onde o SnO<sub>2</sub> será suportado, a resposta já não é tão boa. No caso de eletrodos transparentes, onde geralmente os filmes são suportados sobre vidro, a cinética das reações redox mostrou-se mais lenta. Para o par Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, por exemplo, a redução ocorre em potencial similar ao observado sobre eletrodo de Pt. Porém, a oxidação ocorre em potenciais muito mais anódicos que o esperado. Tal fato está diretamente relacionado com as características de um semicondutor tipo *n*.

Para tentar entender melhor o comportamento dos eletrodos de filme de SnO<sub>2</sub>, é importante conhecer os fenômenos que ocorrem numa interface semicondutor | eletrólito. O contato do material com a solução leva à formação de três regiões de potencial. No lado do eletrólito o potencial varia através das camadas de Helmholtz e difusa (descritas no item 2.1.5). No lado do semicondutor, também existe uma camada de carga espacial difusa, onde o potencial varia lentamente a partir do valor estabelecido na superfície até o valor efetivo do interior do sólido. Esta camada é conhecida como região de carga espacial. Entretanto, dependendo do potencial aplicado, é possível que não exista variação de potencial entre a superfície e o interior do eletrodo. O potencial que satisfaz esta condição é chamado de potencial de banda plana (E<sub>FB</sub>). Para um semicondutor tipo *n*, caso do óxido de estanho, quando o potencial aplicado é maior que o E<sub>FB</sub>, a região de carga espacial fica mais pobre



em portadores de carga, formando a chamada camada de depleção, que dificulta os processos de transferência de carga. Inversamente, para potenciais menores que o  $E_{FB}$ , a região de carga espacial é enriquecida com portadores de carga, o que facilita reações de transferência de carga.

Inicialmente, esperava-se que as reações de transferência de carga ocorressem através dos elétrons da banda de condução. Porém, os potenciais onde ocorrem as reações redox estudadas são maiores que o  $E_{FB}$  do material. A formação da camada de depleção torna-se uma grande barreira a transferência de elétrons. Assim, a ocorrência de transferência de carga sobre eletrodos de  $SnO_2$  foi explicada por um modelo teórico que envolve o tunelamento de elétrons. Alguns estados eletrônicos serviriam como um degrau intermediário para o tunelamento entre o eletrodo e as espécies redox. A distribuição desses estados não seria uniforme devido a policristalinidade do material.

Estudos de polarização catódica e anódica em eletrólitos inertes também foram realizados. Eletrodos transparentes oferecem janela de potencial maior que os suportados sobre metais. Tal fato é atribuído à diferença de porosidade entre os eletrodos. Os filmes suportados sobre vidro em geral são menos porosos, oferecendo menor número de sítios catalíticos para as reações de desprendimento de  $O_2$  (RDO) e  $H_2$  (RDH), entre outras que podem ocorrer. A variação da força iônica do eletrólito e a presença de aditivos também podem afetar o tamanho da janela de potencial.

Uma informação importante obtida deste tipo de estudo envolve a destruição do eletrodo. Quando o eletrodo é submetido à polarização catódica, pode haver formação de  $SnO$  ou até mesmo  $Sn$ . Existe também a possibilidade da formação de hidróxidos. Assim, essa limitação pode impossibilitar o uso do eletrodo para algumas aplicações. No caso de estudos sob polarização anódica, duas conclusões podem ser tiradas. Uma mostra que a RDO não depende da espessura da região de carga espacial, o que implica com que a transferência de carga não seja a etapa determinante da velocidade de um dado processo redox. A etapa determinante estaria ligada a processos de adsorção na superfície. A outra mostra que, na primeira varredura de potencial em um eletrodo novo, a RDO ocorria em potenciais muito menores que nas varreduras posteriores. Aparentemente, esse fato pode estar relacionado com a superfície não-estequiométrica do eletrodo recém preparado, que deveria oferecer mais sítios catalíticos para a RDO. Ao submeter o eletrodo a várias

varreduras, a superfície vai se tornando estequiométrica, reduzindo o número de sítios catalíticos disponíveis.

### 2.2.3 Preparação e Aplicações do SnO<sub>2</sub> Nanoestruturado

Segundo estudo apresentado por G. Padeletti e P. Fermo<sup>32</sup>, as nanopartículas já eram aplicadas na época do Renascimento. Os artistas utilizavam cobre e prata de tamanho nanométrico na decoração de peças cerâmicas, em uma técnica conhecida como “lustre”, onde as cores obtidas eram impressionantes. Além disso, os autores mostraram que as cores obtidas dependiam, entre outros fatores, do tamanho das partículas. No caso do óxido de estanho, o tamanho das partículas pode influir, por exemplo, na sensibilidade de um sensor ou na capacidade de uma bateria. Assim, muitos estudos publicados buscam a obtenção de SnO<sub>2</sub> nanoestruturado. Como o escopo destas publicações é muito vasto, nos próximos subitens estão discutidos apenas os trabalhos mais relevantes relacionados à preparação e aplicação de SnO<sub>2</sub> nanoestruturado para sensores e baterias de íon-lítio. Apesar do presente trabalho não incluir nenhum estudo relativo a sensores ou baterias, uma revisão bibliográfica sobre essas aplicações é de grande valia, pois dependem muito do conhecimento e do controle da microestrutura do SnO<sub>2</sub>. Além disso, tais assuntos estão relacionados com alta tecnologia, o que torna interessante conhecê-los melhor.

#### 2.2.3.1 Sensores à base de SnO<sub>2</sub>

As primeiras publicações sobre nanopartículas do material datam de meados da década de 90. Ansari e colaboradores<sup>29</sup> produziram filmes nanoestruturados de SnO<sub>2</sub> suportados sobre alumina pelo método sol-gel. A temperatura de calcinação foi variada entre 300 e 950° C. Conseqüentemente, o tamanho de grão obtido cresceu de 21 para 46 nm, seguindo o aumento da temperatura. O material serviu de base para um sensor de H<sub>2</sub>, que apresentou melhor sensibilidade para menores tamanhos de grão. Porém, mesmo a sensibilidade apresentada com os grãos maiores foi melhor que as reportadas em estudos anteriores, segundo os autores.

Um outro trabalho, mais recente, apresentado por Vuong e colaboradores<sup>33</sup>, também explora com sucesso o SnO<sub>2</sub> como sensor para H<sub>2</sub>. Entretanto, além dos filmes, os autores também exploraram o comportamento dos pós, obtidos pela secagem de um sol de SnO<sub>2</sub>. Foi observado que era possível controlar o tamanho do cristalito entre 6 e 15 nm somente variando a porcentagem de SnO<sub>2</sub> no sol.

Varghese e Malhotra<sup>28</sup> produziram filmes suportados sobre vidro, aonde o tamanho do grão chegou a 4,5 nm. Os filmes foram produzidos via *dip coating*, mergulhando o substrato em uma solução de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O em etanol, sendo depois submetido ao tratamento térmico em duas etapas: secagem a 150° C por 30 minutos e calcinação a 500° C por 6 h. O filme foi aplicado como sensor para vapores de etanol, obtendo ótima sensibilidade e rapidez de resposta abaixo de 10 s.

Óxido de estanho nanocristalino também foi estudado como sensor de CO. Jin e colaboradores<sup>12</sup> produziram filmes suportados sobre silício via *spin coating* a partir de um sol de óxido de estanho. A temperatura de calcinação variou entre 500 e 800° C. Os tamanhos de grão variaram entre 7 e 15 nm. Mais uma vez, o desempenho do sensor foi ótimo, mostrando alta sensibilidade, rapidez de resposta e reprodutibilidade.

Ainda no campo de sensores, Zhang e Liu<sup>27</sup> estudaram o comportamento de pastilhas compostas por uma mistura de SnO<sub>2</sub> com CuO. O controle do tamanho de grão foi feito variando a temperatura de calcinação entre 800 e 1200° C. A dimensão de partícula variou de 20 nm a 6 µm. As pastilhas foram avaliadas como sensor para NO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, demonstrando boa resposta. O trabalho discute ainda a influência do aditivo, no caso o CuO. Segundo os autores, durante a calcinação o Cu<sup>2+</sup> pode ser reduzido a Cu<sup>+</sup>. Este último, por sua vez, desempenha um importante papel no mecanismo de detecção de NO e CO<sub>2</sub> apresentado.

Karthigeyan e colaboradores<sup>26</sup> produziram filmes suportados sobre silício, calcinados a 600° C. O tamanho do grão obtido ficou em torno de 15 nm. O material foi aplicado como sensor para NO<sub>2</sub>. A sensibilidade de detecção foi boa, porém as respostas obtidas foram lentas. Mesmo assim, vale destacar que a temperatura de operação do sensor foi baixa, 130° C, bem menor do que as temperaturas aplicadas em outros estudos (ao redor de 300° C). Baixas temperaturas são bem-vindas em sensores para FET's (transistor de efeito de campo), uma vez que equipamentos que usam silício não operam a mais de 200°C.

### 2.2.3.2 SnO<sub>2</sub> para Baterias de Íon-Lítio

A demanda atual por acumuladores de energia avançados é muito grande e crescente. Inúmeros avanços tecnológicos dependem de baterias, sendo que alguns estão diretamente ligados a problemas de poluição. Veículos híbridos, veículos elétricos, energia rural, aplicações aeroespaciais e eletrônicos miniaturizados são alguns exemplos de sistemas que dependem de baterias.

Baterias de íon-lítio (Li-ion) são atualmente a última palavra em acumuladores de energia, devido ao baixo peso atômico do metal e das altas tensões atingidas. Dependem de um fenômeno chamado “intercalação”, que é a inserção reversível de espécies estranhas, no caso o Li<sup>+</sup>, em sólidos, sem que a estrutura destes seja alterada. Quanto maior o número ciclos inserção/remoção, melhor será o ciclo de vida da bateria. A quantidade de lítio que pode ser intercalada também é um fator importante, pois é a responsável pela capacidade da bateria.

O uso de compostos de estanho começou a ser estudado como anodo neste tipo de bateria quando em 1997 a empresa Fujifilm Celltec anunciou pela primeira vez a intenção de fabricar baterias Li-ion com esse novo tipo de composição. Com isso, estudos básicos sobre tais compostos começaram a surgir. No mesmo ano, Courtney e Dahn<sup>34</sup> publicaram um trabalho que envolve o estudo eletroquímico das reações do Li com compósitos de SnO<sub>2</sub>. As reações foram acompanhadas *in-situ* via difração de raios-X. Esse tipo de acoplamento foi o responsável pela detecção das diferentes fases cristalinas formadas durante os processos eletroquímicos. O trabalho mostrou que o mecanismo de funcionamento do anodo não depende só da intercalação, pois foram constatados fortes indícios de formação de ligas Li-Sn. Segundo os autores, a liga pode se conformar em fases cristalinas, sendo que algumas apresentam diferenças estruturais incompatíveis com etapas anteriores do processo, o que leva ao surgimento de rachaduras e quebras na estrutura. Essa observação experimental foi apontada como a responsável pela perda de capacidade da bateria após uma batelada de ciclos carga/descarga. Foi apresentado um mecanismo provável para formação das diferentes ligas.

Em 1998 e 1999, Brousse e colaboradores<sup>35,36</sup> constataram comportamento parecido ao submeter um eletrodo de filme de SnO<sub>2</sub> suportado sobre aço a vários ciclos

contra um eletrodo de lítio metálico, em eletrólito contendo  $\text{Li}^+$ . Utilizando voltametria cíclica, foi possível observar que somente o primeiro ciclo era irreprodutível, indicando que alguma mudança estaria acontecendo no primeiro contato do lítio com o óxido de estanho. Diferentes técnicas de análise dos filmes foram empregadas, permitindo aos autores verificar que realmente havia formação da liga entre os metais. A capacidade reversível do sistema ficou em torno de 400 mAh/g, quase metade da capacidade teórica esperada para a liga com maior carga de lítio possível,  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_4$  (782 mAh/g). Com isso, os autores concluíram que nos ensaios realizados não foi possível formar ligas Li-Sn com tanta carga de lítio assim. Apesar da durabilidade da bateria ter ficado em torno de 400 ciclos, a integridade mecânica dos filmes de  $\text{SnO}_2$  foi assegurada por mais de 500 ciclos. Com isso, a perda de capacidade foi atribuída à degradação de eletrodo de lítio metálico e também da perda de solvente por evaporação, já que o sistema não era selado.

Em 2000, Alcántara e colaboradores<sup>37</sup> utilizaram, ao invés de filmes, pastilhas de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Al como anodos da bateria Li-ion. A preparação dos pós seguiu uma rota similar à utilizada no presente trabalho. O desempenho obtido foi claramente inferior às anteriores, com capacidade de descarga em torno de 200 mAh/g e durabilidade de aproximadamente 30 ciclos. Apesar dos resultados inferiores, o trabalho merece destaque não só pelo uso de pastilhas, mas também por mostrar a influência do uso de diferentes programas de queima e também da variação da quantidade de aditivo sobre o desempenho. Os resultados supracitados só foram obtidos modulando estas variáveis, visando chegar ao máximo de eficiência possível.

Uma completa revisão sobre os diversos tipos de anodos para baterias de íon Lítio foi publicado por J. Tirado<sup>39</sup>.

#### **2.2.4 Filmes de $\text{SnO}_2$ Dopados com Flúor**

Os primeiros estudos utilizando flúor como aditivo para o óxido de estanho datam da década de 80 e, mesmo assim, o número de publicações envolvendo o estudo do material hoje em dia ainda é grande. Em geral, o principal objetivo dos pesquisadores é a busca por melhorias na condutividade dos filmes, sem perda da transparência. Para tanto, diferentes

métodos de preparação são estudados. Nos próximos parágrafos estão discutidos os artigos mais relevantes e atuais sobre esse assunto.

Acosta e colaboradores<sup>40,41</sup> produziram filmes de SnO<sub>2</sub>:F suportados sobre vidro através da técnica de *spray pirólise*. Diferentes concentrações do aditivo foram empregadas, variando sua quantidade na solução a ser borrifada. Os resultados obtidos mostram que, para concentrações nominais de flúor entre 2 e 8 %, foi possível alcançar o mínimo valor de resistividade: 0,8 mΩ cm. A transmitância de radiação visível chegou a 85 % nas amostras com 20 % F, sendo que para as não-dopadas esse valor ficou em torno de 70 %. A análise por reação nuclear ressonante permitiu observar a distribuição do dopante na estrutura do filme, indicando que, para concentrações iniciais de até 10 %, o flúor consegue atingir maiores profundidades, ficando mais na superfície nas amostras mais dopadas. Além disso, micrografias eletrônicas dos filmes revelaram que o aumento de concentração de F colabora para que a superfície seja menos rugosa.

Ma e colaboradores<sup>42</sup> estudaram filmes de SnO<sub>2</sub>:F produzidos em larga escala por CVD, suportados sobre placas de vidro de 30 X 30 cm. A análise dos padrões de difração de raios-X (DRX) dos filmes mostrou que a orientação cristalográfica preferencial é afetada pela temperatura do substrato e pelo fluxo de F<sup>-</sup> utilizado no reator. Para amostras dopadas, o plano (110) é o preferencial. Com as condições de deposição ajustadas, a resistividade do material chegou a 0,5 mΩ cm, com transmitância de 90 % da radiação visível e 90 % de refletância de radiação infravermelha.

Resultados similares ao estudo anterior foram obtidos por Ray e colaboradores<sup>43</sup>, que também empregaram a técnica de CVD para deposição dos filmes. Entretanto, na seqüência do estudo, o mesmo grupo apresentou um trabalho onde os filmes foram preparados pelo método sol-gel<sup>44</sup>. A deposição do gel foi feita por *dip coating* e o material foi então submetido ao tratamento térmico. A repetição desta rotina leva a formação de multicamadas. Das temperaturas de calcinação estudadas, a que proveu melhor comportamento aos filmes foi 400°C. Além disso, foi mostrado também que o aumento do número de rotinas *dip coating* / calcinação melhora a cristalinidade dos filmes. Comparando-se as duas técnicas de preparação estudadas pelos autores, os valores de transmitância de radiação visível são similares. Entretanto, a resistividade dos filmes

preparados via sol-gel / *dip coating* foi 10 vezes maior do que a dos filmes preparados por CVD.

Shanthi e colaboradores apresentaram um trabalho bem completo sobre a preparação de filmes SnO<sub>2</sub>:F por *spray pirólise* suportados sobre vidro<sup>45</sup>. Variando os parâmetros experimentais da técnica, tais como concentração de SnCl<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>F na solução a ser borrifada (solução-mãe), distância entre o substrato e o borrifador, fluxo de ar e temperatura do substrato, foi possível variar o comportamento do filme obtido e também avaliar a influência de cada parâmetro. A temperatura ótima do substrato ficou em torno de 425°C. De posse destas informações, um trabalho seguinte<sup>46</sup> tratou somente sobre a influência da concentração de flúor sobre as propriedades elétricas, estruturais e ópticas dos filmes. Mais uma vez, os padrões de DRX mostraram estrutura policristalina com orientação preferencial (110) para a maioria dos filmes. Alguma perda de cristalinidade foi observada nos filmes mais dopados. Como a relação atômica F/Sn na solução-mãe chegou a 95 %, a estrutura pode ter sido deteriorada pelo excesso de flúor. O valor de resistividade mais baixo obtido foi 1,5 mΩ cm, para filmes provenientes de solução-mãe com relação F/Sn de 57 %. O índice de transmissão de radiação visível obtido para todos os filmes foi próximo, em torno de 88 %.

Soliman e colaboradores apresentaram um trabalho similar<sup>47</sup> ao de Shanti. Utilizando o mesmo método experimental, os autores estudaram também a variação da concentração de SnCl<sub>4</sub> (0,1 a 1,6 M) na solução a ser borrifada. Com soluções mais concentradas, observou-se redução tanto da resistividade quanto da transmissão de radiação visível do filme formado. Provavelmente, essas observações estão relacionadas com a espessura do filme formado. Determinou-se que a concentração ótima de SnCl<sub>4</sub> ficou em torno de 1,2 M. Para os estudos variando a concentração do aditivo, a relação molar F/Sn na solução-mãe que levou a formação de filmes menos resistivos foi similar a do trabalho de Shanti.

Um estudo bem interessante foi apresentado por Rizzato e colaboradores<sup>48</sup>. Trata-se de um tipo de aplicação diferente para os filmes de SnO<sub>2</sub>. Neste trabalho, os autores mostram que tais filmes servem como boa proteção para alguns tipos específicos de vidros, compostos por fluoretos de In, Zn e Zr, entre outros. Esses vidros são muito utilizados em aparelhos de transmissão ótica. Entretanto, sofrem corrosão em meio aquoso, já que alguns

de seus componentes são muito higroscópicos. Os resultados apresentados mostram que a deposição dos filmes por sol-gel melhorou muito a resistência à corrosão em meio aquoso. Como desvantagem, a aplicação do filme aumenta a porosidade da superfície, o que pode causar espalhamento da luz. Mesmo assim, os filmes ainda apresentaram índices de transparência aceitáveis, em torno de 75%.

Mwamburi e colaboradores<sup>49</sup> produziram filmes de SnO<sub>2</sub>:F suportados sobre alumínio via *spray pirólise*. O alumínio é muito utilizado como material refletor de radiação em células solares, mas diminui a eficiência do sistema devido a problemas com aquecimento. A presença do filme de óxido de estanho colaboraria para a melhor seleção da radiação captada, uma vez que o material é refletor de radiação IV, que não tem energia suficiente para ativar a célula fotovoltaica, mas aquece muito o aparato. Foram estudados filmes com diferentes espessuras e níveis de aditivo. Os resultados apresentados mostram que a presença do filme realmente melhora a rejeição de radiações não desejadas. Assim, espera-se que a eficiência de conversão da célula também melhore, apesar do trabalho não apresentar esse tipo de dado.

Cachet e colaboradores apresentaram dois trabalhos relevantes acerca de SnO<sub>2</sub>:F<sup>50,51</sup>. O primeiro sugere uma nova rota de preparação dos filmes, onde um único precursor é utilizado, no caso um organometálico contendo flúor e estanho em sua composição. Filmes suportados sobre vidro foram preparados tanto por *spin-coating*, como por *spray pirólise*. Os valores de resistividade obtidos em ambas as técnicas foram maiores que os dos trabalhos supracitados. Segundo os autores, o grande volume de material orgânico liberado durante o tratamento térmico pode ter deixado o filme muito poroso, o que dificulta a mobilidade de portadores de carga. A análise da composição dos filmes mostrou presença excessiva de carbono e diferenças entre a concentração de flúor dentro do grão e do contorno do mesmo. No segundo trabalho, um estudo eletroquímico do material é apresentado. Porém, o eletrodo estudado não é de filme. O pó proveniente da queima do precursor organometálico foi introduzido em um microeletrodo de cavidade. Ensaio de voltametria cíclica mostraram que o sistema é quasi-reversível para a reação Cl<sup>-</sup>/Cl<sub>2</sub> em meio de KCl 0,5 M. Além disso, o material apresentou boa estabilidade, mostrando respostas reprodutíveis quando submetido a longos períodos de imersão e a vários ciclos repetidos. O comportamento do sistema foi estudado também via espectroscopia de



impedância eletroquímica. Os diagramas de impedância foram modelados de acordo com um sistema relativo a eletrodos porosos, previamente proposto por um dos autores. Os resultados indicaram que o mecanismo da reação estudada é o mesmo que ocorre em eletrodos metálicos. Essa observação foi relacionada ao excesso de carbono no material, que estaria tendo um papel importante na transferência eletrônica, aproximando o comportamento do óxido ao de um metal.

Banerjee e colaboradores<sup>52</sup> produziram filmes de SnO<sub>2</sub>:F suportados sobre vidro via *dip-coating* de um sol-gel precursor. Vale destacar que, diferente da maioria dos outros trabalhos que usam sol-gel, os autores utilizaram HF ao invés de NH<sub>4</sub>F, como fonte de flúor. O uso do ácido, além de implicar em menor custo, também contribuiria para melhor incorporação dos átomos de F no filme, deixando-o mais uniforme quanto a espessura e resistividade. A menor resistividade obtida foi 1 Ω cm, obtida com relação molar F/Sn = 51 %, similar aos resultados de outros autores. Porém, a análise da composição dos filmes por EDX mostrou que o valor real de flúor incorporado no filme é muito menor, ao redor de 10 %. Provavelmente há evolução de flúor durante o processo de queima.

Kawashima e colaboradores<sup>53</sup> estudaram filmes mistos de ITO com SnO<sub>2</sub>:F, suportados sobre vidro e produzidos por *spray pirólise*. A primeira camada depositada foi a de ITO, sendo que o filme SnO<sub>2</sub>:F foi depositado sobre o anterior. Este tipo de construção seria útil para melhorar o desempenho de células solares que usam o ITO. Um dos problemas enfrentados é que em temperaturas acima de 300° C, a resistividade do ITO pode aumentar mais de três vezes, provavelmente pela diminuição das vacâncias de oxigênio. Assim, a camada de SnO<sub>2</sub>:F serviria como uma barreira ao oxigênio atmosférico, impedindo o preenchimento das vacâncias, mantendo a condutividade do ITO e a transparência do material final. Os resultados apresentados mostram que a idéia dos autores realmente funcionou. Os filmes compostos pelas duas camadas apresentaram resistividade em torno de 0,15 mΩ cm, similar à do filme de ITO somente e mantendo-se estável até temperaturas ao redor de 600° C. Já os filmes compostos só de ITO apresentaram resistividade inicial de 0,12 mΩ cm, passando a 0,45 mΩ cm quando submetido a temperaturas acima de 350° C. A transmitância de radiação visível observada para o filme misto foi similar à do filme só de ITO, em torno de 80 %.

Como foi visto, diversos métodos de preparação de filmes de óxido de estanho com diferentes quantidades de flúor já foram estudados. Dentre eles, o que apresenta melhores resultados é o método CVD. Entretanto, esse método é o mais complexo e caro. O uso de métodos mais simples, como o sol-gel, acaba sendo interessante, pois os resultados obtidos não são tão inferiores aos obtidos por CVD e o investimento é menor.

### 2.2.5 O Estado da Arte

Pesquisas mais recentes têm mostrado o potencial da combinação da bioquímica com a eletroquímica. Palecek e Jelen<sup>54</sup> apresentaram uma revisão sobre sensores de DNA. Atualmente, os chamados *biochips* são baseados em resposta de fluorescência. Tais dispositivos são aplicados na detecção de mutações gênicas e também para detecção de diferenças nos níveis de expressão gênica quando da ocorrência de doenças. Os mais modernos estudos terapêuticos estão sendo baseados no uso de tais dispositivos. Contudo, segundo os autores, a detecção eletroquímica tem se apresentado como uma melhor alternativa. Existe uma grande expectativa sobre o desenvolvimento de transdutores eletroquímicos para detecção de danos no DNA e também para determinação de seqüência de nucleotídeos em DNA e RNA. Mas o que tudo isso tem haver com o óxido de estanho?

Eletrodos com grande área superficial e geometria controlada são muito bem vindos para estes tipos de dispositivos. Assim, a construção de eletrodos nanoestruturados de SnO<sub>2</sub> tem sido alvo de estudos que envolvem o controle da geometria do material e também da imobilização de proteínas na superfície. Como exemplo de até onde estão chegando esses estudos, três trabalhos recentes estão discutidos a seguir.

Em 2001, Zheng e colaboradores<sup>55</sup> apresentaram um trabalho sobre a construção e a caracterização estrutural de um molde de nanofios de SnO<sub>2</sub>. Em uma membrana de alumina nanoporosa previamente preparada, estanho metálico foi depositado eletroquimicamente a partir de um banho aquoso contendo SnCl<sub>2</sub> e Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. Após deposição, o material foi submetido a tratamento térmico com temperaturas variando entre 550 e 650° C. Assim, foram obtidos os nanofios de SnO<sub>2</sub> presos à membrana de alumina. O diâmetro dos fios ficou em torno de 70 nm e o comprimento variou de centenas de nm até alguns µm.

Seguindo o mesmo tipo de estudo, em 2002 Xu e colaboradores<sup>56</sup> sintetizaram nanobastões de SnO<sub>2</sub>. A preparação dos mesmos envolveu a síntese de oxalato de estanho, que depois foi misturado com NaCl e calcinado a 800° C. O oxalato foi preparado a partir de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> misturados e dispersos em um surfactante (NP9/5), sendo esta suspensão tratada termicamente a baixas temperaturas. O produto foi lavado com água, depois etanol e finalmente etil éter. Diversos tipos de caracterização foram feitos, inclusive microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. O diâmetro médio do nanobastões ficou em torno de 30 nm, com comprimento de alguns μm. Segundo os autores, a escolha do surfactante é o ponto crucial da preparação dos nanobastões. Mais ainda, a rota química pode ser adaptada para outros óxidos.

Em 2003, Topoglidis e colaboradores<sup>57</sup> imobilizaram hemoglobina e citocromo-c em eletrodos nanoporosos de SnO<sub>2</sub>. Em trabalhos anteriores, os autores haviam utilizado TiO<sub>2</sub> e ZnO como eletrodos. Porém, os resultados não foram muito satisfatórios, uma vez que a condutividade destes não é tão boa quanto a do SnO<sub>2</sub>. A imobilização de proteínas sobre eletrodos permite tanto um estudo eletroquímico destas, bem como a produção de um biosensor. Neste trabalho, os autores apresentam bons resultados deste material aplicado como sensor para NO, uma vez que a hemoglobina reage especificamente com tal molécula. Além disso, o uso de eletrodos transparentes permite que o processo de imobilização seja acompanhado visualmente, já que a presença das proteínas traz cor ao eletrodo, e quantificado através de espectroscopia de absorção de UV-vis.

De acordo com o que foi discutido nos parágrafos anteriores, pode se ver que o óxido de estanho, apesar dos longos anos em que ele vem sendo estudado, ainda tem muito valor tecnológico e está perfeitamente encaixado no contexto científico atual. O ITO (mistura de SnO<sub>2</sub> e InO<sub>2</sub>), por exemplo, é hoje largamente aplicado em escala mundial, industrialmente e cientificamente, como material condutor transparente. E aparentemente, o óxido de estanho ainda vai ser de muita importância no futuro, em aplicações ligadas à biotecnologia, área que ainda está em fase inicial de desenvolvimento.

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Preparação dos materiais estudados

A preparação do óxido de estanho utilizado neste trabalho seguiu um método derivado da rota patenteada por Pechini<sup>58</sup>, que envolve a preparação de um precursor polimérico que é calcinado em uma etapa posterior. Logicamente, outros métodos de preparação são possíveis, como por exemplo o método sol-gel a partir da precipitação do SnO<sub>2</sub> partindo de uma solução de Sn IV e adição de amônia<sup>59</sup> ou também da hidrólise de alcoóxidos de Sn IV<sup>60</sup>. Também é possível produzir SnO<sub>2</sub> por CVD<sup>42,43</sup> – deposição química em fase de vapor – que exige equipamento apropriado. Uma das vantagens do método escolhido está na presença da cadeia polimérica. O uso de dopantes pode resultar em relações estanho/aditivo diferentes em partes de um mesmo filme ou mesmo em amostras distintas de um mesmo pó. A presença da rede polimérica permite uma ótima distribuição de aditivo, o que tende a melhorar a homogeneidade do produto final.

Como matérias primas, foram utilizados os seguintes reagentes, todos da marca *Synth*: ácido cítrico – HOC(CH<sub>2</sub> CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, ácido clorídrico concentrado – HCl, ácido fluorídrico concentrado – HF, ácido nítrico concentrado – HNO<sub>3</sub>, cloreto de estanho – SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, etileno glicol – HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH e solução de amônia concentrada – NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.

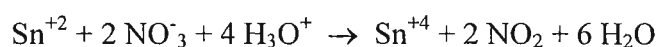
#### 3.1.1 O método Pechini

O primeiro passo envolve a síntese de citrato de estanho (II). O uso do citrato é interessante porque um contra-íon orgânico é mais facilmente eliminado na etapa de calcinação. Contra-íons inorgânicos, como sulfetos, cloretos, fluoretos e nitratos, são mais difíceis de serem eliminados e poderiam funcionar como aditivos indesejados.

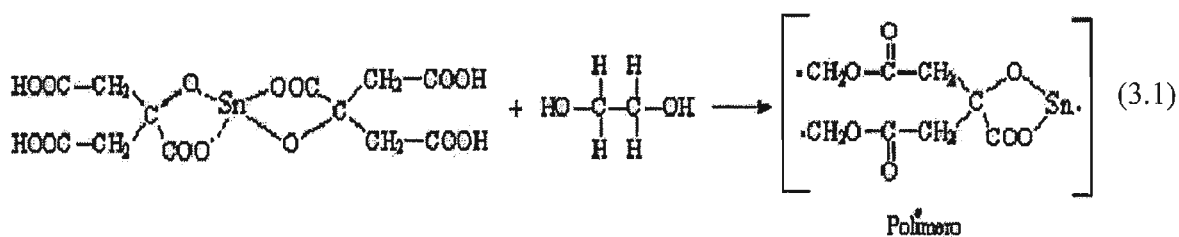
Em um litro de água, dissolveu-se ácido cítrico e cloreto de estanho em quantidade suficiente para chegar a uma concentração de 0,25 M do primeiro e 0,5 M do segundo. A precipitação do citrato de estanho foi promovida através da adição de solução de amônia 2 M, previamente preparada a partir da solução concentrada. Ao atingir pH = 3, a precipitação está completa. Em seguida, o precipitado deve ser filtrado em funil de Büchner

e lavado abundantemente com água (em torno de três litros), para total eliminação de amônia. A secagem do mesmo foi feita em estufa a 60° C. D. Gouvêa caracterizou espectroscopicamente este produto, mostrando os tipos de ligação química encontrados no composto e também a ausência de ligações do tipo N-H, fato que comprova a eficiência da etapa de lavagem<sup>61</sup>.

A rota derivada do método Pechini envolve o uso das seguintes porcentagens em massa dos reagentes: 47,7 % de ácido cítrico, 20,6 % de citrato de estanho e 31,7 % de etileno glicol. Inicialmente, o etileno glicol é aquecido a 70° C, para ajudar um pouco na dissolução do ácido cítrico, adicionado tão logo a temperatura tenha sido atingida. O próximo passo foi a introdução do citrato de estanho. Como este é pouco solúvel na solução em questão, ácido nítrico concentrado foi adicionado lentamente até total dissolução do precipitado. O processo foi efetuado em capela, uma vez que NO<sub>2</sub> é liberado da reação que ocorre. Além disso, pequenas quantidades de água foram adicionadas ao longo do processo de dissolução, para evitar que a temperatura excedesse 120° C. A reação química que ocorre no processo possivelmente é <sup>61</sup>:



Assim, foi obtido um polímero viscoso e transparente, que será chamado aqui simplesmente de resina, com a possível fórmula estrutural:



### 3.1.2 Obtenção dos pós

Para obtenção dos pós de óxido de estanho sem aditivos, a resina foi submetida a um tratamento térmico específico, dividido em duas etapas. Em todos os processos aqui descritos, utilizou-se atmosfera oxidante. Para tanto, foi bombeado ar para dentro do forno utilizando uma bomba de aquário comum. A primeira envolve aquecimento lento a  $1^{\circ}$  C/min. até atingir  $450^{\circ}$  C, mantendo esta temperatura por 4 horas. O aquecimento lento é importante para a total eliminação de compostos orgânicos de maneira homogênea e eficaz. Obtêm-se então um pó, que visivelmente ainda está muito carbonizado. Este material foi então desaglomerado em almofariz e submetido à segunda etapa do tratamento. Esta envolve um aquecimento a  $5^{\circ}$  C/min. até  $500^{\circ}$  C, que é mantido por 15 horas. Um pó fino foi obtido. Em ambas as etapas, o resfriamento foi feito de maneira lenta e natural, sem nenhum controle da taxa.

Para obtenção dos pós dopados, o chamado rendimento da resina – massa de  $\text{SnO}_2$  obtida após a queima – deve ser calculado, uma vez que os aditivos foram introduzidos na resina antes da primeira queima. As diversas resinas preparadas durante o estudo apresentaram rendimento entre 11 e 13 %. Assim, foi possível calcular a relação molar entre aditivo e estanho. Para a dopagem com flúor, foram obtidos pós com 1, 5, 10 e 20 % de F em mol. Para a dopagem com cloro, pós com 1, 2, 3, 5, 10, 15 e 20 % de Cl em mol foram produzidos. Inicialmente, pretendia-se estudar somente pós com 1, 5 e 10 % para ambos os dopantes. Entretanto, alguns resultados obtidos levaram à necessidade de estudar as outras concentrações citadas.

### 3.1.3 Obtenção das pastilhas

Pastilhas de  $\text{SnO}_2$  com e sem aditivos foram preparadas visando a construção de eletrodos porosos. Estes teriam sua resposta eletroquímica avaliada e comparada com as dos filmes. Além disso, a realização de medidas elétricas seria conveniente para avaliar o efeito dos dopantes sobre a condutividade do material.

As pastilhas foram preparadas através de prensagem uniaxial de 0,2 g de pó. A pressão utilizada foi de  $1 \text{ T/cm}^2$  durante dois minutos. Em seguida as mesmas foram

calcinadas a 500° C durante 4 horas, com taxa de aquecimento de 5° C/min, para melhorar a resistência mecânica. O uso de temperatura maior não seria conveniente; haveria risco de liberação dos fluoretos e cloretos do material. Além disso, o óxido de estanho é conhecido entre os ceramistas como um material com baixo índice de densificação. Sendo assim, a aplicação de temperaturas maiores não traria nenhuma vantagem, só riscos.

### 3.1.4 Obtenção dos filmes

Filmes de óxido de estanho com e sem aditivos foram preparados pelo método *dip coating*, onde o substrato é mergulhado na resina e retirado lentamente, com velocidade controlada. A técnica é muito divulgada e aplicada, uma vez que a simplicidade da mesma permite a preparação de filmes mesmo em laboratórios menos equipados. Foram utilizados dois tipos de substrato: lâminas de vidro (utilizadas para microscopia óptica) e filmes de ouro suportados sobre alumina com área de 6,4 cm<sup>2</sup>.

A limpeza dos substratos de vidro foi feita em ultrassom, com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, seguido por lavagem com água destilada e depois acetona. Os substratos foram então secos em estufa a 70° C. Já os substratos de ouro foram lavados com detergente à base de lauril éter sulfato de sódio, em seguida mantidos por 5 minutos sob agitação em solução de HNO<sub>3</sub> 10 % e, finalmente, mantidos em ultrassom por 5 minutos em álcool isopropílico.

Os substratos foram retirados da solução com velocidade controlada de 1mm/min. Feito isso, o material foi colocado sobre uma chapa aquecida a 150° C, para evaporar o excesso de água, passando para a seguinte etapa de queima: 300° C por 2 horas (1° C/min) seguido por 450° C por 2 horas (5° C/min). Este processo foi repetido por seis vezes, uma vez que a formação de multicamadas favorece a homogeneização do filme, além de aumentar a espessura<sup>63</sup>. Além disso, a viscosidade da resina deve ser controlada, mantida em torno de 5 cP. Se a resina estivesse muito viscosa, o filme formado teria péssima homogeneidade, podendo inclusive haver a formação de grãos visíveis a olho nu.

## **3.2 Caracterização dos pós**

### **3.2.1 Medidas de área superficial**

As medidas de área superficial foram realizadas no equipamento conjugado VacPrep 061 e Gemini III 2375 Surface Area Analyser, da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas em baixa pressão (~60 mTorr) e alta temperatura (250° C), para eliminar qualquer tipo de gás adsorvido, principalmente água. O método usado para efetuar as medidas envolve a adsorção-desorção de nitrogênio gasoso, sendo os dados obtidos tratados pelo modelo de isoterma BET, descrito no item 2.1.4.

### **3.2.2 Padrões de difração de raios-X**

A estrutura cristalina dos pós foi analisada em um difratômetro X Bruker AXS modelo D8 Advance. A radiação utilizada foi a  $K_{\alpha}$  do cobre, com  $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$ . O passo utilizado foi de  $0,02^{\circ}$  por segundo, no intervalo de  $20^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ .

### **3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho**

Foi aplicada a técnica de reflectância difusa (DRIFT). Esta técnica faz com que o feixe interaja na superfície dos pós, que por ser muito irregular, acaba por dispersar o mesmo. O feixe espalhado é então colimado para o detector. O equipamento utilizado foi o Nicolet mod. Magna 560. Não foi feito nenhum tipo de controle do ambiente, sendo que a câmara onde é realizado o ensaio foi mantida aberta, exposta ao ambiente da sala durante a aquisição dos dados. Medidas realizadas anteriormente mostraram que a diferença entre espectros obtidos controlando o ambiente da câmara e os obtidos com a câmara aberta, é mínima. A diferença é que o controle do ambiente da câmara requer muito mais tempo para o preparo e análise de cada amostra.



### **3.2.4 Análise Térmica**

A análise térmica foi realizada no aparelho Shimadzu mod. TGA 50, com as seguintes condições experimentais: atmosfera de ar natural com vazão de 50 mL/min. e taxa de aquecimento de 10° C/min. Dois tipos de pré-tratamento foram aplicados aos pós. No primeiro, as amostras foram mantidas em dessecador sob vácuo carregado com sílica gel, simulando um ambiente super seco. No outro, as amostras foram mantidas em dessecador sob vácuo carregado com água, para simular uma atmosfera bastante úmida. Em ambos, os pós foram mantidos no dessecador por mais de cinco dias.

### **3.2.5 Mobilidade Eletroforética Dinâmica**

As medidas foram realizadas no analisador eletroacústico Matec Applied Sciences mod. ESA 8000. Foram preparadas suspensões aquosas contendo 1 % em volume de pó. Como os pós ficam muito aglomerados após a calcinação, tais soluções foram mantidas por 20 horas em moinho de bolas, utilizando elementos de moagem em forma de esfera feitos de alumina densa. As titulações potenciométricas foram realizadas utilizando soluções de HNO<sub>3</sub> e KOH 2 M, preparadas a partir dos concentrados comerciais dos mesmos.

## **3.3 Caracterização das pastilhas**

As pastilhas de SnO<sub>2</sub> com e sem aditivos foram caracterizadas quanto à sua condutividade e comportamento eletroquímico.

### **3.3.1 Medidas de Resistividade**

Para as medidas de resistividade, vários testes foram feitos, utilizando multímetro e diferentes geometrias para a aquisição dos valores, e também medidas com aparelho de quatro pontas. Entretanto, a falta de reprodutibilidade levou ao uso de um método bem mais simples, onde o multímetro era conectado a um aparato de duas pontas, conforme a figura 3.1.

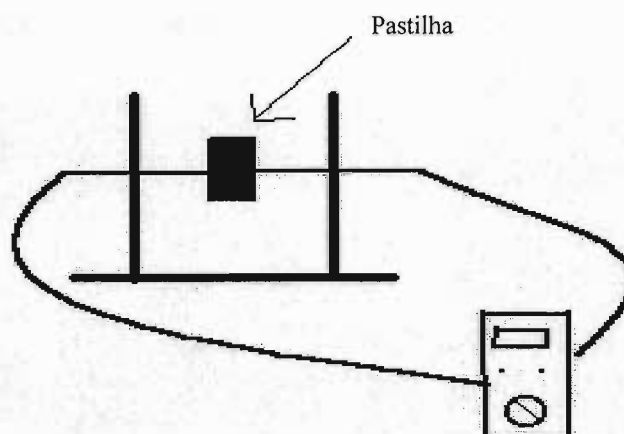


Figura 3.1: Esquema montado para medir a resistividade das pastilhas

### 3.3.2 Ensaios Eletroquímicos

Para a caracterização eletroquímica, construíram-se eletrodos com as pastilhas. O contato elétrico foi feito submetendo as pastilhas a um *sputter* de ouro em uma das faces, sendo que o fio responsável pela condução dos sinais de corrente foi devidamente colado com pasta de prata coloidal. Efetuado o contato elétrico, era necessário isolar o filme de ouro e a cola de prata. Para tanto, a moldagem de um corpo de resina epóxi foi a solução encontrada. Assim, o conjunto pastilha + fio foi colocado em uma fôrma cilíndrica de teflon, que era preenchida com a resina. Após o período de secagem da resina, o eletrodo pronto era simplesmente empurrado para fora da forma, já que a resina usada não adere ao teflon. Este tipo de construção permitiu também que o conjunto apresentasse boa resistência mecânica, uma vez que a pastilha ficou bem protegida pela resina.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no potenciostato EG&G Princeton Applied Research mod. 273A. Foi utilizado célula convencional de três eletrodos, sendo a referência Ag/AgCl e o contra-eletrodo um fio de Pt. Voltametria cíclica foi a técnica empregada.

### 3.4 Caracterização dos filmes

Inicialmente, os filmes preparados foram inspecionados em microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Sensores do INPE – S.J. dos Campos, da marca JEOL mod. JSM 5310. Apesar da pouca condutividade de algumas amostras, não chegou a ser necessário fazer *sputter* de ouro para aquisição das imagens. Os filmes também foram observados no microscópio eletrônico após alguns ensaios eletroquímicos específicos. Porém, desta vez foi utilizado um microscópio eletrônico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP; marca Cambridge Instruments mod. Stereoscan 240 com o EDS acoplado da marca Link Analytical.

Além da caracterização morfológica, os filmes também foram submetidos à caracterização eletroquímica. Os ensaios realizados seguiram o mesmo arranjo apresentado na seção anterior (3.3.2), à exceção da célula utilizada, mostrada na figura 3.2. Neste tipo de arranjo, somente uma pequena parte do filme ( $0,0177 \text{ cm}^2$ ) fica exposta à solução. Assim, tem-se diversos eletrodos com um só filme. Para tanto, basta variar a posição do filme. O volume total da célula é de 25 mL. Para a caracterização dos filmes suportados sobre vidro, foi necessário fazer o contato elétrico com pasta de prata coloidal sobre o filme de óxido. Para os filmes suportados sobre ouro, uma pequena superfície foi mantida sem filme. Assim, o contato pode ser feito diretamente sobre o ouro.

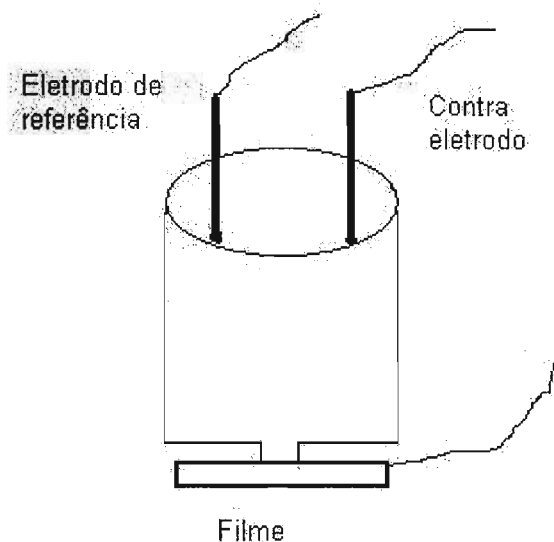


Figura 3.2: Célula eletroquímica utilizada para estudar os filmes de óxido de estanho. Volume total: 25 mL. Área exposta do filme:  $0,0177 \text{ cm}^2$ .

Os ensaios voltamétricos preliminares para os filmes suportados sobre vidro foram realizados em dois tipos de eletrólitos inertes:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M e  $\text{KCl}$  1 M (ambos Merck). Para os filmes suportados sobre ouro o eletrólito utilizado foi uma solução 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Synth) com pH ajustado em torno de 4,0 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os estudos prévios foram sucedidos por ensaios em solução contendo material eletroativo. Para tanto, foi utilizado o par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ , partindo de uma solução 1M  $\text{KCl}$  + 10 mM  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Ecibra). Além disso, uma solução simulando um ambiente agressivo natural também foi preparada:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  10 mM (Merck) com  $\text{pH} = 4$ .

Além disso, os filmes suportados sobre ouro foram investigados também por espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando um analisador de resposta de frequência da marca Solartron mod. 1260. A perturbação de tensão usada foi de 10 mV, sendo que foi aplicado potencial de 0,7 V vs.  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$ . A aplicação do potencial foi necessária para manter o sistema em estado estacionário. O eletrólito usado foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M, o que faz com que o potencial aplicado fique situado 0,6 V antes do início da RDO. A faixa de frequência investigada foi de 1 MHz até 5 mHz.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização dos pós

Os pós preparados passaram por diferentes tipos de análise de microestrutura e superfície. Esses estudos foram realizados com o intuito de avaliar os efeitos causados pela presença dos aditivos. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos nas próximas subseções.

#### 4.1.1 Medidas de área superficial

A medida da área superficial dos pós permite que a influência de aditivos sobre o crescimento das partículas seja avaliada. A presença dos dopantes resultou em aumento da área superficial, como era esperado, segundo o que foi discutido na seção 2.1.2. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4.1, que mostra a evolução da área superficial dos pós de óxido de estanho com diferentes quantidades de aditivo. Nota-se claramente o efeito do aditivo na área superficial do composto. Inicialmente, como já foi mencionado anteriormente, as concentrações de aditivo estudadas foram 1, 5 e 10 %. Como pode ser visto na figura 4.1, no caso dos pós dopados com flúor é possível notar uma certa tendência à saturação, entre 5 e 10 % de dopante. Já para o cloro, a impressão que se tem é que o efeito ainda está numa crescente. Daí surgiu a necessidade da preparação de pós com maior quantidade de dopante, no caso 20 %. Só assim foi possível chegar a uma conclusão mais clara. Como pode ser visto, o crescimento da área superficial ocorre até concentrações de aditivo em torno de 10 %, para ambos. Após esse valor, aparentemente há uma ligeira diminuição da área superficial com o aumento do dopante.

Como foi visto, a presença de aditivos implica em maiores áreas superficiais, i.e. menores tamanhos de partícula. Para tentar entender porque isso ocorre, é importante conhecer a equação que rege a cinética de evolução do tamanho da partícula durante a cristalização, que é geralmente definida como<sup>64</sup>:

$$a^n - a_0^n = kt \quad \text{onde } k = \frac{3Dc_0\gamma M}{4\rho RT} \quad (4.1)$$

onde  $c_0$  é a solubilidade da espécie no equilíbrio;  $a$ , o raio da partícula;  $t$ , o tempo;  $D$ , o coeficiente de difusão;  $\gamma$ , a tensão superficial;  $\rho$ , a densidade do material e  $n$ , um fator cinético. A equação mostra que o crescimento dos cristais depende de  $\gamma$  e de  $D$ . Lembrando o que foi discutido na seção 2.1.2, sabe-se que a presença de impurezas no sistema pode afetar a tensão superficial. Como as partículas estão ficando menores conforme a concentração de aditivo é aumentada, provavelmente a tensão superficial está ficando menor. A presença dos aditivos pode estar também afetando o coeficiente de difusão do SnO<sub>2</sub>. Os dopantes podem ser encarados como barreiras, que retardam o movimento das espécies. E como pode visto na equação (4.1), a redução de  $D$  também reduz a taxa de crescimento dos cristais.

Além disso, nota-se que o efeito da adição de flúor sobre a área superficial dos pós é mais efetivo, se comparado ao do cloro. O primeiro chega a promover um aumento de até 48 % na área, enquanto o segundo só chegou até 30 %. Então, pode-se concluir que o efeito da presença do flúor é mais pronunciado que o do cloro. O motivo dessa diferença deve estar ligado ao tamanho dos íons envolvidos no sistema. O fluoreto tem 1,33 Å e o cloreto, 1,88 Å. A incorporação dessas espécies no contorno de grão se dá através de substituição de íons O<sup>2-</sup>, presentes na rede cristalina do SnO<sub>2</sub>. Como o tamanho deste último é 1,40 Å, é coerente imaginar que a rede incorpore fluoreto com mais facilidade. E como foi discutido no parágrafo anterior, quanto mais impureza presente, mais afetada será a taxa de crescimento das partículas.

#### 4.1.2 Padrões de difração de raios X

A figura 4.2 mostra os padrões de DRX verificados para os pós estudados com diferentes concentrações de aditivo. Pela figura, é possível notar que existem três planos preferenciais de orientação cristalográfica: (110), (101) e (211). Esses planos são característicos do SnO<sub>2</sub> tetragonal (cassiterita). Nota-se também que a adição dos dopantes não resulta em novas orientações cristalográficas ou mudanças nas orientações preferenciais. Tal comportamento foi observado em todas as concentrações de aditivos estudadas. Além disso, independentemente da presença ou não de aditivo, a única fase encontrada corresponde ao SnO<sub>2</sub> tetragonal.

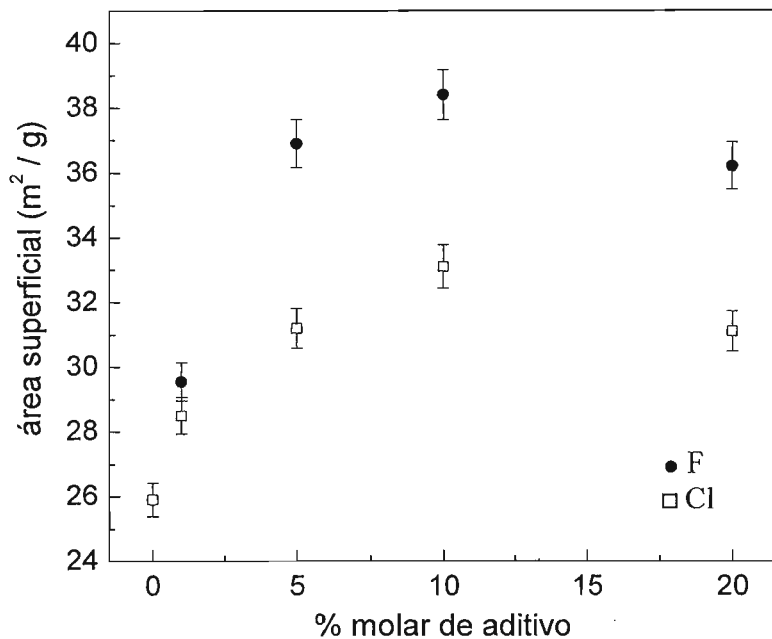


Figura 4.1: Influência da concentração de aditivo sobre a área superficial de pós de SnO<sub>2</sub> contendo diferentes aditivos.

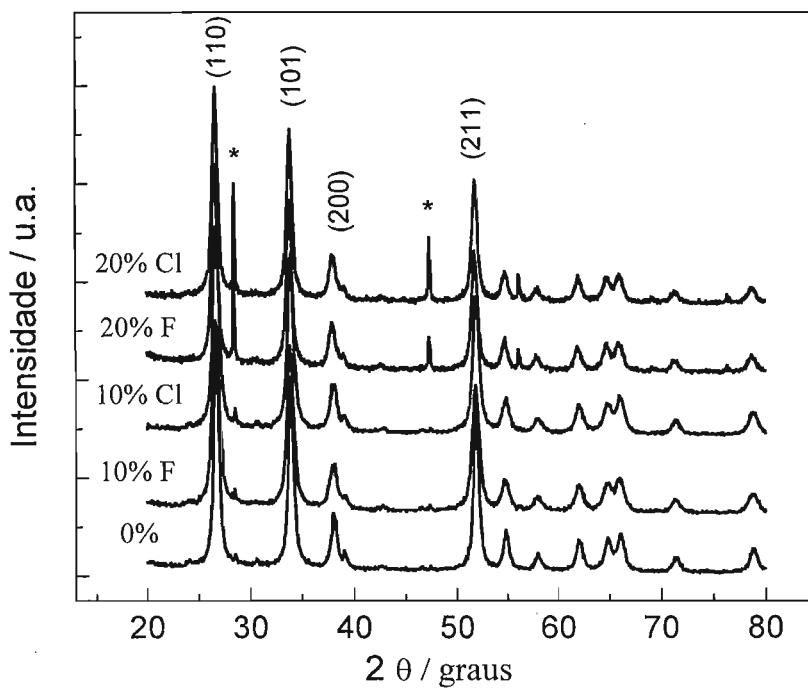


Figura 4.2: Padrões de DRX para os pós de SnO<sub>2</sub> com diferentes concentrações de aditivo. Os picos assinalados com \* são referentes ao padrão de Si utilizado.

A figura 4.3 mostra a ampliação do pico correspondente ao plano (110) do cristal, para o óxido sem aditivos, com 10 % F e com 10% Cl. A figura mostra que não há alteração significativa da posição dos picos, somente a redução da intensidade dos mesmos.

Esses resultados evidenciam que a dopagem do SnO<sub>2</sub> com flúor e cloro não favorece a formação de solução sólida, cuja ocorrência implicaria no aparecimento de outros picos de difração. Assim, o único caminho dos aditivos seria a segregação para a superfície. Em geral, muitos cátions metálicos adicionados ao óxido de estanho apresentam boa solubilidade em sua rede cristalina, e acabam formando solução sólida. Porém, como mostrou Szczuko e colaboradores<sup>66</sup>, até mesmo elementos com alta solubilidade no óxido de estanho, como In, Sb e Nb, se aplicados em baixas concentrações acabam ficando na superfície do grão.

Como foi mostrado na seção anterior, a área superficial do material aumenta quando da presença dos aditivos. Para tanto, é necessário que as partículas tenham seu tamanho reduzido. A redução da intensidade somada ao alargamento dos picos, fatos observados na figura 4.3, são fortes indícios da redução das partículas. Utilizando a fórmula de Scherrer<sup>65</sup>:

$$T = (0,9 \lambda) / (B \cos \theta) \quad (4.2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,5404 Å), B é a largura do meio pico e  $\theta$  é o ângulo onde o pico está situado, é possível calcular o tamanho médio de partícula T. Os cálculos foram efetuados para três diferentes picos:  $2\theta = 26,7^\circ$ ,  $34,0^\circ$  e  $51,9^\circ$ . Os pós sem aditivos apresentaram tamanho médio de cristalito em torno de 15 nm. A tabela 4.1 mostra o tamanho médio de cristalito de cada uma das amostras. Para os pós dopados com 10 % de flúor, o tamanho chegou a 10 nm e para os com 10% de cloro, 11 nm. Com isso, conclui-se que o método Pechini é capaz de produzir partículas de dimensões nanométricas, de grande interesse para o meio científico atual.



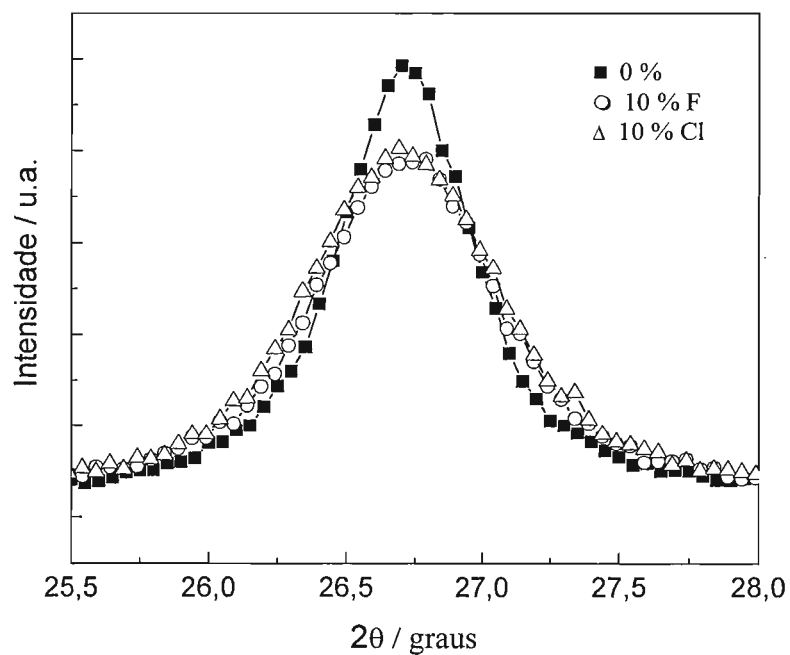


Figura 4.3: Ampliação do pico de difração de raios-X relativo ao plano (110) do cristal de SnO<sub>2</sub> para pós com ou sem aditivos.

Tabela 4.1: Tamanho médio de cristalito obtido através da fórmula de Scherrer para os diferentes pós de SnO<sub>2</sub> estudados.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
SnO <sub>2</sub>	15,1 ± 0,7
SnO <sub>2</sub> + 1 % Cl	14,6 ± 0,5
SnO <sub>2</sub> + 5 % Cl	13,7 ± 0,8
SnO <sub>2</sub> + 10 % Cl	11,6 ± 0,8
SnO <sub>2</sub> + 1 % F	14,7 ± 0,3
SnO <sub>2</sub> + 5 % F	11,3 ± 0,8
SnO <sub>2</sub> + 10 % F	10,4 ± 0,7

### 4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia IV é capaz de identificar muitos grupos funcionais presentes na superfície dos óxidos, entre eles grupos hidroxilas e outros relativos a gases adsorvidos, como CO<sub>2</sub>, por exemplo. Para tanto, deve-se analisar especificamente a superfície do material. A potencialidade deste tipo de técnica foi bem explorada por Emiroglu e colaboradores, em um estudo que envolvia a adsorção de CO em diferentes amostras de SnO<sub>2</sub> em pó<sup>67</sup>.

A figura 4.4 mostra os espectros obtidos para os pós com diferentes concentrações de flúor, comparados ao do pó sem aditivos. Neste último, é possível localizar duas bandas, em 3700 e 3480 cm<sup>-1</sup>, relacionadas aos grupos hidroxila presentes na superfície do óxido. Como mostra a figura, a amostra com 1 % de flúor apresenta alguma redução na intensidade destas bandas. Contudo, com o aumento da concentração de F (5 e 10 %), as bandas, aparentemente, são suprimidas. Se o flúor é realmente segregado na superfície da partícula, a modificação de tais bandas pode estar relacionada com dois possíveis fatores: i) os átomos de F estão reduzindo o número de hidroxilas na superfície simplesmente por concorrência direta pelo espaço disponível; ii) os átomos de F estão interagindo diretamente com os grupos, através de ligações de hidrogênio, modificando e/ou impedindo a vibração dos mesmos. É provável que ambos os fatores estejam contribuindo.

Os espectros IV obtidos para as amostras dopadas com cloro foram um pouco diferentes dos obtidos para as amostras que continham flúor. Os espectros são mostrados na figura 4.5. Como pode ser visto, apenas uma ligeira modificação nas bandas em 3700 e 3480 cm<sup>-1</sup> é observada. Este fato corrobora o que foi dito na seção 4.1.1, que o efeito do cloro sobre a superfície do material é menos marcante que a do flúor. Entretanto, essa informação adiciona algo mais com relação aos dois possíveis fatores discutidos no parágrafo anterior. Partindo da premissa que as quantidades de dopantes são no mínimo próximas aos valores nominais, pode-se dizer que dos dois fatores citados, o primeiro deve ser o menos importante. Como teoricamente as quantidades de aditivo são as mesmas, a disputa por espaço na superfície deve ser similar para ambos os dopantes. Assim, a diferença entre os espectros das figuras 4.4 e 4.5 é devida ao segundo fator. Logicamente, este tem mais influência na presença do flúor, que é mais eletronegativo que o cloro.

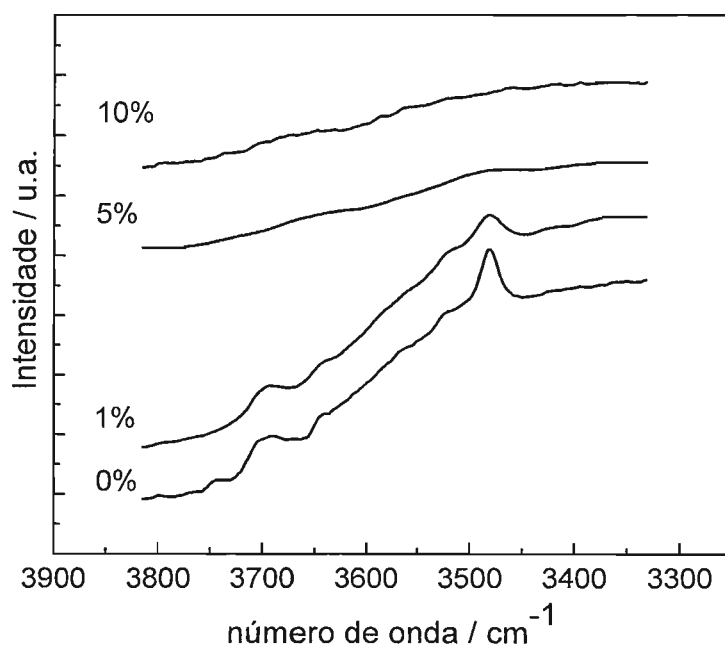


Figura 4.4: Espectro IV dos pós de SnO<sub>2</sub> dopados com diferentes concentrações de flúor. As bandas presentes em 3480 e 3700 cm<sup>-1</sup> são referentes aos grupos -OH superficiais.

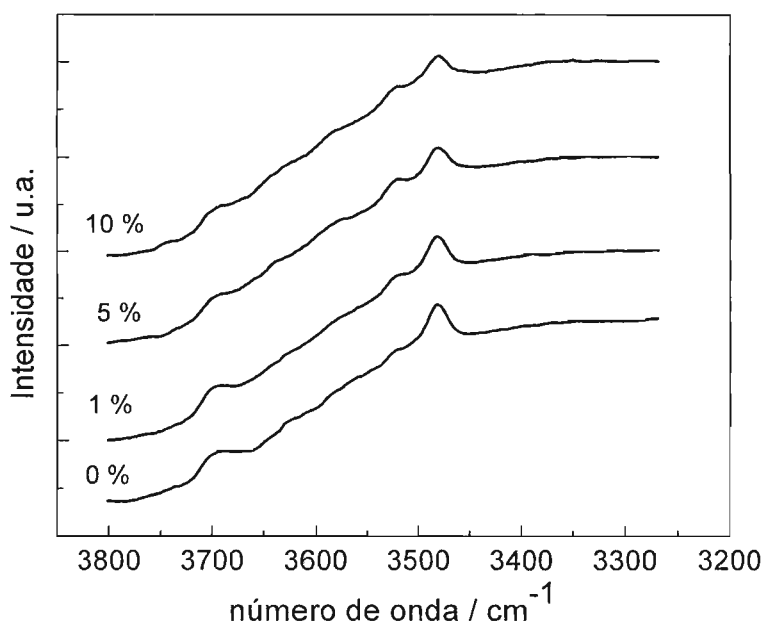


Figura 4.5: Espectro IV dos pós de SnO<sub>2</sub> dopados com diferentes concentrações de cloro. As bandas presentes em 3480 e 3700 cm<sup>-1</sup> são referentes aos grupos -OH superficiais.

Além disso, uma outra tendência foi observada na caracterização espectroscópica da superfície dos pós. A parte do espectro compreendida entre 1000 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  (não mostradas), que inclui bandas relacionadas à água adsorvida, também sofre modificação semelhante à observada na figura 4.4, com redução e/ou supressão aparente de bandas. A princípio, imagina-se que a presença dos aditivos possa estar tornando o material mais hidrofóbico. Essa suposição é capaz de explicar a redução/supressão das bandas. Porém, como a espectroscopia IV não é capaz de prover mais nenhuma informação além das já discutidas aqui nesta seção, foi realizado um estudo mais apurado com relação à adsorção de água, discutido na próxima seção.

#### **4.1.4 Análise térmica**

A análise térmica foi realizada com o intuito de avaliar a hidrofobicidade dos materiais estudados, uma vez que os espectros IV mostram alguma variação nas bandas relativas a água adsorvida. Foram estudados pós sem aditivos, com 10 % F e com 10 % Cl. Dois tipos de pré-tratamento foram aplicados. Em um deles, as amostras foram mantidas em dessecador sob vácuo carregado com sílica gel, para retirar o máximo de água dos pós e avaliar somente as moléculas efetivamente adsorvidas. No outro, as amostras foram mantidas em dessecador sob vácuo carregado com água, para simular uma atmosfera bastante úmida e poder avaliar a hidrofobicidade dos pós com e sem aditivo.

A figura 4.6 mostra as curvas DTG obtidas para os três diferentes pós estudados, mantidos em atmosfera seca. Na faixa de temperatura entre 50 e 80° C, o material não dopado apresenta somente um largo pico, em torno de 63° C. Já as amostras dopadas apresentam três picos cada: 37, 51 e 60° C para as dopadas com flúor e 47, 53 e 58° C para as que contêm cloro, respectivamente. Esses picos estão relacionados com a perda de água adsorvida na superfície, sendo que as diferenças observadas podem ser explicadas em termos das diferentes características de adsorção de cada amostra. Como a amostra sem aditivos apresenta somente um pico de dessorção de água, pode-se dizer que esta só dispõe de um tipo de sítio de adsorção, aqui chamada de tipo I. Analogamente, os três picos encontrados nas amostras dopadas podem ser relacionados com a presença de três

diferentes sítios de adsorção, com diferentes energias relativas. Pela figura 4.6, vê-se que além da amostra sem aditivos, as outras duas também apresentam um pico em torno de 60° C, o mais energético de todos. Assim, é possível dizer que tal pico se refere ao mesmo sítio de adsorção, o tipo I. De acordo com a teoria atualmente aceita, a água adsorve em superfícies de óxidos através da chamada adsorção dissociativa, onde o próton se liga a um íon oxigênio e a hidroxila ao íon metálico adjacente<sup>68</sup>. Segue abaixo uma representação esquemática do mecanismo de adsorção:



Assim, o sítio tipo I está relacionado ao par íon oxigênio/íon metálico adjacente e está presente nas três amostras analisadas.

Seguindo a idéia de que o aditivo segrega na superfície, como sugerem os resultados apresentados nas seções anteriores, considerem-se agora somente os resultados obtidos para as amostras dopadas com flúor. Se a superfície do cristal possui átomos de flúor, é natural imaginar que moléculas de água podem se adsorver via ligações de hidrogênio. Sabendo-se que esse tipo de ligação é relativamente fraca, ela pode estar relacionada ao pico presente em 37° C (figura 4.6). Assim, os átomos de flúor presentes na superfície podem ser vistos como sítios de adsorção, que serão chamados de tipo II. Já o pico presente em 51° C pode estar relacionado a um tipo de sítio intermediário (tipo III) aos anteriores, com energia menor que o tipo I e maior que o tipo II. A presença do flúor próximo a um sítio tipo I poderia afetar a ligação entre os átomos deste, reduzindo a energia envolvida na adsorção. Assim, o sítio tipo II seria nada mais que um do tipo I que está sendo modificado pela presença de um heteroátomo.

Para o caso das amostras dopadas com cloro, apesar da presença dos três picos, não é possível fazer uma analogia com o que ocorre para o flúor. Fica difícil tentar sugerir algum esquema para o mecanismo de adsorção. A baixa resolução dos picos sugere que algo sutil esteja ocorrendo. É provável que a presença dos átomos de cloro enfraqueça o sítio tipo I, originando os outros dois sítios, tipos II e III. Não deve estar ocorrendo adsorção de água via ligações de H, como no caso do flúor.

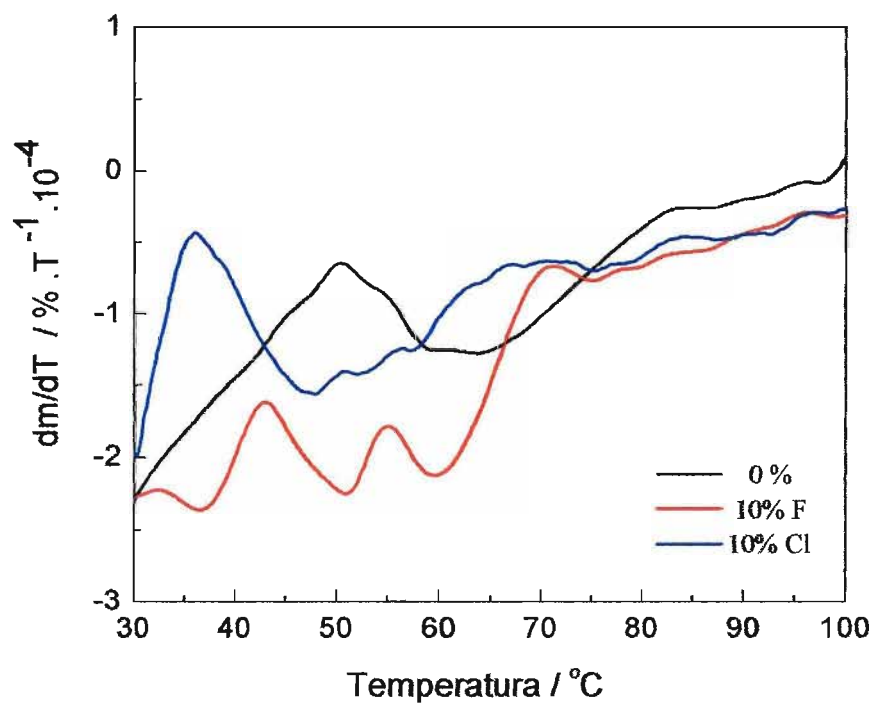


Figura 4.6: Curvas DTG obtidas para os pós de SnO<sub>2</sub> com e sem aditivos pré-tratados em ambiente com baixa umidade relativa.

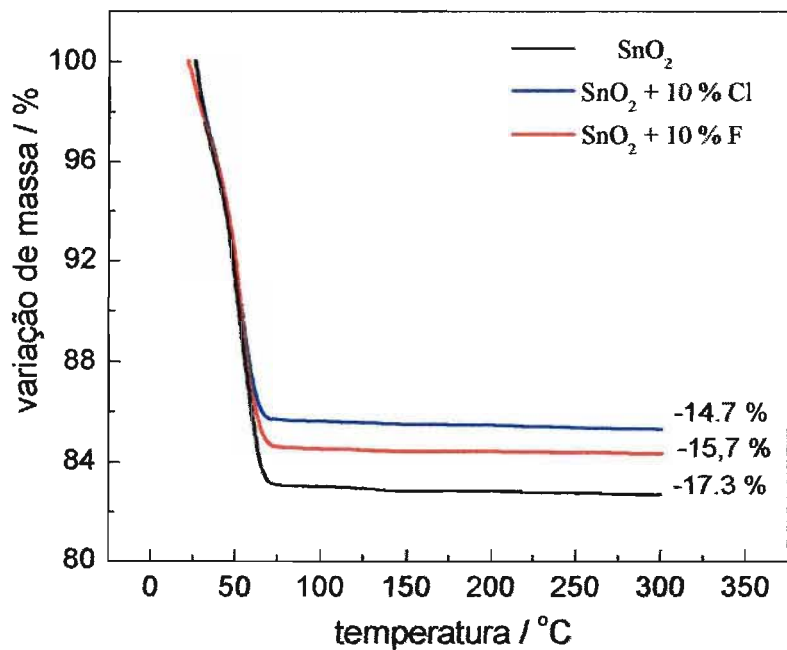


Figura 4.7: Curvas TG para os pós de SnO<sub>2</sub> com e sem aditivos pré-tratados em ambiente com alta umidade relativa.

As perdas de massa observadas para o ensaio em ambiente seco mostram que a amostra dopada com Cl é a que apresenta menor quantidade de água: 0,49 % em massa. As outras amostras contêm 0,82 e 0,67 %, para o óxido com flúor e sem aditivos, respectivamente. A tabela 4.2 traz a comparação desses valores com os obtidos nos ensaios realizados com os pós que foram mantidos em atmosfera úmida, que são discutidos no próximo parágrafo. A menor quantidade de água contida na amostra com cloro colabora para a baixa resolução dos picos da figura 4.6. Contudo, vale ressaltar que esses valores indicam um novo argumento. Como a área superficial do pós dopados é maior, chegando a quase 50 % no caso da amostra com 10 % de flúor, era de se esperar que a massa de água adsorvida nas mesmas fosse maior. Os ensaios realizados com os pós mantidos em atmosfera úmida vêm para acabar com qualquer dúvida.

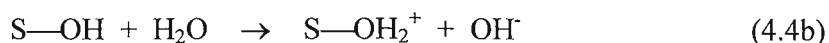
Tabela 4.2: Perdas de massa observadas para os diferentes pós estudados

Amostra	Perda de Massa (%)	
	Pré-tratamento em ambiente seco	Pré-tratamento em ambiente úmido
SnO <sub>2</sub>	0,67	17,3
SnO <sub>2</sub> + 10 % F	0,82	15,7
SnO <sub>2</sub> + 10 % Cl	0,49	14,7

A figura 4.7 mostra as perdas de massa obtidas para os três pós em questão, pré-tratados em atmosfera com grande quantidade de vapor d'água. Os valores de perda de massa obtidos para os pós não dopados, com 10 % F e com 10 % Cl também estão na tabela 4.2. Analisando a tabela observa-se mais uma vez que, apesar dos pós dopados possuírem maior área superficial, estes não adsorvem maior quantidade de água do que o óxido sem aditivos. Portanto, fica claro que a presença dos dopantes estudados torna o material mais hidrofóbico. Além disso, vale ressaltar que o efeito é mais destacado para o material adicionado de cloro, uma vez que os valores de perda de massa foram os menores nos dois tipos de ensaios realizados.

#### 4.1.5 Mobilidade Eletroforética Dinâmica

As primeiras amostras analisadas foram as dopadas com flúor. Na figura 4.8 estão as curvas obtidas, mostrando a variação da mobilidade vs. pH. Observa-se que cada curva cruza o eixo das abscissas em valores de pH diferentes e apresentam valor máximo de mobilidade quando o pH da solução está em torno de dois. Esse ponto de cruzamento das curvas indica o ponto isoelétrico (*iep*, discutido na seção 2.1.5) de cada amostra, pois nesse ponto tem-se  $\mu = 0$ . Ao analisar o *iep* de cada amostra percebe-se que, na medida que a concentração de flúor vai aumentando, o *iep* desloca-se para valores mais ácidos. Nota-se também que os valores obtidos para concentrações de aditivo de 5 e 10 % são muito semelhantes. Esse fato sugere que pode estar havendo saturação de dopante para concentrações acima de 5 %. O deslocamento do *iep* para valores mais ácidos está diretamente ligado à presença de íons flúor na superfície das partículas. Como foi visto na seção 2.1.5, o *iep* depende dos íons presentes na interface. Para o sistema em questão, tais íons são os grupos hidroxila superficiais. Como o óxido de estanho é anfótero, essas hidroxilas podem ser ácidas ou básicas, de acordo com as reações abaixo (S representa a superfície da partícula)<sup>20</sup>:



Para que o *iep* desloque-se para valores de pH menores, é necessário que um maior número de hidroxilas sejam ácidas (reação 4.4a). Assim, a presença do flúor em S favorece a reação (4.4a), aumentando a densidade de carga negativa da interface. Com isso, é necessário que a solução seja mais ácida para que o *iep* seja atingido. Na mesma figura é possível observar a queda nos valores de mobilidade a partir de pH 2. Este fenômeno pode ser explicado com base na variação da força iônica da solução. O topo da curva representa o momento em que a interface da partícula está saturada com os prótons vindos da titulação com ácido. Ao adicionar mais ácido à solução, os prótons ficam livres em solução, alterando a força iônica da mesma. Isso implica em mudança na dupla camada elétrica da superfície da partícula, o que afeta a mobilidade.



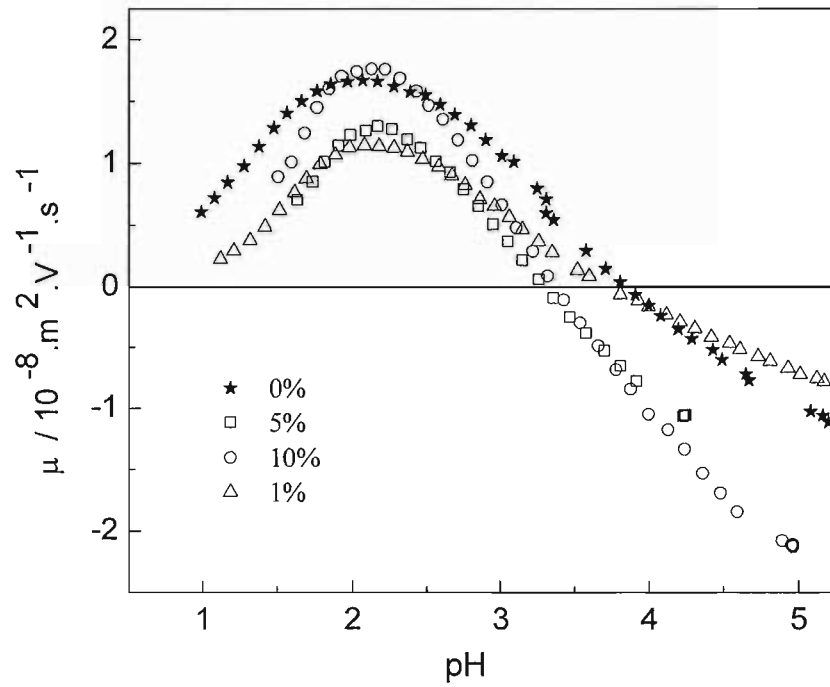


Figura 4.8: Variação da mobilidade dos pós dopados com diferentes concentrações de flúor em função do pH da solução

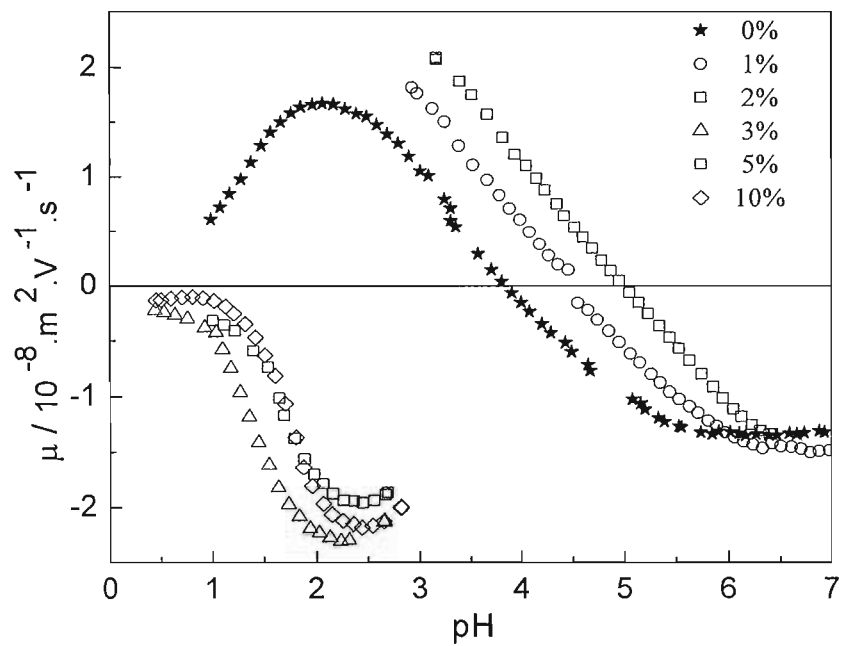
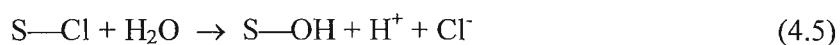


Figura 4.9: Variação da mobilidade dos pós dopados com diferentes concentrações de cloro em função do pH da solução.

Mais especificamente, o aumento da concentração de prótons livres em solução aumenta a força iônica da solução, o que resulta em menores valores de mobilidade.

As amostras dopadas com cloro apresentaram comportamento distinto. Inicialmente, foram analisadas amostras dopadas com 1, 5 e 10 % de cloro, seguindo o que foi feito para a dopagem com flúor. Entretanto, os resultados obtidos indicaram grande diferença de comportamento entre as amostras dopadas com 1 e 5 %. Com isso, amostras com concentrações intermediárias do aditivo foram preparadas e analisadas. A figura 4.9 mostra todos os resultados obtidos. Observa-se que o perfil das curvas para concentrações de 1 e 2 % de cloro é semelhante ao das curvas obtidas para os pós dopados com flúor. Para amostras com concentração de cloro maior que 3 %, o comportamento é totalmente diferente. Como pode ser visto, para baixas quantidades do aditivo (1 e 2 %) o *iep* deslocase para valores de pH mais altos. Isso indica que o cloro atua inversamente ao flúor, favorecendo a reação (4.4b). Com concentrações acima de 3%, as curvas de mobilidade não apresentam *iep* mensurável, sendo que a superfície de tais amostras se apresenta muito básica. Como o comportamento está muito diferente do observado para o material dopado com flúor, foram analisadas também as curvas relativas à variação da condutividade das soluções. A figura 4.10 mostra a variação da condutividade das suspensões contendo pós com 1 e 3 % de cloro durante a titulação. Como pode ser visto, os valores de condutividade atingidos pela solução que continha o pó com 3 % de Cl são muito superiores que os das amostras menos dopadas (1 e 2 %). O aumento da condutividade da solução implica no aumento da concentração de íons. É provável que esse aumento esteja ocorrendo através de troca iônica entre cloretos e hidroxilas:



onde S representa a superfície da partícula de SnO<sub>2</sub>. Os íons H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> seriam os responsáveis pelo aumento da condutividade. Assim sendo, se a troca realmente ocorre, a solução ficaria ácida e haveriam espécies Cl<sup>-</sup> em solução. Como as soluções com pós contendo mais de 3% de cloro apresentaram pH inicial muito baixo, abaixo de 2,5, a geração de espécies H<sup>+</sup> em solução fica confirmada.

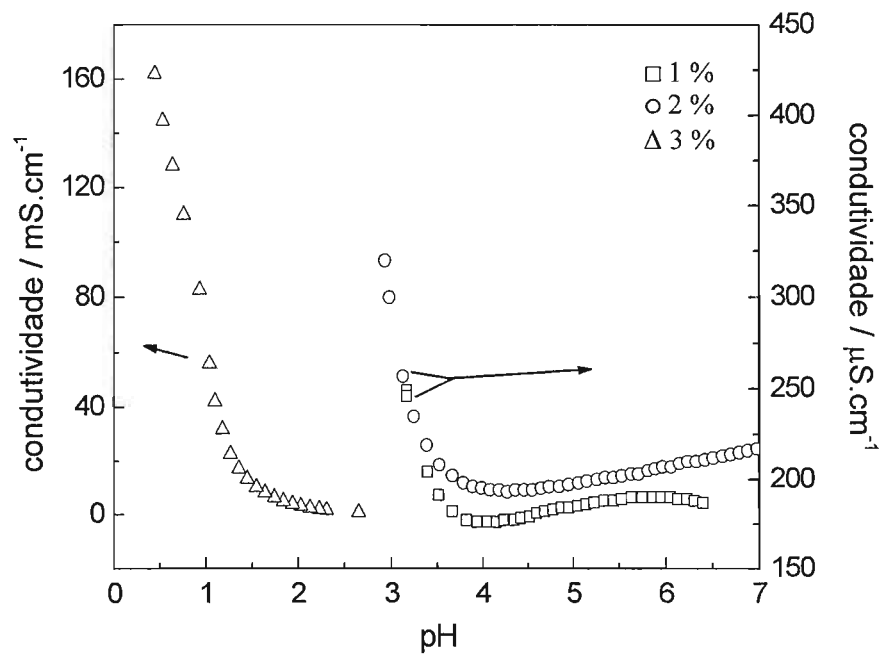


Figura 4.10: Variação da condutividade de suspensões de pós dopados com diferentes concentrações de cloro em função do pH da solução. É importante ressaltar que os valores obtidos com a amostra com 3 % de cloro são três ordens de grandeza maior que os outros apresentados.

Para confirmar a presença das espécies  $\text{Cl}^-$ , foram realizados testes qualitativos com  $\text{AgNO}_3$ , cujos resultados realmente indicaram a presença do íon nas soluções em questão. Finalmente, a variação da força iônica da solução é a responsável pelo perfil das curvas observado para as amostras contendo mais de 3 % de cloro.

Olhando novamente para as equações 4.4a e 4.4b, é interessante tentar entender porque o flúor favorece a primeira enquanto o cloro, a segunda. Primeiramente, deve-se lembrar que os haletos estão presentes na superfície, substituindo o ânion  $\text{O}^{2-}$ , recordando o que foi dito na seção 4.1.1. Em segundo, é preciso saber que a eletronegatividade das três espécies envolvidas aumenta na seguinte ordem  $\text{Cl} < \text{O} < \text{F}$ . Essa diferença de eletronegatividade pode ser capaz de influenciar na acidez/basicidade da hidroxila superficial. Imagine os seguintes compostos hipotéticos:

- i)  $\text{FSnOH}$
- ii)  $\text{OSnOH}$
- iii)  $\text{ClSnOH}$

Qual seria o mais ácido? Certamente, acidez dos compostos diminui de *i* para *iii*, com base na diferença de eletronegatividade entre flúor, oxigênio e cloro. Analogamente, o mesmo efeito deve estar ocorrendo nas hidroxilas da interface do óxido, gerando a variação do *iep* observada experimentalmente.

#### 4.1.6 Conclusão Parcial

Os resultados até então apresentados permitem que algumas observações sejam feitas. Primeiramente, os padrões de DRX e os espectros IV obtidos permitem sugerir que o aditivo está se concentrando na superfície do cristal. A incorporação dessas espécies no contorno de grão se dá através de substituição de íons  $\text{O}^{2-}$ , presentes na rede cristalina do  $\text{SnO}_2$ . Ao comparar os tamanhos dos íons envolvidos, é coerente imaginar que o fluoreto seja incorporado com mais facilidade. Assim, fica mais claro entender os resultados obtidos, onde as amostras dopadas com flúor mostraram significativas diferenças às análogas dopadas com cloro. Como o cloreto é 34 % maior que o íon oxigênio, a sua

incorporação não é muito favorecida; por isso que em concentrações nominais maiores que 3 % ocorre a já discutida troca iônica com grupos hidroxila.

Outro ponto importante a ser ressaltado é a influência dos aditivos usados sobre algumas características do óxido de estanho. A influência sobre a microestrutura e a interface é marcante. Modulando a quantidade e o tipo de aditivo é possível variar parâmetros como área superficial, hidrofobicidade e acidez do composto. A diferença de eletronegatividade entre os aditivos é a responsável pelas diferenças observadas nos espectros IV, na análise térmica e nas medidas de mobilidade eletrocinética.

#### **4.2 Caracterização Físico-Química das Pastilhas**

Pastilhas de SnO<sub>2</sub> com e sem aditivos foram caracterizadas quanto à sua resistividade. Vários testes foram feitos, utilizando multímetro e diferentes geometrias para a aquisição dos valores, e também medidas com aparelho de quatro pontas. Entretanto, a falta de reprodutibilidade levou ao uso de um método de bem mais simples, onde o multímetro era conectado a um aparato de duas pontas, conectadas uniaxialmente nas pastilhas, como já descrito na seção 3.3.1.

Os resultados obtidos nestes ensaios foram pouco reprodutíveis, impedindo qualquer tipo de análise mais apurada. Os valores apresentados abaixo na tabela 4.3 são aproximados, uma vez que o valor indicado pelo multímetro variava muito. Imagina-se que, além da alta resistividade do material, a porosidade do mesmo também influencie na aquisição dos dados. O ideal seria realizar este tipo de experimento mantendo a pastilha aquecida em temperaturas superiores a 250° C, onde o óxido de estanho apresenta valores de condutividade bem melhores. Entretanto, não foi possível realizar este tipo de ensaio. Seguem os valores obtidos (tabela 4.3):

Tabela 4.3: Valores de resistividade obtidos para as diferentes pastilhas de óxido de estanho produzidas.

Amostra	Resistividade ( $M\Omega / \text{cm}$ )
$\text{SnO}_2$	13
$\text{SnO}_2 + 5 \% \text{ F}$	1
$\text{SnO}_2 + 10 \% \text{ F}$	0,9
$\text{SnO}_2 + 20 \% \text{ F}$	1,4
$\text{SnO}_2 + 5 \% \text{ Cl}$	6
$\text{SnO}_2 + 10 \% \text{ Cl}$	7
$\text{SnO}_2 + 20 \% \text{ Cl}$	10

Contudo, é possível dizer que uma certa tendência a valores mais baixos de resistividade para as amostras dopadas é observada. Como isso não vai contra nenhuma teoria já previamente discutida, tal tendência pode ser aceita.

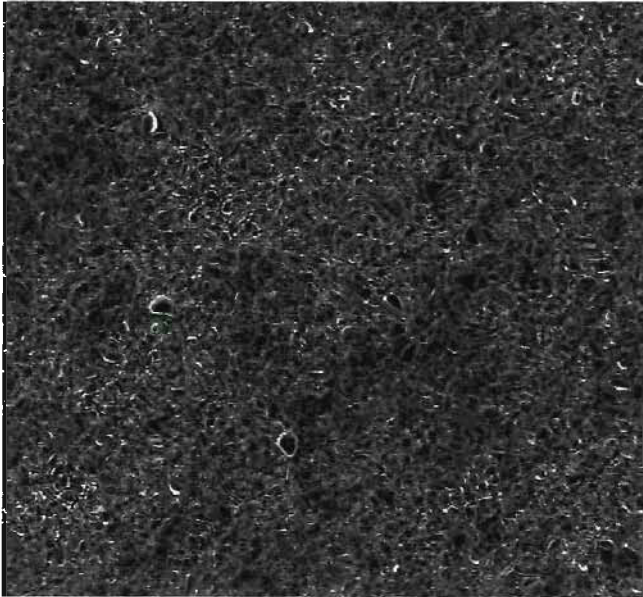
Foram realizados também ensaios de caracterização eletroquímica, utilizando os eletrodos montados com as pastilhas. Porém, a resposta obtida foi altamente resistiva, não permitindo qualquer tipo de avaliação. Apesar do bom contato elétrico proporcionado pelo filme de ouro, provavelmente a alta resistividade do material impediu a obtenção de resposta eletroquímica. Como o óxido de estanho apresenta baixa capacidade de densificação, existe um grande número de barreiras entre grãos. Isso acaba aumentando a resistência elétrica da pastilha.

### 4.3 Caracterização dos Filmes

#### 4.3.1 Morfologia

Filmes suportados sobre ouro foram observados utilizando microscopia eletrônica de varredura. As figuras 4.11 e 4.12 mostram as micrografias obtidas em diferentes partes dos filmes, antes que qualquer tipo de ensaio fosse realizado.

(a)



(b)

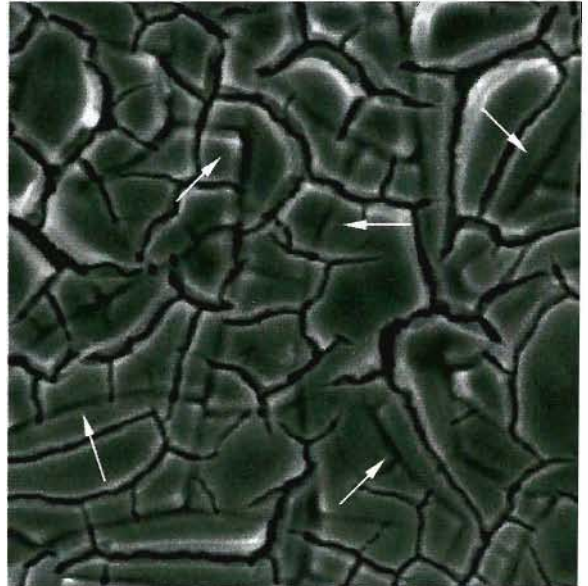


Figura 4.11: Micrografia obtida em MEV de parte de um filme com 1 % Cl suportado sobre ouro, em duas magnificações: 350 (a) e 3500 (b) vezes. Observa-se o aspecto de barro rachado e também as trincas das camadas inferiores (algumas indicadas pelas setas).

(a)



(b)

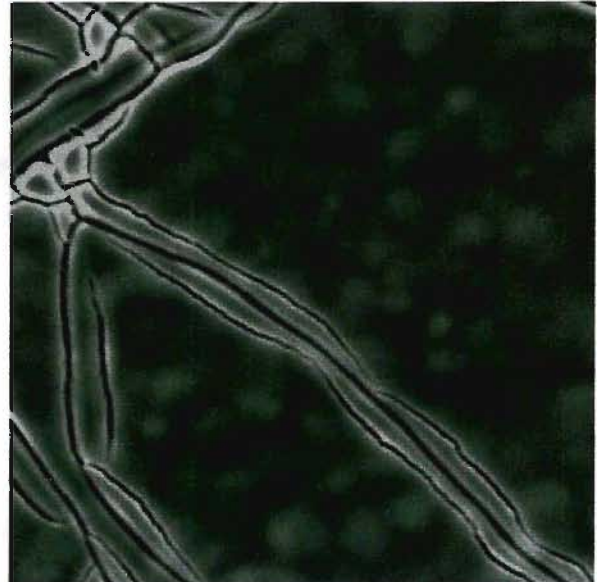


Figura 4.12: Micrografia obtida em MEV de parte de um filme com 5 % F suportado sobre ouro, em duas magnificações: 350 (a) e 3500 (b) vezes. É possível observar a morfologia do substrato, que pode ser visto porque o filme formado é transparente.

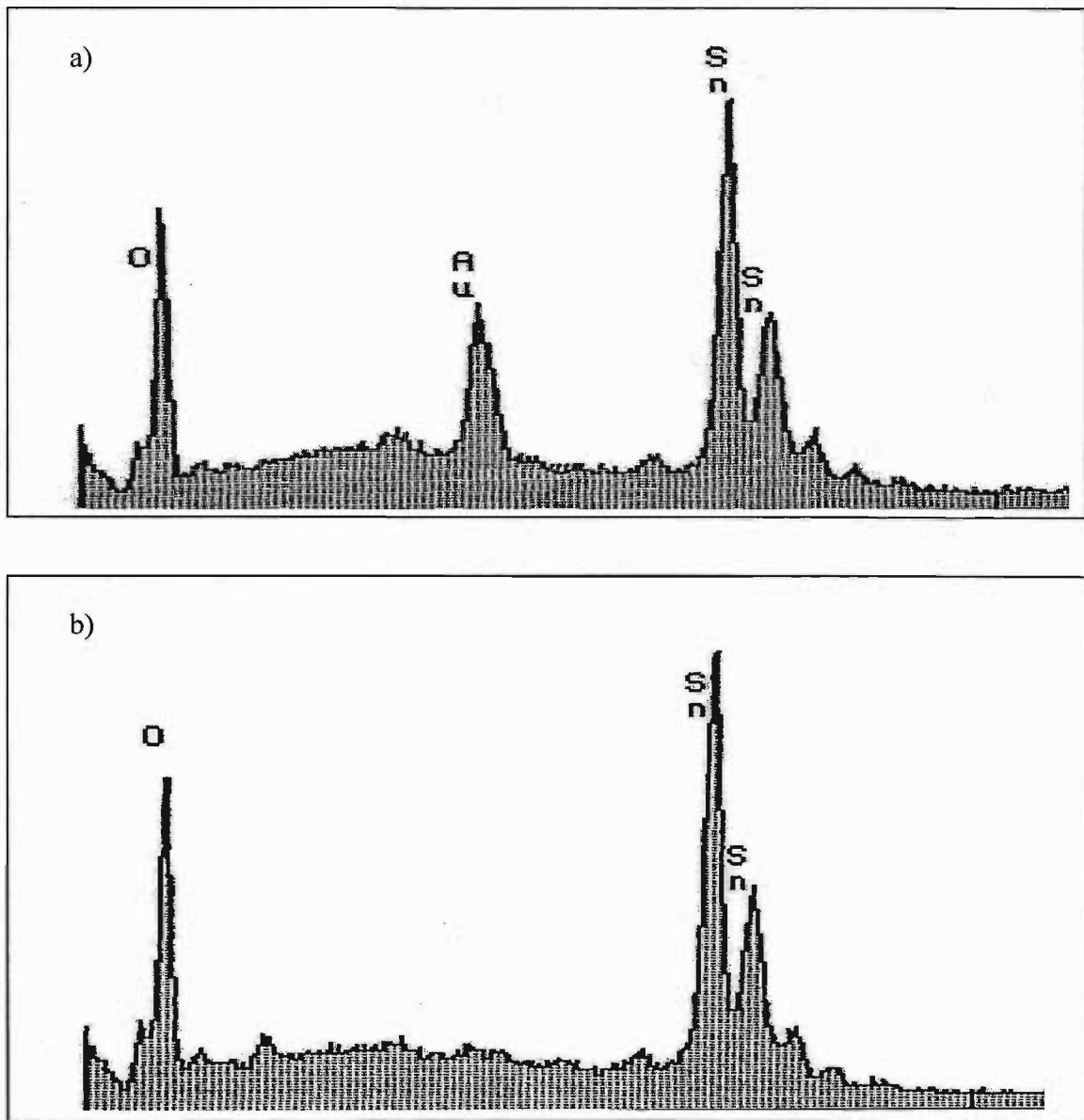


Figura 4.13: Espectros de EDS dos filmes de SnO<sub>2</sub> suportados sobre Au recém-preparados, obtidos com diferentes energias de penetração: a) 15 kV; b) 10 kV.



Todos os filmes, dopados ou não, apresentaram morfologia similar. Como pode ser visto, os filmes obtidos são muito heterogêneos, com partes quebradiças e partes algo contínuas. Além disso, é possível notar o aspecto de barro rachado, que provavelmente ocorre devido à grande carga de material orgânico liberada durante a calcinação, proveniente do método de preparação utilizado. Também é possível notar a importância da formação de multicamadas, pois as camadas mais novas vão cobrindo os defeitos das mais antigas. Como pode ser visto, é possível visualizar o substrato através dos filmes, uma vez que estes são transparentes.

A análise por EDS permitiu estimar que os filmes possuem menos de 1  $\mu\text{m}$  de espessura. Utilizando feixe com 15 kV de intensidade, cuja penetração é de 1  $\mu\text{m}$ , foi possível detectar a presença de ouro. Com feixe de 10 kV de intensidade, cuja penetração é de 0,66  $\mu\text{m}$ , o único metal detectado foi estanho. Os espectros estão apresentados na figura 4.13. Essas observações levaram a crer que o substrato estava completamente recoberto com o filme. Porém, como está discutido no próximo sub-item, ainda existiam pequenos defeitos que permitiam o contato do substrato com espécies externas.

### **4.3.2 Caracterização Eletroquímica**

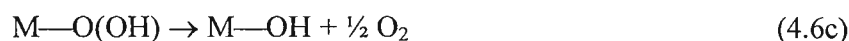
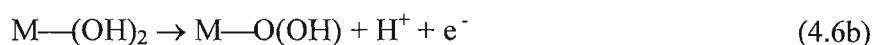
#### **4.3.2.1 Ensaios em Eletrólito Inerte**

Os filmes suportados sobre vidro foram os primeiros a serem testados. Entretanto, a resposta obtida utilizando os eletrólitos inertes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KCl}$ ) apresentou perfil altamente resistivo, como mostra a figura 4.14. A presença de muito ruído e a inclinação do voltamograma cíclico (VC) são características comuns de sistemas com baixa condutividade. A alta resistividade dos mesmos tornou impossível qualquer tipo de resposta eletroquímica quando a espécie eletroativa  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  estava presente em solução. Se o material é muito resistivo, fica muito difícil ocorrer transferência de carga entre o eletrodo e a espécie eletroativa.

Os filmes suportados sobre ouro apresentaram comportamento similar entre si, independente da presença de dopantes, quando expostos ao eletrólito inerte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M).

A figura 4.15 mostra os dois primeiros VC's obtidos para o estudo da reação de desprendimento do oxigênio (RDO). Observa-se no primeiro VC a presença de uma onda anódica em torno de 1,3 V, que não aparece no segundo. Os VC's subseqüentes também não mostram o pico anódico, mantendo o perfil do segundo VC. A presença da onda pode estar relacionada ao ambiente onde os eletrodos foram condicionados.

A superfície dos eletrodos poderia estar contaminada com os mais diferentes adsorbatos, já que eles não foram condicionados em ambiente controlado, e sim expostos à atmosfera do laboratório. Como é de se esperar, esta deve apresentar os mais diversos compostos químicos dispersos, que podem ter entrado em contato com a superfície dos filmes. Como o período que os eletrodos ficaram guardados foi longo, pouco mais de um mês, muitos compostos podem ter se adsorvido sobre os eletrodos. Assim, a onda anódica do primeiro VC pode estar relacionada à oxidação dessas espécies. Além disso, pode-se observar que inicialmente a RDO ocorre em potencial menos anódico. Sabe-se que a RDO ocorre sobre superfícies de óxidos pelo seguinte mecanismo<sup>69</sup>:



De acordo com o mecanismo, o sítio ativo da reação são as hidroxilas superficiais. Assim, no primeiro ciclo a quantidade de sítios disponíveis é maior. Após o término do ciclo, parte das hidroxilas foram perdidas, levando ao aumento do potencial de início da RDO observado para o segundo ciclo. Ainda na mesma figura, é possível observar também a presença de um pico catódico em torno de 0,6 V, que aumenta de intensidade do primeiro para o segundo ciclo. Esse pico deve estar relacionado com a exposição de parte do substrato, uma vez que o potencial e o perfil do pico são similares ao esperado para a redução do ouro<sup>79</sup>. O aumento do pico catódico deve estar relacionado com o aumento da área exposta do substrato.

Entretanto, como mostra a figura 4.16, ao submeter os eletrodos a ciclagens repetitivas, em torno de duzentas, observa-se que a RDO passa a ocorrer em potenciais mais positivos.

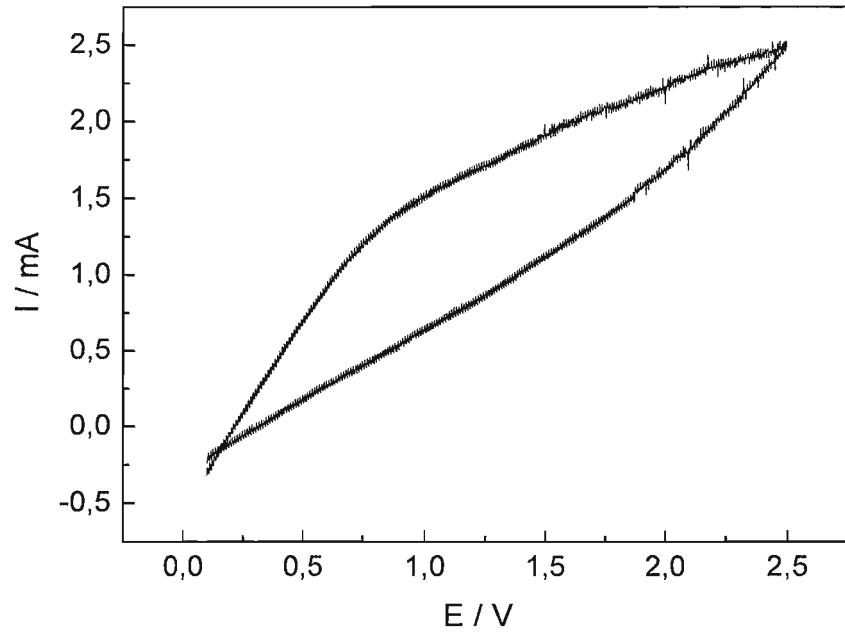


Figura 4.14: Resposta voltamétrica típica dos filmes suportados sobre vidro. VC obtido a 100 mV/s com perturbação triangular de potencial entre 0,1 e 2,5 V, em solução de KCl 1M.

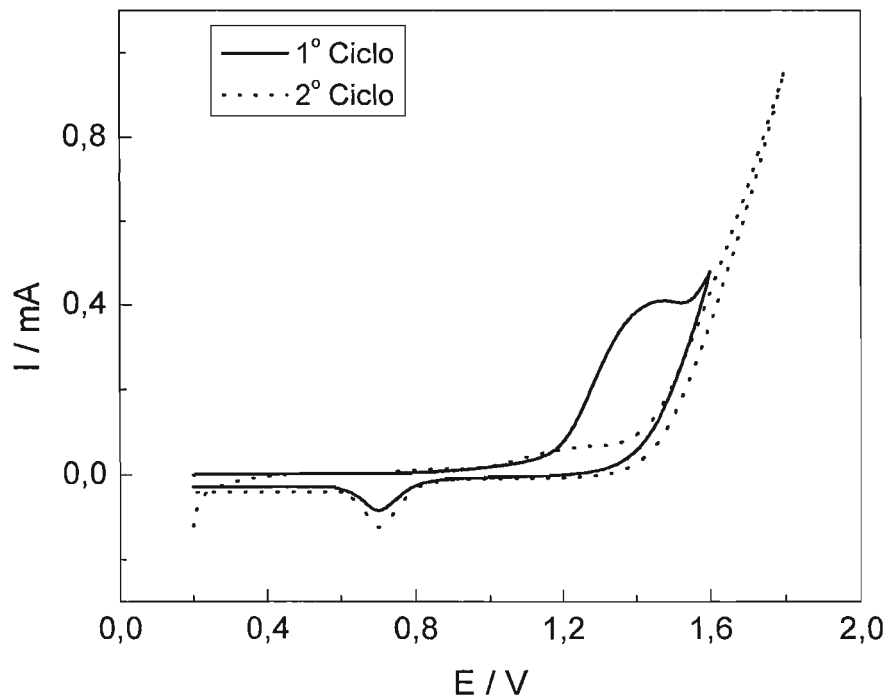


Figura 4.15: Voltamogramas cíclicos referentes ao 1º e 2º ciclos obtidos a 50 mV/s com perturbação triangular de potencial entre 0,2 e 1,8 V, em solução 0,1 M NaSO<sub>4</sub>. Os mesmos perfis voltamétricos foram observados para todos os filmes suportados sobre Au.

Inicialmente a RDO começa em torno de 1,4 V. Após o tratamento, passa a iniciar em torno de 1,6 V. Seguindo o que fora dito no parágrafo anterior, o deslocamento observado deve estar ocorrendo por causa da perda de sítios ativos. Provavelmente, alguns grupos hidroxilas superficiais estão menos fracamente ligados, e vão sendo perdidos aos poucos durante a ciclagem. Entretanto, como o ouro está sendo exposto, esperava-se que a RDO adiantasse, já que tal reação ocorre mais facilmente sobre o ouro do que sobre o óxido. Contudo, somente com os resultados aqui apresentados não é possível chegar a uma conclusão sobre o que realmente acontece. Seria necessário um estudo específico para o substrato somente. No entanto, este tipo de experimento não foi realizado, pois foge ao que se propõe este trabalho.

#### **4.3.2.2 Ensaio com Sonda Eletroquímica**

Os ensaios utilizando como eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M + 10 mM  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  foram realizados inicialmente com eletrodos que ainda não haviam passado por nenhum tipo de tratamento. Em um outro momento, os ensaios foram realizados utilizando eletrodos que foram submetidos aos 200 ciclos entre 0,2 e 1,8 V em  $\text{NaSO}_4$ . A figura 4.17 mostra as diferenças observadas entre os tipos de ensaio. Seguindo o que tinha sido observado nos ensaios em  $\text{NaSO}_4$ , todos os eletrodos, independentemente de estarem ou não dopados, apresentaram comportamento similar. Como pode ser visto, a reação redox do par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ocorre de maneira irreversível nos eletrodos novos. Porém, nos eletrodos que foram ciclados, a reação passa a ocorrer de maneira reversível, apresentando resposta similar à esperada se fosse efetuada sobre eletrodos metálicos nobres, tal como ouro. Sabendo-se que parte do substrato está exposta, é provável que a reação esteja ocorrendo somente sobre o ouro exposto. A diferença que ocorre entre o uso dos eletrodos antes e depois de 200 ciclos em eletrólito inerte pode estar também relacionada com as espécies adsorvidas provenientes do ambiente em que o eletrodo fora mantido. Tais espécies poderiam estar bloqueando o contato dos íons ferrocianeto com a superfície do ouro exposto. Após a limpeza do eletrodo através da ciclagem, não haveria mais esse bloqueio. Isso permitiria um melhor contato das espécies eletroativas com a superfície do eletrodo, possibilitando o comportamento reversível apresentado.

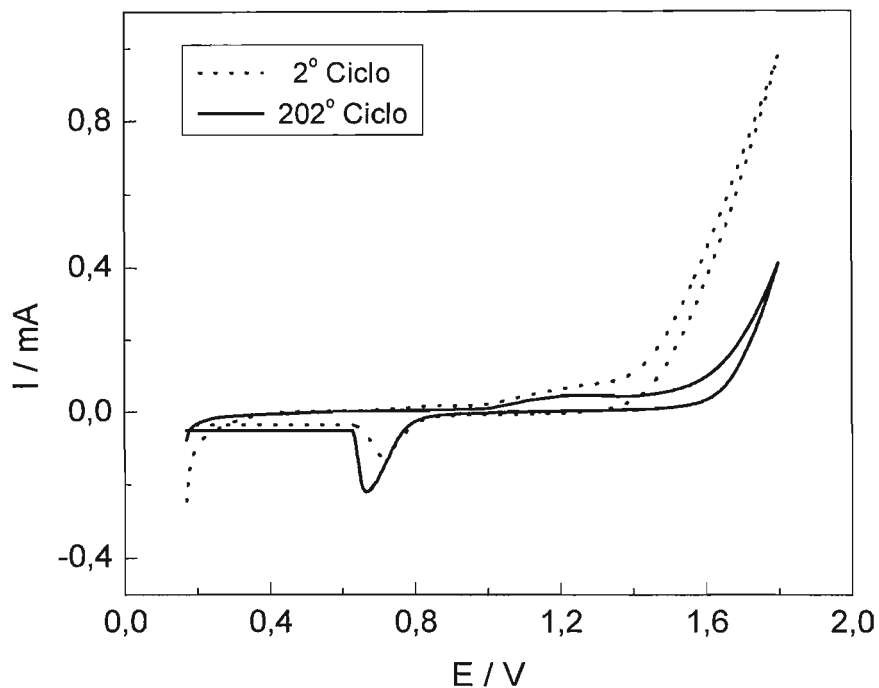


Figura 4.16: Voltamogramas cíclicos referentes à resposta obtida antes e depois da aplicação de ciclagens triangulares repetitivas entre 0,2 e 1,8 V em solução 0,1 M NaSO<sub>4</sub>. Os voltamogramas apresentados foram obtidos a velocidade de 50 mV/s.

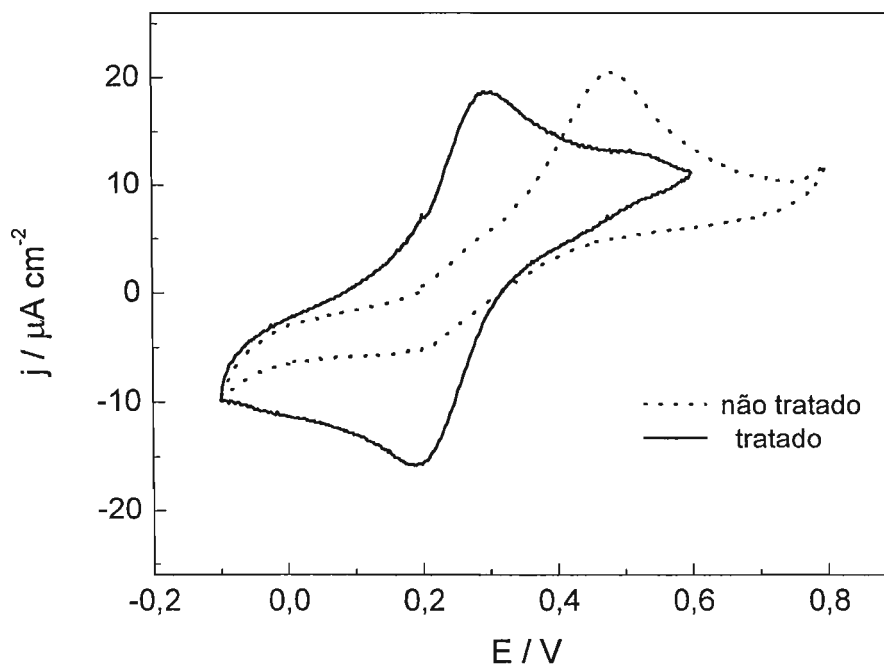


Figura 4.17: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução KCl 1M + K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10 mM com 25 mV/s de velocidade de varredura. O mesmo comportamento foi observado para todas as amostras.

#### 4.3.2.3 Ensaio em Ambiente Agressivo Simulado

Os filmes foram testados também em solução que simulava um ambiente corrosivo natural. Para tanto, foi usado um banho contendo  $\text{NaSO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  10 mM com  $\text{pH} = 4$ . Como pode ser visto pela figura 4.18, existe um pico anódico em torno de 1,2 V, antes da RDO, com o pico catódico correspondente em torno de 0,5 V. Vale ressaltar que a área do pico catódico é menor que a do anódico, indicando que nem toda espécie que sofreu oxidação foi reduzida. A presença de tais picos não era esperada, sendo que os mesmos foram observados em todas as amostras dos filmes. Ensaio aplicando varreduras sucessivas mostraram redução gradativa dos picos, como está ilustrado somente para o pico anódico na figura 4.19. Durante os experimentos notou-se que a redução da corrente relacionada aos picos foi acompanhada de escurecimento dos eletrodos, com estes apresentando cor preta após a supressão total do pico. Como consequência, os eletrodos passaram a apresentar resposta ruim. Esses fatos levam a crer que durante as varreduras houve a formação de algum composto solúvel ou isolante. Aqui cabe lembrar que os filmes de  $\text{SnO}_2$  foram suportados sobre placas de alumina recobertas com uma película de ouro.

De acordo com o que foi observado por microscopia eletrônica de varredura e EDS, é certo que foi perdido material. Analisando a figura 4.20 é possível notar que o filme de  $\text{SnO}_2$  ficou esburacado, expondo totalmente o substrato em algumas regiões. A análise da composição por EDS, apresentada na figura 4.21, mostra que nos buracos só existe ouro e alumínio, sendo que nos pedaços onde ainda restou filme foi detectado estanho e ouro. O equipamento utilizado não era capaz de detectar o elemento cloro. A presença do alumínio indica que parte do ouro foi perdida, expondo a alumina. Vale ressaltar que a energia utilizada para a aquisição dos espectros foi a mesma, 10 keV. Ou seja, se esta fosse suficiente para penetrar até a alumina, seria possível identificar o Al nos dois espectros. Porém, nem só o filme de óxido de estanho foi perdido.

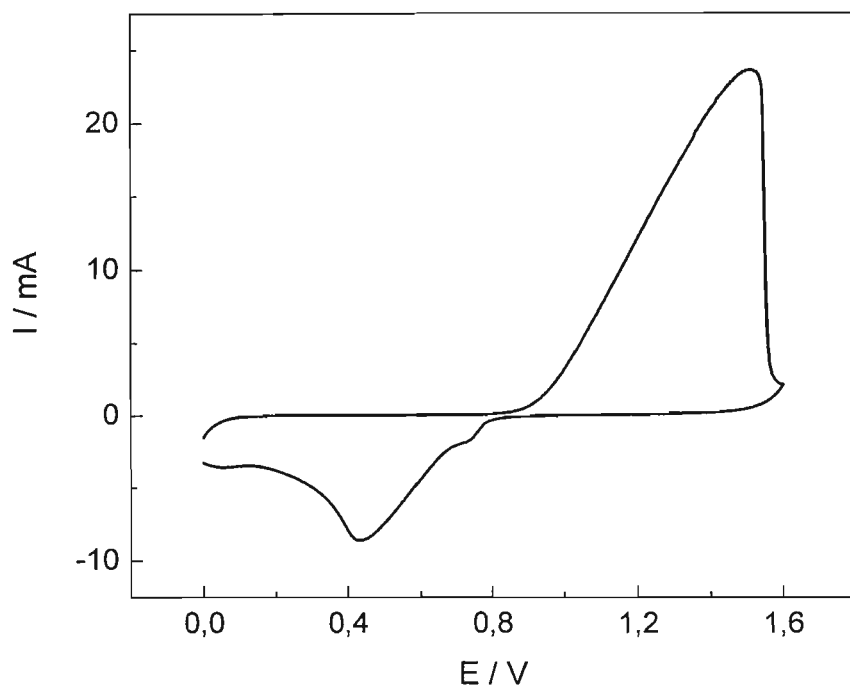


Figura 4.18: Voltamograma cíclico obtido em solução  $\text{NaSO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  10 mM com 50 mV/s de velocidade de varredura. O mesmo tipo de resposta foi observado para todas as amostras.

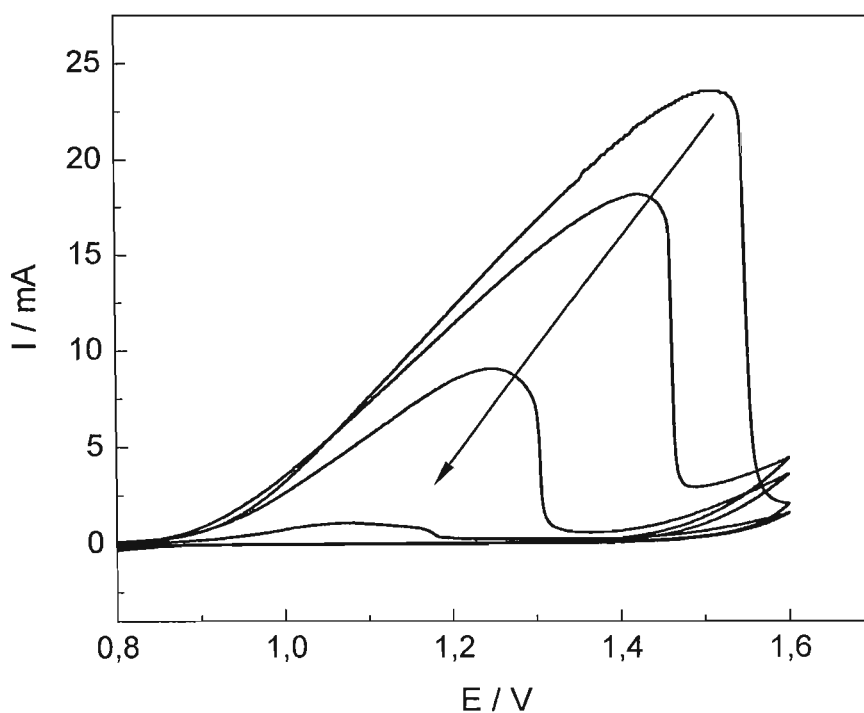


Figura 4.19: Parte anódica de voltamogramas cíclicos sucessivos obtidos em solução  $\text{NaSO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  10 mM com 50 mV/s de velocidade de varredura. A seta indica a ordem de obtenção dos voltamogramas.

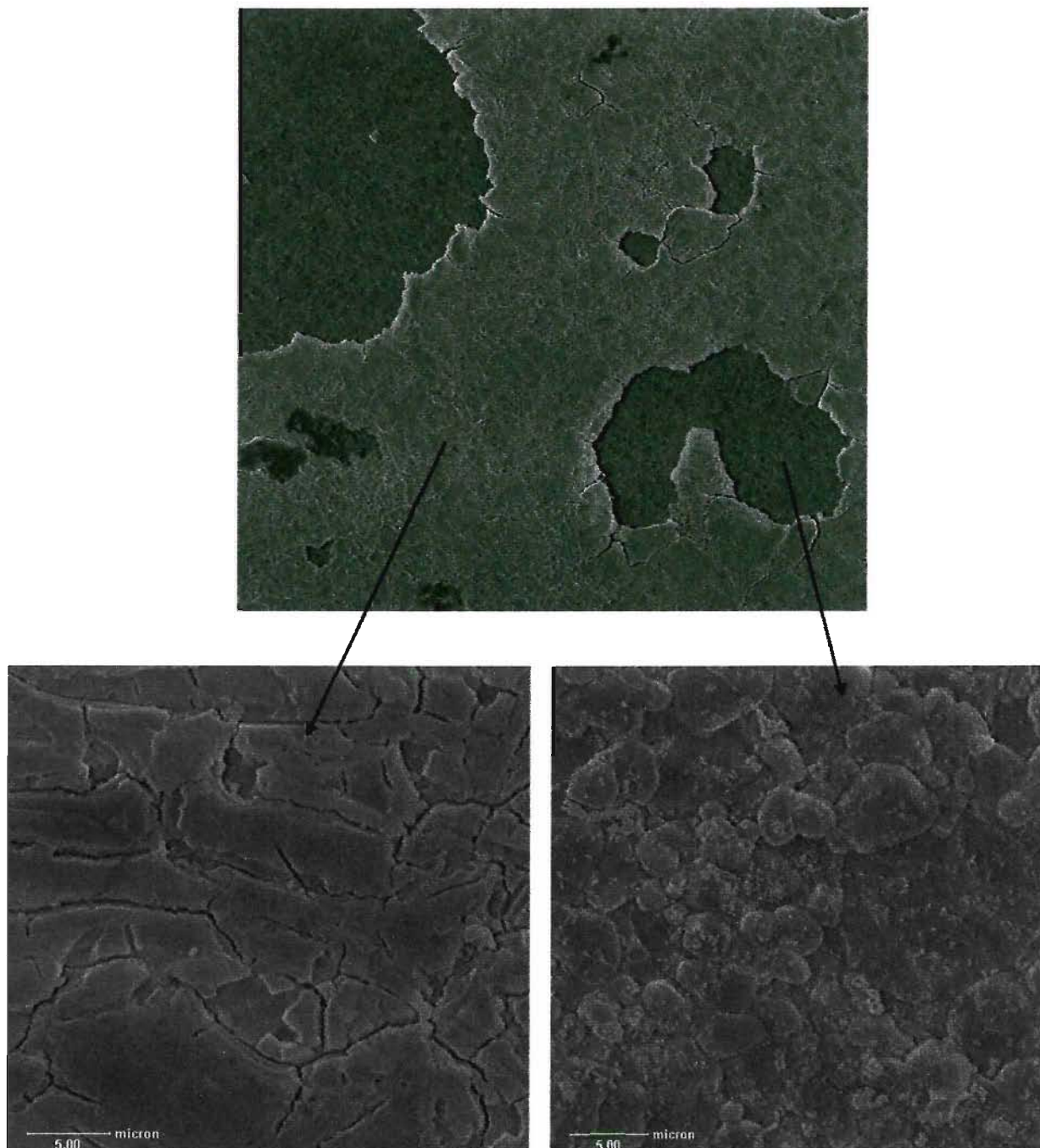


Figura 4.20: Micrografia obtida em MEV de um dos filmes (10 % F) após sucessivas varreduras em solução  $\text{NaSO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M. A imagem maior mostra um pedaço da amostra ampliado 350 vezes. As imagens menores representam ampliações de 3500 vezes das regiões indicadas pelas setas.



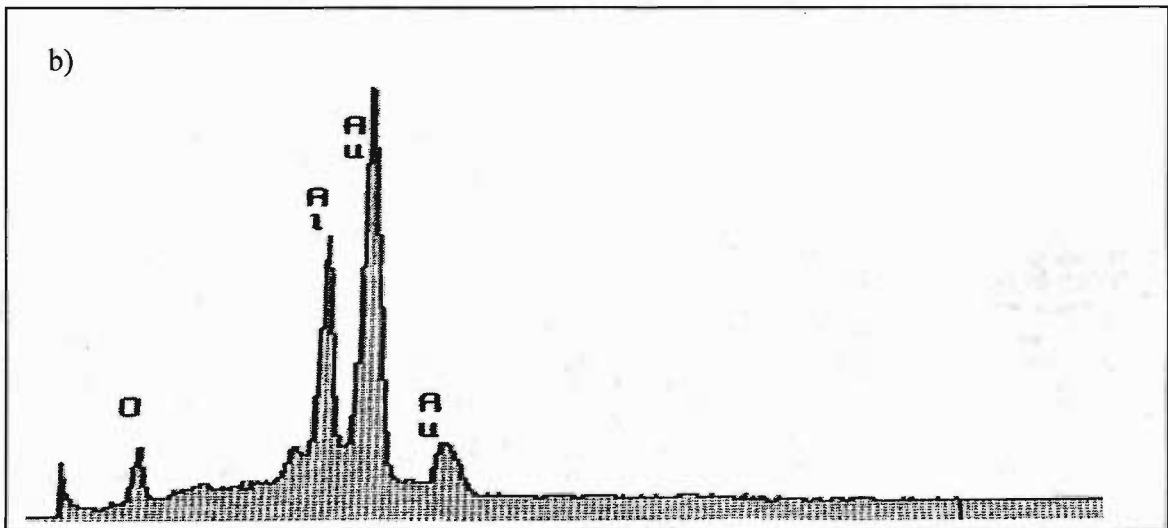
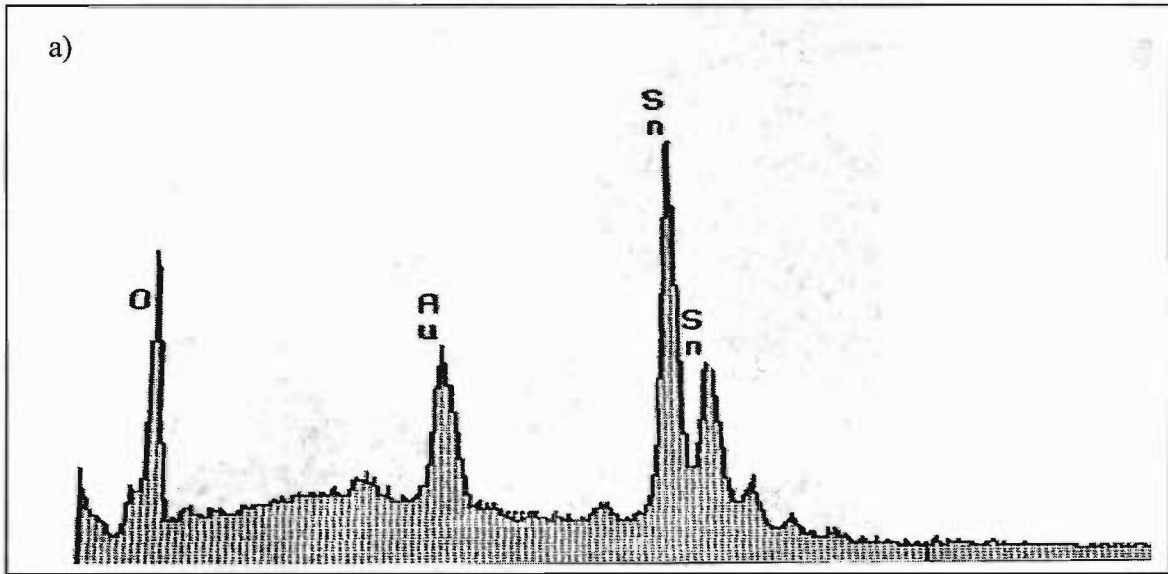


Figura 4.21: Espectros de EDS adquiridos em diferentes regiões da amostra da figura 4.20: (a) filme remanescente; (b) buraco.

A figura 4.22 mostra um pedaço do substrato limpo em duas ampliações, sem filme de SnO<sub>2</sub>. Ao compará-la com a figura 4.20, observa-se que a quantidade de grãos, provavelmente de ouro, é menor na amostra que foi exposta à solução. Isso confirma que além do filme de óxido de estanho, parte do filme de ouro também foi perdido durante os ensaios.

O fato de o eletrodo ter ficado preto e apresentando resposta eletroquímica ruim indica a formação de algum composto isolante. Durante o processo de oxidação do ouro, na varredura anódica, pode ter havido a formação do composto Au<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>, um sólido preto<sup>70</sup>. Esse composto é caracterizado pela presença de Au I e Au III. Com isso, o pico catódico observado em 0,5 V pode ser relacionado ao processo de redução  $Au^{+3} \rightarrow Au^{+1}$ . Olhando novamente as figuras 4.20 e 4.22 e analisando os fatos aqui discutidos, é possível estabelecer uma explicação concreta para o ocorrido. Os grãos presentes na figura 4.20 devem ser do composto Au<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>, enquanto que os da figura 4.22 são seguramente de ouro metálico. A menor quantidade de grãos de primeira figura sugere que nem todo composto formado ficou sobre a alumina. A análise do eletrólito utilizado possivelmente indicaria a presença de ouro. Infelizmente não foi possível realizar esse tipo de experimento.

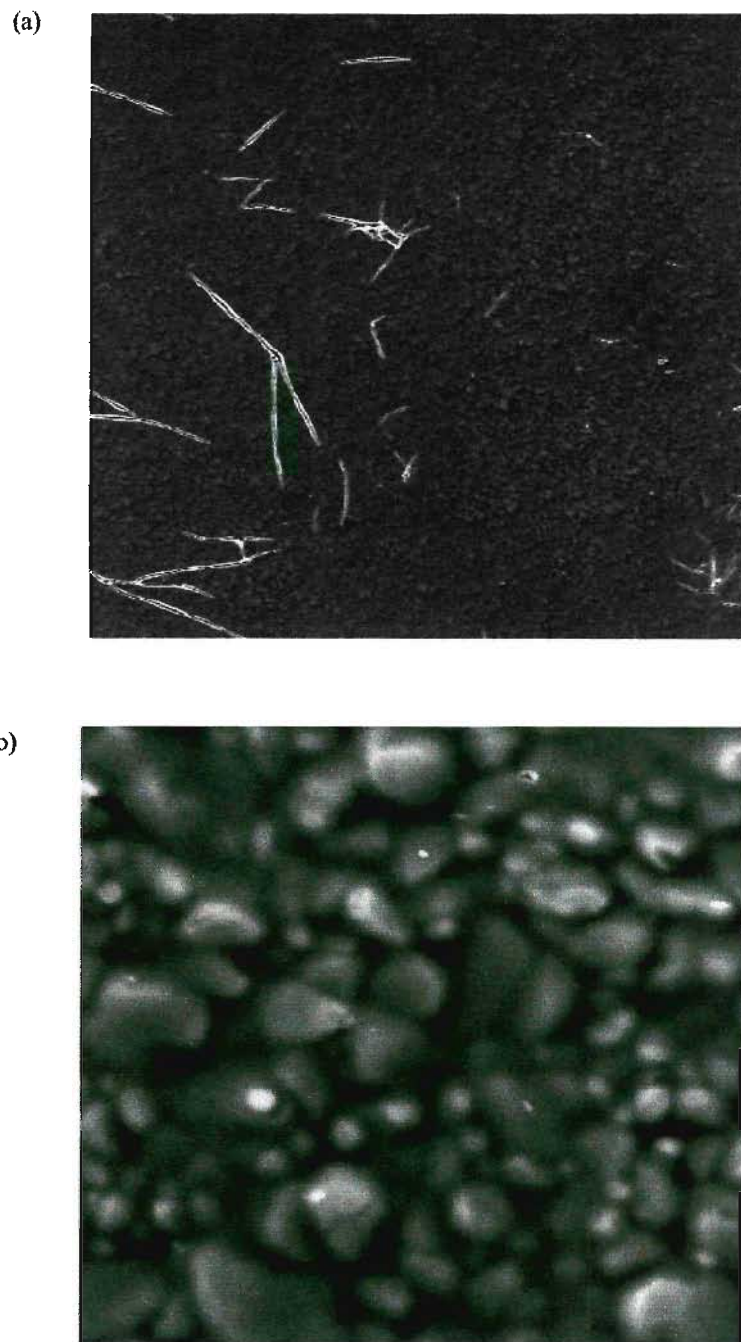


Figura 4.22: Micrografia obtida em MEV de um dos substratos utilizados ainda limpos, antes da formação de camada de filme de  $\text{SnO}_2$ . Aumento utilizado: 350 (a) e 3500 (b) vezes.

#### 4.3.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Como o estudo voltamétrico dos filmes suportados sobre ouro não foi capaz de prover informações a respeito da influência dos aditivos sobre o comportamento dos filmes, lançou-se mão do uso de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os ensaios foram realizados na mesma célula eletroquímica (figura 3.2) e utilizando como eletrólito  $\text{NaSO}_4$  0,1 M. Foram exploradas frequências entre 1 MHz e 5 mHz. A perturbação de potencial foi de 10 mV, sendo que durante os ensaios o potencial do eletrodo foi mantido em 0,7 V, correspondente a uma região onde a RDO não está ocorrendo ainda, assegurando que o sistema seja mantido em equilíbrio.

Contudo, nem todos os filmes apresentaram respostas satisfatórias. Somente os filmes dopados com flúor apresentaram diagramas com pouca dispersão de frequência. Os diagramas de Nyquist e Bode estão apresentados na figura 4.23. A simples análise qualitativa da figura já permite observar que os filmes com maior quantidade de flúor mostram-se menos impedantes, ou seja, com menor resistência à passagem de corrente. A quantificação desse efeito pode ser feita através do ajuste de um circuito equivalente à resposta obtida. Fugivara propôs um circuito do tipo  $R_S(Q_{DC} R_{TC})(Q_F R_F)$  (onde Q representa um elemento de fase constante e os índices seguem o mesmo padrão descrito adiante) para dados de impedância de eletrodos de filme de  $\text{SnO}_2$  dopado com  $\text{SbO}_x$  e  $\text{RuO}_2$  suportados sobre titânio<sup>69</sup>. Porém, o circuito proposto não foi capaz de representar o sistema  $\text{SnO}_2:\text{F}$  suportado sobre ouro. O levantamento bibliográfico mostrou que poucos trabalhos utilizam impedância eletroquímica para o estudo de filmes de  $\text{SnO}_2$ , sendo que os circuitos equivalentes propostos representam sistemas diferentes do aqui estudado<sup>51,71</sup>. Muitos estudos mostram os resultados obtidos em estudos de impedância puramente elétrica<sup>72-76</sup>. Nestes, os filmes ou pastilhas estão em contato com o ar ou algum tipo de atmosfera controlada.

Assim, como a literatura dispõe de pouco sobre sistema, foi preciso idealizar e testar diferentes circuitos que poderiam ser ajustados ao sistema. Após diversos testes, foi possível eleger um capaz de representar o sistema. Trata-se de um circuito com três pares RQ (figura 4.24) em série, cada um deles responsável pelos três diferentes meios encontrados pela corrente que está passando pelo sistema em questão.

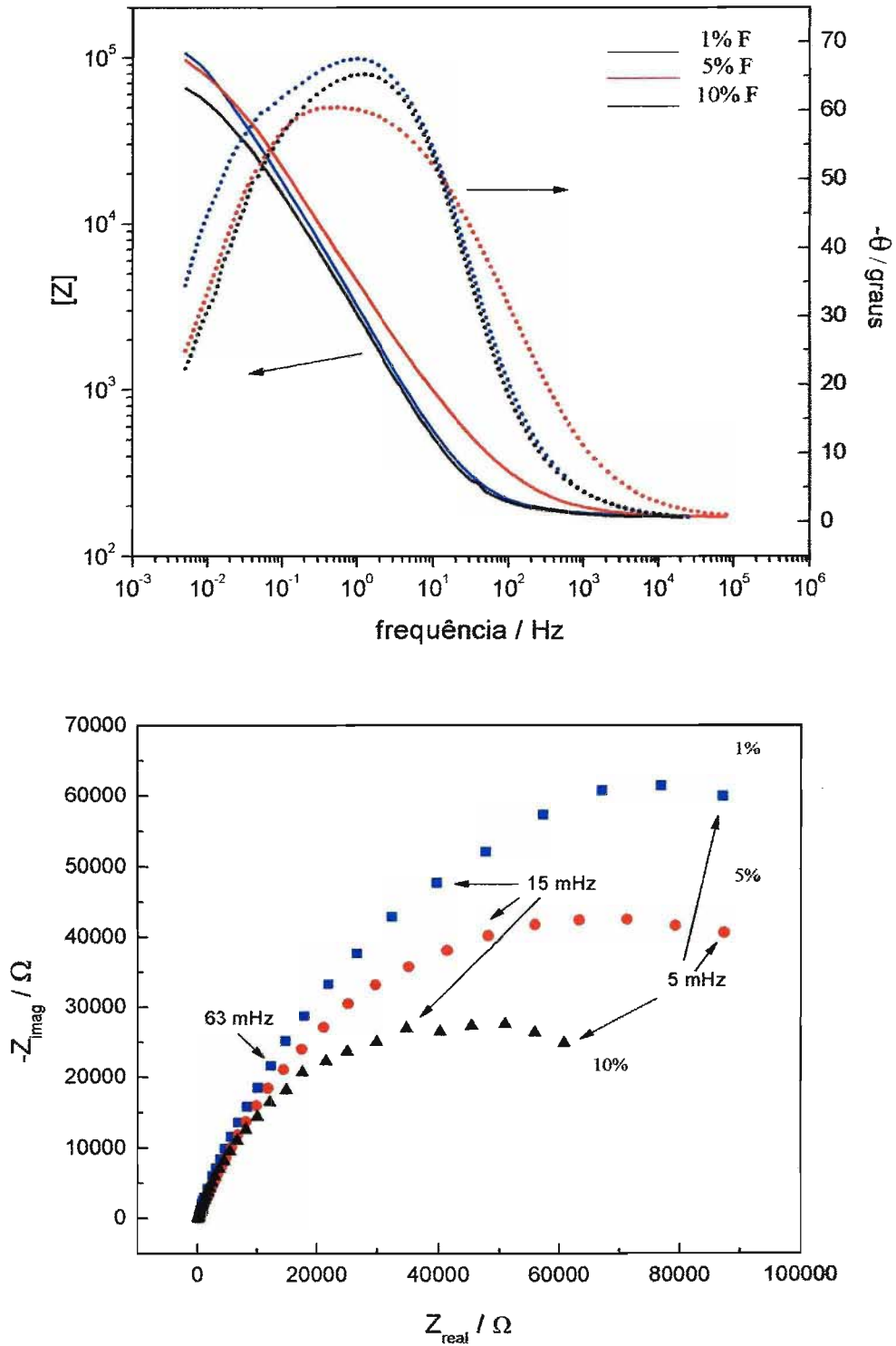


Figura 4.23: Diagramas de Bode e Nyquist obtidos para os filmes de  $\text{SnO}_2$  dopados com diferentes quantidades de flúor.

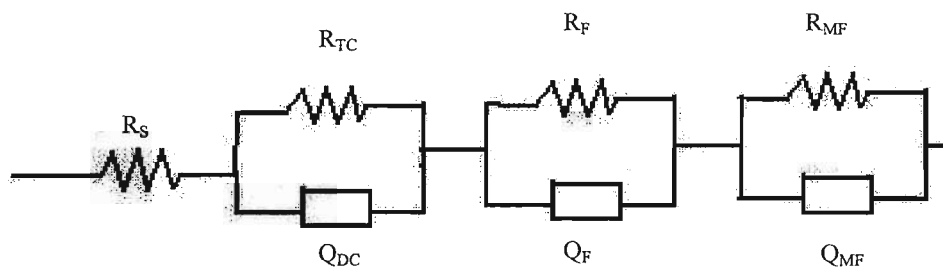


Figura 4.24: Circuito equivalente utilizado para representar o sistema estudado.

Tabela 4.4: Valores obtidos no ajuste do circuito equivalente proposto. (R em ohms e Q em Farads)

	1 % F	5 % F	10 % F
$R_S$	176	170	171
$R_{TC}$	172 k	103 k	73 k
$Q_{DC}$	$9 e^{-5}$	$7 e^{-5}$	$1 e^{-4}$
$\alpha$	0,79	0,76	0,81
$R_F$	3 k	73 k	5 k
$Q_F$	$3,5 e^{-4}$	$3 e^{-4}$	$2,6 e^{-4}$
$\alpha$	0,89	0,55	0,81
$R_{MF}$	17	22	14
$Q_{MF}$	$6,5 e^{-4}$	$3 e^{-4}$	$3 e^{-4}$
$\alpha$	0,64	0,79	0,65

São eles: i) interface eletrólito | filme, ii) o filme propriamente dito e iii) interface filme | substrato metálico. Além disso, existe ainda a resistência oferecida pelo eletrólito. Os valores obtidos no ajuste do circuito estão presentes na tabela 4.4, onde os índices  $X_S$ ,  $X_{TC}$ ,  $X_{DC}$ ,  $X_F$  e  $X_{MF}$  são relativos ao eletrólito, transferência de carga, dupla camada elétrica, filme e interface metal | filme, respectivamente.

Como pode ser visto, o valor da resistência de transferência de carga vai diminuindo conforme o aumento da quantidade de flúor. Provavelmente, a presença do aditivo no contorno dos grãos está reduzindo a barreira de potencial que existe entre eles, facilitando a condução elétrica na interface filme | eletrólito. Se outras concentrações de flúor fossem estudadas, seria possível construir um gráfico mostrando a variação de  $R_{TC}$  com a concentração de aditivo. Assim, seria possível saber o quanto de aditivo utilizar para produzir um filme com um valor pré-determinado de resistividade.

Com relação aos valores obtidos para o elemento de fase constante que se refere à capacidade da dupla camada elétrica, pode-se observar que o filme dopado com 10% F alcança a maior capacitância entre os três. Ao analisar o valor de  $\alpha$ , fica mais fácil entender porque. Quanto mais próximo da unidade, mais homogêneo é o funcionamento do elemento de fase constante (Q), aproximando-se cada vez mais de um capacitor puro ( $\alpha = 1$ )<sup>14</sup>. Esse fato pode ser relacionado diretamente com a homogeneidade da superfície do filme. Em um capacitor, a distribuição das cargas é igual em qualquer parte da sua extensão. No caso de um filme com superfície rugosa, a distribuição das cargas não é homogênea. Assim, não é possível ajustar sua resposta a um capacitor. O uso do elemento de fase constante significa relacionar aquela resposta a um número infinito de capacitores. A semelhança entre esses capacitores é dada pelo  $\alpha$ . Como o valor de  $\alpha$  para o filme dopado com 10 % F é o maior entre os três, pode-se dizer que a superfície exposta de tal filme era a mais homogênea das três. Isso explica porque  $Q_{DC}$  desse filme é a maior entre as obtidas.

Uma análise semelhante pode ser feita com os valores de  $R_F$  e  $Q_F$ . Observa-se que o valor de  $R_F$  obtido para o filme dopado com 5% F é uma ordem de grandeza maior que o obtido para os outros dois. Apesar das capacitâncias obtidas serem próximas, o valor de  $\alpha$  obtido para este filme é muito baixo, indicando a baixa homogeneidade do mesmo. Se o filme apresenta muitos defeitos, ele fatalmente será mais resistivo que um mais homogêneo. Com isso, os valores  $R_F$  e  $Q_F$  obtidos não podem ser racionalizados em termos de

quantidade de aditivo, pois depende claramente da qualidade do filme obtido. E como foi visto na seção 4.3.1, os filmes obtidos são pouco homogêneos.

Analisando agora os valores  $Q_{MF}$  e  $R_{MF}$ , pode-se dizer que eles estão dentro do esperado. O valor de  $R_{MF}$  é baixo porque, uma vez que a corrente atravessa o filme de  $SnO_2$ , é muito fácil ela passar para o metal, já que este é um bom condutor eletrônico. Já o valor de  $Q_{MF}$ , se comparado a  $Q_{DC}$ , apresenta-se quase dez vezes maior. Tal fato ocorre porque é mais fácil o alinhamento de cargas em uma interface semicondutor|metal do que em uma interface eletrólito|semicondutor. E quanto mais cargas alinhadas, maior a capacitância. Concluindo a análise da tabela 4.4, vale ressaltar que os valores de  $R_S$  obtidos, em torno de  $170 \Omega$ , estão dentro do esperado.

### 4.3.3 Conclusão Parcial

A caracterização físico-química dos filmes permitiu que fossem avaliados não só os efeitos da dopagem sobre o comportamento do material, mas também a eficiência do método de preparação utilizado. A grande quantidade de material orgânico presente na resina acaba gerando muitas descontinuidades no filme formado. No caso dos filmes suportados sobre vidro, a falta de homogeneidade dos filmes deve ter sido a responsável pela resposta muito resistiva. Para os filmes suportados sobre ouro, nem mesmo a aplicação de seis camadas de resina foi suficiente para ocultar totalmente o substrato metálico. Apesar deste não ter sido detectado pela microscopia eletrônica, os ensaios eletroquímicos indicaram que os defeitos existentes no filme permitiram a chegada de eletrólito até o mesmo.

Um outro tipo de estudo apresentado mostrou que a qualidade do substrato não era das melhores. Ao entrar em contato com um eletrólito que continha cloreto, o filme de ouro utilizado como substrato acabou reagindo com o ânion, sob potenciais anódicos. Esse processo levou à degradação do filme de óxido de estanho, que estava suportado sobre o ouro. Assim sendo, não foi possível avaliar a durabilidade do eletrodo de filme quando submetido a um ambiente agressivo.

Além disso, o estudo dos filmes utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu avaliar os efeitos causados pela adição de flúor ao material. Foi



proposto um circuito equivalente para analisar os diagramas obtidos. Com ele foi possível observar que o aumento da concentração do aditivo levou a menores valores de resistência de transferência de carga, mostrando que a dopagem com flúor aumenta a condutividade do material. Por outro lado, os filmes dopados com cloro apresentaram muita dispersão de frequência, impedindo qualquer tipo de avaliação e indicando que, provavelmente, a qualidade dos mesmos deveria ser muito ruim.

## 5 Conclusões

- Os aditivos usados segregam na superfície, influenciando sobre o tamanho de partícula e modificando a interface do óxido
- A presença dos aditivos na interface alterou a hidrofobicidade e a acidez do material
- Apesar dos aditivos colaborarem para o aumento da condutividade elétrica, o uso de compactos sinterizados (pastilhas) como eletrodos não foi possível, ainda devido à baixa condutividade elétrica
- O método de preparação escolhido não foi capaz de prover filmes de SnO<sub>2</sub> de boa qualidade
- Os efeitos causados pela adição de flúor são mais expressivos do que os causados pela adição de cloro
- O aumento da concentração de flúor favorece o processo interfacial de transferência de carga

## **6 Sugestão para trabalhos futuros**

- Fazer um estudo sobre a influência da variação da viscosidade da resina sobre a homogeneidade dos filmes
- Preparação de filmes suportados sobre ouro maciço para melhor caracterização eletroquímica, evitando os problemas com substrato aqui enfrentados
- Utilizando filmes mais homogêneos, proceder com novos ensaios de impedância e tentar ajustar as respostas obtidas com o circuito aqui proposto

## 7 Bibliografia

- 1) S. Trassati, G. Lodi, A. Nidola, in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, cap. 10 e 11, Elsevier (1981).
- 2) C.S. Fugivara, A.A. Cardoso, A.V. Benedetti, P.T.A. Sumodjo, *The Analyst* 121 (1996) 451.
- 3) C.A. Vincent, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 515.
- 4) G.C. Silva, C.S. Fugivara, G. Tremiliosi Filho, P.T.A. Sumodjo, A.V. Benedetti, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1875.
- 5) G.C. Silva, E. Cordaro, C. Santos, C.S. Fugivara, P.T.A. Sumodjo, A.V. Benedetti, *Advanced Powder Technology* II 189 (2001) 388.
- 6) C. Longo, G. Abadal, F. Sanz, P.T.A. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2169.
- 7) A.C.B. Costa, C.S. Fugivara, A.V. Benedetti, P.T.A. Sumodjo, *Anais do VIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 1992, Campinas, SP, p.658 – 663.
- 8) M. Fredericci, C.V. Santilli, P.T.A. Sumodjo, *Anais Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica e Vidros*. Belo Horizonte, MG , 1991. p.465 – 470.
- 9) W.D. Callister Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais*, 5<sup>a</sup> Ed. (2002) LTC.
- 10) J.F. Shackelford, *Intro. to Mat. Sci. for Engineers*, 4<sup>th</sup> Ed. (1996) Prentice Hall.
- 11) J.N. Shive, *A Física do Estado Sólido*, (1972) Edgard Blücher Ltda.
- 12) Z. Jin, H. Zhou, Z. Jin, R. Savinell, C. Liu, *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 188.
- 13) M.S. Castro, C.M. Aldao, *J. European Ceramic Soc.* 20 (2000) 303.
- 14) P. Letardi, in *Radiation in Art and Archeometry*, Elsevier Science (2000) pp 15-39.
- 15) J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, (1987) John Wiley & Sons.
- 16) B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit*, University of Twente, The Netherlands (1989).
- 17) D.N. Furlong, D.E. Yates, T.W. Healy, in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, S. Trassati (Ed.), Elsevier (1981), p. 382.
- 18) A.S. Dukhin, P.J. Goetz, *Langmuir* 12 (1996) 4336.
- 19) D.J. MacClements, *Adv. Colloid Interface Sci.* 37 (1991) 33.
- 20) R. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press (1981), p. 278.
- 21) P.J.B. Marcos, D. Gouvêa, *Cerâmica* 48 (308) (2002) 187.
- 22) R.W. O'Brien, *J. Fluid Mechanics* 190 (1988) 71.
- 23) J.A. Marley, T.C. MacAvoy, *J. Applied Physics* 32 (1961) 2504.
- 24) Z.M. Jarzebski, J.P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* 123 (7) (1976) 199C.
- 25) C. Kiliç, A. Zunger, *Physical Review Letters* 88 (9) (2002) 095501-1.
- 26) A. Karthigeyan, R.P. Gupta, K. Scharnagl, M. Burgmair, M. Zimmer, S.K. Sharma, I. Eisele, *Sensors and Actuators B* 78 (2001) 69.
- 27) G. Zhang, M. Liu, *Sensors and Actuators B* 69 (2000) 144.
- 28) O.K. Varghese, L.K. Malhotra, *Sensors and Actuators B* 53 (1998) 19.
- 29) S.G. Ansari, P. Boroojerdian, S.R. Sainkar, R.N. Karekar, R.C. Aiyer, S.K. Kulkarni, *Thin Solid Films* 295 (1997) 271.
- 30) A. Cabot, A. Diégues, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, N. Barsân, *Sensors and Actuators B* 79 (2001) 98.
- 31) C. Longo, Tese de Doutorado, Instituto de Química USP-SP (1998).
- 32) G. Padeletti, P. Fermo, *Applied Physics A* 76 (2003) 515.
- 33) D.D. Vuong, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *EUROSENSORS XVII* 343 (2003).
- 34) I.A. Courtney, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 144 (6) (1997) 2045.
- 35) T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1) 1.

- 36) R. Retoux, T. Brousse, D.M. Schleich, J. Electrochemical Soc. 146 (7) 2472.
- 37) R. Alcántara, F.J. Fernández-Madrigal, C. Pérez-Vicente, J.L. Tirado, J.C. Jumas, J.O. Fourcade, Chemistry of Materials 12 (2000) 3044.
- 38) C.W. Kwon, G. Campet, J. Portier, A. Poquet, L. Fournès, C. Labrugère, B. Jousseume, T. Toupance, J.H. Choy, M.A. Subramanian, Int. J. of Inorganic Materials 3 (2001) 211.
- 39) J.L Tirado, Materials Science and Engineering R 40 (2003) 103.
- 40) D.R. Acosta, E.P. Zironi, E. Montoya, W. Estrada, Thin Solid Films 288 (1996) 1.
- 41) D.R. Acosta et.al, Thin Solid Films 375 (1998) 147.
- 42) H.L. Ma, D.H. Zhang, Y.P.Chen, S.Y. Li, F.J. Zong, Thin Solid Films 298 (1997) 151.
- 43) S.C. Ray, M.K. Karanjai, D. Dasgupta, Thin Solid Films 307 (1997) 221.
- 44) S.C. Ray, M.K. Karanjai, D. Dasgupta, Surface & Coatings Tech. 102 (1998) 73.
- 45) S. Shanti, C. Subramanian, P. Ramasamy, Mat. Sci. & Eng. B 57 (1999) 127.
- 46) S. Shanti, H. Anuratha, C. Subramanian, P. Ramasamy, Journal of Crystal Growth 194 (1998) 369.
- 47) M. Soliman, M.M. Hussein, S. Atawy, M. El-Gamal, Renewable Energy 23 (2001) 463.
- 48) A.P. Rizzato, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Y. Messaddeq, J. Non-Cryst. Solids 140 (256 & 257) (1992) 154.
- 49) M. Mwanburi, E. Wäckelgard, A. Roos, Thin Solid Films 374 (2000) 1.
- 50) H. Cachet, A. Gamard, G. Campet, B. Jousseume, T. Toupance, Thin Solid Films 388 (2001) 41.
- 51) C. Cachet, H. Cachet, B. Jousseume, T. Toupance, V. Vivier, Electrochimica Acta 47 (2002) 1385.
- 52) A.N. Banerjee, S. Kundo, P. Saha, K.K. Chattopadhyay, J. Sol-Gel Sci. Tech. 28 (2003) 105.
- 53) T. Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe, Thin Solid Films 445 (2003) 241.
- 54) E. Palecek, F. Jelen, Critical Reviews in Analytical Chemistry 32 (3) (2002) 261.
- 55) M. Zheng, G. Li, X. Zhang, S. Huang, Y. Lei, L. Zhang, Chemistry of Marterials 13 (2001) 3859.
- 56) C. Xu, G. Xu, Y. Liu, X. Zhao, G. Wang, Scripta Materialia 46 (2002) 789.
- 57) E. Topoglidis, Y. Astuti, F. Duriaux, M. Grätzel, J.R. Durrant, Langmuir 19 (2003) 6894.
- 58) M. Pechini, U.S. Patent nº 3,330,697 (1967).
- 59) J.C. Giuntini, W. Garnier, J.V. Zanchetta, A. Taha, J. Mat. Sci. Letters 9 (1990) 1083.
- 60) G. Carturan, P.G. Orsini, P. Scardi, R. Di Maggio, J. Materials Sci. 23 (1988) 3156.
- 61) D. Gouvêa, *Efeito da Segregação do Manganês na Morfologia dos Pós e na Sinterização do SnO<sub>2</sub>*, Tese de Doutorado, Dep. de Química da Univ. Fed. de São Carlos (1995).
- 62) A.P. Maciel, E. Longo, E. Leite, Química Nova 26 (6) (2003) 855.
- 63) M. Bernardi, L. Soledade, I. Santos, E. Leite, E. Longo, J. Varela, Thin Solid Films 405 (2002) 228.
- 64) Y.M. Chiang, D. Birnie, W.D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, Wiley & Sons NY (1997).
- 65) B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray diffraction*, 3<sup>rd</sup> Ed. Prentice Hall (2001).
- 66) D. Szczyko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, K. Wetzig, Applied Surface Science 179 (2001) 301.
- 67) S. Emiroglu, N. Bârsan, U. Weimar, V. Hoffmann, Thin Solid Films 391 (2001) 176.

- 68) D.N. Furlong, D.E. Yates, T.W. Healy, in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Elsevier (1981), p. 394.
- 69) C.S. Fugivara, *Comportamento Eletroquímico de Eletrodos a Base de Dióxido de Estanho e sua Aplicação na Oxidação do Cianeto*, Tese de Doutorado, Inst. de Química da Univ. de São Paulo-SP (1997).
- 70) H. Schmidbaur (Ed.), *Gold: Progresses in Chemistry, Biochemistry and Technology*, Wiley (1999), p. 566.
- 71) T. El Moustafid, H. Cachet, B. Tribollet, D. Festy, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1209.
- 72) U. Weimar, W. Göpel, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 13.
- 73) M. Labeau, U. Schmatz, G. Delabouglise, J. Roman, M.V. Regi, A. Gaskov, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 49.
- 74) O.K. Varghese, L.K. Malhotra, *J. Applied Physics* 87 (10) (2000) 7457.
- 75) L.L.D. Flores, R.R. Bon, A.M. Galván, E. Prokhorov, J.G. Hernández, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 1037.
- 76) A.C. Bose, P. Balaya, P. Thangadurai, S. Ramasamy, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 659.
- 77) T.R. Giraldi, *Preparação e Caracterização de Filmes Finos de SnO<sub>2</sub> Dopado com Sb a partir de Precursores Poliméricos*, Dissertação de Mestrado, Inst. de Química de Araraquara – UNESP-SP (2003).
- 78) C. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (1998), p. 117.
- 79) A.C Chalvo, W.E. Triaca, A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chemistry* 171 (1984) 303-316.