

SÍNTESE DE SnO_2 PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR DE GASES

Sandra Regina Maseto ANTUNES*

Ana Claudia Martins DIAS*

Elson LONGO*

Ricardo Jun NISHIKAWA**

José Arana VARELA***

RESUMO: No processamento de sensores à base de SnO_2 , um dos objetivos é a obtenção de pó de pequena granulometria e alta área de superfície. Realizou-se então um estudo comparativo entre dois métodos de preparação com características acima citadas. Um dos métodos consistiu na co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ grau P. A. com hidróxido de amônio e o outro foi obtido através da oxidação do estanho metálico com HNO_3 . Nos dois processos foi utilizada níobia como dopante. Os materiais foram caracterizados através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, BET, difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimetria.

UNTERMOS: Sensores de gases; síntese de óxidos cerâmicos.

INTRODUÇÃO

Sensores de gases à base de óxidos cerâmicos semicondutores são necessários em muitos campos, como por exemplo, para a detecção de gases explosivos e tóxicos. E mais especificamente, sensores de umidade são utilizados no controle de processos industriais de secagem em fornos microondas, em sistemas de refrigeração, equipamentos respiratórios, etc.^{1,2}

Esses óxidos apresentam a vantagem de serem altamente sensíveis e de simples sinal, entre esses está o dióxido de estanho.

Esse material apresenta a estrutura do tipo rutílio, sendo um semicondutor do tipo n, de banda larga de aproximadamente 3,6 eV. Sua condutividade pode ser aumentada por

* Departamento de Química — Universidade Federal de São Carlos — UFSCar — São Carlos — 13560 — SP.

** Departamento de Produção de Materiais — Universidade Federal de São Carlos — UFSCar — São Carlos — 13560 — SP.

*** Instituto de Química — Universidade Estadual Paulista — UNESP — Araraquara — 14800 — SP.

algumas impurezas substitucionais, como o nióbio e antimônio, que entram em um sítio de estanho^{2,3}.

As condições principais que um sensor requer são⁴: resposta imediata, precisão de reprodutibilidade, estabilidade e excelente característica de envelhecimento. Somente o SnO₂ com certas propriedades pode ser útil para esta aplicação. Portanto, houve um aumento no estudo deste óxido nos últimos anos, especialmente nos métodos de preparação e propriedades elétricas.

Entre os processos descritos para a preparação do dióxido de estanho está o da precipitação de uma solução de cloreto de estanho e da oxidação do estanho metálico^{5,13}. O dióxido de estanho, obtido através da precipitação de uma solução de cloreto de estanho, geralmente contém impurezas de íons cloreto que afetam seriamente a propriedade de semicondução do material⁹, sendo necessário a minimização da contaminação do produto final.

Neste trabalho realizou-se um estudo comparativo da obtenção do dióxido de estanho dopado com nióbia obtida pela oxidação do estanho metálico por ácido nítrico concentrado e pela co-precipitação de uma solução de SnCl₄.5H₂O e oxalato de nióbia amônia, livre de contaminação de íons cloreto residual na forma de NH₄Cl.

MATERIAL E MÉTODO

Oxidação do estanho metálico com ácido nítrico

Partiu-se do estanho metálico adicionando-se ácido nítrico concentrado com agitação e aquecimento. Deve-se ressaltar que existe a possibilidade de formação de SnO de cor cinza-escura. Esse fato ocorre quando se utiliza o estanho metálico com uma película de monóxido de estanho em sua superfície.

Para contornar esse problema, lava-se antes o Sn metálico com uma solução diluída de ácido nítrico. Em seguida realiza-se: decantação, filtragem lavagem com água bidestilada e secagem em estufa a 100°C, durante 4 horas. Ao pó obtido adiciona-se o dopante (oxalato de nióbia amônia, 0,5% em peso) em álcool etílico, precipita-se o nióbio, com hidróxido de amônio concentrado num pH controlado igual 9,0.

Após estas etapas, processou-se novamente a decantação, filtragem, lavagem e secagem do material em estufa a 100°C, durante 4 horas. O material foi submetido a calcinação a 400°C e 500°C durante duas horas.

Co-precipitação com hidróxido de amônio SnCl₄.5H₂O com oxalato de nióbio amônia

Preparou-se inicialmente uma solução aquosa de cloreto de estanho IV (1,0 N), na qual foi adicionado 0,5% em peso de nióbia. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio com pH controlado igual 9,0, ocorrendo a co-precipitação do ácido α -estânico e do hidróxido de nióbio. Filtrou-se o pó obtido e lavou-se sucessivamente com água bidestilada, até não ser mais detectada a presença de íons cloreto (teste com AgNO₃), na água de lavagem. Uma análise mais precisa foi realizada através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, em que detectou-se presença do íon cloreto. O

precipitado foi colocado em água bidestilada, em um moinho de bolas por duas horas, no qual houve a quebra dos aglomerados e ocorrência da peptização. A peptização é a desagregação de aglomerados de partículas, resultando em precipitados finamente divididos. Essa desagregação ocorre devido à ruptura da coesão fraca entre as partículas ligadas por íons adsorvidos na superfície, que se neutralizam. Esse feito é auxiliado pela lavagem do precipitado. Porém, à medida que se coloca no moinho o precipitado, a concentração dos íons na solução homogênea (balanceada eletricamente) vai diminuindo. Portanto, também a concentração de íons na camada de contra íons diminui¹⁴.

Como resultado ocorre um desbalanceamento de cargas na superfície, havendo um excesso de uma determinada carga, provocando uma desagregação dos aglomerados e formação de soluções coloidais.

Depois acrescentou-se ácido acético até a recoagulação e repetiu-se o processo após a filtração mais quatro vezes.

Secou-se as amostras a 100°C durante 24 horas e calcinou-se a 400°C e 550°C durante 2 horas.

Os pós obtidos foram analisados por espectros de infravermelho, difração de raios X, BET, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD).

A termogravimetria^{15,16} consistiu na determinação das variações de massa que ocorreram na amostra em função de sua temperatura, devido à desidratação e/ou decomposição da mesma.

A ATD consistiu em submeter o material precursor com relação a um material inerte, alumina, simultaneamente a uma dada velocidade de aquecimento^{15,16}. Assim, pela ATD pode-se saber quantas transformações térmicas o precursor sofreu num intervalo de temperatura.

As curvas de ATD e TG foram obtidas em um equipamento Stanton Redcroft (STA - 780 Series) 706 Temperature Programmer. O intervalo de temperatura foi de temperatura ambiente a 850°C, com uma velocidade de aquecimento de 5°C por minuto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de ATD (Fig. 1 e 2) mostram que existem dois picos: um endotérmico de desorção de água (50 a 150°C) e um exotérmico devido à oxidação do SnO para SnO₂ e aumento da cristalinidade. Paralelamente existe uma desidroxidação endotérmica que é mascarada pelo pico exotérmico. Essa afirmativa advém da perda de massa observada pelo dióxido de estanho no intervalo de temperatura de 300 a 400°C.

Na termogravimetria (Fig. 3 e 4) encontrou-se uma perda de peso total de 13,0 e 19,5% para o pó obtido pelos dois métodos, oxidação do Sn metálico e co-precipitação do SnCl₄.5H₂O com nióbia. Uma interpretação dos dados de ATD e TG mostram que existem duas reações diferentes quando o dióxido de estanho hidratado é calcinado.

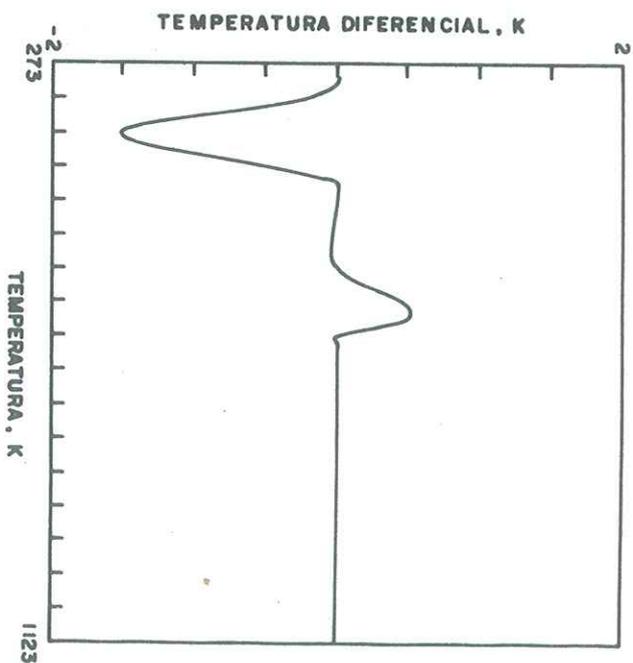


FIG. 1 — Análise térmica diferencial do pó obtido pela oxidação do estanho metálico com 0,5% em peso de nióbia.

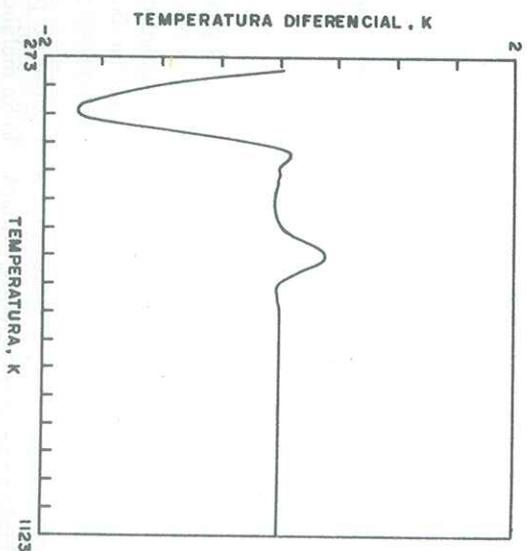


FIG. 2 — Análise térmica diferencial do pó obtido pela co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,5% em peso de nióbia.

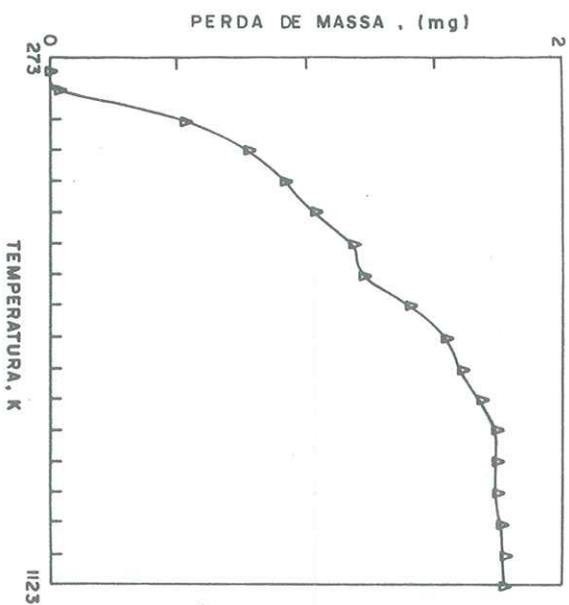


FIG. 3 — Termogravimetria do pó obtido pela oxidação do estanho metálico com 0,5% em peso de nióbia.

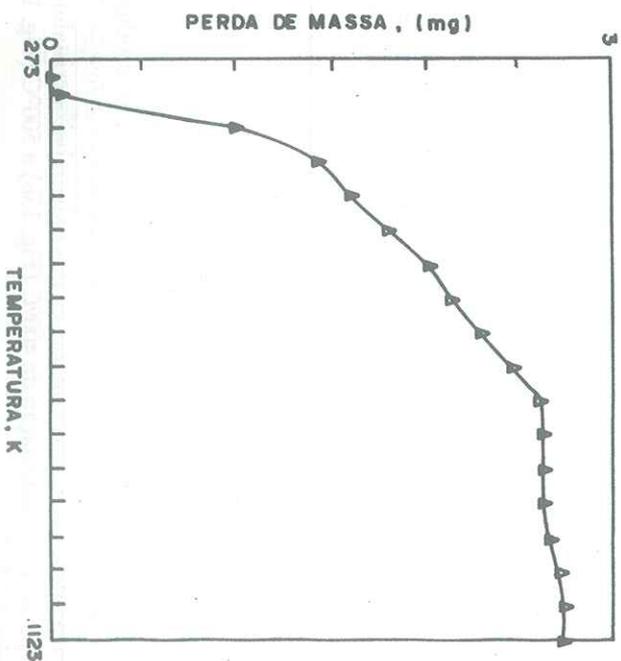


FIG. 4 — Termogravimetria do pó obtido pela co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,5% em peso de nióbia.

Em primeiro lugar, existe a perda das águas, adsorção física, que resulta numa reação de ordem zero (Fig. 5 e 6) e uma energia de ativação aparente de 27,10/mJ para o método de oxidação do Sn metálico (Fig. 7) e de 30,33 kJ/mol com o método de co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com nióbia (Fig. 8), sendo calculado através do TG pela equação de Arrhenius¹⁷:

$$\frac{dm}{dt} = A c^n e^{-E_a/Rt}$$

onde $\frac{dm}{dt}$ é a distância da linha base em mm do TG.

n = Ordem da reação

E_a = Energia de ativação

A = Fator de frequência

c = Grau de conversão,

$c = \frac{m_\alpha - m}{m_\alpha}$, m_α é a perda máxima de massa em um dado estágio em e é a perda de massa no dado ponto de conversão em mg.

Desenhando $\log \frac{dm}{dt}$ versus $1/T$ pode-se calcular a inclinação $\lg \alpha$ e então a energia de ativação:

$E_a = 2,303 R \cdot \lg \alpha$

Da segunda reação da primeira ordem (Fig. 9 e 10), calculou-se uma energia de ativação de 40,20 kJ/mol (Fig. 11) para estanho metálico e de 44,97 kJ/mol (Fig. 12) para co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A pequena diferença de energia de ativação de fissionorção e quimissorção, conduz à idéia da existência de sítios diferentes para grupos hidroxila ligados à superfície do SnO_2 . Os resultados de perda de massa mostram que a saída de hidroxilas ocorre de 250°C até 600°C. Deste modo, existem grupos hidroxilas fortemente ligados (600°C) e fracamente ligados (250°C), havendo uma preponderância na perda de massa no intervalo de temperatura de 250°C a 450°C. Resultados teóricos obtidos por MARTINS¹⁸ et al. mostram a existência de vários sítios ativos para a dissorção de hidroxilas pela superfície do SnO_2 ; por outro lado, esta superfície funciona como um catalisador para as moléculas de água, decompondo-as em hidroxilas.

Os dados teóricos resultam numa energia de ativação de 40 kg/mol em perfeita consonância com os dados obtidos neste artigo.

Analisando os difratogramas de raios X, pelo padrão da ficha ASTM 21.1250 para o SnO_2 , verificou-se que em todos os casos, depois da calcinação, foi produzido o dióxido de estanho com a estrutura tetragonal (Fig. 13 e 14). Antes da calcinação dos pós, os resultados de difração de raios X mostram que os pós tinham baixa cristalinidade. Com o aumento de temperatura de calcinação de 400°C (Fig. 13b) a 500°C (Fig. 13c), notou-se o aumento da cristalinidade.

De uma maneira geral, os espectros de infravermelho dos pós obtidos são bastante semelhantes.

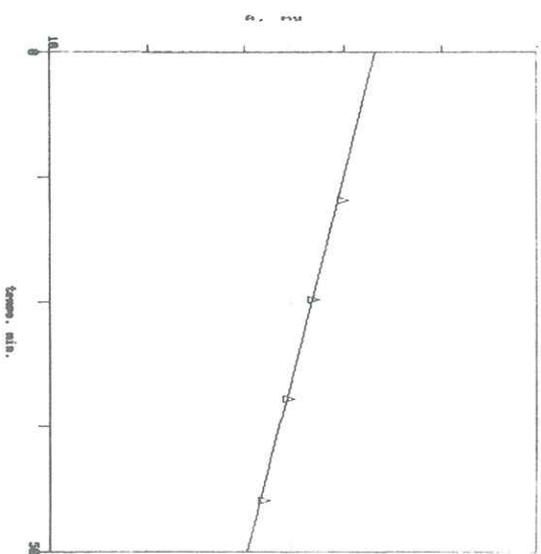


FIG. 5 — Gráfico de $A(mi - mp)$ versus tempo do pó obtido pela oxidação do estanho metálico com 0,5% em peso de nióbia (temperatura de 100 a 250°C).

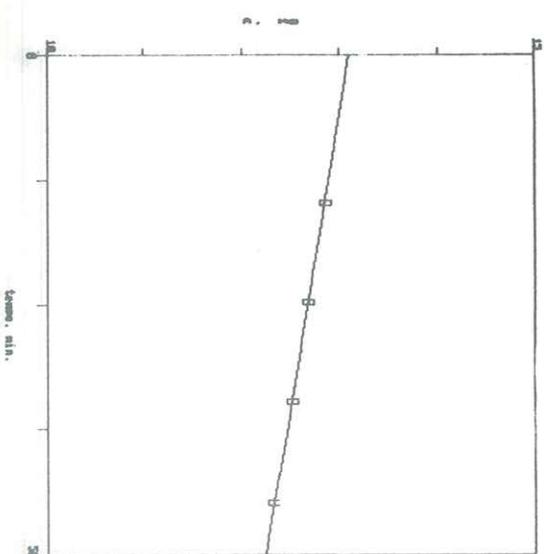


FIG. 6 — Gráfico de $A(mi - mp)$ versus tempo do pó obtido pela co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,5% em peso de nióbia (temperatura de 100 a 250°C).

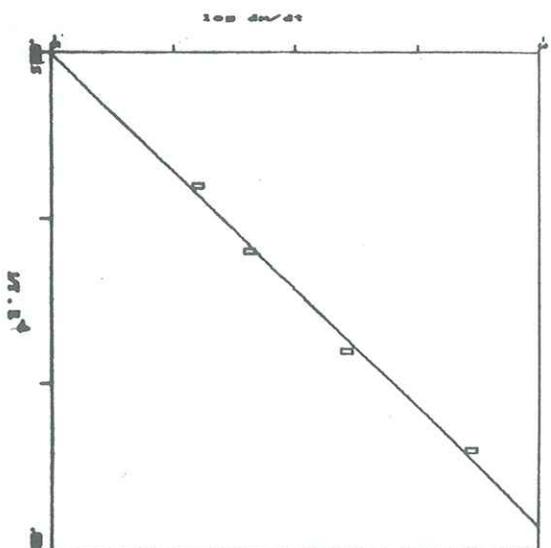


FIG. 7 — Gráfico de $\log dm/dt$ versus $1/T$ do pó obtido pela oxidação do estanho metálico com 0,5% em peso de nióbia, utilizado para o cálculo da energia de ativação aparente (temperatura de 100 a 250°C).

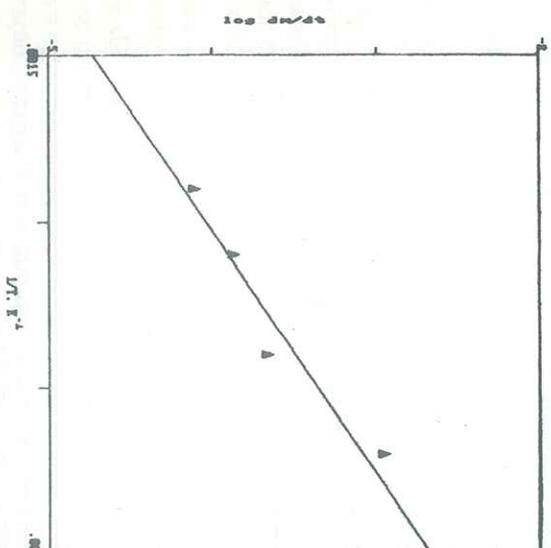


FIG. 8 — Gráfico de $\log dm/dt$ versus $1/T$ do pó obtido pela co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,5% em peso de nióbia, utilizado para o cálculo da energia de ativação aparente (temperatura de 100 a 250°C).

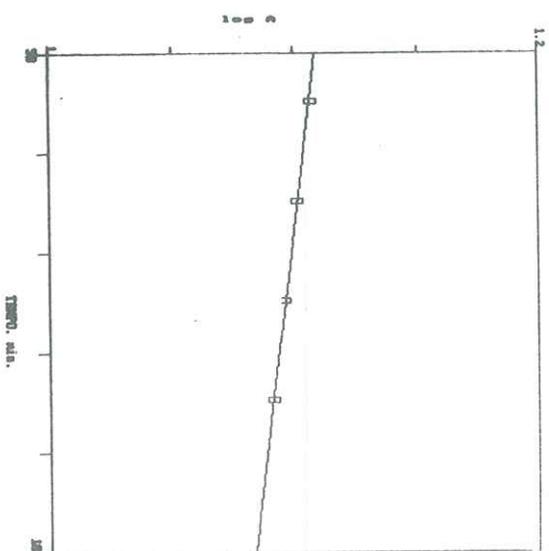


FIG. 9 — Gráfico $\log A$ versus tempo do pó obtido pela oxidação do estanho metálico com 0,5% em peso de nióbia (ordem 1, temperatura de 300 a 450°C).

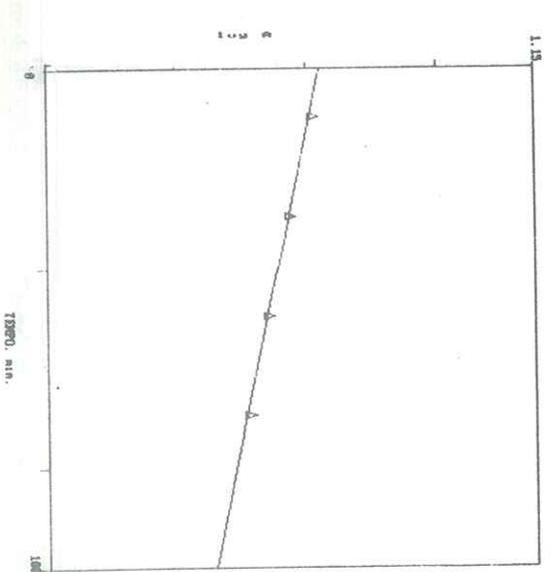


FIG. 10 — Gráfico de $\log A$ versus tempo do pó obtido pela co-precipitação $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,5% em peso de nióbia (ordem 1, temperatura de 300 a 450°C).

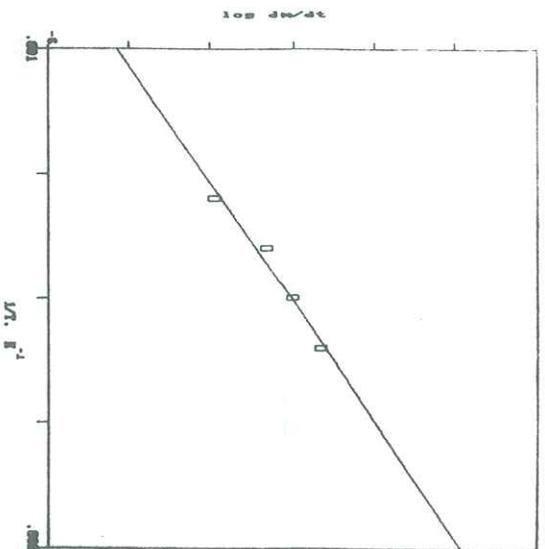


FIG. 11 — Gráfico de $\log dm/dt$ versus $1/T$ do pó obtido através da oxidação de estanho metálico com 0,5% em peso de nióbia, utilizado para o cálculo de energia de ativação aparente (temperatura de 300 a 450°C).

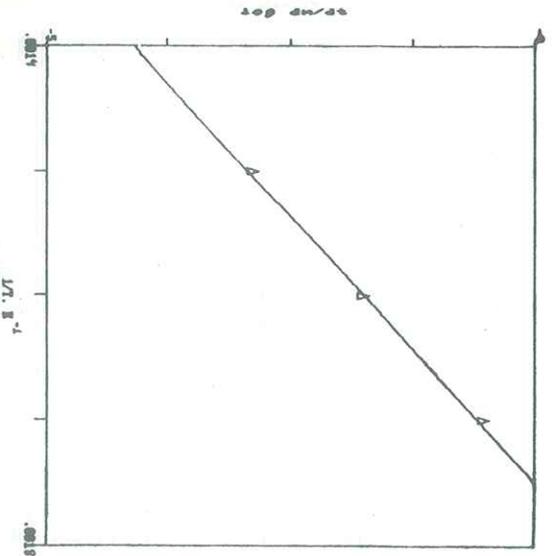


FIG. 12 — Gráfico de $\log dm/dt$ versus $1/T$ do pó obtido pela co-precipitação $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,5% em peso de nióbia, utilizado para o cálculo de energia de ativação aparente (temperatura de 300 a 450°C).

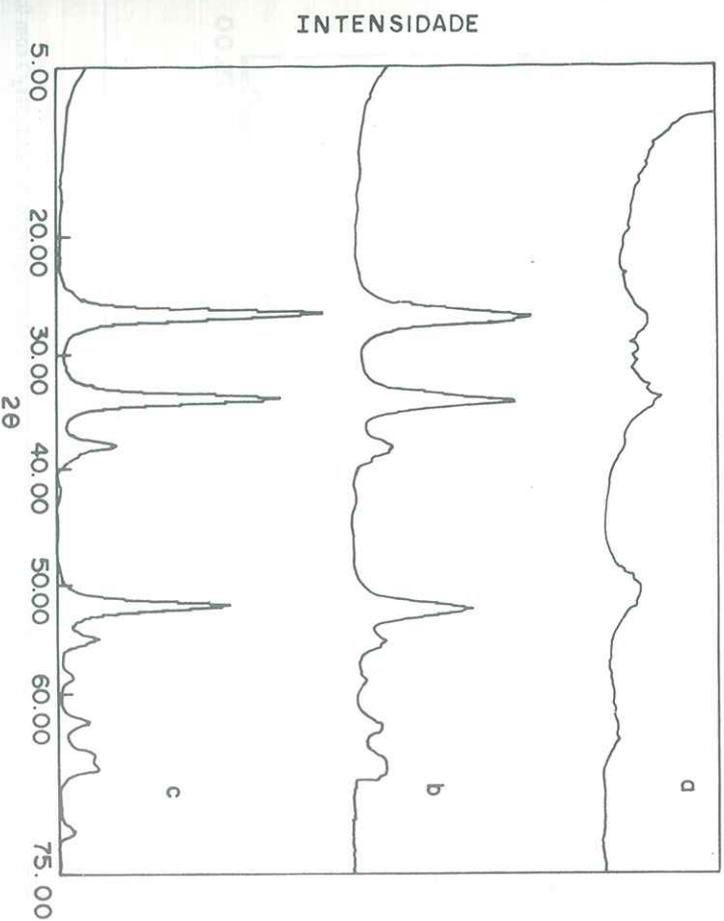


FIG. 13 — Espectros de difração de raios X do pó obtido pela oxidação do estanho metálico com 0,5% em peso de nióbia:
a) sem calcinação
b) calcinado a 400°C
c) calcinado a 500°C

As amostras contêm bandas de absorção em torno de 3.440 cm^{-1} atribuídas ao estiramento OH e Sn-OH e a 1.630 cm^{-1} devido à deformação O-H das moléculas de água^{19,20} (Fig. 15 e 16). Depois da calcinação ocorre uma diminuição nesta absorção de radiação.

As bandas entre 1.200 e 600 cm^{-1} são atribuídas às vibrações M-O-H (Fig. 15a e 16a). Bandas de absorção na região de 600 a 317 cm^{-1} e abaixo de 317 cm^{-1} foram observadas para todas as amostras. A absorção entre 600 a 317 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento Sn-O e Nb-O e abaixo de 317 cm^{-1} vibrações Sn-O-Sn e Nb-O-Nb que caracterizam a formação de SnO ou SnO₂^{21,22}.

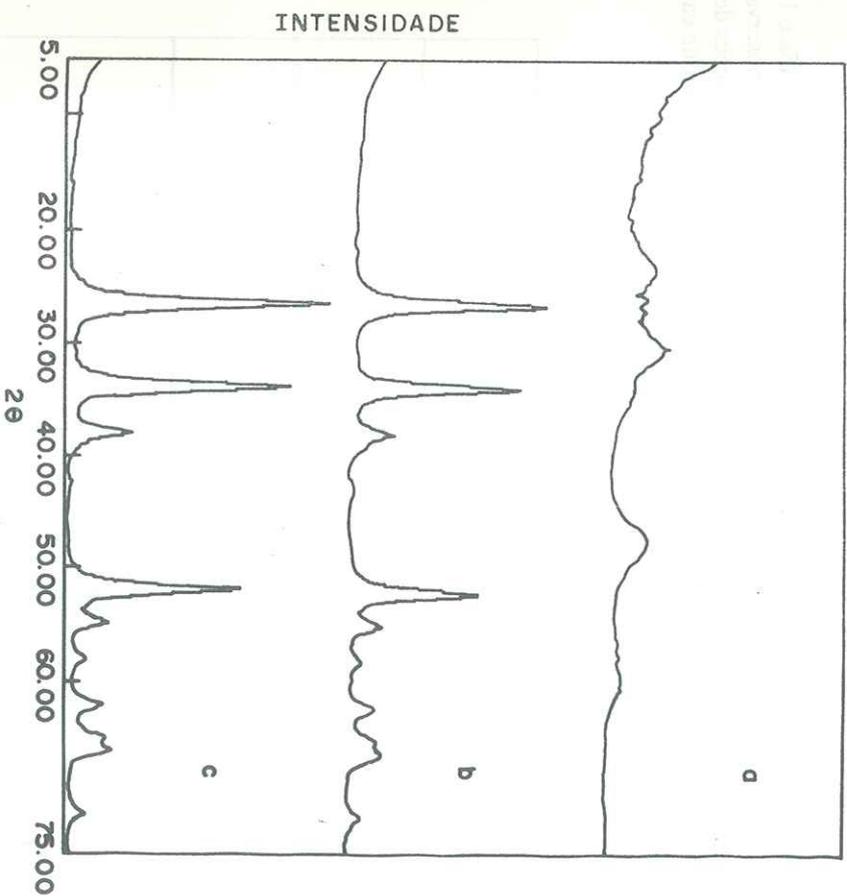


FIG. 14 – Espectros de difração de raios X do pó obtido através da co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,5% em peso de nióbia:
 a) sem calcinação
 b) calcinado a 400°C
 c) calcinado a 500°C

No Sn metálico (Fig. 15a) aparece uma banda em 1.384 cm^{-1} que é devida ao estiramento N-O (traços de fons nitrato que desaparecem com a calcinação ou com sucessivas lavagens de água bidestilada a quente).

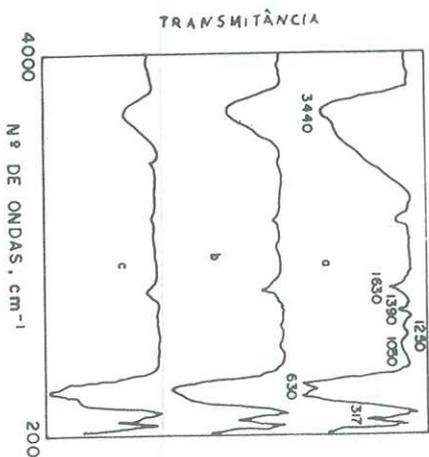


FIG. 15 – Espectros de infravermelho do pó obtido pela oxidação do estanho metálico com 0,5% em peso de nióbia:
 a) sem calcinação
 b) calcinado a 400°C
 c) calcinado a 500°C

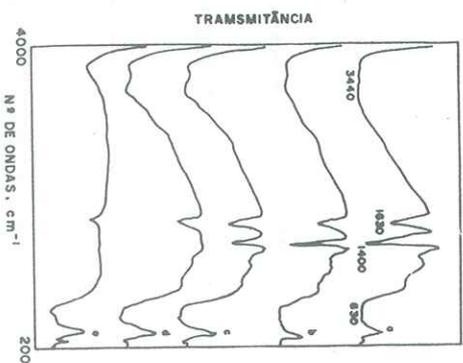


FIG. 16 – Espectros de infravermelho da amostra obtida pela co-precipitação do $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,5% em peso de nióbia:
 a) antes da calcinação
 b) antes da calcinação colocados 1 vez no moinho de bolas durante duas horas
 c) antes da calcinação colocados 3 vezes no moinho de bolas, cada qual durante duas horas
 d) antes da calcinação colocados 5 vezes no moinho de bolas, cada qual durante duas horas
 e) calcinada a 500°C durante duas horas e colocados 5 vezes no moinho de bolas

Nas Figuras 16a, b e c obtidas por co-precipitação, aparece uma banda em torno de 1.400 cm⁻¹, devido à presença de íons cloro na forma de NH₄Cl₂O, que desaparece gradualmente após a peptização e passagem em moinho (Fig. 16d e 16e).

As áreas obtidas antes da calcinação foram de 157 m²/g e 97 m²/g para o método Sn metálico (ácido meta-estânico) e co-precipitação do SnCl₄ (ácido alfa-estânico), respectivamente. Com a calcinação houve uma diminuição da área de superfície específica.

TABELA 1 — Área superficial específica obtida por BET (m²/g)

SnO ₂	Sem Calcinação	400°C	Calcinados	500°C
Comercial	6,40	—	—	—
Método 1 (oxidação do Sn Metálico)	157,00	75,96		38,10
Método 2 (Co-precipitação)	97,47	70,74		31,75

CONCLUSÕES

Pela análise de ATD e TG observou-se que o SnO adsorveu água fisicamente (reações de ordem zero) e quimicamente (reações de primeira ordem).

Os pós obtidos após a calcinação apresentam vibrações de ligações e estrutura do tipo SnO₂.

Pela análise de infravermelho, conclui-se que o SnO, sintetizado (a 400 e 500°C), possui hidroxilas ligadas a sua superfície.

Os íons cloratos são eliminados, através de peptização em moinho de bolas, sendo que esta técnica não havia ainda sido empregada para este fim.

A obtenção do dióxido de estanho a partir do estanho metálico é o método mais eficaz, devido à sua simplicidade e sua alta área de superfície específica. Este fato pode favorecer sua utilização como catalisador ou sensor, que dependendo do tipo de reação catalítica é um fator muito importante.

ANTUNES, S.R.M. et al. SnO₂ synthesis for gas sensor utilization. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 16, p. 39-54, 1991.

ABSTRACT: In this work is reported a comparative study to obtain tin dioxide doped with niobium from the oxidation of metallic tin by concentrated nitric acid and from the coprecipitation by a solution of SnCl₄.5H₂O and ammonium niobium oxalate, without contamination of residual chloride ions.

KEYWORDS: SnO₂ synthesis; gas sensors; ceramic oxides.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ICHINOSE, N. *Cer. Bull.*, v. 64, p. 1.580, 1985.
2. KOHL, D. *Sensors and Actuators*, v. 18, p. 71, 1989.
3. VICENTE, C.A. *J. Electrochem. Soc.*, v. 119, p. 515, 1972.
4. FIRTH, J.G. *Proceedings of the 2nd international Meeting on Chemical Sensors*, Bordeaux, PL, v. 2, p. 33, 1986.
5. THORNE, P.C.L., ROBERTS, E.R. *Inorg. Chem.*, v. 1, p. 278, 1954.
6. PLANTENEU, J.C., MEYER, G. *Trans. Faraday Soc.* v. 52, p. 1.066, 1956.
7. FULLER, M.J., WARWICK, M.E. *J. Catal.*, v. 29, p. 441, 1973.
8. BRAUER, J. *Handbook of preparative Inorganic Chemistry*, v. 1, New York: Academic Press, p. 727, 1963.
9. VICENT, C.A. *J. Electrochem. Soc.*, v. 119, p. 518, 1972.
10. JARZEBSKI, Z.M., MARTON, J.P. *J. Electrochem. Soc.*, v. 123, p. 109, 1976.
11. JARZEBSKI, Z.M., MARTON, J.P. *J. Electrochem. Soc.*, v. 123, p. 299, 1976.
12. OYABU, T., OSAWA, T., KUROBE, T. *J. Appl. Phys.*, v. 53, p. 7.125, 1982.
13. GREWOOD, N.N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*, v. 1, p. 427, 1984.
14. CARDOSO, D. *Introdução à Catálise Heterogênea*, v. 1, p. 185, 1986.
15. MACKENZIE, R.C. *Differential Thermal Analysis*, v. 1, p. 7, 1970.
16. IONASHIRO, M. *Cerâmica*, v. 26, p. 17, 1980.
17. MASLAWSKA, J. *J. Thermal Analysis*, v. 29, p. 895, 1984.
18. MARTINS, J.B., LONGO, E., VARELA, J.A. *Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Blumenau, Associação Brasileira de Cerâmica, 1990.
19. WILLIAMS, R.L., PACE J. *J. Chem. Soc.*, p. 4.143, 1957.

20. NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, v. 1, New York: Wiley, Holden Day, San Francisco, p. 135, 1978.
21. NAKANISHI, K. *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2nd, v. 1, p. 100, 1977.
22. HARRISON, P.G., THORNTON E.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, v. 71, p. 1.013, 1975.

Recebido em 25.04. 1991

Aceito em 18.06.1991