

CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ESTANHO SINTETIZADO VIA OXIDAÇÃO DO METAL

R. C. Abruzzi¹; B. A. Dedavid¹; M. J. R. Pires¹, M. Streicher¹
Av. Ipiranga, 6681, CEP 90619-600, Porto Alegre, RS, Brasil
rafael.abruzzi@acad.pucrs.br

¹Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade
Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS, Brasil.

RESUMO

O óxido de estanho (SnO₂) é um material promissor com grande potencialidade para aplicações como sensores de gás e catalisadores. Nanoestruturas deste óxido apresentam maior eficiência de ativação devido a sua maior superfície efetiva. O presente trabalho apresenta resultados da síntese e caracterização do óxido de estanho em diferentes condições, via oxidação do estanho puro com ácido nítrico. Resultados obtidos com a caracterização do pó de SnO₂ por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Granulometria por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), indicaram que as condições estabelecidas para a síntese foram adequadas para a obtenção de grânulos manométricos de óxido de estanho com estrutura cristalina do rutilo.

Palavras-chave: nanopartículas, óxido de estanho, temperatura de calcinação

INTRODUÇÃO

Desde 1962, foi demonstrado que a resistividade elétrica de óxidos metálicos são sensíveis à presença de espécies químicas na sua superfície⁽¹⁾. Esta propriedade é denominada de efeito quimiorresistivo e, determina inúmeras aplicações para o SnO₂ e outros óxidos metálicos. O SnO₂ é um óxido anfótero, com características semicondutoras, possui condutividade negativa (tipo-n), e possui alta estabilidade térmica. Os campos de aplicação deste material incluem a

construção de nariz eletrônico, dispositivos opto-eletrônicos, células solares, displays de cristal líquido, catalisadores e sensores de gás⁽²⁾. Vários trabalhos relacionados a elementos sensores, com base em SnO₂ para detecção e monitoramento de baixos níveis de diferentes componentes gasosos poluentes no ar, foram publicados, entre eles cabe destacar os que utilizam o SnO₂⁽³⁻⁴⁾, e também os que utilizam além do SnO₂, zeólitas como material para melhorar sensibilidade e seletividade⁽⁵⁾. Por outro lado, a sensibilidade de óxidos semicondutores aumenta com o decréscimo do particulado, devido ao aumento da capacidade de adsorção de um nanossistema⁽⁶⁾. Para síntese das diversas nanoestruturas de SnO₂ vários métodos tem sido empregados⁽⁷⁾, neste trabalho o objetivo foi sintetizar o SnO₂ nanoparticulado em diferentes temperaturas de calcinação através da oxidação do estanho sólido e caracterizar o mesmo com diferentes técnicas de análise.

MATERIAIS E MÉTODOS

O SnO₂ foi sintetizado pelo método de ataque do Sn metálico com HNO₃⁽⁸⁾. Neste método, o Sn metálico foi atacado por solução aquosa de HNO₃ (400 ml, 34 vol.%) mantendo-se a mistura em refluxo sob agitação magnética por 24 h em temperatura ambiente. O precipitado formado foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada e seco a 80 °C por 24 h e a 120 °C por 15 h, se transformando em um pó de coloração branca. Por final, o sólido foi calcinado variando a temperatura de 400 à 700 °C por 10 h, com taxa de aquecimento de 1 °Cmin⁻¹. Foi realizada uma outra síntese seguindo basicamente o mesmo procedimento, mas, alterando a temperatura de aquecimento da reação para 45 °C e calcinação a 600 °C a fim de verificar a influência nas características do SnO₂.

A caracterização foi realizada em nanopartículas de SnO₂ comercial (SkySpring Nanomaterials, Inc. 50-70 nm) e no SnO₂ sintetizado em diferentes condições. Os espectros de FTIR foram registrados com um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100 numa gama espectral de 4000-400 cm⁻¹ no modo transmitância. Foram produzidas a partir do pó do SnO₂ pastilhas finas com uma mistura de 1 mg da amostra diluída em 100 mg de KBr. A distribuição de tamanho das partículas de SnO₂ foi realizado utilizando a técnica de DLS com o equipamento Zetasizer, ZEN3600 da Malvern. Para esta análise 1 mg das partículas do SnO₂ foram dissolvidos em 10 mL de etanol e álcool isopropílico puros, a solução foi sonicada

(25 kHz) por 3 h e agitada em agitador tipo Vortex. Os difratogramas de DRX foram obtidas a partir do pó de SnO₂ em difratômetro Bruker D8 Advance, com tubo de cobre. A interpretação dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software DIFFRAC.EVA V3.1, a partir do banco de dados do COD2013. O tamanho de cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer⁽⁹⁾. A análise microestrutural do SnO₂ foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura, XL 30 Philips. Para a preparação da amostra o pó de SnO₂ foi disperso em álcool isopropílico e depositado em substrato de Al₂O₃ e depois secos em estufa a 80 °C por 30 min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 (a e b) apresentam os espectros de FTIR do SnO₂ comercial e sintetizado. O espectro de FTIR característico do SnO₂ comercial apresenta geralmente bandas de estiramento com vibrações em 663 e 565 cm⁻¹⁽¹⁰⁾. A banda mais larga em torno da região de 3394-3409 cm⁻¹ é devido à vibração de estiramento, e o pico a 1620-1630 cm⁻¹ é atribuída à vibração de flexão ambos do grupo hidroxila das moléculas de água, sendo estas bandas devidas a água adsorvida na superfície do SnO₂⁽¹¹⁾. Essas bandas foram observadas em torno de 3415 cm⁻¹ e 1629 cm⁻¹ respectivamente. O pico em torno de 521 cm⁻¹ está de acordo com as vibrações de estiramento da ligação de Sn-OH, enquanto um pico em torno da região de 660-600 cm⁻¹ corresponde as vibrações de estiramento da ligação Sn-O-Sn características do SnO₂⁽¹¹⁾. Essas bandas foram observadas em torno de 520 e 618 cm⁻¹ respectivamente, caracterizando a formação do SnO₂.

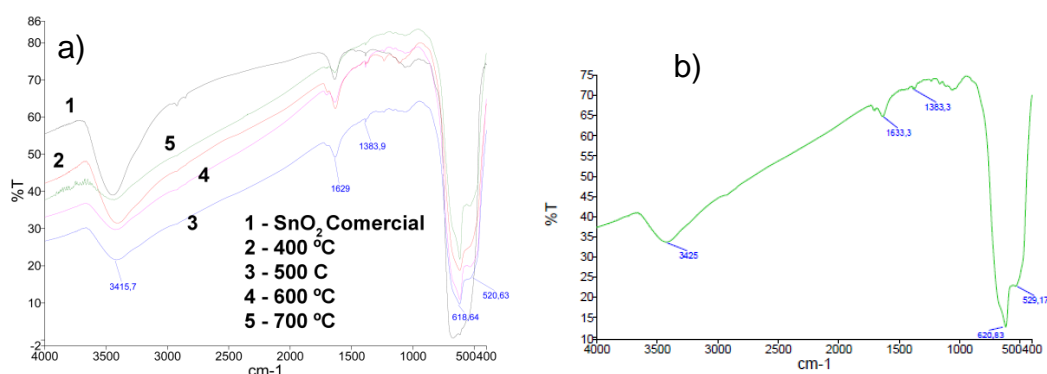


Fig. 1: Espectros de FTIR das amostras de SnO₂ onde, a) síntese com diferentes temperaturas de calcinação e SnO₂ comercial, b) SnO₂ calcinado a 600 °C em síntese com aquecimento de 45 °C.

As Figuras 2 (a e b) apresentam a distribuição de tamanho das partículas (com ponderação em número) do SnO₂ comercial e sintetizado. A Tabela 1 apresenta

como resultado uma média ponderada dos diâmetros das partículas do SnO₂ comercial e sintetizado. Observou-se que para a síntese com calcinação de 500 e 700 °C foram obtidas nanopartículas com diâmetros médios ponderados menores que 100 nm, não foram observadas diferenças significativas na síntese com aquecimento e na síntese em temperatura ambiente para calcinação em 600 °C. Em trabalhos anteriores esta técnica apresentou um elevado grau de aglomeração quando comparado com a técnica de DRX, onde observou valores menores de cristalitos⁽¹²⁾. O elevado grau de aglomeração se deve a interação entre as partículas, que surge a partir de algumas forças, tais como de Van der Waals, forças capilares e as forças electrostáticas⁽¹³⁾.

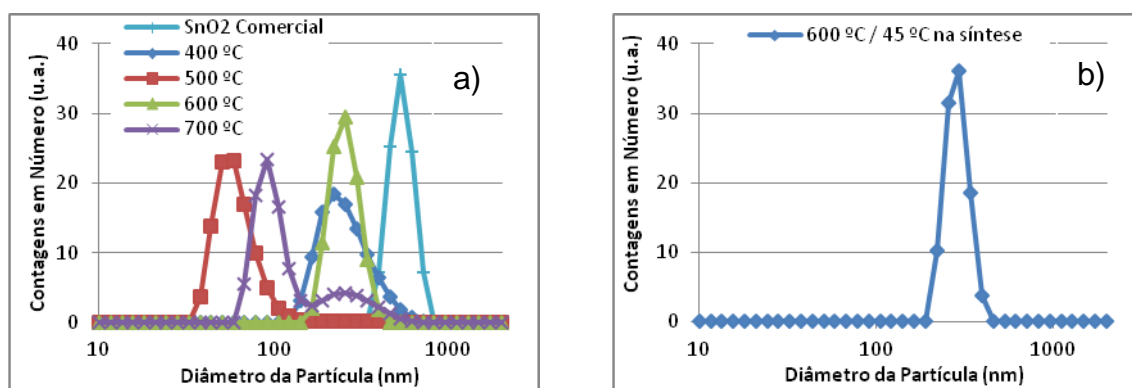


Fig. 2. Distribuição de tamanhos das partículas por DLS onde, a) SnO₂ comercial e calcinado em diferentes temperaturas, b) SnO₂ calcinado a 600 °C em síntese com aquecimento de 45 °C.

As Figuras 3 (a e b) apresentam os difratogramas de DRX correspondentes ao SnO₂ comercial e sintetizado. Pode-se observar que a direção de crescimento dos cristalitos são os planos (110), (101), (200), (211) e (220) em diferentes ângulos (2θ), comparados com a literatura⁽¹⁴⁾. Por meio das intensidades entre os picos, observa-se a existência de uma orientação preferencial na direção do plano (110) observado em aproximadamente 2θ 26,5°. Todos os picos de difração são concordantes com as fases do SnO₂ puro com a estrutura cristalina da cassiterita (tetragonal do tipo rutilo). Não foram verificados picos de outras fases que poderiam ser de impurezas geradas no processo de síntese. Verifica-se um alongamento nas linhas de difração com o aumento da temperatura de calcinação indicando um aumento na cristalinidade.

O SnO₂ sofre de crescimento do diâmetro médio das partículas, com um aumento da temperatura de calcinação⁽⁶⁾, onde linhas de difração largas

correspondem a pequenos tamanhos de partículas e linhas de difração intensas indicam um maior grau de cristalinidade⁽⁹⁾. De acordo com a Tabela 1, na temperatura de 700 °C verificou-se um tamanho de partículas maior no DLS e um aumento no cristalito com a temperatura de calcinação por DRX. Em trabalhos anteriores foram observadas partículas aglomeradas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde os tamanhos de partícula estimadas são semelhantes ao tamanho de cristalito obtido por DRX, apresentando um aumento nesses valores com o aumento da temperatura de calcinação⁽¹⁴⁾, já partículas estimadas por adsorção de N₂ utilizando Brunauer, Emmet and Teller (BET) comparadas com os tamanhos de cristalito obtidos por DRX verificou que as partículas são compostas por 2 a 4 cristalitos⁽¹³⁾.

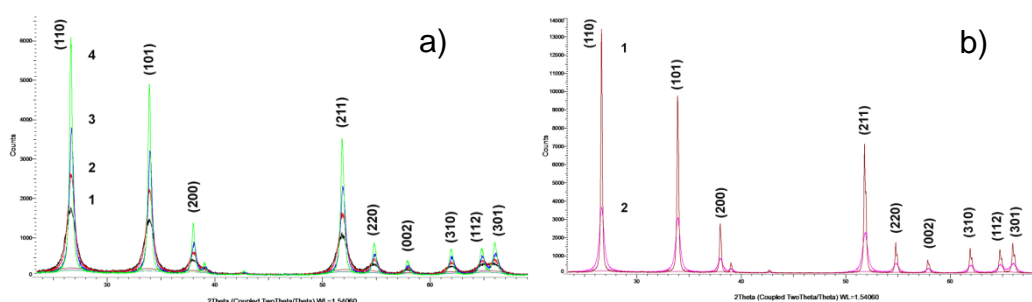


Fig. 3. Difratograma de amostras de SnO₂, em: a) amostras calcinadas a 400 (1), 500 (2), 600 (3) e 700 °C (4) e b) amostra comercial (1) e calcinado a 600 °C em síntese com aquecimento de 45 °C (2).

Tab. 1. Diâmetros médios ponderados do tamanho de partículas por DLS e tamanho de cristalito por DRX para diferentes temperaturas de calcinação e temperatura de síntese.

Temperatura de Calcinação (°C)	Diâmetro médio ponderado (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)
Comercial	537,7 ± 83,3	50,4
400	264,9 ± 93,5	7,3
500	62,91 ± 26,6	10,6
600	255,9 ± 48,6	16,9
700	**97,15 ± 21,2	26,9
*600	287,4 ± 42,4	17,7

*Reação de síntese com aquecimento de 45 °C. **Valor para 75,3% das partículas.

A Figura 4 (a à f) apresenta os resultados da análise estrutural realizada com o SnO₂ comercial e sintetizado. Para o SnO₂ sintetizado verificou-se estruturas menos homogêneas não estando bem dispersas e formando estruturas mais isoladas mais agregadas. As amostras calcinadas são caracterizadas por agregados de microestruturas de diferentes tamanhos e formas irregulares que podem ser resultantes da maceração⁽⁸⁾. Trabalhos anteriores relatam que foram observadas nas

micrografias partículas de diferentes formas e dimensões, mas quando observaram micrografias com elevada ampliação (FESEM), verificaram formato semelhante, sendo a única diferença no tamanho e quantidade de aglomerados⁽⁷⁾.

A Figura 4 (g à l) apresenta os resultados das análises de EDS para a amostra SnO₂ comercial e sintetizado. Pode-se verificar estequiometricamente o percentual em peso do Sn e do O presentes nas amostras, onde o percentual deverá ser de 78,8% e 21,2% respectivamente. Observou-se que o percentual de Sn e O nas amostras ficaram em torno deste valor, confirmando a composição química do SnO₂.

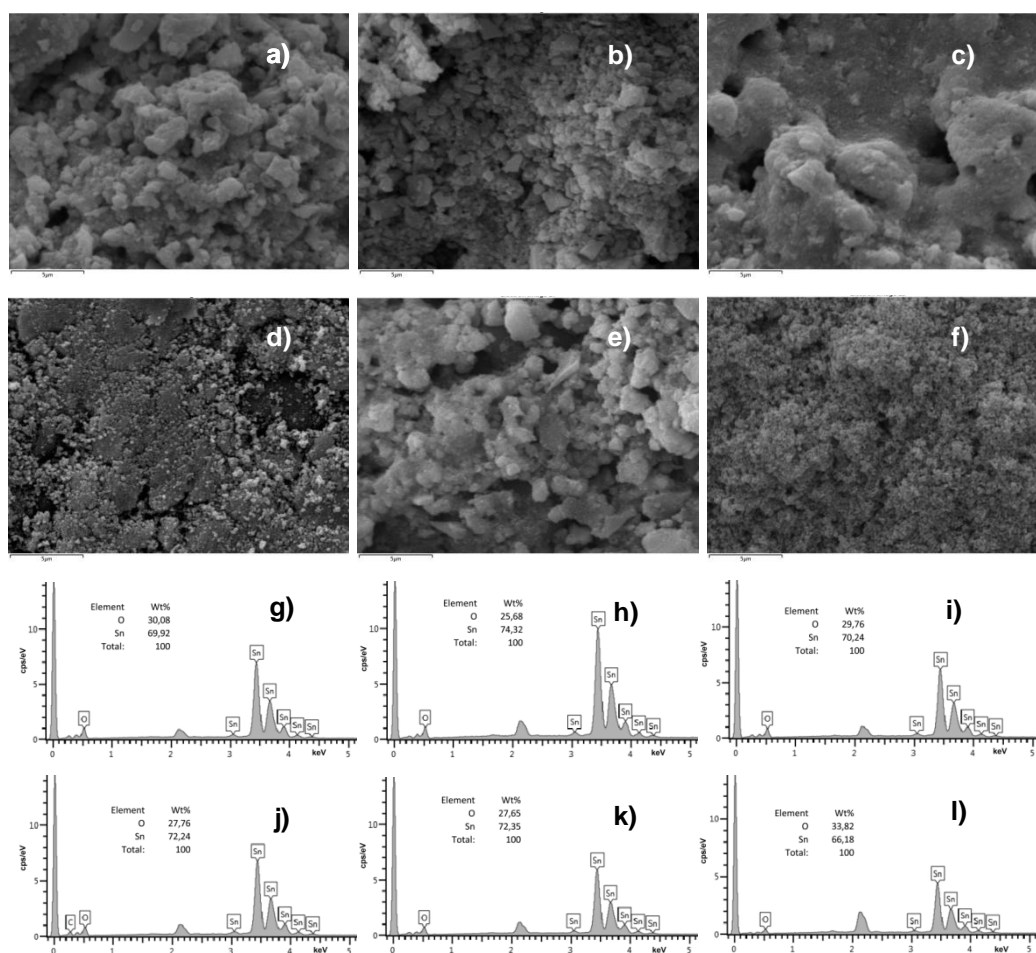


Fig. 4. Imagens de MEV (10000x) e EDS em amostras de SnO₂. Em, a) e g) 400, b) e h) 500, c) e i) 600, d) e j) 700, e) e k) 600 °C com aquecimento de 45 °C na síntese e f) e l) Amostra comercial.

CONCLUSÕES

Com as técnicas de caracterização empregadas foi possível verificar que o SnO₂ nanoparticulado foi sintetizado com sucesso com estrutura tipo rutilo (tetragonal), onde não se verificou a presença de impurezas. Verificou-se nas análises de microscopia a presença de aglomerados de partículas. Com a variação

na temperatura de calcinação verificou-se uma variação na cristalinidade e no tamanho de cristalito e partículas do material.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, FAPERGS, CNPq - projeto casadinho, PUCRS, CEMM e CEPAC.

REFERÊNCIAS

1. FINE, G. F. et al. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. **Sensors**, v. 10, n. 6, p. 5469-5502, 2010.
2. MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.
3. LICZNEKSKI B. Thick-film gas microsensors based on tin dioxide. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences**, v. 52, n. 1, p. 37-42, 2004.
4. CHOUDHARY, M.; MISHRA, V. N.; DWIVEDI, R. Solid-state reaction synthesized Pd-doped tin oxide thick film sensor for detection of H₂, CO, LPG and CH₄. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 24, n. 8, p. 2824-2832, 2013.
5. VILASECA, M. et al. Development and application of micromachined Pd/SnO₂ gas sensors with zeolite coatings. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 133, n. 2, p. 435-441, 2008.
6. YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, n. 1, p. 63-75, 2003.
7. CHOUDHARY, M. et al. Effect of processing on the particle size of tin oxide nano-powders. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 24, n. 2, p. 752-757, 2013.
8. SERGENT, N. et al. Preparation and characterization of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 84, n. 2-3, p. 176-188, 2002.
9. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company INC: USA, 1956.
10. JAIN, K; RASHMI; LAKSHMIKUMAR, S. T. Preparation of Nanocrystalline Tin Oxide Powder for Gas Sensor Applications. **J. Surface Sci. Technol.**, v. 21, n. 3-

4, p. 129-138, 2005.

11. TAZIKEH, S. et al. Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles via the Co-precipitation method. **Materials Science-Poland**, v. **32**, n. **1**, p. **98-101**, **2014**.
12. RADECKA, M. et al. Nanocrystalline TiO₂/SnO₂ composites for gas sensors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. **108**, n. **3**, p. **1079-1084**, **2012**.
13. GABER, A. et al. Influence of Calcination Temperature on the Structure and Porosity of Nanocrystalline SnO₂ Synthesized by a Conventional Precipitation method. **International Journal of Electrochemical Science**, v. **9**, n. **1**, p. **81-95**, **2014**.
14. WONGSAPROM, K.; BORNPHOTSAWATKUN, R. A.; SWATSITANG, E. Synthesis and characterization of tin oxide (SnO₂) nanocrystalline powders by a simple modified sol-gel route. **Applied Physics A - Materials Science & Processing**, v. **114**, n. **2**, p. **373-379**, **2014**.

CHARACTERIZATION OF TIN OXIDE NANOPARTICLES SYNTHESIZED VIA OXIDATION FROM METAL

ABSTRACT

The tin oxide (SnO₂) is a promising material with great potential for applications such as gas sensors and catalysts. This oxide nanostructures show higher activation efficiency due to its larger effective surface. This paper presents the synthesis and characterization of the tin oxide in different conditions, via oxidation of pure tin with nitric acid. Results obtained from the characterization of SnO₂ powder by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDX), Particle size by Dynamic Light Scattering (DLS) and Infrared Spectroscopy (FTIR) indicated that the conditions were suitable for the synthesis to obtain manometric tin oxide granules with crystalline structure of rutile.

Key-words: nanoparticles, tin oxide, calcinations temperature