

Determinação das energias de superfície do SnO₂ puro e dopado

(Surface energy of pure and doped tin oxide)

R. H. R. Castro¹, P. Hidalgo², D. Gouvea², A. Navrotsky³

^{1,3}Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário FEI, Av. Humberto A. C. Branco, 3972, S. Bernardo do Campo, SP, Brasil, 09850-901

²Laboratório de Processos Cerâmicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, Av. Prof. Mello Moraes 2463, S. Paulo, SP, Brasil, 05508-900

³Peter Rock Thermochemistry Laboratory, University of California at Davis, 1 Shields Avenue, Davis, CA 95616, USA

Resumo

A calorimetria tem se mostrado uma importante ferramenta para o controle e entendimento de comportamentos de sistemas nanoestruturados. Isto se deve basicamente às recentes medidas de energia de superfície reportadas na literatura; isto é, como em sistemas nanométricos a superfície tem uma maior contribuição na energia livre total do sistema, o conhecimento desta entalpia é fundamental para alcançar o controle desejado. No entanto, procedimentos calorimétricos para medida da energia de superfície são relativamente complexos e, se fosse possível estimar a energia de superfície por métodos alternativos, isto poderia ser de grande importância para o desenvolvimento da nanociência. Neste trabalho a energia de superfície do SnO₂ é apresentada por medida de calorimetria de dissolução e corrigida por calorimetria de adsorção de água. Após isso, uma discussão sobre a influência de aditivos iônicos na área de superfície específica do SnO₂ é apresentada. Quando os aditivos iônicos formam excesso de superfície no SnO₂, a área de superfície aumenta mesmo considerando o aumento difusional esperado. Isto pode ser relacionado com a diminuição da energia de superfície pelos aditivos devido ao excesso de superfície como previsto por Gibbs. Baseado nesta premissa e utilizando o valor medido de energia de superfície do SnO₂, as medidas de área de superfície dos pós dopados são utilizadas para calcular a energia de superfície de pós dopados com Ni, Fe, Cr e Mg.

Palavras-chave: SnO₂, nanopartículas, aditivos, energia de superfície.

Abstract

Calorimetry has been proved to be an important tool to control and understand the behavior of nanostructured systems. This is basically because of the recent surface energy measurements reported in the literature by high-temperature calorimetry. That is, since in nanosized systems the surface accounts for a larger part of the total atoms, knowing their energy is of main importance to achieve a desired control. However, calorimetric procedures to measure the surface energy are relatively complex and, if it were possible to estimate the surface energy using alternative techniques, this could have giant impacts in the nanoscience and nanotechnology. In this work, the anhydrous surface energy of SnO₂ is presented to be 3.2 J/m² measured by drop solution calorimetry corrected by water adsorption. After this, a discussion of the effect of some additives in the SnO₂ nanostructure is presented. It is established that additives that form surface excess can decrease the surface energy in addition to modifications in the diffusion parameters. Considering a particle growth model, we could calculate the surface energy of SnO₂ doped with Mg, Fe, Cr, and Ni.

Keywords: SnO₂, nanoparticles, dopants, surface energy.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos nanomateriais é fortemente dependente do controle da estabilização destas nanoestruturas. Quando considerando sínteses *bottom-top*, podem ser definidos dois métodos básicos de controle das nanoestruturas para gerar estabilização e indução de formatos e tamanhos desejados: o método termodinâmico e o cinético [1]. Particularmente centrado na síntese via líquida de nanopartículas, a aproximação termodinâmica considera que na nucleação existe um raio crítico mínimo relacionado com um balanço entre a energia de volume e a energia de superfície. Como fortemente dependente da

energia de superfície, a modulação desta energia é indicada como uma forma natural de controle do tamanho mínimo das nanopartículas [1, 2]. No entanto, após a nucleação, o fenômeno de crescimento ocorre espontaneamente, desde que existe uma barreira de energia para nuclear uma nova nanopartícula que, em geral, é maior que aquela para crescer a nanopartícula já nucleada. Para controlar este crescimento, adotam-se soluções usualmente cinéticas. No entanto, observando os modelos de crescimento de nanopartícula por síntese em fase líquida, verifica-se que a energia de superfície tem influência direta também no crescimento do tamanho da partícula em conjunto com o coeficiente de difusão. Isto é, para um processo controlado por difusão, o tamanho médio

de partícula, \bar{r} , em função do tempo, t , é dado por [2, 3]:

$$\bar{r}(t)^3 = \left[\frac{8 \cdot C_\infty}{9 \cdot k \cdot T \ln S} \right] \cdot v \cdot \theta \cdot D \cdot t \quad (\text{A})$$

na qual σ é a energia de interface, D é a difusão do soluto no contorno de grão, v é o volume molar, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, C_∞ é uma constante e S é a supersaturação do sistema. Ou seja, as variáveis σ e D influenciam decisivamente o tamanho final das partículas, e podem ser controladas pela adição de dopantes iônicos para (i) incremento da difusão [4] e (ii) controle da energia de superfície [5].

A influência de dopantes iônicos na difusão é relacionada com a geração de vacâncias para manter a neutralidade do sistema. Esta geração pode ser prevista quantitativamente desde que conhecidas as valências e raios iônicos do dopante e dos íons no material matriz. Já a influência destes dopantes na energia de superfície é dependente da localização do aditivo no sistema [5]. Quando o dopante está em solução-sólida, a presença deste aditivo na superfície é praticamente desprezível, fazendo com que o dopante tenha efeito representativo na entalpia da rede cristalina, mas não em sua energia de superfície. Quando, por outro lado, o dopante é distribuído na rede cristalina de tal maneira que se forma um excesso de superfície, a energia desta é reduzida como previsto pela equação de Gibbs:

$$\Gamma_2 = - \frac{d\sigma}{RT d \ln c_2} \quad (\text{B})$$

na qual Γ_2 é o excesso de superfície em um sistema bi-componente, σ é a energia de superfície, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, e c_2 é a concentração do componente soluto.

A quantificação da variação da energia de superfície pela adição de aditivos não é elementar. O processo mais usual de medida experimental da energia de superfície de um óxido envolve técnicas de calorimetria em amostras nanométricas do pó a ser estudado [6-8]. O procedimento básico é a medida do calor de dissolução em alta temperatura de nanopós com diferentes áreas específicas de superfície. Cada medida terá a influência do volume das partículas e de suas superfícies. Como a área superfície é variável e conhecida, a variação na entalpia medida é uma medida indireta da energia de superfície das nanopartículas. No entanto, a superfície de nanopartículas tem alta afinidade por moléculas de H_2O presentes no ambiente. Estas moléculas são desorvidas durante o processo de dissolução, e interferem nas medidas de calor [9, 10]. Para uma medida real e confiável da energia de superfície, as energias de desorção de H_2O devem ser computadas. Isto é feito através de medidas de microcalorimetria de adsorção utilizando-se um ciclo termoquímico já bem estabelecido para diversos sistemas [5, 11-13].

Esta quantificação pode, no entanto, ser alcançada a partir de observações microestruturais. Isto é, mudanças na difusão e na energia de superfície causam variações microestruturais mensuráveis que podem, em princípio, ser utilizadas para determinar valores relativos destas variáveis [14]. Neste trabalho é apresentada a medida da energia de superfície do SnO_2 puro através de calorimetria de dissolução de alta temperatura. Utilizando o valor medido de energia de superfície e através de análises microestruturais, a energia de superfície de SnO_2 dopado com diferentes aditivos é reportada. Observa-se que a formação de excesso de superfície do dopante no SnO_2 diminui significativamente a energia de superfície como esperado pela equação de Gibbs de excesso de superfície.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese

A síntese do SnO_2 nanoparticulado foi realizada como previamente proposto [15]. Resumidamente, 10 g de $Sn_{(s)}^0$ (Riedel-de Haën, 99,995%) foram adicionadas a 20 mL de H_2O . Nesta solução foi adicionada rapidamente uma solução de 65% HNO_3 para oxidação. Após o término da reação, com liberação de gás NO_x , o pó branco obtido foi lavado com água destilada até a remoção total do ácido em excesso. Após a remoção, o pó foi calcinado primeiramente a 70 °C. Remoções de contaminações superficiais de nitrato foram realizadas a partir de lavagem com NH_4OH e posterior tratamento térmico sob vácuo. O pó obtido foi calcinado em diferentes temperaturas (300-700 °C) para obtenção de diferentes áreas de superfície específica para as medidas de calorimetria de dissolução de alta temperatura [16]. Pós de SnO_2 dopados com Ni, Mg, Fe e Cr foram sintetizados utilizando-se o método dos precursores líquidos [17, 18]. Em um processo típico, uma mistura de ácido cítrico (50% em massa) foi adicionada a etileno glicol (20% em massa) até total dissolução a 70 °C. Após a dissolução, o precursor iônico (citrato de estanho, nitrato de níquel, acetato de magnésio, nitrato de ferro, nitrato de cromo) foi adicionado nas relações estequiométricas desejadas até total dissolução. Seguiu-se aquecimento a 120 °C para polimerização e subsequente calcinação a 450 °C e posterior calcinação a 500 °C por 15 h. Foram sintetizados SnO_2 contendo 1, 2 e 5 em mol % de cada aditivo (Ni, Mg, Fe ou Cr).

Caracterização

Padrões de difração de raios X foram obtidos nos nanopós de SnO_2 em equipamento de difração de raios X D8 Advance Bruker-AXS com passo 0,05°, com tempo de exposição 5 s variando o ângulo de varredura de 20° a 80°.

Medidas de área específica de superfície foram feitas no equipamento Micromeritics Gemini 2375. As amostras foram tratadas a vácuo (0,2-0,1 milibar) por 4 h seguido de tratamento térmico a vácuo por 10 h a 300 °C (para a eliminação de água adsorvida que influencia nos valores da

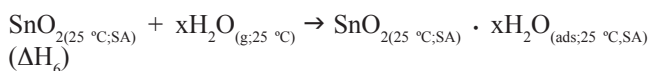
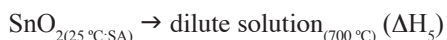
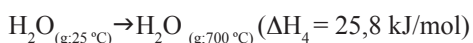
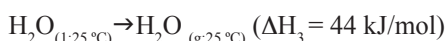
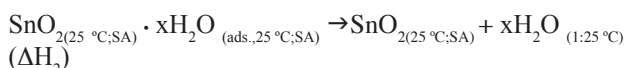
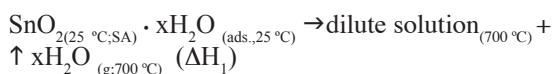
área de superfície medida).

Os pós foram submetidos à microscopia eletrônica de transmissão para observar o formato das partículas e validar o modelo de coalescimento utilizado. O equipamento utilizado foi JEOL JEM-2100, 200 kV, com resolução pontual de 0,23 nm.

Calorimetria de dissolução (medida de energia de superfície) foi feita em um microcalorímetro gêmeo do tipo Tian-Calvet [19, 20] ajustado com modificações para altas temperaturas [21]. Para o experimento de medida de energia de superfície do SnO₂ puro foi usado borato de chumbo como solvente, que foi mantido a 700 °C [19, 22]. Um fluxo de O₂ de aproximadamente 40 mL.min⁻¹ foi mantido através da câmara de análise durante o experimento para evitar acúmulo de vapor de H₂O liberado pela amostra quando esta é dissolvida pelo sistema [23].

As amostras foram armazenadas no laboratório onde há controle de temperatura e umidade (25 °C e 45% de umidade relativa) para alcançar equilíbrio térmico e de conteúdo de H₂O. As amostras foram levemente prensadas em pastilhas de 5 mg e mergulhadas nas câmaras de ensaio da temperatura ambiente até zona isotérmica do equipamento a 700 °C.

O ciclo termoquímico abaixo deve ser considerado para se levar em conta todas as componentes envolvidas nos resultados computados.



$$\Delta H_5 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - x\Delta H_3 - x\Delta H_4$$

$$\text{“Superfície Hidroxilada” } \Delta H_2 = 0 \text{ e } \Delta H_5 = \Delta H_1 - x(\Delta H_3 + \Delta H_4)$$

$$\text{“Superfície Anidra” } \Delta H_2 = -\Delta H_6 - x\Delta H_3 \text{ e } \Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_6 - x\Delta H_4$$

Note que no ciclo termoquímico apresentado duas energias diferentes podem ser calculadas a partir deste ensaio, uma superfície dita anidra e outra dita hidroxilada. A superfície anidra seria aquela determinada corrigindo por toda a H₂O adsorvida, inclusive a quimicamente adsorvida. Já a superfície hidroxilada corresponde à consideração que não há adsorção química, apenas física, o que usualmente gera uma redução da energia de superfície final. Em particular, o efeito da dessorção de H₂O da superfície deve ser considerado principalmente porque se tratam de

nanopartículas com elevadas áreas de superfície específica. Deste modo, o conteúdo total de H₂O foi determinado pesando as amostras após o equilíbrio ser atingido e submetendo-as a calcinação a 1250 °C por 4 h. Não foi utilizada temperatura mais elevada para evitar a evaporação de material ou difusão para o cadinho de alumina. Este procedimento leva a um considerável coalescimento das partículas devido à sinterização e uma diminuição da superfície livre para adsorção de água, permitindo considerar-se que desde a retirada das amostras do forno a 825 °C até a pesagem não há adsorção significativa de H₂O no material a ser analisado, incluindo o transporte destas utilizando dessecador até a balança.

Para determinação da energia associada às moléculas de H₂O quimicamente adsorvidas, um ensaio foi realizado em um equipamento ASAP 2020 Micromeritics acoplado a um calorímetro do tipo Tian-Calvet (Setaram DSC111). O equipamento ASAP controla a dose de H₂O a ser adsorvida na amostra, enquanto que o calorímetro mede o calor liberado nessa adsorção. Utilizou-se uma dosagem de 2 μmol de H₂O para cerca de 100 mg de amostra, com tempo de estabilização de 1 h entre cada dose. A amostra foi calcinada no forno do ASAP 2020 a 700 °C por 2 h sob alto vácuo anteriormente à exposição à H₂O.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Energia de superfície do SnO₂ puro

Para determinação da energia de superfície do SnO₂ puro, é preciso determinar a entalpia de dissolução de nanopós com diferentes áreas de superfície, como descrito na seção experimental. Em se tratando de nanopós, há uma adsorção considerável de H₂O na superfície, que é liberada durante a dissolução e deve ser considerada no ciclo termoquímico como indicado na seção anterior. Para tanto, a Fig. 1 apresenta os dados de energia de adsorção de H₂O na superfície do SnO₂ puro obtido por microcalorimetria de adsorção gasosa. A partir da Fig. 1A é possível observar que a energia de adsorção das primeiras moléculas de H₂O na superfície do SnO₂ está por volta de 250 kJ/mol. Essa energia é elevada se comparada com aquelas disponíveis na literatura para monocamada de H₂O adsorvida utilizando técnicas de simulação (111,13 kJ/mol [24]; 57,4 kJ/mol [25]). Este resultado, no entanto, é consistente com outros dados reportados para óxidos [5, 26]. Nota-se ainda no gráfico que a curva tem um decaimento rápido nesta energia, mostrando alguns “degraus” nas energias. Esse tipo de comportamento pode estar associado à coberturas subsequentes de planos cristalinos disponíveis na superfície, que possui diferentes planos cristalinos, com energias distintas.

A Fig. 1B apresenta a integral dos dados da Fig. 1A, que será efetivamente utilizada na correção dos dados de calorimetria de dissolução de alta temperatura. Mostra-se no gráfico que a entalpia integrada cresce linearmente até atingir um patamar. Esse patamar separando dois comportamentos bem distintos encontra-se onde a entalpia de adsorção

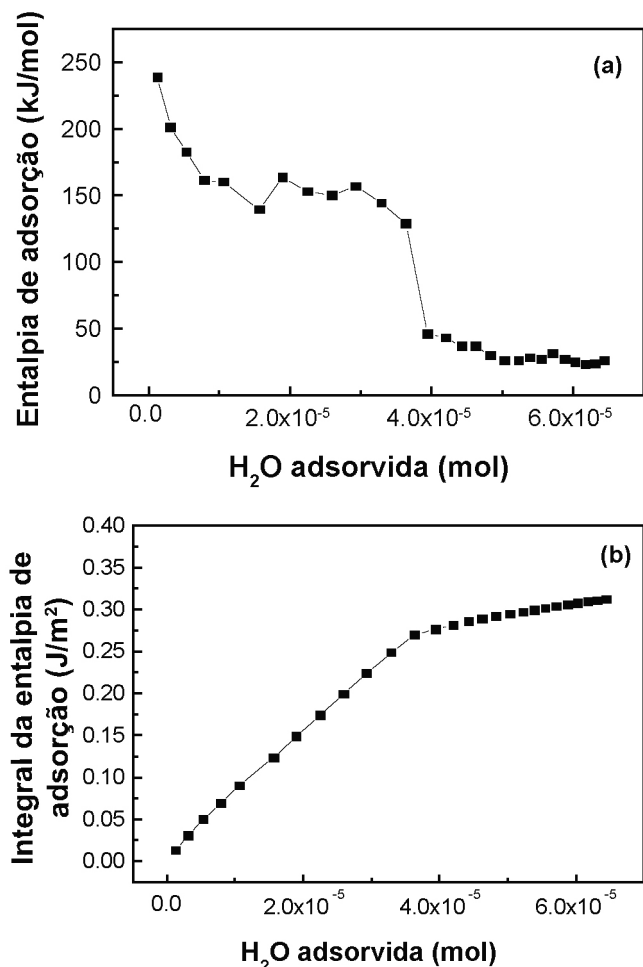


Figura 1: (A) Entalpia de adsorção de moléculas de H_2O na superfície do SnO_2 com área de superfície de $21 \text{ m}^2/\text{g}$. (B) Integral das energias de adsorção apresentadas no gráfico A.

[Figure 1: (A) Enthalpy of adsorption of H_2O on the surface of SnO_2 for a powder with $21 \text{ m}^2/\text{g}$. (B) Integral of the energies of adsorption presented in (A).]

ultrapassa 44 kJ/mol , sendo, portanto, o ponto indicativo de que a cobertura acima deste ponto é considerada fisicamente adsorvida [5] e não mais quimicamente, pois tal valor de adsorção corresponde à energia de condensação da água.

A Fig. 2 apresenta o resultado do ensaio de calorimetria de dissolução de alta temperatura as amostras de SnO_2 puro contendo diferentes áreas de superfície específica já corrigido de acordo com o ciclo termoquímico e utilizando os dados da Fig. 1. As Tabelas I e II indicam os resultados e cálculos de correções com H_2O para cada um dos pontos mostrados no gráfico. Nelas ficam indicados os números de experimentos para cada ponto e os desvios calculados.

Ambas as curvas, anidra e hidratada, têm diminuição da entalpia de dissolução com o aumento da área de superfície. Essa variação é fundamentalmente dependente da área de superfície em si, sendo que o coeficiente angular das curvas fornece a energia de superfície em si. Portanto, para a superfície anidra, foi determinada energia em $3,2 \pm 0,3 \text{ J/m}^2$. Para a superfície hidratada esse valor diminuiu para $2,9 \pm 0,3 \text{ J/m}^2$. Ambos os

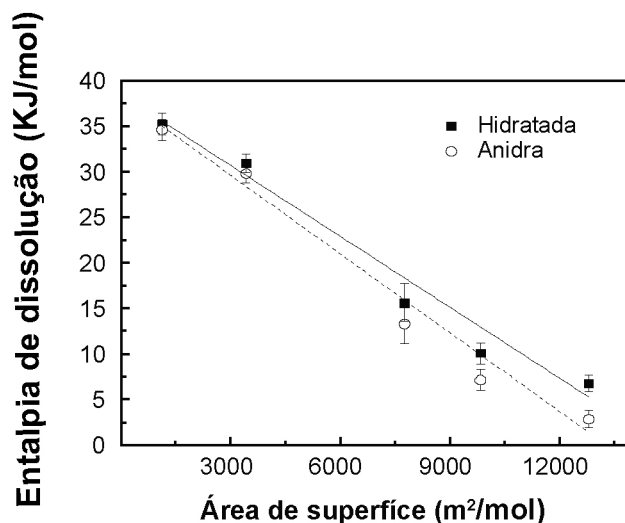


Figura 2: Curva de entalpia de dissolução versus área de superfície em m^2/mol . Os valores de entalpia já estão corrigidos para a desorção de H_2O .

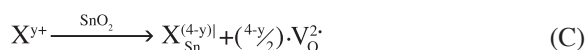
[Figure 2: Drop solution enthalpy as a function of specific surface area (m^2/mol). The enthalpy values are corrected for water adsorption.]

resultados são maiores que aqueles descritos na literatura para a energia de superfície do SnO_2 [27-29]. No entanto, os valores da literatura são apresentados utilizando simulação computacional, onde considerações são feitas com respeito à superfície e suas ligações para reduzir os cálculos para um tempo computacional aceitável. Os valores atribuídos para energia de superfície do SnO_2 são consistente com os apresentados para outros óxidos como TiO_2 [26], de estrutura semelhante. Ademais, o valor da energia hidratada é menor que a anidra, como esperado pelo efeito de “cura” da superfície como descrito previamente na literatura para Al_2O_3 [16, 30].

Energia de superfície do SnO_2 dopado

Os valores de energia de superfície de SnO_2 com dopantes iônicos podem ser obtidos por meio de análise microestrutural. Isto é, de acordo com a Equação A, o tamanho final de uma partícula é dependente fundamentalmente da energia de superfície e da difusão. A estimativa da difusão pode ser feita através do balanceamento eletrônico e cálculo geração de vacâncias promovendo difusão extrínseca. Neste trabalho serão abordados os sistemas SnO_2 contendo Ni, Mg, Fe e Cr como dopantes nas concentrações de 1, 2 e 5 % em mol.

A Equação C indica a reação de Kröger-Vink para inclusão de um dopante catiônico genérico na estrutura do SnO_2 .



Na equação, X representa o dopante iônico em questão, y sua valência, e V_O uma vacância de oxigênio. A partir desta equação é possível determinar que são gerados $(4-y)_2$ mols de vacâncias de oxigênio para cada inclusão de mol de dopante. Assim, é possível estimar o aumento da difusão extrínseca

Tabela I - Temp indica a temperatura na qual a amostra foi tratada, S é a área específica do pó, H é a medida real de entalpia de dissolução por mergulho da amostra no solvente, S.DEV é o desvio padrão de H, N° Exper. indica o número de experimentos realizados para calcular o desvio, g.H₂O/g.SnO₂ é a quantidade de H₂O por grama de SnO₂ medida para cada amostra antes do experimento, H₂O/m² é a quantidade de água por m² da amostra, Quim. e Fis. são % de H₂O quimicamente e fisicamente adsorvidas, Correção Química e Correção Física representam aos valores de correção para a porção química e física de H₂O adsorvida.

[Table I - Temp indicates the temperatures of sample treatment; S is the specific surface area of the nanopowder; H is the real measurement of the enthalpy of drop solution; S.DEV is the standard deviation of H; N° Exper. indicates the number of experiments used to calculate the deviations; g.H₂O/g.SnO₂ is the amount of H₂O per gram of SnO₂ measured in each sample before the experiments; H₂O/m² is the amount of H₂O per m² of the sample; Quim. and Fis. are % of chemisorbed and physisorbed H₂O; Correção Química and Correção Física represent the values of correction for the chemisorbed and physisorbed amounts of H₂O.]

Temp. (°C)	S (m ² /g)	S (m ² /mol)	H (J/g)	S.DEV	N° Exper.	g.H ₂ O/g. SnO ₂	H ₂ O (mol)/m ²	Quim. H ₂ O (%)	Fis. H ₂ O (%)	Correção Química	Correção Física
350	84,8	12778,7	216,36	0.93	5	0,046	3,06.10 ⁻⁵	5,45	94,55	27,13	171,16
370	65,2	9826,3	224,56	1.16	8	0,043	3,68.10 ⁻⁵	5,90	94,10	21,70	157,40
400	51,4	7749,5	201,55	2.08	8	0,028	3,00.10 ⁻⁵	9,17	90,83	17,89	97,73
500	22,7	3419,6	241,33	1.01	8	0,012	2,89.10 ⁻⁵	21,59	78,41	9,93	35,83
700	7,4	1112,2	234,09	1.16	4	0,001	1,45.10 ⁻⁵	100,00	0,00	4,80	0,00

Tabela II - Valores de entalpia corrigidos: Anidra representa o valor H corrigido pela adsorção química e física; Hidratada corresponde à correção apenas física; c.r. coalescida representa o valor corrigido e subtraído o valor de SnO₂ coalescido e dissolvido na mesma condição - 43,95 kJ/mol.

[Table II - Corrected surface enthalpies: Anidra represents H corrected for both chemi- and physisorbed H₂O; Hidratada represents the H corrected for only the physisorbed H₂O; c.r. coalescida is the value of corrected enthalpy minus the coarsened SnO₂ drop solution enthalpy - 43.95 kJ/mol.]

Entalpia Anidra (J/g)	Entalpia Anidra (kJ/mol)	Entalpia Hidratada (J/g)	Entalpia Hidratada (kJ/mol)	Anidra c.r. Coalescida	Hidratada c.r. Coalescida
18,96	2,86	45,20	6,81	41,09	37,14
47,50	7,16	67,16	10,12	36,79	33,83
88,39	13,32	103,82	15,65	30,63	28,30
197,90	29,83	205,50	30,97	14,12	12,98
229,73	34,62	234,09	35,28	4,27	3,38

em função do coeficiente de difusão do oxigênio para os sistemas contendo os diferentes aditivos. A Tabela III resume as informações utilizadas para os cálculos das energias.

A estimativa da difusão com aditivos só faz sentido se todo o material estiver solubilizado (seja na superfície ou no volume) no SnO₂. Isso pode ser verificado observando-se os padrões de difração de raios X dos pós. A Fig. 3 mostra os difratogramas dos pós contendo 5% em mol de Ni, Mg, Fe e Cr. Nota-se que todos apresentam apenas a fase tetragonal característica do SnO₂, sem fases secundárias. As concentrações menores (1 e 2%) não são apresentadas por brevidade, mas apresentam padrões semelhantes sem fases secundárias.

Com os dados de incremento de difusão é possível fazer uma estimativa da energia de superfície dos pós dopados, utilizando-se a Equação A. Isto é, aplicando esta equação

para todos os sistemas estudados verifica-se que as únicas variações significativas são na difusão D e na energia de superfície σ . Deste modo, aliando-se o resultado de energia de superfície medido para o SnO₂ por calorimetria de dissolução, as medidas de área de superfície específica para os pós dopados e puro, é possível calcular as energias de superfície pela Equação A. Cabe notar que, para tal, o raio r das partículas deve ser estimado por um modelo de esfera equivalente. A validade deste modelo nesta situação é reforçada através das análises de microscopia eletrônica disponíveis na literatura para pós produzidos pelo mesmo método de síntese e mesmas concentrações [31, 32]. Observa-se das micrografias que as partículas são relativamente isotrópicas, reforçando a hipótese do uso da Equação (A) para o cálculo das energias. A difusão intrínseca do SnO₂ foi calculada utilizando a expressão na Equação (D) com

Tabela III - Valores de área de superfície específica para SnO₂ puro e dopado com Ni, Mg, Fe ou Cr em diferentes concentrações determinado adsorção gasosa e cálculo de difusão total no sistema utilizando modelos pré-estabelecidos na literatura.

[Table IV - Specific surface area measurements for SnO₂ doped with Ni, Mg, Fe, or Cr at different concentrations and determined by gas adsorption, and total diffusion calculation determined using models established in the literature.]

SnO ₂	Área de Superfície Específica (m ² /g)				Difusão Total a 500 °C (10 ⁻¹⁰ .m ² /s)			
	Ni	Mg	Fe	Cr	Ni	Mg	Fe	Cr
Puro	29,2	29,2	29,2	29,2	2,74	2,74	2,74	2,74
1%mol	38,3	43,7	36,8	35,5	2,77	2,77	2,76	2,76
2%mol	39,0	49,5	38,1	36,1	2,80	2,80	2,77	2,77
5%mol	59,0	73,3	46,9	53,2	2,88	2,88	2,81	2,81

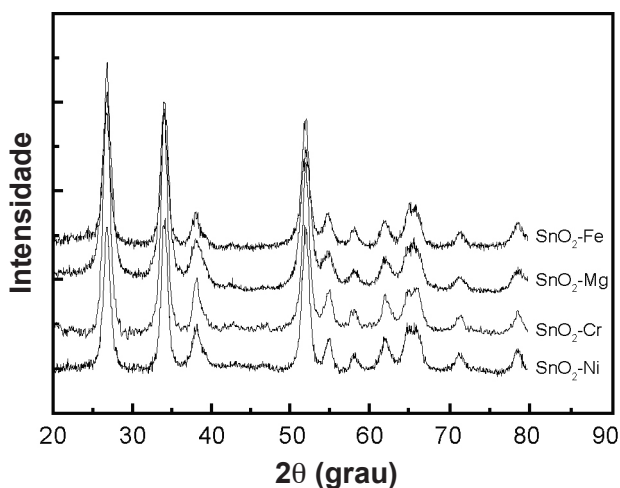


Figura 3: Difratomogramas de raios X das amostras de SnO₂ contendo Fe, Mg, Ni ou Cr como aditivos. Nota-se apenas a fase tetragonal do SnO₂ para todas as amostras.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of SnO₂ samples doped with Fe, Mg, Ni, or Cr. Only the tetragonal SnO₂ phase could be detected for all samples, without detectable second phases.]

temperatura igual a 500 °C (temperatura de tratamento dos nanopós) [33]:

$$D=0,02 \text{ cm.s}^{-1} \exp\left(\frac{-0,9 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (\text{D})$$

A difusão para os sistemas dopados foi calculada considerando a concentração de vacâncias de oxigênio proporcionadas pela compensação de cargas segundo a Equação C [2] - Tabela III. A valência dos íons foi admitida como constante, (2+) para Mg e Ni, e (3+) para Cr e Fe. Dividindo a Equação A com os dados para o sistema puro de SnO₂, com a mesma equação escrita para o sistema contendo os diferentes dopantes, é possível calcular os valores de energia de superfície para cada um dos pós utilizando o valor de energia de 3,2 J/m² determinado previamente por calorimetria para o SnO₂. Os dados calculados de energias são apresentados na Tabela IV. Nota-se que a presença dos aditivos diminui a energia de superfície dos materiais dopados em relação ao SnO₂ puro. Isso é consistente com as

Tabela IV - Valores de energia de superfície para SnO₂ dopado com Ni, Mg, Fe ou Cr em diferentes concentrações determinado por análise microestrutural. Erro dos cálculos estimado em ~25% devido aos erros nas medidas microestruturais, às aproximações nos modelos de difusão e crescimento e ao desvio da medida de energia de superfície para o SnO₂ puro.

[Table IV - Surface energy values for SnO₂ doped with Ni, Mg, Fe, or Cr at different concentrations and determined by microstructural analysis. The error was estimated to be around ~25% due to the microstructural measurements uncertainties, the diffusion and growth models approximations, and deviation in the surface energy measurement for pure SnO₂.]

	Energias de Superfície (J/m ²)			
	Ni	Mg	Fe	Cr
1,0 % mol	1,40	0,94	1,58	1,76
2,0 % mol	0,96	0,64	1,42	1,67
5,0 % mol	0,37	0,19	0,75	0,51

observações da literatura relativas à segregação dos aditivos na superfície do SnO₂ [4, 17, 31, 32]. Essa segregação leva à redução em σ conforme a Equação B.

Não há dados de literatura para permitir uma avaliação crítica dos resultados apresentados para SnO₂ dopado. No entanto, considerando o sistema γ -Al₂O₃ dopado com Zr⁴⁺, foi reportado por estudos de calorimetria que a presença do dopante Zr reduz a energia de superfície de 1,5 J/m² para γ -Al₂O₃ pura para 1,0 J/m² para o material dopado [5]. Essa redução é devida à segregação do Zr⁴⁺ na superfície da alumina preparada pelo mesmo método que o SnO₂ deste trabalho. Deste modo, os resultados apresentados parecem coerentes, apesar de precisarem de uma confirmação via calorimetria de dissolução de alta temperatura.

CONCLUSÕES

Foram apresentadas medidas da energia de superfície do SnO₂ puro por calorimetria de dissolução de alta temperatura. A energia anidra foi computada em 3,2 J/m² e a energia

hidratada em 2,9 J/m². Estes resultados foram descritos na literatura pela primeira vez por via experimental. Utilizando os dados de medida experimental da energia de superfície do SnO₂, nanopós de SnO₂ dopados com Mg, Ni, Cr, e Fe em diferentes concentrações foram sintetizados e suas energias de superfície determinadas por análise microestrutural e utilizando-se o modelo de crescimento de partículas. Os valores reportados para as energias são consistentes com os da literatura para outros sistemas, indicando sempre uma redução da energia pela formação de excesso de superfície. Isto sugere um novo procedimento para determinação de energias de superfície, mas que ainda precisam de comprovação experimental via calorimetria.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de estudo e à FAPESP pelos recursos obtidos nos projetos: Temático 05/53241-9, Auxílio Individual 03/12721-2, Jovem Pesquisador 05/55335-0.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Cao, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications, 1st Ed., Imperial College Press, Danvers, UK (2004).
- [2] Y.-M. Chiang, D. Birnie, W. D. Kingery, Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons Inc., New York, EUA (1997).
- [3] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, Chem. Rev. **104** (2004) 3893.
- [4] R. H. R. Castro, G. J. Pereira, D. Gouvea, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 4581.
- [5] R. H. R. Castro, S. V. Ushakov, L. Gengembre, D. Gouvea, A. Navrotsky, Chem. Mater. **18** (2006) 1867.
- [6] A. Navrotsky, Abstr. Am. Chem. Soc. **225** (2003) U939.
- [7] A. Navrotsky, Geochem. Trans. **4** (2003) 34.
- [8] A. Navrotsky, Thermochemistry of nanomaterials, in J. F. Banfield, A. Navrotsky (Eds.), Reviews in Mineralogy and Geochemistry: Nanoparticles and the Environment, Mineralogical Society of America and the Geochemical Society, Washington, EUA (2001) pp. 73.
- [9] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 164103.
- [10] S. V. Ushakov, N. Dalalo, A. Navrotsky, Geochim. Cosmochim. Acta **69** (2005) A485.
- [11] F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, M. Halasa, B.-L. Su, Chem. Mater. **19** (2007) 5680.
- [12] L. Mazeina, S. Deore, A. Navrotsky, Chem. Mater. **18** (2006) 1830.
- [13] M. W. Pitcher, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, G. S. Li, J. Boerio-Goates, B. M. Tissue, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 160.
- [14] R. H. R. Castro, P. J. B. Marcos, A. Lorriaux, M. C. Steil, L. Gengembre, P. Roussel, D. Gouvea, Chem. Mater. **20** (2008) 3505.
- [15] A. Hagemeyer, Z. Hogan, M. Schilichter, B. Smaka, G. Streukens, H. Turner, A. Volpe Jr., H. Weinberg, K. Yaccato, Appl. Catal. **A 317** (2007) 139.
- [16] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, Science **277** (1997) 788.
- [17] R. H. R. Castro, P. Hidalgo, R. Muccillo, D. Gouvea, Appl. Surf. Sci. **214** (2003) 172.
- [18] G. J. Pereira, R. H. R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvea, Appl. Surf. Sci. **195** (2002) 277.
- [19] A. Navrotsky, Phys. Chem. Miner. **2** (1977) 89.
- [20] E. Calvet, H. Prat, Microcalorimetrie, Masson et Cie, Paris, França (1954).
- [21] O. J. Kleppa, Oxide melt solution calorimetry, Colloq. Intern. CNRS N° 201 - Thermochemie (1972) pp. 119.
- [22] J. Lian, K. B. Helean, B. J. Kennedy, L. M. Wang, A. Navrotsky, R. C. Ewing, J. Phys. Chem. **B 110** (2006) 2343.
- [23] A. Navrotsky, R. P. Rapp, E. Smelik, P. Burnley, S. Circone, L. Chai, K. Bose, Am. Mineral. **79** (1994) 1099.
- [24] M. Batzill, W. Bergermayer, I. Tanaka, U. Diebold, Surf. Sci. Lett. **600** (2006) L29.
- [25] M. L. Davtyan, V. N. Volkov, B. I. Lobov, I. F. Mavrin, Russ. J. Gen. Chem. **72** (2002) 1034.
- [26] A. A. Levchenko, G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, A. Navrotsky, Chem. Mater. **18** (2006) 6324.
- [27] A. Beltrán, J. Andrés, E. Longo, E. R. Leite, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 635.
- [28] L. A. Errico, G. Fabricius, M. Renteria, Hyperfine Interact. **136** (2001) 749.
- [29] R. A. Evarestov, A. V. Bandura, E. V. Proskurov, Phys. Status Solidi **B 243** (2006) 1823.
- [30] J. M. McHale, A. Navrotsky, A. J. Perrotta, J. Phys. Chem. **B 101** (1997) 603.
- [31] R. H. R. Castro, P. Hidalgo, J. A. H. Coaquira, J. Bettini, D. Zanchet, D. Gouvea, Eur. J. Inorg. Chem. **11** (2005) 2134.
- [32] P. Hidalgo, R. H. R. Castro, A. C. V. Coelho, D. Gouvea, Chem. Mater. **17** (2005) 4149.
- [33] B. Kamp, R. Merkle, J. Maier, Sens. Actuators **B 77** (2001) 534.

(Rec. 14/11/2008, Ac. 13/12/2008)