



CERÂMICAS DE SnO₂ COM BAIXA RESISTIVIDADE OBTIDAS POR VIA QUÍMICA E SINTERIZAÇÃO MICROONDAS

Gisane Gasparotto, G. Gasparotto, F. Moura, M. A. Zaghete, J. A. Varela e L.

Perazolli

INSTITUTO DE QUÍMICA – UNESP

Rua: Prof. Francisco Degni S/N Caixa Postal 355

14800-900 – Araraquara – SP

Email: gigasparotto@hotmail.com

Resumo

Neste trabalho realizou-se um estudo de viabilidade para a obtenção de cerâmicas densas de SnO₂ dopadas com ZnO e Nb₂O₅, via método químico e sinterizadas por microondas utilizando susceptor de carbeto de silício. Os pós foram obtidos pelo método Pechini, calcinados e conformados na forma de cilindros de 6mmx6mm com densidade a verde de 60%. Então foram sinterizados em forno microondas até 1.050°C, taxa de aquecimento de 50°C/min e isoterma de até 30min com atmosfera controlada de oxigênio. Obteve-se densidades por volta de 90%, observou-se um ganho de temperatura de 400°C e um ganho de tempo de 210min, quando se utilizou a sinterização microondas, em comparação a sinterização convencional, sem a observação do fenômeno de fuga de temperatura (thermal runaway). A resistividade medida na temperatura ambiente ficou na ordem de 10ohm.cm. Verificou-se que a atmosfera de oxigênio favoreceu um pequeno aumento na densidade final e uma diminuição na resistividade das amostras. Isto permite a obtenção de dispositivos eletro-cerâmicos a base de SnO₂ com grande economia de tempo e energia.

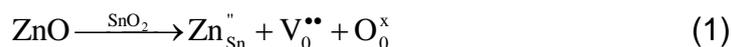
Palavras chave: Óxido de Estanho, Óxido de Zinco, Sinterização Microondas e Método Pechine



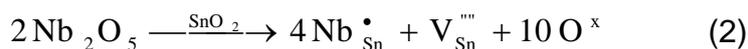
Introdução

Óxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor do tipo n cuja estrutura cristalina é tetragonal semelhante ao do rutilo⁽¹⁾. Porém, o uso deste óxido cerâmico está limitado devido a sua não-densificação durante a sinterização, causada pelo domínio de mecanismos não densificantes de transporte de massa, como difusão de superfície e/ou evaporação-condensação⁽²⁾. Estes mecanismos promovem somente o crescimento de grãos de SnO_2 conduzindo a uma cerâmica com baixa densidade após sinterização⁽³⁾.

Para a obtenção de eletrodos cerâmicos para a redução da alumina é fundamental a obtenção de cerâmicas densas. Cerri⁽⁴⁾ e Perazolli⁽⁵⁾ verificaram que o CoO e o ZnO atuam como agente densificante para o SnO_2 , pois possuem com carga menor que 4+ devido à formação de vacâncias de oxigênio ($\text{VO}^{\bullet\bullet}$) (Equação 1). Sendo a difusão de material promovida pela geração de vacâncias de oxigênio, quando em solução sólida, de acordo com:



Estas vacâncias promovem a difusão do material alterando o mecanismo de difusão durante a sinterização do SnO_2 para um mecanismo densificante que ainda não está bem estabelecido⁽⁴⁻¹⁰⁾. Já a adição de Nb_2O_5 , WO_3 ou outro óxido, com carga maior que 4+, promovem a condutividade elétrica devido ao excesso de elétrons ou a vacância do metal na estrutura cristalina do SnO_2 ($\text{V}_{\text{Sn}}^{\bullet\bullet\bullet}$), conforme indica a Equação 2. Assim, pode-se concluir que a maioria dos óxidos adicionados ao SnO_2 , para a produção de eletrodos anódicos não promovem a condutividade do grão, acreditando-se que estes óxidos sejam segregados ou precipitados nos contornos de grão e a condutividade seja estabelecida via contorno de grão. Estes precipitados nos contornos de grão podem levar a uma maior velocidade de corrosão do eletrodo reduzindo a vida útil do dispositivo. A reação de solubilização do Nb_2O_5 em SnO_2 é dada por:



A dopagem em pequenas concentrações com Nb_2O_5 ou WO_3 diminui a resistividade na cerâmica devido ao excesso de elétrons fornecidos por estes óxidos à estrutura cristalina da matriz. Desta forma, espera-se atingir os limites de solução



sólida obtendo apenas uma fase cerâmica, diminuindo a velocidade de corrosão, aumentando a vida útil do dispositivo.

Dentre as diversas rotas para a obtenção do SnO_2 destaca-se o método dos precursores poliméricos ou Pechini. Este método é empregado na obtenção de óxidos inorgânicos, com tamanhos de partículas na ordem de algumas centenas de nanômetros. É muito utilizado na preparação de óxidos mistos ou dopagem de óxidos, pois se tratando de uma solução como precursor, permite a distribuição uniforme dos cátions. Este método explora a capacidade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos têm para formar quelatos com diversos cátions. O quelato, depois de misturado a um álcool poliidroxilado, sob aquecimento, poliesterifica-se formando uma resina de alta viscosidade. Durante a decomposição da resina a óxido, uma grande massa orgânica deve ser queimada. Os íons metálicos estão agregados a este material e são mantidos durante a decomposição da resina, formando óxidos complexos a temperaturas mais baixas que no processo de obtenção por reações de estado sólido⁽¹¹⁾.

Durante a sinterização os materiais comportam-se de forma diferente ao serem tratados em forno do tipo mufla ou quando submetidos ao campo eletromagnético das microondas. Portanto quando sinterizados em forno de microondas o aquecimento é devido à ação de dois mecanismos: 1) a rotação de dipolo elétrico ou condução iônica e 2) o fenômeno de indução, que podem ocorrer isoladamente ou em conjunto. Devido a estes mecanismos, espera-se que a sinterização por microondas otimize a difusão dos materiais formando a estrutura granular com maior facilidade que o aquecimento normal, evitando a segregação de fases cerâmicas nos contornos de grãos, visto o aquecimento ocorrer de dentro para fora da amostra.

Diversas vantagens são observadas quando se utiliza o aquecimento por microondas, porém temos como desvantagem a possibilidade da geração de grandes gradientes de temperatura originando tensões térmicas, que formam trincas e deterioração das propriedades mecânicas do material e o crescimento irregular dos grãos, que gera heterogeneidade microestrutural. Então, foi desenvolvida a sinterização híbrida pela utilização de um suscepter, como por exemplo o carbeto de silício, para prover o aquecimento inicial que possibilita a obtenção de microestruturas uniformes em ciclos de aquecimento rápidos e controlados, ou pode-se utilizar uma forma de aquecimento indireto até determinada temperatura quando passa absorver a energia de microondas.



Após atingir esta temperatura, o material passa a absorver a energia de microondas mais eficientemente e aquece rapidamente⁽¹²⁾. Esse tipo de sinterização possibilita uma distribuição uniforme de temperatura no corpo cerâmico aquecendo primeiramente o interior do material. No entanto, surge outro problema devido ao aumento exponencial da absorção da energia de microondas pelo material, que é o fenômeno de fuga de temperatura “thermal runaway”, no qual a temperatura sobe rapidamente e fora de controle levando até a fusão do material e da câmara de isolamento e assim a grandes prejuízos⁽¹²⁾. Este fenômeno inviabiliza a sinterização microondas da maioria das cerâmicas multicomponentes e/ou multifásicas, devido às diferenças na taxa de absorção de energia de microondas em função da temperatura para as diferentes composições e fases cerâmicas.

O objetivo deste trabalho foi obter cerâmicas de SnO₂ através do método dos precursores poliméricos utilizando os íons Zn, Nb e Al como dopantes visando a baixa resistividade do material.

Materiais e Métodos

Os pós-cerâmicos foram obtidos pelo Método Pechini, onde se pesou quantidades de soluções de citrato de estanho, zinco, nióbio e alumínio. As soluções foram homogeneizadas sob aquecimento e agitação até a formação de uma resina altamente viscosa e com aparência vítrea. A decomposição de grande parte da matéria orgânica foi feita em um forno do tipo mufla pela calcinação a 400°C durante 4 horas. O produto formado, um sólido poroso, foi desagregado em almofariz e recolocado em cadinho de alumina a 700°C por 2 horas para eliminar resíduos de matéria orgânica. Após a caracterização por difração de Raios X, para a determinação das fases formadas e da determinação da área superficial obtida, os pós foram compactados em forma de pastilhas em moldes de aço, na forma de discos de 0,6 até 1,2mm. A prensagem foi feita em prensa isostática a 210MPa. A sinterização foi realizada em forno de microondas a 1050 °C por meia hora com e sem atmosfera de oxigênio, variando as razões da taxa de aquecimento. Após os compostos serem sinterizados, foram medidas as densidades, utilizando-se o método de Archimedes. A caracterização elétrica foi realizada com o objetivo de obter a resistividade elétrica das amostras.



Resultados e Discussões

Através do método dos precursores poliméricos foram obtidos pós de SnO₂ dopados com Zn²⁺, dopados com Zn²⁺ e Nb⁵⁺ e pós dopados com Zn²⁺, Nb⁵⁺ e Al³⁺, com variação molar conforme mostrados nas tabelas 1 e 2. A temperatura de calcinação de 700°C permitiu a obtenção dos pós livres de fase secundária observados nos difratogramas de Raios X, figura 1.

Tabela 1: Identificação das composições de SnO₂, dopado com Zn⁺² e Nb⁺⁵.

Identificação	SnO ₂ (% mol)	ZnO ₂ (% mol)	Nb ₂ O ₅ (% mol)
(A)	99,050	0,95	0,000
(B)	99,025	0,95	0,025
(C)	99,000	0,95	0,050
(D)	98,975	0,95	0,075
(E)	98,950	0,95	0,100

Tabela 2: Identificação das composições de SnO₂, dopado com Zn⁺², Nb⁺⁵ e Al⁺³.

Identificação	SnO ₂ (% mol)	ZnO ₂ (% mol)	Nb ₂ O ₅ (% mol)	Al ₂ O ₃ (% mol)
(A*)	98,95	0,95	0,05	0,05
(B*)	98,90	1,00	0,05	0,05
(C*)	98,40	1,50	0,05	0,05
(D*)	97,90	2,00	0,05	0,05

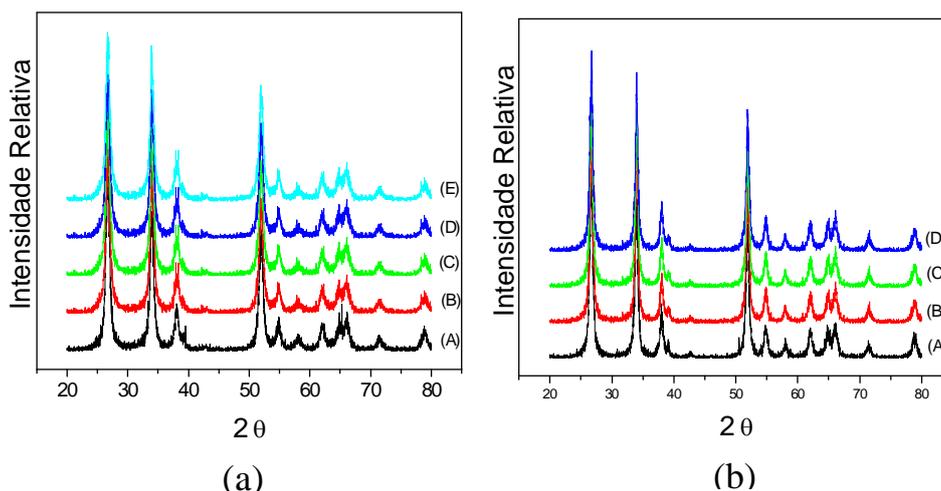


Figura 1: Difractogramas de Raios X dos pós: a) SnO_2+Zn e $\text{SnO}_2+\text{Zn}+\text{Nb}$ e b) $\text{SnO}_2+\text{Zn}+\text{Nb}+\text{Al}$

Foram realizados ensaios de dilatométrica utilizando dilatômetro NETSZCH 402E, até 1400°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, observou-se uma curva de retração linear normal para todas as composições, indicando que a dopagem não alterou a cinética de sinterização dos sistemas.

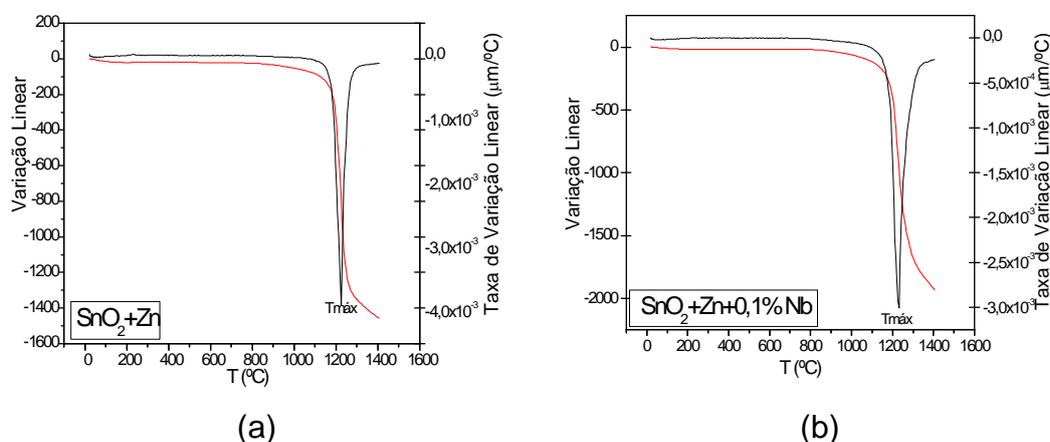


Figura 2: Dilatometria dos compactos com composição de: a) SnO_2+Zn , b) $\text{SnO}_2+\text{Zn}+0,1\% \text{Nb}$.

As densidades para todos os sistemas foram parecidas. De acordo com a figura 2, estas atingiram o estágio final de densificação. Assim, verifica-se que para a sinterização microonda, a taxa de aquecimento e a atmosfera não influenciaram na densificação dos mesmos. No entanto, a adição de Al^{+3} causou um ligeiro aumento



na densidade obtida, necessitando de maiores estudos, conforme ilustrado nas tabelas 3 e 4.

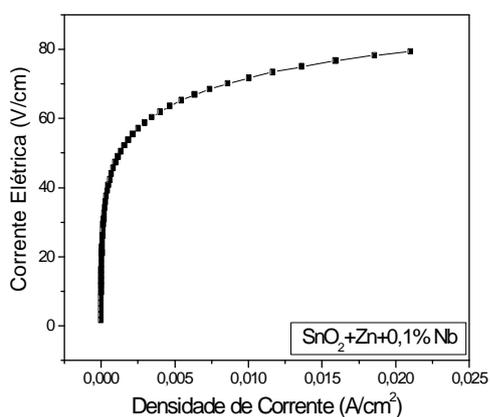
Tabela 3: Resultados de Densidade obtido por Archimedes para os ensaios de sinterização em microondas para amostras contendo SnO₂, Zn⁺² e Nb⁺⁵.

COMPOSIÇÃO	DENSIDADE (g/cm ³) 1050°C/30 min/(50°C/min)	DENSIDADE (g/cm ³) 1050°C/30 min/(50°C/min)/ atm O ₂	DENSIDADE (g/cm ³) 1050°C/30 min/(10°C/min)/ atm O ₂
(A)	86,934	85,977	85,708
(B)	87,864	89,568	85,335
(C)	86,604	86,750	83,599
(D)	87,189	87,815	86,310
(E)	86,595	86,185	85,770

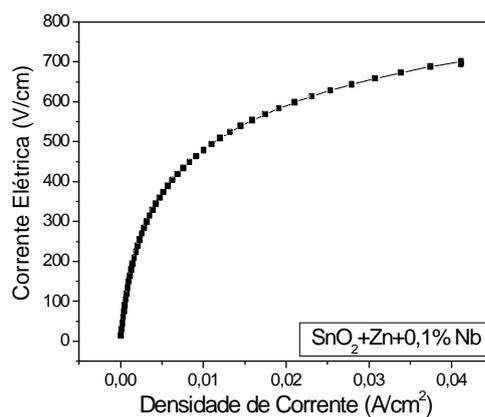
Tabela 4: Resultados de Densidade obtido por Archimedes para os ensaios de sinterização em microondas para amostras contendo SnO₂, Zn⁺², Nb⁺⁵ e Al⁺³.

	DENSIDADE (g/cm ³) 1050°C/30min/(10°C/min)/ atm O ₂
(A*)	86,156
(B*)	87,997
(C*)	91,195
(D*)	87,297

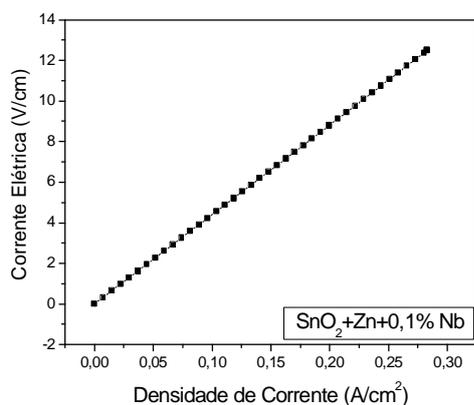
A figura 3 ilustra os resultados obtidos para a caracterização elétrica. Verifica-se que, para a maioria dos sistemas estudados obteve-se um comportamento não-ôhmico (figuras a e b). Já a figura c e d, apresentam comportamento ôhmico, com resistividades de 12,4 e 3,5, respectivamente. Verifica-se que a atmosfera de O₂ e a taxa de aquecimento (10°C/min ao invés de 50 °C/min) permitiram a obtenção do comportamento ôhmico. A adição de Al⁺³ promoveu uma redução na resistividade da cerâmica de SnO₂ 12,4 para 3,5 sem alterar a cinética de sinterização, o comportamento ôhmico do sistema e também aumentou a densidade final do sistema.



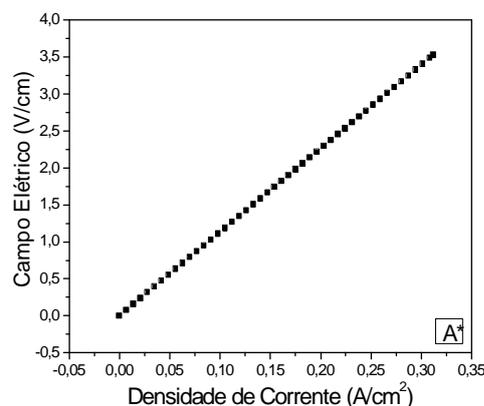
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3: Medidas de tensão-corrente das amostras sinterizadas em forno de microondas: a) 1050°C/ 30 min (50°C/min); b) 1050°C/30 min (50°C/min) em atmosfera de O₂; c) 1050°C/ 30 min (10°C/min) em atmosfera de O₂ e d) 1050°C/ 30 min (10°C/min) em atmosfera de O₂.

Conclusão

É possível obter cerâmicas de SnO₂ dopadas com Zn⁺², Nb⁺⁵ e Al⁺³ pelo método Pechini com baixa resistividade. Observou-se que a atmosfera de O₂ e pequenas taxas de aquecimento durante a sinterização por microondas favorecem a obtenção do comportamento ôhmico para essas cerâmicas. Verificou-se também que o alumínio atuou na diminuição da resistividade.

Referências

1 JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. J. *Electrochem. Soc.*, n. 123, p. 299C-310C, 1976.



- 2 VARELA, J. A.; LONGO, E.; BARELLI, N.; TANAKA, A. S.; MARIANO, W. A. Sinterização de Óxido de Estanho em várias atmosferas. *Cerâmica*, v. 31, p. 241-245, 1985.
- 3 DUVIGNEAUD, P. H.; REINHARD, D. Activated sintering of tin oxide. *Science of Ceramics*, Faenza, 1980. Ed. Ceramurgia Srl., p. 287-292.
- 4 CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; GOUVEA, D.; LONGO, E.; VARELLA, J. A. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996 , p. 799-804.
- 5 PERAZOLLI, L.; GIRALDI, T. R.; BISCARO, R. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Improved Densification of SnO₂ by Doping with ZnO. *Sintering Technology* , p. 117-122, 2000.
- 6 PERAZOLLI, L. Projeto de pesquisa: "Sinterização, Crescimento de Grãos e Caracterização Elétrica e Resistência Química A Vidros De Metais Pesados do Sistema Cerâmico Denso (SnO₂-ZnO)", Prazo De Vigência: 11/4/99 a 31-3-2001. Fapesp: 1988/1970-1, 2000.
- 7 VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Effect of atmosphere and dopants on sintering of SnO₂, *Science of Sintering*, v. 34, p. 23 - 31, 2002.
- 8 FILHO, F. M.; SIMÕES, A. Z.; RIES, A.; SILVA, I. P.; PERAZOLLI, L.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Influence of Ta₂O₅ on electrical properties of ZnO and CoO doped SnO₂ varistors, *Ceramics International*, v. 30, p. 2277-2281, 2004.
- 9 FILHO, F. M.; SIMÕES, A. Z.; RIES, A.; SOUZA, E. C.; PERAZOLLI L.; CILENSE, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of electrical properties of tantalum doped SnO₂ varistor system, *Ceramics International*, v. 31, p. 399-404, 2005.
- 10 VARELA, J. A; PERAZOLLI, L. A.; CERRI, E. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Sinterização de óxido de estanho e suas aplicações em eletrônica e no processamento de vidros ópticos de alta pureza, *Cerâmica*, v. 47, n. 302, p. 117-123, 2001.
- 11 GASPAROTTO, G. Obtenção e processamento de LiTaO₃ na forma amorfa e cristalina visando otimizar seu potencial fotoluminescente, 2007. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 12 MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *CERÂMICA*, v. 53, p. 1-10, 2007.



CERAMICS DE SnO_2 WITH LOW RESISTIVITY OBTAIN BY SAW CHEMISTRY AND SINTERING MICROWAVES

ABSTRACT

This work consists in the sintering study of ZnO and Nb_2O_5 doped SnO_2 using microwave sintering oven and silicon carbide as a susceptor. The powders were obtained by Pechini Method and conformed in cylindrical shapes with 6mmx6mm and green density to 60%. Then the compacts were sintering up to 1.050°C, using heating rate of 50°C/min and isotherm up to 30min with controlled atmosphere oxygen. The densities obtained were above 90% for both techniques. It was observed that occurred a temperature reducing of 400°C and time reducing of 210min to obtain the same densities, when was used the microwave oven without the phenomena of thermal runaway. The resistivity measured at room temperature was in the order of 10ohm.cm. It was found that the atmosphere of oxygen gave a small increase in density and a decrease in the final resistivity of the samples. This allows to obtain electro-ceramic devices based on SnO_2 with a great economy of time and energy.

Keywords: Tin Oxide, Zinc Oxide, Microwave sintering and Pechini Method.