



Universitat de Barcelona
Facultat de Física

Síntesi, caracterització i aplicacions d'òxids metàl·lics nanoestructurats

Memòria per optar al grau de doctor en ciències físiques

Presentada per: Emma Rossinyol Casals

Directors: Francesca Peiró Martínez i Albert Cornet i Calveras

Programa de Doctorat: Enginyeria i Materials electrònics

Departament: Electrònica

Bienni: 2001 – 2003

Barcelona, Octubre 2007

Capítol 4

Resultats i discussió

4.1.- Introducció	57
4.2.- Estudi de l'evolució de capes fines d'òxid d'estany	59
4.3.- Síntesi i caracterització d'òxids mesopòrics amb aplicacions catalítiques	65
4.3.1.- Síntesi d'òxids mesopòrics	65
4.3.2.- Influència d'additius catalítics en òxids mesopòrics.....	69
4.3.3- Síntesi d'òxids dobles	77
4.3.- Discussió	81

4.1.- Introducció

Com ja s'ha comentat en la introducció, aquest treball es va iniciar amb la intenció de millorar les propietats sensores d'alguns òxids metàl·lics tan a partir del control del creixement dels cristalls en el cas de capes fines, com en l'augment de la superfície específica en el cas dels materials granulars.

El treball realitzat s'ha dividit en dues parts. En una primera s'analitzen les capes fines de SnO₂ crescudes per esprai piròlisi, estudiant el creixement dels cristalls en funció d'un dels paràmetres tecnològics de dipòsit, la temperatura de piròlisi.

En una segona part, es descriu la síntesi i caracterització de diversos òxids metàl·lics nanoestructurats. S'analitza també la incorporació d'additius catalítics a la matriu de l'òxid i la seva influència en la capacitat sensora.

Finalment, s'inclou una discussió del conjunt de resultats obtinguts al llarg d'aquest treball de tesi.

4.2.- Estudi de l'evolució de capes fines d'òxid d'estany

Finalitat del treball

La identificació dels plans cristal·lins en nanocristalls utilitzant mesures estàndard de difracció de Raig-X i SEM és una tasca molt complexa. Les difraccions de Raig-X contenen informació de tots els plans cristal·logràfics presents en el cristall, però no dels seus plans de facetatge. La microscòpia electrònica de rastreig (SEM) tampoc és útil en aquest sentit, ja que les imatges de SEM donen una visió de la superfície de les capes estudiades, però no permeten determinar la orientació cristal·logràfica de les cares que s'observen.

La microscòpia electrònica de transmissió, en canvi, permet obtenir imatges de l'estructura atòmica dels materials estudiats, i es poden utilitzar per determinar correctament l'estructura que forma el facetatge dels grans de SnO₂.

Així doncs, hem analitzat l'evolució de les orientacions cristal·logràfiques de les capes crescudes per esprai piròlisi en funció de la variació de la temperatura del dipòsit (375°C – 520°C). Concretament, hem estudiat la influència de la temperatura de piròlisi en la morfologia i estructura cristal·logràfica. S'ha fet primer un estudi general de la sèrie de mostres mitjançant XRD i TEM per tal de determinar les direccions preferencials de creixement i la mida dels cristalls que formen les capes. Posteriorment, s'ha seleccionat una mostra representativa de cada temperatura per tal de fer l'estudi a fons i obtenir les estructures atòmiques de creixement. A partir de la caracterització mitjançant microscòpia electrònica d'alta resolució (HRTEM) s'han proposat models atòmics de creixement i s'ha realitzat la simulació informàtica de les imatges per tal de comparar-les amb les obtingudes experimentalment.

Els resultats detallats d'aquest treball s'inclouen en el següent article:

Faceting characterization of tin dioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution

Thin Solid Films 471 (2005) 310– 319.

Resum de resultats

Aquests resultats concorden amb els resultats previs obtinguts a partir d'anàlisis d'imatges de SEM sobre la influència dels paràmetres de dipòsit en el creixement dels cristalls de SnO₂. Les facetes externes dels cristalls crescuts per esprai piròlisi poden estar formats per diferents plans cristal·logràfics. Els plans dominants, que formen les cares dels cristalls de SnO₂, depenen dels paràmetres de dipòsit i el gruix de la capa.

Les imatges SEM i TEM, permeten veure l'existència de facetatges en els nanocristalls, principalment en les mostres amb mida de gra més grans. L'estudi mitjançant XRD revela una orientació preferencial dels cristalls en la capa més gruixuda, corresponent a una temperatura de 435°C. En aquesta capa el pic corresponent al pla (200) presenta una intensitat molt superior a la del pla (211), indicant una direcció preferencial de creixement. Aquests resultats coincideixen amb els obtinguts en treballs previs del grup, on es van obtenir les mateixes direccions preferencials de creixement en capes de SnO₂ dipositades per esprai piròlisi entre 350°C i 500°C.

S'han realitzat imatges en camp fosc en secció planar per tal d'augmentar el contrast dels cristalls i s'ha observat una estructura regular, amb una projecció de base ròmbica per a les mostres a baixa i mitja temperatura, estructura que desapareix per a mostres crescudes a alta temperatura. Els anàlisis de difracció electrònica amb selecció d'àrea (SAED) realitzats en aquestes mostres presenten una acumulació de punts discrets en determinades direccions, indicant l'existència d'una capa amb estructura policristal·lina formada per cristalls orientats preferencialment en certes direccions. Aquestes direccions apareixen més ressaltades en la capa crescuda a 435°C, mentre que a més alta temperatura s'observen els anells de difracció, indicant una absència d'orientació en els cristalls. L'estructura dels cristalls de la mostra crescuda a baixa temperatura de piròlisi és doble piramidal, amb la piràmide inferior truncada. La piràmide superior està composta pels plans (111), (11-1), (200) i (020), mentre que la inferior la

formen els (-1-12), (-1-1-2), (1-20) i (-210). La direcció de creixement és la [110]. En la mostra crescuda a 435°C l'estructura és columnar, amb la part superior piramidal i una base també ròmbica. La piràmide superior està formada pels plans (101), (10-1), (110) i (1-10); i la inferior pels (01-1), (0-11), (011) i (0-1-1). La direcció de creixement és la [100].

Per tal de comprovar els models, s'ha fet la simulació de les imatges utilitzant els programes Rhodius i EMS, basats en un mètode multicapa, i s'han comparat amb les micrografies de HRTEM.

L'augment de la temperatura produeix tres efectes en les mostres: un increment de la mida de gra, un augment de l'angle de la piràmide superior per a altes temperatures, provocant així una superfície molt més arrodonida i una pèrdua de la orientació preferencial de creixement.

Les estructures proposades per Briznari, on es classifiquen els cristalls en funció de la temperatura de piròlisi i el ritme de cristallització, coincideixen morfològicament amb els obtinguts, si bé els plans que formen les facetes no són iguals. En aquell treballen proposen les famílies de plans {110}, {010}, {011} i {111} per a les facetes superiors, no obstant, nosaltres hem trobat també facetes formades per la família {200}. Ara bé, faltaria estudiar la influència de la concentració de la solució en la morfologia dels cristalls, així com el ritme de dipòsit.

En treballs previs s'ha demostrat que els nanocristalls de SnO₂ tenen propietats catalítiques i sensores diferents en funció de les cares cristal·logràfiques en contacte amb el gas a detectar. Així doncs, aquests resultats mostren que escollint els paràmetres tecnològics de dipòsit utilitzats, es pot optimitzar la resposta del sensor. La possible participació dels diferents plans cristal·lins en les reaccions de detecció de gas requereix incloure'ls en les possibles simulacions teòriques dels processos que tenen lloc en la superfície de l'òxid durant la interacció amb les molècules presents a l'atmosfera. El 99% de les simulacions teòriques i estudis de superfície es centren a la cara (110)

Resultats i discussió

del SnO₂. Si tenim en compte les cares laterals i les fronteres de gra, podem descriure l'estructura nanocristal·lina completa del SnO₂ utilitzant un nombre finit de cares: (111), (200), (101), (110), (011), (-1-12) i (210).

La dependència dels plans cristal·logràfics externs amb les condicions de dipòsit proporciona una possibilitat real de resoldre el problema, determinant el pla cristal·lí òptim del SnO₂ per a la detecció de gas.

4.3.- Síntesi i caracterització d'òxids mesopòrics amb aplicacions catalítiques

4.3.1.- Síntesi d'òxids mesopòrics

Finalitat

En aquest treball, hem utilitzat les estructures SBA-15 i KIT-6 de sílice com a motlle per a la síntesi de dos òxids semiconductors: el CeO_2 i el WO_3 . L'òxid de tungstè s'utilitza per a la detecció de NO_2 , que és un gas important per determinar la pol·lució ambiental que resulta de la combustió o de les emissions dels automòbils. L'òxid de ceri és particularment interessant degut a la seva activitat catalítica i a la capacitat per emmagatzemar i alliberar oxigen en funció de *l'ambient redox*. S'utilitza com a promotor en catàlisi per a l'eliminació del gasos tòxics de combustió i recentment s'utilitza també com a material per a cèl·lules solars i piles de combustible.

En un primer pas, s'han sintetitzat les dues estructures de sílice necessàries per a la formació dels òxids metàl·lics desitjats:

1. El SBA-15 s'ha sintetitzat en medi àcid utilitzant el Pluronic P123 triblock copolymer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) com a agent estructural i el tetraetil ortosilicat (TEOS, 98%) com a font de silici. S'ha preparat una dissolució de 6 g de P123 i 30 g d'àcid clorídic concentrat (35%) en 195 g d'aigua destil·lada. Després de tenir la dissolució sotmesa a una agitació magnètica a 35 °C durant 6 hores, s'hi ha afegit 12.49 g de TEOS i s'ha agitat a la mateixa temperatura 24 hores més. S'ha realitzat un tractament hidrotèrmic a 100 °C durant 24 hores més i finalment el producte sòlid final s'ha filtrat, rentat i assecat a temperatura ambient. Un cop assecat completament, s'ha calcinat a 550 °C durant 4 hores.
2. El KIT-6 s'ha preparat també en condicions àcides, utilitzant una barreja de Pluronic P123 i butanol. En aquest cas, 6 g de P123 i 12 g de HCl

concentrat (35%) s'han dissolt en 220 g d'aigua destil·lada. La dissolució s'ha agitat magnèticament durant 6 hores a 35 °C, s'hi ha afegit 6 g de butanol i s'ha agitat 24 hores més a la mateixa temperatura. La solució s'ha sotmès al mateix tractament hidrotèrmic de 24 hores a 100 °C i el sòlid obtingut s'ha filtrat i assecat a temperatura ambient. Finalment, s'ha calcinat també a 550 °C durant 4 hores.

Un cop obtingudes les dues estructures de sílice, s'ha procedit a la síntesi dels dos òxids:

0.15 i 0.2 g de SBA-15 (i la mateixa quantitat de KIT-6) s'han dispersat en etanol junt amb 0.4 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0.4 g d'àcid fosfotúngstic respectivament. Després de 30 minuts d'agitació magnètica, les dues solucions s'han deixat assecar a temperatura ambient i han estat calcinades posteriorment a 350 °C durant 4 hores. La barreja obtinguda de sílice/òxid s'ha dispersat de nou en etanol amb 0.2 g de cada precursor, assecat a temperatura ambient i calcinat després a 550 °C durant 4 hores. Finalment, s'ha eliminat la sílice amb HF en el cas de l'òxid de tungstè i amb NaOH per a la mostra de CeO_2 .

En aquest article, es detalla la síntesi de les sílices i els dos òxids mesopòrics obtinguts posteriorment i es presenta la caracterització estructural tan de les sílices com dels òxids obtinguts a partir d'elles.

Els resultats detallats d'aquest treball s'inclouen en el següent article:

Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications

Sensors and Actuators B 109 (2005) 57–63

Resum de resultats

El treball ha descrit la síntesi de l'òxid de ceri i l'òxid de tungstè en l'estructura hexagonal P6mm i la cúbica Ia-3d. Les quatre estructures presenten una alta cristal·linitat i són tèrmicament estables.

Els resultats de XRD confirmen que la sílice s'ha eliminat completament, ja que no apareix el pic ample a $2\theta \sim 22^\circ$ que prové de la sílice amorfa. Dels anàlisis a baix angle s'observa que tan les rèpliques del SBA-15 com del KIT-6 mostren els mateixos pics característiques que les síliques corresponents, indicant que l'estructura mesopòrica es manté en les 4 rèpliques. Per altra banda, els resultats de XRD a angles alts mostren pics molt ben definits per a totes les rèpliques, indicant un elevat grau de cristal·linitat en totes elles. La mostra d'òxid de ceri es correspon a una estructura Fm3m amb paràmetre de xarxa de 5.411 Å, mentre que les mostres d'òxid de tungstè estan formades per una barreja de fases monocínica i tricínica.

S'ha fet també un estudi de TEM detallat de les dues estructures. Les dues rèpliques del SBA-15 estan formades per nanopartícules orientades aleatòriament de menys de 8 nm de diàmetre, ja que el seu creixement es veu limitat per les parets de la sílice utilitzada com a motlle en la síntesi. Les rèpliques del KIT-6 mostren l'estructura cúbica bicontínua, especialment clara en el cas de l'òxid de tungstè.

Els estudis de Raman mostren el caràcter nanoestructurat de les mostres de CeO₂, ja que s'observa clarament un eixamplament del pic característic de l'estructura de fluorita. Per altra banda, els espectres de les mostres de WO₃ confirmen la coexistència de les fases monocínica (V) i tricínica (VI), com ja indicaven els resultats de XRD.

Gràcies a l'extensa àrea superficial i a l'elevada cristal·linitat de les mesoestructures, aquests materials són molt prometedors de cara a aplicacions catalítiques, especialment en el camp dels sensors de gas resistius.

4.3.2.- Influència d'additius catalítics en òxids mesopòrics

Finalitat

En el treball anterior, havíem descrit la síntesi i caracterització estructural de l'òxid de tungstè a partir de dos motlles rígids de sílice amb estructures hexagonal (SBA-15) i cúbica (KIT-6).

En aquest treball, hem utilitzat les dues estructures descrites per a l'estudi de l'efecte de la introducció d'additius catalítics en les propietats sensores del material. Per fer-ho, hem introduït coure i crom a la matriu de WO_3 com a additiu catalític per tal de millorar les característiques sensores de la detecció del NO_2 . L'additiu s'ha introduït per impregnació de la matriu de WO_3 amb diferents quantitats de coure i crom ($\text{Cu}:\text{WO}_3$ i $\text{Cr}:\text{WO}_3$ atòmic del 2 al 5%) utilitzant $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ respectivament com a precursors.

S'ha fet primer un estudi a baixos angles de XRD per tal de determinar les característiques a nivell mesopòric de les dues rèpliques de WO_3 i s'ha realitzat una simulació teòrica de l'estructura cúbica (KIT-6) per tal de concretar-ne la seva subestructura. A partir de la caracterització mitjançant microscòpia electrònica d'alta resolució (HRTEM) s'han determinat les estructures cristal·lines de les dues mostres. Finalment, s'han utilitzat tècniques espectroscòpiques (XPS i Raman) per tal de determinar la distribució dels additius catalítics.

Per a la caracterització elèctrica, s'han utilitzat sensors preparats pel mètode de la serigrafia. Una barreja de propilenglicol i l'òxid mesopòric s'ha serigrafiat sobre substrats d'alúmina. Els elèctrodes i un calefactor de platí han estat serigrafiats prèviament a l'anvers i el revers respectivament del substrat. Els sensors han estat calcinats a 350 °C per tal d'evaporar el dissolvent orgànic i assegurar una bona adherència al substrat d'alúmina.

S'ha analitzat la influència de la mesoestructura de la rèplica de WO_3 (SBA-15 i KIT-6) sobre la resposta sensora. També es presenta aquí la caracterització estructural dels sistemes $\text{WO}_3\text{:Cu}$ i $\text{WO}_3\text{:Cr}$ i la caracterització elèctrica en funció de la concentració d'additiu present a l'estructura, comparant la resposta elèctrica del material base amb la dels dos sistemes amb additiu catalític.

Un cop sintetitzat l'òxid de tungstè mesopòric, s'ha intentat utilitzar la mateixa via de síntesi per l'obtenció d'altres òxids semiconductors amb aplicacions com a material sensor de gas. Per completar aquesta part del treball, s'ha sintetitzat òxid d'indi com a material sensor i s'ha utilitzat diòxid de carboni com a gas a monitoritzar. S'ha escollit aquest gas perquè la seva detecció està guanyant importància en els últims anys, degut sobretot al fet que la concentració de CO_2 a l'atmosfera augmenta progressivament, de manera que la mesura i control de les emissions de CO_2 pren cada vegada un paper més destacat. Per altra banda la mesura del nivell de diòxid de carboni també és necessària en diferents tipus de controls de qualitat (la qualitat de l'aire a l'interior d'edificis, en aliments...).

Tot i que l'òxid d'indi té una bona sensibilitat tan per a gasos oxidants com reductors, no s'ha estudiat gaire a fons la seva capacitat per a la detecció del CO_2 . Així doncs, s'ha intentat millorar la detecció del diòxid de carboni per dues vies: per una banda, sintetitzant estructures mesopòriques de In_2O_3 , que augmenten la superfície activa del material, i per l'altra, introduint un additiu catalític que millori la seva resposta, en aquest cas el CaO .

Per a la caracterització estructural del sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{:CaO}$ s'han utilitzat les tècniques de XRD, XPS, Raman, TEM i DRIFT, mentre que per a la caracterització elèctrica, s'han utilitzat sensors preparats pel mètode descrit anteriorment.

Resultats i discussió

Els resultats detallats d'aquest treball s'inclouen en els següents articles:

Mesostructured pure and copper-catalyzed tungsten oxide for NO₂ detection.

Sensors and Actuators B: Chemical. 2007, 126, 18-23.

Synthesis and Characterization of Mesoporous Chromium-Doped Tungsten Oxide for Gas-Sensing Applications.

Advanced Functional Materials, 17 (2007) 1801–1806.

A novel mesoporous CaO-loaded In₂O₃ material for CO₂ sensing

Advanced Functional 17 (2007) 2957-2963.

Resum de resultats

Òxid de tungstè

S'han estudiat les propietats sensores de l'òxid de tungstè en l'estructura bidimensional hexagonal P6mm i la tridimensional cúbica Ia-3d. Com ja s'ha descrit en el treball anterior, les dues estructures mantenen les característiques de les sílices utilitzades com a motlle. Ara bé, en el cas de la rèplica del KIT-6, es poden formar tres possibles dominis: marc no desplaçat (undisplaced frameworks, UD), marc desplaçat (displaced frameworks, DP) i submarc desacoblat (Uncoupled subframeworks, UC). L'espectre de XRD a baix angle mostra la reflexió 110, característica de la presència de marc desplaçat i/o desacoblat. Si suposem un 70% de marc desacoblat, podem calcular un espectre de XRD que s'ajusta força bé amb l'obtingut experimentalment (tenint en compte la limitació en la resolució que ve donada per la imperfecció de la xarxa produïda en el procés de síntesi). La presència d'aquest marc desacoblat pot donar-se tan per una deficiència de precursor com per la ràpida cristallització de les nanopartícules, que poden bloquejar els porus de la sílice i impedir el transport de massa entre els canals.

Ja que la distorsió de la xarxa i presència de marc desacoblat fan impossible una bona modelització de l'estructura, hem fet anàlisis d'alta resolució per determinar l'estructura cristal·lina de les mostres. Així doncs, hem comprovat que la rèplica del SBA-15 està formada per nanopartícules aliniades, mentre que la rèplica del KIT-6 està composta per anells hexagonals monocristal·lins.

Els anàlisis de superfície de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mostren que la rèplica del SBA-15 presenta una superfície específica de $12.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mentre que la de la rèplica del KIT-6 mostra una superfície específica de $48.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, i per tant, major.

S'ha descrit també la introducció de crom i coure com a additius catalítics. Els anàlisis de XRD no mostren la presència dels pics corresponents

Resultats i discussió

a les fases cristal·lines del crom ni del coure. La posició i forma dels pics es manté inalterada respecte les rèpliques de SBA-15 i KIT-6 de WO_3 pures, fet que demostra que la xarxa original s'ha distorsionat per la introducció dels additius. Els espectres de Raman permeten detectar el pic centrat als 990 cm^{-1} corresponent a la vibració $\text{Cr} = \text{O}$. Les imatges de TEM no mostren la presència de clústers a la mostra, tot i que els espectres de EELS detecten la presència del crom. Aquest fet suggereix que el crom es troba distribuït atòmicament al dins la mostra. Per altra banda, els anàlisis de XPS revelen que el coure es troba en una major concentració a la superfície del material, principalment en forma de Cu (I) .

S'ha analitzat en primer lloc la temperatura òptima de funcionament. En aquest tipus de dispositius, com més baixa és la temperatura més gran és la resposta del sensor. Ara bé, al disminuir la temperatura augmenta considerablement el temps de resposta. Per tal d'arribar a un compromís entre els dos efectes, s'ha escollit 230°C com a temperatura de treball.

Els sensors de WO_3 són molt sensibles a concentracions baixes de NO_2 , tot i que els temps de resposta són alts (de l'ordre de l'hora en el cas de la rèplica del SBA-15 i d'uns 15 minuts en el cas del KIT-6, els dos respecte una concentració de diòxid de nitrogen de 1ppm). Així doncs, la rèplica del SBA-15 d'òxid de tungstè pur no presenta clars avantatges respecte les mostres nanocristal·lines convencionals. La rèplica del KIT-6, en canvi, millora les característiques dels materials convencionals, i aconsegueix mostrar una resposta significativa a concentracions de l'ordre de 1ppb. Aquest resultat es pot explicar pel procés de serigrafia dut a terme, en el que la rèplica del KIT-6 aconsegueix mantenir l'estructura mesopòrica, mentre que la del SBA-15 tendeix a formar agregats, perdent així bona part de la seva superfície específica.

Pel que fa als sensors catalitzats, les dues estructures augmenten la resposta en el rang de concentracions comprès entre 70 i 1000 ppb. Les diferències entre els temps de resposta de les dues estructures es poden

explicar a partir de la connectivitat dels grans en les diferents estructures. El KIT-6 mostra un grau de monocristal·linitat més elevat que el SBA-15, i per tant, menys fronteres de gra. Això afavoreix una transducció del senyal més ràpida a través del material, fet que podria justificar el temps de resposta menor observat.

Les diferències observades entre les dues estructures disminueixen al introduir un 2% de Cu a la matriu d'òxid de tungstè i desapareixen completament al augmentar la concentració de l'additiu catalític fins al 5 %. Així doncs, en el cas dels complexos $WO_3:Cu$, és l'additiu catalític el que domina la interacció amb el NO_2 . Aquest fet també es dona en el cas dels complexos $WO_3:Cr$, on les diferències degudes a la mesoestructura desapareixen totalment amb la presència de crom. Per altra banda, els sensors catalitzats amb crom mostren uns temps de resposta menors, i permeten detectar concentracions superiors a 250 ppm en temps inferiors a 5 minuts. Al augmentar el temps de detecció a 16 minuts, es poden detectar concentracions inferiors a 100 ppb. La resposta dels sensors augmenta al introduir-hi el crom, tot i que per sobre de 300 ppb es comencen a observar efectes de saturació. Així doncs, la presència del crom permet desplaçar el rang de treball del sensor cap a menors concentracions de NO_2 a detectar, tot i augmentant la seva sensibilitat.

Òxid d'indi

L'òxid d'indi s'ha sintetitzat utilitzant la sílice amb estructura SBA-15 com a motlle i s'han introduït diferents concentracions de CaO a la matriu per impregnació.

La caracterització estructural mitjançant XRD mostra que les mostres de In_2O_3 pur estan formades per l'estructura cúbica més habitual (grup espacial Ia3). L'amplada dels pics demostra el caràcter nanoestructurat de les mostres.

Resultats i discussió

En el cas de les mostres amb CaO s'observen els pics corresponents al dopant: un d'ells s'ha assignat a la reflexió (200) de la fase Fm3m cúbica del CaO a 37.4° (2θ) i una altra assignada al pic (104) característic de la fase calcita del CaCO_3 a 29.4° (2θ). Tal com s'esperava, la detecció d'espècies de carbonats demostra que l'òxid de calci forma carbonats en condicions atmosfèriques.

La presència d'additiu en el material base no distorsiona la xarxa de la matriu de In_2O_3 . Els espectres de XRD s'han ajustat amb el mètode de Rietveld i no s'han obtingut diferències significatives entre els espectres teòrics i els obtinguts experimentalment.

Els resultats de TEM mostren que l'òxid d'indi presenta una estructura nanomètrica cristal·lina. Les imatges d'alta resolució mostren estructures monocristal·lines de 5-8 nm de diàmetre i uns 200 nm de llargada. En el cas de les mostres catalitzades, l'estructura es manté, i es poden apreciar punts en la difracció electrònica corresponents al CaO i al CaCO_3 . Tot i que la concentració d'additiu és força elevada, no es detecten agregats del carbonat ni de l'òxid de calci, cosa que indica que es troba totalment distribuït al llarg de la mostra.

Els anàlisis de Raman permeten detectar únicament la banda als 1080 cm^{-1} corresponent a l'enllaç C-O del CaCO_3 (a part de les bandes habituals del In_2O_3). Els anàlisis de XPS mostren la presència de carbonats en superfície.

Per a la caracterització elèctrica s'ha fixat la temperatura de treball a $230\text{ }^\circ\text{C}$ per a totes les mostres, que és l'òptima. La resposta en les mostres dopades millora respecte la mostra de In_2O_3 pur. Un cop fixada la temperatura de treball, s'ha fet estudis a diferents concentracions de CO_2 , en el rang comprès entre 300 i 5000 ppm. Les millors respostes s'han obtingut per a les mostres menys dopades. Les mostres de In_2O_3 dopades són sensibles al CO_2 , mentre que si s'usa només el material base pràcticament no hi ha resposta.

Com que la caracterització estructural ha demostrat que el CaO forma carbonats, s'han fet mesures paral·leles de sensibilitat amb mostres de

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaCO}_3$ per poder-les comparar. La temperatura de treball obtinguda en aquest cas coincideix amb la determinada per a les altres mostres (230 °C). Ara bé, s'ha observat que les mostres de $\text{CaO}:\text{In}_2\text{O}_3$ perden sensibilitat al fer tests consecutius, i aquest efecte s'intensifica en el cas de sensors sotmesos a un tractament tèrmic previ en aire sintètic. La resposta es recupera completament després d'un tractament tèrmic en un ambient d'humitat. Aquest fet suggereix que les característiques químiques de la superfície del material canvien com a resultat del processat de la mostra. Per tant, la interacció amb el CO_2 es pot bloquejar o activar en funció del tractament tèrmic aplicat, fet que fa necessari un coneixement més a fons del fenomen que té lloc. És per això que s'han dut a terme anàlisis de DRIFT.

Les mesures de DRIFT s'han realitzat en condicions anàlogues a les aplicades en els tests elèctrics. Com s'havia observat, els processos d'adsorció/desadsorció són completament reversibles per a les mostres de $\text{CaO}:\text{In}_2\text{O}_3$. S'observa una disminució de les bandes corresponents als carbonats, mentre que les bandes relacionades amb els grups hidroxil dels bicarbonats augmenten. A més, la banda corresponent als grups OH^- de l'aigua d'hidratació disminueixen amb la presència del gas. Aquest resultat suggereix que el CO_2 interacciona amb els carbonats superficials per formar bicarbonats amb la col·laboració de l'aigua d'hidratació. Així doncs, l'absència d'humitat fa que la interacció entre espècies de carbonats i el CO_2 quedi bloquejada, inhibint la resposta del sensor. Al hidratar-se de nou, la interacció té lloc de nou, i es recupera la sensibilitat del material. El comportament és anàleg per als sensors de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{CaCO}_3$, fet que corrobora el paper preponderant exercit pels carbonats en la interacció amb el CO_2 .

4.3.3- Síntesi d'òxids dobles

Finalitat

Seguint la línia del treball anterior, s'ha dut a terme la síntesi de l'òxid doble de ceri i gadolini, amb l'objectiu de la seva futura aplicació com a ànodes de piles de combustible. Les piles de combustible d'òxid sòlid (SOFC) tenen un rendiment de conversió d'energia química a elèctrica molt elevat, que pot arribar fins al 60%. Ara bé, les altes temperatures a les que treballen (al voltant de 1000°C) fan que sigui necessari desenvolupar materials que permetin reduir aquesta temperatura de treball tot i mantenint-ne l'eficiència. L'òxid de ceri dopat té una conducció iònica elevada per sota de 650°C, fet que el converteix en un dels materials més utilitzats en el rang de temperatures intermitges de treball.

En aquest treball, s'ha utilitzat el mateix mètode descrit anteriorment per a la impregnació d'un motlle de sílice amb estructura SBA-15 per a l'obtenció de l'òxid doble de ceri i gadolini.

En l'estructura de la fluorita del CeO_2 , els ions Ce^{4+} es troben formant una FCC. En el cas d'una solució sòlida, els ions gadolini reemplacen els ions ceri de la xarxa sense alterar l'estructura original. Ara bé, això fa que sigui molt difícil de caracteritzar estructuralment, ja que tan els anàlisis de XRD com les difraccions electròniques obtingudes per TEM fan impossible distingir les dues xarxes cristal·lines.

Per tal d'assegurar la formació de l'òxid doble, s'han fet anàlisis de EDX per confirmar la presència de gadolini i s'han adquirit espectres de Raman per confirmar que l'única estructura present és la de la fluorita, i que no s'ha segregat òxid de gadolini. Finalment s'han adquirit també espectres de EELS per tal de comprovar l'homogeneïtat del material sintetitzat.

Els resultats detallats d'aquest treball s'inclouen en el següent article:

Gadolinium doped ceria nanocrystals synthesized from mesoporous silica

In Press. Journal of Nanoparticles Research. Available on line.

DOI : 10.1007/s11051-007-9257-z.

Resum de resultats

Per a la síntesi del GDC mesopòric, hem dispersat 0.15g de SBA-15 en etanol i s'hi ha afegit 0.4g de nitrats com a precursors (20% atòmic de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 80% de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Després d'agitar 30 minuts la dispersió s'ha deixat assecat a temperatura ambient i s'ha calcinat posteriorment a 350 °C durant 4 hores. La barreja sílice/GDC s'ha dispersat de nou en etanol amb 0.2g de precursors, assecat en ambient atmosfèric i calcinat a 750 °C. Finalment, la sílice s'ha eliminat amb NaOH.

Els espectres de XRD mostren un pic clarament eixamplat, indicatiu del caràcter nanoestructurat de la mostra. L'espectre és compatible amb la de la fluorita $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{19}$ (S.G.: Fm3m), amb paràmetre de xarxa $a = 5.423 \text{ \AA}$. Ara bé, degut a la seva similitud, també podria correspondre a l'estructura cúbica del CeO_2 pur o bé amb la Gd_2O_3 tipus C.

A partir dels resultat de TEM, podem concloure que la mostra de GDC està formada per nanopartícules de $2.83 \pm 0.05 \text{ nm}$. A partir de les imatges de HRTEM es veu que les partícules estan orientades en direccions aleatòries al llarg dels canals que formava la sílice utilitzada com a motlle. La indexació de la difracció electrònica obtinguda és compatible també amb l'estructura proposada, ara bé, són necessaris els anàlisis de Raman, EDX i EELS per confirmar que l'estructura formada no correspon al CeO_2 pur.

Els resultats de EDX confirmen la presència de les dues espècies (Gd i Ce) en proporcions compatibles amb l'estructura inicial proposada ($\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$) i de l'espectre Raman es pot deduir que no tenim presència d'òxid de gadolini (Gd_2O_3), confirmant per tant la formació de l'òxid doble. Al mantenir-se la simetria cúbica típica del CeO_2 tot i la presència d'un 20% de gadolini, significa que el Gd està completament dissolt dins l'estructura de l'òxid de ceri, amb els ions Ce^{4+} de la xarxa substituïts parcialment pels ions Gd^{3+} .

Finalment, els anàlisis de EELS demostren la homogeneïtat de l'òxid doble, ja que la proporció de Gd/Ce es manté constant al llarg de la mostra.

4.3.- Discussió

Aquest treball ha permès millorar dos aspectes fonamentals en el control dels materials utilitzats com a sensors de gas. Per una banda s'ha determinat la relació entre els paràmetres tecnològics de dipòsit de capes fines de SnO₂ i la seva estructura cristal·lina; i per altra banda, s'han sintetitzat i caracteritzat els òxids metàl·lics nanoestructurats proposats ens els objectius.

Pel que fa al creixement de capes fines de SnO₂, hem pogut confirmar la influència dels paràmetres de dipòsit en el creixement dels cristalls. Els resultats obtinguts han permès relacionar la temperatura de piròlisi amb l'estructura granular de la capa obtinguda. Els estudis de SEM i TEM han confirmat els resultats obtinguts en treballs previs, en els que s'obtenien direccions preferencials de creixement en capes de SnO₂ dipositades per esprai piròlisi entre 350°C i 500°C.

En general, s'ha observat una estructura regular, amb una projecció de base ròmbica per a les mostres crescudes a baixa i mitja temperatura, estructura que desapareix per a mostres crescudes a alta temperatura. En aquestes mostres crescudes a temperatures inferiors a 500 °C, s'han realitzat models atòmics de creixement i s'han simulat les estructures proposades per confirmar-ne la seva validesa. Els resultats obtinguts han permès determinar els plans de facetatge dels cristalls i la simulació teòrica dels models proposats ha permès comparar les imatges reals de TEM amb les simulades a partir dels models plantejats, confirmant així la validesa de les estructures descrites.

Aquests resultats confirmen que els nanocristalls de SnO₂ tindran propietats catalítiques i sensores diferents segons els paràmetres tecnològics de dipòsit utilitzats en la seva síntesi. Així doncs, aquesta dependència dels plans cristal·logràfics externs amb les condicions de dipòsit proporciona la possibilitat d'utilitzar el pla cristal·lí òptim del SnO₂ per a la detecció de gas.

Per a la segona part d'aquest treball, s'han sintetitzat amb èxit quatre estructures mesopòriques d'òxid de silici: SBA-15, SBA-16, FDU-5 i KIT-6. Per a la seva síntesi, s'ha dissolt el surfactant adequat en medi àcid i un cop les micel·les estan formades s'hi ha afegit el TEOS (tetraetil ortosilicat, utilitzat com a font de silici). Totes les estructures han estat sotmeses a un tractament hidrotèrmic a 100 °C durant 24 hores i han estat posteriorment rentades amb aigua i calcinades a més de 500 °C per assegurar la total eliminació del surfactant.

De les quatre estructures, s'ha escollit la SBA-15, amb estructura hexagonal P6mm i la KIT-6, amb estructura cúbica Ia-3d, per tal d'utilitzar-les com a motlles rígids per a la síntesi de les rèpliques cristal·lines proposades. Les altres dues es van descartar per la impossibilitat d'obtenir una rèplica completa de l'estructura, degut a les inhomogeneïtats que presenten en el diàmetre dels porus.

En totes les rèpliques sintetitzades, la caracterització estructural mitjançant XRD confirma que la sílice s'ha eliminat completament, ja que no apareix el pic ample a $2\theta \sim 22^\circ$ corresponent a la sílice amorfa. Aquest resultat també es veurà posteriorment confirmat en els anàlisis de XPS, on no es detecten traces de silici per sobre del límit de detecció de la tècnica. L'eliminació completa del motlle de sílice és una etapa delicada del procés de síntesi atès que cal escollir un reactiu que dissolgui selectivament la sílice, de manera que la rèplica mantingui completament intacta la seva estructura. Aquest punt és especialment important de cara a la caracterització elèctrica, ja que si queden restes de sílice, aquestes poden influir en la resposta sensora, interferint amb la resposta de l'òxid metàl·lic, ja sigui pur o catalitzat.

A partir dels espectres a baixos angles de XRD, hem pogut comprovar que l'estructura mesopòrica es manté en totes les rèpliques cristal·lines, ja que totes elles tenen els mateixos pics característics que les sílices corresponents. Per altra banda, els resultats de XRD a angles alts mostren un elevat grau de cristal·linitat en totes elles.

Resultats i discussió

Els anàlisis de TEM mostren que, en tots els casos, les rèpliques del SBA-15 estan formades per nanopartícules orientades aleatòriament de menys de 8 nm de diàmetre, excepte en el cas de l'òxid d'indi, que forma partícules de 5-8 nm de diàmetre i uns 200 nm de llargada. Per altra banda, les rèpliques del KIT-6 mostren l'estructura cúbica bicontínua, especialment clara en el cas de l'òxid de tungstè, format per anells hexagonals monocristal·lins

Un cop obtingudes amb èxit aquestes estructures, s'ha introduït coure i crom en diferents concentracions a les dues matrius d'òxid de tungstè per tal d'analitzar la seva resposta elèctrica com a sensor de NO₂. Els estudis de XPS han mostrat que el coure es troba majoritàriament en forma de Cu (I) i està situat a la superfície del material. Per altra banda, les imatges de TEM mostren que el crom no forma clústers; ara bé, dels estudis de Raman i EELS es confirma la seva presència, fet que indica que es troba distribuït atòmicament dins la mostra. Pel que fa a l'òxid d'indi, a partir de les diferents tècniques de caracterització (HRTEM, Raman, XPS i FTIR) s'ha comprovat que el CaO forma carbonats en condicions atmosfèriques, donant lloc a una mostra formada per una matriu d'òxid d'indi amb petites quantitats d'òxid de calci i de carbonat de calci superficials.

La caracterització elèctrica de l'òxid de tungstè mostra que les dues estructures es comporten de manera diferent sota la presència de NO₂, fet que s'ha atribuït a la morfologia final del material sensor un cop serigrafiat. S'ha variat la concentració del dissolvent utilitzat en la fabricació dels sensors sense observar-ne canvis en la morfologia de les mostres, així doncs, l'aglomeració de les partícules en el cas de la rèplica del SBA-15 sembla estar causada pel tipus de solvent utilitzat i no pas per efectes de concentració.

Pel que fa a l'ús d'additius catalítics, veiem que permeten modular la resposta elèctrica del material sensor. La introducció de coure a la matriu de WO₃ fa disminuir el temps de resposta i millora la resposta del sensor a baixes concentracions de NO₂. Per altra banda, les diferències elèctriques degudes a l'estructura desapareixen amb la introducció de coure, fet que suggereix que,

en aquest cas, la interacció entre el gas i l'òxid semiconductor ve governada principalment per l'additiu catalític. La incorporació de crom a la matriu de WO_3 també millora la sensibilitat i el temps de resposta del material, i de manera més acusada que en el cas del coure. La presència de crom desplaça el rang de treball del sensor cap a concentracions menors de gas, de l'ordre de ppb, i a la vegada augmenta la seva sensibilitat. Fins ara, no hi havia cap sensor de WO_3 d'aquestes característiques capaç de detectar concentracions tan petites de NO_2 (inferiors a 100 ppb), sinó que calia utilitzar altres materials, com el SnO_2 , però que tenen l'inconvenient de presentar una molt baixa selectivitat entre aquest gas i els gasos de combustió. Així doncs, aquests materials són uns bons candidats per a la detecció selectiva de petites concentracions de NO_2 de manera ràpida i efectiva.

Els resultats de test de l'òxid d'indi mostren que la presència CaO a la matriu de l'òxid millora molt acusadament la sensibilitat al CO_2 . A més, els sensors amb CaO i CaCO_3 es comporten de manera equivalent. S'ha observat també que la resposta dels sensors disminueix al realitzar-se tests consecutius, fet que s'atribueix a un fenomen de deshidratació. No obstant, el fenomen de hidratació/deshidratació és reversible i la resposta es recupera completament després d'un breu tractament tèrmic en ambient atmosfèric. Aquests resultats suggereixen que les característiques químiques de la superfície del material canvien al llarg del procés. Per tant, la interacció amb el CO_2 pot quedar bloquejada o activada depenent del tractament aplicat, fet que fa necessari un coneixement més a fons del fenomen que té lloc.

A partir des mesures de DRIFT s'ha vist que el CO_2 interactua amb el CaCO_3 per formar espècies de bicarbonats, les quals provoquen un canvi en la resistivitat del material. Aquesta interacció té lloc tan per a les mostres amb CaO com amb les de CaCO_3 . Aquestes mesures han permès confirmar que les reaccions entre carbonats i CO_2 impliquen a grups OH^- . La deshidratació del material inhibeix la resposta dels sensors, mentre que la seva hidratació en garanteix el funcionament.

Resultats i discussió

Pel que sabem, els valors de sensibilitat obtinguts són els més alts publicats fins ara per a sensors que contenen calci en la seva composició. La millora de la resposta s'atribueix en part a l'augment de la proporció superfície/volum obtinguda gràcies a l'estructura mesopòrica utilitzada en la síntesi del material. Els resultats obtinguts posen de manifest que l'ús d'òxids semiconductors dopats amb CaO/carbonats com a sensors resistius per a la detecció de CO₂ obre un gran ventall de possibilitats en el camp dels sensors de gasos.

Aquests resultats obren un ampli ventall de possibilitats per a la utilització directa de sensors resistius catalitzats per carbonats.

Finalment, s'ha sintetitzat amb èxit l'òxid doble de ceri i gadolini amb estructura mesopòrica. S'ha utilitzat SBA-15 com a motlle i nitrats com a precursors. La sílice s'ha eliminat completament amb NaOH.

Els pics eixamplats del l'espectre de XRD mostren el caràcter nanoestructurat de la mostra, mentre que els resultats de HRTEM indiquen que la mostra, igual que les sintetitzades prèviament, està formada per nanopartícules orientades aleatòriament al llarg dels canals de la sílice.

Degut a la similitud entre l'estructura proposada i altres estructures possibles, s'han fet estudis de EELS, EDX i Raman per tal de confirmar la formació de l'òxid doble. Finalment, els anàlisis de EELS demostren la homogeneïtat de la mostra.

El mètode de síntesi usat (hard template rute) és doncs molts versàtil, ja que permet obtenir una àmplia gamma d'òxids nanoestructurats susceptibles de ser usats més enllà del camp dels sensors de gas. No tan sols és possible sintetitzar rèpliques acurades d'òxids simples (WO₃, CeO₂, In₂O₃) sinó també d'òxids dobles (Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}).

