



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 5

Conclusions

5.1.- Conclusions	89
-------------------------	----

5.1.- Conclusions

Les conclusions obtingudes d'aquest treball de tesi són les següents:

1. S'ha estudiat l'evolució del creixement de capes fines policristal·lines de SnO_2 en funció de la temperatura de piròlisi en un rang de ($375^\circ\text{C} - 520^\circ\text{C}$). 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.
2. Partint del processat digital de les imatges de HRTEM de SnO_2 , s'han proposat models atòmics de creixement per baixes i mitges temperatures. La simulació d'imatges d'alta resolució a partir dels models atòmics ha permès validar aquests models comparant les estructures proposades amb els resultats experimentals.
3. Les estructures proposades per Briznari, on es classifiquen els cristalls de SnO_2 en funció de la temperatura de piròlisi i el ritme de cristal·lització, 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 $\{200\}$.
4. S'han sintetitzat i caracteritzat quatre estructures d'òxid de silici: SBA-15, SBA-16, FDU-5 i KIT-6. Se n'han escollit dues, SBA-15 i KIT-6 per a utilitzar-les com a motlle per a l'obtenció de les rèpliques cristal·lines.
5. S'han sintetitzat i caracteritzat estructuralment els òxids cristal·lins proposats: òxid de tungstè, òxid de ceri, òxid d'indi i òxid doble de ceri i gadolini. Els resultat de XRD i XPS mostren que la sílice s'elimina completament de totes les estructures sintetitzades, i l'estructura original de

la sílice utilitzada es manté en les rèpliques cristal·lines. Concretament, per a cada material:

- a. CeO_2 : Les mostres d'òxid de ceri es correspon a una estructura $\text{Fm}3\text{m}$ amb paràmetre de xarxa de 5.411 Å. Estan formades per nanopartícules alineades, orientades aleatòriament al llarg de l'estructura.
- b. WO_3 : Les mostres d'òxid de tungstè estan formades per una barreja de fases monoclínic i triclínic. Els espectres de XRD mostren que l'estructura cúbica està formada bàsicament per un marc desacoblat i les imatges de TEM confirmen aquest resultat. La morfologia atòmica d'aquesta estructura està formada per anells hexagonals monocristal·lins, mentre que l'estructura hexagonal està composta per nanopartícules alineades. S'ha descrit també la introducció de crom i coure com a additius catalítics a la matriu de WO_3 . El crom no es troba formant clústers, sinó que es troba distribuït atòmicament dins la mostra, mentre que el coure es troba en una major concentració a la superfície del material, principalment en forma de Cu (I) .
- c. In_2O_3 : L'òxid d'indi presenta una estructura nanomètrica cristal·lina. Les mostres de In_2O_3 pur estan formades per l'estructura cúbica més habitual (grup espacial $\text{Ia}3$, JCPDS nº 06-0416), amb estructures monocristal·lines de 5-8 nm de diàmetre i uns 200 nm de llargada. El CaO forma carbonats, 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.
- d. GDC: La mostra de GDC està formada per nanopartícules de 2.83 ± 0.05 nm. L'estructura és compatible amb la de la fluorita $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{19}$ (S.G.: $\text{Fm}3\text{m}$), amb paràmetre de xarxa $a = 5.423$ Å (JCPDS nº 75-0162). Es manté la simetria cúbica típica del CeO_2

Conclusions

tot i la presència d'un 20% de gadolini, fet que indica 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+} .

6. S'ha fet la caracterització elèctrica dels òxids sintetitzats amb aplicació com a material sensor de gas. S'ha comparat la resposta del material pur amb la del catalitzat. Aquests són els resultats obtinguts:
 - a. La rèplica de WO_3 del KIT-6 té uns temps de resposta menors i una major sensibilitat que la rèplica de SBA-15. La diferència es deu al fet que al fabricar el sensor per serigrafia, la rèplica del KIT-6 mostra una morfologia molt més esponjosa i amb mida de gra més petita que en la rèplica del SBA-15, que tendeix a formar agregats.
 - b. La incorporació de crom a la matriu de WO_3 fa disminuir el temps de resposta i millora la resposta del sensor a baixes concentracions de NO_2 . La presència de crom desplaça el rang de treball del sensor cap a concentracions menors de gas i a la vegada augmenta la seva sensibilitat. 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.
 - c. Els resultats de test de les mostres d'òxid d'indi mostren que la presència CaO a la matriu millora la sensibilitat al CO_2 . A més, els sensors amb CaO i $CaCO_3$ es comporten de manera equivalent, fet que suggereix que els carbonats juguen un paper important en la interacció amb el gas. De fet, en absència de dopant, la detecció de CO_2 pràcticament no té lloc. S'ha observat també que la resposta dels sensors disminueix al realitzar-se tests consecutius, fet que s'atribueix a un fenomen de deshidratació reversible.

- d. Les mesures de DRIFT s'han realitzat en condicions anàlogues a les aplicades en els tests elèctrics. S'ha vist que el CO_2 interactua amb el CaCO_3 per formar espècies d'hidroxicarbonats i bicarbonats, les quals provoquen un canvi en la resistivitat del material.
- e. La millora de la resposta dels dos òxids caracteritzats elèctricament s'atribueix en part a l'augment de la proporció superfície/volum provocada per l'estructura mesopòrica.