

Modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO_2 nanométrico pelo excesso de superfície de SnO_2

(Modification of the stability of polymorph nanometric TiO_2 by surface excess of SnO_2)

A. Matioli, J. Miagava, D. Gouvêa

Laboratório 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 05508-030
dgouvea@usp.br

Resumo

Vários óxidos de uso cerâmico têm fases cristalinas estáveis somente quando suas partículas são nanométricas. O TiO_2 em sua forma anatase é estável para partículas nanométricas enquanto que a fase rutilo é estável para partículas maiores. Isto ocorre devido às energias de superfície que modificam a energia total do sistema e a estabilidade das fases. A energia de superfície por sua vez pode ser alterada devido à distribuição não uniforme de aditivos, como nos efeitos de segregação. Neste trabalho foi estudado a ação do SnO_2 na estabilidade das fases do TiO_2 nanométrico preparado pelo método dos precursores poliméricos derivado do método Pechini. Verifica-se que existe um forte efeito na estabilidade das fases anatase e rutilo com relação à concentração de SnO_2 ao mesmo tempo que várias propriedades de superfície são alteradas bem como uma forte alteração dos tamanhos de partículas indicando que mesmo não existindo grandes diferenças de carga e tamanho entre os dois cátions, um fenômeno de superfície pode estar por trás da estabilidade das fases cristalinas.

Palavras-chave: TiO_2 , SnO_2 , excesso de superfície, estabilidade de polimorfos, nanopartículas.

Abstract

Some oxides present stable polymorph forms only for nanometric size. Anatase (TiO_2) is stable in nanosized particles while the rutile phase is stable for larger ones. This results from the surface energies contribution, which modifies the total energy of the system and the phase stability. In turn, surface energy can be altered by the heterogeneous additives distribution, such as surface segregation or surface excess. This study investigated the action of the SnO_2 on the polymorph stability of nanosized TiO_2 prepared by polymeric precursor derived from the Pechini method. It appears that there is a strong effect on the stability of anatase and rutile with the SnO_2 concentration while various surface properties are altered as well as a strong change in particle size, indicating that even though there are no large differences in the charge and size between the two cations, a surface phenomenon may underlie the stability of crystalline phases.

Keywords: TiO_2 , SnO_2 , surface excess, polymorph stability, nanoparticles.

INTRODUÇÃO

As propriedades físico-químicas dos materiais nanocristalinos são fortemente influenciadas pela elevada área de superfície específica que esses materiais possuem. Estudos demonstram que as energias de superfície são determinantes na estabilização das fases dos materiais que apresentam polimorfismo [1, 2]. No caso do TiO_2 , utilizando a calorimetria de dissolução observou-se que a fase rutilo possui maior energia de superfície em relação à fase anatase. Essa diferença entre as energias de superfície tem como consequência a estabilidade da fase rutilo para nanopós de baixa área de superfície específica, abaixo de $7 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que a anatase é estável para partículas com área de superfície específica maior que $50 \text{ m}^2/\text{g}$ [1]. Então, um pó de TiO_2 nanométrico que é estável na forma de anatase, quando aquecido, transforma-se em rutilo

para uma determinada área de superfície específica crítica que muda devido ao crescimento das partículas por um processo de coalescência [1].

Íons aditivos têm sido utilizados para alterar a estabilidade das fases, porém os mecanismos pelos quais esses aditivos agem ainda são controversos. Muitos utilizam somente os argumentos cinéticos para explicar este processo, mas trabalhos recentes têm demonstrado que a termodinâmica também deve ser considerada [3, 4]. Foi observado que o ZrO_2 puro apresentava traços da fase monoclinica, contudo, com a adição de MgO foi observada a segregação do Mg na superfície do ZrO_2 , alterando a energia de superfície e estabilizando a fase tetragonal. A formação de solução sólida foi observada após a segregação, alterando a rede cristalina e estabilizando a fase cúbica [3]. No sistema Al_2O_3 - ZrO_2 também foi identificada a segregação do aditivo na superfície do pó e a diminuição na energia de superfície

pôde ser medida por calorimetria de dissolução. Além disso, foi mostrado que essa redução na energia de superfície acarretou em um aumento na temperatura da transformação da alumina-gama para alumina-alfa [4].

O uso de aditivos também tem o objetivo de controlar as propriedades da superfície da partícula de modo a obter um material com determinada microestrutura com as propriedades macroscópicas desejadas. Foi realizado um estudo com o SnO₂ onde a adição de até 10% em mol de Fe e de Mg resultou na modificação da composição química da superfície, a qual foi identificada por espectroscopia de infravermelho e por medidas de mobilidade eletroforética. Esses resultados indicam que o Fe e o Mg estão segregados na superfície do SnO₂, o que provavelmente acarreta em uma diminuição da energia de superfície. Neste trabalho ainda foi observado que o aumento da concentração dos aditivos resulta na diminuição do tamanho de partícula, o que pode ser justificado através da diminuição da energia de superfície devido à segregação dos aditivos na superfície do pó [5].

De modo geral, é possível identificar três fatores responsáveis pela segregação: (a) diferença entre as tensões superficiais dos componentes, (b) relaxação de tensão e (c) compensação de carga [6]. Essas forças motrizes, na maioria dos casos, não atuam sozinhas, ou seja, a segregação é causada por uma combinação entre elas. Quando os tamanhos dos cátions da matriz e do aditivo são bastante diferentes, de modo que a diferença de raios iônicos entre eles seja maior que 40% a força motriz dominante é a relaxação de tensão. Para diferenças maiores que 20% e com aditivos de valência diferente da matriz pode-se dizer que a segregação ocorre não só de forma a aliviar a tensão da rede cristalina como também para compensar as cargas existentes nas interfaces devido aos defeitos existentes. Se um dos óxidos do sistema apresentar energia de superfície extremamente baixa e não houver diferença de tamanho significativa entre os cátions e nem de valência, essa diferença entre as tensões superficiais é a força motriz dominante para a segregação [6].

O sistema TiO₂-SnO₂ é um sistema bastante interessante para o estudo do efeito da energia de superfície na segregação dos íons, pois ambos tem cátions com estado de oxidação +4 e apresentam coordenação de oxigênio igual a seis. Além disso, apresentam raios iônicos (Pauling) muito próximos ($r_{Ti^{4+}}=0,068$ nm e $r_{Sn^{4+}}=0,071$ nm) e para rutilo e cassiterita a mesma estrutura cristalina. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar o fenômeno de segregação dos íons Sn⁴⁺ na superfície de pós nanométricos de TiO₂ verificando os efeitos de modificação de tamanho final de partículas bem como da estabilidade dos polimorfos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O precursor polimérico de TiO₂ foi obtido por meio da adição do isopropóxido de titânio (Aldrich 19,4%), ao etileno glicol (Synth 45,4%), aquecido a 40 °C. Posteriormente, a solução foi aquecida a 70 °C, quando é adicionado ácido cítrico (Synth), e o processo de poliesterificação se inicia

a 120 °C. O precursor de SnO₂ foi obtido pela adição do citrato de estanho (preparado a partir do cloreto de estanho, Synth) à solução de 31,7% de etileno glicol previamente aquecido a 70 °C e 47,7% de ácido cítrico. Para se obter uma dissolução completa do citrato de estanho no etileno glicol, uma solução concentrada de HNO₃ foi adicionada lentamente. Da mesma forma que o precursor de TiO₂, a poliesterificação se inicia a 120 °C. Para obter os pós de TiO₂-SnO₂ o precursor polimérico de TiO₂ foi misturado ao precursor de SnO₂ e a resina resultante foi pirolisada a 500 °C durante 10 h. Para este estudo foram preparados pós com concentrações de 0 a 30% em mol de SnO₂.

Para determinar as fases foi feita análise de difração de raios X (DRX) em difratômetro Philips X'Pert-MPD 1880, com passo 0,02°, exposição 1 s. A densidade foi determinada pela técnica de picnometria ao hélio em equipamento Manual Multipycnometer (Quantachrome Inst.). A área de superfície específica foi determinada no equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyser (Micromeritics). Sendo S_{BET} a área de superfície específica e ρ a densidade do material, é possível calcular o tamanho médio de partícula D_{BET} a partir da expressão:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho S_{BET}} \quad (A)$$

A técnica de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) foi utilizada para determinar a química superficial dos pós. As análises de FT-IR foram conduzidas no modo de refletância difusa (DRIFT) no equipamento Thermo Nicolet 6700. De modo a complementar a caracterização da superfície dos pós, foram feitas medidas de mobilidade eletroforética e, através da titulação potenciométrica, a determinação dos pontos isoelétricos correspondentes aos pós com diferentes concentrações de SnO₂. As titulações potenciométricas foram feitas com soluções ácidas (HNO₃ 2N, Synth) e básicas (KOH 2N, Synth) no equipamento ESA 9800 Matec Appl. Sci..

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X dos pós à base de TiO₂ contendo diferentes concentrações de SnO₂ são exibidos na Fig. 1. Observa-se que, com o aumento da concentração de SnO₂ nos pós de TiO₂, ocorre a supressão da fase anatase com a estabilização da fase rutilo para concentrações superiores a 3% em mol de SnO₂. Vale enfatizar que concentrações muito pequenas de óxido de estanho são suficientes para levar a uma mudança muito significativa na estabilidade da fase rutilo (Figs. 1 a e b). É possível observar também que a intensidade das reflexões diminui e a largura dos picos aumenta para as amostras com concentrações de óxido de estanho de 3 a 30% em mol, o que indica que deve estar ocorrendo uma redução no tamanho de cristalito final dos pós de TiO₂ como observado em trabalhos anteriores [7]. Para concentrações elevadas de SnO₂ há também uma variação da posição dos

picos da fase rutilo em direção dos parâmetros de rede da fase cassiterita, o que deve indicar uma solubilização dos íons Sn^{4+} na rede cristalina da fase rutilo. Como se constata pelo difratograma de raios X, a fase cassiterita está ausente nos pós com até 30% em mol de óxido de estanho, e acredita-se então que o SnO_2 deve estar solubilizado na rede e/ou segregado na superfície do TiO_2 . Resultados apresentados na literatura mostram que os limites de solução sólida no sistema TiO_2 - SnO_2 são diferentes segundo os métodos de preparação das amostras e do tipo de medida [8]. Contudo, os limites de solubilidade observados são todos muito menores que 30% mol de SnO_2 no TiO_2 observados neste trabalho. Isto faz com que a possibilidade de formação de solução sólida superficial, ou mais exatamente, excesso de superfície, seja considerado também neste caso. Excesso de superfície de diferentes óxidos em SnO_2 [5, 7, 9-14], de ZrO_2 em Al_2O_3 [4] e de MgO em ZrO_2 [3] tem sido demonstrado, o que pode confirmar que o fenômeno de excesso de superfície seja geral e não restrito a alguns sistemas. Em todos os casos a contribuição do excesso para a solubilidade total deve ser levada em conta.

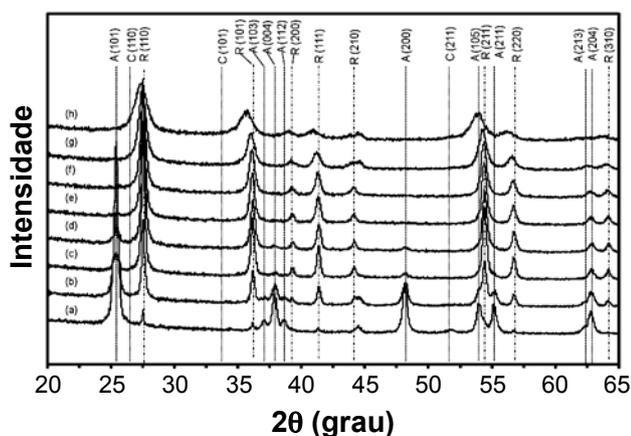


Figura 1: Difratogramas de raios X dos pós obtidos a 500 °C - 15 h em ar: (a) TiO_2 , (b) 0,1%, (c) 0,5%, (d) 1%, (e) 3%, (f) 5%, (g) 10%, e (h) 30% de SnO_2 . (A) anatase, (R) rutilo e (C) cassiterita.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of nanopowders obtained at 500 °C - 15 h in air: (a) TiO_2 , (b) 0.1% SnO_2 , (c) 0.5% SnO_2 , (d) 1% SnO_2 , (e) 3% SnO_2 , (f) 5% SnO_2 , (g) 10% SnO_2 and (h) 30% SnO_2 . (A) anatase, (R) rutile and (C) cassiterite.]

Os fenômenos de estabilização de fases cristalinas através da adição de íons que modificam as propriedades do material alterando a cinética de crescimento das partículas, bem como a estabilidade das fases cristalinas pela modificação da composição da superfície têm sido extensivamente estudados [8, 9]. Os resultados de difração de raios X demonstram que a presença de SnO_2 modifica significativamente a estabilidade das fases. Ao mesmo tempo, é possível verificar pela Fig. 2 a grande variação da densidade medida por picnometria de He e de da área de superfície específica (ASE) para os pós à base de TiO_2 contendo SnO_2 . A variação abrupta de densidade está diretamente relacionada à mudança de estrutura cristalina do TiO_2 . A transformação da fase anatase ($3,89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para rutilo ($4,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) leva a um aumento

significativo de densidade que não pode ser representado simplesmente pela formação de solução sólida. Por outro lado, o aumento importante de ASE para pós contendo mais que 3% molar de SnO_2 , ou seja a partir da estabilização da fase rutilo, indica que o tamanho final de partícula no sistema é afetado de forma importante pela presença de íons Sn^{4+} e que o tamanho das partículas deve estar sendo reduzido pela presença do aditivo. Neste caso, diferente da maioria dos casos estudados até o momento, não existe diferença de valência entre os cátions e, muito possivelmente, fenômenos relacionados à mudança de coeficiente de difusão sejam pouco prováveis.

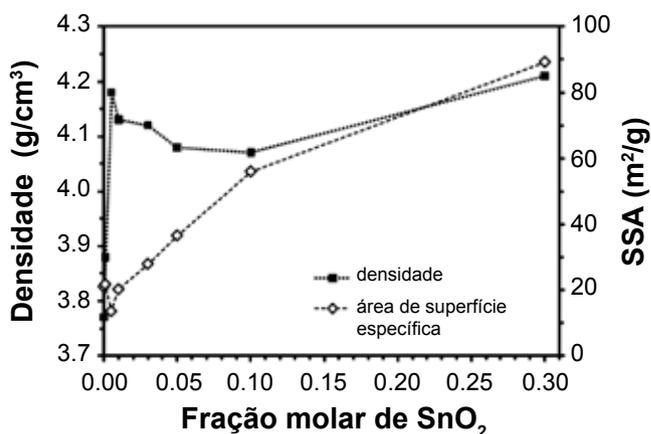


Figura 2: Densidade e área de superfície específica em função da concentração de SnO_2 para pós de TiO_2 sintetizados pelo método Pechini a 500 °C e calcinados por 15 h em ar atmosférico.

[Figure 2: Density and specific surface area versus concentration of SnO_2 for TiO_2 powders synthesized by Pechini method at 500 °C and calcined for 15 h in air.]

A Fig. 3 mostra o diâmetro médio de partícula calculado a partir dos dados de densidade e de ASE aplicados na equação A. A partir de 1% molar há uma diminuição sistemática de tamanho de partícula com o aumento da quantidade de SnO_2 indicando que há uma forte estabilização do tamanho de partícula. Evidência desta estabilização de tamanho de partículas pode ser constatada na Fig. 1 onde a largura a meia altura dos picos para elevadas concentrações de SnO_2 aparecem nitidamente maiores, o que demonstra uma redução do cristalito.

Evidências da modificação de superfície do TiO_2 com a adição de SnO_2 podem ser observadas pelas análises de DRIFT (Fig. 4) e ESA (Tabela I). Os espectros de FTIR-DRIFT são interessantes para a caracterização de superfícies devido à baixa penetração da radiação infravermelha nos sólidos cristalinos que faz com que a refletância da radiação enfatize as características químicas da superfície dos pós. A Fig. 4 mostra que os espectros de DRIFT das amostras de TiO_2 , TiO_2 com SnO_2 e SnO_2 preparados pelo método Pechini a 500 °C e 10 h. O pico a 3690 cm^{-1} é identificado como devido à vibração de estiramento da ligação -H de grupos OH fortemente adsorvidos na superfície do TiO_2 [15]. Contudo, são identificados os picos de 3411 cm^{-1}

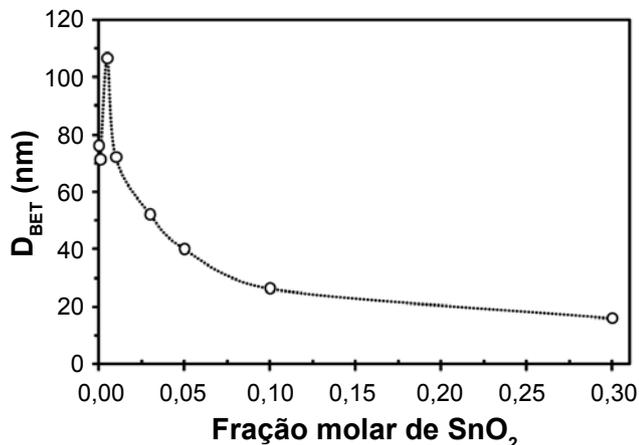


Figura 3: Tamanho de partícula calculado a partir dos valores de área de superfície específica e da densidade em função da concentração de SnO_2 para os nanopós de TiO_2 sintetizados pelo método Pechini a 500°C e calcinados por 15 h em ar atmosférico. [Figure 3: Particle size calculated from the specific surface area and density for TiO_2 nanopowders versus SnO_2 concentration. Nanoparticles synthesized by Pechini method at 500°C and calcined for 15 h in air.]

para as amostras contendo 10% molar de SnO_2 , 3409 cm^{-1} para as amostras contendo 5% molar de SnO_2 , 3407 cm^{-1} para 1% molar de SnO_2 e 3403 cm^{-1} para 0,5% de SnO_2 . É importante ressaltar que estas vibrações não existem para o TiO_2 nas formas anatase e rutilo [15] (Fig. 4). Como pode ser observado no espectro do SnO_2 puro, existe uma vibração bastante evidente a 3477 cm^{-1} e que é geralmente atribuída a grupos hidroxilas adsorvidos na superfície do SnO_2 . Como a posição da vibração observada para as amostras contendo SnO_2 muda com o aumento da concentração de SnO_2 e na direção da hidroxila presente no SnO_2 puro, pode-se supor que essa modificação das hidroxilas esteja diretamente ligada à modificação da composição química da superfície dos pós.

A modificação química da superfície dos pós, principalmente nas hidroxilas superficiais, acarreta também mudanças das características eletrocinéticas das dispersões aquosas destes pós. Valores dos pontos isoelétricos obtidos por ESA dos diferentes pós são mostrados na Tabela I.

A mudança do ponto isoelétrico é coerente com a adição de SnO_2 nos pós de TiO_2 . Ou seja, o TiO_2 apresenta ponto isoelétrico (PIE) mais básico que o SnO_2 sendo geralmente reportado como 4,7 para a fase rutilo e 6,2 para a fase anatase [16]. Já o SnO_2 apresenta PIE próximo de 4,0. As mudanças de acidez da superfície podem justificar mudanças de composição química, mas estudos mais conclusivos devem ser realizados por técnicas mais objetivas que permitam afirmar a extensão dessa alteração.

CONCLUSÕES

A microestrutura e o tamanho de partícula dos pós de TiO_2 se mostraram dependentes da quantidade de SnO_2 adicionada. Os difratogramas de raios X indicaram que

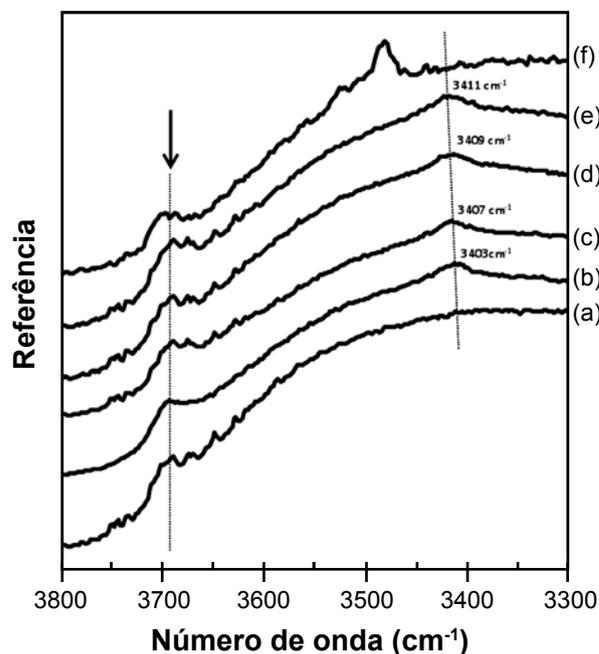


Figura 4: Espectros de DRIFT enfatizando a modificação das hidroxilas superficiais para pós de TiO_2 contendo diferentes concentrações de SnO_2 e preparado a 500°C - 15 h: (a) TiO_2 , (b) 0,5% SnO_2 , (c) 1% SnO_2 , (d) 5% SnO_2 , (e) 10% SnO_2 e (f) 100% SnO_2 .

[Figure 4: DRIFT spectra emphasizing the modification of surface hydroxyls groups on the TiO_2 for powders containing different concentrations SnO_2 prepared at 500°C - 15h: (a) TiO_2 , (b) 0,5% SnO_2 , (c) 1% SnO_2 , (d) 5% SnO_2 , (e) 10% SnO_2 and (f) 100% SnO_2 .]

Tabela I - Pontos isoelétricos dos pós à base de TiO_2 contendo diferentes concentrações de SnO_2 e preparado a 500°C - 15 h obtidos por medidas de mobilidade eletroforética.

[Table I - Isoelectric points of TiO_2 -based powders containing different concentrations of SnO_2 and prepared at 500°C - 15 h obtained by electrophoretic mobility measurements.]

Concentração molar de SnO_2	Ponto isoelétrico (PIE)
0,0	5,0
0,1	4,7
5,0	4,2
100,0	3,8

com o aumento da concentração de SnO_2 a fase anatase foi suprimida e a partir dos valores de densidade e de área de superfície específica medidos, foram calculados os tamanhos médios de partículas onde observou-se que acima de 1% molar de SnO_2 ocorre uma diminuição do tamanho de partícula. Essa influência do SnO_2 está provavelmente relacionada à segregação dos íons Sn^{4+} na superfície dos pós de TiO_2 , pois tanto a ausência da fase cassiterita nos difratogramas de raios X como a modificação da superfície

observada nas análises de DRIFT e ESA indicam que os íons Sn⁴⁺ estão segregados, resultando em excesso de superfície. Outras análises deverão ser realizadas para a confirmação da segregação dos íons estanho na superfície de nanopós de TiO₂.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP - Projeto Temático: Estudo de Fenômenos Intergranulares em Materiais Cerâmicos, Proc. 05/53241-9, ao CNPq pela bolsa de mestrado e à AEP - Associação dos Engenheiros Politécnicos, pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

- [1] A. A. Levchenko, G. S. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **18** (2006) 6324.
- [2] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* **277** (1997) 788.
- [3] R. H. R. Castro, P. J. B. Marcos, A. Lorriaux, M. C. Steil, L. Gengembre, P. Roussel, D. Gouvea, *Chem. Mater.* **20** (2008) 3505.
- [4] R. H. R. Castro, S. V. Ushakov, L. Gengembre, D. Gouvea, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **18** (2006) 1867.
- [5] G. J. Pereira, R. H. R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvea, *Appl. Surf. Sci.* **195** (2002) 277.
- [6] J. Nowotny, L.-C. Dufour, *Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials*, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, Holanda (1988) p. 732.
- [7] D. Gouvêa, G. J. Pereira, L. Gengembre, M. C. Steil, P. Roussel, A. Rubbens, P. Hidalgo, R. H. R. Castro, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 4219.
- [8] Y. Y. Ma, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (2010) 3432-3436.
- [9] R. H. R. Castro, P. Hidalgo, J. A. H. Coaquira, J. Bettini, D. Zanchet, D. Gouvea, *Eur. J. Inorg. Chem.* **11** (2005) 2134.
- [10] R. H. R. Castro, P. Hidalgo, R. Muccillo, D. Gouvea, *Appl. Surf. Sci.* **214** (2003) 172.
- [11] M. C. Esteves, D. Gouvea, P. T. A. Sumodjo, *Appl. Surf. Sci.* **229** (2004) 24.
- [12] P. H. Falla, H. E. M. Peres, D. Gouvea, F. J. Ramirez-Fernandez, *Doped tin oxide nanometric films for environment monitoring*, in: *Advanced Powder Technology IV*, Vol. 498-499, Trans Tech Publ. Ltd., Zurich-Uetikon, Suíça (2005) p. 636.
- [13] P. Hidalgo, R. H. R. Castro, A. C. V. Coelho, D. Gouvea, *Chem. Mater.* **17** (2005) 4153.
- [14] F. H. Aragón, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, S. L. M. Brito, D. Gouvêa, R. H. R. Castro, *J. Phys.: Cond. Matter* **22** (2010) 496003.
- [15] L. Ferretto, A. Glisenti, *Chem. Mater.* **15** (2003) 1181-1188.
- [16] T. A. Ring, *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*, Academic Press, San Diego, EUA (1996) p. 961.
- (Rec. 26/01/2011, Ac. 25/03/2011)