

MODIFICAÇÃO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE EM NANO-ÓXIDOS ISOVALENTES PREPARADOS POR SÍNTESE QUÍMICA

J. Miagava, D. Gouvêa

Laboratório de Processos Cerâmicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária

São Paulo, SP, 05508-030

jmiagava@usp.br

RESUMO

A estabilidade das fases cristalinas de nanopartículas de óxidos depende da energia de formação das fases, mas também da energia de superfície. As energias de superfície das fases rutilo e anatase se diferem de forma que o TiO_2 sem aditivos é estável na forma anatase enquanto as partículas são nanométricas e possuem alta área de superfície específica, enquanto que o rutilo é estável quando as partículas são maiores. Porém esta estabilidade pode ser alterada com o uso de aditivos. Trabalhos mostram que os aditivos segregam na superfície da partícula modificando a energia de superfície. Neste trabalho pós de $(1-X)\text{TiO}_2\text{-XSnO}_2$ foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos em concentrações de $0 \leq X \leq 1$. As medidas de área superficial específica demonstram que a modificação da composição altera de forma determinante as áreas de superfície específica atingindo um máximo em torno de $X = 0,500$. Os resultados da espectroscopia Raman demonstram também que existe uma forte modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO_2 contendo SnO_2 estabilizando nanopartículas da fase rutilo.

Palavras-chave: TiO_2 , SnO_2 , estabilidade de polimorfos.

INTRODUÇÃO

Estudos demonstram que a estabilidade das fases nos materiais que apresentam polimorfismo é fortemente influenciada pelas energias de superfície [1, 2]. Através de calorimetria de dissolução concluiu-se a fase anatase do TiO_2 possui menor energia de superfície do que a fase rutilo. Como consequência destes valores de energia de superfície, a anatase é estável em partículas com área de superfície específica maior que $50 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que o rutilo é estável em partículas com área de superfície específica menor que $7 \text{ m}^2/\text{g}$ [1].

A estabilidade das fases tem sido alterada através do uso de aditivos. Trabalhos recentes tem demonstrado que o efeito dos aditivos não pode ser explicado somente através de argumentos cinéticos, mas também através de argumentos termodinâmicos. Nos sistemas $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ os íons aditivos segregaram na superfície, alterando a energia de superfície e a estabilidade das fases [3, 4].

Aditivos são utilizados também para obter determinadas propriedades macroscópicas através do controle das propriedades da superfície da partícula. Íons Fe^{3+} e Mg^{2+} foram utilizados como aditivos no SnO_2 e modificaram propriedades como tamanho de partícula e ponto isoelétrico. Demonstrou-se que essas modificações ocorreram devido à segregação dos aditivos na superfície do SnO_2 e à diminuição da energia de superfície [5].

Este trabalho busca investigar a influência dos íons Sn^{4+} nos pós nanométricos de TiO_2 verificando os efeitos de modificação de tamanho final de partículas bem como da estabilidade dos polimorfos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O precursor polimérico de TiO_2 foi obtido através da adição do isopropóxido de titânio (Aldrich) ao etileno glicol (Synth) a 40°C . Ao atingir 70°C é adicionado ácido cítrico (Synth) e o processo de poliesterificação se inicia a 120°C .

O precursor de SnO_2 foi obtido pela adição do ácido cítrico ao etileno glicol previamente aquecido à 70°C . Na sequência é adicionado o citrato de estanho (preparado a partir do cloreto de estanho – Synth) à solução. Para se obter uma

dissolução completa do citrato de estanho no etileno glicol, uma solução concentrada de HNO_3 foi adicionada lentamente. Da mesma forma que o precursor de TiO_2 , a polimerização se inicia a 120°C .

Para obter os pós de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ o precursor polimérico de TiO_2 foi misturado ao precursor de SnO_2 e a resina resultante foi parcialmente pirolisada a 450°C durante 4 horas. O material foi desaglomerado e o término da pirólise foi realizado a 500°C durante 15 horas.

A espectroscopia Raman foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes nas diferentes composições. Foi utilizado o equipamento XY Dilor utilizando um laser de íon de Kr^+ operando a $647,1\text{ nm}$ como fonte de excitação.

A densidade foi medida através da técnica de picnometria à água e 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:

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros Raman dos pós de $(1-X)\text{TiO}_2\text{-XSnO}_2$ são exibidos nas figuras 1 e 2. Observa-se que o pó de TiO_2 sem a adição de SnO_2 apresenta-se na fase anatase e, com o aumento da concentração de SnO_2 , a fase anatase é suprimida e a fase rutilo é estabilizada. É possível observar também que a adição de somente 0,5% de óxido de estanho já resulta em uma mudança muito significativa na estabilidade da fase rutilo. Como se constata, a fase cassiterita está ausente nos pós contendo até 40,0% em mol de SnO_2 , indicando que, nestes casos, o SnO_2 deve estar solubilizado na rede e/ou segregado na superfície do TiO_2 . Os limites de solução sólida para o sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ apresentados na literatura diferem de acordo com o método de preparação das amostras e do tipo de medida utilizado [6]. Contudo, os limites de solubilidade do SnO_2 em TiO_2 da literatura são todos muito menores que 40,0% molar, o que faz com que a possibilidade de formação de solução sólida superficial, ou mais exatamente, excesso de superfície, também seja

considerado neste trabalho. Essa mudança na estabilidade das fases do TiO_2 conforme a concentração do Sn^{4+} se altera está provavelmente relacionada à mudança na energia de superfície causada pela segregação. Nas amostras contendo 50,0 à 90,0% em mol de SnO_2 é possível observar, além da fase rutilo, a fase cassiterita, a qual aumenta com o aumento da concentração de óxido de estanho.

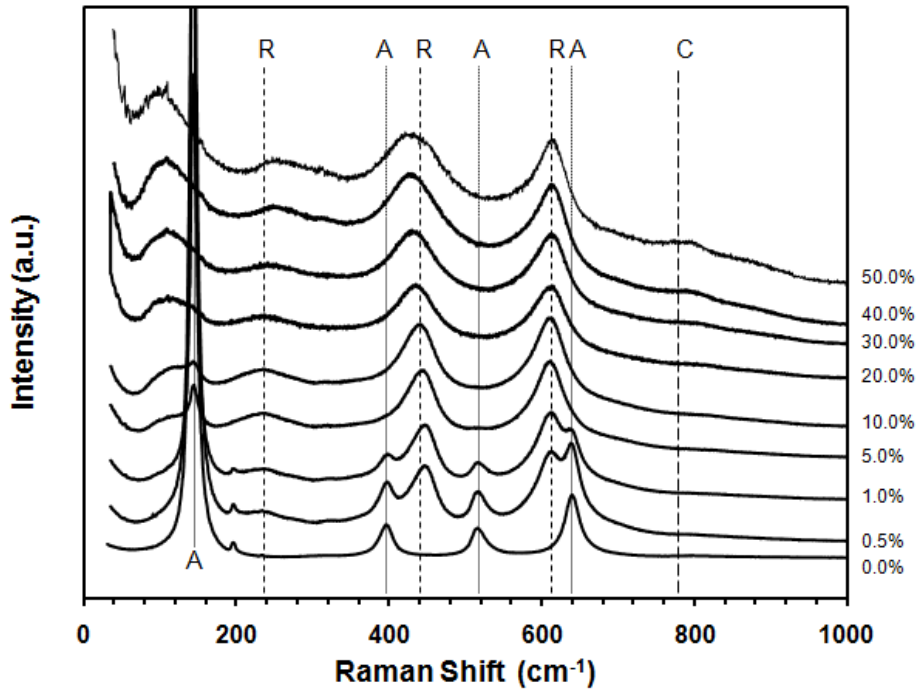


Figura 1: Espectros Raman dos pós com concentrações de 0,0 à 50,0% em mol de SnO_2 .

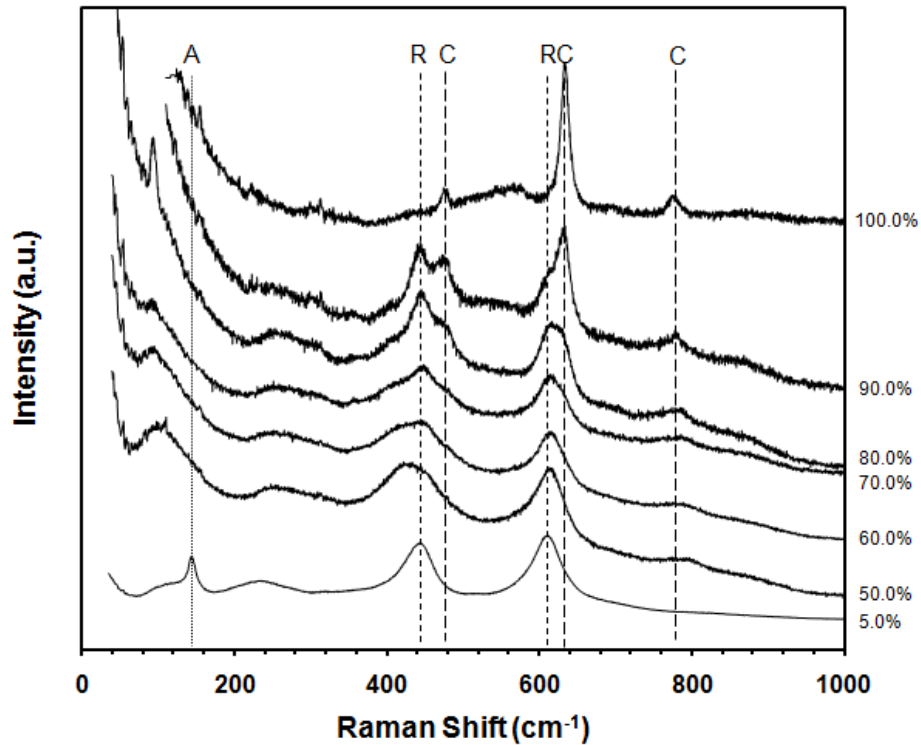


Figura 2: Espectros Raman dos pós com concentrações de 50,0 à 100,0% de SnO₂.

A partir dos resultados apresentados na figura 3 verifica-se que a área de superfície específica e de densidade sofrem forte influência da composição dos pós. A variação inicial de 3,76 g.cm⁻³ para 4,14 g.cm⁻³ do pó de TiO₂ puro em relação ao pó contendo 0,5% molar de SnO₂ é justificada pela transformação de fase de anatase, cuja a densidade teórica é de 3,89 g.cm⁻³, para rutilo, o qual apresenta densidade teórica igual a 4,24 g.cm⁻³. A partir de 1,0% molar de SnO₂ a densidade aumenta em direção à densidade do SnO₂ puro (6,95 g.cm⁻³).

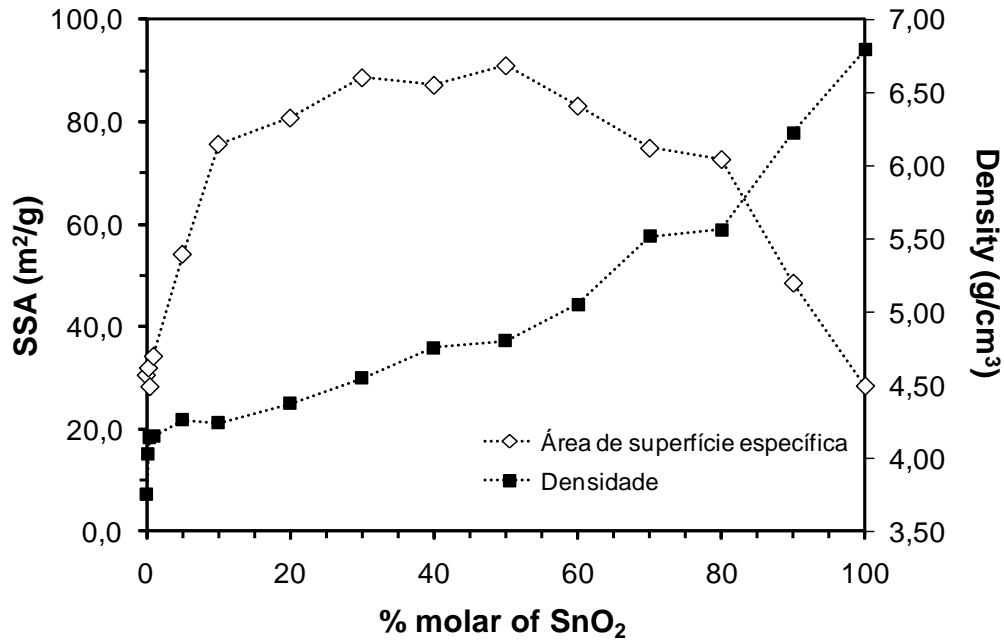


Figura 3: Área de superfície específica e densidade em função da concentração de SnO₂.

Utilizando os valores de ASE e de densidade o diâmetro médio da partícula foi calculado de acordo com a equação A (figuras 4 e 5). Em pequenas concentrações de SnO₂ ocorre uma variação no tamanho de partícula que resulta da transformação de fase observada pela espectroscopia Raman. Porém, com a estabilização do rutilo, o tamanho de partícula se reduz conforme a concentração dos íons Sn⁴⁺ aumenta. Analogamente, partindo do SnO₂ puro verifica-se que, conforme a concentração dos íons Ti⁴⁺ aumenta, o tamanho de partícula se reduz atingindo um mínimo em 50,0% em mol. Dessa forma, se os aditivos estão segregados na superfície conforme indicou a espectroscopia Raman, o tamanho das partículas deve estar sendo reduzido devido à diminuição da energia de superfície.

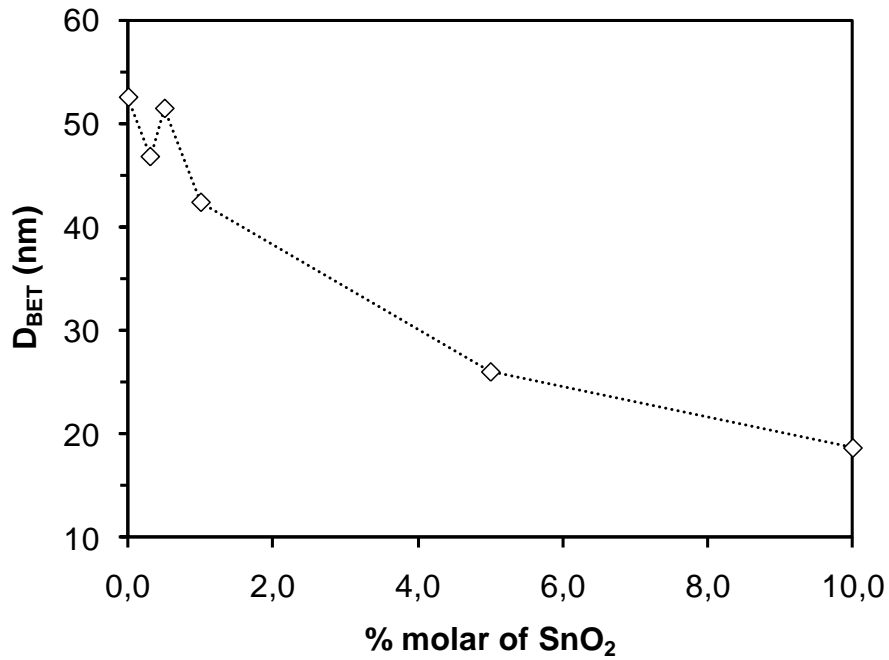


Figura 4: Tamanho de partícula calculado a partir da área de superfície específica e da densidade em função da concentração de SnO₂ de pós contendo até 10,0% molar.

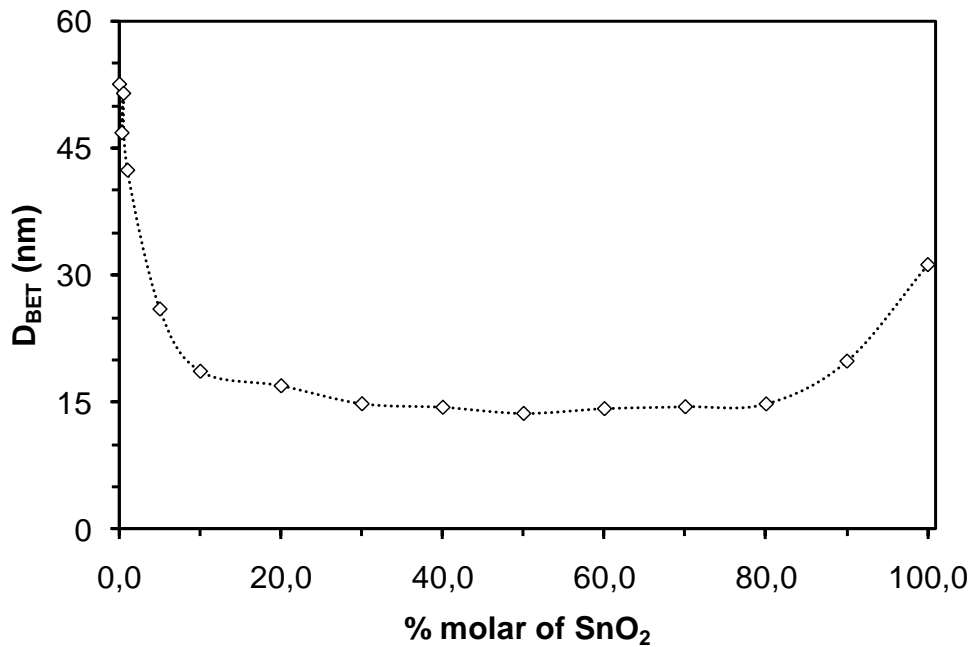


Figura 5: Tamanho de partícula calculado a partir da área de superfície específica e da densidade em função da concentração de SnO₂.

CONCLUSÕES

Os espectros Raman demonstram que a adição de SnO₂ em TiO₂ resulta na estabilização da fase rutilo e que possivelmente o SnO₂ está solubilizado na rede e segregado na superfície do TiO₂. O tamanho de partícula diminui conforme o SnO₂ é adicionado ao TiO₂ e conforme o TiO₂ é adicionado ao SnO₂. Portanto, essas alterações da estabilidade das fases e do tamanho de partícula seriam resultado da possível segregação dos íons na superfície, os quais modificam a energia de superfície.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à CNPq pela bolsa de mestrado e à professora Annick Rubbens da Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille pela análise de espectroscopia Raman.

REFERÊNCIAS

- [1] A. A. Levchenko, G. S. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, A. Navrotsky, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 6324-6332.
- [2] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* 277 (1997) 788-791.
- [3] R. H. R. Castro, P. J. B. Marcos, A. Lorriaux, M. C. Steil, L. Gengembre, P. Roussel, D. Gouvea, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 3505-3511.
- [4] R. H. R. Castro, S. V. Ushakov, L. Gengembre, D. Gouvea, A. Navrotsky, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 1867-1872.
- [5] G. J. Pereira, R. H. R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvea, *Applied Surface Science* 195 (2002) 277-283.
- [6] Y. Y. Ma, A. Navrotsky, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 3432-3436.

MODIFICATION OF THE SURFACE ENERGY IN ISOVALENT NANO-OXIDES PREPARED BY CHEMICAL SYNTHESIS

ABSTRACT

The phase stability of the nano-oxides depends on the bulk energy but it also depends on the surface energy. The difference of surface energy of the rutile and anatase phases result in a change of phase stability: TiO_2 without additives is stable as anatase when particles have nanometric size and a high specific surface area whereas rutile is stable when particles are larger. But this stability can be modified through the use of additives. Different studies demonstrate that additives segregate on the particle surface modifying the surface energy. In this work $(1-X)\text{TiO}_2\text{-XSnO}_2$ powders were synthesized by the polymeric precursor method with concentrations of $0 \leq X \leq 1$. The specific surface area measurements demonstrate that the modification of the composition change the specific surface areas and it reaches a maximum at $X = 0.005$. The Raman spectroscopy demonstrates that a modification on the stability of the TiO_2 polymorphs occurs and the phase rutile is stabilized when SnO_2 is added to the nanopowders.

Keywords: TiO_2 , SnO_2 , polymorph stability.