EFEITOS DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

L.F. da Silva, W. Avansi, M.I.B. Bernardi, V.R. Mastelaro Ifsilva@ursa.ifsc.usp.br Instituto de Física de São Carlos – USP, São Carlos/SP, Brazil

RESUMO

A síntese de pós cerâmicos de TiO₂ e Ti_{1-x}Nb_xO_{2+ δ} foi realizada através do método dos precursores poliméricos. A análise química realizada através de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) mostrou que a composição química obtida é muito próxima à composição nominal, e que os íons de Nb foram homogeneamente distribuídos na matriz de TiO₂. Medidas de análise térmica diferencial (DTA) e difração de raios X (DRX) mostraram que a adição de Nb à rede do TiO₂ retarda a cinética de transformação de fase anatase-rutila. Através da análise por espectroscopia de absorção de raios X (XAS), observou-se que a ordem local e eletrônica está relacionada principalmente à proporção de fases presentes nas amostras em função da temperatura de tratamento. Além disso, medidas de microscopia eletrônica de varredura indicam uma pequena redução no tamanho das partículas das amostras devido à adição de Nb.

Palavras-chave: Precursores poliméricos, Nanomateriais, TiO₂, Transformação de fase

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO₂) é um material semicondutor que apresenta uma variedade de aplicações tecnológicas, as quais normalmente têm seu desempenho associado à estrutura cristalina, e a morfologia das partículas^(1,2). O TiO₂ ocorre em três diferentes tipos de fase cristalina: anatase, brookita, e rutila. Apesar da fase rutila ser a mais estável, as fases anatase e brookita são metaestáveis, e quando submetidas a um tratamento térmico adequado podem sofrer uma transição irreversível para a fase rutila. Dentre estas fases, os compostos de TiO₂ (fase anatase) têm exibido interessantes propriedades

fotocatalíticas⁽²⁾, sendo também utilizados em componentes de células celulares⁽¹⁾, ou em dispositivos de sensores de gases⁽³⁾.

Nos últimos anos, as cerâmicas de TiO₂ nanoestruturadas têm atraído a atenção de diversos pesquisadores, devido principalmente ao aprimoramento de suas propriedades catalíticas e da capacidade de detecção de gases⁽¹⁻³⁾.

Além da aplicabilidade do TiO₂ estar diretamente relacionada a sua estrutura cristalina e morfologia, a otimização da performance destes dispositivos também pode ocorrer pela introdução de aditivos, tais como Ta⁵⁺, V⁺⁵, Nb^{+5 (3-5)}. De acordo com a literatura, a adição destes metais de transição à estrutura do TiO₂ (fase anatase) contribui para o aumento da capacidade sensitiva, e da fotosensitividade⁽³⁻⁵⁾. Por outro lado, a presença destes metais de transição pode alterar o processo de transformação da fase anatase para rutila^(3,4,6,7). Este efeito está relacionado à redução do número de vacâncias de oxigênio (*Vö*), devido à substituição parcial dos íons Ti⁴⁺ por íons de valência 5+, que contribui para a desaceleração do processo de transformação de fase (anatase-rutila). Além disso, a presença destes metais de transição pode inibir o crescimento dos grãos, que implica na obtenção de materiais com alta área superficial, aumentando a potencialidade de aplicação desse material^(1-3,5).

A obtenção de nanopartículas de TiO₂ tem sido realizada com sucesso, pelo método dos precursores poliméricos⁽⁸⁾. Este método é conhecido por sua versatilidade e simplicidade, além de viabilizar a obtenção de amostras com boa homogeneidade química, e de dimensões nanométricas⁽⁹⁾.

Neste trabalho, será apresentada a síntese do composto $Ti_{1-x}Nb_xO_{2+\delta}$ através do método dos precursores poliméricos, tendo como propósito investigar os efeitos da adição de Nb, sobre a transformação de fase e no crescimento das partículas de TiO₂ puro e dopado com Nb.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos pós cerâmicos

A síntese dos pós cerâmicos de TiO₂ e Ti_{1-x}Nb_xO_{2+ δ} (x= 3%mol) foi realizada pelo método dos precursores poliméricos. Foram utilizados como reagentes

207

precursores, o isopropóxido de titânio (IV) (Ti[OCH(CH₃)₂]₄ – Alfa Aesar), e um complexo amoniacal de nióbio (NH₄H₂[NbO–(C₂O₄)₃].3H₂O – CBMM, Araxá/MG).

Inicialmente, uma solução de citrato de Ti foi preparada, pela dissolução do isopropóxido de titânio em uma solução aquosa de ácido cítrico (AC), na razão molar AC:Ti de 4:1. Após a dissolução do isopropóxido, a temperatura da solução foi elevada a 100°C para remoção da água, tornando a solução mais viscosa.

A solução de hidróxido de nióbio foi formada pela dissolução da solução amoniacal de oxalato de nióbio em água destilada a 60° C sob constate agitação, e pela precipitação desta com Nb(OH)₅ e pela adição de NH₄OH. Após a filtragem, o hidróxido de Nb foi dissolvido em uma solução aquosa de ácido cítrico para formar o citrato de Nb. A razão molar AC:Nb foi fixada em 4:1 e a razão em massa AC/ etilenoglicol foi de 60/40. A determinação da concentração de Ti e Nb, em cada solução de citrato foi estimada através de uma análise gravimétrica, e então determinadas como TiO₂ e Nb₂O₅.

Por fim, a solução precursora Ti-Nb foi preparada pela mistura dos citratos de titânio de nióbio, sob constante agitação a 90°C. Após a adição de etilenoglicol, elevou-se a temperatura da solução para 150°C de modo a promover a reação de poliesterificação, além de eliminar parte da água envolvida no processo, tornando a solução resultante mais viscosa.

Em seguida, as soluções precursoras $TiO_2 e Ti_{1-x}Nb_xO_{2+\delta}$ foram conduzidas ao forno (processo de pirólise), dando origem ao material denominado de "puff". Esta queima foi realizada a 250°C durante 4 horas em forno elétrico sob atmosfera de ar, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Os pós precursores obtidos foram macerados e transformados em um pó relativamente fino. Estes pós precursores foram calcinados durante 2 horas, em forno elétrico sob atmosfera de ar, em diferentes temperaturas: 400, 450, 500, 600, 700, 800 e 900°C.

Técnicas de caracterização

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas de modo a obter informações sobre a morfologia e dimensões das partículas das amostras de $Ti_{1-x}Nb_xO_{2+\delta}$ (x= 0 e 3% mol). Além disso, a amostra de $Ti_{1-x}Nb_xO_{2+\delta}$

teve seu conteúdo de Ti e Nb determinados através de medidas de espectroscopia de dispersão de raios X (EDS). Para estas análises, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura contendo canhão de emissão por campo (FEG), FEI-Philips, XL30, com resolução de 2 nm em 30 KV. A microanálise por EDS foi realizada através de um espectrômetro OXFORD, Link ISIS300, com capacidade de detecção a partir do boro, o qual está acoplado ao microscópio.

A decomposição térmica dos pós precursores de TiO₂ e Ti_{1-x}Nb_xO_{2+ δ} foi investigada através da técnica de análise térmica diferencial (DTA - TA Instruments, DSC2920). As medidas foram realizadas a partir da temperatura ambiente até 800°C, em uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de ar sintético.

Com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku, Rotaflex RU200B, com intervalo 20 entre 20 e 45°, passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min. A fim de quantificar a transformação de fase anatase-rutila, a intensidade dos picos de DRX foram analisadas. A relação entre as fases anatase e rutila foi estimada através da relação empírica proposta por *Depero e colaboradores*⁽⁶⁾:

$$R(T)_{DRX} = 0.679 \frac{I_R}{I_R + I_A} + 0.312 \left(\frac{I_R}{I_R + I_A}\right)^2$$
(1)

sendo R(T) a porcentagem do conteúdo da fase rutila a uma determinada temperatura, I_A a intensidade da reflexão (101) da fase anatase, e I_R a intensidade da reflexão (101) da fase rutila.

Os espectros de XANES foram obtidos na borda *K* do Ti na linha de luz D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os espectros foram coletados no modo de transmissão a temperatura ambiente utilizando um monocromador tipo "channel-cut" de Si (111). Os espectros de XANES foram medidos de 4955 a 5010 eV com passo de 0,3 eV em torno da borda. As amostras foram depositadas em uma membrana polimérica posicionada a 90⁰ em relação ao feixe de raios X. De forma a obter uma boa reprodutibilidade durante a aquisição dos dados, a energia de calibração do monocromador foi verificada durante a coleta utilizando uma folha metálica de titânio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig.1a apresenta imagens de MEV do pó de Ti_{1-x}Nb_xO_{2+ δ} (x= 3%mol). A partir da Fig.1a foi possível obter o espectro de EDS dessa amostra, Fig.1b, Fig.1c e Fig.1d. O mapeamento por EDS, Fig.1b e Fig.1c, revela que os íons de Ti e Nb estão homogeneamente distribuídos na amostra. Através da Fig.1d foi possível realizar uma análise química quantitativa de modo a determinar a estequiometria da amostra contendo Nb, a qual possibilitou a observação de uma composição química muito próxima à composição nominal, Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ}. Estes resultados indicam que este método de síntese proporciona um bom controle estequiométrico, evitando a formação de fases secundárias.



Fig.1: (a) Imagens de MEV da amostra $Ti_{1-x}Nb_xO_{2+\delta}$; (b) e (c) mapeamento por EDS da mesma amostra, para a distribuição dos íons de Ti e Nb; (d) análise química composicional da amostra.

A Fig.2 apresenta as micrografias das amostras de TiO₂ e Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ} calcinadas a 900°C obtidas por MEV. As micrografias evidenciam a existência de partículas densamente aglomeradas, com tamanho médio de 110 nm para o TiO₂, e 95 nm para o Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ}. Para outras temperaturas de tratamento um comportamento semelhante foi observado, ou seja, uma diminuição no tamanho de partícula devido à adição de Nb, não sendo necessário apresentá-los

novamente. Comportamento similar foi observado para amostras de Ti_{1-x}Nb_xO_{2+ δ} sintetizadas por diferentes técnicas de processamento^(3,7,10).



Fig.2: Imagens de MEV das amostras: (a) TiO₂; (b) Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ}

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos pós precursores das amostras de TiO₂ e Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ} são ilustradas na Fig.3.



Fig. 3: Curvas de DTA dos pós precursores de Ti_{1-x}Nb_xO_{2+ δ} (x= 0,0 e x= 0,037).

Através da análise da Fig.3, é possível observar para a curva da amostra de TiO₂ a presença de dois picos, situados em 365 e 480° C, enquanto que a curva de

DTA da amostra Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ} apresenta três picos, situados em 365, 470, e 560°C. De acordo com os trabalhos encontrados na literatura, o pico situado em 365°C indica a temperatura em que a fase anatase é formada, e o pico em 470°C está associado à decomposição da cadeia polimérica com a conseqüente eliminação de espécies orgânicas⁽¹¹⁾. Além disso, os picos localizados em 480°C (TiO₂) e 560°C (Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ}) indicam a temperatura de transição da fase anatase para a rutila⁽¹¹⁾.

Na Fig.4, são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) dos pós de TiO₂ e Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ} tratados termicamente a diferentes temperaturas. Analisando os difratogramas de DRX, é possível indexar todas as reflexões presentes às fases anatase (A) (JCPDS: 73-1764) e rutila (R) (JCPDS: 21-1276). Através das Fig.4a e Fig.4b, pode-se observar que a transição de fase anataserutila, em função da temperatura de calcinação, tem seu início a 450°C para o TiO₂, e a 600°C para o Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ}, onde ocorre o surgimento do plano de reflexão (110) referente a fase rutila, situado em torno de 28°. Este resultado indica que esta transição de fase (anatase-rutila), tem seu início retardado para as amostras com conteúdo de Nb, como observado na literatura^(3,4,6,7).



Fig.4: Difratogramas de DRX dos pós: (a) TiO_2 e (b) $Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+\delta}$, calcinados a diferentes temperaturas.

A Fig.5 exibe as curvas obtidas a partir da Equação (1), as quais descrevem a evolução da transformação de fase das amostras de $TiO_2 e Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+\delta}$, em função da temperatura de tratamento térmico. No caso da amostra contendo Nb, pode se observar que até a temperatura de 500°C, esta apresenta 100% da fase anatase, enquanto que a esta mesma temperatura a amostra de TiO_2 pura possui em torno de 40% desta mesma fase. Apesar do efeito do Nb de retardar a transição de fase, as duas séries de amostras apresentam 100% da fase rutila a 900°C.



Fig.5: Evolução da transformação de fase (anatase-rutila) das amostras de TiO₂ e $Ti_{0.963}Nb_{0.037}O_{2+\delta}$, em função da temperatura de tratamento térmico.

Com o objetivo de caracterizar a ordem local e a estrutura eletrônica das amostras obtidas, utilizamos a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS). A Fig.6a e Fig.6b apresenta, respectivamente, o espectro XANES normalizado das amostras preparadas de TiO₂ e Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ} calcinadas em diferentes temperaturas. Nestas mesmas figuras foram inseridos para efeito de comparação, os espectros XANES dos compostos utilizados como referência, TiO₂ anatase e TiO₂ rutila.



Fig.6: Espectro XANES normalizados obtidos na borda-K do Ti para as amostras: (a) TiO₂ e (b) Ti_{0.963}Nb_{0.037}O_{2+ δ}, calcinadas a diferentes temperaturas.

O espectro XANES para as amostras utilizadas como referências, TiO₂ anatase e TiO₂ rutila apresentam comportamento similar ao observado em outros trabalhos na literatura^(12,13). Para as amostras de TiO₂, Fig.6a, calcinadas até a temperatura de 500°C, possui um espectro similar ao composto de referência de TiO₂ de fase anatase, fato mais facilmente observado quando analisamos a região de pós-borda de absorção. Para a amostra de TiO₂ quando calcinada a uma temperatura de 600°C observamos claramente uma semelhança com o espectro XANES para o composto de referência de TiO₂ de fase rutila. Este comportamento é esperado, uma vez que, como observado na Fig.5, para uma temperatura abaixo de 600°C a amostra possui uma maior porcentagem da fase de TiO₂ anatase. Para a amostra Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+ δ}, Fig.6b, um comportamento similar foi observado, onde somente para a amostra calcinada a 800°C podemos observado, similar ao composto TiO₂ de fase rutila, como espectro

Os resultados obtidos por DTA, DRX, e XANES indicam que a amostra $Ti_{0,963}Nb_{0,037}O_{2+\delta}$ teve sua transição de fase (anatase-rutila) retardada devido a presença de íons de nióbio na rede do TiO₂. Resultados reportados na literatura^(4,7) indicam que a introdução dos íons de Nb⁺⁵ na rede do TiO₂ ocorre de maneira substitucional ao sítio do Ti⁴⁺. Com a finalidade de manter a eletroneutralidade no sítio do cátion, ocorre uma redução na concentração de

vacâncias de oxigênio. De acordo com Shannon e colaboradores⁽¹⁴⁾, as vacâncias de oxigênio atuam como sítios de nucleação para a transição de fase anataserutila, ou seja, a redução do número de vacâncias implica na inibição da transformação de fase.

CONCLUSÕES

A análise química realizada através de EDS mostra que a composição obtida das amostras é muito próxima da composição nominal, e que os íons de Nb e Ti foram homogeneamente distribuídos na rede do TiO₂. Observamos também, através das imagens de MEV que o crescimento das partículas de TiO₂ foi dificultado pela presença dos íons de Nb.

Além disso, as técnicas de DRX, DTA, e XANES permitiram observar a inibição da transição da fase anatase para a rutila, estando este efeito associado à redução no número de vacâncias, devido à substituição de parte dos íons Ti⁴⁺ por íons Nb⁵⁺. Em relação aos espectros de XANES, estes mostraram que a proporção das fases presentes nas diferentes temperaturas de tratamento influencia diretamente as características do espectro, sendo observado espectros relativos às fases majoritárias obtidas pela análise de DRX.

Por fim a rota de síntese utilizada neste trabalho apresenta-se como uma rota promissora na obtenção de nanoestruturas de $Ti_{1-x}Nb_xO_{2+\delta}$, e que a adição de Nb pode controlar a cinética de transformação de fase, bem como inibir o crescimento das nanopartículas. Estes resultados são importantes, pois irão corroborar, em especial, para o aprimoramento das propriedades fotocatalíticas e sensitivas destes materiais obtidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) OREGAN, B.; e colaboradores. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, v.353, n.6346, p.737-740, 1991.
- (2) HSIUNG, T.L.; e colaboradores. Chemical structure of photocatalytic active sites in nanosize TiO₂. *J. Phys. Chem. Solids*, v.69, p.383-385, 2008
- (3) SOTTER, E.; e colaboradores. Thick film titania sensors for detecting traces of oxygen. *Sens. Actuators B*, v. 127, p.567-579, 2007.
- (4) RUIZ, A. M.; e colaboradores. Insights into the structural and chemical modifications of Nb additive on TiO₂ nanoparticles. *Chem. Mater.*, v. 16, p.862-871, 2004.
- (5) KLOSEK, S.; e colaboradores. Visible light driven V-doped TiO₂ photocatalyst and its photooxidation of ethanol. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, n.14, p.2815-2819, 2001.
- (6) DEPERO, L.E.; e colaboradores. Niobium-titanium oxide powders obtained by laser-induced synthesis: Microstructure and structure evolution from diffraction data. *J. Mater. Res.*, v.13, n.6, p.1644-1649, 1997.
- (7) ARBIOL, J.; e colaboradores. Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-torutile phase transition. *J. Appl. Phys.*, v.92, n.2, p.853-861, 2002.
- (8) LISBOA-FILHO, P.N.; e colaboradores. Magnetic behavior at low temperature of Ti oxide polycrystalline samples. *J. Sol Gel Sci. Technol.*, v.24, p.241-245, 2002.
- (9) SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic material. *J. Mater. Chem.*, v.7, n.8, p.1297-1305, 1997.
- (10) SHARMA, R.K.; e colaboradores. Mechanism in Nb doped titania oxygen gas sensor. *Sens. Actuators B*, v.46, p.194-201, 1998.
- (11) XU, J.P.; e colaboradores. Effect of manganese ions concentration on the anatase-rutile phase transformation of TiO₂ films. *J. Phys.Chem. Solids*, v.70, p.511-515, 2009.
- (12) RIBEIRO, C.; e colaboradores. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO₂ phase. *J. Phys. Chem. C*, v.111, p.5871-5875, 2007.
- (13) KUBO, T.; e colaboradores. Local structure of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal process. *J. Phys. Chem. C*, v.112, p.1658-1662, 2008.
- (14) SHANNON, R. D.; e colaboradores. Kinetics of anatase-rutile transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.48, n.8, p.391-&, 1965.

EFFECTS OF NIOBIUM ADDITION IN THE SYNTHESIS OF TITANIUM OXIDE (TIO₂) NANOPARTICLES

ABSTRACT

The ceramic TiO₂ and Ti_{1-x}Nb_xO_{2+ δ} powders was synthesized by polymeric precursor method. The chemical analysis performed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) showed that the chemical composition obtained is very close to nominal composition, and the Nb ions are homogeneously distributed in the TiO₂ matrix. Differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) measurements indicated that the Nb addition to the TiO₂ lattice retards the kinetics of the anatase-to-rutile phase transformation. X-ray absorption spectroscopy measurements suggest that the local and electronics order is mainly related to the proportion of phases present in the samples as a function of annealing temperature. Moreover, the images obtained by scanning electron microscopy (SEM) indicated a small reduction in the particle size of TiO₂ particles due to the Nb addition.

Key-words: Polymeric precursors, Nanomaterials, TiO₂, Phase transformation