

INFLUÊNCIA DO Ti^{4+} NA MICROESTRUTURA E TERMODINÂMICA DAS NANOPARTÍCULAS DE SnO_2

J. Miagava ^{(1)*}, D. Gouvêa ⁽¹⁾, A. Navrotsky ⁽²⁾, R. H. R. Castro ⁽²⁾, A. Rubbens ⁽³⁾,
P. Roussel ⁽³⁾

(1) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

(2) University of California at Davis

(3) Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

* Autor para correspondência. E-mail: jmiagava@usp.br . Endereço: Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, Brasil, 05508-030

RESUMO

O sistema TiO_2-SnO_2 tem atraído considerável atenção devido ao seu potencial para ser aplicado em fotocatalisadores e em sensores de gás. Em ambos os casos, o desempenho do dispositivo está fortemente relacionado com as propriedades da superfície do material. Neste trabalho, nanopartículas de $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) foram sintetizadas pelo método Pechini a 500 °C por 15 h. Difrátogramas de Raios X mostram que uma solução sólida é obtida para todas as composições. Com o aumento da concentração de Ti^{4+} , tanto o tamanho de cristalito obtido a partir da DRX como o tamanho de partícula obtido por adsorção de N_2 diminuem. Calorimetria de dissolução a alta temperatura foi realizada e o excesso de entalpia das nanopartículas em relação às partículas de baixa área superficial foi calculado. Os valores de excesso de entalpia sugerem que a energia de superfície diminui com a adição de Ti^{4+} . É proposto que a redução do tamanho de partícula e de cristalito é resultado da redução da energia de superfície causado pela segregação do aditivo, a qual é suportada pelos resultados de EELS, espectroscopias Raman e FTIR.

Palavras chave: TiO_2 , SnO_2 , energia de superfície.

INTRODUÇÃO

As propriedades físicas e químicas de um sistema de óxidos são uma combinação das propriedades dos óxidos o compõe. Em particular, o sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ tem sido objeto de muitos estudos nas áreas de fotocatalise e sensoriamento de gases, pois a combinação desses óxidos tem resultado em materiais com desempenho superior ⁽¹⁻⁵⁾.

Os efeitos de um aditivo na microestrutura de uma sistema podem estar relacionados tanto com parâmetros termodinâmicos como cinéticos. Porém, no sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, os parâmetros cinéticos não devem alterar, pois os cátions apresentam a mesma carga, os raios iônicos são semelhantes e tanto o TiO_2 como o SnO_2 cristalizam na estrutura tipo rutilo.

Dessa forma, este trabalho propõe o estudo sistemático do sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ visando relacionar a termodinâmica do sistema aos efeitos do TiO_2 na microestrutura.

MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, sendo $0,00 \leq x \leq 0,50$, foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos baseado no método Pechini ⁽⁶⁾. O tratamento térmico do precursor polimérico foi realizado em duas etapas. A primeira ocorreu à 450 °C por 4 h, resultando em um pó com carbono residual. Esse pó foi desaglomerado em almofariz de ágata e então tratados à 500 °C por 15 h. O tempo de tratamento da segunda etapa permite não só que toda a matéria orgânica seja eliminada, mas também garante que o tamanho de partícula atinja o equilíbrio termodinâmico.

As fases cristalinas presentes nos pós sintetizados foram determinadas por difração de raios-X (DRX) e os difratogramas foram coletados utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance. A área de superfície específica foi determinada pelo método BET a partir das isotermas de adsorção de N_2 obtidas no equipamento Micromeritics Gemini III 2375. O tamanho de partícula, considerando que as partículas são esféricas, foi calculado a partir da área de superfície determinada por

BET e da densidade das amostras medida por picnometria à água. Os espectros Raman foram coletados com um Dilor XY Raman. A espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) foi realizada utilizando um microscópio de varredura por transmissão JEOL JEM-2100F/Cs com um espectrômetro Gatan Tridiem acoplado. A técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi conduzida no modo de refletância difusa no equipamento Thermo Nicolet 6700.

A calorimetria de dissolução a alta temperatura foi utilizada para determinar o excesso de entalpia ($\Delta H_{\text{excesso}}$) das nanopartículas em relação às partículas de baixa área de superfície específica (bulk). Ao mergulhar as nanopartículas no calorímetro, o efeito calorimétrico medido inclui o calor da remoção de H_2O adsorvido na superfície das amostras e, por isso, o excesso de entalpia foi calculado de acordo com o ciclo termoquímico apresentado na tabela I. A quantidade de H_2O adsorvido nas amostras foi determinada a partir da análise termogravimétrica no equipamento Setaram Setsys Evolution. As entalpias de dissolução das nanopartículas foram medidas em um calorímetro Seratam AlexSys à 800 °C utilizando borato de chumbo como solvente. Os valores de entalpia de dissolução das amostras com baixa área específica foram retirados do trabalho publicado por Ma e Navrotsky ⁽⁷⁾.

Tabela I. Ciclo termoquímico utilizado para calcular o excesso de entalpia.

Reação	Entalpia
$\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ (bulk, 25 °C) = $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ (dissolvido, 800 °C)	$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{ds}} \text{ bulk}$
$\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ (nano, 25 °C) + $w\text{H}_2\text{O}$ (l, 25 °C) = $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ (dissolvido, 800 °C) + $w\text{H}_2\text{O}$ (g, 800 °C)	$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{ds}} \text{ nano}$
$w\text{H}_2\text{O}$ (l, 25 °C) = $w\text{H}_2\text{O}$ (g, 25 °C)	$\Delta H_3 = w(44.0 \pm 0.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$w\text{H}_2\text{O}$ (g, 25 °C) = $w\text{H}_2\text{O}$ (g, 800 °C)	$\Delta H_4 = w(25.2 \pm 0.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ (bulk, 25 °C) = $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ (nano, 25 °C)	$\Delta H_5 = \Delta H_{\text{excesso}}$
	$\Delta H_{\text{excesso}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X (figura 1) mostram que uma única fase é formada e que os picos se deslocam das posições da cassiterita em direção aos picos do rutilo. Aplicando o método de Rietveld aos difratogramas obtidos é possível verificar que o tamanho de cristalito diminui com o aumento da concentração de Ti^{4+} atingindo um mínimo em aproximadamente $x = 0,50$.

O tamanho de partícula determinado a partir da área de superfície obtida pelo método BET segue a mesma tendência do tamanho de cristalito (figura 2). A diferença entre o tamanho de partícula BET e o tamanho de cristalito indica que as partículas estão aglomeradas.

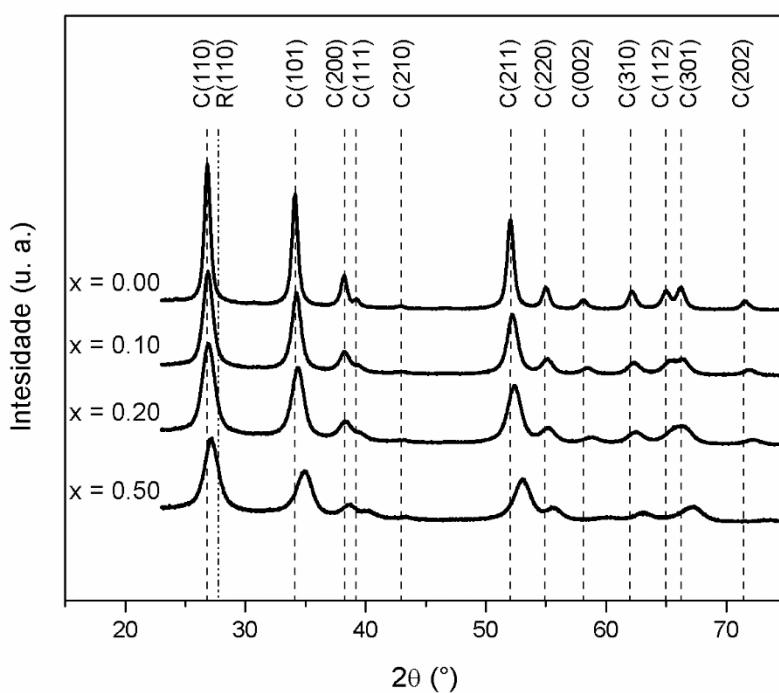


Figura 1. Difratomogramas de raios-X do $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ nanocristalino. C: Cassiterita. R: Rutilo.

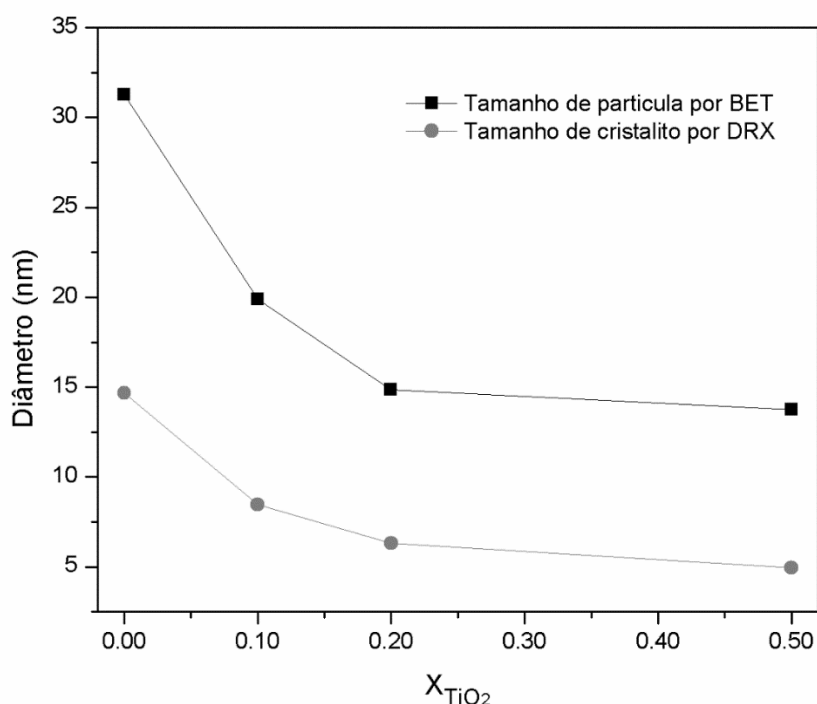


Figura 2. Tamanho de cristalito determinado por difração de raios-X e tamanho de partícula determinado por adsorção de N_2 adotando o método BET em função da fração molar de TiO_2 no $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ nanocristalino.

A quantidade de água presente nas amostras e o excesso de entalpia calculado de acordo com o ciclo termoquímico (tabela I) estão apresentados na tabela II. Devido ao fato das partículas estarem aglomeradas, deve-se levar em conta que existem dois tipos de superfícies: as interfaces sólido-gás e as interfaces sólido-sólido. Dessa forma, o excesso de entalpia pode ser expresso pela equação 1.

$$\Delta H_{\text{excesso}} = \gamma_{SG} A_{SG} + \gamma_{SS} A_{SS} \quad (1)$$

onde γ é a energia de superfície, A é a área de superfície específica e os subscritos SG e SS identificam as interfaces sólido-gás e sólido-sólido, respectivamente.

Para o TiO_2 -rutilo puro, Castro e Wang ⁽⁸⁾ determinaram que a razão γ_{SG}/γ_{SS} é de 0,5. Porém, para o caso do sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ essa razão deve ser diferente. Nas figuras 3 e 4 estão apresentados os valores das energias das interfaces sólido-gás e sólido-sólido calculados de acordo com a equação 1 e assumindo diferentes valores para γ_{SG}/γ_{SS} . A partir dessas simulações, observa-se que a energia de superfície diminui com o aumento da concentração de Ti^{4+} no SnO_2 .

Tabela II. Caracterização das amostras e dados obtidos por calorimetria de dissolução.

x	H ₂ O por mol de amostra (mol)	Área da Superfície Sólido-Gás (m ² /mol)	Área da Superfície Sólido-Sólido (m ² /mol)	ΔH_{ds} bulk (kJ/mol)	ΔH_{ds} nano (kJ/mol)	$\Delta H_{excesso}$ (kJ/mol)
0.0	0.07	4259.7	2250.6	73.84	69.84 ± 1.21	9.07 ± 1.22
0.1	0.13	6954.6	4067.5	72.26	69.83 ± 0.98	11.28 ± 1.01
0.2	0.19	9919.3	5027.8	71.23	69.8 ± 1.08	14.68 ± 1.12
0.5	0.22	10494.3	7030.6	71.36	72.33 ± 0.75	14.38 ± 0.79

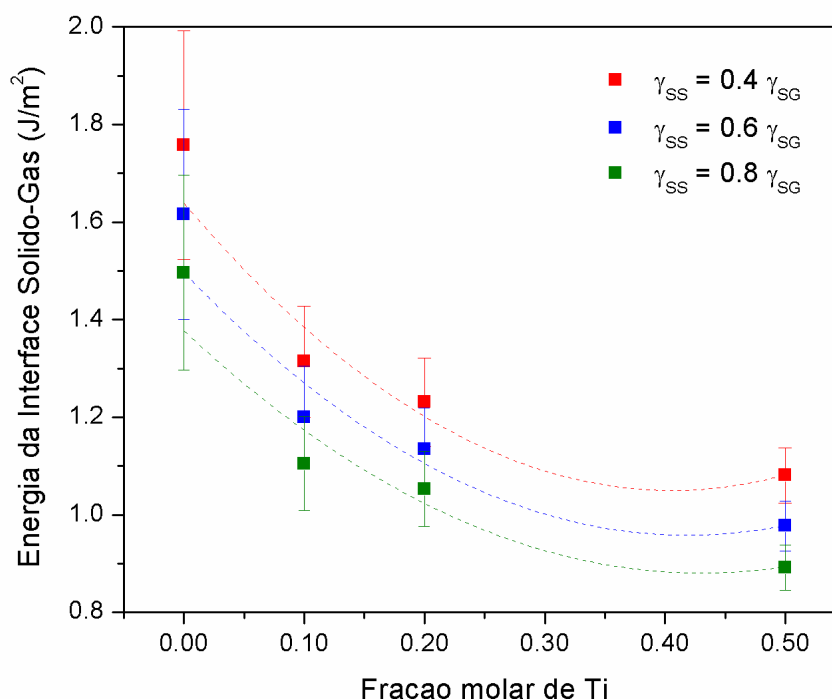


Figura 3. Energia da interface sólido-gás do $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ nanocristalino em função da fração molar de TiO_2 .

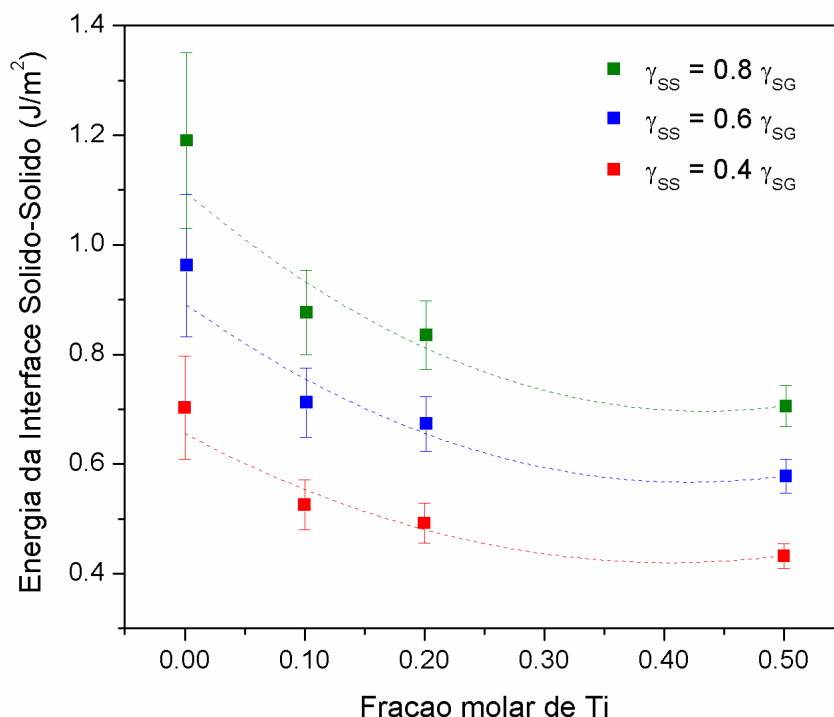


Figura 4. Energia da interface sólido-sólido do $Ti_xSn_{1-x}O_2$ nanocristalino em função da fração molar de TiO_2 .

Os espectros Raman das amostras de $Ti_xSn_{1-x}O_2$ são exibidos na figura 5. O espectro do SnO_2 puro apresenta bandas características da cassiterita ^(9, 10). A adição de Ti^{4+} promove o aparecimento de bandas características do rutilo ^(10, 11). A presença de vibrações tanto de rutilo como de cassiterita para $x \geq 0,10$ indica que regiões ricas em TiO_2 existem na amostra ⁽¹⁰⁾.

A Figura 6(a) mostra a imagem obtida da amostra $Ti_{0,20}Sn_{0,80}O_2$ em campo escuro anular em alto ângulo (HAADF - do inglês, High-Angle Annular Dark-Field) no microscópio de varredura por transmissão. Nas micrografias obtidas em HAADF, a intensidade é aproximadamente proporcional aos números atômicos dos elementos analisados. É possível observar que a intensidade no centro da partícula analisada é ligeiramente maior, o que indica que a concentração de estanho é maior no centro da partícula. Os resultados de EELS confirmam que a intensidade do sinal do titânio é maior nas extremidades das partículas (Figura 6(b)) e, portanto,

mostram que há um excesso de íons Ti na superfície das partículas de $\text{Ti}_{0,20}\text{Sn}_{0,80}\text{O}_2$.

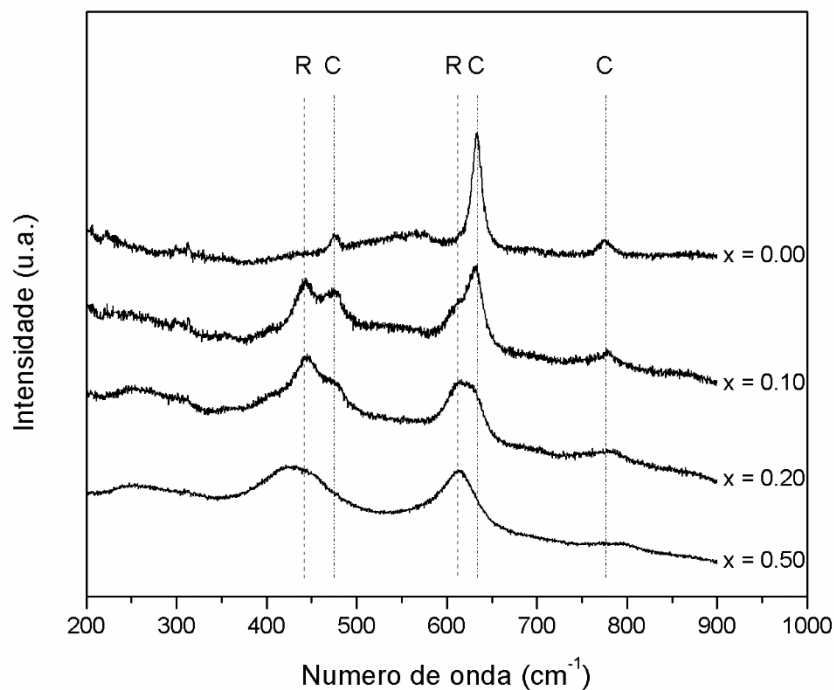


Figura 5. Espectros Raman do $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ nanocristalino. C: Cassiterita. R: Rutilo.

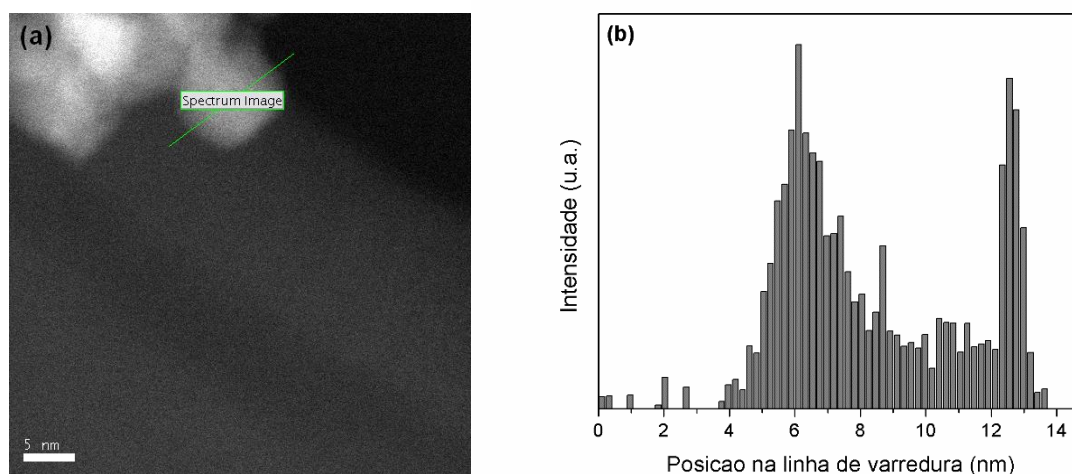


Figura 6. Espectroscopia por perda de energia de elétrons do $\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$ nanocristalino. (a) Micrografia HAADF e linha de varredura do EELS. (b) Sinal do Ti coletado ao longo da linha de varredura.

Os resultados de DRIFT (figura 7) estão de acordo com os de EELS e mostram que a superfície das partículas estão sendo alteradas pela adição de Ti^{4+} . O espectro de DRIFT do SnO_2 puro apresenta bandas em 3550, 3480 e 1240 cm^{-1} que são características de grupos hidroxila adsorvidos na superfície de óxidos com estrutura do tipo rutilo^(12, 13). Para $x \geq 0,10$ são observadas uma banda em 1610 cm^{-1} e duas bandas largas em 3200 e 3420 cm^{-1} que correspondem à vibrações de água molecular adsorvida^(12, 14). Observa-se ainda que as amostras contendo Ti^{4+} apresentam uma banda em 3740 cm^{-1} que corresponde ao grupo hidroxila da molécula de água que não participa de pontes de hidrogênio.

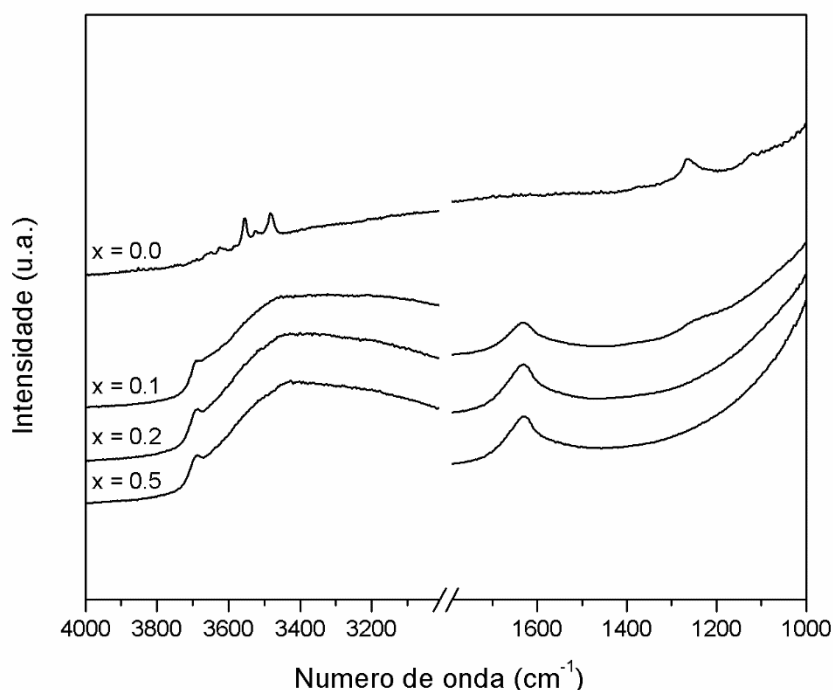


Figura 7. Espectros de infravermelho do $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ nanocristalino.

Quando um aditivo é introduzido em um sistema, este pode difundir para a rede cristalina formando uma solução sólida, nuclear uma segunda fase ou migrar para superfície da partícula. O local de acomodação do aditivo, considerando o sistema em equilíbrio termodinâmico, será a distribuição de menor energia⁽¹⁵⁾. Dessa forma, é proposto que a redução da energia tanto das superfícies sólido-sólido como das superfícies sólido-gás está relacionada à segregação do Ti^{4+} na superfície.

Como consequência da redução da energia de superfície, tanto o tamanho de partícula determinado por BET, como o tamanho de cristalito determinado por DRX diminuem. Para alguns sistemas, pode-se considerar que as reduções nos tamanhos de partícula e de cristalito são resultados de fatores cinéticos ^(16, 17). Porém, devido ao fato dos íons Ti e Sn possuírem a mesma carga, não é esperado que ocorra formação de defeitos neste sistema e, portanto, alterações na cinética de crescimento das partículas são pouco prováveis.

CONCLUSÕES

A adição de Ti^{4+} ao SnO_2 promoveu a diminuição tanto do tamanho de partícula como do tamanho de cristalito. É proposto que a causa dessas diminuições é a segregação de Ti^{4+} na superfície. Os resultados da calorimetria de dissolução a alta temperatura indicam que as energias de superfície estão sendo reduzidas com a adição de Ti^{4+} . Os espectros Raman mostram a existência de regiões ricas em TiO_2 , os resultados de EELS mostram que o sinal do titânio é maior na superfície da partícula e os resultados de FTIR confirmam que a superfície do SnO_2 é modificada pelo Ti^{4+} .

REFERÊNCIAS

1. Harunsani, M.H., Oropeza, F.E., Palgrave, R.G., Egdell, R.G., Electronic and Structural Properties of $Sn_xTi_{1-x}O_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) Solid Solutions. Chem Mater 2010, 22(4), 1551-1558.
2. Radecka, M., Zakrzewska, K., Rekas, M., SnO_2 - TiO_2 solid solutions for gas sensors. Sensor Actuat B-Chem 1998, 47(1-3), 194-204.
3. Fresno, F., Tudela, D., Coronado, J.M., Soria, J., Synthesis of $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ nanosized photocatalysts in reverse microemulsions. Catal Today 2009, 143(3-4), 230-236.
4. Zhao, Y., Liu, J., Shi, L.Y., Yuan, S.A., Fang, J.H., Wang, Z.Y., Zhang, M.H., Surfactant-free synthesis uniform $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ nanocrystal colloids and their photocatalytic performance. Appl Catal B-Environ 2010, 100(1-2), 68-76.
5. Tricoli, A., Righettoni, M., Pratsinis, S.E., Minimal cross-sensitivity to humidity during ethanol detection by SnO_2 - TiO_2 solid solutions. Nanotechnology 2009, 20(31).

6. Pechini, M.P., Method of preparing lead and alkaline earths titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. 1967.
7. Ma, Y.Y., Navrotsky, A., Calorimetric Study of Heats of Mixing in $\text{Sn}(x)\text{Ti}(1-x)\text{O}_2$ Rutile Solid Solutions. J Am Ceram Soc 2010, 93(10), 3432-3436.
8. Castro, R.H.R., Wang, B.B., The Hidden Effect of Interface Energies in the Polymorphic Stability of Nanocrystalline Titanium Dioxide. J Am Ceram Soc 2011, 94(3), 918-924.
9. Dieguez, A., Romano-Rodriguez, A., Vila, A., Morante, J.R., The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles. Journal of Applied Physics 2001, 90(3), 1550-1557.
10. Hirata, T., Ishioka, K., Kitajima, M., Doi, H., Concentration dependence of optical phonons in the TiO_2 - SnO_2 system. Phys Rev B 1996, 53(13), 8442-8448.
11. Porto, S.P.S., Fleury, P.A., Damen, T.C., Raman Spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 . Phys Rev 1967, 154(2), 522-&.
12. Jones, P., Hockey, J.A., Infra-Red Studies of Rutile Surfaces .1. T Faraday Soc 1971, 67(585), 2669-&.
13. Harrison, P.G., Guest, A., Tin Oxide Surfaces .17. An Infrared and Thermogravimetric Analysis of the Thermal Dehydration of Tin(IV) Oxide Gel. J Chem Soc Farad T 1 1987, 83, 3383-3397.
14. Ewing, G.E., Thin film water. J Phys Chem B 2004, 108(41), 15953-15961.
15. Pugh, R.J., Bergström, L., Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing. M. Dekker. New York, 1993.
16. Xu, C.N., Tamaki, J., Miura, N., Yamazoe, N., Stabilization of SnO_2 Ultrafine Particles by Additives. J Mater Sci 1992, 27(4), 963-971.
17. Szczuko, D., Werner, J., Oswald, S., Behr, G., Wetzig, K., XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO_2 . Appl Surf Sci 2001, 179(1-4), 301-306.

INFLUENCE OF Ti^{4+} ON THE ENERGETICS AND MICROSTRUCTURE OF SnO_2 NANOPARTICLES

ABSTRACT

The SnO_2 - TiO_2 system has attracted considerable attention due to its potential application as gas sensors and photocatalysts. In both cases, the device performance is strongly related to the surface energetics of these SnO_2 - TiO_2

materials. In this work, $Ti_xSn_{1-x}O_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.50$) nanoparticles were synthesized by the Pechini method at 500 °C for 15 h. XRD patterns show a rutile solid solution structure in all samples. Upon increasing the Ti^{4+} content, both crystallite size determined by XRD and particle size determined by N_2 adsorption decrease. High temperature oxide melt solution calorimetry was done, and the excess enthalpy of $Ti_xSn_{1-x}O_2$ nanoparticles with respect to bulk was calculated. Excess enthalpies suggest that the surface energy decreases with the addition of Ti^{4+} . It is proposed that the decreases in the particle and in the crystallite size are a consequence of a decrease in the surface energy caused by the surface segregation, which is supported by EELS, Raman and FTIR spectroscopy.

Keywords: TiO_2 , SnO_2 , surface energy.