

## SEGREGAÇÃO SUPERFICIAL DE MgO EM NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>

**B. H. Viana, J. Miagava, D. Gouvêa**

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, 05508-030

[jmiagava@usp.br](mailto:jmiagava@usp.br)

### RESUMO

*O TiO<sub>2</sub> tem sido objeto de diversos estudos devido ao seu excelente desempenho como fotocatalisador. Aditivos como o MgO tem sido introduzidos no TiO<sub>2</sub> de modo a melhorar o desempenho fotocatalítico. No entanto, as microestruturas destes sistemas de óxidos e suas relações com suas demais propriedades não são completamente compreendidas. Neste trabalho, nanopartículas de (1-x)TiO<sub>2</sub>-xMgO (0 ≤ x ≤ 0,05) foram sintetizadas pelo método Pechini a 500 °C por 15 h. Os resultados de DRX mostram que somente a fase anatase é formada e que o tamanho de cristalito diminui com o aumento da concentração de MgO. A lavagem dos pós em HNO<sub>3</sub> solubilizou cerca de 40% do MgO evidenciando que ocorre excesso de superfície. Análises de FTIR confirmam que a lavagem em ácido altera a superfície das partículas e, portanto, é proposto que a redução do tamanho de cristalito ocorre devido à segregação de MgO na superfície.*

Palavras-chave: TiO<sub>2</sub>, MgO, nanopartículas, excesso de superfície.

## INTRODUÇÃO

O  $\text{TiO}_2$  tem sido extensivamente aplicado como fotocatalisador devido não só ao seu excelente desempenho, mas também devido ao seu baixo custo e boa estabilidade química.<sup>(1; 2)</sup> Diversos trabalhos buscam ainda melhorar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  por meio da introdução tanto de cátions como de ânions.<sup>(3; 4; 5)</sup>

Um aditivo introduzido a um sistema pode difundir para a rede cristalina formando uma solução sólida, nuclear uma segunda fase ou ainda migrar para a superfície da partícula. Esses fenômenos podem ocorrer simultaneamente, porém para casos em que os componentes do sistema apresentam diferenças de raios iônicos, energias de superfície, cargas ou eletronegatividade, a formação de solução sólida é desfavorecida.<sup>(6)</sup> No caso do sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  espera-se que o limite de solubilidade seja baixo, pois além do fato dos cátions apresentarem cargas diferentes, sabe-se também que as eletronegatividades são diferentes.

No sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  a segregação superficial é facilmente detectada devido à alta solubilidade do  $\text{MgO}$  em pH menor que 7.<sup>(7)</sup> Visto que o  $\text{TiO}_2$  é insolúvel em ácido,<sup>(5)</sup> a lavagem dos pós em ácido remove íons  $\text{Mg}^{2+}$  da superfície e, por análise química, é possível estimar a fração de  $\text{MgO}$  que foi removida. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é avaliar a segregação neste sistema realizando a lavagem em  $\text{HNO}_3$  e observar a sua influência em outras propriedades das nanopartículas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de  $(1-x)\text{TiO}_2$ - $x\text{MgO}$ , sendo  $0,00 \leq x \leq 0,05$ , foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos<sup>(8)</sup> baseado no método Pechini.<sup>(9)</sup> O precursor catiônico de  $\text{Ti}^{4+}$  utilizado foi o isopropóxido de titânio (97,0%, Sigma-Aldrich) e o precursor catiônico de  $\text{Mg}^{2+}$  utilizado foi o carbonato de magnésio (98,0%, Synth). Quantidades apropriadas dos precursores poliméricos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgO}$  foram misturadas e tratadas termicamente a 450 °C por 4 h, resultando em um pó contendo carbono residual. Esse pó foi desaglomerado em almofariz de ágata e então tratados a 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 um tamanho de partícula estável.

As fases cristalinas presentes nos pós sintetizados foram determinadas por difração de raios X (DRX) e os difratogramas foram coletados utilizando um difratômetro Philips X'Pert. A resolução do difratômetro foi determinada utilizando o padrão de  $\text{CeO}_2$  com a finalidade de obter os tamanhos de cristalitos.

Com os objetivos de caracterizar a superfície das partículas e avaliar a solubilidade em  $\text{HNO}_3$ , medidas de amplitude sônica eletrocinética (ESA - *Electrokinetic Sonic Amplitude*) foram realizadas com o equipamento Matec ESA 9800. Valores de mobilidade dinâmica eletroforética e de condutividade foram determinados durante a titulação potenciométrica da suspensão aquosa da amostra (1% em volume) com a solução 2 M de  $\text{HNO}_3$ .

A amostra  $0,95\text{TiO}_2\text{-}0,05\text{MgO}$  foi lavada com solução 2 M de  $\text{HNO}_3$  com o objetivo de solubilizar o MgO da superfície das partículas. A lavagem foi realizada adicionando 2 g de amostra em 50 mL de solução de ácido sob agitação por 4 h. Após a lavagem em ácido, o pó foi lavado três vezes em água deionizada e seco em estufa a 90 °C por 24 h. A espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada nos pós para obter os teores de MgO antes e após a lavagem. Os espectros foram coletados com um Panalytical Axios Advanced.

A espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT - *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) foi realizada no espectrômetro Thermo Scientific Nicolet 6700 para identificar os grupos funcionais adsorvidos nas amostras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X (Figura 1) apresentam somente picos característicos da fase anatásio. Além disso, observa-se que os picos são alargados e as suas intensidades diminuem com o aumento da concentração de MgO, o que indica a redução do tamanho de cristalito. Os tamanhos de cristalitos calculados pelo método de Rietveld são apresentados na Figura 2. Os cálculos confirmam que o tamanho de cristalito é reduzido com a adição de MgO, diminuindo de 20 nm ( $x = 0,00$ ) para 9 nm ( $x = 0,05$ ).

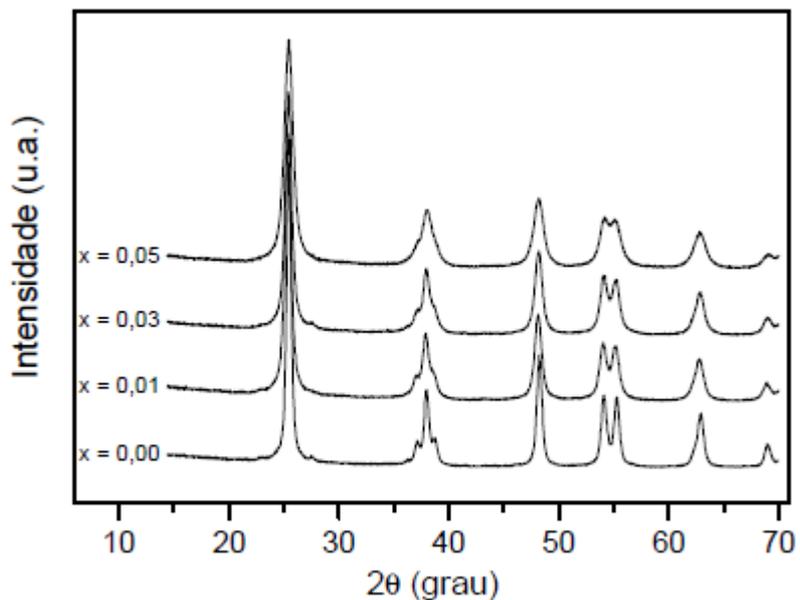


Figura 1. Difratogramas de raios-X de  $(1-x)\text{TiO}_2-x\text{MgO}$  nanocristalino. Todos os picos são referentes aos planos da fase cristalina anatásio.

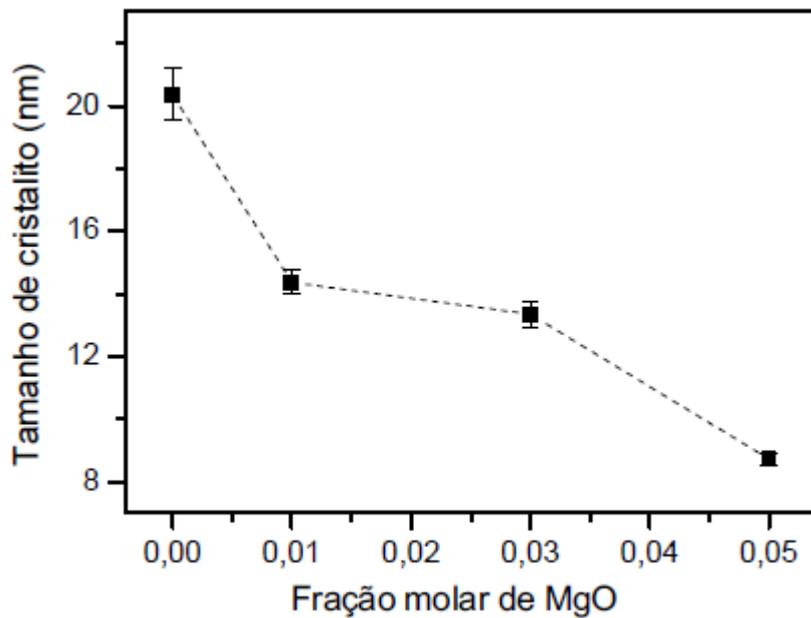


Figura 2. Tamanho de cristalito determinado por difração de raios X em função da fração molar de MgO no  $(1-x)\text{TiO}_2-x\text{MgO}$  nanocristalino.

A mobilidade dinâmica eletroforética das partículas de  $0,95\text{TiO}_2\text{-}0,05\text{MgO}$  em função do pH é apresentada na Figura 3. Observa-se que o pH inicial, quando a amostra é dispersa em água, é igual a 9,3. Dessa forma, verifica-se que a superfície da amostra é extremamente básica, diferentemente do  $\text{TiO}_2$  puro que apresenta caráter ácido com ponto isoelétrico em torno de 5,0.<sup>(10)</sup> Com a adição de  $\text{HNO}_3$ , a mobilidade dinâmica eletroforética aumenta até o pH atingir 4,3 e, a partir deste ponto, a mobilidade diminui. Esse comportamento da mobilidade sugere que inicialmente os íons  $\text{H}^+$  adsorvem nas partículas aumentando a sua mobilidade, porém a partir do pH 4,3 passa a ocorrer a dissolução de  $\text{MgO}$ . A condutividade elétrica em função do pH também é apresentada na Figura 3 e confirma a ocorrência de dissolução. Adicionando ácido a partir do pH 9,3, a condutividade aumenta ligeiramente, porém a partir do pH 4,3, a condutividade aumenta abruptamente devido à dissolução dos grãos e o aumento do número de íons dissolvidos.

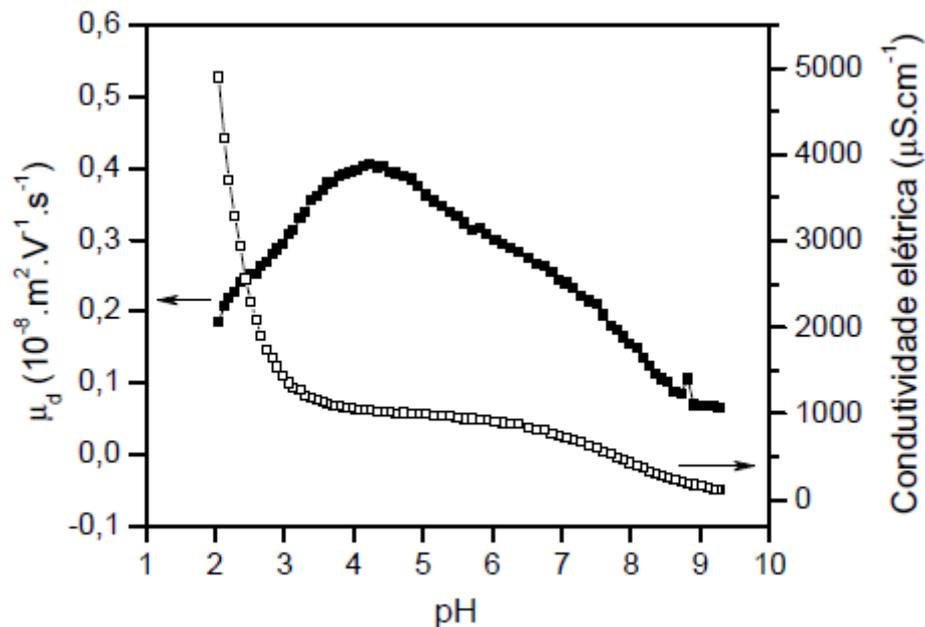


Figura 3. Mobilidade dinâmica eletroforética e condutividade elétrica de  $0,95\text{TiO}_2\text{-}0,05\text{MgO}$  nanocristalino em função do pH.

Na tabela I são apresentadas as frações molares calculadas a partir dos resultados de FRX para a amostra de  $0,95\text{TiO}_2\text{-}0,05\text{MgO}$  antes e após a lavagem

em HNO<sub>3</sub>. Verifica-se que a lavagem removeu cerca de 40% da fração inicial de MgO. Baseando-se nas informações da estrutura cristalina obtida, estima-se que se o MgO estivesse homogeneamente distribuído no cristalito, apenas 22% de sua fração estaria na superfície dos cristalitos. Dessa forma, esses resultados indicam que ocorre excesso de MgO na superfície do TiO<sub>2</sub>.

Tabela I. Fração molar de MgO determinada por espectroscopia por fluorescência de raios-X na amostra de 0,95TiO<sub>2</sub>-0,05MgO antes e após a lavagem em HNO<sub>3</sub>.

	antes da lavagem	após a lavagem
Fração molar de MgO	0,042	0,025

Na Figura 4 são apresentados os espectros de DRIFT coletados de amostras de MgO e TiO<sub>2</sub> puros além da amostra de 0,95TiO<sub>2</sub>-0,05MgO antes e após a lavagem em HNO<sub>3</sub>. Ao comparar o espectro do MgO puro (x = 1,00) com o espectro do TiO<sub>2</sub> puro (x = 0,00), observa-se a vibração em 3700 cm<sup>-1</sup>, que é referente ao grupo hidroxila adsorvido,<sup>(11; 12; 13)</sup> é muito mais intensa para o MgO. Outra diferença observada é a presença de carbonatos adsorvidos na superfície do MgO que possuem vibrações em 1500 e 1430 cm<sup>-1</sup><sup>(11; 12)</sup> que não são observados na superfície do TiO<sub>2</sub>. O espectro do 0,95TiO<sub>2</sub>-0,05MgO antes da lavagem apresenta as bandas correspondentes às vibrações dos grupos carbonatos, evidenciando que a adição de 5% em mol de MgO altera expressivamente a superfície do TiO<sub>2</sub>. O espectro do 0,95TiO<sub>2</sub>-0,05MgO após a lavagem apresenta tanto as bandas referentes aos carbonatos como a referente à hidroxila com intensidades reduzidas se comparadas com o espectro coletado antes da lavagem, o que indica que a remoção parcial do MgO da superfície pelo HNO<sub>3</sub>. É possível observar ainda bandas correspondentes à vibrações do grupo nitrato remanescentes da lavagem em HNO<sub>3</sub>.<sup>(14)</sup>

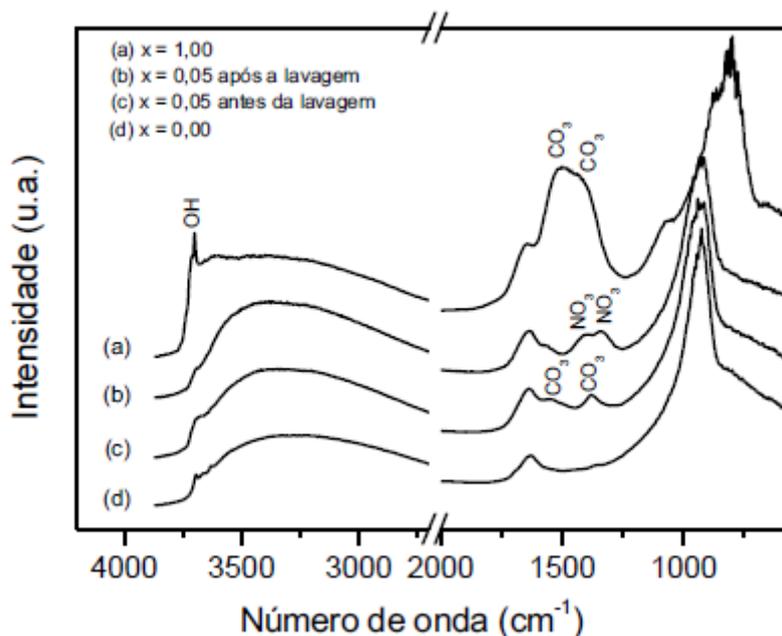


Figura 4. Espectros por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier de  $(1-x)\text{TiO}_2-x\text{MgO}$ . Para  $x = 0,05$ , o espectro foi coletado antes e após a lavagem da amostra em  $\text{HNO}_3$ . OH: vibrações de grupo hidroxila adsorvido.  $\text{CO}_3$ : vibrações de grupo carbonato adsorvido.  $\text{NO}_3$ : vibrações de grupo nitrato adsorvido.

Os espectros de DRIFT além de indicar a remoção do MgO pela lavagem, evidenciam a alteração da superfície do  $\text{TiO}_2$  pelo MgO. Considerando os resultados de DRIFT junto com as análises químicas realizadas antes e após da lavagem em ácido, sugere-se que ocorre segregação de MgO na superfície das partículas. Ainda, medidas de ESA concordam com a hipótese de segregação ao revelar o caráter básico da amostra.

Sendo os íons  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  bastante diferentes, ou seja, como o limite de solubilidade deve ser baixo, a segregação na superfície ou a formação de uma segunda fase seriam favorecidas. Considerando que a técnica de difração de raios X analisa a rede cristalina, a segregação nas camadas superficiais das partículas não é detectada e não resulta em novos picos nos difratogramas. Assim, o fato dos difratogramas de raios X apresentarem somente uma fase cristalina, também concorda com a hipótese de segregação na superfície.

É importante destacar que a segregação altera a energia de superfície.<sup>(15; 16)</sup> Dessa forma, a redução no tamanho de cristalito com o aumento da concentração

de MgO pode estar relacionada com essa alteração. De acordo com o modelo de envelhecimento de Ostwald, o tamanho da partícula no processo de coalescimento é função tanto da energia de superfície, como do coeficiente de difusão.<sup>(17)</sup> Contudo, a adição de MgO ao TiO<sub>2</sub> aumenta as lacunas de oxigênio, o que aumenta o coeficiente de difusão e favorece o crescimento da partícula. Assim, o possível motivo para o menor tamanho de cristalito das amostras contendo MgO é a redução na energia de superfície como consequência da segregação.

## CONCLUSÕES

Este trabalho demonstra que ocorre um excesso de Mg<sup>2+</sup> na superfície das nanopartículas de (1-x)TiO<sub>2</sub>-xMgO sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Devido à segregação, a adição de MgO altera os grupos funcionais adsorvidos na superfície e o caráter ácido da superfície do TiO<sub>2</sub>. Além disso, o tamanho de cristalito é reduzido com o aumento da concentração de MgO, o que pode estar relacionado com a alteração da energia de superfície.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.
- <sup>2</sup> FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, Dec 15 2008.
- <sup>3</sup> VASQUEZ, G. C. et al. Effects of Transition Metal Doping on the Growth and Properties of Rutile TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 4, p. 1941-1947, Jan 31 2013.
- <sup>4</sup> SANTOS, R. D. et al. Iron Insertion and Hematite Segregation on Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Obtained from Sol-Gel and Hydrothermal Methods. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 10, p. 5555-5561, Oct 2012.
- <sup>5</sup> HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, Feb 2011.
- <sup>6</sup> NOWOTNY, J.; DUFOUR, L. **Surface and near-surface chemistry of oxide materials**. New York: Elsevier, 1988.

- 7 SEGALL, R. L.; SMART, R. S. C.; TURNER, P. S. Ionic Oxides - Distinction between Mechanisms and Surface Roughening Effects in the Dissolution of Magnesium-Oxide. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 74, p. 2907-&, 1978.
- 8 LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, May 1989.
- 9 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent 3330697. 1967.
- 10 KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 439-448, Sep 15 2009.
- 11 MAGESHWARI, K. et al. Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications. **Powder Technology**, v. 249, p. 456-462, Nov 2013.
- 12 BAZHAN, Z.; GHODSI, F. E.; MAZLOOM, J. Effect of stabilizer on optical and structural properties of MgO thin films prepared by sol-gel method. **Bulletin of Materials Science**, v. 36, n. 5, p. 899-905, Oct 2013.
- 13 EWING, G. E. Thin film water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 41, p. 15953-15961, Oct 14 2004.
- 14 BIERMANN, U. M.; LUO, B. P.; PETER, T. Absorption spectra and optical constants of binary and ternary solutions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O in the mid infrared at atmospheric temperatures. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 4, p. 783-793, Feb 3 2000.
- 15 CASTRO, R. H. R. et al. Microstructure and structure of NiO-SnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> systems. **Applied Surface Science**, v. 214, n. 1-4, p. 172-177, May 31 2003.
- 16 GOUVEA, D. et al. Quantification of MgO surface excess on the SnO<sub>2</sub> nanoparticles and relationship with nanostability and growth. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4219-4226, Feb 15 2011.
- 17 RATKE, L.; VOORHEES, P. W. **Growth and coarsening : Ostwald ripening in materials processing**. New York: Springer, 2002.

## **SURFACE SEGREGATION OF MgO IN TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES**

### **ABSTRACT**

*TiO<sub>2</sub> has been widely studied due to its excellent performance as a photocatalyst. Additives such as MgO have been introduced into TiO<sub>2</sub> in order to improve its photocatalytic performance. However, the oxides systems microstructures and their correlation with other properties are not fully comprehended. In this work, (1-x)TiO<sub>2</sub>-xMgO nanoparticles were synthesized by Pechini's method at 500 °C for 15 h. XRD results show that only anatase is formed and the crystallite size decreases upon increasing the MgO content. HNO<sub>3</sub> washing solubilized about 40% of the MgO, showing that surface excess is taking place in the particles. FTIR analysis confirms that acid washing modifies the particle surfaces, and thus it is proposed that crystallite size decreases due to the MgO surface segregation.*

Keywords: TiO<sub>2</sub>, MgO, nanoparticles, surface excess.