

Efeito da dopagem com Eu^{3+} na estrutura cristalina de TiO_2 preparado por diferentes rotas de síntese.

Gabriel Sarralheiro Cezário (PG), Hermi Felinto de Brito (PQ), Flávio Maron Vichi (PQ)*

*fmvichi@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo,
Av. Lineu Prestes, 748 – Cidade Universitária, 05508-000 - São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: dióxido de titânio, estrutura cristalina, dopagem com Eu^{3+}

Introdução

O dióxido de titânio, TiO_2 , é um semicondutor cuja gama de aplicações vem crescendo rapidamente, destacando-se as aplicações em tintas, sensores, catalisadores e, mais recentemente, células solares fotovoltaicas e outros dispositivos geradores de energia. O TiO_2 apresenta três principais polimorfos: anatase, rutilo e brookita sendo que a anatase possui maior atividade photocatalítica, apresentando estabilidade térmica até cerca de 500°C e após esta temperatura ocorre a transição para a forma rutilo. Como os métodos de síntese de titânia envolvem etapas de calcinação acima da temperatura de transição destas fases estudos têm sido realizados como a adição de íons de terras raras a fim de retardar esta transição de fase e obter amostras com maior teor de anatase.

Neste trabalho, preparamos TiO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} por diferentes rotas de síntese, e estudamos a influência da rota de síntese e da presença do dopante na estrutura cristalina do material resultante.

Resultados e Discussão

O TiO_2 foi preparado a partir do tetraisopropoxido de titânio, $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$ pelos métodos, sol-gel¹, através da hidrólise ácida do precursor alcóxido na presença do dopante; método da combustão em fase líquida², onde foi utilizado o nitrato de titanila obtido a partir do precursor alcóxido e do ácido nítrico, e usando uréia como material combustível; e pelo método Pechini³, com a utilização de etileno glicol e ácido cítrico juntamente com o precursor alcóxido e o dopante.

O TiO_2 foi dopado com Eu^{3+} na proporção de 1% em mol, através da adição de nitrato de Eu^{3+} .

Os materiais assim obtidos foram calcinados à diferentes temperaturas e seus difratogramas de raios-X foram obtidos. Também obtivemos os difratogramas dos materiais não-calcinados e não-dopados.

Na Figura 1 vemos os difratogramas dos materiais não calcinados, dopados ou não com o íon Eu^{3+} . Nos métodos da combustão e Pechini, a dopagem com Eu^{3+} leva a materiais com menor cristalinidade em relação aos materiais não-calcinados obtidos pelo mesmo método, mostrando que o Eu^{3+} retarda o crescimento dos cristalitos de TiO_2 e, consequentemente, a transição de fase de anatase para rutilo, que ocorrem durante as etapas que envolvem altas temperaturas nestas rotas sintéticas.

A Figura 2 mostra os materiais calcinados a 800°C . Pode-se observar que a presença de Eu^{3+} nos

materiais obtidos pelo método da combustão e Pechini impede a conversão total a rutilo, o que é evidenciado pela presença dos picos associados à anatase nos materiais dopados.

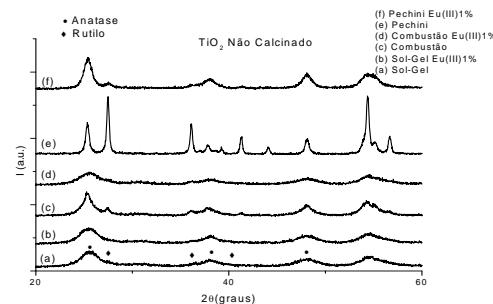


Figura 1: Difratogramas dos materiais não-calcinados.

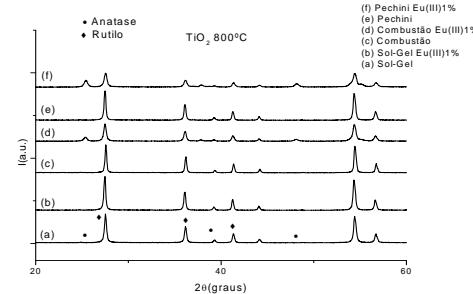


Figura 2: Difratogramas dos materiais calcinados a 800°C .

Conclusões

A presença de apenas 1% em mol de Eu^{3+} na estrutura de TiO_2 leva à formação de diferentes contribuições dos polimorfos. Nos materiais não calcinados preparados por combustão e Pechini, a presença do dopante estabiliza a anatase, que é sempre a fase inicialmente formada, por ser termodinamicamente mais estável em temperaturas mais baixas.

Assim, durante a etapa de calcinação das amostras obtidas por combustão e Pechini, a transição para rutilo é retardada, de modo que a anatase está presente no material final, mesmo após a etapa de calcinação.

Agradecimentos

CNPq, FINEP

¹ Vichi, F. M., Tejedor-Tejedor, M. I., Anderson, M. A.; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1762.

² K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras, *Applied Catalysis B: Environmental* **48** (2004) 83-93.

³ M. P. Pechini; *United State Patent Office*, 3.330.697, 1967.