

# Segregação superficial de MgO em nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

## (Surface excess on MgO-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles)

D. Gouvêa, B. H. Viana, J. Miagava

Laboratório de Processos Cerâmicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,  
Universidade de S. Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, S. Paulo, SP  
dgouvea@usp.br; bhernardov@gmail.com, joice.mgv@gmail.com

### Resumo

O TiO<sub>2</sub> tem sido objeto de diversos estudos devido ao seu excelente desempenho como fotocatalisador. Aditivos como o MgO têm sido introduzidos para melhorar o desempenho fotocatalítico do TiO<sub>2</sub>. No entanto, a físico-química destes sistemas de óxidos e suas relações com suas demais propriedades são pouco compreendidas. Neste trabalho, nanopartículas de xMgO-(1-x)TiO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,05) foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos a 500 °C por 15 h. Os resultados de difração de raios X mostraram que somente a fase anatásio é formada e que o tamanho de cristalito diminui com o aumento da concentração de MgO. A lavagem dos pós em solução aquosa de HNO<sub>3</sub> solubilizou grande parte do MgO evidenciando que ocorre excesso de superfície do aditivo. Análises de FTIR confirmaram 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.

### Abstract

Anatase has been the subject of several recent investigations partly as consequence of its interesting catalytic properties. Additives such as MgO have been introduced to improve the performance of the photocatalytic TiO<sub>2</sub>. However, the physical-chemistry of these oxides systems and their relationship with properties are poorly understood. In this work, nanoparticles of xMgO-(1-x)TiO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.05) were synthesized by the polymeric precursor method at 500 °C for 15 h. XRD results showed that only anatase phase was obtained and the crystallite size decreases with increased MgO concentration. Magnesia surface excess was calculated by washing powders with HNO<sub>3</sub> and the soluble Mg ions concentration determined by chemical analysis. FTIR analysis confirms that the acid washing modified the particle surface. Therefore, it is proposed that the reduction of the crystallite size occurs due to segregation of MgO on TiO<sub>2</sub> nanoparticles surfaces.

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

## INTRODUÇÃO

O TiO<sub>2</sub> tem sido extensivamente aplicado como fotocatalisador devido ao seu excelente desempenho e também em consequência do seu baixo custo e boa estabilidade química [1, 2]. Diversos trabalhos buscam melhorar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> por meio da introdução de aditivos, tanto de cátions como de ânions [3-5]. Contudo, poucos trabalhos têm sido realizados para entender os fenômenos de segregação na superfície de partículas de TiO<sub>2</sub> e como esse processo afeta a sua atividade catalítica [6-8].

Quando um aditivo é introduzido em um material cristalino podem ocorrer diferentes fenômenos que, em função do balanço energético final, resultam em diferentes condições de distribuição dos átomos. Duas condições finais podem ser consideradas: a difusão do aditivo para a rede cristalina formando uma solução sólida e a nucleação de uma segunda fase pelos íons participantes gerando um novo composto. Na condição em que há formação de uma solução sólida, pode-se considerar que a distribuição de

composição química não seja homogênea dentro da estrutura cristalina devido à segregação dos íons para as interfaces, principalmente para nanopartículas. A segregação, ou excesso de superfície, é uma condição onde os íons são distribuídos da superfície ao centro das partículas de forma gradual, sendo que a concentração superficial é superior à concentração no interior da estrutura cristalina (*bulk*). Ou seja, há um aumento de concentração do aditivo próximo às interfaces em um fenômeno equivalente aos observados em sistemas tensoativos. A segregação ocorre devido às condições energéticas do sistema e é, assim, termodinamicamente estável e não consequência da cinética de distribuição dos aditivos. A segregação ocorre em sistemas cristalinos iônicos como consequência de quatro fatores principais que geram diferentes contribuições para a entalpia de segregação: diferença de raios iônicos entre a matriz e o aditivo ( $\Delta H_i$ ), diferença de energia de superfície das duas fases ( $\Delta H_s$ ), diferença de valência entre os íons do soluto e do solvente ( $\Delta H_v$ ), e calor de formação da solução sólida ( $\Delta H_w$ ). Assim, a entalpia de segregação,  $\Delta H_{segr}$ , pode ser escrita como [9]:

$$\Delta H_{segr} = \Delta H_{\gamma} + \Delta H_{\omega} + \Delta H_{\varepsilon} + \Delta H_{\phi} \quad (A)$$

A diferença entre as energias de superfície,  $(\gamma_2 - \gamma_1)$ , das duas fases, representadas por fase 1 e fase 2, gera uma contribuição para o calor de segregação que é dada por [9]:

$$\Delta H_{\gamma} = (\gamma_2 - \gamma_1)A \quad (B)$$

onde,  $A$  representa a área da interface em questão. Já a diferença de raios iônicos gera um estresse elástico no sistema que é representado por [9]:

$$\Delta H_{\varepsilon} = \frac{24\pi K G r_1 r_2 (r_1 r_2)^2}{4G r_1 + 3K r_2} \quad (C)$$

onde,  $r_1$  e  $r_2$  são o raio do soluto e do solvente, respectivamente,  $G$  é o módulo de rigidez e  $K$  é o módulo de compressão. A contribuição do calor referente à interação soluto-solvente é dada por [9]:

$$\Delta H_{\omega} = \frac{\Delta H_m}{Z^* X_1^b X_2^b} \quad (D)$$

onde,  $\Delta H_m$  é o calor de mistura,  $Z^*$  é a fração do soluto na superfície do solvente, e  $X_1^b$  e  $X_2^b$  são as frações molares do solvente e do soluto no interior da estrutura, ou *bulk*, respectivamente.

As expressões anteriores podem ser utilizadas para qualquer mistura de sólidos cristalinos, principalmente para representar sistemas metálicos. Em sistemas iônicos, deve também se considerar as cargas efetivas dos íons e sua ação na camada de depleção. A contribuição para a entalpia de segregação nesse caso é representada pelo produto da carga elétrica do íon,  $q$ , da carga do elétron,  $e$ , e do potencial elétrico na camada de depleção,  $\Phi_{\omega}$ , e é representada por [9]:

$$\Delta H_{\phi} = -qe\Phi_{\omega} \quad (E)$$

Uma consequência direta da segregação em sistemas de óxidos é a diminuição da energia de superfície. Recentemente, autores vêm utilizando equações consagradas da termodinâmica de Gibbs para mostrar que, mesmo em sólidos, o efeito tensoativo ocorre quando existe segregação [9-14]. A relação leva em conta que a redução da energia de superfície do soluto,  $\sigma_0$ , é obtida pelo produto do excesso de superfície, (sendo 2 o soluto e 1 o solvente), pela entalpia de segregação,  $\Delta H_{\phi}$ , pelo uso da equação:

$$\sigma = \sigma_0 + \Gamma_1^2 \Delta H_{\phi} = \sigma_0 + \frac{n_2}{A_1} \Delta H_{\phi} \quad (F)$$

No modelo, a energia de superfície do solvente é diminuída com o incremento do número de íons segregados do soluto,  $n_2$ , na área do solvente,  $A_1$ , e é tanto maior quanto maior a entalpia de segregação (lembrando que esta última é negativa).

O excesso de superfície, dentre outras variáveis termodinâmicas do sistema, afeta tanto a nucleação como

o crescimento de partículas durante a cristalização. Na nucleação homogênea, quanto menor a energia de superfície, menor é o raio crítico da formação do núcleo ( $d_0^*$ ). Ao mesmo tempo, o crescimento das partículas formadas a partir desses núcleos tem uma cinética de coalescência reduzida, já que, para a maioria dos modelos de crescimento de partículas, o tamanho médio,  $d^n$ , é menor quanto menor a energia de superfície ou menor o coeficiente de difusão,  $D$ , para o mesmo tempo,  $t$ , e temperatura (Equação G, onde  $A$  é uma constante que depende da temperatura,  $T$ ). Como consequência, partículas são cada vez menores quanto maior for o excesso de superfície, gerando dessa maneira partículas muito pequenas e cineticamente estáveis.

$$d^n - d_0^n = A(T) D \sigma t \quad (G)$$

No caso do sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  espera-se que o limite de solubilidade seja baixo na temperatura de síntese, como previsto pelo diagrama de fases do sistema [15-17]. O fato dos cátions apresentarem cargas diferentes,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , além de eletronegatividades e raios iônicos significativamente distintos ( $r_{\text{Ti}} = 74,5$  pm;  $\chi_{\text{Ti}} = 1,54$ ; e  $r_{\text{Mg}} = 86,0$  pm;  $\chi_{\text{Mg}} = 1,31$ , sendo as eletronegatividades representadas na escala de Pauling) reforçam essa falta de compatibilidade entre os dois óxidos para a formação de soluções sólidas. No sistema  $\text{SnO}_2$ - $\text{MgO}$  a segregação superficial pode ser facilmente quantificada devido à alta solubilidade do  $\text{MgO}$  em água para pH menor que 7 e à temperatura ambiente [18]. Visto que o  $\text{SnO}_2$  é insolúvel em ácido [5], a lixiviação dos pós em ácido removeu íons  $\text{Mg}^{2+}$  da superfície e, por análise química, foi possível estimar a fração de  $\text{MgO}$  removida da superfície e o cálculo do excesso de superfície do  $\text{MgO}$  no  $\text{SnO}_2$  [14]. O objetivo desse trabalho foi então avaliar a segregação de  $\text{MgO}$  no  $\text{TiO}_2$  preparado pelo método dos precursores poliméricos por lavagens em soluções de  $\text{HNO}_3$  e observar a sua influência na estabilidade das fases cristalinas e do tamanho das nanopartículas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de  $x\text{MgO}-(1-x)\text{TiO}_2$ , sendo  $0,00 \leq x \leq 0,05$ , foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos [19] baseado no método Pechini [20]. 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 tratado 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

PANalytical, X'Pert PRO, com detector X'Celerator com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418$  nm) com passo de  $0,02^\circ$  por 50 s no intervalo de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ . A resolução do difratômetro foi determinada utilizando o padrão de  $CeO_2$  com a finalidade de obter os tamanhos de cristalitos e parâmetros de rede. Com os objetivos de caracterizar a superfície das partículas e avaliar a solubilidade em  $HNO_3$ , 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 da suspensão aquosa da amostra (1% em volume) com a solução 2 M de  $HNO_3$ . As amostras foram lavadas com solução 2 M de  $HNO_3$  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 nítrico sob agitação por 4 h. Após a lavagem em ácido nítrico, o pó foi lavado três vezes em água deionizada e seco em estufa a  $90^\circ C$  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 de FRX foram coletados com um equipamento Panalytical Axios Advanced em amostras prensadas. 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 (Fig. 1) apresentam somente picos característicos da fase anatásio. Além disso, observa-se que os picos têm suas intensidades diminuídas ao mesmo tempo em que ocorre o aumento da largura a meia altura com a concentração de MgO, indicando a redução do tamanho de cristalito. Os tamanhos de cristalitos calculados pelo método de Rietveld são apresentados na Fig. 2 e confirmam que o tamanho de cristalito é reduzido com a adição de MgO, diminuindo nas duas direções cristalográficas principais, demonstrando uma diminuição proporcional do tamanho de cristalito.

As mobilidades eletroforéticas dinâmicas das nanopartículas com  $x = 0,00, 0,05$  e  $0,10$  foram medidas em função do pH e são apresentadas na Fig. 3. Verifica-se que as superfícies das amostras se tornam muito básicas na presença de MgO, diferentemente do  $TiO_2$  puro que apresenta caráter ácido com ponto isoelétrico em torno de 5,0 [21]. Com a adição de  $HNO_3$ , a mobilidade eletroforética dinâmica aumenta e, a partir de um ponto de máximo, a mobilidade diminui. Esse comportamento da mobilidade sugere que inicialmente os íons  $H_3O^+$  adsorvem nas partículas aumentando a carga elétrica e, por consequência, a mobilidade eletroforética. Porém, a partir do máximo de mobilidade passa a ocorrer um aumento significativo da condutividade elétrica da dispersão (Fig. 3). Como a solubilidade do  $TiO_2$  é muito baixa nesse intervalo de pH, pode-se supor que o aumento da condutividade é função

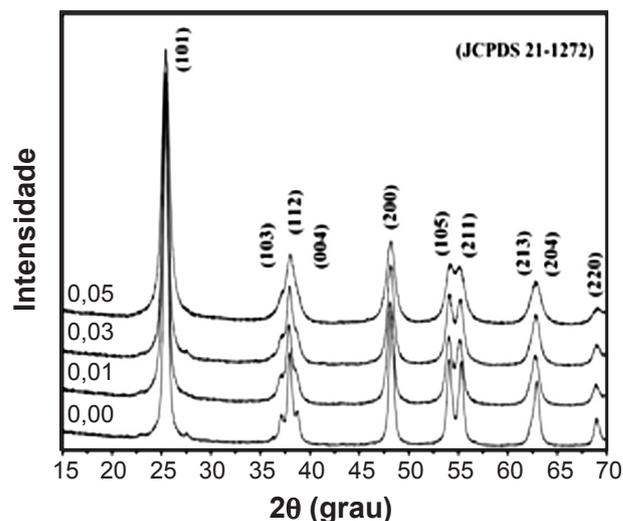


Figura 1: Difratogramas de raios X do  $xMgO-(1-x)TiO_2$  nanocristalino preparado a  $500^\circ C$  - 15 h. Todos os picos são referentes aos planos da fase cristalina anatásio (JCPDS 21-1272). [Figure 1: X-ray diffraction patterns of  $xMgO-(1-x)TiO_2$  nanocrystalline powders prepared at  $500^\circ C$  - 15 h. All peaks represent the anatase phase (JCPDS 21-1272).]

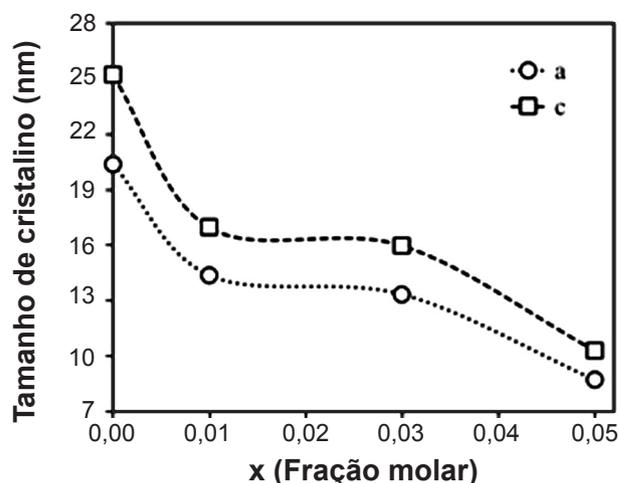


Figura 2: Tamanho de cristalito determinado por DRX em função da fração molar de MgO no  $xMgO-(1-x)TiO_2$  nanocristalino nas direções c e a (os erros são de 3%).

[Figure 2: Crystallite size obtained by XRD for  $xMgO-(1-x)TiO_2$  nanopowders in the c and a directions (estimated errors are 3%).]

exclusiva da solubilização do MgO. A partir do pH 4,3, a condutividade aumenta abruptamente devido à dissolução das partículas e ao aumento do número de íons dissolvidos, ao mesmo tempo que a mobilidade eletroforética diminui devido à compressão da dupla camada elétrica (Fig. 3).

Na Fig. 4 são apresentadas as frações molares na superfície que foram dissolvidas durante a lixiviação, e aquelas solúveis na rede cristalina (*bulk*) e, portanto, insolúvel na solução ácida por estar protegida pela estrutura do  $TiO_2$ . Estas últimas obtidas a partir dos resultados de FRX para as amostras antes e após a lavagem em  $HNO_3$ . Verifica-se que, para baixas concentrações, a maioria do aditivo está solúvel na rede. Já para concentrações elevadas, parece ocorrer uma

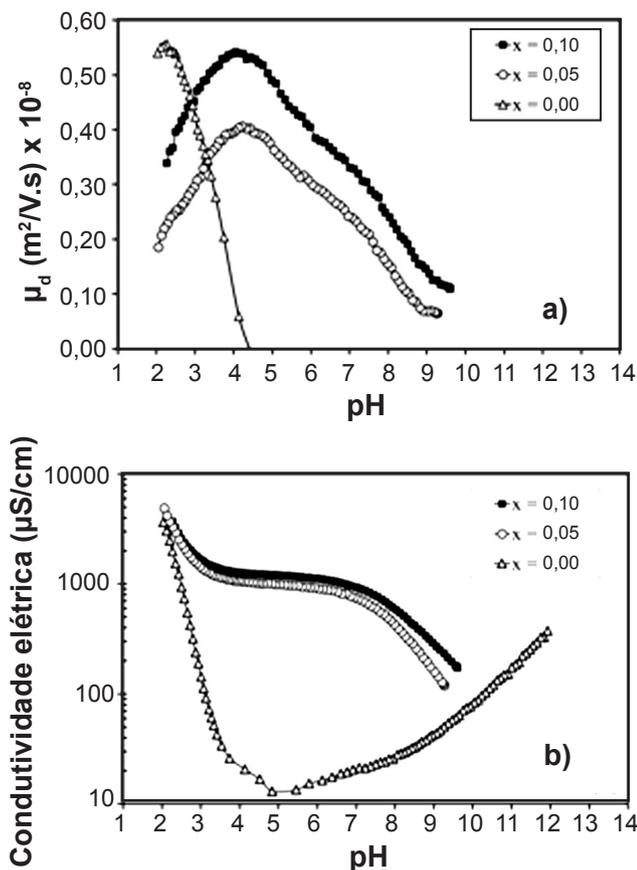


Figura 3: Mobilidade eletroforética dinâmica (a) e condutividade elétrica da dispersão (b) de pós de  $x\text{MgO}-(1-x)\text{TiO}_2$  nanocristalino em função do pH.

[Figure 3: Dynamic electrophoretic mobility (a) and electrical conductivity (b) of  $x\text{MgO}-(1-x)\text{TiO}_2$  nanopowders at different dispersion pH.]

saturação, onde cerca de 60% do aditivo estão solúveis e 40% se encontram na superfície. O excesso de superfície tem como consequência direta a redução da energia de superfície que leva à estabilização do tamanho das partículas, como pode ser previsto pela combinação das Equações F e G. Com isso, as partículas ficam mais estáveis e menos susceptíveis ao crescimento com a adição 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 cristais. Dessa forma, esses resultados indicam que ocorre segregação de MgO na superfície do  $\text{TiO}_2$ .

Na Fig. 5 são apresentados os espectros de DRIFT coletados de amostras de MgO e  $\text{TiO}_2$  puros, além da amostra de  $0,95\text{TiO}_2-0,05\text{MgO}$  antes e após a lavagem em  $\text{HNO}_3$ . Ao comparar o espectro do MgO puro ( $x = 1,00$ ) com o espectro do  $\text{TiO}_2$  puro ( $x = 0,00$ ), observa-se a vibração em  $3700\text{ cm}^{-1}$ , que é referente ao grupo hidroxila adsorvido [22-24], 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  $1430\text{ cm}^{-1}$  [22, 23], que não são observados na superfície do

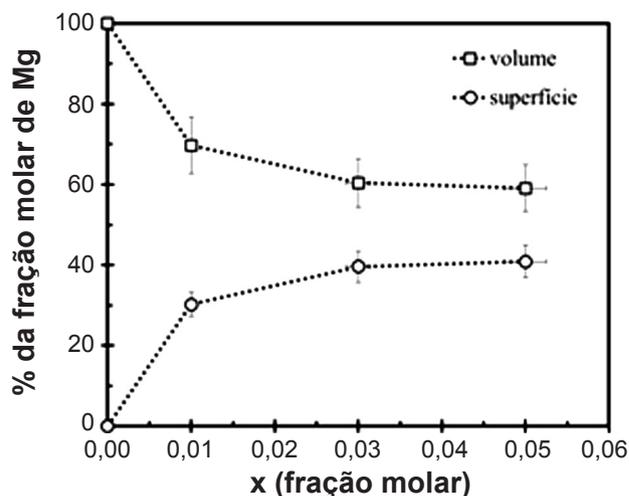


Figura 4: Fração molar de MgO solúvel na superfície e solúvel nas partículas determinada por FRX antes e após a lavagem em  $\text{HNO}_3$ . [Figure 4: Molar fraction of MgO at the nanopowders surfaces and soluble in the  $\text{TiO}_2$  bulk obtained by XRF after and before lixiviation with aqueous  $\text{HNO}_3$  solution.]

$\text{TiO}_2$ . O espectro do  $0,95\text{TiO}_2-0,05\text{MgO}$  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  $\text{TiO}_2$ . O espectro do  $0,95\text{TiO}_2-0,05\text{MgO}$  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 remoção parcial do MgO da superfície pelo  $\text{HNO}_3$ . É possível observar

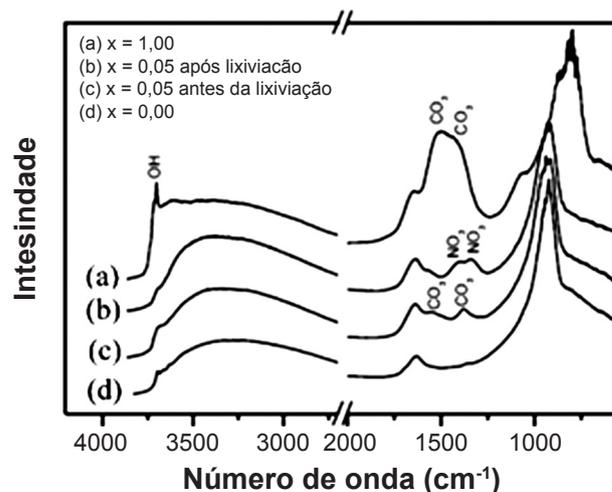


Figura 5: Espectros de DRIFT de  $x\text{MgO}-(1-x)\text{TiO}_2$ . Para  $x = 0,05$ , os espectros foram coletados antes e após a lavagem da amostra em  $\text{HNO}_3$ . OH: vibrações de grupo hidroxila adsorvido,  $\text{CO}_3$ : vibrações de grupo carbonato adsorvido,  $\text{NO}_3$ : vibrações de grupo nitrato adsorvido.

[Figure 5: DRIFT of  $x\text{MgO}-(1-x)\text{TiO}_2$  nanopowders. For  $x = 0,05$  powder, the spectra were obtained after and before the lixiviation with aqueous  $\text{HNO}_3$  solution. OH: hydroxyl adsorbed group vibration,  $\text{CO}_3$ : carbonate adsorbed group vibration,  $\text{NO}_3$ : nitrate adsorbed group vibration.]

ainda bandas correspondentes às vibrações do grupo nitrato remanescentes da lavagem em  $\text{HNO}_3$  [25].

Os espectros de DRIFT, além de indicar a remoção do  $\text{MgO}$  pela lavagem, evidenciam a alteração da superfície do  $\text{TiO}_2$  pelo  $\text{MgO}$ . Considerando os resultados de DRIFT associados às análises químicas realizadas antes e após a lavagem em ácido, sugere-se que ocorre segregação de  $\text{MgO}$  na superfície das partículas. Ainda, medidas de mobilidade eletroforética concordam com a hipótese de segregação ao revelar o caráter básico da superfície 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 DRX 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 [26, 27]. Dessa forma, a redução no tamanho de cristalito com o aumento da concentração de  $\text{MgO}$  pode estar relacionada com essa alteração. De acordo com o modelo de maturação de Ostwald, o tamanho da partícula no processo de coalescimento é função tanto da energia de superfície como do coeficiente de difusão [28]. Contudo, a adição de  $\text{MgO}$  ao  $\text{TiO}_2$  aumenta o número de vacâncias 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  $\text{MgO}$  é a redução na energia de superfície como consequência da segregação.

## CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que ocorre um excesso de  $\text{Mg}^{2+}$  na superfície das nanopartículas de  $x\text{MgO}-(1-x)\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Devido à segregação, a adição de  $\text{MgO}$  altera os grupos funcionais adsorvidos na superfície e o caráter ácido da superfície do  $\text{TiO}_2$ . Além disso, o tamanho de cristalito é reduzido com o aumento da concentração de  $\text{MgO}$ , o que pode estar relacionado com a alteração da energia de superfície.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo financiamento de projeto individual (proc. 2013/23209-2) e pela bolsa de IC (proc. 2013/23134-2) e J.M. agradece à CAPES pela bolsa de doutorado.

## REFERÊNCIAS

[1] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 5-8 (2003) 53-229.  
 [2] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, Surf. Sci. Rep. **63**, 12 (2008) 515-582.  
 [3] G.C. Vasquez, M.A. Peche-Herrero, D. Maestre, A. Cremades, J. Ramirez-Castellanos, J. M. Gonzalez-Calbet,

J. Piqueras, J. Phys. Chem. C **117**, 4 (2013) 1941-1947.  
 [4] R.D. Santos, G.A. Faria, C. Giles, C.A. P. Leite, H.D. Barbosa, M.A.Z. Arruda, C. Longo, ACS Appl. Mater. Int. **4**, 10 (2012) 5555-5561.  
 [5] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, J. Mater. Sci. **46**, 4 (2011) 855-874.  
 [6] A. Matioli, J. Miagava, D. Gouvêa, Cerâmica **58** (2012) 53-57.  
 [7] J. Miagava, A.L. Silva, A. Navrotsky, R.H.R. Castro, D. Gouvêa, J. Am. Ceram. Soc. **99**, 2 (2016) 638-644.  
 [8] J. Miagava, A. Rubbens, P. Roussel, A. Navrotsky, R.H.R. Castro, D. Gouvêa, J. Am. Ceram. Soc. **99**, 2 (2016) 631-637.  
 [9] P. Wynblat, R.C.M. Cune, "Surface Segregation in Metal Oxides", Vol. 47: Amsterdam (1988) 247-79.  
 [10] F. Liu, Z. Chen, W. Yang, C.L. Yang, H.F. Wang, G.C. Yang, Mater. Sci. Eng. A-Struct. **457**, 1-2 (2007) 13-17.  
 [11] F. Liu, R. Kirchheim, J. Cryst. Growth. **264**, 1-3 (2004) 385-391.  
 [12] C.H. Chang, M.M. Gong, S. Dey, F. Liu, R.H.R. Castro, J. Phys. Chem. C **119**, 11 (2015) 6389-6397.  
 [13] L.J. Wu, S. Dey, M.M. Gong, F. Liu, R.H.R. Castro, J. Phys. Chem. C **118**, 51 (2014) 30187-30196.  
 [14] D. Gouvea, G.J. Pereira, L. Gengembre, M.C. Steil, P. Roussel, A. Rubbens, P. Hidalgo, R.H.R. Castro, Appl. Surf. Sci. **309** (2014) 306.  
 [15] G. Eriksson, A.D. Pelton, Metall. Trans. B **24**, 5 (1993) 795-805.  
 [16] G. Kimmel, J. Zabicky, Sol. St. Phen. **140** (2008) 29-36.  
 [17] E. Woermann, B. Brezny, A. Muan, Am. J. Sci. **267-A** (1969) 463-479.  
 [18] R.L. Segall, R.S.C. Smart, P.S. Turner, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **74** (1978) 2907-2912.  
 [19] P.A. Lessing, Am. Ceram. Soc. Bull. **68**, 5 (1989) 1002-1007.  
 [20] M.P. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor", in Sprague Electric Co. (1967).  
 [21] M. Kosmulski, J. Colloid Interf. Sci. **337**, 2 (2009) 439-448.  
 [22] K. Mageshwari, S.S. Mali, R. Sathyamoorthy, P.S. Patil, Powder Technol. **249** (2013) 456-462.  
 [23] Z. Bazhan, F.E. Ghodsi, J. Mazloom, B Mater. Sci. **36**, 5 (2013) 899-905.  
 [24] G.E. Ewing, J. Phys. Chem. B **108**, 41 (2004) 15953-15961.  
 [25] U.M. Biermann, B.P. Luo, T. Peter, J. Phys. Chem. A **104**, 4 (2000) 783-793.  
 [26] R.H.R. Castro, P. Hidalgo, R. Muccillo, D. Gouvea, Appl. Surf. Sci. **214**, 1-4 (2003) 172-177.  
 [27] D. Gouvea, G.J. Pereira, L. Gengembre, M.C. Steil, P. Roussel, A. Rubbens, P. Hidalgo, R.H.R. Castro, Appl. Surf. Sci. **257**, 9 (2011) 4219-4226.  
 [28] L. Ratke, P.W. Voorhees, *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Materials Processing*, New York (2002) xi, 295p.  
 (Rec. 03/02/2016, Rev. 28/04/2016, Ac. 23/05/2016)