

## CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E QUÍMICA DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub> DOPADO COM PRATA DEPOSITADO SOBRE VIDRO

Caroliny Fernandes de Carvalho<sup>1</sup> (IC), Danilo Roque Huanca (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

**Palavras-chave:** Dióxido de titânio. E<sub>gap</sub>. TiO<sub>2</sub>. semiconductor. prata.

### Introdução

Dentro de pesquisas recentes na área de nanomateriais, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) se mostra um semiconductor promissor devido a suas propriedades fotocatalíticas. Um exemplo disto, é a utilização de filmes finos de TiO<sub>2</sub>, um material fotocatalítico de relativo baixo custo. Contudo, o TiO<sub>2</sub> possui um *gap* de energia (E<sub>gap</sub>) alto e alta recombinação de pares e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>, o que torna sua eficácia fotocatalítica baixa. Assim, para melhorar sua eficiência na região do visível, a solução de TiO<sub>2</sub> via sol-gel, foi dopada com diferentes concentrações de prata (Ag). A Ag é um material catalítico, cujo objetivo é de diminuir o E<sub>gap</sub> do semiconductor, logo, aumentando a atividade fotocatalítica do catalizador na região do visível. Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades ópticas, morfológicas e estruturais de filmes finos de TiO<sub>2</sub>:Ag depositados sobre substrato de vidro, a fim de perceber mudanças nas características fotocatalíticas desses filmes.

### Metodologia

#### Preparação das amostras

Substratos de vidro para microscopia com (1,508 ± 0,005) mm de espessura foram empregadas para a deposição do TiO<sub>2</sub>. Essa espessura foi medida com um micrômetro. A seguir, os substratos foram limpadados com detergente neutro e produto de limpeza Sapolio Radium composto por Benzeno Sulfonato de Sódio (C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>SO<sub>3</sub>), entre outros, para remoção de impurezas orgânicas, ao passo que para a remoção de impurezas inorgânicas empregou-se uma solução de Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Em seguida, estes foram enxaguados com água destilada até que todos os resíduos fossem eliminados. Com as lâminas de vidro limpas e secas, as soluções de TiO<sub>2</sub> sol-gel dopadas com concentrações 0,0%, 0,1%, 0,5% e 1,0% de Ag foram, respectivamente, depositadas sobre eles via o método *doctor blade coating*. Depois, as amostras foram deixadas para secagem por mais de 24h até serem submetidas a calcinação. Cada conjunto de amostras foram levados ao forno durante meia hora. O primeiro conjunto (X1 à X4) foi elevado a temperatura de 350°C e o segundo (X5 à X8) a de 450°C. Após o recozimento, a espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub> dopadas com prata

(TiO<sub>2</sub>:Ag), foram medidas ainda usando o micrômetro. Para esse fim, a espessura total do filme com o substrato foi medida e depois subtraiu-se a espessura do substrato. Os resultados foram registrados na Tabela 1

Tabela 1 – Espessura dos filmes finos de TiO<sub>2</sub>:Ag

Nº	%Ag	Temperatura de recozimento	Espessura do TiO <sub>2</sub> (mm)
X1	0,0	350 °C	0,057 ± 0,007
X2	0,1	350 °C	0,003 ± 0,007
X3	0,5	350 °C	0,003 ± 0,007
X4	1,0	350 °C	0,003 ± 0,007
X5	0,0	450 °C	0,007 ± 0,007
X6	0,1	450 °C	0,010 ± 0,007
X7	0,5	450 °C	0,007 ± 0,007
X8	1,0	450 °C	0,007 ± 0,007

### Caracterização óptica

A seguir as amostras foram caracterizadas opticamente por meio da medida de absorbância a fim de determinar o a largura da banda proibida (E<sub>gap</sub>). Para isso, empregou-se um espectrofotômetro (UV-Visível) na faixa de comprimento de onda (λ) entre 190 - 600 nm. Segundo a literatura (Swinehart, 1962), a Lei de Beer-Lambert (Equação 1) relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por ela, obtemos o coeficiente de absorção α, que se relaciona com a espessura do filme e a absorbância A do material. A absorbância é a fração de luz que é absorvida pela espessura do material. Esta está relacionada com o logaritmo da transmitância ( $T = \frac{I}{I_0}$ ) por meio da Equação 2 e é característico de cada material.

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (1)$$

$$A = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (2)$$

onde I<sub>0</sub> é a luz incidida e I é a luz transmitida. Logo, como citado, a intensidade de luz absorvida depende do meio através da qual viaja a luz, logo, depende das características estruturais do material, bem como também da espessura (x), assim temos que a relação entre a absorbância e o coeficiente de absorção é

$$\alpha = 2,302 \frac{A}{x}, \quad (3)$$

Visto que  $\alpha$  é característica do material através da qual viaja a luz, no caso dos semicondutores é possível calcular seu  $E_{gap}$ . Para esse propósito, emprega-se o método conhecido como *Tauc Plot* que consiste em realizar o ajuste linear da curva  $h\nu$  versus  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  (Equação 4), onde  $h\nu$  é a energia do feixe de luz incidente e o expoente denota a natureza da transição, sendo elas do tipo direto ou indireto (Davis e Mott, 1970)

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_{gap}) \quad (4)$$

Por outro lado, para o cálculo do diâmetro efetivo,  $d$ , das nanopartículas de Ag embutidas dentro dos filmes de TiO<sub>2</sub>:Ag, empregou-se o espectro de absorção seguindo o método proposto por Haiss et al. (2007), expresso na Equação 5.

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{SPR} - \lambda_0}{L_1}\right)}{L_2} \quad (5)$$

Onde  $\lambda_{SPR}$  e  $\lambda_0$  são o comprimento de onda onde ocorre o ponto de máxima absorção e ponto de mínima absorção, respectivamente. Já os parâmetros  $L_1 = 6,53$  e  $L_2 = 0,0216$  e foram adotados a partir da comparação entre o tamanho da partícula medida via microscopia eletrônica de transmissão com os obtidos via absorção (Haiss et al., 2007).

### Caracterização estrutural e química

A análise morfológica dos filmes de TiO<sub>2</sub>:Ag foi com ajuda do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Carl Zeiss Modelo EVO MA 15, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Instituto de Engenharia Mecânica (LCE/IEM – UNIFEI). Este equipamento foi também empregado para a análise da composição elemental dos filmes finos, por meio da espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). Adicionalmente, a caracterização da formação de fases cristalinas nos filmes de TiO<sub>2</sub>:Ag foi feito por meio do difratômetro de raios-X de alta resolução X'pert PRO da PANalytical, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/IEM – UNIFEI). Este emite um feixe de radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) de  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$  e, para esta coleta de dados, foi usado o intervalo de  $2\theta = 20^\circ$  a  $80^\circ$  e tempo de varredura de  $0,5 \text{ s/passado}$ .

## Resultados e discussão

### Análise óptica

A Figura 1 apresenta o espectro de absorção na região UV-Visível da amostra X8, onde observa-se claramente o pico de máxima absorção localizada entorno de 310 nm.

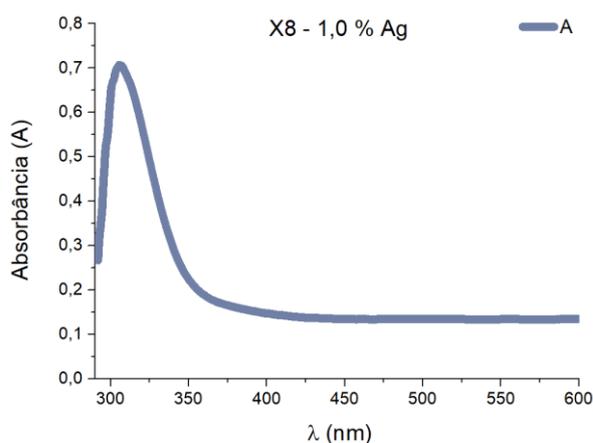


Figura 1 – Curva de absorbância versus por comprimento de onda ( $\lambda$ ), do filme de TiO<sub>2</sub> dopado com 1,0% Ag.

Usando a Equação 3, obteve-se o coeficiente  $\alpha$  e este foi substituído na Equação 4. Portanto, com isso, pôde ser efetuado o Tauc Plot para o cálculo do  $E_{gap}$ , como mostrado na Figura 2, e cujos resultados são mostrados na Tabela 2.

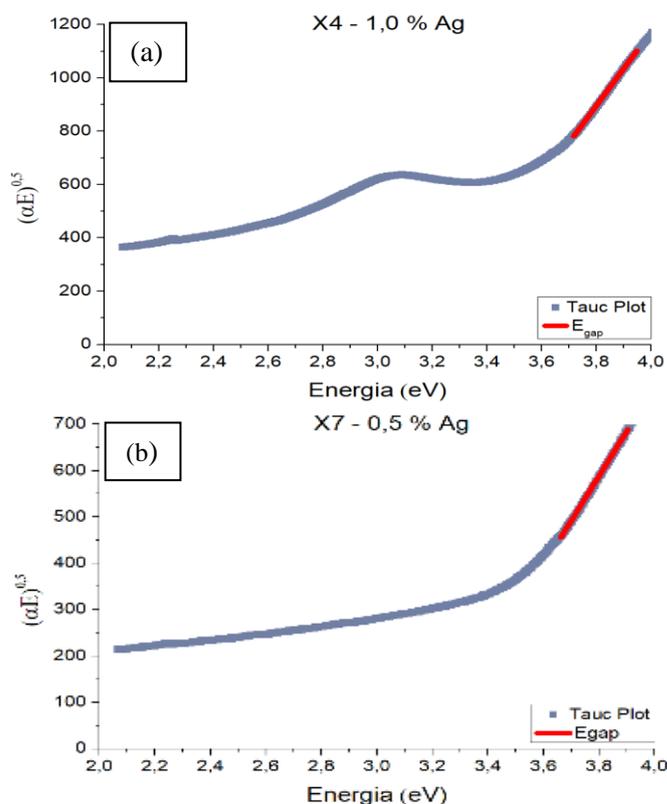


Figura 2 – Tauc Plot (TiO<sub>2</sub>:Ag) para o cálculo do  $E_{gap}$  das amostras (a) X4 e (b) X7.

Tabela 2 –  $E_{gap}$  (eV) em função da concentração de Ag.

Ag	N°	$E_{gap}$	N°	$E_{gap}$
0,0	X1	$3,373 \pm 0,049$	X5	$3,333 \pm 0,063$
0,1	X2	$3,872 \pm 0,492$	X6	$3,478 \pm 0,043$
0,5	X3	$3,260 \pm 0,013$	X7	$3,190 \pm 0,018$
1,0	X4	$3,153 \pm 0,020$	X8	$3,130 \pm 0,011$

Os valores medidos neste trabalho encontram-se próximo do valor encontrado na literatura  $E_{gap} = 3,2$  eV (Litter, 1999). Entretanto, a divergência entre si está associada com a presença das nanopartículas de prata, pois quanto maior é a concentração menor é a  $E_{gap}$  se comparado com aquele medido no filme sem dopagem (0 % Ag), caindo de aproximadamente 3,373 para 3,153 eV, para o caso das amostras recozidas a 350 °C, ao passo que cai de 3,333 para 3,130 eV, para o lote recozido a 450 °C.

Por outro lado, a quantificação do tamanho das nanopartículas por meio do espectro mostrado na Figura 3, mostra que o tamanho das nanopartículas tem dependência da temperatura, uma vez que tamanhos maiores foram medidos nas amostras recozidas a 450 °C (amostras X5 a X8), como se mostra na Tabela 3.

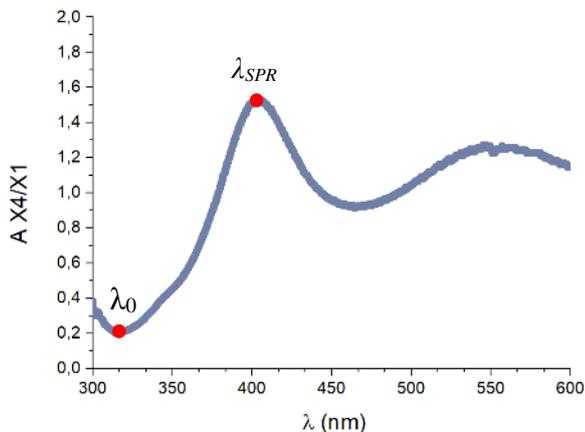


Figura 3 – Espectro de absorção da razão X4/X1 para a determinação do tamanho das nanopartículas.

Tabela 3 – Tamanho das nanopartículas de Ag.

	X1	X2	X3	X4
d(nm)	23,4	32,5	31,6	31,5
	X5	X6	X7	X8
d(nm)	31,5	30,3	32,5	32,6

Ao compararmos o  $E_{gap}$  medido nas amostras não dopadas, observa-se que a diminuição do  $E_{gap}$  parece estar associada com a presença delas dentro da matriz do filme de  $TiO_2$ , porém não parece existir alguma correlação com o tamanho delas. Apesar desse fato, observou-se que o tamanho dessa nanopartícula se encontra dentro da faixa de valores reportados na literatura (Syafiuddin et al., 2017).

### Caracterização estrutural e química

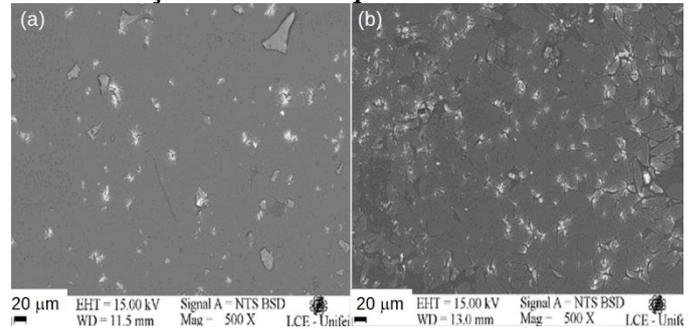


Figura 4 – Imagens MEV da superfície das amostras (a) X4 e (b) X8, ambas dopadas com 1,0% Ag

Na Figura 4a é apresentada a imagem MEV da amostra X4, ao passo que a Figura 4b corresponde à amostra X8, ambos com ampliação de 500X. Verifica-se que ocorreu a formação do filme fino, porém ele apresenta alguns defeitos na superfície, que surgiram devido ao processo de calcinação. Acredita-se que um processo rápido de calcinação provocou a erupção do filme em alguns pontos para a evaporação dos solventes presentes na solução sol-gel. Uma alternativa possível para isto é a secagem do filme em baixa temperatura (~60°C) durante um intervalo de tempo mínimo de 12h para a completa secagem dos solventes e a não formação de gases que provocam a rachadura nos filmes.

Além disso, é possível verificar alguns aglomerados mais claros que são compostos principalmente de Ag, o que podem ser confirmados no EDS apresentado na Figura 5.

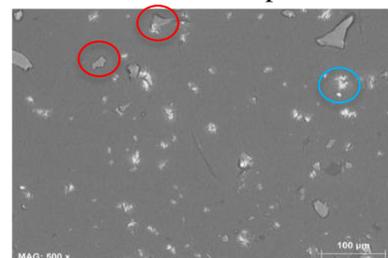


Figura 5 – Imagem MEV mostrando a região da análise EDS da amostra X4.

As regiões circulares em vermelho marcam lascas de titânio (Ti), o que pode ser observado mediante das imagens do mapeamento EDS (Figura. 6). Já a parte circular em azul releva a presença de Ag na região, com porcentagem atômica de 3,38%, segundo revelado pela quantificação das amostras via difração de raios-X e EDS (Figura 7). A presença dos diferentes elementos no espectro EDS, tais como Na, Mg, Si, Ca e O é atribuído à composição química do substrato (veja figura embutida que corresponde à amostra X4, como exemplo), razão pela qual aparece em todas as amostras, como se vê na Tabela 4, embora que em algumas amostras parece não

existir Ti ou até mesmo Ag. A aparente ausência de Ag e atribuído à formação de aglomerados de Ag em forma localmente dispersa, como indicado na Figura 5.

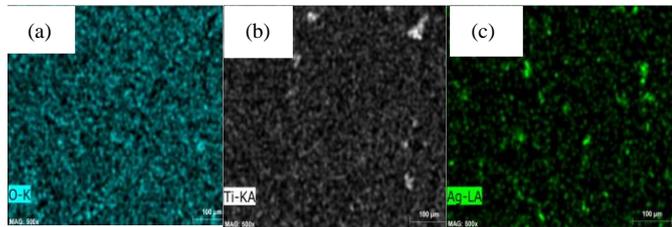


Figura 6 – Imagem EDS *mapping* da amostra X4 - Ag 1,0%; (a) Oxigênio, (b) Titânio e (c) Prata.

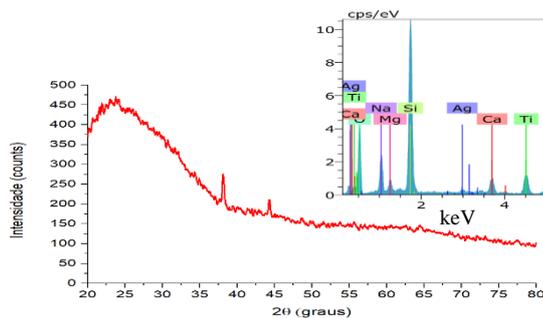


Figura 7 – Difratoograma da amostra X8 (1% Ag) recozida a T = 450 °C). Na imagem embutida, espectro EDS da amostra X4 (T = 350 °C).

Tabela 4 – Composição atômica dos elementos (%).

at. %	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
O	48,9	47,9	54,9	55,8	46,4	46,2	57,3	50,4
Na	7,0	7,2	8,54	7,9	6,3	5,9	7,3	5,2
Mg	1,7	1,7	2,1	1,9	1,5	1,4	2,0	1,5
Si	22,2	20,6	25,9	23,6	19,2	17,7	23,2	18,5
Ca	2,7	3,3	3,8	3,6	2,2	2,7	2,8	2,4
Ti	5,8	3,3	4,6	6,8	3,9	3,9	-	5,2
Ag	-	-	-	0,3	-	-	-	0,5

Por outro lado, a análise via DRX mostrou um espectro característico de amostras amorfa com a presença de uma lombada em torno de  $2\theta = 23^\circ$ , associada às lascas nos filmes que expõem o substrato de vidro. Contudo, conseguimos observar pequenos picos na amostra X8 em  $2\theta = 23,77^\circ$ ;  $38,15^\circ$  e  $44,33^\circ$ , os quais correspondem à fase cristalina da Ag (Chao Ma et al., 2017).

### Conclusões

Filmes finos de  $\text{TiO}_2$  dopados com Ag foram depositados em substrato de vidro a fim de aprimorar o efeito fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  para sua aplicação em diversas áreas. Com o MEV, foi observado a composição química e estrutural dos filmes finos. Suas espessuras variam entre 0,003 e 0,057 mm, sendo a amostra de maior espessura a

X1. Também foi observado a presença de defeitos na superfície, provavelmente devido ao rápido processo de calcinação que levou erupções nos filmes. A análise óptica mostrou a possível formação de anatase, devido aos valores de  $E_{\text{gap}}$  obtidos (Tabela 2) que batem com o valor encontrado na literatura de 3,2 eV (Litter, 1999), apesar que esse  $E_{\text{gap}}$  diminuiu na presença das nanopartículas, visto que menores valores de  $E_{\text{gap}}$  foram medidos para o caso das amostras com maior dopagem com Ag. As amostras calcinadas à temperatura de  $450^\circ\text{C}$  também mostraram uma pequena diminuição do  $E_{\text{gap}}$  comparadas às que foram calcinadas à  $350^\circ\text{C}$ . Isso pode ter ocorrido pela a reestruturação cristalina, causada pelo aquecimento das amostras, levando a filmes mais compactos com menor transmitância. Já a análise DRX mostrou que embora a amostra tenha sido recozida por meia hora a  $350^\circ\text{C}$  ou  $450^\circ\text{C}$ , essas condições não foram suficientes para a formação da fase cristalina, razão pela qual apenas os picos da prata foram observados.

### Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo seu financiamento através do Programa PIBIC, o que viabilizou este projeto de pesquisa. Também agradeço ao Instituto de Física e Química da UNIFEI pela infraestrutura cedida, bem como aos seus docentes, em especial ao Prof. Dr. Danilo Roque Huanca pelo seu apoio e orientação.

### Referências

- CHAO, M. et al. Synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> core-shell nanowires with enhanced stability of photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 14, p. 10715–10719, 30 mar. 2017.
- DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical Magazine**, v. 22, n. 179, p. 0903–0922, nov. 1970.
- HAISS, W. et al. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-vis Spectra. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 11, p. 4215–4221, jun. 2007.
- LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2-3, p. 89, 1999.
- SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert Law. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 7, p. 333, jul. 1962.
- SYAFIYUDDIN, A. et al. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 64, n. 7, p. 732–756, 8 jun. 2017.