

INFLUÊNCIA NA FOTOLUMINESCÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 A PARTIR DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO/CÁTION METÁLICO VIA MÉTODO PECHINI

Dagoberto S. Araújo^{1*}, Pascally M. A. G. Araújo¹, Ana Cristina F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

*dagobertoufcg@gmail.com

RESUMO: Neste trabalho reportamos a preparação de nanopartículas de TiO_2 via método Pechini visando avaliar a influência do aumento da proporção estequiométrica entre ácido cítrico/cátion metálico na fotoluminescência. Todas as amostras de dióxido de titânio foram avaliadas suas características ópticas por determinação de banda gap e ensaios de emissão e excitação. Os valores de banda gap determinados a partir de ensaios de refletância difusa e método gráfico de Tauc não mostraram variações significativas com o aumento da concentração, variando de 3,00 a 2,97eV. Na avaliação de fotoluminescência verificou-se nos espectros de emissão do TiO_2 obtido mediante a sua excitação a um comprimento de onda de 440 nm, máxima intensidade na amostra 3:1 ao passo que nos espectros de excitação das mesmas amostras mediante a sua emissão a um comprimento de onda de 538 nm com máxima intensidade na amostra 2:1.

Palavras chaves: TiO_2 , método Pechini, fotoluminescência.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio é um dos materiais semicondutores mais promissores e estudados da atualidade onde suas aplicações se direcionam a pesquisas relacionadas a aplicações como conversão de energia solar, a catálise, pigmentos, e a pureza de ar/água, além de muitas outras utilidades [1][2][3][4]. Para a síntese do TiO_2 em laboratório, existem diversas metodologias para as quais é possível a sua obtenção podendo citar o método sol-gel[5], síntese hidrotérmica [6], técnica de eletrofição[7] e método Pechini [8]. Apesar de haver pesquisas de TiO_2 para diversas áreas, há poucos estudos com relação ao dióxido de titânio puro voltado para fotoluminescência, logo neste trabalho terá como objetivo sintetizar três amostras de nanopartículas de TiO_2 via método Pechini variando a razão molar entre ácido cítrico/cátion metálico nas proporções de 1:1, 2:1 e 3:1 e verificar a influência dessa variação de concentração nas propriedades ópticas, avaliando a determinação de banda gap e a fotoluminescência por meio de ensaios técnicos de emissão e excitação.

METODOLOGIA

As amostras foram sintetizadas por meio reacional entre ácido cítrico com isopropóxido de titânio e adição de etilenoglicol na proporção 40/60% em massa, adotando o método experimental introduzido inicialmente por Pechini (1967) [9] adaptado para obtenção de nanopartículas. Foram obtidas cinco amostras de TiO_2 nas razões molares entre ácido cítrico/cátions metálicos de 1:1, 2:1 e 3:1.

As amostras resultantes da síntese foram avaliadas suas propriedades ópticas, onde para obtenção dos valores da energia de banda gap foi utilizado o Espectrômetro UV-VIS modelo UV-2550 da marca Shimadzu com um acessório para medidas de refletância difusa, obtendo-se assim um gráfico de absorvância versus comprimento de onda característico da amostra e em seguida utilizou-se o método gráfico de Tauc para determinação dos valores da energia de banda gap em

triplicata para todas as amostras. Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos usando-se uma lâmpada de xenônio (150W) para fazer a excitação num espectrofotômetro (Raman Jobin-Yvon U-1000 modelo H-10), com monocromador duplo (Jobin Yvon modelo U1000) de 1m.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 encontra-se ilustrado as curvas de absorvância em função da energia (eV) das diferentes amostras de TiO₂, para cálculo da banda gap, usando o plot de Tauc.

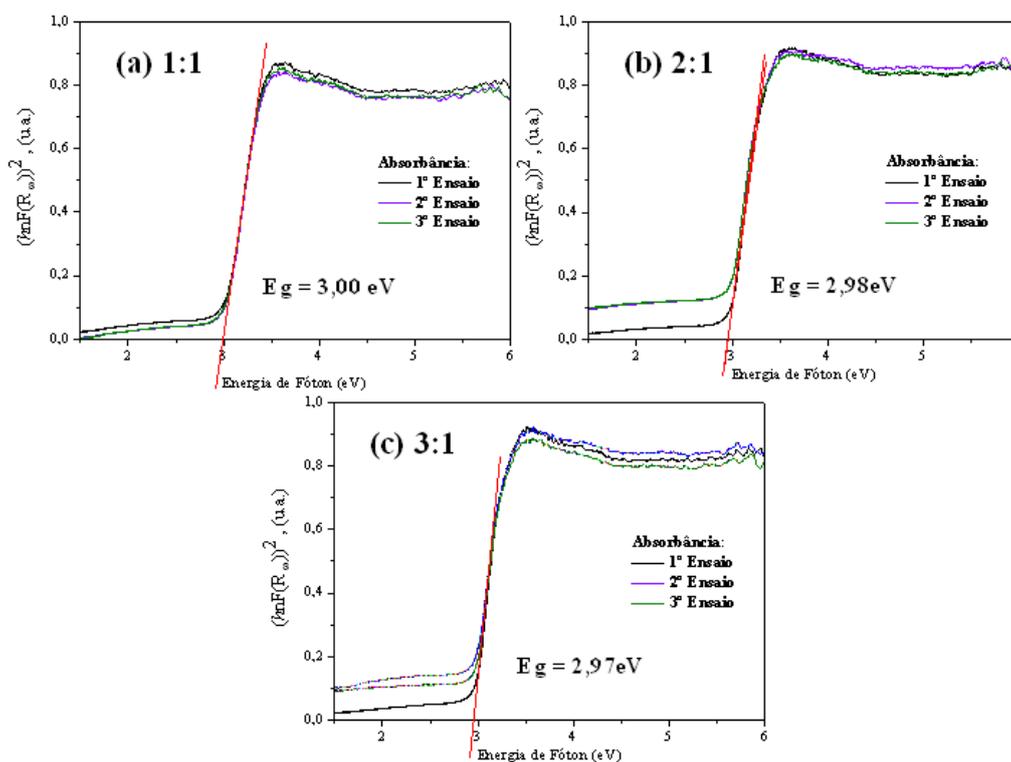


Figura 1 – Gráfico da absorvância em função da energia do fóton (eV), para a determinação do E_{gap} das amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1 e (c) 3:1.

As amostras 1:1, 2:1 e 3:1 resultaram em valores aproximados para a energia de “band gap” de 3,00; 2,98 e 2,97eV, respectivamente, indicando que o aumento progressivo da concentração de ácido cítrico em relação aos íons de titânio no método Pechini não ocorre variações significativas de banda gap. Porém observa-se que a amostra com maior percentual da fase anatásio (94,70%) apresentou o maior valor da banda gap, seguindo de uma pequena redução de 1% para a amostra 2:1 com 87,76% da fase anatásio e depois fica constante independente do teor das fases rutilo e anatásio presentes.

Comparando esses valores com os resultados reportado por Ribeiro *et al.* (2013)[10] quando sintetizou TiO₂ nas proporções entre ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 para estudos sobre fotocatalise, verifica-se que o percentual da fase presente anatásio e/ou rutilo interfere no valor da banda gap. Ribeiro et al. (2013)[10] mostrou que para a fase 100% anatásio o valor de banda gap foi de 3,21 eV para a amostra com relação ácido cítrico:cátions metálicos de 2:1, enquanto que para as amostras com relação ácido cítrico:cátions metálicos 3:1, 4:1 e 5:1 para 3,09, 3,09 e 3,11 eV, contendo a presença associada das fases rutilo e anatásio houve uma discreta redução. Comportamento semelhante foi observado nesse trabalho.

Outro parâmetro que pode influenciar o valor da banda gap é a temperatura, pois esta causa transformação de fase anatásio para rutilo mesmo para concentração de ácido cítrico:cátions metálicos constante. Esse comportamento foi reportado por Zoccal et al. (2010)[11] quando sintetizou TiO₂ pelo método Pechini na proporção entre ácido cítrico e cátion metálico de 3:1, variando apenas a temperatura de calcinação com valores de 400 e 900°C. Os autores reportaram uma redução no valor da banda gap de 3,09 e 2,92 eV, ou seja, o “gap” do TiO₂ diminui por com o aumento da temperatura pelo aumento da concentração de fase rutilo em detrimento a fase anatásio.

Os espectros de emissão do TiO₂ obtido mediante a sua excitação a um comprimento de onda de 440 nm estão ilustrado na Figura 2.

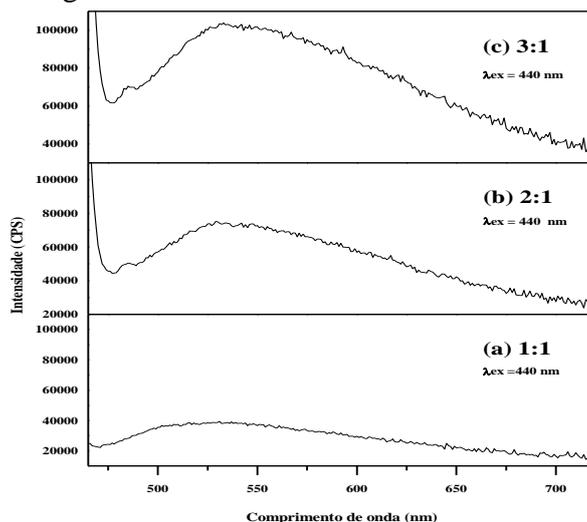


Figura 2 – Espectro de Emissão das amostras de TiO₂ variando a razão entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1 e (c) 3:1 obtidas via método Pechini.

Por meio do espectro de emissão observa-se que todas as amostras de concentração: 1:1; 2:1 e 3:1 apresentam bandas de emissão de máxima intensidade em 537, 529 e 533 nm. Entre as bandas do espectro de emissão destaca-se a banda cuja maior intensidade deu-se na concentração de 3:1, em 533 nm. Na Tabela 1, encontra-se o comprimento de onda referente à máxima intensidade do TiO₂.

Tabela 1 – Comprimento de onda referente à máxima intensidade das amostras de TiO₂ a partir de seus espectros de emissão.

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Intensidade máxima (cps)
1:1	537	3,91 x 10 ⁴
2:1	529	7,52 x 10 ⁴
3:1	533	1,04 x 10 ⁵

Observa-se que independente da concentração avaliada de TiO₂, o comprimento de onda das concentrações avaliadas deu-se entre 529-537 nm e a intensidade máxima nessa faixa de comprimento de onda não seguiu um aumento gradativo conforme o aumento da concentração, sendo que a intensidade máxima apresentou uma pequena variação, sobretudo nas concentrações 1:1 e 2:1.

O espectro de excitação do dióxido de titânio foi obtido mantendo a emissão em torno de 538 nm. Por meio da Figura 3 observa-se a presença de bandas fracas de intensidade máxima em: 450, 451 e 450 nm. Sendo que a banda de maior intensidade deu-se em 451 nm, na concentração de 2:1. As bandas de menor intensidade que podem ser observadas no espectro de excitação deve-se a presença de defeitos abaixo da banda de condução, visto que, a ocorrência de defeitos de

semicondutores surge em níveis de profundidade dentro da banda-gap. Basicamente o TiO_2 apresenta quatro tipos de defeitos: intersticial, vacância de titânio, intersticial de oxigênio e vacância de oxigênio. Todos eles têm energia muito baixa e são responsáveis pelas pequenas bandas observadas no espectro de excitação. Por meio da Tabela 2, apresentam-se o comprimento de onda referente a máxima intensidade do TiO_2 .

Tabela 2 – Comprimento de onda referente a máxima intensidade das amostras de TiO_2 a partir de seus espectros de excitação.

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Intensidade máxima (cps)
1:1	450	$3,41 \times 10^4$
2:1	451	$1,53 \times 10^5$
3:1	450	$9,60 \times 10^4$

Observa-se que independente da concentração avaliada de TiO_2 , o comprimento de onda das concentrações avaliadas deu-se entre 450-451 nm e a intensidade máxima nessa faixa de comprimento de onda não seguiu um aumento gradativo conforme o aumento da concentração, sendo que a intensidade máxima apresentou uma pequena variação, sobretudo nas concentrações 1:1 e 4:1.

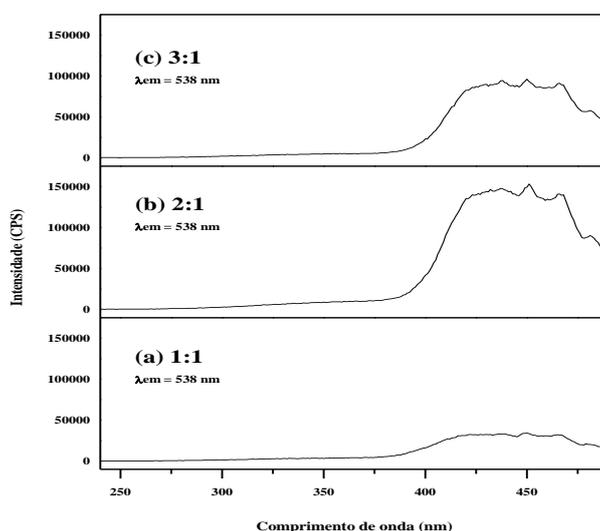


Figura 3 – Espectro de Excitação das amostras de TiO_2 variando a razão entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1 e (c) 3:1 obtidas via método Pechini.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram características interessantes com relação as propriedades ópticas de TiO_2 , onde a medida que foi aumentando a proporção estequiométrica entre ácido cítrico/cátion metálico verificou-se pelos valores de banda gap através dos ensaios de reflectância difusa e método de tauc que não houve variação significativa e nos ensaios de emissão e na avaliação de fotoluminescência verificou-se nos espectros de emissão do TiO_2 obtido mediante a sua excitação a um comprimento de onda de 440 nm, máxima intensidade na amostra 3:1 ao passo que nos espectros de excitação das mesmas amostras mediante a sua emissão a um comprimento de onda de 538 nm com máxima intensidade na amostra 2:1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI, R.; ZHAO, Y.; HOU, R.; REN, X.; YUAN, S.; LOU, Y.; WANG, Z.; LI, D.; SHI, L. Enhancement of power conversion efficiency of dye sensitized solar cells by modifying mesoporous TiO₂ photoanode with Al-doped TiO₂ layer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 319–320, p. 62–69, 2016.
- [2] BALACHANDRAN, K.; VENCKATESH, R.; SIVARAJ, R.; RAJIV, P. TiO₂ nanoparticles versus TiO₂–SiO₂ nanocomposites: A comparative study of photo catalysis on acid red 88. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v. 128, p. 468–474, 2014.
- [3] ZOU, J.; ZHENG, W. TiO₂@CoTiO₃ complex green pigments with low cobalt content and tunable color properties. *Ceramics International*, v. 42, n. 7, p. 8198–8205, 2016.
- [4] SONG, Z.; FATHIZADEH, M.; HUANG, Y.; et al. TiO₂ nanofiltration membranes prepared by molecular layer deposition for water purification. *Journal of Membrane Science*, v. 510, p. 72–78, 2016.
- [5] TANGALE, N. P.; NIPHADKAR, P. S.; SAMUEL, V.; DESHPANDE, S. S.; JOSHI, P. N.; AWATE, S. V. Synthesis of Sn-containing anatase (TiO₂) by sol-gel method and their performance in catalytic water splitting under visible light as a function of tin content. *Materials Letters*, v. 171, p. 50–54, 2016.
- [6] CHU, M.; TANG, Y.; RONG, N.; et al. Hydrothermal synthesis, and tailoring the growth of Ti-supported TiO₂ nanotubes with thick tube walls. *Materials & Design*, v. 97, p. 257–267, 2016.
- [7] HE, X.; YANG, C. P.; ZHANG, G. L.; SHI, D. W.; HUANG, Q. A.; XIAO, H. B.; LIU, Y.; XIONG, R.; Supercapacitor of TiO₂ nanofibers by electrospinning and {KOH} treatment. *Materials & Design*, p. -, 2016.
- [8] BAYAT, S.; GHANBARI, D.; SALAVATI-NIASARI, M. Pechini synthesis of Co₂SiO₄ magnetic nanoparticles and its application in photo-degradation of azo dyes. *Journal of Molecular Liquids*, v. 220, p. 223–231, 2016.
- [9] PECHINI, M. P. Metodology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. *Us Patent 3.330.697*, n.3,330, 697, July11, 1967.
- [10] RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. M.; SASAKI, J. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; LIRA, H. L. Synthesis of TiO₂ by the Pechini Method and Photocatalytic Degradation of Methyl Red. *Materials Research*, 16, 468, 2013.
- [11] ZOCCAL, J. V. M.; AROUCA, F. O.; GONÇALVES, J. A. S. "Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles by the Method Pechini", *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 385-390, 2010.