

SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOTUBOS DE TiO₂ DOPADOS COM MANGANÊS

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

**JUNIOR; LEONALDO LUERSEN VIEIRA LOPES¹, RUWER; Thais Cristina Lemes²,
GUAGLIANONI; Waleska Campos³, JUNIOR; Janio Venturini⁴, BERGMANN; Carlos Pérez⁵**

RESUMO

RESUMO

Filmes nanoestruturados de TiO₂ foram sintetizados com sucesso por anodização de folhas de titânio em uma solução eletrolítica não aquosa. Íons de manganês foram acrescentados ao processo de anodização pela adição de nitrato de manganês II. A estrutura, a morfologia e a composição desses filmes nanoestruturados foram caracterizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Foram realizados ensaios de refletância difusa e voltametria linear para investigação das propriedades óticas do material produzido. A caracterização dos filmes preparados indicou uma boa produção de nanotubos através deste método. Mostrou-se também que a adição de manganês à solução de anodização influenciou significativamente a resposta fotoeletrônica desses filmes. O material produzido de Mn - TiO₂ exibiu melhor atividade de absorção de luz e fotocorrente do que o filme puro de TiO₂.

ABSTRACT

Nanostructured TiO₂ films were successfully synthesized by anodizing pure titanium sheets in a non-aqueous electrolyte solution. Manganese ions were added to the anodization process by the addition of manganese (II) nitrate. The structure, morphology and composition of these nanocomposite films were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Diffuse reflectance and linear voltammetry analysis were performed to investigate the optical properties of the produced material. The characterization of the prepared films indicated a good production of nanotubes by the chosen method. It was also shown that the addition of manganese to the anodizing solution significantly influenced the photoelectronic response of these films. The nanocomposite produced from Mn-TiO₂ exhibited better light absorption and photocurrent activity than the pure TiO₂ film.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio tem sido largamente investigado nas últimas décadas, o que se deve às notáveis características que este material

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, leonaldojr@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, thaislemesruwer@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, walguaglianoni@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, janiovj@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, bergmann@ufrgs.br

apresenta em diversas funções. Aplicações ópticas [1], geração de hidrogênio por hidrólise da água [2], células solares [3], degradação de efluentes [4] e sensores de gases [5] são alguns exemplos de vastas pesquisas realizadas sobre este material.

As principais fases de TiO_2 de interesse para as aplicabilidades mencionadas são rutilo e anatase, as quais têm sido extensivamente investigadas e exploradas. No entanto, tais potenciais aplicações são seriamente limitadas pelas energias de band gap das fases de TiO_2 (3,0 eV para rutilo e 3,2 eV para anatase), que correspondem a comprimentos de onda de 380 e 410 nm para as duas formas de titânia, respectivamente [6][7]. Isto limitaria a viabilidade das fases de TiO_2 apenas à radiação ultravioleta (UV), o que acarreta problemas, já que a região espectral UV representa aproximadamente apenas 5% de todo o espectro solar. Esta limitação fundamental devido ao band gap das fases de TiO_2 torna o material bastante ineficaz para a maioria das aplicações potenciais. A limitação de UV instigou trabalhos direcionados à dopagem de TiO_2 com metais de transição e elementos não metálicos para aumentar as capacidades ópticas do material [2][8][9][10][11]. Descobriu-se que a anatase, na maioria dos casos, é fotocataliticamente mais ativa que o rutilo [12], o que faz com que a produção de suas nanoestruturas seja altamente pesquisada, principalmente aquelas que produzam altos índices desse polímero.

Os principais métodos de obtenção de nanotubos de TiO_2 (NTT) são deposição física de vapor, [13] processos hidrotermais [14] e anodização [15]. Dentre estes a técnica de anodização apresenta diversas vantagens sobre as demais, por ter alta reprodutibilidade, ser rápida e ter grande simplicidade no método em si. A escolha por esse método se dá pelas vantagens consideráveis em termos de baixo custo, simplicidade do processo, controle da morfologia, e facilidade de controle de parâmetros, como voltagem de anodização, tempo, temperatura do eletrólito, tipo de eletrólito e concentração.

Neste trabalho, relatamos a eficácia da síntese de nanotubos de TiO_2 dopado com manganês na produção de um semiconductor nanoestruturado com alta sensibilidade à luz. Demonstramos um método eletroquímico simples e fácil para introduzir manganês no filme de nanotubos de TiO_2 durante o processo de anodização. Até agora poucas pesquisas foram feitas para introduzir o manganês através de doping nas fases de nanotubos de TiO_2 pelo processo de anodização, o que justifica a produção deste trabalho. Utilizou-se de uma abordagem fácil para a fabricação dos filmes de nanotubos de TiO_2 dopados com Mn (MnNTT), por uma anodização de etapa única, com um substrato de titânio em um banho orgânico composto de eletrólito DTPA- NH_4 contendo nitrato de manganês II como fonte de dopante. A morfologia e a estrutura foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (XRD). As propriedades ópticas foram investigadas por espectros de refletância difusa de UV-visível e ensaios de fotocorrente.

METODOLOGIA

Folhas de titânio puro (99.6%, Titanews) foram cortadas em discos de 2,5 cm de diâmetro, lavadas por banho ultrassônico em acetona por 15 min, enxaguadas em água Milli-Q e secas a temperatura ambiente. A composição da solução eletrolítica utilizada para a produção dos NTT consiste em etileno glicol (ETG, VWR International, 99.8%), fluoreto de amônio 0,5% em peso, ácido pentético (DTPA, 99,9%) 12.72mM e 2% em volume de água Milli-Q. Para a produção dos MnNTT foi utilizada a mesma

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, leonaldojr@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, thaislemesruwer@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, walguaglianoni@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, janiovj@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, bergmann@ufrgs.br

solução com adição de 2,7 mM de nitrato de manganês II.

A anodização foi desempenhada utilizando uma configuração de dois eletrodos, onde o titânio foi utilizado como catodo, e uma folha de platina com as mesmas medidas como anodo. Uma voltagem anódica de 60 V foi aplicada durante 1 h a temperatura ambiente, com a solução agitada por um agitador magnético. Ao final do processo, as amostras foram lavadas com etanol, secas a temperatura ambiente e tratadas termicamente em atmosfera de ar [JVJ1] 400°C por 3 h em uma rampa de 10 °C/min.

A composição das fases cristalinas foi determinada por difração de raios X (XRD, Siemens D-5000, Bruker) utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) em uma faixa 2 θ de 10 a 80°. A estrutura morfológica das amostras foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, EHT = 10 kV, EVOMA10, Carl Zeiss). O ensaio de refletância difusa foi realizado em um espectrofotômetro Varian Cary 100 operando em uma faixa de comprimento de ondas de 200 a 800 nm.

Para a realização dos ensaios de voltametria linear um potenciostato (PGSTAT 100 N, Autolab) foi utilizado em um sistema de célula eletroquímica de três eletrodos. Um eletrodo Ag/AgCl, um fio de platina e as amostras de TiO₂ foram empregados como eletrodo de referência, contraeletrodo e eletrodo de trabalho, respectivamente. As medições foram realizadas em uma velocidade de varredura de 10 mV·s⁻¹ e intervalos de 5 s com e sem luz. Um simulador de luz solar (modelo 69911, Newport) foi utilizado para a iluminação, com uma lâmpada de xenônio (Oriel Xe) na potência de 100 mW·cm⁻² e configuração de filtro AM 1.5. Os eletrodos foram imersos em solução aquosa de 0,35 M de Na₂SO₃e 0,24 M de Na₂S em volume total de 200 ml.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras puras e com dopagem de Mn anodizadas e tratadas termicamente com diferentes soluções foram submetidas a difração de raios X. Como mostra a Figura 1, o resultado encontrado confirma que a o tratamento térmico a 400°C levou à produção da fase anatase. Nenhum sinal de rutilo foi observado nos difratogramas. Sinais de titânio metálico também podem ser vistos nos difratogramas, muito provavelmente relacionados ao substrato metálico utilizado. Como os nanotubos de TiO₂ formam uma camada muito fina e porosa, a técnica de difração de raios X consegue obter sinais relacionados à camada subjacente.

A morfologia das amostras puras e com dopagem de Mn submetidas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram claramente a formação de filme na forma de nanotubos na superfície do titânio, como observado na Figura 2. Nesta imagem estão dispostas as diferentes amostras em imagens de topo e laterais, onde podemos observar nanotubos com extremidades abertas a partir da superfície do substrato de titânio. Na Fig. 2(a) e (b), observa-se que, para os nanotubos puros, o diâmetro dos tubos é de cerca de 97 nm, enquanto o comprimento total médio é de 6,4 μm . As estruturas formadas pela adição de nitrato de manganês II ao eletrólito (Fig. 2 (c) e (d)) apresentaram comprimento médio de 8,8 μm e um diâmetro entre 52 nm.

A diferença clara tanto de comprimento como diâmetro sugere uma inclusão de Mn nas fases de TiO₂. Entretanto, a estrutura e o crescimento dos nanotubos não foram prejudicados. Os resultados levam a crer que

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, leonaldojr@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, thaislemesruwer@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, walguaglianoni@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, janiovj@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, bergmann@ufrgs.br

ouve uma inserção substancial de titânio por manganês [16][17], gerando assim um número de vacâncias de oxigênio diferente do original, o que pode ter acarretado as mudanças de dimensão na estrutura.

Também foram estudadas as propriedades ópticas das duas amostras. A dopagem do TiO₂ com Mn acarretou uma alteração na refletância, aumentando a absorção de luz na faixa de espectro de menor frequência, principalmente na região de ultravioleta até próximo do azul, conforme pode ser observado na Figura 3. Propriedades ópticas estão intrinsicamente correlacionadas com imperfeições estruturais, o que novamente sugere inserção de Mn na fase anatase.

Utilizando o algoritmo de Kubelka-Munk, determinou-se o band gap das amostras; os valores são referidos em função de $F(R)$. A Figura 4 exibe a tendência de $[F(R) hv]^{1/2}$ em função da energia do fóton. A extrapolação de $[F(R) hv]^{1/2}$ para a abscissa em zero nos dá os valores de energia do band gap (E_g). Podemos notar que, com a adição do Mn, a estrutura do TiO₂ sofreu um aumento no band gap, novamente corroborando a dopagem da estrutura cristalina da anatase com íons de manganês.

Nos ensaios de fotocorrente, ambas as amostras demonstraram pouca atividade sem incidência de luz. Porém, quando irradiadas, estas apresentam resposta instantânea. As amostras com anodização na presença de Mn apresentaram aumento significativo na densidade de corrente quando comparadas às de TiO₂ puro, conforme mostrado na Fig 5. A dopagem com Mn pode estar envolvida com o aumento de portadores de carga fotogerados na superfície do TiO₂. Após a irradiação de luz, buracos (h^+) são gerados na banda de valência, e elétrons (e^-) aparecem na banda de condução do semiconductor. Esse aumento expressivo se evidencia pela análise da Figura 3, onde o fenômeno da dopagem gerou maior absorbância de luz nos espectros mais energéticos próximos ao ultravioleta, possivelmente gerando processos com maior mobilidade eletrônica, e, conseqüentemente, facilitando a geração de pares elétron-buraco na superfície do semiconductor.

Com os resultados obtidos neste trabalho, podemos observar que o aumento expressivo de absorção de espectros mais energéticos, associado ao grande aumento da fotocorrente em todos os níveis, nos faz crer que há de fato um melhoramento das propriedades fotoelétricas dos nanotubos de dióxido de titânio com a adição de manganês por dopagem. Em finalidades como fotodegradação, células solares, geração de hidrogênio por water splitting, o material demonstra uma boa perspectiva de aplicabilidade, podendo ser utilizado em estudos futuros nestas áreas.

Conclusões

Nanotubos de dióxido de titânio nanoestruturados dopados com manganês foram produzidos com sucesso pelo método de anodização

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, leonaldojr@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, thaislemesruwer@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, walguaglianoni@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, janiovj@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, bergmann@ufrgs.br

eletroquímica. Imagens produzidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que as amostras apresentaram boa formação de nanoestruturas ordenadas em forma de nanotubos. Difrátogramas de raios X demonstraram alta formação de anatase tanto nas amostras puras quanto nas dopadas, validando a eficácia do método de produção. Testes ópticos foram realizados e, através do ensaio de refletância difusa, constatou-se que houve um aumento de absorção de luz nas faixas mais energéticas do espectro solar. Os ensaios de fotocorrente corroboraram os testes anteriores, demonstrando um aumento expressivo da densidade de corrente dos materiais dopados quando expostos à luz, evidenciando a inserção do manganês nas fases cristalinas do dióxido de titânio. Em resumo, o método de produção de nanotubos de titânio dopados por anodização eletroquímica em eletrólito com íons metálicos de manganês demonstrou a eficácia do método.

Bibliografia

- [1] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, D. P. Appliquee, and E. Polytechnique, "OPTICAL PROPERTIES OF ANATASE (TiO₂) H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid and F. Levy," vol. 92, no. 3, pp. 267–271, 1994.
- [2] J. Venturini et al., "Cobalt-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for water splitting applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 464, pp. 351–359, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.093.
- [3] A. J. Frank, N. Kopidakis, and J. Van De Lagemaat, "Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: Transport, recombination and photovoltaic properties," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1165–1179, 2004, doi: 10.1016/j.ccr.2004.03.015.
- [4] M. K. de Almeida, Ê. L. Machado, D. A. R. Lopez, P. A. M. dos Santos, C. P. Bergmann, and A. de A. L. Rodriguez, "Synthesis of TiO₂-based photocatalysts and their use in the degradation of the semi-precious-gemstone-coloring dye rhodamine B," *FME Trans.*, vol. 46, no. 2, pp. 259–265, 2018, doi: 10.5937/fmet1802259K.
- [5] E. Comini et al., "Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 179, pp. 3–20, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.10.027.
- [6] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, and M. A. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no. 2, pp. 91–105, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00335-6.
- [7] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: A Review," *Recent Patents Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 157–164, 2008, doi: 10.2174/187221208786306289.
- [8] W. C. Guaglianoni et al., "Novel nanoarchitected cobalt-doped TiO₂ and carbon nanotube arrays: Synthesis and photocurrent performance," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 2439–2445, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.169.
- [9] W. C. Guaglianoni, T. L. Ruwer, L. E. N. Caldeira, T. B. Wermuth, J. Venturini, and C. P. Bergmann, "Single-step synthesis of Fe-TiO₂ nanotube arrays with improved light harvesting properties for application as

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, leonaldojr@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, thaislemesruwer@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, walguaglianoni@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, janiovj@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, bergmann@ufrgs.br

photoactive electrodes,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 263, no. October 2020, p. 114896, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114896.

[10] T. Mishra, L. Wang, R. Hahn, and P. Schmuki, “In-situ Cr doped anodized TiO₂ nanotubes with increased photocurrent response,” *Electrochim. Acta*, vol. 132, pp. 410–415, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.101.

[11] L. F. Chiang and R. an Doong, “Cu-TiO₂ nanorods with enhanced ultraviolet- and visible-light photoactivity for bisphenol A degradation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 277, pp. 84–92, 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.047.

[12] M. I. Litter, “Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 23, no. 2–3, pp. 89–114, 1999, doi: 10.1016/S0926-3373(99)00069-7.

[13] M. Yamagishi, S. Kuriki, P. K. Song, and Y. Shigesato, “Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 442, no. 1–2, pp. 227–231, 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00987-8.

[14] U. G. Akpan and B. H. Hameed, “The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 375, no. 1, pp. 1–11, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.023.

[15] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, and R. Stevens, “A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 74, no. 12, pp. 377–406, 2013, doi: 10.1016/j.mser.2013.10.001.

[16] X. H. Xia et al., “Origin of significant visible-light absorption properties of Mn-doped TiO₂ thin films,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 5, pp. 1974–1985, 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.01.006.

[17] G. Shao, “Electronic structures of manganese-doped rutile TiO₂ from first principles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 47, pp. 18677–18685, 2008, doi: 10.1021/jp8043797.

PALAVRAS-CHAVE: dióxido de titânio, nanotubos, doping, propriedades ópticas, propriedades fotoelétricas

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, leonaldojr@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, thaislemesruwer@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, walguaglianoni@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, janiovj@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, bergmann@ufrgs.br