

ISSN - 2175.8395



Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Caue Ribeiro de Oliveira
Humberto de Mello Brandão
Marlene de Barros Coelho
Daniel Souza Corrêa
Maria Alice Martins

Embrapa

DOPAGEM DE ZNO COM N (ZnO:N) E APLICAÇÃO EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Ivan Mouritys Pereira Silva¹, *Gabriela Byzynski Soares², Caue Ribeiro de Oliveira³, Elson Longo²

¹Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. ²Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

³Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

*gabi.byzynski@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de ZnO e ZnO:N através do método dos precursores poliméricos utilizando ureia como fonte de nitrogênio, além de caracterizar os nanocompósitos e avaliar a sua atividade fotocatalítica nas regiões do UVC e visível. Os resultados de DRX das amostras juntamente com o deslocamento do comprimento de onda de absorção máxima observado na DRS é um indicativo de que o nitrogênio foi incorporado na rede cristalina do ZnO. Notou-se que a energia de *band-gap* não alterou significativamente entre as amostras, exceto pelas amostras AM2 e AM7. Na análise da atividade fotocatalítica, as amostras AM7 e AM8 foram as que apresentaram as maiores constantes de degradação do corante no UVC, mostrando também boa degradação no visível, tendo assim maior potencial de aplicação em pesquisas de campo e aplicações sob luz solar.

Palavras-chave: ZnO; ZnO:N; Fotocatálise.

DOPING OF ZnO WITH N AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

Abstract

The main goal of this paper is the synthesis of ZnO and ZnO:N by polymeric precursors method using urea as N source, in addition the nanoparticles characterization and its photocatalytic activity in UV and visible region has been done. DRX results with the change in maximum wavelength absorption observed by DRS of the nanoparticles are indicative that N was incorporated in ZnO lattice. It was observed that band gap energy do not suffer any significant modification for almost all samples, except for AM 2 and AM7. In photocatalytic activity evaluation, samples AM7 and AM8 presented higher degradation rate of dye in UVC radiation and also present visible degradation rate higher than the other sample, showing better fieldwork and solar irradiation applicability.

Keywords: ZnO; ZnO:N, Photocatalysis.

Publicações relacionadas: VI Jornada Científica Embrapa Instrumentação 2014.

1 INTRODUÇÃO

ZnO é um importante óxido semicondutor do tipo n com um bandgap de 3.37 eV e uma energia de excitação de ligação de 60 meV, sendo essas características importantes para permitir-lhe emissão na região ultravioleta. Assim, torna-se um material promissor na fabricação de dispositivos fotoeletrônicos operando na região entre o azul e o ultravioleta [1]), além de materiais para conservação de energia, painéis fotoelétricos e eletrodos para células solares [2].

Para aumentar a atividade fotocatalítica e expandir o comprimento de onda de excitação do semicondutor, o processo de dopagem é utilizado. Dopantes não metálicos, como N, C, S podem ser utilizados com resultados apreciáveis. Assim, o objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de um método simples, rápido e fácil de síntese de ZnO:N. A caracterização das nanopartículas resultantes também foi realizada por difração de raio-X, determinação da área superficial por BET e espectroscopia de reflectância difusa UV-vis. Os resultados obtidos ajudaram a compreensão do processo de dopagem na atividade fotocatalítica do ZnO:N, a qual foi realizada sob irradiação UV e visível.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese das nanopartículas de ZnO e dopagem do material com nitrogênio

As amostras foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. A resina de ZnO foi obtida pela dissolução de nitrato de zinco hexahidratado numa solução aquosa de ácido cítrico monohi-

dratado numa razão molar de 1 : 1. Adicionou-se aproximadamente 2 g da resina num cadinho, levando-o para calcinar a 650 °C por 4 horas. Para o procedimento de dopagem do material, dissolveu-se ureia em diversas proporções em 20 mL da resina de ZnO antes de calcinar as amostras. Ao total, a concentração de N variou produzindo oito amostras diferentes, denominadas de acordo com o seu conteúdo de N: 0,0% de N = AM1; 0,1% de N = AM2; 0,5% de N = AM3; 1,0% de N = AM4; 2,0% de N = AM5; 3,0% de N = AM6; 4,0% de N = AM7 e 5,0% de N = AM8. Após a adição de ureia, realizou-se o tratamento térmico a 650 °C por 4 horas.

A caracterização das nanopartículas dopadas e não dopada sintetizadas foi feita em diversas análises. Para avaliar a estrutura cristalina e tamanho do cristalito foi utilizado dispersão de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos com ânodo de Cu ($\lambda_{Cu-K\alpha}$, = 0.154 nm), no intervalo de $2\theta = 25-75^\circ$ a 2° min^{-1} . Para determinar a composição química das amostras, morfologia da superfície e também para examinar a concentração do dopante foi efetuada análises de EDX integrado com MEV. A área superficial das nanopartículas sintetizadas foi medida através da adsorção de nitrogênio pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Com intuito de determinar a energia de band-gap para as amostras, foram executadas medidas de refletância difusa no UV-Vis. A energia de band-gap foi calculada através da equação de Tauc.

A fotodegradação da Rodamina B foi analisada sob influência de radiação UVC e visível. Foi adicionado 1 mg de cada amostra em béqueres contendo 20 mL de uma solução aquosa de 2,6 mg L⁻¹ de Rodamina. Conduziu-se então a fotodegradação num reator a 18 °C, iluminado por seis lâmpadas emissoras de radiação UVC e submetendo as amostras a agitação magnética constante. A análise sob irradiação visível foi realizada separadamente, utilizando-se seis lâmpadas fluorescentes emissoras de radiação visível. A reação foi monitorada através de espectroscopia UV-Vis em diferentes tempos de exposição.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas das nanopartículas de ZnO e ZnO:N são mostrados na Figura 1. Todas as nanopartículas apresentam a estrutura cristalina hexagonal característica do ZnO (hurtzita), exibindo alta cristalinidade. A incorporação de nitrogênio na estrutura cristalina do ZnO, aparentemente, não causa mudanças na estrutura básica do ZnO. Nota-se também que conforme ocorre o aumento do nível de dopagem, há um pequeno deslocamento no pico referente ao plano (101). Estas mudanças são caracterizadas da substituição do nitrogênio pelo por O²⁻ e mudanças no grau de formação do material, respectivamente. O tamanho do cristalito (d) foi calculado através da equação de Scherrer, em três picos dos difratogramas de raio-X para cada amostra e os resultados são mostrados na Tabela 1. Um aumento de d é evidente com o aumento da porcentagem de dopagem de N, indicando uma expansão na rede cristalina. A área superficial das nanopartículas não apresentam correlação linear com a dopagem, sendo relativamente baixa para todas as amostras.

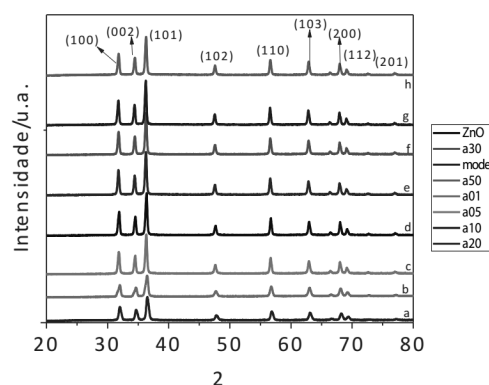


Figura 1. Difratogramas de raio-X das amostras de ZnO e ZnO:N. a) AM1, b) AM2, c) AM3, d) AM4, e) AM5, f) AM6, g) AM7, h) AM8.

Tabela 1. Tamanho do cristalito para as amostras de ZnO dopadas e não dopada

Amostras	2 θ (100)	d (nm)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Band Gap Energy (eV)
AM1	32,02	24	0,0013	3,21
AM2	32,02	24	0,3068	3,19
AM3	31,84	42	0,2734	3,34
AM4	31,89	40	0,1164	3,23
AM5	31,79	46	0,1828	3,23
AM6	31,80	46	2,5825	3,23
AM7	31,77	50	0,7343	3,20
AM8	31,82	45	3,5179	3,23

3.2 Microscopia Eletrônica de Varreduta (MEV)

Para caracterizar a morfologia da superfície das partículas sintetizadas foram feitas análises de MEV das amostras, assim como representado na Figura 2. As imagens são correspondentes ao ZnO não dopado (AM1) e ao ZnO:N dopado com 5% de nitrogênio (AM8). As imagens para as outras amostras não estão representadas, pois elas possuem características similares ao que está descrito pelas amostras AM1 e AM8. As imagens da MEV confirmam a característica de aglomerados com a formação de partículas grandes nas amostras, contribuindo assim para a diminuição dos valores de área superficial (Tabela 1).

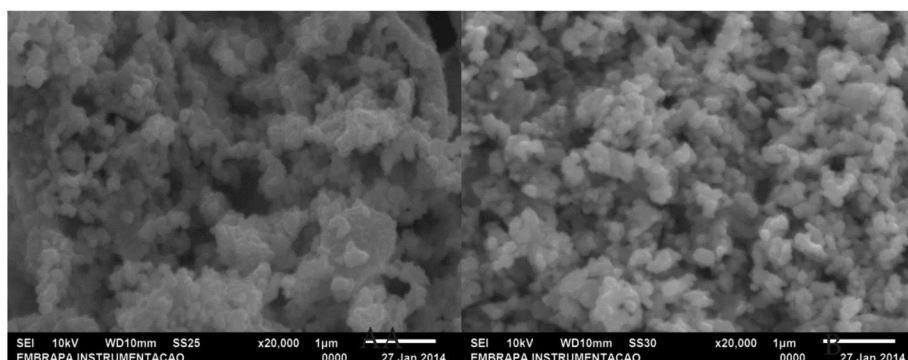


Figura 2. Imagens da MEV. A corresponde a AM1 e B corresponde a AM8.

3.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis

A Figura 3A apresenta os espectros de reflectância difusa no UV-Vis para as amostras de ZnO e ZnO:N. Pode-se notar que a única amostra que possui um comportamento diferente das demais é a AM7. Conforme o nível de dopagem aumenta, há um deslocamento para valores maiores de comprimento de onda de absorção máxima atingindo assim a região do visível. Esse deslocamento do comprimento de onda de absorção máxima está relacionado com a incorporação do nitrogênio na rede cristalina do ZnO. O valor de *band-gap* para as amostras foram calculados a partir do modelo de *Tauc* assim como mostra a Figura 3B. Como apresentado na Tabela 1, pode-se notar que os valores de *band-gap* não alteram significativamente entre as amostras, exceto pela AM2 e AM7, pois variações de 0,01 eV podem estar associadas com erros experimentais.

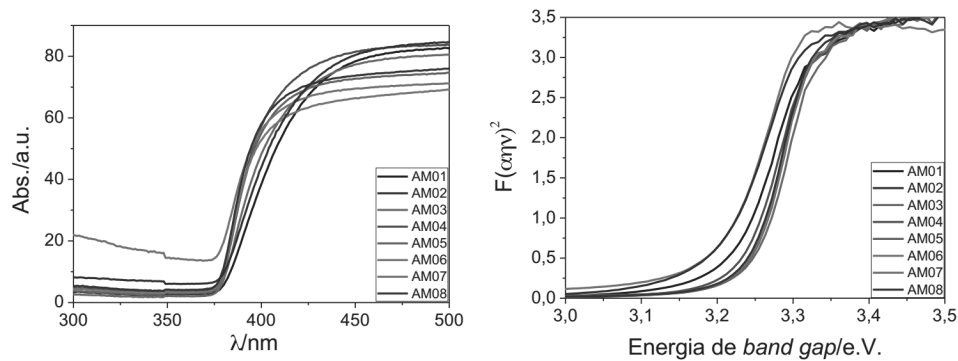


Figura 3. A) Espectros de reflectância difusa no UV-Vis. para as amostras de ZnO e ZnO:N sintetizadas. B) Modelo de Tauc.

3.4 Atividade fotocatalítica na região do UVC e Visível

Na avaliação da atividade fotocatalítica das nanopartículas, sob irradiação UVC assim como mostra a Figura 4A, foi observado que, de maneira geral, todas as amostras apresentam atividade fotocatalítica elevada, até mesmo para as amostras dopadas, sendo que as amostras mais ativas, na região do UVC, são as amostras AM7 e AM8, degradando mais do que 70% da concentração inicial após 120 minutos. Sob irradiação visível, a atividade fotocatalítica das amostras é menor quando comparada com a radiação UVC, apesar das amostras dopadas apresentarem uma atividade maior do que a amostra não dopada ZnO. A cinética de degradação do corante foi avaliada como sendo de primeira ordem em relação a concentração do corante.

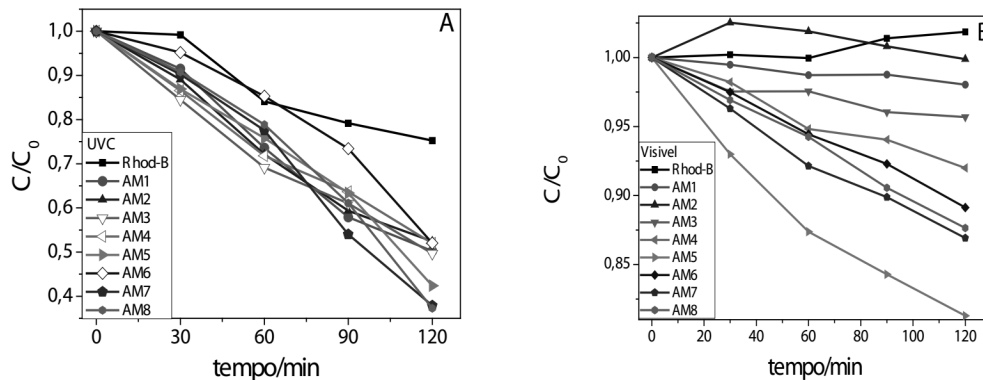


Figura 4. Perfil de fotodegradação da Rod-B Rod-B com as nanopartículas em diferentes tipos de radiação. A) UVC e B) Visível.

4 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o método desenvolvido é adequado para a síntese de nanopartículas de ZnO dopadas com N. Os resultados dos valores de band-gap avaliam a influência da incorporação do N na rede cristalina do ZnO, diminuindo em uma proporção adequada de N, a energia de ativação para a excitação eletrônica do ZnO e consequente atividade fotocatalítica na região do visível. A dopagem de N não inibiu a atividade fotocatalítica na região do UV, porém pode ter expandido a rede cristalina do ZnO.

AGRADECIMENTOS

CNPq (Processo 500589/2013-5), Capes, Finep e Embrapa Instrumentação.

REFERÊNCIAS

- [1] PRAKASH, T.; JAYAPRAKASH, R.; ESPRO, C.; NERI, G.; KUMAR, E.R. Effect of Sn doping on microstructural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by microwave irradiation method. *J. Mater. Sci.*, 49, 1776-1784, 2014.
- [2] LI, C.; LI, J.; LI, S.S.; XIA, J.B.; WEI, S.H. Selection rule of preferred doping site for n-type oxides. *Applied Physics Letters*, 100, 262109, 2012: doi: 10.1063/1.4731766.

ELETRODOS DE SrTiO₃ ATRAVÉS DE MÉTODO MODIFICADO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS

*Marina Raschetti¹, Gabriela Byzinski Soares², Caue Ribeiro de Oliveira³, Elson Longo²

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ³ Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.
*marina.raschetti@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

As propriedades ópticas e a estabilidade físico-química da perovskita SrTiO₃ a tornam um semicondutor particularmente interessante nas aplicações de fotocatalise, tal como células solares ou degradação fotocatalítica de produtos orgânicos. Nesse trabalho foram sintetizadas nanopartículas de titanato de estrôncio, SrTiO₃, a partir da modificação do método de precursores poliméricos, assim como eletrodos de filmes finos de SrTiO₃ por *spin-coating*. Análises de difração de raios-X e espectroscopia de refletância difusa nas nanopartículas confirmaram a estrutura cristalina do SrTiO₃ e foi obtido o valor de *band-gap* de 3,28 eV. Imagens em microscopia eletrônica de varredura demonstraram uma boa afinidade dos filmes com o substrato e possibilitou a obtenção da espessura dos filmes depositados. Os parâmetros de deposição foram otimizados por medidas eletroanalíticas, as quais demonstraram também o processo eletroquímico quase-reversível dos eletrodos em solução de K₃Fe(CN)₆.

Palavras-chave: Semicondutor, SrTiO₃, Eletroanalítica, Fotocatalise.

SrTiO₃ ELECTRODES FROM A NEW METHOD OF POLYMERIC PRECURSORS

Abstract

The optical properties and physicochemical stability of SrTiO₃ perovskite allow this semiconductor particularly interesting in photocatalysis applications, such as solar cells and photocatalytic degradation of organic components. In this work, SrTiO₃ nanoparticles were synthesized, from a modified method of polymeric precursors, and SrTiO₃ thin film electrodes were elaborated by spin-coating. X-ray diffraction and diffuse reflectance spectroscopy of the nanoparticles confirmed the SrTiO₃ lattice and a band-gap value of 3.28 eV was obtained. Scanning electron microscopy showed a good affinity between the thin films and their substrate, and the thin film thickness was obtained. The deposition parameters were optimized by electroanalytical measurements, which showed further the quasi-reversible electrochemical behaviour of SrTiO₃ electrodes in a K₃Fe(CN)₆ solution.

Keywords: Semiconductor; SrTiO₃; Electroanalysis, Photocatalysis.

Publicações relacionadas: VI Jornada Científicas 2014 Embrapa Instrumentação.

1 INTRODUÇÃO

O princípio da fotocatalise reside na transferência eletrônica provocada por absorção de um fóton de energia maior ou semelhante ao valor de *band-gap* do semicondutor, resultando em produção de radicais hidroxilas e superóxidos, os quais serão responsáveis pela catálise da reação. Para aumentar a atividade fotocatalítica e expandir o comprimento de onda de excitação do semicondutor, o processo de dopagem é utilizado. Assim, dopantes não metálicos, como N, C, S podem ser utilizados com resultados