

Caracterização morfológico-estrutural de TiO_2 dopado com Fe^{3+}

Reginaldo da S. Santos ¹ (PG), Guilherme A. Faria ² (IC), Carlos Giles ² (PQ), Carlos A. P. Leite ² (PQ), Marco A. Z. Arruda ¹ (PQ) e Claudia Longo ¹ (PQ)*. clalongo@iqm.unicamp.br

¹ Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP, Caixa Postal 6154,, SP. CEP 13083 – 970.

² Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Caixa Postal: 6165, SP CEP 13083– 970.

Palavras Chave: TiO_2 , dopagem, métodos sol-gel/hidrotérmico, refinamento Rietveld.

Introdução

O TiO_2 é um óxido semicondutor utilizado em dispositivos para conversão de energia; porém, como apresenta energia de *band gap* (E_{BG}) de 3,0 – 3,2 eV, apresenta fotoatividade somente no UV, cerca de 5% do espectro solar. A inserção de metais de transição como dopantes diminui o E_{BG} e promove maior aproveitamento da radiação visível.¹ Com esta motivação, estamos investigando TiO_2 dopado com Fe^{3+} (Fe-TiO_2) preparado por método sol-gel seguido por tratamento hidrotérmico. As condições da síntese afetam as propriedades do óxido e podem resultar até na segregação em TiO_2 e Fe_2O_3 . Com o objetivo de avaliar as alterações estruturais decorrentes da inserção do dopante na rede cristalina do TiO_2 estamos utilizando refinamento Rietveld para analisar os difratogramas de raios-X de TiO_2 e Fe-TiO_2 .

Resultados e Discussão

As amostras de TiO_2 e Fe-TiO_2 foram obtidas a partir da hidrólise de tetra-isopropóxido de titânio e nitrato de ferro(III) como precursores, com razão molar Fe/Ti de 1, 4 e 6%. A Fig. 1 apresenta o difratograma de raios-X para Fe-TiO_2 preparado com 6% de Fe/Ti e a curva do respectivo ajuste através do método de Rietveld, considerando contribuições das fases anatase, brookita e hematita. Todas as amostras apresentaram ajustes similares que indicam a presença das fases anatase (81–90%) e

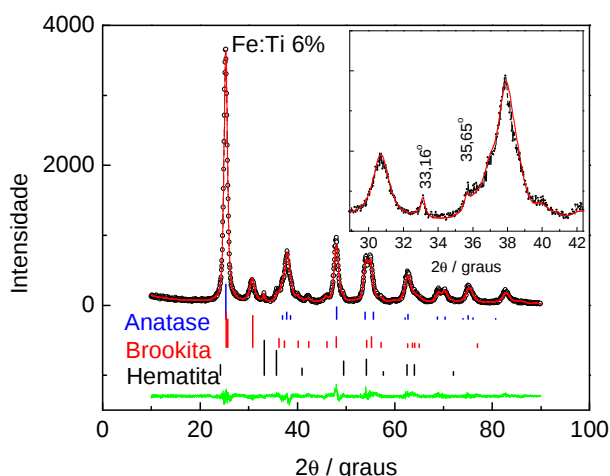


Figura 1. Fe-TiO_2 6%: difratograma de raios-X e parâmetros do ajuste do refinamento Rietveld.

brookita (10-18%). As amostras preparadas com Fe/Ti de 4 e 6% apresentaram a contribuição de hematita (reflexões em 33,16 e 35,65°). O aumento do teor de Fe^{3+} resultou no aumento nos parâmetros de rede *a*, *b* e *c* para anatase, porém, com razão *c/a* constante em 2,504. O refinamento de Rietveld permitiu estimar a quantidade relativa de ferro inserido como dopante e na fase segregada. Porém, valores distintos foram obtidos considerando a concentração efetiva de ferro e titânio estimada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES). Com o método de Rietveld, estimou-se o tamanho do cristalito em 21 nm para TiO_2 , e de 23 a 26 nm para amostras preparadas com teor de ferro nos precursores de 1 a 6%. Os valores são coerentes aos observados por microscopia de transmissão (TEM) para partículas em suspensão e por microscopia eletrônica de varredura (SEM) para filmes depositados em vidro revestido com F-SnO₂, vidro-FTO (Fig. 2).

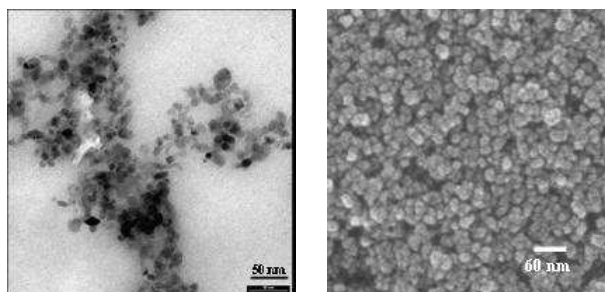


Figura 2. Imagens TEM e FE-SEM das partículas de TiO_2 e Fe-TiO_2 em suspensão e em filme, respectivamente.

Conclusões

Amostras de TiO_2 e Fe-TiO_2 foram obtidas por método sol-gel. A inserção de ferro como dopante promove alterações nos parâmetros de rede do TiO_2 e, dependendo da concentração, resulta em segregação de hematita. Filmes uniformes e porosos foram depositados em vidro-FTO, e sua aplicação em células solares está sob investigação.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESP e INOMAT.

¹ Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.