



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS

Augusto Amancio dos Santos

**Avaliação da atividade catalítica de filmes de TiO_2 dopado com Nb_2O_5
depositados por *spin coating***

Joinville

2024

Augusto Amancio dos Santos

**Avaliação da atividade catalítica de filmes de TiO₂ dopado com Nb₂O₅
depositados por *spin coating***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre

Joinville

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Santos, Augusto Amancio dos

Avaliação da atividade catalítica de filmes de TiO₂ dopado com Nb₂O₅ depositados por spin coating / Augusto Amancio dos Santos ; orientador, Diego Alexandre Duarte, coorientador, Rafael Gallina Delatorre, 2024.

73 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Dióxido de titânio. 3. Óxido de níbio. 4. Fotocatálise. 5. Spin coating. I. Duarte, Diego Alexandre. II. Delatorre, Rafael Gallina. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Augusto Amancio dos Santos

Avaliação da atividade catalítica de filmes de TiO_2 dopado com Nb_2O_5 depositados por *spin coating*

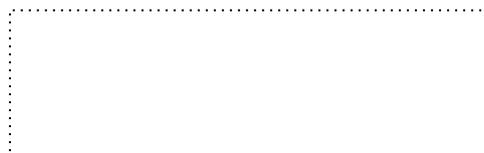
O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 01 de março de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dianclen do Rosário Irala, Dr.
Centro Universitário Católica de Santa Catarina

Francisco Alfaro, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

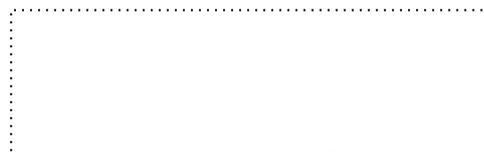
Prof.a Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dr.a
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.



Prof. Wagner Maurício Pachekoski, Dr.

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas



Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr.

Orientador

Joinville, 2024.

Ao meu esposo Hugo.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a minha rede de apoio que consiste na minha família e amigos que entenderam os momentos de maior concentração neste trabalho, sobretudo minha mãe Maria Conceição Amancio dos Santos e meu esposo Hugo Henrique Santos Carvalho que sempre me motivaram e inspiraram em toda e qualquer circunstância.

Em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte, por ter apostado em mim no meu momento mais complicado do programa e pela compreensão de algumas limitações que precisei enfrentar durante a pesquisa e construção do trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre, por todas as interações, mas principalmente pelas sugestões valiosas para a minha apresentação da qualificação e defesa.

Ao Laboratório de Microfluídica (LaMicro) da UFSC Joinville pelo fornecimento da água deionizada utilizada nos experimentos.

Ao Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos da UFSC Joinville pelo fornecimento do azul de metileno.

Ao Laboratório de Inovação e Desenvolvimento de Produtos (LID) da UFSC Joinville pelo material e impressão da rampa utilizada nos testes de atividade catalítica das amostras.

Ao Laboratório de Combustão e Catálise Aplicada (LAC) da UFSC Joinville pela balança de precisão utilizada para medição da massa de azul de metileno.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Física e Química da UFSC Joinville pelo forno utilizado na sinterização dos filmes finos de TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$.

Ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LIDEN) da UFSC Florianópolis pela realização de difração de raios-X dos filmes produzidos.

Ao Centro Multiusuário do Centro Ciências Tecnológicas da UDESC Joinville pela realização de difração de raios-X das nanopartículas de TiO_2 e Nb_2O_5 utilizadas na produção dos filmes.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor com diversas aplicações na ciência e tecnologia devido às suas propriedades ópticas, químicas e elétricas. Já o óxido de nióbio (Nb_2O_5) é um derivado do nióbio, metal semicondutor muito utilizado para fortalecer ligas metálicas aplicadas a tubos condutores de fluidos, peças aerodinâmicas e automotivas, e medicinalmente, é comumente encontrado em dispositivos de diagnósticos de imagem. Neste trabalho, filmes de TiO_2 e TiO_2 dopados com Nb_2O_5 foram depositados sobre substratos de alumínio pela técnica *spin coating* a partir de nanopartículas P25. As amostras foram caracterizadas por perfilometria mecânica, técnica das duas pontas, difração de raios X (DRX) e espectroscopia óptica no ultravioleta / visível, com o objetivo de investigar as propriedades topográficas, elétricas, estruturais e fotocatalíticas dos filmes obtidos. Também foram analisados por difração de raios X (DRX) os pós de TiO_2 e Nb_2O_5 , utilizados para a formulação das pastas, separadamente. Os resultados mostram que o aumento da condutividade elétrica gerada pelos átomos de nióbio reduziu a resistência de folha dos filmes dopados e que houve a redução de cristalinidade das amostras, deslocando levemente o sinal do cristal A(101) até o ponto de ultrapassar o limite de solubilidade do nióbio na rede do TiO_2 com o teor máximo de dopagem, 7,5%. Tudo isso influenciou na característica fotocatalítica dos filmes que performaram uma degradação progressivamente menor à medida que aumentou-se a concentração de Nb_2O_5 na composição do filme.

Palavras-chave: Dióxido de titânio. Óxido de nióbio. Fotocatálise. Spin coating.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor with several applications in science and technology due to its optical, chemical, and electrical properties. Niobium oxide (Nb_2O_5), on the other hand, is a niobium derivative, a semiconductor metal widely used to strengthen metallic alloys applied to fluid-conducting tubes, aerodynamic and automotive parts, and medicinally, it is commonly found in imaging diagnostic devices. In this study, TiO_2 films and TiO_2 doped with Nb_2O_5 were deposited on aluminum substrates using the spin coating technique from P25 nanoparticles. The samples were characterized by mechanical profilometry, two-point technique, X-ray diffraction (XRD), and ultraviolet/visible optical spectroscopy, aiming to investigate the topographic, electrical, structural, and photocatalytic properties of the obtained films. The TiO_2 and Nb_2O_5 powders, separately used for the formulation of the pastes, were also analyzed by X-ray diffraction (XRD). The results show that the increase in electrical conductivity generated by niobium atoms reduced the sheet resistance of the doped films and that there was a reduction in sample crystallinity, slightly shifting the signal of the A(101) crystal until surpassing the niobium solubility limit in the TiO_2 network with the maximum doping rate, which was of 7.5%. All of this had impact on the photocatalytic characteristic of the films, which showed progressively less degradation as the concentration of Nb_2O_5 in the film composition increased.

Keywords: Titanium dioxide. Niobium oxide. Photocatalysis. Spin coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das células unitárias das fases <i>anatase</i> , <i>rutile</i> e <i>brookite</i> .	20
Figura 2. Diagrama de fases do TiO_2 .	21
Figura 3. Estrutura da banda eletrônica em (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores.	23
Figura 4. Diagrama esquemático de uma excitação típica de elétrons do TiO_2 da BV para a BC após absorção de fótons.	25
Figura 5. Reações sobre a superfície do TiO_2 após absorção de fótons: geração de pares elétron-vacância, transferência de carga, recombinação de pares elétron-vacância no volume ou na superfície e química induzida por elétron e buracos na superfície do semicondutor.	26
Figura 6. Diagrama do processo de deposição por <i>spin coating</i> : (a) deposição, (b) <i>spin-up</i> , (c) <i>spin-off</i> e (d) evaporação dos solventes.	31
Figura 7. Formação de <i>edge bead</i> sobre o substrato.	32
Figura 8. Esquema da <i>spin coater</i> utilizada na deposição dos filmes de TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$.	37
Figura 9. Determinação da espessura de filmes finos por perfilometria mecânica.	38
Figura 10. Sistema para medição da resistividade por meio da técnica das duas pontas.	39
Figura 11. Difração de raios X por um cristal ideal.	40
Figura 12. Sistema de circulação da solução de azul de metileno.	42
Figura 13. Rampa desenvolvida em impressora 3D para suportar as amostras durante os testes catalíticos.	43
Figura 14. Espectro de emissão da lâmpada ultravioleta utilizada nos experimentos.	44
Figura 15. Princípio de funcionamento de um espectrofotômetro.	45
Figura 16. Curvas I-V obtidas dos filmes produzidos com várias concentrações de Nb_2O_5 .	47
Figura 17. Resistência de folha dos filmes em função da concentração de Nb_2O_5 .	48
Figura 18. Difração de raios X das nanopartículas de TiO_2 P25.	49
Figura 19. Difração de raios X das partículas de Nb_2O_5 .	49
Figura 20. Comparação entre os espectros de raios X das nanopartículas de TiO_2 e Nb_2O_5 .	50

Figura 21. Difração de raios X dos filmes de Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ para diversas concentrações de Nb ₂ O ₅ .	51
Figura 22. Sinal A(101) para diversas concentrações de Nb ₂ O ₅ .	52
Figura 23. Transmitância da solução de azul de metileno para vários intervalos de degradação.	53
Figura 24. Absorbância da solução de azul de metileno para vários intervalos de degradação.	53
Figura 25. Evolução da transmitância e absorbância da solução de azul de metileno coletada durante os testes de degradação com as amostras de alumínio sem filme.	54
Figura 26. Transmitância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de TiO ₂ .	55
Figura 27. Absorbância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de TiO ₂ .	56
Figura 28. Transmitância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de Nb ₂ O ₅ (2,5%):TiO ₂ .	56
Figura 29. Absorbância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de Nb ₂ O ₅ (2,5%):TiO ₂ .	57
Figura 30. Transmitância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de Nb ₂ O ₅ (5,0%):TiO ₂ .	57
Figura 31. Absorbância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de Nb ₂ O ₅ (5,0%):TiO ₂ .	58
Figura 32. Transmitância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de Nb ₂ O ₅ (7,5%):TiO ₂ .	58
Figura 33. Absorbância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de Nb ₂ O ₅ (7,5%):TiO ₂ .	59
Figura 34. Evolução da transmitância e absorbância das soluções de azul de metileno coletadas durante os testes de degradação. Comprimento de onda avaliado: 600 nm.	60
Figura 35. Eficiência de degradação do azul de metileno.	60
Figura 36. Eficiência de degradação do azul de metileno.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos cristais do TiO ₂	20
Tabela 2. Propriedades gerais do TiO ₂	23
Tabela 3. Composição das amostras produzidas. A concentração de Nb ₂ O ₅ foi determinada através da concentração mássica.....	36
Tabela 4. Tamanho de cristalito dos filmes de Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ em função da concentração de Nb ₂ O ₅ . Linha analisada: A(101).....	51
Tabela 5. Absorbância e concentração molar da solução de azul de metileno durante os testes de degradação com as amostras de alumínio sem filme.....	55
Tabela 6. Absorbância e concentração molar da solução de azul de metileno durante os testes de degradação com as amostras de TiO ₂ e Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ . A absorbância A, concentração molar C e a eficiência de degradação η foram calculadas com as equações 5, 6 e 7, respectivamente.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
TCO	Óxido transparente e condutor
LBL	<i>Layer-by-layer</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
PVD	<i>Physical vapor deposition</i>
d.d.p.	Diferença de potencial

LISTA DE SÍMBOLOS

Ti	Titânio
Ti ₂ O	Óxido de titânio
Ti ₂ O ₃	Óxido de titânio
Ti ₃ O ₅	Óxido de titânio
Ti ⁴⁺	Íon positivo de titânio
Ti ³⁺	Íon positivo de titânio
TiO	Óxido de titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
<i>c</i>	Velocidade da luz
O ₂	Oxigênio molecular
O ₂ ⁻	Íon negativo da molécula de oxigênio
<i>E_g</i>	Energia de <i>gap</i>
<i>e</i> ⁻	Elétron
<i>h</i> ⁺	Lacuna
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>f</i>	Frequência de radiação
<i>λ_{max}</i>	Comprimento de onda máximo de radiação
H ₂ O	Molécula de água
H ₂	Molécula de hidrogênio
OH	Radical hidroxila
C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·3H ₂ O	Molécula do azul de metileno
Nb	Nióbio
Nb:TiO ₂	Dióxido de titânio dopado com nióbio
Nb ⁵⁺	Íon positivo de nióbio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
NbO ₂	Dióxido de nióbio
<i>ρ</i>	Resistividade elétrica
<i>d</i>	Caminho óptico da cubeta
<i>C</i>	Concentração de azul de metileno
<i>T</i>	Transmitância
<i>A</i>	Absorbância
<i>ε</i>	Absorvidade molar
<i>k</i>	Constante de reação

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	16
1.2	OBJETIVOS DO TRABALHO	17
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	19
2.1.1	Estrutura cristalina e propriedades gerais	19
2.1.2	Teoria de bandas	21
2.1.3	Estrutura eletrônica e propriedades fotocatalíticas do TiO₂	23
2.1.4	Dopagem de TiO₂ com nióbio	27
2.1.5	Descoloração do azul de metileno com filmes óxidos	28
2.2	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS.....	29
2.2.1	Spin coating	29
2.2.1.1	<i>Descrição das variáveis da técnica</i>	33
2.2.1.1.1	Velocidade de rotação	33
2.2.1.1.2	Aceleração	33
2.2.1.1.3	Taxa de evaporação dos solventes	34
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	35
3.2	PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS.....	35
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	37
3.3.1	Perfilometria mecânica	37
3.3.2	Resistividade elétrica	38
3.3.3	Difração de raios-X	39
3.3.4	Atividade catalítica	41
3.3.4.1	<i>Sistema de circulação da solução de azul de metileno</i>	41
3.3.4.1.1	Preparação da solução de azul de metileno	41
3.3.4.1.2	Sistema de circulação da solução.....	42
3.3.4.2	<i>Espectrofotometria óptica</i>	44
3.3.4.3	<i>Medições da degradação do azul de metileno</i>	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	PERFILOMETRIA MECÂNICA	47

4.2	RESISTIVIDADE ELÉTRICA	47
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	48
4.3.1	Pó de TiO₂ e Nb₂O₅.....	48
4.3.2	Filmes de TiO₂ e Nb₂O₅:TiO₂.....	50
4.4	ATIVIDADE CATALÍTICA	52
5.	CONCLUSÕES.....	64
6.	TRABALHOS FUTUROS	65
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
	ANEXO A – TRABALHO APRESENTADO NO XXI B-MRS MEETING	73

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A procura crescente por tecnologias que atendam as demandas da sociedade faz com que a indústria atue cada vez mais em colaboração com setores de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D). Antes do início do século XX, o setor tecnológico era formado por um mercado limitado devido, em grande parte, à falta de conhecimento sobre a estrutura da matéria. Essa limitação afetou o desenvolvimento de tecnologias relacionadas com setores da indústria microeletrônica e fotovoltaica. Após o estabelecimento da mecânica quântica e a explicação do comportamento microscópico dos sólidos, tecnologias, ferramentas e materiais foram desenvolvidos e aperfeiçoados, não apenas nas indústrias eletrônica e fotovoltaica, mas também em indústrias de cunho ambiental, decorativo, metalúrgico e médico (DUARTE, 2010).

Os materiais fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias do setor solar são os semicondutores. Esta classe de materiais é considerada o coração dos mais diversos tipos de células solares (e.g.: silício, junção simples, heterojunção, filmes finos, orgânicas e inorgânicas). Entre os semicondutores utilizados nesta área, o dióxido de titânio (TiO_2) é considerado um importante material devido à sua versatilidade não apenas no setor solar, mas em diversas áreas da tecnologia. A aplicação deste composto depende fortemente da sua estrutura eletrônica e orientação cristalina, que podem ser alteradas por meio de diversas técnicas de processamento e/ou de incorporação de impurezas (DUARTE, 2013).

Embora o TiO_2 seja um material cataliticamente ativo, sua condutividade elétrica e, por consequência, a atividade catalítica depende da sua exposição à radiação ultravioleta, que compreende apenas uma pequena faixa do espectro solar (~7%). Para aumentar sua condutividade elétrica é necessário processar o TiO_2 de forma subestequiométrica, ou seja, obtenção do TiO_x com $x < 2$ (NALDONI *et al.*, 2019), ou inserir elementos que adicionem elétrons livres na banda de condução do material, seja aumentando a faixa de absorção para o visível e infravermelho, como é o caso da inserção de hidrogênio (WANG *et al.*, 2017) ou nitrogênio (DUARTE, 2013), ou mantendo a faixa de absorção no ultravioleta, como é o caso do nióbio (FURUBAYASHI *et al.*, 2005). Este último caso permite a produção de eletrodos transparentes e condutores, pois o aumento da condutividade elétrica com a faixa de

absorção fixa no ultravioleta permite a construção de vidros condutores de eletricidade, que é o material de base para construção de células solares ou qualquer dispositivo com telas sensíveis ao toque. Entretanto, para que isso seja possível é necessário obter uma concentração adequada de nióbio, pois uma quantidade muito baixa não permite a dopagem do TiO_2 , e uma concentração muito alta caracteriza uma liga ternária formada por titânio, oxigênio e nióbio, resultando numa estrutura diferente do TiO_2 .

Existem diversas técnicas para obtenção do TiO_2 dopado ou não dopado, em que cada uma está relacionada com os objetivos de aplicação do material. Na maioria dos casos, o TiO_2 é obtido no formato de filme fino, que é um arranjo de átomos ou moléculas com espessuras que podem variar entre $100 \mu\text{m}$ e 1 nm (10^{-4} e 10^{-9} m) e depositado sobre uma superfície plana ou irregular, podendo apresentar estrutura cristalina ou amorfa. Os filmes finos possuem um papel fundamental no desenvolvimento tecnológico devido às aplicações na indústria microeletrônica, médica, óptica, metalúrgica, automotiva, solar e decorativa (DUARTE, 2010). Entre as principais técnicas para obtenção deste material estão as assistidas por plasma, como a *sputtering* convencional e a magnetron *sputtering*. Entretanto, tais técnicas envolvem elevado investimento e a deposição de camadas uniformes numa região limitada do substrato, impedindo a deposição em grandes áreas e a produção de tecnologias que exijam tal dimensão, como células solares. Para este fim, técnicas que utilizam rotas químicas como *screen printing*, *doctor blade* ou *spin coating* apresentam-se como alternativas não apenas para deposição em áreas maiores, mas também como técnicas de baixo custo. Nesta dissertação é apresentado um estudo sobre a deposição de filmes finos de TiO_2 dopados com partículas de pentóxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) por meio da técnica *spin coating* visando compreender o efeito da incorporação do Nb_2O_5 na condutividade elétrica e atividade catalítica do TiO_2 .

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a condutividade elétrica e a atividade catalítica de filmes de dióxido de titânio dopados com partículas de Nb_2O_5 preparados por meio da técnica *spin coating*. Para atingir o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- preparar filmes micrométricos de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ sobre substratos de alumínio com a técnica *spin coating*;
- avaliar a uniformidade dos filmes através da medição da espessura;
- medir a resistência elétrica de folha dos filmes para avaliar o efeito do nióbio na condutividade elétrica do material com a técnica de duas pontas;
- avaliar a estrutura cristalina dos filmes por meio da técnica de difração de raios-X;
- desenvolver uma bancada para avaliação da atividade catalítica das amostras por meio da decomposição de azul de metileno;
- avaliar a degradação das soluções de azul de metileno por meio da técnica de espectrofotometria óptica.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O capítulo 2 apresenta revisão bibliográfica das propriedades fundamentais dos materiais envolvidos e os métodos para sua obtenção. No capítulo 3 são apresentadas as informações sobre os procedimentos experimentais adotados neste trabalho, incluindo cada particularidade dos equipamentos utilizados e as condições experimentais para deposição dos filmes. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos a respeito da caracterização dos filmes e a discussão dos temas envolvidos. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho. No capítulo 6 são apresentados os trabalhos futuros. Ao final do trabalho são listadas todas as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento do assunto desta dissertação e anexos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Em virtude de suas propriedades gerais, o TiO_2 é um material promissor na indústria cosmética, farmacêutica, alimentícia, microeletrônica, médica, biológica e energética (BUXBAUM, 2008; CARGNELLO *et al.*, 2014). As principais fases cristalinas deste material são conhecidas como *anatase* e *rutile* e cada uma possui características ímpares, que permitem a aplicação em tecnologias específicas. A fase *anatase* é mais cataliticamente ativa, enquanto a fase *rutile* tem maior resistência elétrica, o que permite que ambas sejam aplicadas em fotocatalise e dispositivos eletrônicos, respectivamente (DUARTE, 2010; BENTO *et al.*, 2017).

2.1.1 Estrutura cristalina e propriedades gerais

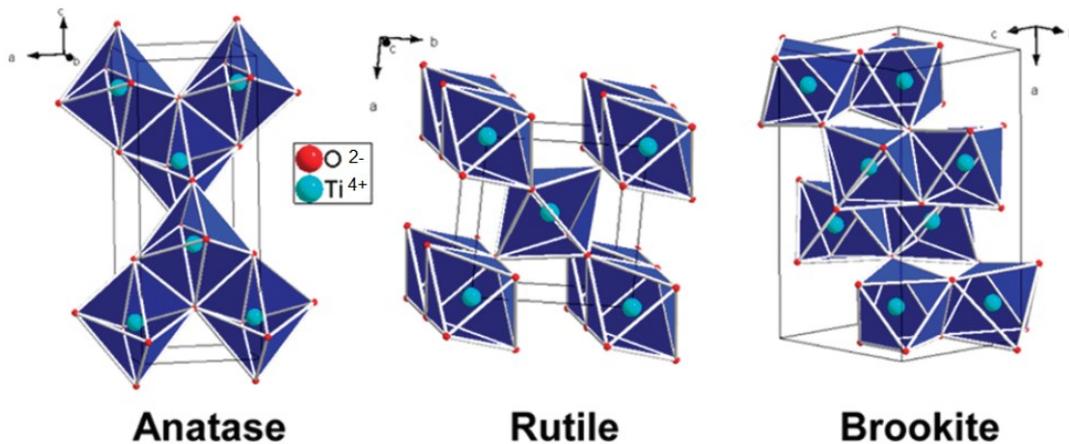
O TiO_2 possui três fases cristalinas, conhecidas como *brookite*, *anatase* e *rutile*. A fase *rutile* é a mais estável termodinamicamente e, por isso, mais comum na natureza (CORREIA, 2014). Sua estabilidade depende do tamanho da partícula, enquanto as fases *anatase* e *brookite* são instáveis, sendo a última mais difícil de sintetizar e observar na forma pura, pois necessita de altas pressões e temperatura (DACHILLE *et al.*, 1968; SILVA, 2017). Cada uma delas possui diferentes propriedades físicas, como índice de refração, reatividade química e reatividade fotoquímica (TIAN *et al.*, 2006).

Nas três fases cristalinas, cada átomo de titânio é cercado por seis átomos de oxigênio de forma octaédrica, em que cada átomo de oxigênio é cercado por três átomos de titânio em um arranjo trigonal. O que as diferencia é a maneira como os octaedros se conectam (BUXBAUM, 2008). Eles compartilham vértices e arestas em diferentes orientações. Na estrutura *anatase*, os octaedros se conectam pelos vértices; na estrutura *rutile*, os octaedros são conectados pelas arestas, e na estrutura *brookite*, ambos os vértices e arestas são conectados (CARP *et al.*, 2004). A distância entre os átomos está listada na Tabela 1, enquanto a representação esquemática das fases está na Figura 1.

Tabela 1. Propriedades dos cristais do TiO_2 .

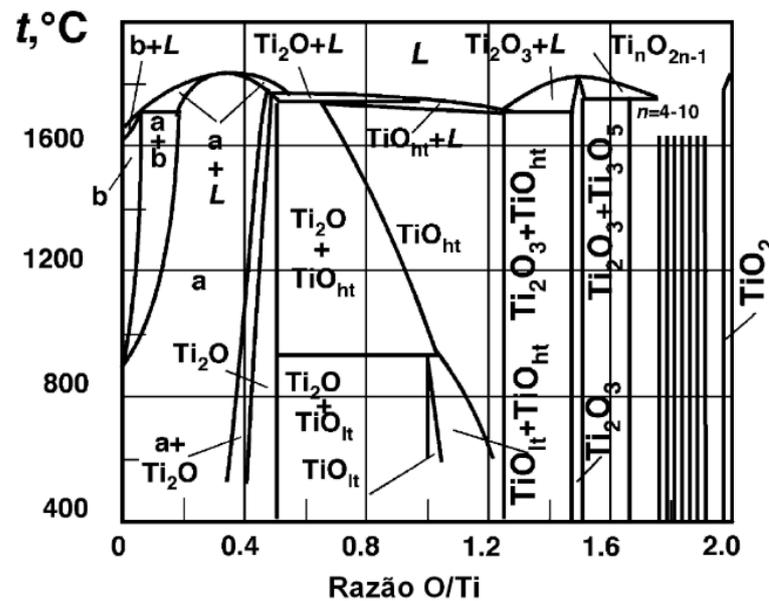
Fase	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (nm)		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Anatase	Tetragonal	0,38	-	0,95
Rutile	Tetragonal	0,46	-	0,30
Brookite	Romboédrico	0,92	0,54	0,51

Fonte: Buxbaum (2008).

Figura 1. Representação das células unitárias das fases *anatase*, *rutile* e *brookite*.

Fonte: Ramade (2022).

A fase *anatase* possui menor densidade em relação à fase *rutile*, o que influencia algumas propriedades, como o índice de refração, que é menor que o da fase *rutile* (DIEBOLD, 2003). Normalmente, as fases *anatase* e *brookite* transformam-se em *rutile* de forma irreversível após aquecimento do material em temperaturas acima de 600°C . Essa temperatura, no entanto, depende do método de preparação, precursores e aditivos utilizados na síntese do material (CHEN, MAO, 2007). O diagrama de fases do TiO_2 pode ser visto na Figura 2, com a estequiometria variando entre zero e dois átomos de oxigênio por cada átomo de titânio. As principais fases encontradas em temperaturas ambiente são Ti , Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 e, finalmente, TiO_2 . As fases *anatase* e *rutile* perdem oxigênio facilmente da superfície quando aquecidas em temperaturas em torno de $500\text{-}750^{\circ}\text{C}$, o que resulta em um semicondutor *tipo n*, contendo vacâncias de oxigênio, podendo ser escrito como TiO_{2-x} , em que x está definido entre zero e dois (THOMAS *et al.*, 2007).

Figura 2. Diagrama de fases do TiO_2 .

Fonte: Samsonov (1982).

A fase *rutile* possui maior dureza e maior constante dielétrica em virtude da menor quantidade de defeitos de oxigênio em sua estrutura. Embora ela tenha menor energia de *gap*, o que levaria à conclusão de que é mais fotocataliticamente ativa, possui menos vacâncias de oxigênio em razão da maior estabilidade termodinâmica da estrutura. Com isso, a fase *anatase* é mais cataliticamente ativa por causa da maior quantidade de vacâncias de oxigênio (DIEBOLD, 2003). Os defeitos de oxigênio, ou seja, falta de oxigênio na rede cristalina do dióxido de titânio, produzem um nível de energia intermediário ao *gap* do material. No TiO_2 com esta propriedade há criação de um *gap* intermediário de aproximadamente 1,0 eV abaixo da banda de condução do material, o que permite a fotoexcitação com radiação na faixa do infravermelho (DUARTE, 2013). Além disso, a obtenção de determinadas propriedades físico-químicas, como composição química, cristalinidade e morfologia, dependem diretamente da técnica utilizada na preparação do material (SOUSA, 2019).

2.1.2 Teoria de bandas

O estudo das propriedades condutoras, semicondutoras e isolantes dos materiais permitiu o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos como os diodos e os transistores. Esses dispositivos foram os responsáveis pela revolução tecnológica a

partir de 1948 com a progressiva miniaturização de componentes eletrônicos (BASSALO, 1994; RAMADE, 2022).

A condutividade elétrica em materiais condutores, semicondutores ou isolantes depende do número de elétrons disponíveis para a condução, que estão ligados aos níveis eletrônicos dos átomos presentes no material. Para cada átomo existem níveis de energia que podem ser ocupados por elétrons que são arranjados em camadas (descritas pelos números quânticos principais 1, 2, 3...) e subcamadas (descritas pelos números quânticos secundários que dão origem aos subníveis s, p, d, e f). Para as subcamadas s, p, d, f existem dois, seis, dez e quatorze elétrons, respectivamente, ocupando os níveis de menor energia, onde a quantidade de elétrons em cada estado é definida pelo princípio de exclusão de Pauli (CALLISTER, RETHWISCH, 2012).

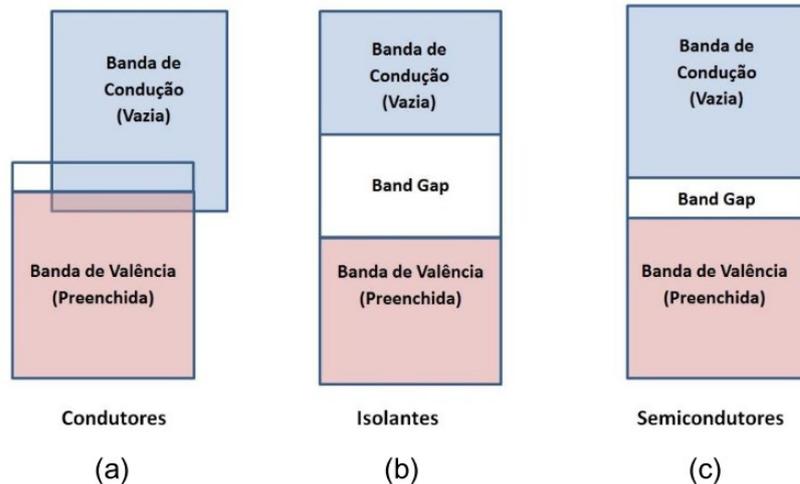
Um sólido é formado por muitos átomos que estão, inicialmente, separados uns dos outros e são agrupados para formar o arranjo cristalino do material. Quanto mais próximo os átomos estão um dos outros, mais os elétrons são influenciados pelos elétrons e núcleos dos átomos adjacentes. Assim, cada estado atômico pode ser dividido em estados eletrônicos espaçados próximos no arranjo cristalino, formando uma banda de energia eletrônica (CALLISTER, RETHWISCH, 2012; RAMADE, 2022).

O nível mais alto de energia ocupado por elétrons da última camada de distribuição eletrônica absoluto define o que é chamado de banda de valência (BV), e a banda de condução (BC) é o nível de energia mais baixo não ocupado (CARRIEL, 2015). Em materiais condutores há uma superposição dessas bandas, conforme mostra a Figura 3(a), enquanto que nos materiais isolantes e semicondutores existe uma diferença entre elas, formada por estados energéticos proibidos e conhecida como energia de *gap*, conforme mostram as Figura 3(b) e (c).

Quando um campo elétrico é aplicado no material, os elétrons somente adquirem movimento se houver níveis de energia desocupados na banda em que se encontram. Para os materiais condutores, que têm *gap* nulo, a banda formada está semipreenchida, favorecendo o movimento destes portadores de carga. Já para os materiais isolantes, a BV está completamente preenchida e a BC completamente vazia, com o *gap* grande o suficiente para que o salto de elétrons de uma banda à outra requeira maior campo elétrico (MOISÉS, 2015). Os materiais semicondutores têm a estrutura similar à dos isolantes, porém, com um *gap* menor, de tal forma que é possível promover elétrons para a BC através da excitação térmica, por exemplo. Isso faz com que a condutividade de semicondutores aumente com a temperatura pelo

maior número de elétrons livres, em contraposição aos condutores, onde a condutividade diminui com a temperatura ou os isolantes que tem condutividade nula.

Figura 3. Estrutura da banda eletrônica em (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores.



Autor: Carriel (2015).

2.1.3 Estrutura eletrônica e propriedades fotocatalíticas do TiO₂

Para formação da ligação O-Ti-O e formação do TiO₂, quatro elétrons da camada de valência do titânio são doados para os oxigênios. Este efeito dá origem à ligação O²⁻ – Ti⁴⁺ – O²⁻, na qual os elétrons capturados pelos oxigênios ocupam o orbital 2p destas partículas. Assim, a banda de valência do TiO₂ é formada pelos orbitais O 2p, Ti 3d isolados ou hibridizados com o oxigênio (DUARTE, 2010). A Tabela 2 apresenta as propriedades estruturais, mecânicas, ópticas e eletrônicas das fases *anatase* e *rutile*.

Tabela 2. Propriedades gerais do TiO₂.

Características	RUTILE		ANATASE	
	// ao plano (010)	⊥ ao plano (010)	// ao plano (010)	⊥ ao plano (010)
Estrutura	Tetragonal		Tetragonal	

Densidade (g/cm ³)	4,25		3,89	
Dureza (GPa)	17		8	
Módulo de elasticidade (GPa)	260		170	
Índice de refração	2,89	2,60	2,48	2,55
Constante dielétrica	173	89	48	31
Energia de <i>gap</i>	3,05	3,04	3,46	3,42

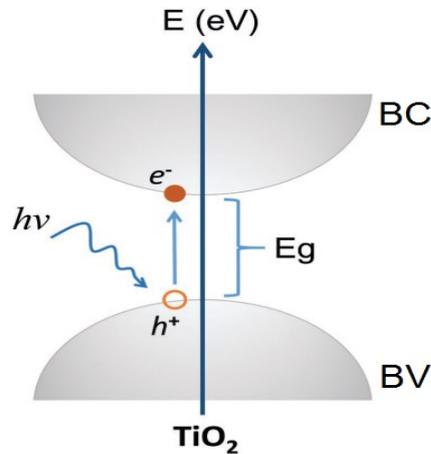
Fonte: Toku (2007).

A estrutura química do TiO₂ faz dele um semicondutor. Os elétrons capturados pelos átomos de oxigênio podem retornar para os átomos de titânio após exposição do material em radiação ultravioleta. Este processo é chamado de fotoexcitação e para que ele aconteça é necessário que o TiO₂ absorva fótons com energia maior ou igual ao de sua banda proibida E_g (energia de *gap*). O elétron e^- da banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução BC (que é formada por estados Ti 3d e Ti 3p) deixando lacunas positivas h^+ na banda de valência BV (que é formada por estados O 2p), conforme ilustra a Figura 4. Considerando que a energia do fóton é dada por hf , em que $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s é a constante de Planck e f a frequência da radiação incidente, tal que $c = \lambda f$, sendo c a velocidade da luz no vácuo ($c = 3,0 \cdot 10^8$ m/s) e λ o comprimento de onda da radiação incidente, é possível mostrar que o comprimento de onda máximo necessário para a radiação causar a transição é dada por:

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{E_g} \quad (1)$$

em que E_g é o *gap* de energia do material. Assumindo $E_g = 3,46$ eV para a fase *anatase*, paralela ao plano (010), conforme descrito na Tabela 2, a equação 1 permite calcular $\lambda_{max} \approx 359$ nm. Este valor está compreendido na região do ultravioleta e dentro da região do espectro solar ao nível do mar, permitindo que o material seja fotoexcitado com radiação proveniente do Sol (PASCOAL *et al.*, 2007; DUARTE, 2013). Os valores experimentais para a energia de *gap* do TiO₂ podem variar numa faixa entre 3,0 e 3,5 eV dependendo de diversas propriedades do material e das técnicas utilizadas para o seu processamento. De qualquer forma, a região de absorção continua dentro da faixa do ultravioleta.

Figura 4. Diagrama esquemático de uma excitação típica de elétrons do TiO₂ da BV para a BC após absorção de fótons.



Fonte: Guo *et al.* (2019).

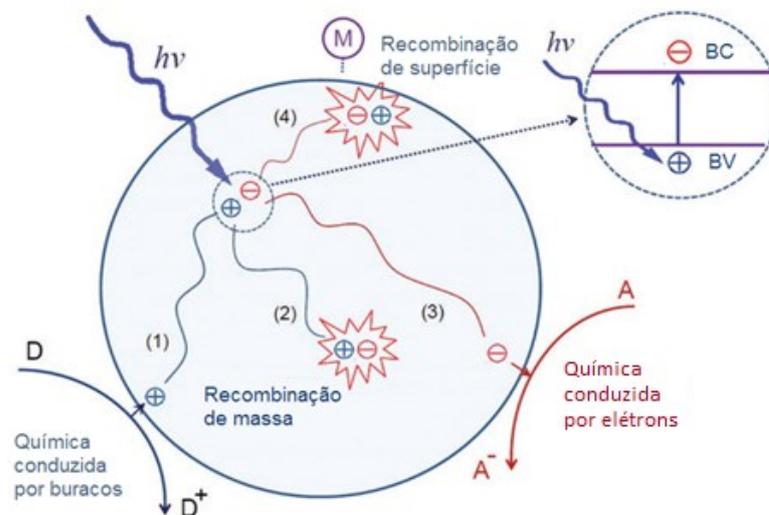
Após a separação de cargas causada pela fotoexcitação do material, diversas aplicações em catálise podem ser realizadas, nas quais os elétrons são responsáveis pela redução e os buracos, pela oxidação. Um dos processos mais simples envolvendo reações fotocatalíticas com o TiO₂ é a quebra da molécula da água para produção de hidrogênio. A palavra *fotocatálise* é a união das palavras *fóton* com *catálise*, que significa o aumento da velocidade de uma reação devido à absorção de luz. Uma reação fotocatalítica completa pode ser dividida em duas reações, sendo uma delas causada pelos elétrons, o que representa os processos de redução, e outra pelos buracos que representa os processos de oxidação, conforme ilustrado na Figura 5. Com estas duas reações, é possível realizar a quebra da molécula da água, fenômeno conhecido como *water splitting*:



onde o hidrogênio é produzido a partir dos elétrons presentes na banda de condução do material e o oxigênio é produzido com o buraco presente na banda de valência. O radical OH é derivado da quebra da molécula da água, partindo então de H₂O e convertido em OH, com o segundo H unindo-se com outro hidrogênio atômico proveniente de outra reação de quebra e se transformam em gás (evaporam). O aperfeiçoamento desta reação é de interesse não só pela conversão e armazenamento de energia solar, mas também pela produção segura e limpa de

hidrogênio, cuja demanda deve aumentar nos próximos anos, principalmente pelo uso em células combustíveis (MATSUOKA *et al.*, 2007).

Figura 5. Reações sobre a superfície do TiO_2 após absorção de fótons: geração de pares elétron-vacância, transferência de carga, recombinação de pares elétron-vacância no volume ou na superfície e química induzida por elétron e buracos na superfície do semiconductor.



Fonte: Ramade (2022).

A fotocatalise em semicondutores óxidos trouxe avanços para a esterilização de ambientes. Quando nanopartículas são misturadas em tintas, a solução adquire propriedades bactericidas. Com isso, podem ser aplicadas diretamente sobre as paredes de hospitais, maternidades e outros recintos ou superfícies com exposição à luz natural ou artificial (DUARTE, 2010). A própria iluminação artificial do recinto pode fotoexcitar a superfície da tinta e ativar a propriedade bactericida do TiO_2 , contribuindo para a purificação do ar e redução de odores. Porém, recomenda-se que a utilização de luz ultravioleta ocorra no formato natural ou artificial para otimizar os processos de reação catalítica (FUJISHIMA *et al.*, 2000).

A quebra da molécula da água sobre a superfície do TiO_2 também é responsável pelo surgimento de radicais hidroxilas (OH^-) sobre o TiO_2 . Essas moléculas possuem cargas elétricas negativas e, uma vez anexadas sobre a superfície do semiconductor, passam a repelir outras moléculas do tipo H_2O ou OH . Esta característica dá origem às janelas autolimpantes (GUAN, 2005), em que o vidro

é recoberto por uma fina camada de TiO_2 e exposto continuamente ao ultravioleta proveniente do Sol. Em dias de chuva, os radicais OH anexados na superfície do semicondutor repelem as gotas de H_2O , fazendo com que elas deslizem pela superfície do vidro devido à força gravitacional, carregando consigo a sujeira depositada. Os radicais hidroxila são moléculas com elevada capacidade de oxidação, sendo as responsáveis pela degradação de compostos orgânicos em aplicações de fotocatalise (NOGUEIRA, JARDIM, 1998).

Trabalhos passados (LUTTRELL *et al.*, 2014) reportam que a fase anatase possui maior atividade catalítica que a fase rutilo devido à maior quantidade de vacâncias de oxigênio em sua estrutura. As vacâncias de oxigênio criam níveis de oxidação intermediários Ti^{3+} (elétrons posicionados em estados Ti 3d) na estrutura eletrônica do semicondutor, que possuem energia de gap em torno de 1,0 eV, sendo um valor menor que a energia de gap usual do TiO_2 . Esse efeito aumenta os processos de fotoexcitação e, por consequência, a absorção de moléculas OH sobre a superfície do semicondutor (MONTANHERA, 2017). Com isso, é fundamental que a fase anatase seja a fase escolhida para este tipo de aplicação ou qualquer outra que necessita de superfícies cataliticamente ativas e com boa condutividade elétrica.

Além da natural perda de oxigênio, a transição de elétrons da BV para BC na fase *anatase* é indireta. Isso significa que o tempo de vida dos elétrons na BC é maior que em um semicondutor de transição direta. Consequentemente, esses elétrons têm maior probabilidade de realizar reações com as moléculas adsorvidas no semicondutor (XU *et al.*, 2011). Outro fator que influencia na eficiência da fotocatalise é a mobilidade dos portadores de carga no interior do material. A mobilidade está relacionada ao tempo de vida do par elétron-buraco. Quanto maior o tempo de vida e mobilidade, maior é a possibilidade dos portadores de carga chegarem até a superfície do material e interagirem com as moléculas adsorvidas. Assim, a fase *anatase* se apresenta com maior atividade fotocatalítica quando comparada com a fase *rutilo* (LUTTRELL *et al.*, 2014).

2.1.4 Dopagem de TiO_2 com nióbio

O nióbio possui cinco elétrons em sua camada de valência (Nb^{5+}) enquanto o titânio possui quatro elétrons (Ti^{4+}). Quando o átomo de Nb substitui um átomo de Ti na estrutura cristalina do TiO_2 , quatro elétrons da valência do Nb são compartilhados com os dois átomos de O vizinhos e o quinto elétron é injetado na banda de condução do TiO_2 (KAMISAKA *et al.*, 2009; FURUBAYASHI *et al.*, 2005; YAMADA *et al.*, 2007). Por consequência, a estrutura se torna mais condutora, porém a largura da banda proibida é conservada. Entretanto, a redução da resistividade não depende apenas da dopagem com Nb. Este processo pode ser ampliado com a densidade de lacunas de oxigênio na estrutura do filme. Assim, para que haja um efetivo aumento da condutividade é necessário que a dopagem seja realizada na fase *anatase* (YANG *et al.*, 2014) ou em estruturas subestequiométricas. Esta condição reduz a transmitância do material, o que o torna indisponível para aplicações, por exemplo, como óxido transparente e condutor (TCO), mas disponível para aplicações que não exijam a transparência do eletrodo, como a fotocatalise aplicada na limpeza de efluentes, conforme descrito na próxima seção.

2.1.5 Descoloração do azul de metileno com filmes óxidos

O azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) é um composto orgânico aromático solúvel em água com massa molar igual a 319,85 g/mol, sendo muito utilizado como corante nas indústrias têxtil e de papel. Após diluição em água, o composto apresenta coloração azul semitransparente, dependendo da concentração. Em efluentes têxteis, sua concentração média está em torno de 50 mg/l (MELGOZA *et al.*, 2009) e a falta do tratamento adequado de grandes volumes de água pode causar problemas de contaminação ambiental, alterando profundamente o ecossistema da vida marinha e o entorno da região onde o descarte foi realizado. Desta forma, a degradação do corante, antes do descarte, é um processo fundamental para a indústria (KUNZ *et al.*, 2002). Diversas técnicas são utilizadas para a descoloração de efluentes com corantes, como a oxidação direta, oxidação indireta, processos físicos (utilização de materiais com elevada taxa de adsorção de corante, como carvão ativado), fotocatalise heterogênea e processos combinados, que é a junção das técnicas anteriores (KUNZ *et al.*, 2002). Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor, como o TiO_2 , é excitado com radiação, adquirindo pares elétron-lacuna, que são responsáveis por reações de degradação do composto, visualizado pela perda de sua

coloração natural. No caso do TiO_2 , a excitação se dá com radiação ultravioleta, que, por sua vez, produzem radicais hidroxilas na superfície do material a partir da quebra da molécula da água. Os radicais hidroxilas e os elétrons são espécies com elevada capacidade de oxidação, sendo, portanto, os responsáveis pela decomposição das moléculas do corante (KUNZ *et al.*, 2002; NOGUEIRA, JARDIM, 1998). Entretanto, a produção de pares elétron-lacuna no TiO_2 puro é limitada pela absorção de radiação ultravioleta que, em aplicações dependentes da radiação solar, apresenta baixa atividade catalítica devido ao espectro solar ser composto por apenas 7% de ultravioleta. Com isso, é necessário processar o semicondutor para que ele adquira propriedades catalíticas sem depender exclusivamente da incidência de radiação ultravioleta. Algumas alternativas incluem a sua dopagem com elementos metálicos ou não-metálicos, ou a auto-dopagem, que consiste no processamento do TiO_2 com falta de oxigênio.

2.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS

Filmes finos apresentam uma vasta diversidade de aplicações, em diferentes campos. Existem várias técnicas de deposição de filmes finos sobre substratos, que podem ser classificados de acordo com a fase do meio contendo seu precursor (OLIVEIRA, ZARBIN, 2005). Para o estado sólido, há a deposição de nanopartículas; no estado líquido, as técnicas *dip coating*, *spray pyrolysis*, *layer-by-layer* (LBL), *doctor blade*, *screen printing* e *spin coating* são comumente utilizadas. No estado gasoso, existem algumas técnicas assistidas por processos químicos e físicos na fase de vapor, como a *chemical vapor deposition* (CVD) e *physical vapor deposition* (PVD). Este trabalho investiga a deposição de filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ por meio da técnica *spin coating* devido ao seu custo-benefício para deposição em substratos com áreas grandes.

2.2.1 Spin coating

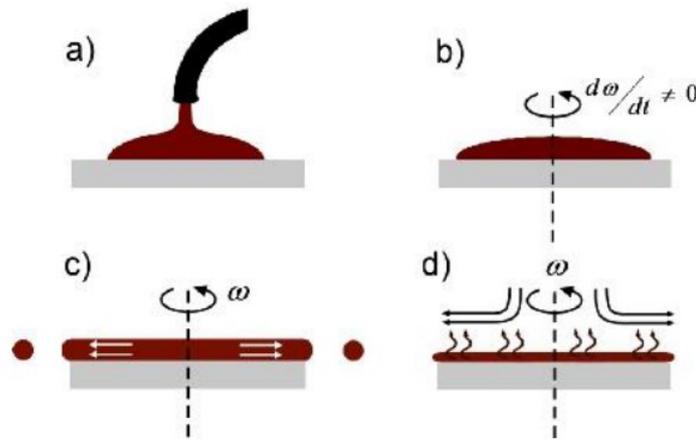
Utilizada há mais de 60 anos, a técnica *spin coating* é uma das mais simples para deposição de material sólido através de uma solução líquida. Ela é muito comum na manufatura de circuitos integrados, células solares, detectores, sensores e muitos outros, utilizada para depositar filmes com espessura em escala nanométrica (SAHU

et al., 2009; TYONA, 2013a). O método é aplicado na produção de filmes transparentes de TiO₂ em substratos de quartzo ou vidro, já que esse material, conforme descrito anteriormente, pode conter propriedades autolimpantes e esterilizantes, ou até mesmo ser aplicado como um TCO (TYONA, 2013a).

Um processo para deposição de camadas por esta técnica utiliza basicamente uma solução composta por partículas sólidas em suspensão aplicada em um substrato plano ou levemente abaulado e rotacionando com velocidade angular constante (SCRIVEN, 1988). A força centrífuga espalha o fluido para as extremidades do substrato, formando uma película na superfície, que, após processo de evaporação do solvente, resulta na formação de um filme fino sólido. A espessura do material obtido e outras características vão depender das propriedades do fluido a ser depositado e dos parâmetros escolhidos no processo (RAMADE, 2022).

Um dos fatores mais importantes do *spin coating* é a reprodutibilidade. Pequenas variações nos parâmetros de deposição podem resultar em drásticas mudanças nas propriedades dos filmes. Porém, os parâmetros são de fácil controle e tem maior taxa de fabricação do filme fino (TYONA, 2013a). Uma das grandes vantagens no uso da técnica é a ausência de variáveis acopladas ao processo. A espessura do filme pode ser alterada facilmente variando a velocidade angular ou mudando a viscosidade do fluido. Outra vantagem é que quanto mais fino é o filme, mais uniforme é sua espessura. O processo é rápido e tem um custo baixo quando comparado ao de técnicas equivalentes, e pode ser usado em substratos maiores. No entanto, uma de suas desvantagens é que para substratos muito grandes, a rotação também deve ser muito alta para permitir que o filme fique na espessura adequada. O desperdício é outro demérito da técnica, uma vez que somente entre 2% e 5% do material depositado no substrato é utilizado. O restante é perdido (SAHU *et al.*, 2009). Conforme mostrado na Figura 6, este processo de deposição pode ser dividido em quatro estágios: (i) deposição, (ii) *spin-up*, (iii) *spin-off* e (iv) evaporação dos solventes.

Figura 6. Diagrama do processo de deposição por *spin coating*: (a) deposição, (b) *spin-up*, (c) *spin-off* e (d) evaporação dos solventes.



Fonte: Tyona (2013a).

Na etapa de deposição, a solução é depositada sobre um substrato que pode estar em repouso, como mostra a Figura 6(a), o que caracteriza a deposição como estática e que torna maior o controle da área aplicada, ou pode estar com baixa velocidade angular, caracterizando a deposição como dinâmica. A velocidade de rotação comumente utilizada para a deposição dinâmica é maior ou igual a 500 rpm (RAMADE, 2022). A quantidade de solução depositada deve ser bem maior que a quantidade efetivamente utilizada para formação do filme, e essa quantidade de material depositado vai depender também da viscosidade do fluido e do tamanho do substrato a ser recoberto. Fluidos com alta viscosidade requerem uma quantidade maior para assegurar a cobertura completa e uniforme do substrato. O líquido deve ser depositado no centro do substrato ou no perímetro do orifício, caso o substrato seja perfurado. A deposição dinâmica pode resultar num desperdício menor do material, por não precisar aplicá-lo na superfície inteira do substrato (TYONA, 2013a).

Na etapa de *spin-up* o substrato é acelerado até atingir a velocidade terminal de rotação, que fica entre 2000 e 8000 rpm (CHAPI, 2020). Durante a movimentação da base rotatória, o líquido se espalha radialmente para fora do substrato devido à força centrífuga gerada pela rotação, como mostra a Figura 6(b). Em razão da altura do fluido na superfície do substrato, vórtices espirais podem aparecer causados pelo movimento de torção ocasionado pela inércia do topo da camada de fluido, enquanto o substrato rotaciona acelerado. A altura do fluido reduz para uma espessura suficiente até que rotacione na mesma velocidade do substrato e já não haja mais

diferença na espessura do filme. O substrato agora chega na velocidade desejada e o fluido é fino o suficiente para que o arrasto de cisalhamento viscoso equilibre a aceleração de rotação (TYONA, 2013a). A velocidade final de rotação depende das propriedades do fluido e também do substrato. Esta etapa pode durar 10 segundos ou mais. A combinação da velocidade de rotação e o tempo utilizado neste estágio vai definir a espessura final do filme. De forma geral, alta velocidade de rotação e maior tempo de aceleração resultam em filmes mais finos (TYONA, 2013a).

A etapa de *spin-off* é caracterizada pela rotação em uma certa velocidade angular constante do substrato, forçando a camada do fluido a ficar cada vez mais fina, como mostra a Figura 6(c). Dependendo da viscosidade, tensão superficial e velocidade de rotação, pode haver uma pequena camada mais grossa no perímetro externo do substrato, chamada de *edge bead*, ilustrada na Figura 7 (SAHU *et al.*, 2009). Este efeito é maior em soluções mais viscosas rotacionadas em baixa velocidade. *Edge beads* podem ser um problema, pois reduzem a área útil do substrato, o que diminui o rendimento do dispositivo. Também podem reduzir a capacidade fotolitográfica, pois as bordas possuem espessura maior que o meio. Além disso, o meio pode acabar umedecendo com o líquido da parte externa e gerar defeitos na fixação. Por fim, solventes que ficam presos nos *edge beads* são capazes de causar falhas e rachaduras no filme depositado (ARSCOTT, 2020). Tratamentos matemáticos de comportamento de fluxo demonstram que se o líquido tiver uma viscosidade newtoniana e a espessura do fluido for inicialmente uniforme em todo o substrato, então o perfil da espessura do fluido em qualquer momento seguinte também será uniforme, levando a um revestimento uniforme (TYONA, 2013a).

Figura 7. Formação de *edge bead* sobre o substrato.



Fonte: Lee *et al.* (2011).

A etapa de evaporação dos solventes (Figura 6(d)) inicia com a *spin-off*. Quando o substrato está rotacionando em uma taxa constante, a evaporação do solvente torna-se a etapa dominante do processo. A taxa de evaporação depende de

dois fatores: a diferença no potencial químico de cada tipo de solvente e a superfície livre de camada de líquido; e os gases que estão fluindo nas proximidades (SAHU *et al.*, 2009). Quando a rotação é encerrada, muitas aplicações requerem algum tratamento térmico. Materiais fotorresistentes costumam ser obtidos a outros processos, dependendo da aplicação desejada (TYONA, 2013a). As etapas três e quatro descrevem dois processos que ocorrem simultaneamente; no entanto, os efeitos de fluxo viscoso dominam no início, enquanto que os processos de evaporação dominam no final (TYONA, 2013b).

2.2.1.1 Descrição das variáveis da técnica

2.2.1.1.1 Velocidade de rotação

Um dos fatores mais importantes na determinação da espessura de um filme fino obtido por *spin coating* é a velocidade de rotação. Essa variável afeta a força centrífuga aplicada ao fluido, assim como a velocidade e a turbulência do ar acima do material. Variações de ± 50 rpm podem resultar numa variação de espessura de 10% (HELLSTROM, 2007). A espessura final do filme é uma combinação da força centrífuga e da taxa de evaporação que afeta a viscosidade e a densidade do fluido. Enquanto o fluido seca, a viscosidade aumenta até que a força radial do processo de rotação não consiga mais deslocar o fluido para fora do substrato. A partir deste momento, a espessura do filme é pouco influenciada pelo tempo de rotação (TYONA, 2013b).

2.2.1.1.2 Aceleração

A aceleração do substrato até a velocidade final de rotação também é um dos fatores que influencia as propriedades do filme. Como os solventes começam a evaporar nos primeiros segundos, é importante controlar a aceleração (MUSTAFA, JAMEEL, 2021). Enquanto o processo de rotação provoca uma força na direção radial no fluido, é a aceleração que causa o torque. Essa torção auxilia na dispersão do fluido sobre o substrato.

2.2.1.1.3 Taxa de evaporação dos solventes

A evaporação dos solventes define a variação na viscosidade do precursor e, conseqüentemente, a relação entre a espessura e a velocidade de rotação. A taxa de evaporação é determinada pela volatilidade dos solventes, bem como pelas características do ar em torno do substrato. A temperatura e a umidade relativa do ar influenciam nas propriedades do filme. É também importante que o fluxo de ar e a turbulência próxima ao substrato sejam minimizados (TYONA, 2013b). Todas as *spin coaters* possuem uma cobertura fechada. Embora não seja hermeticamente fechada, a tampa permite uma exaustão mínima durante o processo de rotação, diminuindo turbulências aleatórias indesejadas. A tampa também reduz os efeitos causados pela variação da umidade ambiente e o fluxo de ar próximo ao substrato. (TYONA, 2013b).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho está dividido em duas etapas: (i) produção e (ii) caracterização dos filmes de TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ conforme descrito a seguir.

3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os filmes foram depositados em chapas de alumínio com aproximadamente 50 mm de largura, 250 mm de comprimento e 10 mm de espessura. A escolha do alumínio se deu pela maior disponibilidade e pelo baixo custo da sua aquisição. Além disso, o alumínio tem efeito desprezível sobre a degradação do azul de metileno quando utilizado como substrato de filmes obtidos por *spin coating*, conforme demonstrado em trabalhos passados (KWON *et al.*, 2004).

Foram cortadas vinte chapas, onde cada uma foi lixada manualmente em água com lixa de granulação 600 para eliminar imperfeições macroscópicas. Em seguida, cada substrato foi limpo com sabão neutro Extran NA02 e finalizado em ultrassom por 15 minutos com solução à base de acetona, seco com ar quente e armazenado para deposição dos filmes. Cada quatro substratos representa um grupo de amostras que recebeu o mesmo tipo de recobrimento, totalizando cinco grupos. Todos os substratos foram parcialmente recobertos na borda com fita adesiva Scotch Magic 3M para produção do degrau para medição da espessura por meio de perfilometria mecânica.

3.2 PRODUÇÃO DOS FILMES FINOS

Todos os filmes foram depositados através da técnica *spin coating*. Os grupos de amostras descritos na seção anterior são apresentados na Tabela 3 e possuem a seguinte composição: (i) sem filme (apenas substrato); (ii) TiO_2 ; (iii) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ com 2,5% de Nb_2O_5 ; (iv) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ com 5,0% de Nb_2O_5 e (v) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ com 7,5% de Nb_2O_5 .

Tabela 3. Composição das amostras produzidas. A concentração de Nb₂O₅ foi determinada através da concentração mássica.

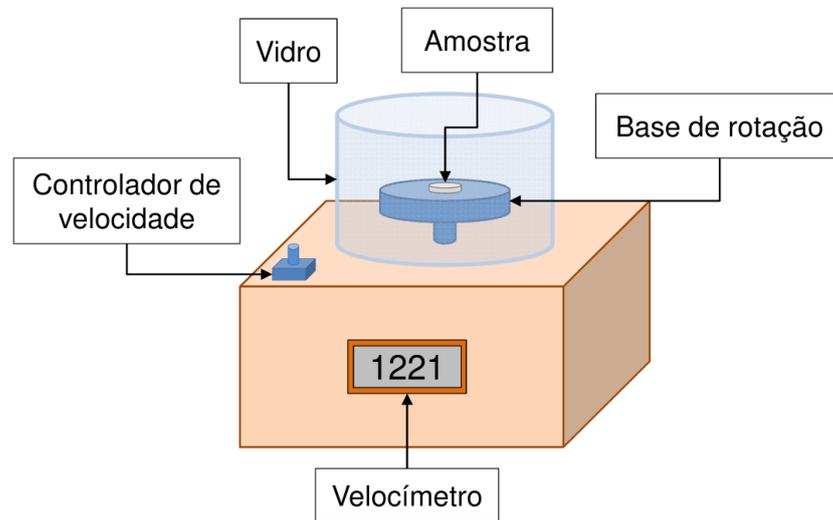
Amostra (filme)	TiO ₂ massa (g)	Nb ₂ O ₅ massa (g)	Total (g)
Substrato de alumínio	-	-	-
TiO ₂	3,000	-	3,000
Nb ₂ O ₅ (2,5%): TiO ₂	2,925	0,075	3,000
Nb ₂ O ₅ (5%): TiO ₂	2,850	0,150	3,000
Nb ₂ O ₅ (7,5%): TiO ₂	2,775	0,225	3,000

Fonte: Autor (2023)

Os filmes de TiO₂ foram produzidos em um almofariz com 3,0 g de TiO₂ P25 (Aeroxide), composta por 76,5% de fase *anatase* (RAMADE, 2022; RAMADE *et al.*, 2024), 0,9 g de PEG (Polietilenoglicol) 20.000, 7-10 ml de água deionizada e 100 µl de acetilacetona. A mistura foi macerada lentamente por cerca de uma hora até a obtenção de uma camada homogênea. Após a maceração, foram acrescentados 50 µl de Triton X-100 e macerado por mais alguns minutos até que a pasta ficasse uniformizada. Os filmes de Nb₂O₅:TiO₂ foram produzidos com os mesmos materiais e procedimentos. A única diferença é a quantidade de massa utilizada para cada percentual de dopagem respectivamente: i) 2,925 g de TiO₂ (97,5%) e 0,075 g de Nb₂O₅ (2,5%), ii) 2,85 g de TiO₂ (95%) e 0,15 g de Nb₂O₅ (5%), e iii) 2,775 g de TiO₂ (92,5%) e 0,225 g de Nb₂O₅ (7,5%), todas no formato de nanopartículas, totalizando 3,000 g de massa.

Para deposição das camadas, os substratos foram posicionados sobre a base do *spin coater*, conforme ilustra a Figura 8, e colados com uma fita dupla face. O *spin coater* utilizado trata-se de um equipamento caseiro (GONÇALVES, DUARTE, 2021) composto por um motor de disco rígido (para computador), um módulo testador de servo motor para controle de velocidade, um controlador eletrônico de velocidade (ESC) de 30 A para motores sem escova e um sensor Hall para medição da velocidade de rotação da base rotatória. O sistema é alimentado por uma fonte de 5 V de saída e 220 V (60 Hz) de entrada.

Figura 8. Esquema da *spin coater* utilizada na deposição dos filmes de TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$.



Fonte: Ramade (2022).

A pasta foi depositada sobre toda a superfície do substrato em repouso (deposição estática) com auxílio de pipetas e espátulas. Em seguida, o sistema foi posto em rotação com uma velocidade aproximada de 5000 rpm durante um minuto. Após a deposição dos filmes, as amostras foram levadas para aquecimento em ar sob $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10-15 minutos, utilizando rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A taxa de decomposição do TiO_2 produzido por *spin coating* é máxima quando aquecido em torno de 400°C , conforme descrito em trabalhos passados (KWON, 2004).

Para evitar fraturas dos filmes por choque térmico, as amostras foram inseridas no forno à temperatura ambiente e mantidas durante as rampas de aquecimento e também de resfriamento. Depois do resfriamento, elas foram encaminhadas para caracterização.

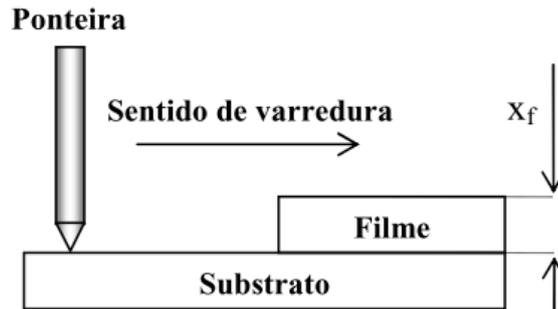
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.3.1 Perfilometria mecânica

Para medir a espessura dos filmes foram realizadas medidas por perfilometria mecânica no Laboratório de Filmes Finos da UDESC Joinville. O equipamento

utilizado é da marca Bruker (modelo DektakXT) e possui uma ponteira de diamante que se desloca de maneira retilínea pela superfície da amostra, identificando acíves e declives no perfil, conforme ilustra a Figura 9, onde x_f representa a espessura do filme.

Figura 9. Determinação da espessura de filmes por perfilometria mecânica.



Fonte: Duarte (2010).

3.3.2 Resistividade elétrica

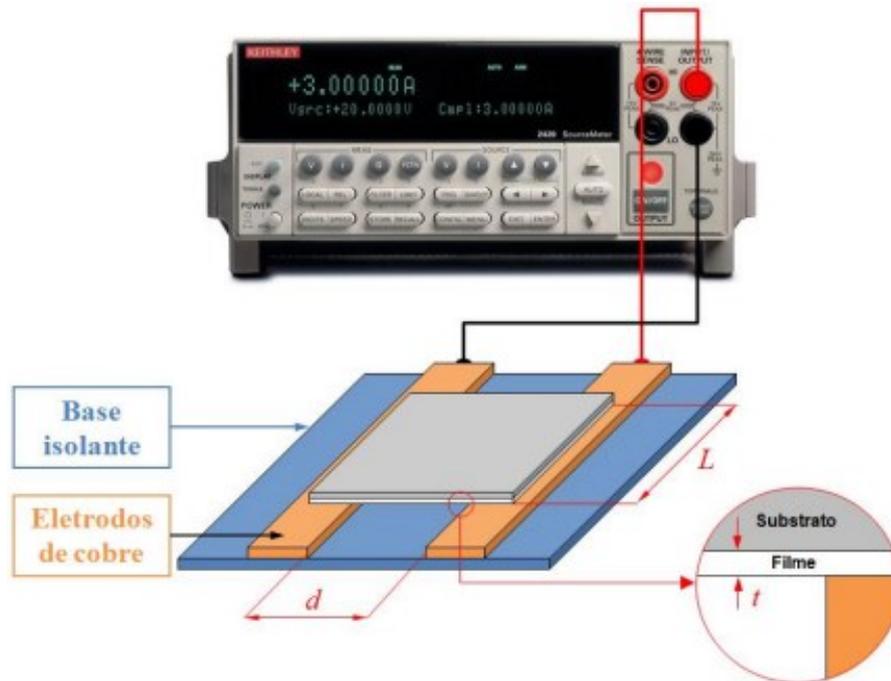
Conhecer as propriedades elétricas de um material é de extrema importância, tanto para a compreensão do comportamento da matéria quanto do ponto de vista de sua aplicação tecnológica. Esse comportamento global dos sistemas depende de vários fatores e processos e tem tempos de respostas diferentes, dependendo da excitação aplicada ao sistema.

Curvas da corrente e tensão foram obtidas pela técnica das duas pontas, conforme ilustrado na Figura 10. Os materiais utilizados consistem em uma fonte de tensão e corrente da marca Keithley (modelo 2400) e cabos elétricos alimentando dois eletrodos de cobre espaçados por $d = 4,7$ mm. O equipamento encontra-se no Laboratório de Tratamentos de Superfície da UFSC Joinville. Durante as medições, o filme deve manter contato elétrico com os eletrodos de cobre, que aplicam tensão contínua entre $-0,5$ e $+0,5$ V e medem a corrente elétrica correspondente. A curva I-V para cada amostra foi obtida de forma automatizada com o programa Kickstart. A partir do coeficiente angular da curva I-V foi possível calcular a resistência de folha R_{sh} das amostras por meio da equação:

$$R_{sh} = \left(\frac{L}{d}\right) R \quad (3)$$

em que R é o coeficiente angular da curva da tensão *versus* corrente e $L = 50$ mm é a largura do filme representado na Figura 10.

Figura 10. Sistema para medição da resistividade por meio da técnica das duas pontas.



Fonte: Autor (2023).

3.3.3 Difração de raios-X

Os raios X são uma forma de energia eletromagnética com comprimentos de onda entre 0,01 nm e 10 nm. Sua produção tem início quando elétrons são gerados a partir de um filamento incandescente através da emissão termiônica (catodo). Esses elétrons de alta energia colidem com um alvo metálico (anodo), resultando na ejeção de mais elétrons. O espaço vazio (buraco) deixado na estrutura do átomo no ânodo é ocupado por um elétron da nuvem eletrônica do átomo. Quando esse elétron transita para um estado de menor energia, o átomo emite radiação na faixa dos raios X (CORREIA, 2014).

Os materiais sólidos possuem estruturas cristalinas que se caracterizam pelo arranjo regular e sistemático de átomos em uma estrutura tridimensional. Devido ao espaçamento uniforme entre átomos, cada cristal contém planos de átomos separados por distâncias constantes (WHITTIG, ALLARDICE, 1986).

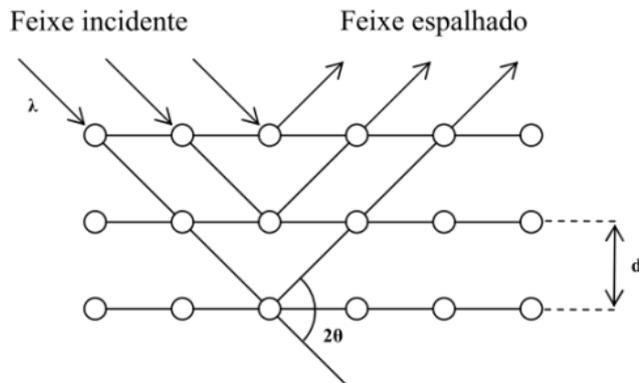
A difração ocorre quando os raios X são dispersos pelos átomos de um cristal, resultando em interferência construtiva entre os raios espalhados em direções específicas afastadas do cristal. Essa interferência está diretamente relacionada à distância entre os planos atômicos, conforme explicado pela Lei de Bragg (equação 4):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4)$$

Ao incidir sobre um cristal, um feixe de raios X monocromáticos, com comprimento de onda λ , é parcialmente espalhado por diferentes planos do cristal. Para uma distância d entre esses planos, um ângulo crítico θ é encontrado, no qual os raios espalhados pelos planos sucessivos estão em fase, em que n representa a ordem de reflexão, conforme demonstrado na Figura 11. O ângulo entre a frente de onda emergente e o plano atômico é igual ao ângulo entre a frente de onda incidente e o plano atômico.

Devido às diferentes distâncias interatômicas em três dimensões, cada mineral apresenta ângulos de difração específicos (WHITTIG, ALLARDICE, 1986).

Figura 11. Difração de raios X por um cristal ideal.



Fonte: Reproduzido de (DUARTE, 2010).

Para a identificação da estrutura cristalina formada sobre os substratos e os filmes obtidos neste trabalho, foram então realizadas análises por difração de raios X (DRX). Tais medições foram coletadas no Laboratório de Raios-X do UDESC/CCT, em um difratômetro da marca Shimadzu (modelo 6000), utilizando a linha $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å). As medidas foram realizadas entre 5,00° e 80,00° com passo de 0,02°, utilizando tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura foi fixada em 2,0° por minuto. Os pós de TiO_2 e Nb_2O_5 utilizados neste experimento também

foram avaliados por DRX no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LIDEN) da UFSC Florianópolis, em um difratômetro da marca Rigaku (modelo MiniFlex600), utilizando a linha K_{α} do cobre (1,5418 Å). As medições foram realizadas entre 10 e 80,00° com passo de 0,02°, utilizando tensão 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. A velocidade de varredura foi fixada em 2,0° por minuto.

3.3.4 Atividade catalítica

3.3.4.1 Sistema de circulação da solução de azul de metileno

A atividade catalítica dos filmes foi avaliada a partir da descoloração do azul de metileno diluído em água deionizada obtida no Laboratório de Microfluídica (LabMicro) da UFSC Joinville, que serviu como base para caracterizar o efeito prático do TiO_2 aliado à incidência da luz ultravioleta. O experimento foi realizado a partir da movimentação da solução através da superfície dos filmes com auxílio de uma bomba de água. Durante os experimentos, os filmes foram constantemente irradiados com uma lâmpada ultravioleta para ativação das propriedades catalíticas do dióxido de titânio, conforme descrito a seguir.

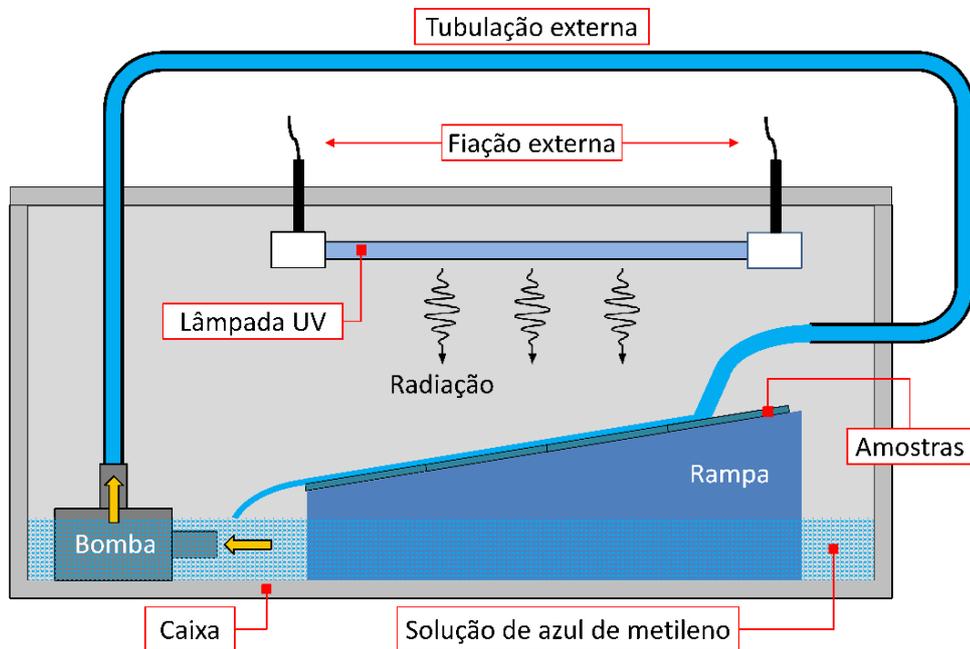
3.3.4.1.1 Preparação da solução de azul de metileno

O azul de metileno foi diluído em água deionizada ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) com auxílio de agitação magnética, na concentração aproximada de 50 mg/l, em acordo com o valor utilizado pela literatura (MELGOZA *et al.*, 2009). Os testes de descoloração da solução foram realizados com os cinco grupos de amostras descritos na Tabela 3: (i) substrato sem filme (ii) substrato com filme de TiO_2 e substratos com os filmes de $Nb_2O_5:TiO_2$ com (iii) 2,5, (iv) 5,0 e (v) 7,5% de Nb_2O_5 em massa. A concentração obtida de azul para cada uma das cinco soluções testadas é $50,8 \pm 2,2 \text{ mg/l}$, $49,3 \pm 1,5 \text{ mg/l}$, $60,1 \pm 8,4 \text{ mg/l}$, $50,8 \pm 0,5 \text{ mg/l}$ e $54,6 \pm 3,4 \text{ mg/l}$, respectivamente. Considerando a massa molar do azul como 319,9 g/mol (National Library of Medicine, 2004) é possível escrever essas concentrações, respectivamente, no formato de concentração molar como $159 \pm 7 \text{ }\mu\text{mol/l}$, $154 \pm 5 \text{ }\mu\text{mol/l}$, $188 \pm 26 \text{ }\mu\text{mol/l}$, $159 \pm 2 \text{ }\mu\text{mol/l}$ e $171 \pm 11 \text{ }\mu\text{mol/l}$. O volume total de solução utilizada em cada rodada é de 1,6 litros.

3.3.4.1.2 Sistema de circulação da solução

A solução de azul de metileno foi inserida no sistema de circulação ilustrado na Figura 12. O sistema é composto por uma caixa, uma rampa onde são posicionadas as amostras, uma bomba de água para forçar a circulação da solução sobre a rampa e uma lâmpada ultravioleta para ativação da atividade catalítica do dióxido de titânio. O sistema é análogo ao reproduzido por (IRALA, 2013).

Figura 12. Sistema de circulação da solução de azul de metileno.



Fonte: Autor (2023).

A caixa de ensaios (na cor preta) possui aproximadamente 395 mm de comprimento, 205 mm de largura e 180 mm de altura. O modelo da bomba de água utilizada é a utilizada para circulação de água em aquários. A mangueira de circulação da solução possui 550 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro externo e 8 mm de diâmetro interno. O dispositivo não era preciso, impossibilitando a medição da vazão. A rampa, projetada em SolidWorks e ilustrada na Figura 13, foi impressa em nylon utilizando impressora 3D (Dimension Elite 3D). A rampa possui 255 mm de comprimento, com a base menor medindo 40 mm de altura e o lado maior medindo 70 mm de altura. As paredes laterais, utilizadas para segurar as amostras de alumínio,

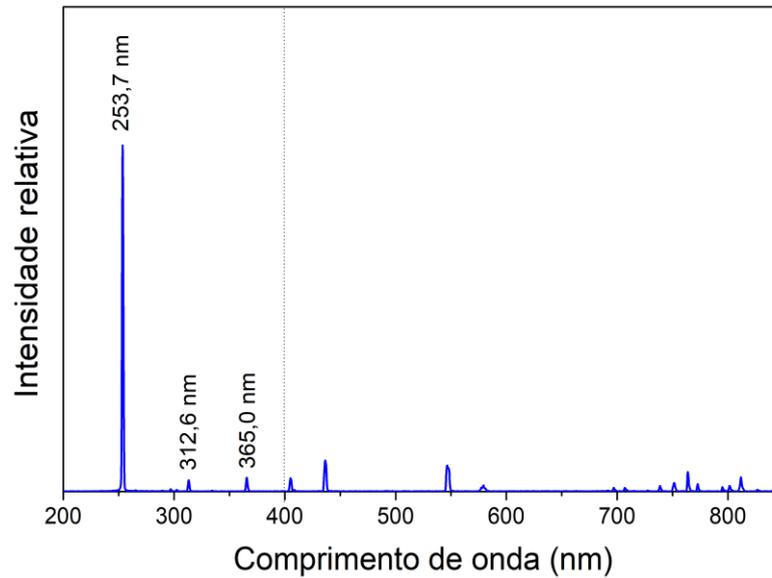
possuem 5 mm de espessura. A base da rampa possui 250 mm. A peça é vazada no meio para evitar que rampa flutue na caixa de ensaios. A lâmpada utilizada é o modelo germicida de 4 W, cujo espectro de emissão é apresentado na Figura 14. A lâmpada possui três linhas de emissão na região do ultravioleta (comprimentos de onda abaixo de 400 nm) com a linha principal em 253,7 nm. O valor é abaixo de $\lambda_{max} \approx 359$ nm calculado na seção 2.1.3; portanto, a fonte de luz utilizada permite ativar a propriedade catalítica do TiO_2 .

Figura 13. Rampa desenvolvida em impressora 3D para suportar as amostras durante os testes catalíticos.



Fonte: Autor (2023).

Figura 14. Espectro de emissão da lâmpada ultravioleta utilizada nos experimentos.

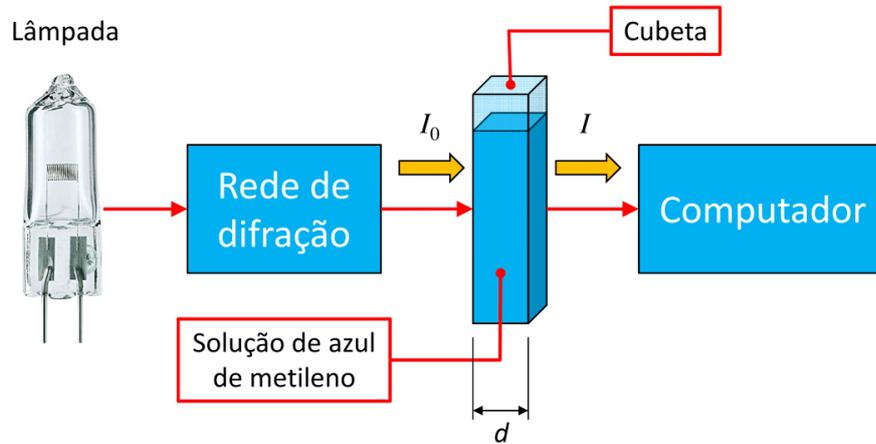


Fonte: Autor (2023).

3.3.4.2 Espectrofotometria óptica

A análise do azul de metileno foi realizada com o espectrofotômetro da marca Kasuaki modelo IL-592-LC localizado no Laboratório de Tratamentos de Superfícies da UFSC Joinville, operando na faixa de 195 até 1020 nm e controlado por meio do programa UV Basic. O equipamento possui uma lâmpada de deutério que produz radiação ultravioleta e uma lâmpada de tungstênio que produz radiação na faixa do visível e NIR. A resolução do sistema óptico é 2 nm. O experimento é ilustrado na Figura 15. A lâmpada emite radiação policromática que entra na rede de difração onde é produzida radiação monocromática. A partir de um controlador manual, o usuário pode selecionar o comprimento de onda da radiação que será direcionada para a solução. Uma vez incidida luz com intensidade I_0 sobre a cubeta, o computador registra a intensidade final I e calcula a transmitância da amostra por meio da razão I/I_0 (OWEN, 2000).

Figura 15. Princípio de funcionamento de um espectrofotômetro.



Fonte: Autor.

A partir da transmitância é possível calcular a absorbância A da amostra por meio da equação (OWEN, 2000):

$$A = -\log_{10} T \quad (5)$$

em que T é a transmitância da solução e é um valor adimensional definido entre zero e um. A absorbância da solução está diretamente relacionada com a concentração C de azul de metileno (mol/l). A equação que estabelece esta relação é a lei de Lambert-Beer (OWEN, 2000):

$$A = \varepsilon dC \quad (6)$$

em que $d = 1,0$ cm é o caminho óptico da cubeta descrito na Figura 15 e ε é um coeficiente chamado de absorvidade molar ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que mede a capacidade de um mol de substância na atenuação da luz com um determinado comprimento de onda.

Com o valor inicial C_0 da concentração de azul de metileno calculado na seção 3.3.4.1.1 e a medição da absorbância correspondente para cada solução em um determinado comprimento de onda, é possível calcular o valor da absorvidade molecular correspondente. Com o valor desta constante, é possível calcular a concentração de azul de metileno para qualquer absorbância.

3.3.4.3 Medições da degradação do azul de metileno

Os ensaios de degradação foram realizados no experimento da Figura 12 em um intervalo de quatro horas, com uma amostra da solução sendo coletada a cada hora. Foram realizadas cinco medições de transmitância para cada solução descrita na seção 3.3.4.1.1. Com os dados foi possível calcular a eficiência de descoloração da solução de azul (MELGOZA *et al.*, 2009):

$$\eta(\%) = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

em que C_0 representa a concentração inicial de azul de metileno e C a concentração num instante de tempo qualquer.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

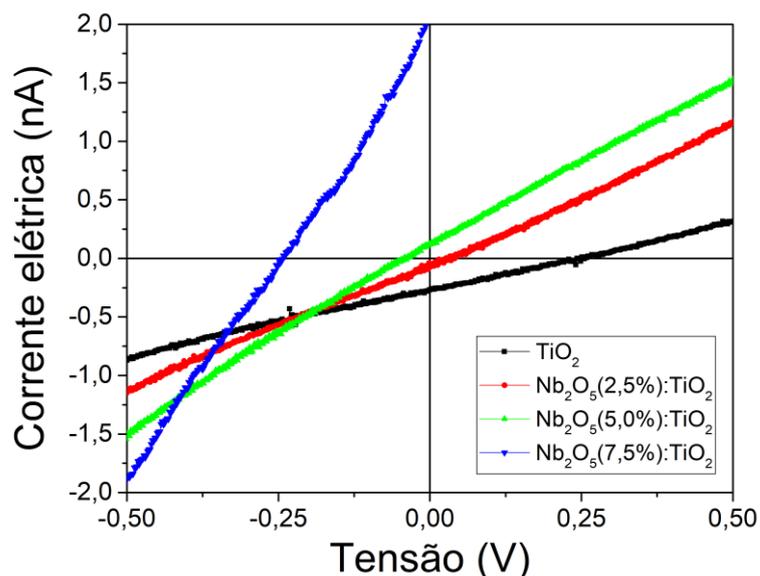
4.1 PERFILOMETRIA MECÂNICA

Devido a não uniformidade dos filmes e dos substratos de alumínio, não foi possível medir as espessuras dos filmes depositados no alumínio. Com isso, para medição das espessuras, foi necessário realizar a deposição em substratos de vidro (lâminas borossilicato para microscopia). Durante a execução dos trabalhos, foi possível realizar a deposição em vidro apenas dos filmes $\text{Nb}_2\text{O}_5(2,5\%):\text{TiO}_2$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5(7,5\%):\text{TiO}_2$ que apresentaram espessuras de $3,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$ e $1,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$, respectivamente.

4.2 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A Figura 16 apresenta as curvas I-V coletadas para as amostras processadas com várias concentrações de nióbio. Os dados mostram que as curvas possuem perfil linear, indicando um comportamento ôhmico. Todas as amostras possuem resistência de um material isolante, com correntes elétricas na faixa de nA. Entretanto, observa-se que a adição de nióbio aumenta o coeficiente angular das curvas, indicando o aumento da condutividade elétrica.

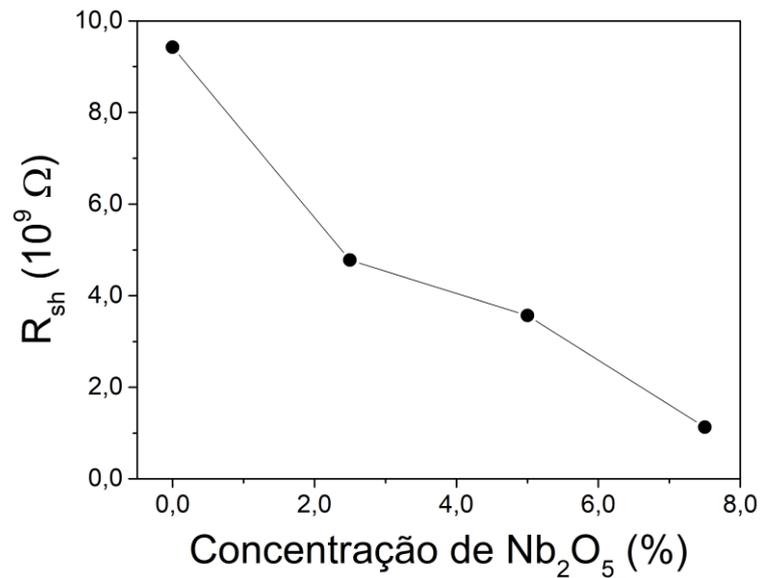
Figura 16. Curvas I-V para filmes produzidos com várias concentrações de Nb_2O_5 .



Fonte: Autor.

As resistências de folha calculadas com a equação 3 são apresentadas na Figura 17. Os resultados mostram que os filmes são isolantes ($\sim 10^9 \Omega$); entretanto, é possível observar uma leve redução da resistência com o aumento da concentração de Nb_2O_5 que pode ser consequência do aumento da condutividade elétrica causada pelos átomos de nióbio (FURUBAYASHI *et al.*, 2005; YAMADA *et al.*, 2007).

Figura 17. Resistência de folha dos filmes em função da concentração de Nb_2O_5 .



Fonte: Autor.

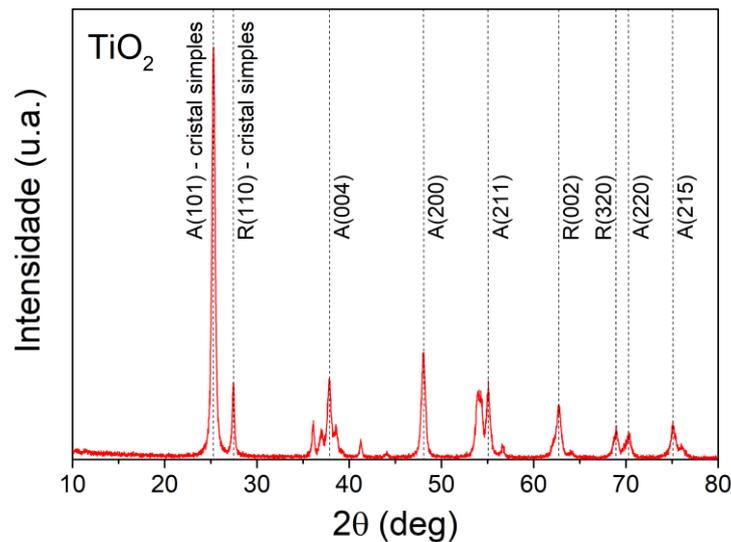
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

4.3.1 Pó de TiO_2 e Nb_2O_5

A Figura 18 apresenta o espectro de difração de raios X das nanopartículas de TiO_2 P25 utilizadas para formulação da pasta depositada por *spin coating*. Os resultados mostram que o material é policristalino (JAAFAR *et al.*, 2017; SONG *et al.*, 2022) com a presença das fases *anatase* (A) e *rutile* (R), propriedades que dificultam o transporte de corrente elétrica (HAO, YANG, 2012). Os sinais mais intensos de ambas as fases referem-se aos cristais simples A(101) e R(110), respectivamente. O mesmo material foi utilizado em trabalhos passados (RAMADE, 2022; RAMADE, 2024) e possui em torno de 77,3% de fase *anatase* com tamanho médio de cristalito em 25,1 nm. A Figura 19 apresenta o espectro de difração de raios das nanopartículas de Nb_2O_5 utilizadas na pasta. Os resultados também mostram que o material é

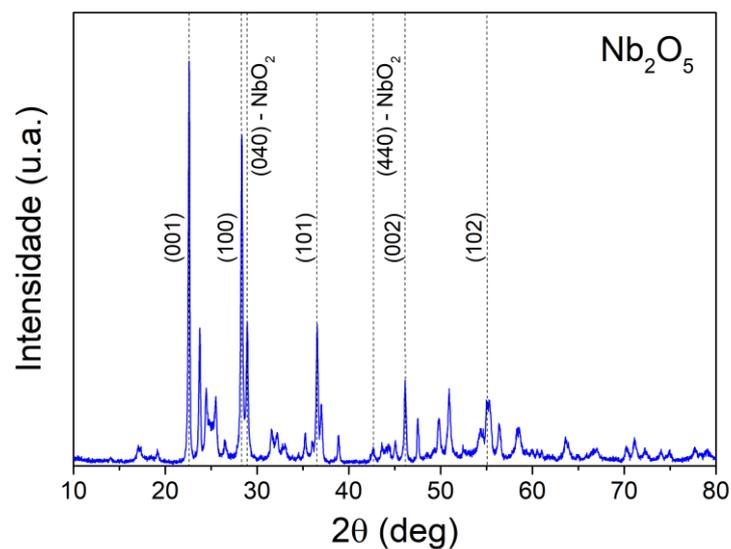
policristalino com a presença das fases Nb_2O_5 e NbO_2 (ZHOU *et al.*, 2008; HOSSAIN *et al.*, 2019). A fase NbO_2 é um subóxido com estado de oxidação 4^+ enquanto o Nb_2O_5 é a estrutura estequiométrica com estado de oxidação 5^+ . Aplicando a equação de Scherrer (RAMADE, 2022) no sinal do pico (001) encontra-se um tamanho médio de cristalito em torno de 42,7 nm, maior que as nanopartículas de TiO_2 .

Figura 18. Difração de raios X das nanopartículas de TiO_2 P25.



Fonte: Autor (2023).

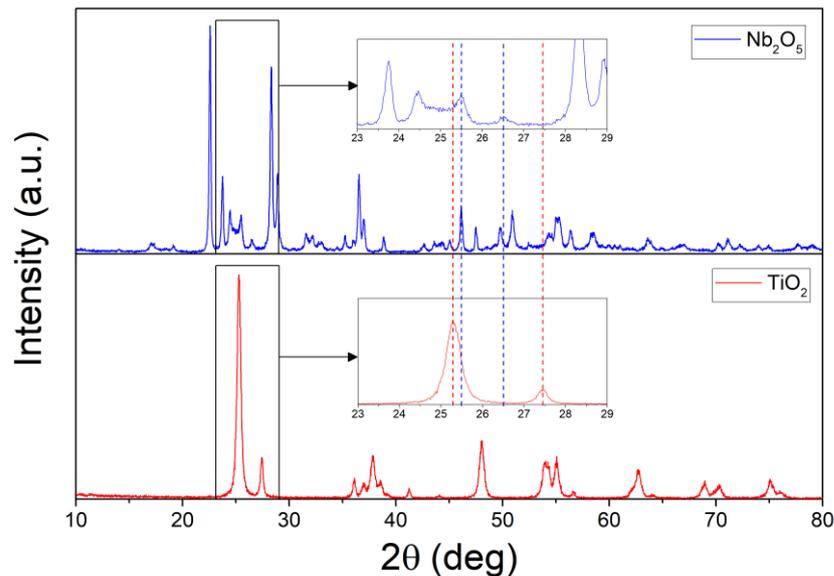
Figura 19. Difração de raios X das partículas de Nb_2O_5 .



Fonte: Autor (2023).

A Figura 20 mostra a comparação entre os espectros na região do cristal simples do TiO_2 onde é possível que exista sobreposição espectral durante as análises dos filmes.

Figura 20. Comparação entre os espectros de raios X das nanopartículas de TiO_2 e Nb_2O_5 .



Fonte: Autor.

4.3.2 Filmes de TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$

A Figura 21 apresenta os espectros de difração de raios X do substrato de alumínio e dos filmes obtidos com e sem adição de Nb_2O_5 . Os dados mostram que houve formação dos cristais simples A(101) e R(110). É possível observar que o sinal do cristal A(101) sofre um pequeno deslocamento para esquerda (2θ decresce) a medida que a concentração de Nb_2O_5 aumenta, conforme mostra a Figura 22, indicando o aumento do parâmetro de rede devido ao átomo de nióbio ser maior (0,640 Å) que o átomo de titânio (0,605 Å) (JAAFAR *et al.*, 2017; NETO *et al.*, 2023). O deslocamento do sinal da fase *anatase* (101), que implica na alteração dos parâmetros de rede (KURANOV *et al.*, 2022), indica a dopagem dos filmes com nióbio (BAKTASH *et al.*, 2016). O espectro da amostra com 7,5% de Nb_2O_5 pode ser decomposto em dois picos, onde o maior representa o cristal A(101) e o menor pode estar associado com o óxido ou hidróxido de nióbio disperso isoladamente no cristal de TiO_2 (NETO *et*

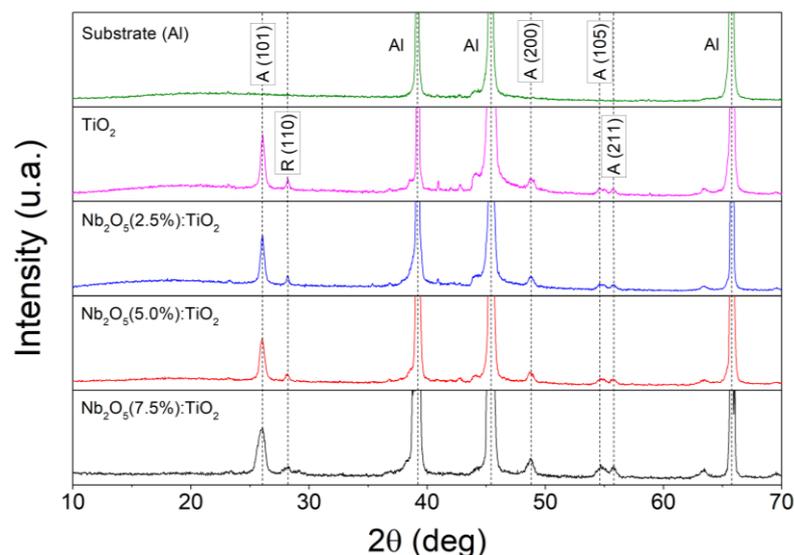
al., 2023) o que pode indicar que este percentual ultrapassou o limite de solubilidade do nióbio na rede do TiO_2 (KURANOV *et al.*, 2022). A partir da equação de Scherrer (RAMADE, 2022) é possível mostrar que existe uma tendência de redução do tamanho de cristalito à medida que o percentual de Nb_2O_5 aumenta, conforme mostra a Tabela 4. Este efeito é causado por distorções na rede cristalina devido à adição de nióbio, reduzindo a cristalinidade do filme (NETO *et al.*, 2023). A redução da cristalinidade também pode ser visualizada através da redução da intensidade dos picos e aumento da largura em meia altura. Além disso, os picos dos filmes de TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5(2,5\%):\text{TiO}_2$ da Figura 22 foram aproximados de lorentzianas enquanto os demais foram aproximados de gaussianas, indicando que a dopagem com 2,5% pouco influencia a estrutura do filme de TiO_2 .

Tabela 4. Tamanho de cristalito dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ em função da concentração de Nb_2O_5 . Linha analisada: A(101).

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
TiO_2	22,7
$\text{Nb}_2\text{O}_5(2,5\%):\text{TiO}_2$	23,3
$\text{Nb}_2\text{O}_5(5,0\%):\text{TiO}_2$	16,6
$\text{Nb}_2\text{O}_5(7,5\%):\text{TiO}_2$	16,9

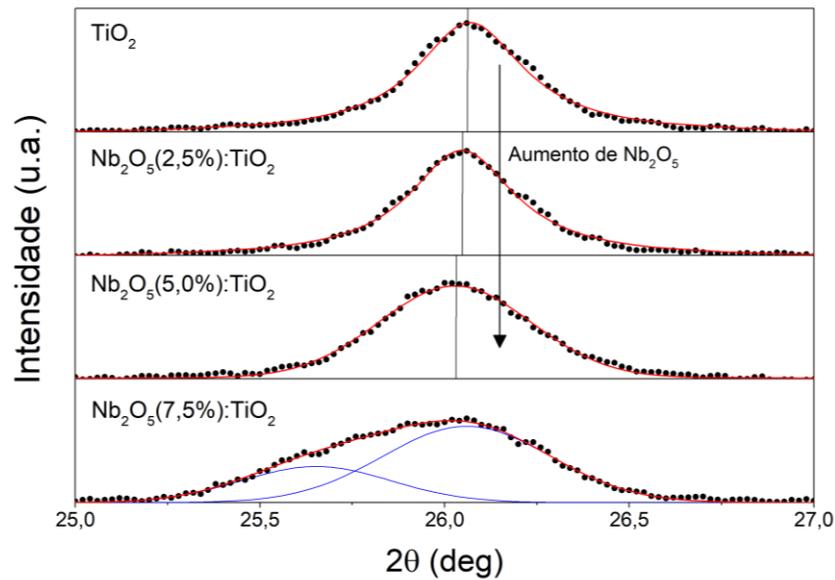
Fonte: Autor

Figura 21. Difração de raios X dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ para diversas concentrações de Nb_2O_5 .



Fonte: Autor (2023).

Figura 22. Sinal A(101) para diversas concentrações de Nb₂O₅.

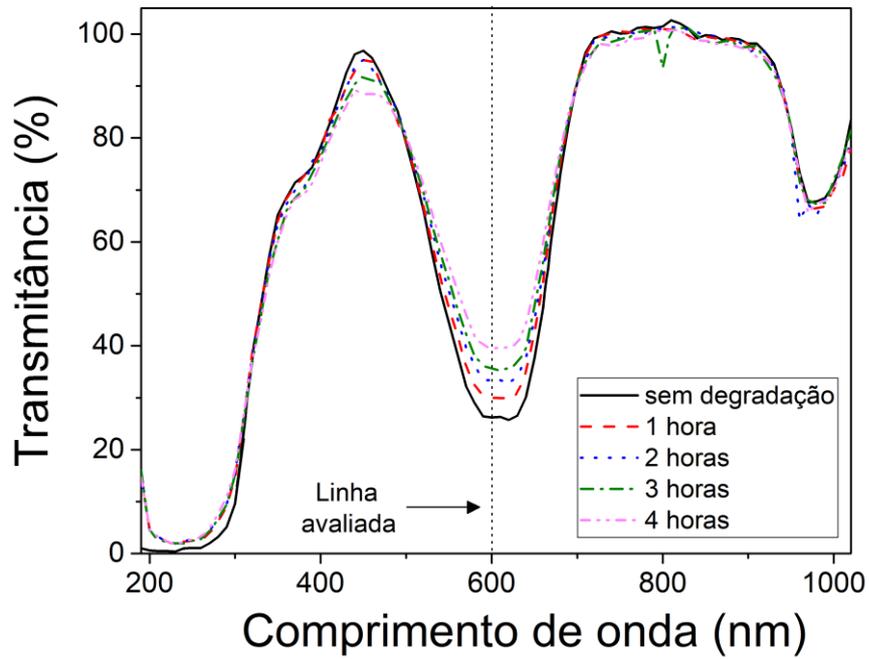


Fonte: Autor (2023).

4.4 ATIVIDADE CATALÍTICA

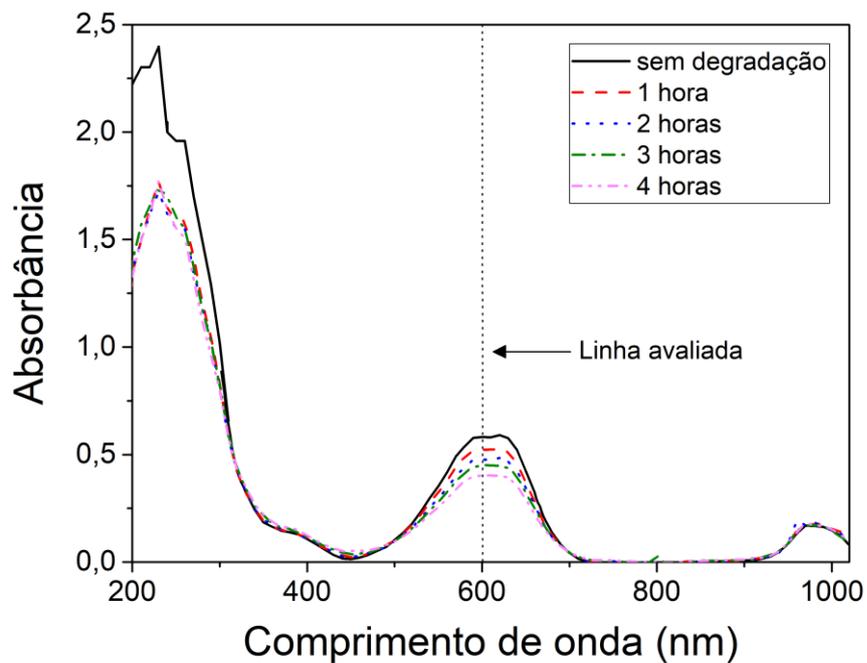
A Figura 23 apresenta os espectros de transmitância das soluções avaliadas com os substratos de alumínio sem filme. Cada espectro foi obtido com resolução de 10 nm. As regiões de absorção estão concentradas no ultravioleta para comprimentos de onda abaixo de 300 nm, no espectro visível em torno de 600 nm (região do amarelo) e no infravermelho próximo em torno dos 1000 nm. Por meio da transmitância em 600 nm é possível observar que a solução se torna mais transparente conforme o intervalo de degradação aumenta, indicando que a radiação ultravioleta e o substrato de alumínio estão degradando a solução mesmo sem a presença do dióxido de titânio. Entretanto, a energia de *gap* da camada de óxido formado sobre o alumínio pode ser maior que 6,0 eV (MELSKENS *et al.*, 2018), o que impede a ativação das suas propriedades catalíticas com a energia transferida pela lâmpada UV. Assim, a própria radiação da lâmpada está degradando a solução.

Figura 23. Transmitância da solução de azul de metileno para vários intervalos de degradação.



Fonte: Autor (2023).

Figura 24. Absorbância da solução de azul de metileno para vários intervalos de degradação.



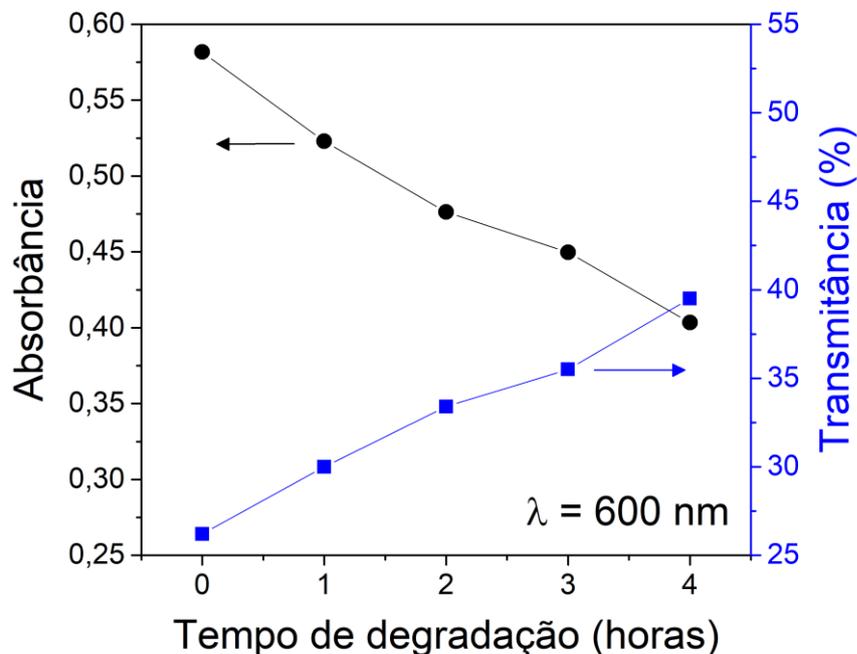
Fonte: Autor (2023).

Com os dados da Figura 23 e a equação 5 é possível calcular a absorvância do material. A Figura 24 apresenta o espectro das soluções avaliadas com os substratos de alumínio sem filme, indicando a redução da absorção em 600 nm conforme o tempo de degradação aumenta.

A evolução da transmitância e da absorvância em função do tempo de degradação da solução para $\lambda = 600$ nm é apresentada na Figura 25. Os dados indicam que tanto transmitância quanto a absorvância evoluem de forma linear com o tempo de exposição, com a transmitância da solução aumentando de 25 para 40% em quatro horas de exposição à radiação UV.

A absorvância da solução para sua concentração inicial ($159 \pm 7 \mu\text{mol/l}$) é 0,582. Com a equação 6 é possível mostrar que a absorvidade molar do meio é em torno de $\epsilon = 3660,4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A Tabela 5 apresenta as concentrações posteriores calculadas com a equação 6 e as eficiências de degradação calculadas com a equação 7. Os dados mostram que o ultravioleta degradou a solução em torno de 31% após quatro horas de exposição.

Figura 25. Evolução da transmitância e absorvância da solução de azul de metileno coletada durante os testes de degradação com as amostras de alumínio sem filme.



Fonte: Autor.

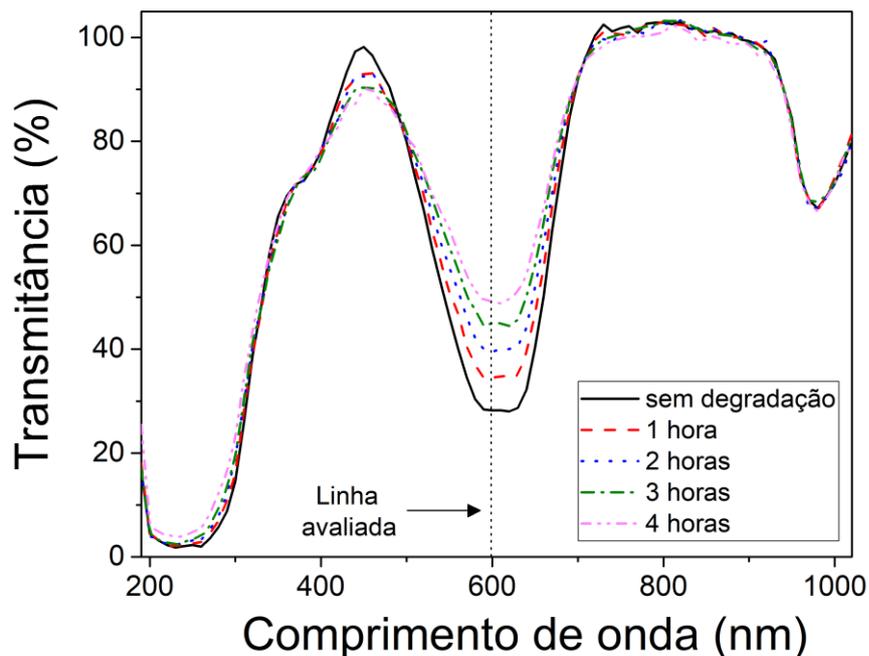
Tabela 5. Absorbância e concentração molar da solução de azul de metileno durante os testes de degradação com as amostras de alumínio sem filme.

Tempo de degradação (horas)	Absorbância ($\lambda = 600$ nm)	Concentração molar ($\mu\text{mol/l}$) – Equação 6	Eficiência de degradação (%) – Equação 7
zero	0,582	159 (C_0)	0
1	0,523	143	10,1
2	0,476	130	18,1
3	0,450	129	22,7
4	0,403	110	30,6

Fonte: Autor (2023).

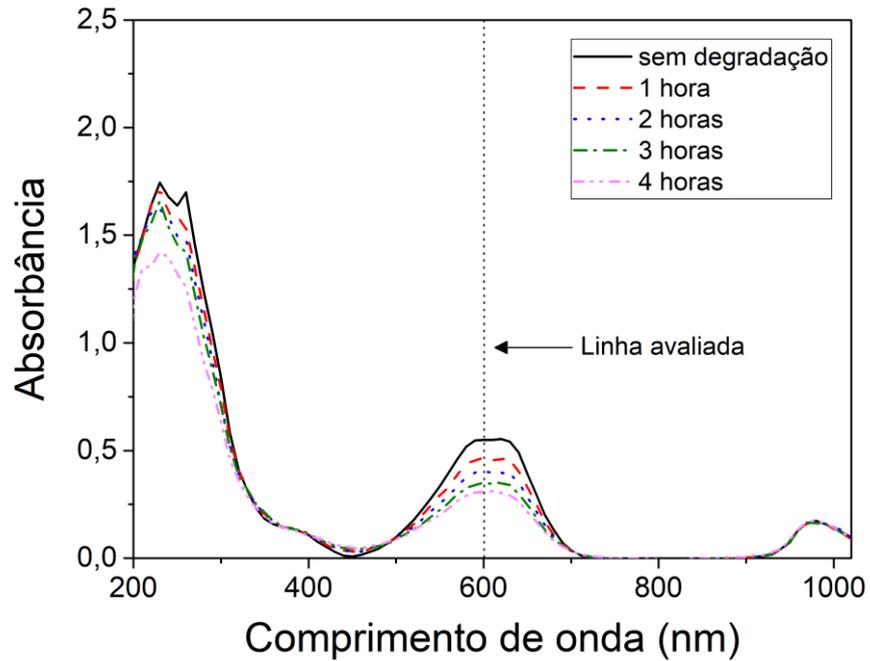
As Figuras 26 e 27 apresentam os espectros de transmitância e absorbância dos filmes de TiO_2 . As Figuras 28 e 29 apresentam os espectros de transmitância e absorbância dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5(2,5\%):\text{TiO}_2$. As Figuras 30 e 31 apresentam os espectros de transmitância e absorbância dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5(5,0\%):\text{TiO}_2$ e as Figuras 32 e 33 apresentam os espectros de transmitância e absorbância dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5(7,5\%):\text{TiO}_2$.

Figura 26. Transmitância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de TiO_2 .



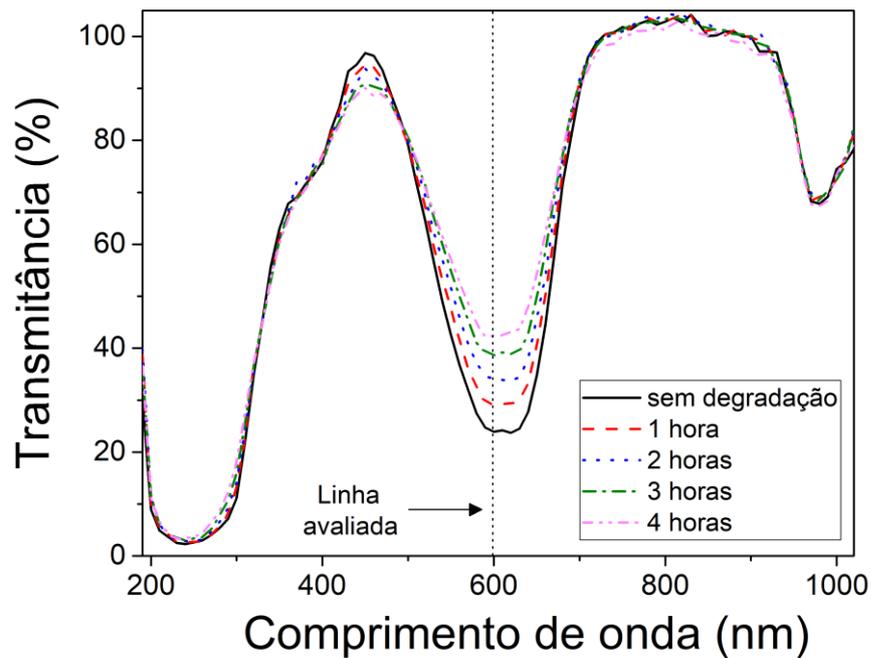
Fonte: Autor (2023).

Figura 27. Absorbância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de TiO₂.



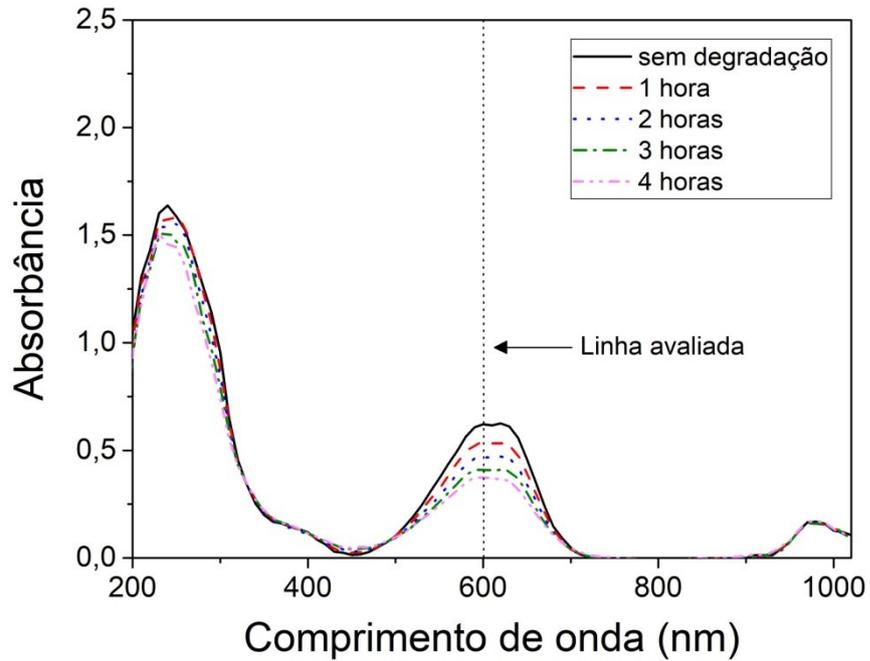
Fonte: Autor (2023).

Figura 28. Transmitância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de Nb₂O₅(2,5%):TiO₂.



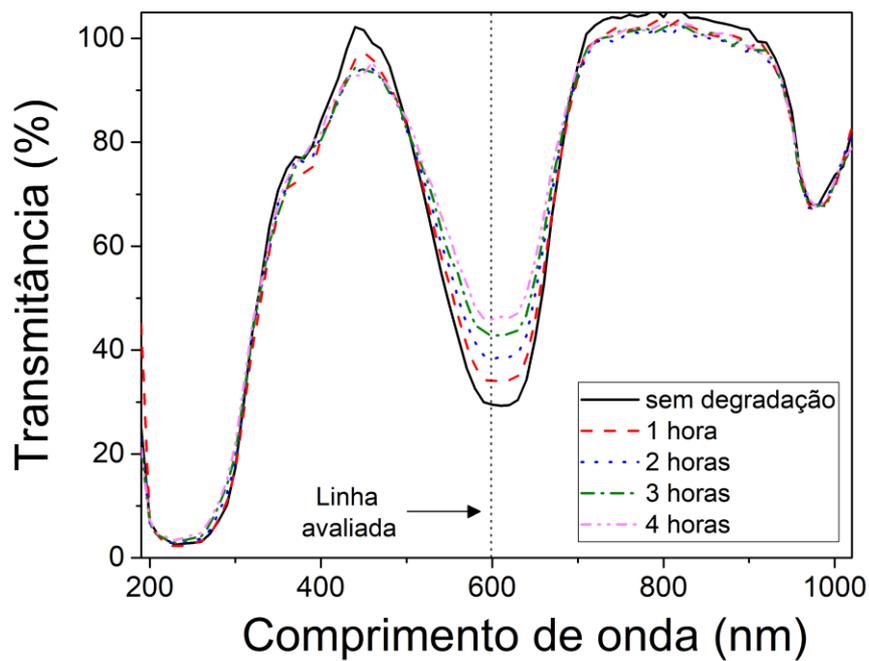
Fonte: Autor (2023).

Figura 29. Absorbância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5(2,5\%):\text{TiO}_2$.



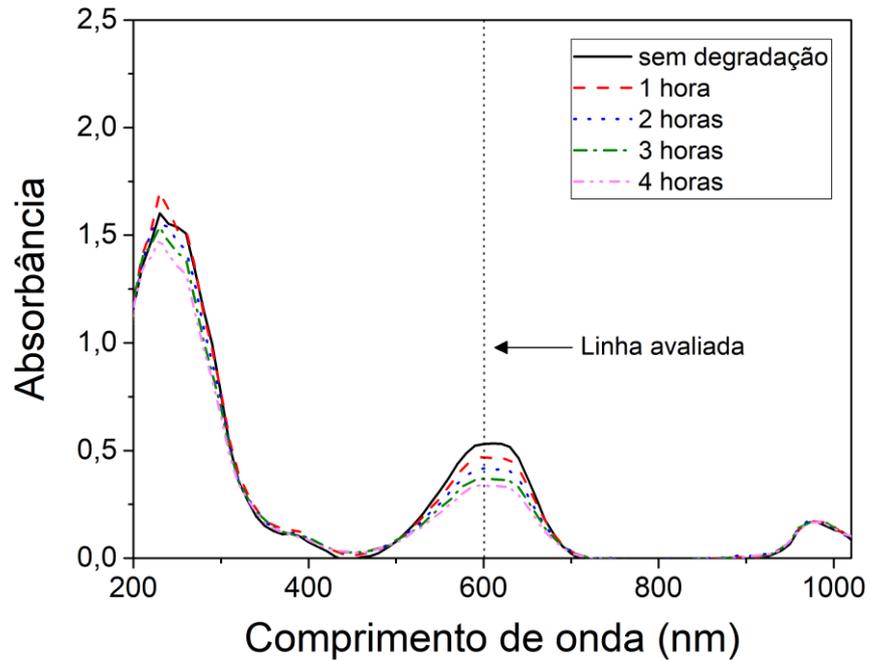
Fonte: Autor (2023).

Figura 30. Transmitância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5(5,0\%):\text{TiO}_2$.



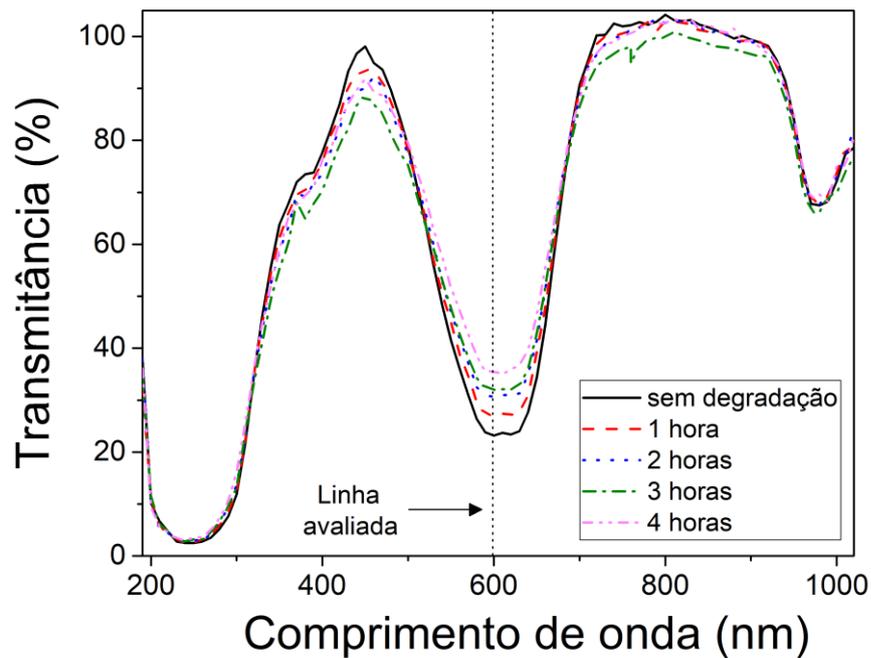
Fonte: Autor (2023).

Figura 31. Absorbância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5(5,0\%):\text{TiO}_2$.



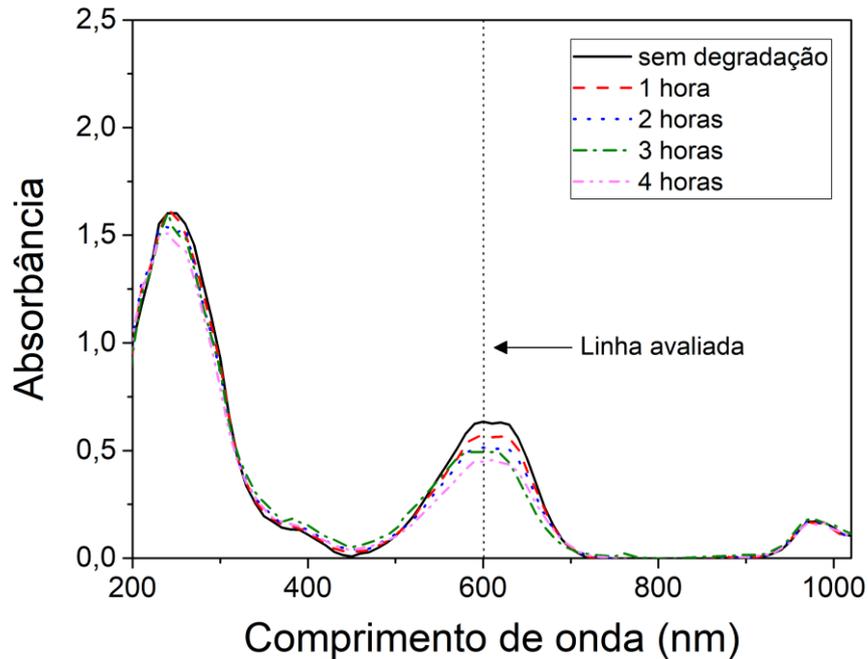
Fonte: Autor (2023).

Figura 32. Transmitância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5(7,5\%):\text{TiO}_2$.



Fonte: Autor (2023).

Figura 33. Absorbância da solução de azul de metileno coletada em diferentes intervalos de degradação durante avaliação com a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5(7,5\%):\text{TiO}_2$.

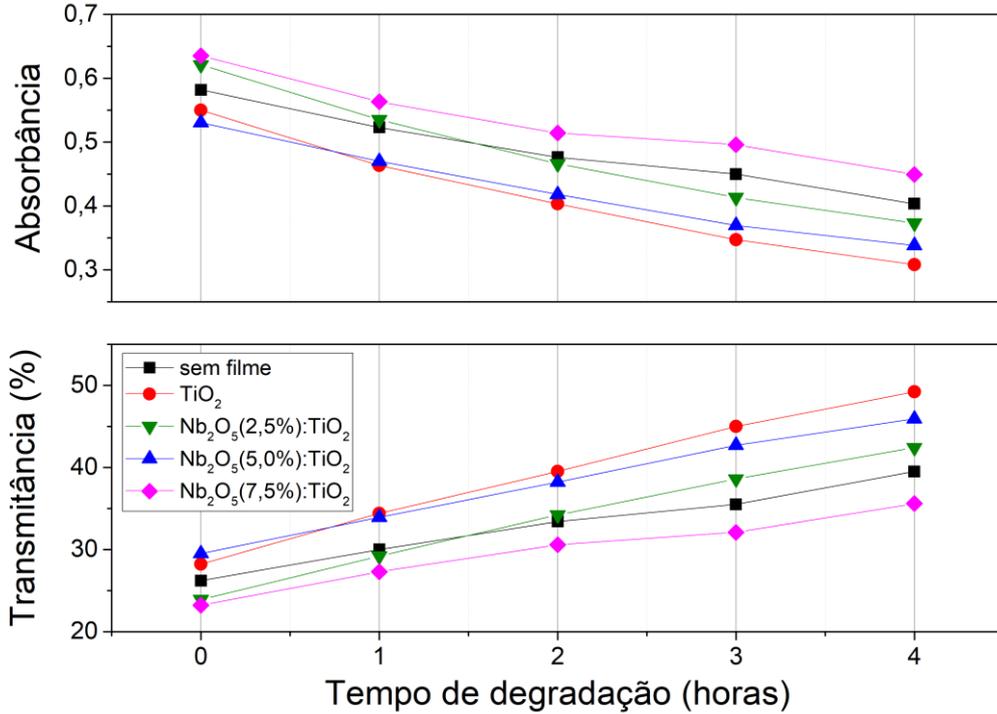


Fonte: Autor (2023).

Todos os espectros obtidos com os filmes foram tratados de forma análoga aos espectros apresentados nas Figura 23 e Figura 24. A Figura 34 apresenta a evolução temporal da transmitância e a absorbância medidas para $\lambda = 600 \text{ nm}$ para os filmes com e sem nióbio, comparadas com os dados obtidos para as amostras sem recobrimento. Em todos os casos, a absorbância reduz e a transmitância aumenta com o tempo de exposição no ultravioleta.

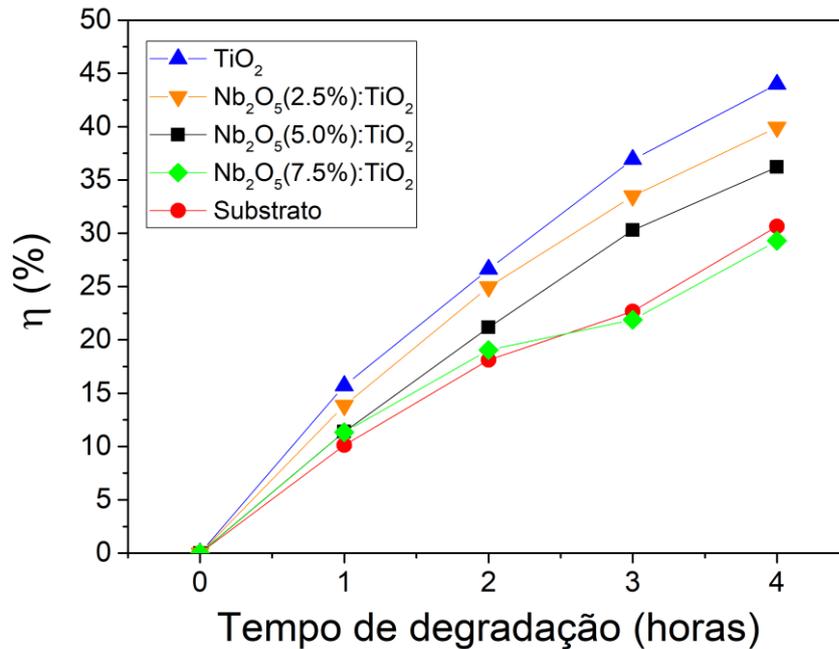
Os dados de absorbância A obtida em 600 nm , concentração molar C e eficiência de degradação η calculada com as equações 5, 6 e 7, respectivamente, são apresentados na Tabela 6. Os dados mostram que o TiO_2 sem dopagem é a superfície mais cataliticamente ativa, atingindo 44% de degradação após quatro horas enquanto o filme mais catalítico, entre os produzidos com adição de nióbio, foi 40% após o mesmo intervalo de exposição ao ultravioleta. Os resultados da eficiência de degradação são apresentados na Figura 35.

Figura 34. Evolução da transmitância e absorbância das soluções de azul de metileno coletadas durante os testes de degradação. Comprimento de onda avaliado: 600 nm.



Fonte: Autor (2023).

Figura 35. Eficiência de degradação do azul de metileno.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 6. Absorbância e concentração molar da solução de azul de metileno durante os testes de degradação com as amostras de TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$. A absorbância (A), concentração molar (C) e a eficiência de degradação (η) foram calculadas com as equações 5, 6 e 7, respectivamente.

Tempo de degradação (horas)	Propriedade	Substrato	TiO_2	$\text{Nb}_2\text{O}_5(2,5\%):\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5(5,0\%):\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5(7,5\%):\text{TiO}_2$
zero	A (600 nm)	0,5817	0,550	0,621	0,530	0,635
	C ($\mu\text{mol/l}$)	159 (C_0)	154 (C_0)	188 (C_0)	159 (C_0)	171 (C_0)
	η (%)	0	0	0	0	0
1	A (600 nm)	0,52288	0,463	0,535	0,470	0,563
	C ($\mu\text{mol/l}$)	143	123	162	141	151
	η (%)	10,1	15,7	13,8	11,4	11,3
2	A (600 nm)	0,47625	0,403	0,466	0,418	0,514
	C ($\mu\text{mol/l}$)	130	113	141	125	138
	η (%)	18,1	26,6	24,9	21,2	19,1
3	A (600 nm)	0,44977	0,347	0,413	0,370	0,496
	C ($\mu\text{mol/l}$)	123	97	125	111	133
	η (%)	22,7	36,9	33,5	30,3	21,9
4	A (600 nm)	0,4034	0,308	0,373	0,338	0,449
	C ($\mu\text{mol/l}$)	110	86	113	101	121
	η (%)	30,6	44,0	39,9	36,2	29,3

Fonte: Autor.

A redução da atividade catalítica com a adição de Nb₂O₅ também é possível constatar através da equação (ALKAIM *et al.*, 2014):

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (8)$$

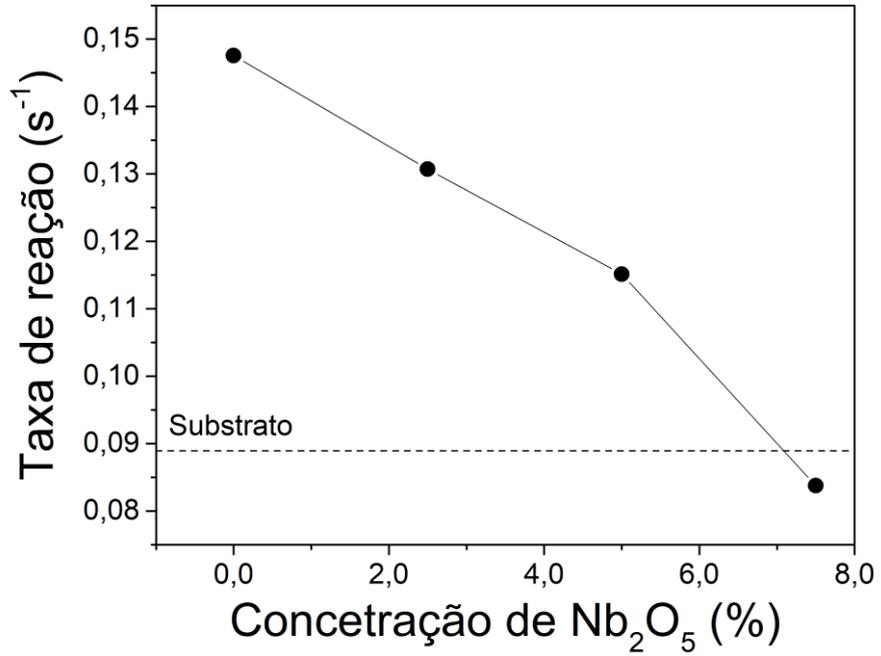
em que C₀ é a concentração inicial de azul de metileno, C a concentração após o intervalo *t* e *k* é a taxa de reação (s⁻¹) da degradação. A Figura 36 apresenta a taxa de reação em função da concentração de Nb₂O₅. Os dados indicam a redução gradativa da taxa de reação com o aumento do óxido de nióbio na composição da pasta, com a taxa para a amostra Nb₂O₅(7,5%):TiO₂ sendo menor que do substrato, o que pode ser um efeito hidrofóbico da superfície causado pela presença de hidróxido de nióbio, identificado na Figura 22.

A redução da atividade catalítica do TiO₂ P25 com a adição de nióbio tem sido reportada em trabalhos anteriores (JAAFAR *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2014; SILVA, 2016). Durante a dopagem, o nióbio faz a doação de elétrons para as vacâncias de oxigênio presentes na fase *anatase*, reduzindo o número de vacâncias e a atividade catalítica da superfície. As vacâncias de oxigênio possuem carga positiva (*h*⁺) e são os responsáveis pelos processos de oxidação (ALKAIM *et al.*, 2014) e devido à identificação de subóxidos na Figura 19 entende-se que é possível o nióbio doar elétrons para as vacâncias presentes no dióxido de titânio. Além disso, alguns trabalhos mostram que o *gap* óptico do Nb₂O₅ é similar ao do TiO₂, entre 3,0 e 3,2 eV (ZHOU *et al.*, 2008; VOSOUGHIFAR *et al.*, 2017); entretanto, a adição de nióbio na estrutura do TiO₂ pode aumentar o *gap*, deixando o material mais transparente, principalmente na faixa do UV (HU *et al.*, 2022), podendo comprometer os processos de fotoexcitação.

Durante a produção das pastas, foi observado que a adição do Nb₂O₅ reduz a viscosidade, deixando-as mais líquidas. Desta forma, deve ser considerado que as espessuras dos filmes podem ter sido reduzidas durante as deposições por *spin coating*, considerando que a velocidade de rotação foi mantida constante, o que afeta diretamente a atividade catalítica dos filmes através da redução da rugosidade superficial (redução da área de contato). A eventual redução da espessura pode também ter afetado a resistência elétrica, aumentando a resistência dos filmes e favorecendo o transporte da corrente elétrica pelo substrato, considerando que antes das deposições não foi realizado nenhum tratamento de superfície no alumínio para

bloquear fuga de corrente através da interface filme-substrato, conforme reportado na literatura (RAMADE, 2024).

Figura 36. Eficiência de degradação do azul de metileno.



Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a atividade catalítica de filmes de dióxido de titânio dopados com nanopartículas de óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$). As medições de espessura foram prejudicadas pela falta de uniformidade dos filmes obtidos sobre os substratos de alumínio e precisaram ser obtidas com amostras depositadas sobre substratos de vidro, demonstrando uma redução em sua viscosidade à medida que se aumentou o percentual de Nb_2O_5 . Os dados da difração de raios-x mostram que os filmes são policristalinos com orientação preferencial na fase *anatase* (101). A adição de Nb_2O_5 provoca um leve deslocamento do pico A(101) para menores ângulos de difração, o que está diretamente correlacionado com o aumento do espaçamento interatômico causado pelos átomos de nióbio. As medidas elétricas mostram que a adição de nióbio reduz a resistência de folha do material, que pode ter sido consequência dos elétrons adicionais presentes nos átomos de nióbio. Por outro lado, os dados de atividade catalítica indicam que houve a redução da fotoatividade com o aumento da concentração das partículas Nb_2O_5 na estrutura do TiO_2 . O dióxido de titânio com fase preferencial *anatase* é um material rico em vacâncias de oxigênio (buracos positivos) que podem ter sido compensadas pelos elétrons adicionais dos átomos de nióbio, reduzindo as vacâncias e a atividade catalítica da superfície.

6. TRABALHOS FUTUROS

Com base nos estudos realizados nesta dissertação, os seguintes temas são sugeridos para trabalhos futuros:

- Utilizar substrato isolante para ensaios de atividade catalítica e medidas de resistência de folha e/ou resistividade para evitar a influência do substrato nas medições;
- Desenvolver procedimento experimental para aumentar a aderência de filmes obtidos por *spin coating*;
- Depositar filmes de TiO₂ dopados com nióbio metálico;
- Realizar recozimento dos filmes em vácuo para aumentar deficiência em oxigênio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARSCOTT, S. The limits of edge bead planarization and surface levelling in spin-coated liquid films. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 30 (2020) 025003. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab60be>.

ALKAIM, A. F.; ALJEBOREE, A. M.; ALRAZAQ, N. A.; BAQIR, S. J.; HUSSEIN, F. H.; LILO, A. J. Effect of pH on adsorption and photocatalytic degradation efficiency of different catalysts on removal of methylene blue, *Asian Journal of Chemistry*, 26 (2014) 8445-8448. Disponível em <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2014.17908>.

BAKTASH, A.; SASANI, A.; ALAVIZARGAR, A.; MIRABBASZADEH, K. First principle study of Nb defects in anatase (101) TiO₂ surface, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 45 (2016) 45-50. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.01.017>.

BASSALO, J. M. F. A crônica da física do estado sólido: III Teoria de bandas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 16 (1994) 1-4. Disponível em: <http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/vol16a08.pdf>.

BENTO, R. T.; FILHO, A. F.; FUSER, M. P. Caracterização microestrutural de filmes finos de TiO₂: uma revisão. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde*, 7 (2017) 4-17. Disponível em: <https://periodicos.ufrn.br/reb/article/view/10272>.

BUXBAUM, G. *Industrial inorganic pigments*. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 3-527-28878-3.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 8ª ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012. ISBN 978-0-470-41997-7.

CARGNELLO, M.; GORDON, T. R.; MURRAY, C. B. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals. *Chemical Reviews*, 114 (2014) 9319-9345. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr500170p>.

CARRIEL, R. C. Caracterização de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor. *Dissertação (Mestrado) - IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, 2015. Disponível em <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-02042015-101635/pt-br.php>

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. W. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.

CHAPI, S. Optical, electrical and electrochemical properties of PCL5/ITO transparent conductive films deposited by spin-coating – Materials for single-layer devices. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5 (2020) 322-329. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.07.005>.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2891-2959. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.

CORREIA, G. A. N. Desenvolvimento de filmes de TiO₂ para a aplicação em células solares de Grätzel. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Lisboa, 2014. Disponível em https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/15793/1/ulfc112530_tm_Gil_Correia.pdf.

DACHILLE, F.; SIMONS, P. Y.; ROY, R. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂-II. *American Mineralogist*, 53 (1968) 1929–1939. Disponível em http://www.minsocam.org/ammin/am53/am53_1929.pdf.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53–229. Disponível em [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).

DUARTE, D. A. Crescimento de filmes finos cristalinos de dióxido de titânio por sistemas *magnetron sputtering*. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2010. Disponível em: http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/verifica_session.php?num_tese=000556694&origem=BDITA.

DUARTE, D. A. Mecanismos de crescimento de filmes finos de N-TiO₂ por sputtering DC reativo e os efeitos da dopagem do TiO₂ no transporte de elétrons em DSSC. Tese (Doutorado) – Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos/SP, 2013. Disponível em: http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/verifica_session.php?num_tese=64676&origem=BDITA.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1-21. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).

FURUBAYASHI, Y.; HITOSUGI, T.; YAMAMOTO, Y.; INABA, K.; KINODA, G.; HIROSE, Y.; SHIMADA, T.; HASEGAWA, T. A transparent metal: Nb-doped anatase TiO₂. *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 252101. Disponível em <https://doi.org/10.1063/1.1949728>.

GONÇALVES, M. G.; DUARTE, D. A. Spin coater de baixo custo desenvolvido com motor sem escovas DC. Anais do XXVII Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica (XXVII CREEM). Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas (ABCM), Curitiba, Brasil, 2020. Disponível em <https://abcm.org.br/proceedings/view/CRE2020/0216>.

GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface and Coatings Technology*, 191 (2005) 155-160. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.022>.

GUO, Q.; ZHOU, C.; MA, Z.; YANG, X.; Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*, 31 (2019) 1901997. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.

HAO, Y.; YANG, J. C. Engineering of highly efficient tetrahydroquinoline sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron*, 2 (2012) 552-558. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2011.11.004>.

HELLSTROM, S. L. Published course work for physics 210. [S.l.]: Stanford University, Autumn, 2007.

HOSSAIN, N.; GÜNES, O.; ZHANG, C.; KOUGHIA, C.; LI, Y.; WEN, S. J.; WONG, R.; KASAP, S.; YANG, Q. Structural and physical properties of NbO₂ and Nb₂O₅ thin films prepared by magnetron sputtering, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (2019) 9822-9835. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01319-8>.

HU, Y.; LI, L.; ZHANG, Z.; GAO, S.; GUO, J.; YANG, P. Improving photoelectric properties by using Nb-doping on TiO₂, *Chemical Physics Letters*, 803 (2022) 139830. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139830>.

IRALA, D. R. Obtenção de filmes de TiO₂ com propriedades fotoinduzidas sobre aço AISI 1015 utilizando tecnologias de plasma. Tese (Doutorado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2013. Disponível em: http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/verifica_session.php?num_tese=65615&origem=BDITA

JAAFAR, H.; AHMAD, Z. A.; AIN, M. F. Effect of Nb-doped TiO₂ photoanode using solid state method with E. conferta as sensitizer on the performance of dye sensitized solar cell. *Optik*, 144 (2017) 91-101. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.06.097>.

KAMISAKA, H.; HITOSUGI, T.; SUENAGA, T.; HASEGAWA, T.; YAMASHITA, K. Density functional theory based first-principle calculation of Nb-doped anatase TiO₂ and its interactions with oxygen vacancies and interstitial oxygen, *The Journal of Chemical Physics*, 131 (2009) 034702. Disponível em <https://doi.org/10.1063/1.3157283>.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25 (2002) 78-82. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>.

KWON, C. H.; SHIN, H.; KIM, J. H.; CHOI, W. S.; YOON, K. H. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 86 (2004) 78-82. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.02.024>.

KURANOV, D.; PLATONOV, V.; KHMELEVSKY, N.; BOZHEV, I.; MAKSIMOV, S.; RUMYANTSEVA, M.; KRIVETSKIY, V.; Effect of Nb(V) doping on the structure and oxygen chemisorption on nanocrystalline TiO₂, *Chemistry Select*, 7 (2022) e202202644. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.202202644>.

LEE, H.; LEE, K.; AHN, B.; XU, J.; XU, L.; OH, K. W. A new fabrication process for uniform SU-8 thick photoresist structures by simultaneously removing edge bead and air bubbles. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21 (2011) 125006. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/12/125006>.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, 4 (2014) 1-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep04043>.

MATSUOKA, M.; KITANO, M.; TAKEUCHI, M.; TSUJIMARU, K.; ANPO, M.; THOMAS, J. M.; Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catalysis Today*, 122 (2007) 51-61. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.042>.

MELGOZA, D.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Comparative efficiencies of the decolourisation of methylene blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (2009) 596-599. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b817287k>.

MELSKENS, J.; van de LOO, B. W. H.; MACCO, B.; BLACK, L. E.; SMIT, S.; KESSELS, W. M. M.; Passivating contacts for crystalline silicon solar cells: from concepts and materials to prospects. *Processing and Application of Ceramics*, 8 (2018) 373–388. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2797106>.

MOISÉS, L. A. Fabricação e caracterização de diodo Schottky orgânico com arquitetura planar. Monografia (TCC) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/131814>.

MONTANHERA, M. A. Atividade fotocatalítica de pó de TiO₂ obtido por uma nova rota sintética. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/150402>.

MUSTAFA, H. A. M.; JAMEEL, D. A. Modeling and the main stages of spin coating process: A review. *Journal of Applied Science and Technology Trends*, 2 (2021) 91-95. Disponível em: <https://doi.org/10.38094/jastt203109>.

National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 6099, Methylene Blue. Acessado em 19/04/2023. Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-Blue>.

NALDONI, A.; ALTOMARE, M.; ZOPPELLARO, G.; LIU, N.; KMENT, S.; ZBORIL, R.; SCHMUKI, P.; Photocatalysis with reduced TiO₂: from black TiO₂ to cocatalyst-free hydrogen production, *ACS Catalysis*, 9 (2019) 345-364. Disponível em <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04068>.

NETO, A. B. S.; OLIVEIRA, A. C.; MISHRA, S.; ESSAYEM, Sol-gel controlled dispersion of Nb within TiO₂ to obtain water tolerant catalysts with tunable acid-base properties for dihydroxyacetone transformation, *Applied Catalysts A: General*, 658 (2023) 119165. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119165>.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21, (1998) 69-72. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>.

OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. *Química Nova*, 28 (2005) 141-144. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100024>.

OWEN, T., *Fundamentals of Modern UV-Visible spectroscopy*, Agilent Technologies, Germany, 2000, p. 18. Disponível em https://www.agilent.com/Library/primers/Public/59801397_020660.pdf.

PASCOAL, S. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova*, 30 (2007) 1082-1087. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500006>.

RAMADE, A. M. Deposição de filmes finos de dióxido de titânio em substrato de alumínio pela técnica spin coating. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, SC, 2022. Disponível em: https://www.udesc.br/arquivos/cct/id_cpmenu/7425/Disserta_o_Alice_16492773990662_7425.pdf.

RAMADE, A. M.; DELATORRE, R. G.; DUARTE, D. A. Effect of the oxidation of Al substrates on properties of TiO₂ films deposited by spin coating, *Brazilian Journal of Physics*, 54 (2024) 27. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s13538-023-01404-8>.

SAMSONOV, G. V. *The oxide handbook*. 2nd ed. New York : IFI / Plenum Press, 1982. 463p.

SAHU, N.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 83 (2009) 493-502. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>.

SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. *MRS Online Proceedings Library*, 121 (1988) 717. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/PROC-121-717>.

SILVA, A. L. Anatase-rutile phase stability and photocatalytic activity of Nb₂O₅-doped TiO₂. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/176050>.

SILVA, M. R. F. Bionanocompósitos activos e inteligentes para embalagem alimentar. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2017. Disponível em <http://hdl.handle.net/10773/22400>.

SONG, A.; CAO, G.; ZHU, D.; ZHAO, B.; FU, Z.; CAO, S.; WANG, Q.; HU, J. Influence of oxygen vacancies on atomic chemistry and transparent conductivity of Nb-doped TiO₂ films, *Journal of Electronic Materials*, 51 (2022) 6885–6893. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09917-9>.

THOMAS, A. G.; FLAVELL, W. R. ; MALLICK, A. K. ; KUMARASINGHE, A. R. ; TSOUTSOU, D.; KHAN, N. ; CHATWIN, C. ; RAYNER, S. ; SMITH, G. C.; STOCKBAUER, R. L.; WARREN, S.; JOHAL, T. K.; PATEL, S.; HOLLAND, D.; TALEB, A.; WIAME, F. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO₂ single-crystal surfaces using resonant photoemission and X-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 75 (2007) 035105. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035105>.

TIAN, B.; CHEN, F.; ZHANG, J.; ANPO, M. Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303 (2006) 142-148. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.023>.

TYONA, M. D. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*, 2 (2013) 195–208. Disponível em: <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>.

TYONA, M. D. A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment. *Advances in Materials Research*, 2 (2013) 181-193. Disponível em: <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.181>.

TOKU, H. Produção de filmes finos cristalinos de TiO₂ em processos assistidos por plasma. Dissertação (Mestrado) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2007. Disponível em: http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/verifica_session.php?num_tese=000545134&origem=BDITA.

VOSOUGHIFAR, M. Preparation of nanocrystalline niobium pentoxide with different morphologies via a thermal decomposition route, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017) 532. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5555-5>.

WANG, B.; SHEN, S.; MAO, S. S.; Black TiO₂ for solar hydrogen conversion, *Journal of Materials Science*, 3 (2017) 96-111. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.02.001>.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: _____. *Methods of Soil Analysis*. John Wiley & Sons, Ltd, 1986. Chapter 12, p. 331 – 362. ISBN 9780891188643. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c12>.

XU, M.; GAO, Y.; MORENO, E. M.; KUNST, M.; MUHLER, M.; WANG, Y.; IDRIS, H.; WÖLL, C. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals

using infrared absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, 106 (2011) 138302. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.138302>.

YAMADA, N.; HITOSUGI, T.; HOANG, N. L. H.; FURUBAYASHI, Y.; HIROSE, Y.; SHIMADA, T.; HASEGAWA, T.; Fabrication of low resistivity Nb-doped TiO₂ transparent conductive polycrystalline films on glass by reactive sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (2007) 5275. Disponível em <https://dx.doi.org/10.1143/JJAP.46.5275>.

YANG, K.; DAI, Y.; HUANG, B.; FENG, Y. P.; First-principles GGA+U study of the different conducting properties in pentavalent-ion-doped anatase and rutile TiO₂, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 (2014) 275101. Disponível em <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/27/275101>.

YU, C. F.; SUN, S. J.; CHEN, J. M. Magnetic and electrical properties of TiO₂:Nb thin films, *Applied Surface Science*, 292 (2014) 773. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.047>.

ZHOU, Y.; QIU, Z.; LÜ, M.; ZHANG, A.; MA, Q. Preparation and spectroscopic properties of Nb₂O₅ nanorods, *Journal of Luminescence*, 128 (2008) 1369-1372. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.01.001>.

ANEXO A – TRABALHO APRESENTADO NO XXI B-MRS MEETING

DUARTE, D. A.; SANTOS, A. A. ; DELATORRE, R. G. Photocatalytic activity of Nb-doped TiO₂ thin films deposited by spin coating. In: XXI B-MRS Meeting, 2023, Maceió. Proceedings of the XXI B-MRS Meeting. Rio de Janeiro: Brazilian Research Materials Society, 2023, página 696.

Photocatalytic activity of Nb-doped TiO₂ thin films deposited by spin coating

Diego Alexandre Duarte¹, Augusto Amancio dos Santos¹, Rafael Gallina Delatorre¹

¹Universidade Federal de Santa Catarina (*Engenharias da Mobilidade*)

e-mail: diego.duarte@ufsc.br

Since the discovery of the high electrical conductivity of Nb-doped TiO₂ films [1], investigations of this material have been addressed toward applications as transparent conducting oxides [2] and thermoelectricity [3]. In this work, the catalytic activity of Nb-doped TiO₂ thin films from degradation of methylene blue (MB) is investigated. Films composed by TiO₂ and Nb₂O₅ nanoparticles were deposited on polished aluminum substrates by spin coating as function of the Nb₂O₅ concentration (0, 2.5 and 5.0% wt.). Experiments of the catalytic activity were carried out in a homemade experiment composed by a ramp where the MB particles, dissolved in deionized water, flow over the substrate surface with controlled speed under UV irradiation. The optical properties of the tested solutions, such as absorbance and degradation efficiency, were evaluated by UV-Vis spectroscopy as a function of the degradation time. Samples were also analyzed by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and four-point probe to investigate the crystalline structure, morphology, chemical composition and electrical properties, respectively. Films are polycrystalline with preferential anatase phase, 30 μm average particle size with homogenous distribution, no structural failures, low Nb concentration and influence of the Nb content on the MB degradation.

Acknowledgments:

D. A. Duarte thanks CNPq for financial support (grant nº 307408/2021-3).

References:

- [1] Y. Furubayashi et al., Appl. Phys. Lett., 86, 252101 (2005).
- [2] J. M. Ribeiro et al., J. Alloys Compd., 838, 155561 (2020).
- [3] J. M. Ribeiro et al., Surf. Coat. Technol., 425, 127724 (2021).