

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PREPARO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO CRISTALINO
DOPADO COM ENXOFRE A PARTIR DE
OXISSULFETO DE TITÂNIO AMORFO PARA
REAÇÕES DE FOTO-OXIDAÇÃO**

DANIEL RODRIGUES DOS SANTOS PITOMBEIRA

ORIENTADOR(A): PROF. DR. REGINALDO DA SILVA SANTOS

Teresina – PI
2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PREPARO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO CRISTALINO DOPADO COM ENXOFRE A PARTIR DE OXISSULFETO DE TITÂNIO AMORFO PARA REAÇÕES DE FOTO-OXIDAÇÃO

DANIEL RODRIGUES DOS SANTOS PITOMBEIRA

Dissertação/Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre/Doutor em Química – Área de concentração: Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos

Teresina – PI

P681p Pitombeira, Daniel Rodrigues dos Santos.

Preparo de dióxido de titânio cristalino dopado com enxofre a partir de oxissulfeto de titânio amorfo para reações de foto-oxidação / Daniel Rodrigues dos Santos Pitombeira. - 2023.
60 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Piauí – UESPI, Programa de Pós- Graduação em Química - PPGQ, Mestrado em Química, *Campus* Poeta Torquato Neto, Teresina - PI, 2023.

“Área de concentração: Química.”

“Orientador: Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos.”

1. TiO₂ – Dopagem - Enxofre. 2. Dopagem aniônica. 3. Fotoeletrodos.
4. Fotoeletroquímica. I. Título.

CDD: 541.37

Preparo de eletrodo cristalino de óxido de titânio dopado com enxofre a partir de oxissulfeto de titânio amorfo para reações de foto-oxidação

DANIEL RODRIGUES DOS SANTOS PITOMBEIRA

Dissertação/Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Aprovado em 18 de maio de 2023.

Membros da Banca:



Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos
(Presidente da Banca – UESPI)



Prof(a). Dr Everson Thiago Santos Gerônimo da Silva
(Membro Titular – UFPI)



Prof(a). Dr. José Milton Elias de Matos
(Membro Titular – UFPI)



Prof(a). Dr(a). Josy Antevéli Osajima Furtini
(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2023

Dedicatória

A minha família, amigos e ao Prof. Reginaldo por todo apoio que sempre me ofereceram.

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus, por me guiar nos momentos mais difíceis.
- ❖ A minha família por todo carinho, apoio e compreensão.
- ❖ Ao prof. Dr. Reginaldo por toda paciência, incentivo e orientação nessa longa jornada.
- ❖ Aos professores do programa Pós-Graduação em Química (PPGQ) que se desdobraram para repassar os conhecimentos no ápice da pandemia.
- ❖ Aos colegas do grupo GREENTEC, em especial Joseita e a Rejane, por toda paciência e disposição para ajudar e ensinar.
- ❖ Aos colegas do Geratec pela amizade, disponibilidade e atenção.
- ❖ A UESPI, UFPI e ao Geratec pela oportunidade de realizar mais uma conquista no âmbito acadêmico.
- ❖ Aos laboratórios LIMAV (UFPI), CECTM (IPEN) e UFABC pelas análises de caracterização de DRX, MEV-EDS e XPS, respectivamente, intermediada pela Aline Brandão e a Rejane Silva.
- ❖ Ao técnico Luciano Brandão da Universidade Federal do Piauí – UFPI, pela realização das análises de DRX;

Epígrafe

“Por estes motivos, esforçai-vos quanto possível por unir à vossa fé a virtude, à virtude a ciência, à ciência a temperança, à temperança a paciência, à paciência a piedade, à piedade o amor fraterno, e ao amor fraterno a caridade.”

II São Pedro, 1:5-7

RESUMO

PREPARO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO CRISTALINO DOPADO COM ENXOFRE A PARTIR DE OXISSULFETO DE TITÂNIO AMORFO PARA REAÇÕES DE FOTO-OXIDAÇÃO. 2023. 60 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor largamente utilizado nos processos de conversão de energia solar, pois apresenta estabilidade a longo prazo contra corrosão, baixa toxicidade e custo. Nos últimos anos, pesquisas têm sido feitas visando modificar as propriedades ópticas e catalíticas do TiO_2 , com o objetivo na conversão de luz visível. Neste sentido, filmes de dióxido de titânio dopado com S (S-TiO_2) foram preparados a partir da oxidação do oxissulfeto de titânio (TiO_xS_y) por tratamento térmico. A composição química dos materiais sintetizados foi feita por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e mostraram que a amostra tratada termicamente a 600 °C possui uma relação O/Ti de 2,26, característico do TiO_2 . O sinal de XPS em região de energia de ligação de 163,47 eV foi atribuída ao S^{2-} do TiO_xS_y amorfo ligado ao titânio, indicando a formação do TiO_xS_y . Este sinal, no espectro de alta resolução do XPS, diminuiu de intensidade a partir de 300°C e há uma redução significativa a partir dos 400°C, sugerindo que enxofre é removido do material durante o tratamento térmico. Medidas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) sugerem a ocorrência de transições de fase para o material, em temperaturas entre 300 e 600 °C. A transição de fase foi conformada por medidas de difração de raios X (DRX). Os filmes calcinados em 300, 400, 500 e 600 °C apresentaram uma fase anatasa pura, enquanto a amostra não calcinada de TiO_xS_y é amorfa. Estudos de espectroscopia Raman indicaram uma maior organização estrutural do óxido com o aumento da temperatura de tratamento térmico do material. A caracterização óptica realizada por espectroscopia de absorção UV-Vis mostrou que o enxofre presente como dopante alterou a região de absorção da radiação do material do ultravioleta para a região visível. Em comparação ao TiO_2 comercial, que apresentou uma energia de banda proibida (E_{bg}) de 3,14 eV, o S-TiO_2 teve uma E_{bg} correspondente a absorção de luz na região de visível, com estimada em 2,98 eV. Estudos fotoeletroquímicos desenvolvidos sob irradiação policromática revelaram que o S-TiO_2 é um semicondutor do tipo-n, com valores de fotocorrentes superiores para amostra calcinada a 600 °C. As posições relativas das bandas do S-TiO_2 indicam que o material é adequado para processos de foto-oxidação de poluentes orgânicos ou outros processos fotocatalíticos sob irradiação visível.

Palavras-chave: Filme de TiO_2 dopado com enxofre, dopagem aniônica, Fotoeletrodos e Fotoeletroquímica.

ABSTRACT

SULFUR-DOPED TITANIUM OXIDE CRYSTALLINE PREPARATION FROM AMORPHOUS TITANIUM OXYSULFIDE FOR PHOTO-OXIDATION REACTIONS. 2023. 60 p. Dissertation (Master in Chemistry) – State University of Piauí. Teresina.

Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor extensively used in solar energy conversion processes, which has long-term stability against corrosion, low toxicity and cost. In recent years, research has been carried out to modify the optical and catalytic properties of TiO_2 , with the aim of converting visible light. In this sense, films of S-doped titanium dioxide (S-TiO_2) were prepared from the oxidation of titanium oxysulfide (TiO_xS_y) by thermal treatment. The chemical composition of the synthesized materials was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and showed that the sample heat treated at 600 °C has an O/Ti ratio of 2.26, characteristic of TiO_2 . The XPS signal in the binding energy region of 163.47 eV was attributed to S^{2-} do amorphous TiO_xS_y bound to titanium, indicating the formation of TiO_xS_y . This signal, in the high-resolution XPS spectrum, decreased in intensity from 300°C onwards and there is a significant reduction from 400°C, suggesting that sulfur is removed from the material during heat treatment. Measurements of Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) suggest the occurrence of phase transitions for the material, at temperatures between 300 and 600 °C. The phase transition was shaped by X-ray diffraction (XRD) measurements. The films calcined at 300, 400, 500 and 600 °C showed a pure anatase phase, while the uncalcined TiO_xS_y sample is amorphous. Raman spectroscopy studies indicated a greater structural organization of the oxide with the increase in the material's thermal treatment temperature. The optical characterization carried out by UV-Vis absorption spectroscopy showed that the sulfur present as a dopant changed the radiation absorption region of the material from the ultraviolet to the visible region. Compared to commercial TiO_2 , which had an band gap energy (E_{bg}) of 3.14 eV, S-TiO_2 had an E_{bg} corresponding to light absorption in the visible region, estimated at 2.98 eV. Photoelectrochemical studies carried out under polychromatic irradiation revealed that S-TiO_2 is an n-type semiconductor, with higher photocurrent values for the sample calcined at 600 °C. The relative positions of the S-TiO_2 bands indicate that the material is suitable for photo-oxidation processes of organic pollutants or other photocatalytic processes under visible irradiation.

Keywords: S-doped TiO_2 film, Anionic doping, Photoelectrodes, Photoelectrochemistry

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Representação esquemática da teoria das bandas nos condutores eletrônicos, semicondutores e isolantes.

Figura 1.2 - Mecanismo de foto-ativação em um semicondutor ao receber uma energia igual ou superior a energia da banda proibida.

Figura 2.1 - Condutividade elétrica dos semicondutores em função da temperatura.

Figura 2.2 - Representação esquemática puramente pictorial do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo s para a formação de banda.

Figura 2.3 - Disposição dos portadores de cargas nas bandas de valência e condução de um semicondutor.

Figura 2.4 - Representação esquemática das estruturas do TiO_2 .

Figura 2.5 - Espectro da radiação solar.

Figura 2.6 - Representação estrutural dos semicondutores intrínseco e extrínseco (tipo-n e tipo-p).

Figura 2.7 - Esquema ilustrativo do mecanismo de separação de carga na superfície de um semicondutor do tipo-n como fotoanodo numa célula fotoeletroquímica, com eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra-eletrodo sob irradiação.

Figura 2.8 - Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida.

Figura 3.1 - Sistema utilizado no preparo da amostra contendo TiO_xS_y .

Figura 3.2 - Representação da obtenção do TiO_xS_y a partir da reação entre TiCl_4 e enxofre.

Figura.3.3 - Substrato FTO $2,5 \text{ cm}^2$ sendo delimitado a 1 cm^2 para aplicação do composto TiO_xS_y .

Figura 4.1 - Espectro XPS: (a) do material amorfo (TiO_xS_y) e filmes calcinados; b) o espectro do núcleo para o S 2p; c) Orbitais O 1s e d) Ti 2p.

Figura 4.2 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Diferencial Exploratória Calorimétrica (DSC) das amostras em pó e suspensão que foram preparadas a partir da reação do TiCl_4 com enxofre.

Figura 4.3 - Padrões de difração de DRX obtidos para amostra não tratada e após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Figura 4.4 - Espectros Raman do material amorfo preparado em comparação com as amostras tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600 °C durante 120 min.

Figura 4.5 - (a) Curvas UV-Vis comparando a Refletância do TiO_2 comercial e os pós do TiO_xS_y e calcinados a 300°C, 400°C, 500°C e 600°C e (b) valores de E_{BG} estimados pelo método Kubelka-Munk para amostras calcinadas.

Figura 4.6 - Mapeamento e Espectros EDS com distribuição dos átomos de Ti, O, S e imagem SEM (elétrons secundários) da superfície dos filmes de a) TiO_xS_y , b-e) filmes calcinados de 300 até 600 °C, respectivamente.

Figura 4.7 - Espectros SEM e mapeamento da distribuição dos átomos na superfície dos filmes e Espectros EDS do: (a) TiO_xS_y , (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500° C e (e) 600° C, comparando a redução do teor de carbono e enxofre a partir do tratamento térmico.

Figura 4.8 – a) Gráficos de Nyquist para filmes de TiO_xS_y tratados em diferentes temperaturas, b) curvas de Mott-Schottky para estimativa do potencial de banda plana de cada material e c) Posições relativas da BC e BV em escala NHE e potenciais de oxidação como fotoanodos em processos fotoeletrocatalíticos em solução de Na_2SO_4 em pH =5,6..

Figura 4.9 – (a) Curvas cronopotenciométricas dos filmes calcinados no intervalo escuro-claro-escuro sob a condição de Potencial de Circuito Aberto (corrente zero) e (b) Posições relativas da BC e BV em escala NHE e potenciais de oxidação como fotoanodos em processos fotoeletrocatalíticos em solução de Na_2SO_4 em pH =5,6.

Figura 4.10 – Voltametria Cíclica dos filmes calcinados no intervalo de 300° a 600°C.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do TiO_xS_y e TiO_2 dopado com S determinada durante as análises XPS.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BC** – Banda de condução;
- BV** – Banda de valência;
- DRX** – Difração de Raios X;
- DSC** – Differential Scanning Calorimetry;
- E(redox)** – Potencial redox;
- e-BC** – *Electron* (elétrons);
- E_{fb}** – Potencial de banda plana
- e⁻/h⁺** – Par elétron/lacuna;
- EBG** – Energia de *band gap*;
- EDS** – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio X);
- EF** – Nível de Fermi;
- EIS** – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- FH** – Fotocatálise heterogênea;
- FHE** – Fotocatálise heterogênea eletroquimicamente assistida;
- FTO** – *Fluorine-doped Tin Oxide* (óxido de estanho dopado com flúor);
- h⁺_{BV}** – Hole (buracos);
- ICSD** – *Inorganic Crystal Structure Database* (banco de dados de estrutura de cristal inorgânico);
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Na₂SO₄** – Sulfato de sódio;
- NHE** – Eletrodo Normal de Hidrogênio;
- OCP** – Potencial de circuito aberto;
- PEG** – Polietilenglicol;
- TiO₂** - Óxido de titânio IV;
- TiCl₄** - Cloreto de titânio IV;
- TiO_xS_y** - Oxisulfeto de titânio.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	14
1.2- Objetivos.....	19
1.2.1- Objetivo geral.....	19
1.2.2- Objetivos específicos.....	19
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 Óxido semicondutores.....	20
2.2 Oxissulfeto de titânio e suas propriedades.....	22
2.3 Estrutura e propriedades do TiO_2	23
2.4 Dopagem.....	24
2.5 Principais métodos síntese de obtenção do TiO_2 dopado com enxofre.....	27
2.6 Princípios da fotoeletroquímica utilizando filmes de TiO_2 dopado com enxofre.....	28
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.1 Materiais utilizados.....	31
3.2 Síntese da amostra TiO_xS_y	31
3.2.1 Preparação da amostra e dos filmes de TiO_2 dopado com enxofre	32
3.2.2 Caracterização estrutural, morfológica e óptica	33
3.2.3 Propriedades Fotoeletroquímicas.....	34
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Caracterização térmica, estrutural e morfológica	36
4.2 Caracterização fotoeletroquímica.....	46
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A industrialização e a utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia aumentaram a poluição do meio ambiente por substâncias nocivas ou perigosas. Os poluentes são substâncias biodegradáveis e/ou não biodegradáveis que estão sendo lançados no meio aquífero, que podem atingir as fontes de água potável. Nos últimos anos, há uma crescente preocupação global com o consumo de água pelo bem-estar da saúde humana quanto para o meio ambiente. A contaminação da água potável pode ocorrer através de métodos antropogênicos, como a síntese e aplicação de fertilizantes, subprodutos do refino do petróleo, bem como outros processos industriais ^[1].

Desta forma, existe uma busca por métodos alternativos que visam identificar, reduzir ou degradar os poluentes no meio ambiente e, a produção de energia limpa. Dentre os métodos propostos, os estudos utilizando a captação da luz solar apresentam destaque no meio científico ^[2]. A luz solar é a mais abundante, limpa e a principal fonte de energia do planeta. Além disso, através da energia fornecida pela luz solar, é possível realizar processo de descontaminação da água por meio de oxidação de poluentes orgânicos, hidrólise da água gerando gás hidrogênio, produzir energia elétrica em células solares e ainda sintetizar compostos orgânicos pela redução catalítica do gás carbônico ^[1-3].

Nos últimos anos, visando uma melhor eficiência na utilização da luz solar, pesquisas com óxidos semicondutores se tornou objeto de estudo de muitos pesquisadores devido suas diversas aplicações, principalmente na purificação da água e ar, visando processos de conversão de energia solar ^[3]. Os estudos publicados por Fujishima e Honda, em 1972, sobre a hidrólise fotocatalítica da água sobre a superfície de eletrodos de TiO_2 incentivaram vários outros grupos a pesquisarem este material ^[4,5]. Dentre os vários tipos de óxidos semicondutores, o TiO_2 , vem se destacado devido ao seu poder oxidante, baixa toxicidade, estabilidade contra corrosão química e fotoquímica, a longo prazo ^[6,7].

O processo de utilização do TiO_2 em aplicações fotocatalíticas segue o princípio descrito para materiais semicondutores, na teoria de bandas (Figura 1.1).

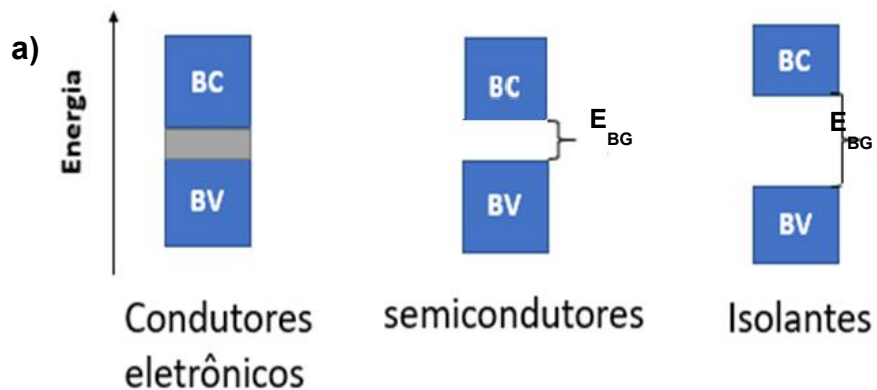


Figura 1.1 - Representação esquemática da teoria das bandas nos condutores eletrônicos, semicondutores e isolantes.

Segundo essa teoria, quando um semicondutor é irradiado com energia igual ou superior a energia da banda proibida (*band gap energy*, E_{bg}), elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) do semicondutor. Dependendo da energia de separação entre estas bandas (região de energia proibida), esta promoção de elétrons pode ocorrer sob irradiação visível ou sob irradiação ultravioleta (UV). Quando o elétron é promovido para a BC ocorre a formação de uma lacuna ou buraco (h^+) na banda de valência (Figura 1.2). A eficiência na conversão da energia solar depende de muitos fatores, porém, a taxa de recombinação das cargas é o fator limitante dos processos ^[4].

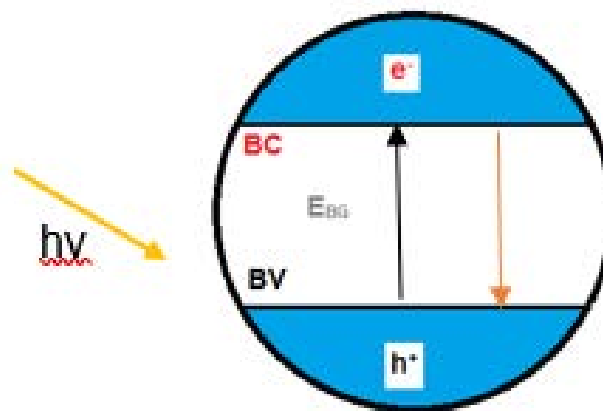


Figura 1.2 - Mecanismo de foto-ativação em um semicondutor ao receber uma energia igual ou superior a energia da banda proibida.

O TiO_2 é o semicondutor que tem sido mais investigado em processos fotocatalíticos que visam a degradação de poluentes orgânicos em água ou ar, redução de CO_2 e produção de hidrogênio ^[5,6]. Contudo, devido ao valor elevado de sua E_{bg} (3,2 eV), a fotoatividade do TiO_2 é observada apenas sob radiação com $\lambda < 380$ nm, o que representa menos de 6,6% do espectro solar. Contudo, a rápida recombinação do par elétron-buraco fotogerado diminui a eficiência catalítica dos cristais de TiO_2 na conversão de energia solar ^[7]. Segundo os estudos com esse óxido, a dopagem do TiO_2 pode criar armadilhas que impedem a rápida recombinação das cargas fotogeradas. Além disso, a introdução de dopantes pode deslocar a região de absorção do óxido para maiores comprimentos de onda, portanto, na região do visível do espectro solar ^[8-10].

A aplicação de semicondutores no tratamento fotocatalítico de poluentes orgânicos é vista como um método promissor e está incluído entre os métodos conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POA's). Esses métodos são geralmente utilizados no tratamento de poluentes orgânicos persistentes ^[11], graças a capacidade oxidante dos radicais hidroxilas, peróxidos e superóxidos que podem ser formados na superfície de semicondutores irradiados. O TiO_2 é um semicondutor que apresenta propriedades ópticas e potenciais de BV e BC favoráveis para POA's. No entanto, apresenta uma E_{bg} relativamente larga, tornando-o efetivo apenas sob luz UV, consequentemente, exibe propriedades fotocatalíticas somente este tipo de radiação ^[10,11]. Diante disso, diversos esforços têm sido direcionados para aumentar a capacidade de absorção da iluminação visível, sendo que ela ocupa a parte principal dos raios solares e é um tema importante no aumento da utilidade desse composto ^[12].

A síntese do TiO_2 pode ocorrer por diferentes rotas, preparando materiais em forma de filmes, pó ou cristais etc. As rotas são diferenciadas com base na fase (líquida ou gasosa) no qual é executada a síntese. Os métodos mais empregados em fase gasosa são o CVD (*Chemical Vapour Deposition*) e oxidação em chama. A obtenção em forma de pó e filme do TiO_2 ocorre, preferencialmente, na fase líquida. Devido a um maior controle estequiométrico dos reagentes, consequentemente, permite um maior controle da morfologia. As rotas de síntese mais divulgadas nas literaturas científicas são: sol-gel, métodos de microemulsão, precursores poliméricos e precipitação homogênea ^[13].

Nos últimos anos, várias tentativas têm sido realizadas na intenção de aumentar a utilidade do TiO_2 sob irradiação solar. Dentre as estratégias, a dopagem com metais de transição (Fe, Co, Cu, Au e Pt) ou não-metais (N, C, S e F) tem sido realizada ^[14-17]. A dopagem ocorre substituindo ou inserindo átomos como impurezas na rede cristalina do óxido. A dopagem do TiO_2 com íons metálicos ou não metálicos pode aumentar sua capacidade de absorção da luz visível e ainda a sua fotoatividade ^[18,19]. Estudos mostram que dopantes metálicos podem induzir adequadamente a E_{bg} , mas pode ocorrer a formação de centros de recombinação de cargas, fase deletéria, fato que resulta na minimização da capacidade de fotocatalise do material final ^[20-24]. Além disso, reagentes precursores de metais nobres como Au, Pt, Cu, Pd, Cd e Ag são de custo elevado ou tóxicos. Portanto, dopagem do TiO_2 usando não metais, como nitrogênio, enxofre ou carbono é alternativa mais adequada para desenvolvimento de fotocatalisadores ativos na região do espectro visível ^[25].

A dopagem de TiO_2 com átomos de S pode ser considerada uma das melhores opções devido a excelente atividade fotocatalítica do material obtido ^[26]. Além disso, o enxofre é considerado um dopante diferente dos outros não metálicos por ser único encontrado nos estados de oxidação (S^{2-} , S^{4+} e S^{6+}) no TiO_2 , dependendo das condições sintéticas e do tipo de precursor S utilizado na síntese ^[27]. Os dopantes podem ocupar interstícios ou substituir átomos de oxigênios da rede cristalina do TiO_2 , essas dopagens são chamadas de intersticiais ou substitucionais, respectivamente. Na maioria dos métodos de sínteses não é possível controlar a dopagem do TiO_2 em substitucional ou intersticial, fato que pode comprometer a reprodutibilidade dos resultados fotocatalíticos. Estudos mostram que o TiO_2 dopado com enxofre (S-TiO_2) pode ser preparado por métodos relativamente simples, considerando sua baixa solubilidade em meio aquoso ^[28-33].

Há cerca de 20 anos, Umebayashi et al. ^[34] desenvolveram importantes estudos com a conversão de TiS_2 em S-TiO_2 , com posterior aplicação fotocatalítica na degradação do azul de metileno sob irradiação visível ^[35]. Desde então, muitas outras pesquisas foram realizadas visando a modificação óptica do TiO_2 , visando sua aplicação em fotocatalise sob luz visível. Por exemplo, Wang et al. ^[36] investigaram TiO_2 dopado com S preparado a partir de TiS_2 empregando método hidrotérmico e observaram uma atividade catalítica superior para

degradação de Rodamina B (RhB) sob luz visível. Da mesma forma, Jing et al.^[37] sintetizaram nanofolhas de TiO_2 de anatase por oxidação química de TiS_2 e investigaram sua atividade fotocatalítica para a descoloração da solução de azul de metileno sob irradiação UV. Entretanto, a preparação do TiS_2 puro, usado como precursor do TiO_2 dopado com enxofre, requer condições especiais de síntese, que incluem altas temperaturas, pureza dos reagentes e atmosfera inerte. Para preparar TiO_2 dopado com S, o TiS_2 sintetizado é geralmente colocado em uma atmosfera oxidante. Por outro lado, a síntese de oxissulfeto de titânio (TiO_xS_y) requer condições de síntese mais brandas. Da mesma forma, TiO_xS_y pode ser usado como material precursor para a preparação de TiO_2 dopado com S, com átomos de enxofre ocupando sítios de oxigênio. No entanto, não há relatos das propriedades fotoeletroquímicas quando há o tratamento térmico de TiO_xS_y em TiO_2 dopado com enxofre.

O TiO_xS_y é um composto formado apenas por átomos de titânio, oxigênio e enxofre em sua estrutura. Nesse composto, os estados de oxidação dos ânions devem ser O^{2-} e S^{2-} . O TiO_xS_y amorfo foi relatado pela primeira vez por Meunier et al.^[38], que preparou o material a partir da pulverização catódica de radiofrequência usando um TiS_2 , alvo e quantidades controladas de oxigênio. Mais recentemente, Smith et al.^[39] investigaram a síntese de oxissulfeto de titânio a partir de TiO_2 mesoporoso e hexametildisilatano. Os autores estudaram a condutividade elétrica para material preparado em diferentes condições de síntese. Além disso, a condutividade de filmes finos de TiO_xS_y preparados pela técnica Atomic Layer Deposition (ALD), e apresentaram sinal XPS para S2p indicando apenas o estado de oxidação S^{2-} para enxofre, característico do oxissulfeto de titânio^[40].

Diante do exposto, o presente estudo apresenta uma proposta de preparo de dióxido de titânio dopado com enxofre (S- TiO_2) a partir do tratamento térmico de TiO_xS_y . Foi observado que existe a possibilidade de conversão térmica de TiO_xS_y em TiO_2 , com substituição parcial de átomos de enxofre por átomos de oxigênio. Esse tipo de síntese, garante o preparo de TiO_2 dopado com enxofre substitucional. O material preparado foi colocado na forma de filmes para caracterização das propriedades fotoeletrocatalíticas. Além disso, a partir do óxido preparado foram feitos estudos estruturais, óptico, morfológicos e fotoeletroquímicos. De modo geral, nosso grupo de pesquisas já investiga as propriedades eletroquímicas de filmes de uma série de óxidos semicondutores.

Este trabalho abre possibilidade de novos estudos e aplicações com S-TiO₂ na forma filmes.

1. 2 Objetivo

1.2.1 Objetivo Geral

- Preparar filmes de TiO₂ dopado com enxofre (S-TiO₂) a partir do tratamento térmico do oxissulfeto de titânio (TiO_xS_y) obtido pelo método de precipitação.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Preparar oxissulfeto de titânio (TiO_xS_y) pelo método de precipitação;
- Obter S-TiO₂ na forma de pó, a partir da calcinação controlada do oxissulfeto de titânio;
- Preparar filmes de S-TiO₂ pelo método *Doctor Blade* sobre substrato condutor transparente, a partir do tratamento térmico em atmosfera oxidante, utilizando o TiO_xS_y sintetizado como precursor;
- Caracterizar os filmes do TiO_xS_y e S-TiO₂ quanto a composição e suas propriedades térmicas, estruturais, ópticas, morfológicas e fotoeletroquímicas;
- Comparar as medidas fotoeletroquímicas dos filmes do TiO_xS_y e S-TiO₂ obtidos em temperaturas diferentes.

CAPÍTULO 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais Semicondutores

Os sólidos cristalinos são classificados em condutores, semicondutores e isolantes. Um dos fatores que diferem os sólidos cristalinos é o comportamento da condutividade elétrica com elevação da temperatura. Define-se como semicondutor um material sólido cristalino cuja condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura ^[41], conforme representado na Figura 2.1, ou quando há introdução de portadores de cargas na rede cristalina. Os semicondutores são divididos em intrínsecos e extrínsecos, sendo considerado um semicondutor intrínseco o material puro, sem defeitos estruturais; enquanto o semicondutor extrínseco é um material que apresenta defeitos ou impurezas proveniente de processo de dopagem ^[42].

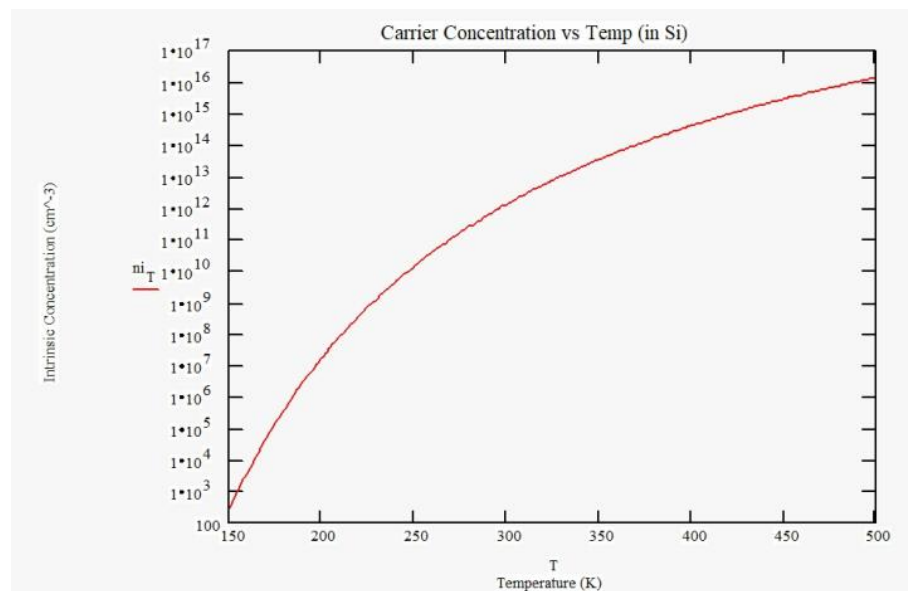


Figura 2.1 - Condutividade elétrica dos semicondutores em função da temperatura.

Os sólidos podem ser considerados a união de um número virtualmente infinito de átomos, de modo que o seu posicionamento sucessivo em linha leva à superposição dos orbitais adjacentes para a formação de ligações. Através da

combinação linear de dois orbitais atômicos é originado um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante (dois orbitais moleculares). À medida que mais átomos são enfileirados, mais orbitais moleculares são formados pela interferência das funções de onda de seus orbitais atômicos, levando à formação de um conjunto de orbitais não-degenerados com baixa diferença de energia entre níveis consecutivos. As bandas são formadas a partir de uma concepção contínua de níveis de energia entre o orbital ligante de menor energia e o orbital antiligante de maior energia, como representada na Figura 2.2 ^[43]. Quanto maior a força de interação entre os átomos vizinhos, maior é a diferença de energia entre esses níveis e, portanto, mais larga é a banda. O aumento do número de átomos enfileirados e orbitais moleculares formados eleva o número de níveis internos da banda e a chamada densidade de estados (número de níveis contidos em uma fração de largura infinitesimal da banda), reduzindo a diferença de energia entre níveis consecutivos e tornando o modelo ainda mais próximo do real. Em materiais semicondutores o intervalo de banda proibida é de relevante importância no processo de condutividade elétrica e essa diferença de energia é impactada pelo fenômeno de confinamento quântico ^[44].

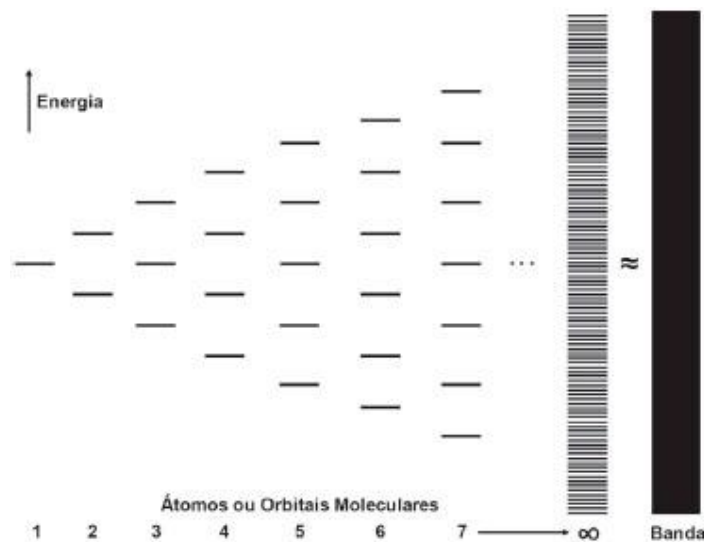


Figura 2.2 - Representação esquemática da formação de banda a partir da sobreposição crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo s. ^[45]

A teoria de bandas explica o comportamento dos semicondutores quando são irradiados, quando os elétrons da banda de valência recebem fótons com energia

igual ou superior a energia da banda proibida, são promovidos para a banda de condução, formando o par elétron-lacuna. A energia de banda proibida (E_{bg}) corresponde a diferença de energia entre a fronteira mínima da banda de condução e a fronteira máxima da banda de valência ^[46]. O semiconductor intrínseco é um sólido puro que possui a banda de valência cheia e a banda de condução totalmente vazia, na temperatura do zero absoluto, a condutividade elétrica nesses materiais é proveniente de excitações em um processo denominado de condutividade intrínseca. Em um semiconductor extrínseco, a condutividade está relacionada com a presença de impurezas ou defeitos estruturais que dão origem a dois tipos de semicondutores, os do tipo-p e os do tipo-n ^[47].

As propriedades eletrônicas de semicondutores são determinadas pelos elétrons excitados para a banda de condução e buracos deixados para na banda de valência. Esses portadores de cargas são encontrados quase que exclusivamente na fronteira entre as bandas de condução e de valência, separados por uma energia da banda proibida - E_{bg} , como pode ser observado na Figura 2.3^[48].

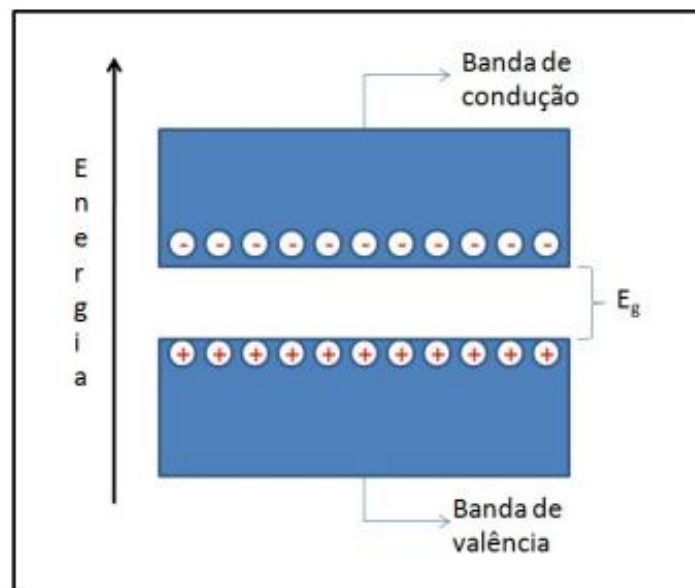


Figura 2.3 – Disposição dos portadores de cargas nas bandas de valência e condução de um semiconductor.

2.2 Oxissulfeto de titânio (TiO_xS_y) e suas propriedades

Em muitos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, incluindo monitores, células solares e baterias, a adaptação de propriedades de filmes finos, como condutividade, transparência e posições de banda, é fundamental para maximizar o

desempenho do dispositivo ^[49]. Os compostos de oxissulfeto de titânio (TiO_xS_y) apresentam uma classe de materiais com uma variedade de aplicações, por exemplo, SAOUTIEFF et al. investigaram TiO_xS_y como cátodo em baterias à base de íons de lítio ^[50]. Além disso, os compostos de TiO_xS_y recentemente demonstraram ser altamente promissores como materiais fotocatalisadores para a produção solar de hidrogênio ^[51]. A presença do enxofre parece alterar as propriedades do óxido de titânio. Nesse contexto, Umezawa et al. ^[52] usou cálculos para explorar o efeito da introdução de S nas propriedades do TiO_x . Os cálculos preveem que a substituição de menos de 25% do O por S reduz efetivamente a banda proibida e melhora a absorção da luz visível. Essa redução no intervalo da banda decorre principalmente de um deslocamento ascendente da banda de valência através dos estados S 3p que residem acima dos estados O 2p que compõem o máximo da banda de valência no TiO_2 . A posição da banda de condução é, por outro lado, apenas levemente afetada. No contexto da fotocatalise, isso é favorável, pois a banda de condução deve residir acima dos estados desocupados mais baixos das moléculas adsorvidas para que ocorra a fotocatalise.

2.3 Estruturas e propriedades do dióxido de titânio (TiO_2)

O óxido de titânio é um mineral que ocorre naturalmente em três fases cristalinas: anatasa, rutila e brookita representadas na figura 2.1. Brookita e anatasa são fases metaestáveis, enquanto o rutila é um material termodinamicamente estável e é a forma mais comum de TiO_2 encontrada na natureza. A mudança de fase de anatasa para rutila pode ocorrer em temperatura acima de 600°C e, pode ocorrer através do processo de moagem na temperatura ambiente ^[53].

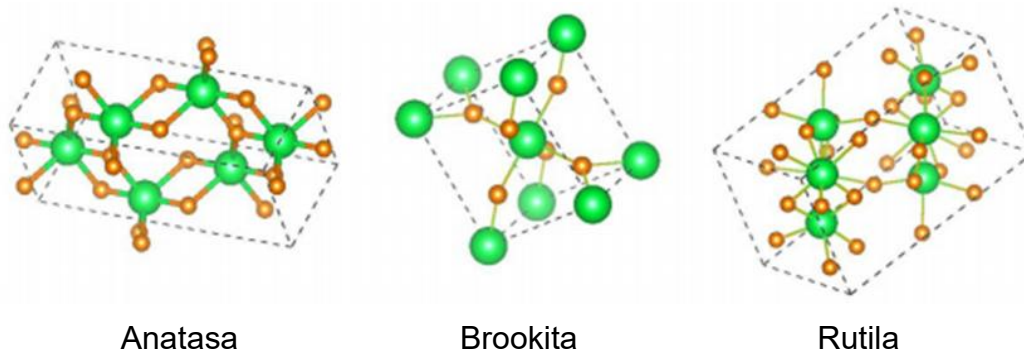


Figura 2.4 Representação esquemática das estruturas do TiO_2 nas fases anatasa, brookita e rutila.

O TiO_2 é anfótero, polimórfico, estável quimicamente, baixa toxicidade, excelente poder oxidante e não é atacado pela maioria dos agentes orgânicos e inorgânicos [54,55]. É um semicondutor que apresenta energia na banda proibida de cerca de 3,2 eV, desta forma absorve a radiação eletromagnética próxima à região Ultravioleta Visível (UV) do espectro [56].

O TiO_2 na fase rutila apresenta uma E_{bg} menor, com 3,0 eV, faixa próxima a região do visível. Devido a essa particularidade, pode-se imaginar que a fase rutila apresenta maior atividade fotocatalítica que a fase anatasa. Contudo, estudos mostram que a atividade fotocatalítica da fase anatasa é maior que na fase rutila [57,58]. A diferença na fotocatalise pode ser explicada devido à estrutura das bandas de energia. A banda de condução da fase anatasa é mais negativa, consequentemente, apresenta maior poder redutor que a fase rutila, tornando-o uma espécie com maior atividade fotocatalítica [59].

Além da E_{bg} do material permitir a ativação do óxido apenas sob irradiação UV, a rápida recombinação do par elétron-buraco fotogerado contribui para diminuir a eficiência catalítica dos cristais de TiO_2 na conversão de energia. Segundo os estudos com esse óxido, a dopagem do TiO_2 pode criar armadilhas que impedem a rápida recombinação das cargas fotogeradas. Além disso, a introdução de dopantes pode deslocar a região de absorção do óxido para maiores comprimentos de onda, portanto, na região do visível do espectro solar [60,61,62].

2.4- Dopagem

A principal fonte de energia térmica e luminosa da Terra é o sol, que emite, praticamente, todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético. Contudo, devido à elevada energia da banda proibida do TiO_2 (3,2 eV) requer uma absorção de radiação na região do Ultravioleta (UV) proveniente da energia solar, a faixa de comprimento de onda dessa região, corresponde, aproximadamente, 6,6% do espectro solar, como representada na Figura 2.1 [63], desta forma, reduz a atividade fotocatalítica do semicondutor na presença da irradiação solar.

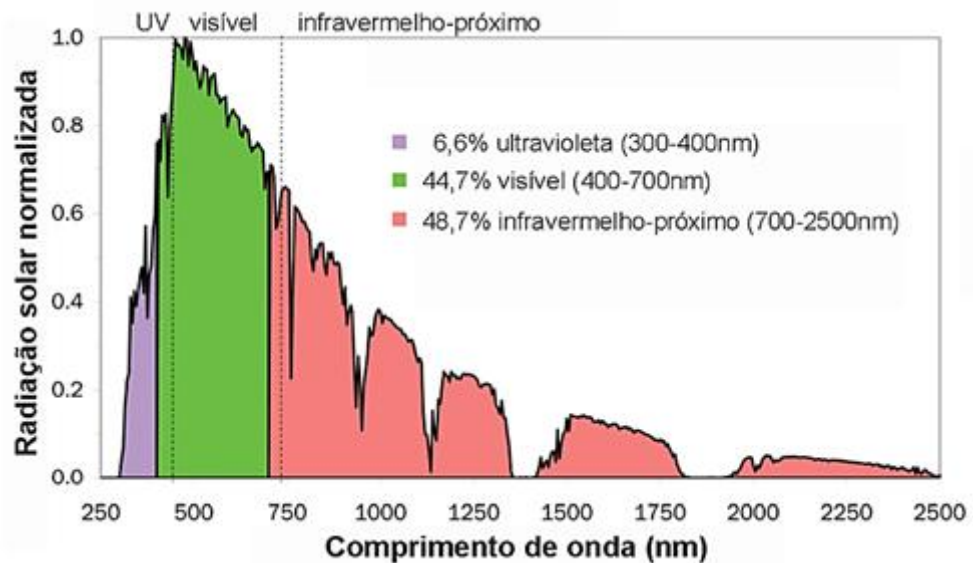


Figura 2.5 - Espectro da radiação solar ^[56].

O processo de dopagem reduz a energia da banda proibida, inserindo níveis intermediários entre as bandas de valência e condução, podendo tornar o semicondutor mais ativo nos comprimentos de onda na região do visível (400 nm – 700 nm) quando irradiado com a luz solar.

Dopagem é o processo pelo qual aditivos são adicionados na estrutura do material, denominando-o de semicondutor extrínseco. As impurezas podem ser classificadas como:

- **Tipo-n:** doadores de elétrons para a banda de condução, provocando um aumento na densidade de elétrons sobre ela. Ex: N, S, P e C.
- **Tipo-p:** aceptadores de elétrons que são responsáveis pelo aumento de buracos na banda de valência, aumentando a densidade de carga positiva no semicondutor. Ex: B, Al, Ga e TI ^[64].

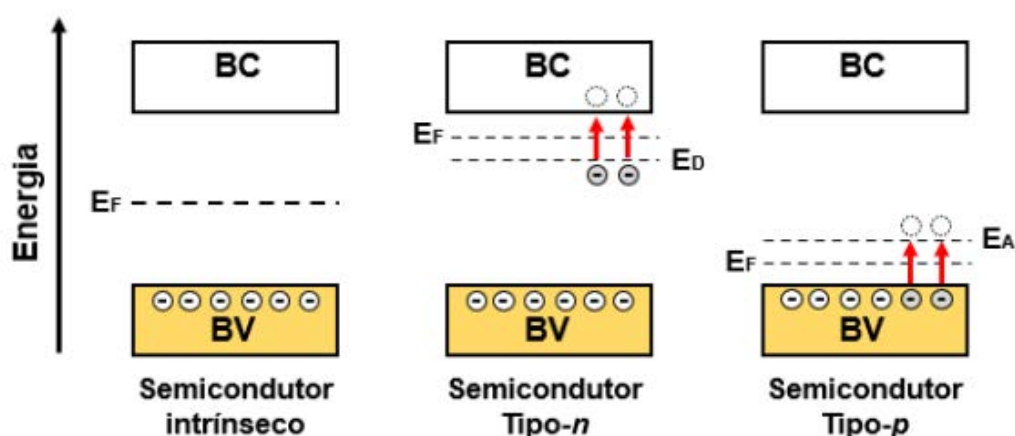


Figura 2.6 - Representação estrutural dos semicondutores intrínseco e extrínseco (Tipo-n e Tipo-p).

A introdução de níveis intermediários entre as bandas de condução e valência em um semicondutor pode ser realizado através da adição de impurezas de espécies metálicas e não-metálicas.

Nos últimos anos, várias tentativas têm sido realizadas na intenção de aumentar a aplicação do TiO_2 sob irradiação solar. Dentre as estratégias, a dopagem com metais de transição (Fe, Co, Cu, Au, Pt) ou não-metais (N, C, S e F) tem sido realizada [65,66,67,]. Portanto, dopagem usando não metais, como nitrogênio, enxofre ou carbono, em vez de metais para fotocatalisadores de TiO_2 , é viável para desenvolvimento de fotocatalisadores ativos na região do espectro visível [68]. A dopagem de TiO_2 com átomos de S vem chamando atenção devido a excelente atividade fotocatalítica do material obtido [69,70]. O enxofre é considerado um dopante diferente dos outros não metálicos por ser encontrado nos estados de oxidação (S^{2-} , S^{4+} e S^{6+}) no TiO_2 , dependendo das condições sintéticas e do tipo de precursor S [71].

De modo geral, na estrutura do TiO_2 os dopantes podem ocupar interstícios ou substituir átomos de oxigênios ou Ti da rede cristalina do TiO_2 . Desta forma, a dopagem pode ser classificada como catiônica quanto átomos de Ti são substituídos, ou aniônicas para os casos de substituição de átomos de oxigênio. Na maioria dos métodos de sínteses não é possível controlar a dopagem do TiO_2 em substitucional ou intersticial, fato que pode comprometer a reprodutibilidade dos resultados fotocatalíticos.

Contudo, uma metodologia que permita maior controle da posição do dopante será a melhor forma de preparo de TiO_2 com propriedades mais adequadas para aplicações na conversão de energia.

2.5 Principais métodos de síntese do filme de TiO_2 dopado com enxofre

O óxido de titânio apresenta algumas desvantagens, como a rápida velocidade de recombinação das cargas e elevada energia da banda proibida. Desta forma, há uma redução na atividade fotocatalítica. A modificação superficial do semiconductor através do processo de dopagem permite uma redução na velocidade de combinação das cargas (par elétron/lacuna) e a criação de níveis intermediários entre as bandas de valência e condução, reduzindo a energia da banda proibida e melhorando sua eficiência fotoeletrolítica ao ser irradiado com energia solar.

. A modificação superficial do TiO_2 , pelo processo de dopagem, aumenta a eficiência na degradação fotocatalítica ^[72]. A síntese do TiO_2 dopado com enxofre pode ocorrer por diferentes rotas, preparando materiais em forma de filmes, pó ou cristais, etc ^[73]. Os métodos mais empregados em fase gasosa são o CVD (*Chemical Vapour Deposition*) e oxidação em chama. A obtenção em forma de pó do TiO_2 dopado com enxofre ocorre, preferencialmente, na fase líquida. Devido a um maior controle estequiométrico dos reagentes, conseqüentemente, permite um maior controle da morfologia. As rotas de síntese mais divulgadas nas literaturas científicas são: sol-gel, métodos de microemulsão, precursores poliméricos e precipitação homogênea ^[74].

Dentre os elementos não-metálicos, o enxofre vem ganhando destaque no processo de dopagem, devido à variação no estado de oxidação desse átomo (S^{2-} a S^{6+}) e excelente atividade catalítica ⁷⁵. A síntese de TiO_2 dopado com enxofre pelo processo de oxidação por micro-arco, verificaram, através do XPS, a presença de íons S^{4+} e S^{6+} substituindo o Ti^{4+} na estrutura do TiO_2 . Observaram que o filme de TiO_2 dopado com enxofre absorveu radiação com comprimentos de onda superior ao filme do semiconductor sem dopagem ^[76].

A dopagem substitucional dos íons S^{2-} por O^{2-} foi verificada através do tratamento térmico do TiS_2 puro a 600°C . Foi possível observar os difratogramas de raios X a presença da fase anatasa na amostra e pelo resultado do XPS comprovou-

se a substituição de íons S^{2-} do TiS_2 por íons O^{2-} , com formação de estrutura cristalina de TiO_2 e presença de enxofres na posição substitucional no retículo do semicondutor. O pó dopado apresentou uma melhor atividade fotocatalítica na região do visível [77].

Nanopartículas da fase anatasa do TiO_2 dopado com enxofre foram obtidas por oxidação hidrotérmica do TiS_2 utilizando água deionizada como solvente em diferentes temperaturas. A análise dos espectros do XPS mostrou a presença de enxofre em estados de oxidação diferentes, que depende do tempo da reação e temperatura. Verificou-se que a temperatura de 120 °C favorece a incorporação dos íons S^{2-} na posição substitucional e reduz a energia proibida das amostras. Os autores relatam que ocorreu um aumento da atividade fotocatalítica das nanopartículas em relação as amostras preparadas em elevadas temperaturas [78].

Filmes de TiO_2 dopados com enxofre foram preparados através do método sol-gel e aquecimento a 150 °C, por 120 min, em atmosfera de H_2S . Observou-se que no filme, a adsorção de TiO_2-H_2S não ocorreu um aumento na atividade fotocatalítica. O mecanismo de adsorção do H_2S na superfície do TiO_2 é explicado por meio de vias dissociativas, relata-se que o enxofre pode ser adsorvido na superfície do filme na forma do ânion sulfato (SO_4^{2-}) ou incorporado na rede cristalina formando a ligação $Ti-O-S$ [79].

2.6 Princípios dos fenômenos fotoeletroquímicos sobre filmes de TiO_2

Nos processos fotocatalíticos, os fotocatalisadores podem ser utilizados na forma de partículas dispersas no meio reacional ou imobilizado sob um substrato condutor [80]. Nos sistemas em suspensão, o fotocatalisador disperso apresenta uma grande área superficial em contato com o meio reacional e apresenta grande transferência de massa. Porém, o uso de fotocatalisadores em suspensão apresenta algumas desvantagens em relação à recuperação do meio reacional, além de elevada taxa de recombinação dos portadores de carga. A imobilização do fotocatalisador sobre um substrato condutor é uma alternativa mais vantajosa devido uma maior organização dos sítios ativos, permitindo o controle da atividade fotocatalítica sob aplicação de um potencial externo, o que torna o sistema

eletroquimicamente assistido, minimizando a recombinação de cargas fotogeradas, além de sua fácil recuperação do meio reacional para a reutilização ^[81].

Na configuração de fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE), um semiconductor do tipo-n é utilizado como fotoanodo em uma célula fotoeletroquímica ("Photoelectrochemical Cell", PEC) frente a um contra-eletródo de Pt. O potencial aplicado conduz o fluxo dos elétrons fotogerados em direção ao circuito externo, enquanto os buracos são transferidos para a superfície do fotocatalisador (Figura 2.7).

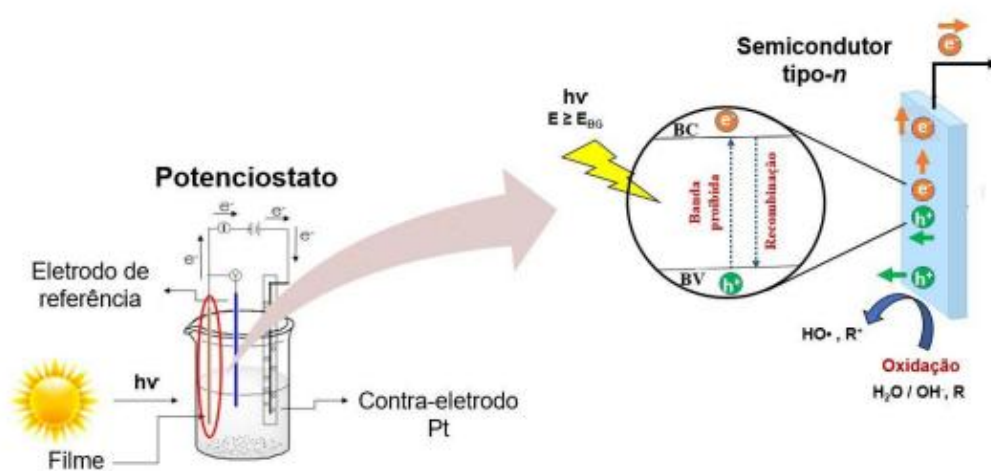


Figura 2.7 - Esquema ilustrativo do mecanismo de separação de carga na superfície de um semiconductor do tipo-n como fotoanodo numa célula fotoeletroquímica, com eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra-eletródo sob irradiação ^[82].

Quando um filme de TiO_2 (figura 2.8) é irradiado com energia igual ou superior a energia da banda proibida, os elétrons são promovidos da banda de valência para banda de condução gerando o par elétron-lacuna (e^-/h^+). Os elétrons fotogerados podem migrar para o circuito externo e chegar no contra-eletródo (CE), promovendo reações de redução. Por outro lado, as lacunas fotogeradas são responsáveis pelo processo de oxidação de espécies presentes no eletrólito. Esse mecanismo diminui o processo de recombinação de cargas, criando um gradiente de concentração que contribui para o transporte das espécies em solução até a superfície do fotocatalisador, resultando no aumento da eficiência de degradação dos poluentes orgânicos ^[83].

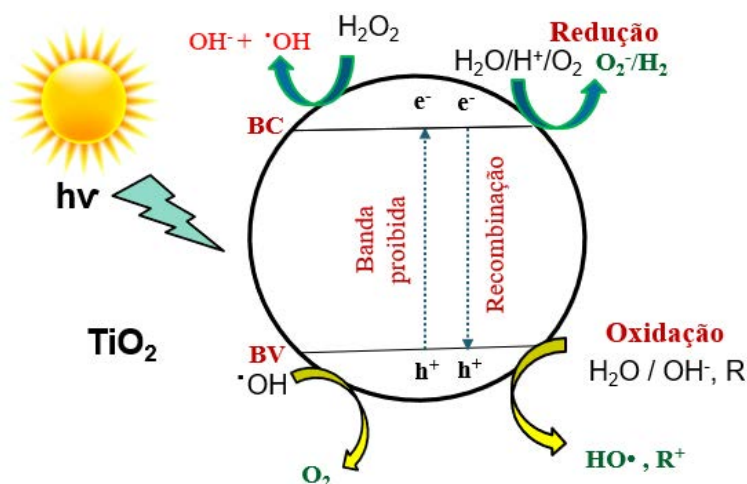


Figura 2.8 - Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida.

O processo de separação das cargas quando do TiO_2 é irradiado, representada na figura 2.8, apresenta os seguintes mecanismos:

- (1) Fotoativação do semicondutor: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h^+_{(BV)} + e^-_{(BC)}$
- (2) No fotoanodo(oxidação): $h^+_{(BV)} + \text{H}_2\text{O}_{\text{adsorvida}} \rightarrow \bullet\text{OH}_{\text{adsorvida}} + \text{H}^+$
 $\text{OH}^-_{\text{adsorvida}} + h^+_{(BV)} \rightarrow \bullet\text{OH}_{\text{adsorvida}}$
- (3) No contra-eletrodo(redução): $\text{O}_{2\text{adsorvida}} + e^-_{(BC)} \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}_{\text{adsorvida}}$
- (4) Na superfície do TiO_2 ocorre a recombinação das cargas: $e^-_{BC} + h^+_{BV} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{calor}$

O óxido de titânio necessita de uma energia igual ou superior a 3,2 eV para ocorrer a ativação do elétron da banda de valência para banda de condução. Essa energia está na região do ultravioleta, que corresponde, aproximadamente, 387 nm, o que representa, aproximadamente, 6,6% do espectro solar. Dessa forma, a mudança óptica e eletrônica do TiO_2 , através do processo de dopagem, vem sendo investigada como sendo um dos melhores métodos para absorver radiação na região do visível proveniente do espectro solar.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

- Substrato condutor de óxido de estanho dopado com enxofre (vidro - FTO, TCO22-7, Aldrich® R-8Ω/sq);
- Enxofre ($\geq 99,0$ % Sigma-Aldrich®);
- Octadeceno (90,0 % Sigma-Aldrich®); Tetracloreto de titânio IV (98.5% Sigma-Aldrich®);
- Água deionizada;
- Polietilenoglicol 20000 ($\geq 99,0$ % Sigma-Aldrich®);
- Sulfato de sódio (Na_2SO_4 , $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ $\geq 99,0$ % Sigma-Aldrich®).

3.2 Síntese do material contendo TiO_xS_y

A síntese do material TiO_xS_y sob atmosfera inerte de gás N_2 , utilizando-se balão de três bocas está representado na Figura 3.1. Inicialmente, montou-se as conexões entre o balão de três bocas, cilindro de gás nitrogênio e a saída do gás para eliminar a maior quantidade de gás oxigênio dentro do balão.

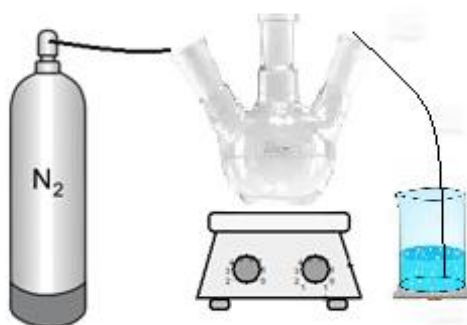


Figura 3.1 - Sistema utilizado no preparo da amostra contendo TiO_xS_y .

Em seguida, adicionou-se 20 mL de octadeceno no balão e 0,192 g de enxofre com agitação constante por 10 min. O sistema foi aquecido a 220°C por 30 min e, posteriormente, injetou-se, com auxílio de seringa, 1 mL de tetracloreto de

titânio IV (TiCl_4). Após adição da fonte de titânio observou-se a formação, imediatamente, de um precipitado preto. O sistema foi deixado resfriar até a temperatura ambiente, depois, o produto reacional foi centrifugado e lavado com tolueno, para retirar a maior quantidade possível do material orgânico. Em seguida, colocou-se o precipitado preto na estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min para eliminar o excesso de tolueno, como representado na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Representação da obtenção do TiO_xS_y a partir da reação entre TiCl_4 e enxofre.

3.2.1 Preparo dos filmes do óxido.

A suspensão foi preparada pesando 0,1045 g do material e 0,048 g de polietilenoglicol (PEG), em seguida, a amostra foi triturada em um almofariz de ágata por 10 min para reduzir o tamanho das partículas. Posteriormente, adicionou-se $50\text{ }\mu\text{L}$ de água deionizada. A mistura resultou numa pasta que foi utilizada no preparo dos filmes.

Os filmes foram preparados sobre vidro-FTO, cortados na dimensão de 2,5 cm x 1,0 cm. Antes do preparo dos filmes, os filmes foram lavados em banho ultrassônico em três etapas sucessivas de 15 minutos. Na 1ª etapa os vidros foram lavados com água e detergente, na segunda etapa somente com água e na 3ª etapa com álcool isopropílico.

No preparo dos filmes, a pasta formada foi aplicada sobre o vidro-FTO, em área geométrica de cerca de $1,0\text{ cm}^2$ delimitada por fita adesiva, utilizando-se bastão de vidro por meio da técnica de *Doctor Blade*, como representado na Figura 3.3.

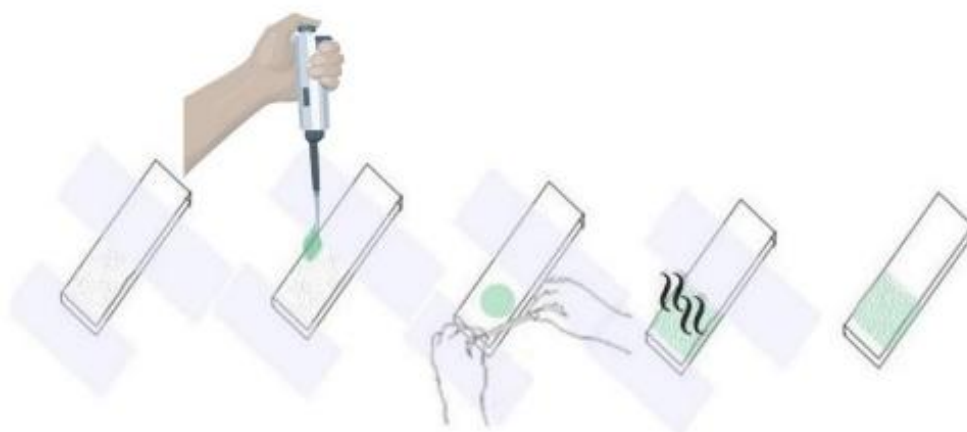


Figura 3.3 - Representação esquemática do substrato condutor de Vidro-FTO com cerca de $2,5 \text{ cm}^2$, com área delimitada em $1,0 \text{ cm}^2$ para aplicação do composto TiO_xS_y pelo método de *Doctor Blade*.

Após secagem na temperatura ambiente, os filmes foram tratados termicamente nas temperaturas de 300° , 400° , 500° e 600° C com fluxo de 10 mL/s de ar atmosférico. Para avaliar o efeito do tratamento térmico sobre a propriedades do material, reservou-se um filme com o material conforme preparado.

3.2.2 Caracterização estrutural, morfológica e óptica

Para avaliar a cristalinidade e identificação das fases dos filmes obtidas em cada uma das temperaturas foi utilizado a técnica de Difração de raios X (XRD). As medidas de XRD foram realizadas em difratômetro LabX XRD-6000 (Shimadzu, Japão) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). Os dados de intensidade foram coletados em uma faixa de 2θ de 10° - 80° com taxa de varredura de 1° min^{-1} e os padrões de raios X das amostras foram comparados com o cartão Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Espectroscopia Raman foi medida utilizando um espectrômetro SENTERRA (Bruker, Alemanha), como fonte de excitação foi utilizado um laser He-Ne de 532 nm , com potência nominal de $0,2 \text{ mW}$. As medidas foram realizadas entre 85 e 800 cm^{-1} , com resolução espectral de 3 cm^{-1} .

Medidas Termogravimétrica (TGA) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento Shimadzu (modelos TGA-50/DSC-60,). As medidas térmicas foram realizadas em atmosfera de ar-sintético com fluxo de 100 mL min^{-1} , e taxa de aquecimento de $5^\circ \text{ C min}^{-1}$. A técnica de espectroscopia de

fotoelétrons de raios X (XPS) foi usada para determinar a composição elementar da superfície, os estados químicos dos elementos, bem como a estrutura eletrônica dos compostos. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, modelo K-alpha+, Thermo Fisher Scientific, operando com fonte de raios X Al-K α) foi empregada para investigar a composição elementar, estado químico e eletrônico dos elementos presentes na superfície das amostras. A pressão na câmara de análise era de aproximadamente 10^{-7} Pa, o tamanho do ponto era de 400 μ m. As energias de injetadas foram 20 eV e 50 eV para obtenção de espectros de alta resolução. A morfologia, espessura das amostras e análise elementar foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) (JEOL EDS System, modelo 6010LA) com tensão de aceleração entre 0,5 e 30 kV. As propriedades ópticas dos filmes foram realizadas por espectroscopia na região UV-Vis, utilizando-se BaSO₄ como referência no espectrofotômetro Shimadzu UV-2600. O valor da energia de banda proibida (E_{bg} óptico) dos pós foi estimado pelo método de Kubelka-Munk a partir das curvas de transmitância UV-Vis.

3.2.3 Caracterização fotoeletroquímica

As caracterizações fotoeletroquímicas dos eletrodos (filmes) foram realizados utilizando-se Potenciostato/Galvanostato Autolab Modelo PGSTAT 302-N da Metrohm. As caracterizações incluem medidas de voltametrias cíclicas (CV), cronoamperometria (CA) e Voltametria Linear (LSV). Estes estudos foram realizados em solução de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito e célula eletroquímica de três eletrodos, sendo um eletrodo Ag/AgCl saturado, fio de platina e filme do material como eletrodo de referência, contra-eletrodo e de trabalho, respectivamente. Todos os estudos fotoeletroquímicos foram desenvolvidos empregando uma lâmpada de vapor metal policromática (HQI-TS NDL - 150 W) como fonte de irradiação. Para efeito de comparação, todos os valores obtidos com a referência Ag/AgCl foram convertidos para o potencial do Eletrodo Normal de Hidrogênio (NHE), de acordo com a Equação 1.

$$E \text{ (vs, NHE)} = E \text{ (vs, Ag/AgCl)} + 0,0592V \times \text{pH} + 0,199 V \text{ Eq.} \quad (1)$$

Além disso, os potenciais após ajustados ao NHE (em volts) foram convertidos em elétron-volts (eV) com base na seguinte Equação 2,

$$E(\text{eV}) = [-4,5 \text{ eV} - eE(\text{NHE})] \text{ Eq. (2)}$$

onde (e) é a carga do elétron.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização térmica, estrutural, óptica e morfológica.

A análise XPS foi realizada para determinar a composição química e os estados químicos dos elementos presentes no TiO_xS_y e nas amostras calcinadas. A Figura 4.1 mostra os resultados de XPS obtidos para amostras calcinadas em comparação com o material inicial. O espectro, Figura 4.1a, mostra sinais XPS característicos de S, C, Ti e O para todas as amostras. Para determinar a composição elementar da superfície a partir da análise XPS, o sinal de carbono foi ignorado e os resultados estão resumidos na Tabela 1. Em uma amostra de TiO_xS_y , a composição de Ti é de cerca de 17,44%, enquanto o oxigênio é, aproximadamente, 65,03%. Conforme observado na Tabela 1, com tratamento térmico, o teor de Ti aumentou para 30,03%, e O é de 67,97% a 600°C. Os átomos de oxigênio presentes nas espécies oxigenadas, formadas como subproduto da decomposição do oxissulfeto de titânio, podem permanecer adsorvidos à superfície do material. Assim, o teor de oxigênio superestimado é esperado na análise XPS porque esta técnica tem uma profundidade de sondagem de até 10 nm (técnica sensível à superfície). No entanto, os filmes tratados termicamente têm uma relação O/Ti que diminui com o aumento da temperatura, chegando a 2,26. Este valor está próximo do esperado para a estrutura do TiO_2 . Da mesma forma, a relação em porcentagens atômicas de S/T tende a se estabilizar com o tratamento térmico dos filmes. Conforme discutido anteriormente, devido à quantidade superestimada de oxigênio na superfície do material, os filmes de TiO_2 dopados com S apresentam um valor de $x + y > 2$. Resultados semelhantes foram observados em estudos recentes de Kasteren et al ^[84].

Tabela 1. Composição química do TiO_xS_y e TiO_2 dopado com S, determinada durante as análises XPS.

Amostra	% Ti	% O	% S	O/Ti (x)	S/Ti (y)
Preparada	17,44	65,03	17,53	3,73	1,01
300 °C	11,62	84,93	3,44	7,31	0,30
400 °C	23,64	72,16	4,19	3,05	0,18
500 °C	25,29	72,37	2,34	2,86	0,09
600 °C	30,03	67,97	2,00	2,26	0,07

Os oxissulfetos metálicos devem possuir átomos de enxofre com estado de oxidação S^{2-} [85]. O espectro XPS de alta resolução do S 2p confirma oxissulfeto de titânio como material inicial para a preparação de eletrodos de TiO_2 dopados com S. A Figura 1b mostra o pico assimétrico de XPS para S 2p da amostra de TiO_xS_y , que foi deconvoluído em dois subpicos correspondentes a S 2p_{3/2} e S 2p_{1/2}. Esses sinais localizados em 163,47 e 164,57 eV ($\Delta E = 1,10$ eV) podem ser atribuídos às ligações Ti-S para a amostra TiO_xS_y [86]. A energia de ligação de 163,89 eV dos íons S^{2-} ainda ocorre na amostra calcinada a 300 °C. No entanto, este sinal é quase nulo para amostras calcinadas a 400, 500 e 600 °C. A drástica redução no sinal atribuído aos íons S^{2-} sugere que a partir de 400 °C, com a adição de ar, quase todo o enxofre na estrutura inicial do amorfo TiO_xS_y foi substituído por átomos de oxigênio, levando à formação de TiO_2 na fase anatasa com alguns átomos de S como impurezas. O resultado aqui encontrado é semelhante ao apresentado por Umebayashi et al. [71], em estudos de conversão de TiS_2 cristalino em TiO_2 dopado com S. Os sinais S^{6+} e S^{4+} presentes nos espectros XPS em torno de BE 170,50 eV podem ser associados à formação das espécies SO_4^{2-} e SO_2 como subprodutos da reação de decomposição térmica do TiO_xS_y amorfo.

A Figura 1c mostra o espectro O 1s XPS de alta resolução obtido para todas as amostras. O sinal foi deconvoluído em três picos variando de 530,91 a 533,29 eV, que podem ser atribuídos ao oxigênio reticular do TiO_2 ou oxigênio não reticular [87]. Para amostra de TiO_xS_y amorfo, os sinais em 529,51 eV, 530,47 eV e 532,07 eV podem ser atribuídos ao oxigênio ligado a carbonos pertencentes a precursores de síntese. Este resultado sugere que mesmo em condições de purga do sistema de reação com gás nitrogênio, o oxigênio foi incorporado ao material durante a síntese. O pico de XPS com máximo em aproximadamente 530,47 eV é atribuído ao oxigênio

da rede do TiO_2 , enquanto o sinal em valores de energia média de ligação (BE) mais altos é atribuído a espécies adsorvidas ou ao efeito de vacâncias de oxigênio.

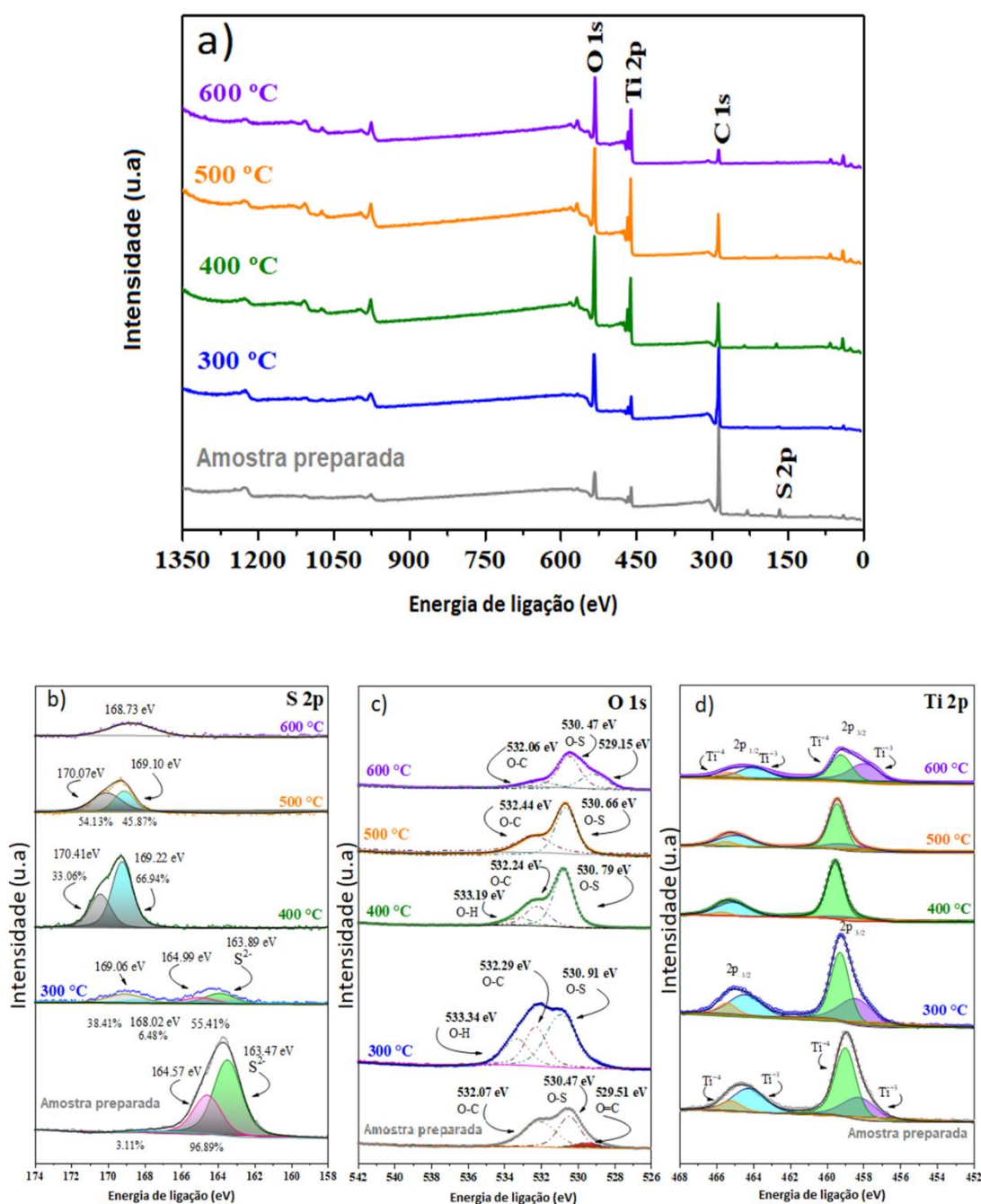


Figura 4.1 - Espectro XPS: (a) do material amorfo (TiO_xS_y) e filmes calcinados; b) o espectro do núcleo para o S 2p; c) Orbitais O 1s e d) Ti 2p.

Os espectros de Ti 2p de alta resolução mostram dois picos bem definidos (duplete) com energia média de ligação (BE) de 459,44 eV e 465,23 eV, atribuídos a $\text{Ti } 2p_{3/2}$ e $\text{Ti } 2p_{1/2}$, respectivamente (Figura 1d). Para todas as amostras, os picos Ti

2p XPS são formados por contribuições de Ti^{3+} e Ti^{4+} [88,89]. O menor estado de oxidação para o íon titânio deve ocorrer devido a vacâncias de oxigênio presentes na estrutura do material calcinado. A presença de Ti^{3+} pode ser atribuída a defeitos causados pela ausência de átomos de enxofre ou oxigênio. Além disso, os picos de Ti 2p XPS foram deslocados para valores de BE mais altos, indicando que o ambiente químico do átomo de titânio mudou com o tratamento térmico.

De acordo com a análise XPS, nas amostras calcinadas a 400, 500 e 600 °C, quase todos os átomos de enxofre foram substituídos por átomos de oxigênio, deixando alguns átomos de enxofre como impureza (dopagem) em posições de substituição aos átomos de oxigênio, resultando em uma amostra de TiO_2 dopada com enxofre.

O efeito do tratamento térmico nos filmes foi investigado por técnicas de análise térmica. Estudos TGA e DSC foram realizados para as suspensões utilizadas na preparação dos filmes (ver seção experimental). A Figura 4.2 mostra as curvas TGA/DSC registradas para amostra em atmosfera oxidante. Pela análise TGA é possível observar uma perda de massa de 97 % em temperaturas entre 70-90 °C, seguida de uma segunda perda de massa de 2,0%. Considerando o sinal endotérmico na curva DSC, o primeiro evento térmico é atribuído à eliminação de água, enquanto a segunda perda de massa está associada à decomposição do octadeceno e do PEG, ocorridos a 185 e 324 °C, respectivamente. A partir de 320 °C uma massa residual de cerca de 1 % foi registrada na curva TGA. A curva TGA para a amostra em pó de TiO_xS_y revelou uma perda de massa mesmo após 320 °C, que ainda deve estar associada à eliminação do octadeceno residual do material. Estudo anterior, registra por DSC uma mudança de fase do TiO_2 de amorfo para cristalino (anatasa) em uma faixa de temperatura de 250 a 430 °C [90]. Assim, o sinal DSC, com máximo centrado em 324 °C, também pode ter contribuições da transição de fase do material. Além disso, uma mudança na linha de base de 503 °C pode estar associada a uma maior organização da estrutura do material. Para confirmar esta transição de fase de TiO_xS_y para TiO_2 , uma caracterização estrutural do material calcinado em temperaturas de 300 a 600 °C foi realizada usando a técnica de difração de raios X (DRX).

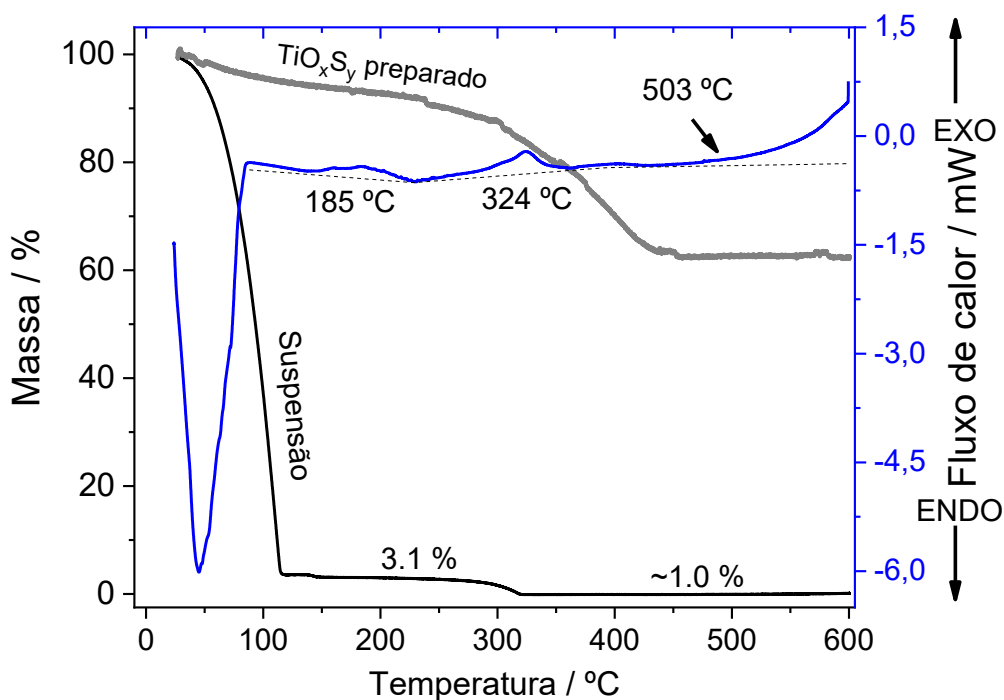


Figura 4.2 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Diferencial Exploratória Calorimétrica (DSC) das amostras em pó e suspensão que foram preparadas a partir da reação do TiCl_4 com enxofre.

A Figura 4.3 mostra o padrão de difração de raios X para a amostra calcinada em diferentes temperaturas. Embora o material apresente coloração escura, característica do TiO_xS_y , a ausência de sinais de difração para a amostra preparada indica que o material é predominantemente amorfo. Entretanto, com o tratamento térmico, as amostras tratadas a 300-600 $^{\circ}\text{C}$ apresentam sinais de difração em concordância com o cartão JCPDS nº 84-1286, correspondendo ao TiO_2 em fase anatasa. O TiO_2 comercial foi usado como padrão para comparação nas medições DRX. Como pode ser visto, o cartão JCPDS do TiO_2 na fase anatasa está em perfeita concordância com o padrão difração do DRX. Além disso, nenhuma fase deletéria ou outra estrutura para o TiO_2 foi observada.

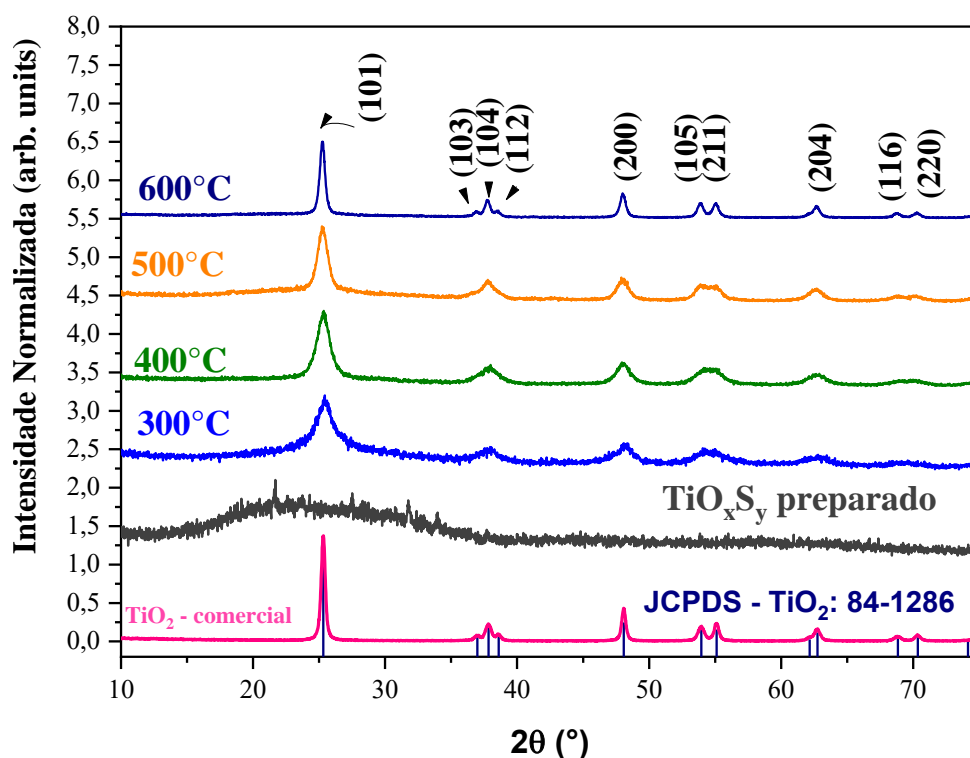


Figura 4.3 - Padrões de difração de DRX obtidos para amostra não tratada e após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Os sinais de DRX das amostras indicam que essa transição ocorreu inicialmente de TiO_xS_y amorfo para TiO_2 anatasa a 300°C. A amostra tratada a 600 °C apresenta sinais de difração mais intensos e bem definidos, indicando uma organização superior dos cristais. Além disso, os amplos sinais de difração para as amostras a 300, 400 e 500 °C sugerem que o material é formado por nanopartículas. Assim, a 600 °C, o difratograma sugeriu que devido ao tratamento térmico, as nanopartículas se agregam formando maiores cristais^[91].

A Figura 4.4 mostra as curvas Raman para materiais calcinados em diferentes temperaturas. Os espectros de Raman revelaram que o material amorfo foi transformado em forma de anatasa cristalina durante o processo de tratamento térmico. Para o anatasa TiO_2 existem 15 sinais ópticos, dos quais seis destes sinais representados por $1A_{1g}$, $2B_{1g}$ e $3E_g$ são ativos em Raman^[92,93]. A Figura 4.4 mostra espectros Raman com cinco sinais atribuídos a E_g (145 cm^{-1}), B_{1g} (197 cm^{-1}), A_{1g} (396 cm^{-1}), B_{1g} (516 cm^{-1}) e E_g (639 cm^{-1}) da fase anatasa do TiO_2 . Conforme

registrado anteriormente nos dados do DRX, os sinais Raman indicam uma organização da estrutura do óxido com tratamento térmico do material.

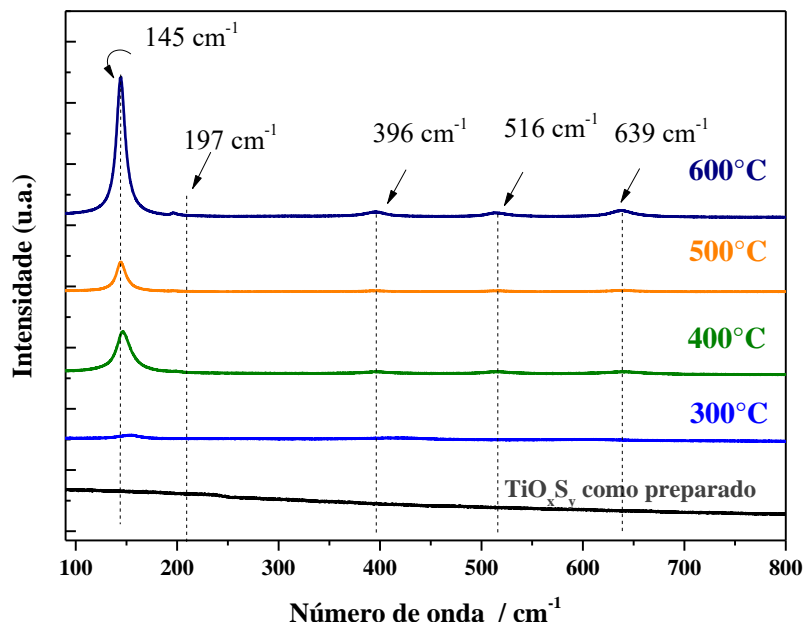


Figura 4.4 - Espectros Raman do material amorfo preparado em comparação com as amostras tratadas termicamente a 300, 400, 500 e 600 °C durante 120 min.

Conforme registrado anteriormente a partir dos dados DRX, os sinais Raman indicam uma organização da estrutura do óxido com tratamento térmico do material. Estudos com oxidação química do TiO_xS_y mostram que o TiO_2 formado também apresenta átomos de enxofre na estrutura, ocupando sítios de oxigênio, que correspondem a uma dopagem aniônica substitucional ^[94]. O dopante pode alterar as propriedades eletrônicas e ópticas do material. Assim, estudos ópticos com medidas de UV-Vis já haviam sugerido que a presença de íons S^{2-} como impurezas alterava o E_{BG} do semiconductor, melhorando sua capacidade de absorver radiação com comprimentos de onda mais energético. A alteração eletrônica causada pelo dopante deve alterar as propriedades eletroquímicas dos filmes preparados a partir do material sintetizado.

A Figura 4.5 mostra a caracterização óptica de amostras calcinadas desenvolvidas por espectroscopia UV-Vis no modo Refletância. Com exceção da amostra tratada a 300 °C, das curvas UV-Vis registradas na Figura 4.5a,

observamos que a curva do UV-Vis TiO_2 -comercial apresenta uma refletância percentual (%R) de quase 100% de 700 a cerca de 400 nm.

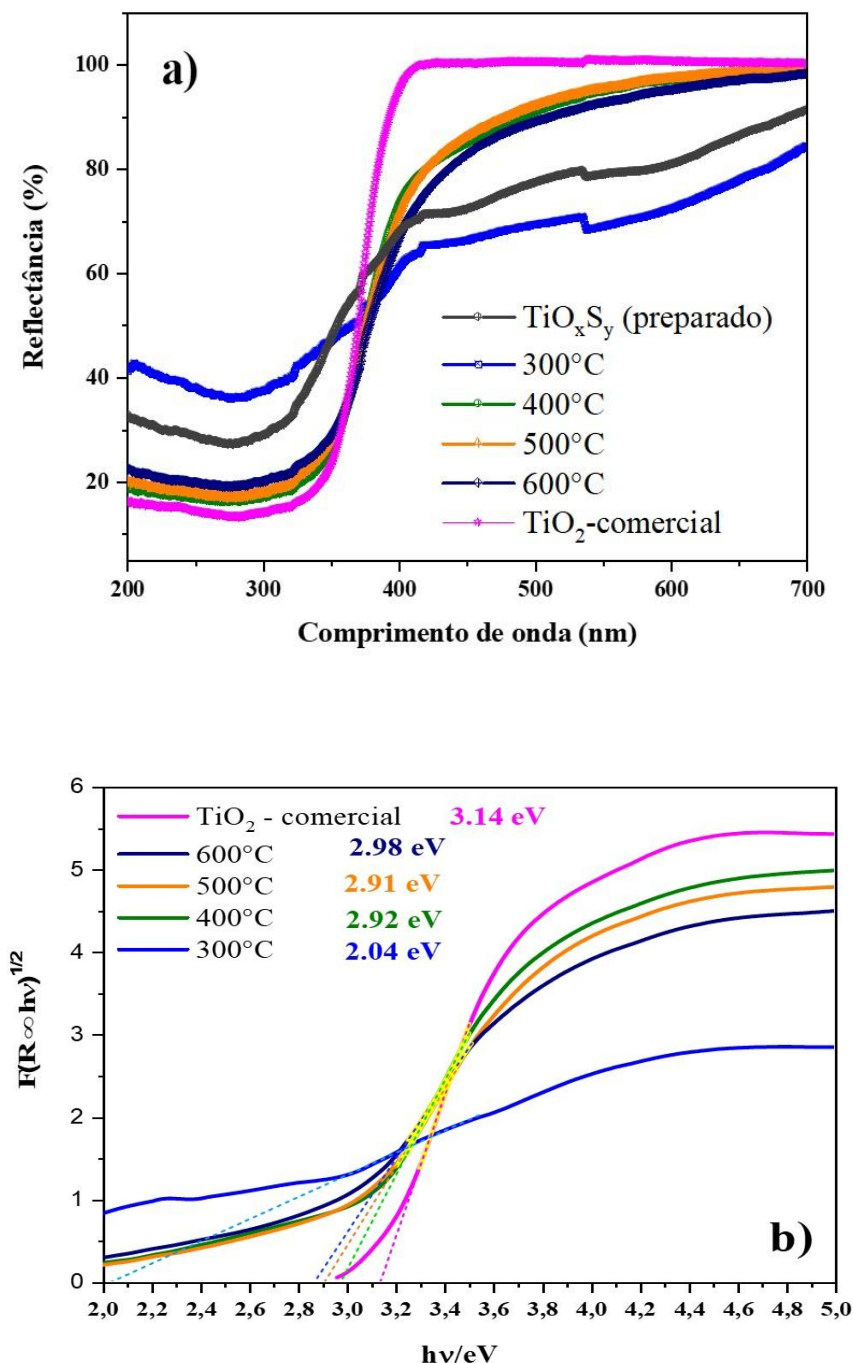


Figura 4.5 - (a) Curvas UV-Vis comparando a Refletância do TiO_2 comercial e os pós do TiO_xS_y e calcinados a 300°C, 400°C, 500°C e 600°C e (b) valores de E_{BG} estimados pelo método Kubelka-Munk para amostras calcinadas.

As curvas UV-Vis registradas para amostras preparadas a partir de TiO_xS_y mostram valores de %R inferiores a cem por cento. As amostras calcinadas a 400, 500 e 600 °C apresentam valores de %R semelhantes, com absorção em comprimentos de onda na faixa visível do espectro. O menor %R para o filme tratado a 300 °C provavelmente se deve à contribuição parcial de TiO_xS_y amorfo ainda presente na amostra. Para a amostra de TiO_xS_y amorfo, registrou-se uma maior absorção de luz na faixa do visível, provavelmente devido à cor escura do material inicialmente sintetizado. Este resultado sugere que a partir de 400 nm, a luz pode promover elétrons da banda de valência, superando a energia da banda proibida dos materiais cristalinos preparados a partir da amostra amorfa de TiO_xS_y . A partir das curvas UV-Vis, a energia da banda proibida, E_{bg} , foi estimada pela função Kubelka-Munk^[95]. As curvas apresentadas na Fig. 4.5 b sugerem energias de transição indireta de 2,04, 2,92, 2,91 e 2,98 eV para as amostras calcinadas a 300, 400, 500 e 600 °C, respectivamente. Desta forma, apesar da amostra apresentar menor energia da banda proibida a 300°C, não significa melhor eficiência na conversão da energia solar, pois com base nos sinais de difração de raios X, pode-se verificar uma baixa cristalinidade no material. Os valores estimados para as amostras a 400 °C e 500 °C apresentam valores, praticamente, iguais. Pode-se observar através do resultado do DSC, que neste intervalo, não há nenhum evento térmico, corroborando com os dados obtidos na espectroscopia de UV-Vis. Como os dados de DRX e Raman mostraram que TiO_xS_y não é cristalino, o valor de E_{bg} não foi estimado a partir de sua curva UV-Vis.

A Figura 4.6 mostra a caracterização morfológica e o mapeamento/espectro por *Espectroscopia por Energia Dispersiva* - EDS dos filmes de TiO_xS_y , em comparação com os filmes calcinados nas temperaturas variando de 300 até 600 °C. Com base nos espectros e mapeamento EDS, foi possível constatar a boa distribuição de átomos de Ti, O, S e C na superfície das amostras. Percebe-se ainda que os filmes apresentam uma morfologia irregular formada por poros e trincas que se formaram durante o tratamento térmico (Figuras 4.6 a-d). Essa morfologia provavelmente se deve à eliminação de componentes orgânicos presentes na suspensão, como PEG 20000. Os espectros de EDS mostrados na Figura 4.6 c-d revelam que o tratamento térmico induziu uma redução na intensidade dos sinais de carbono (0,277 eV) e enxofre (2,31 eV). Este resultado concorda com o registrado nas medições XPS, que indicaram uma redução na composição de átomos de

enxofre com consequente ajuste para proporções estequiométricas próximas às esperadas para a fase TiO_2 .

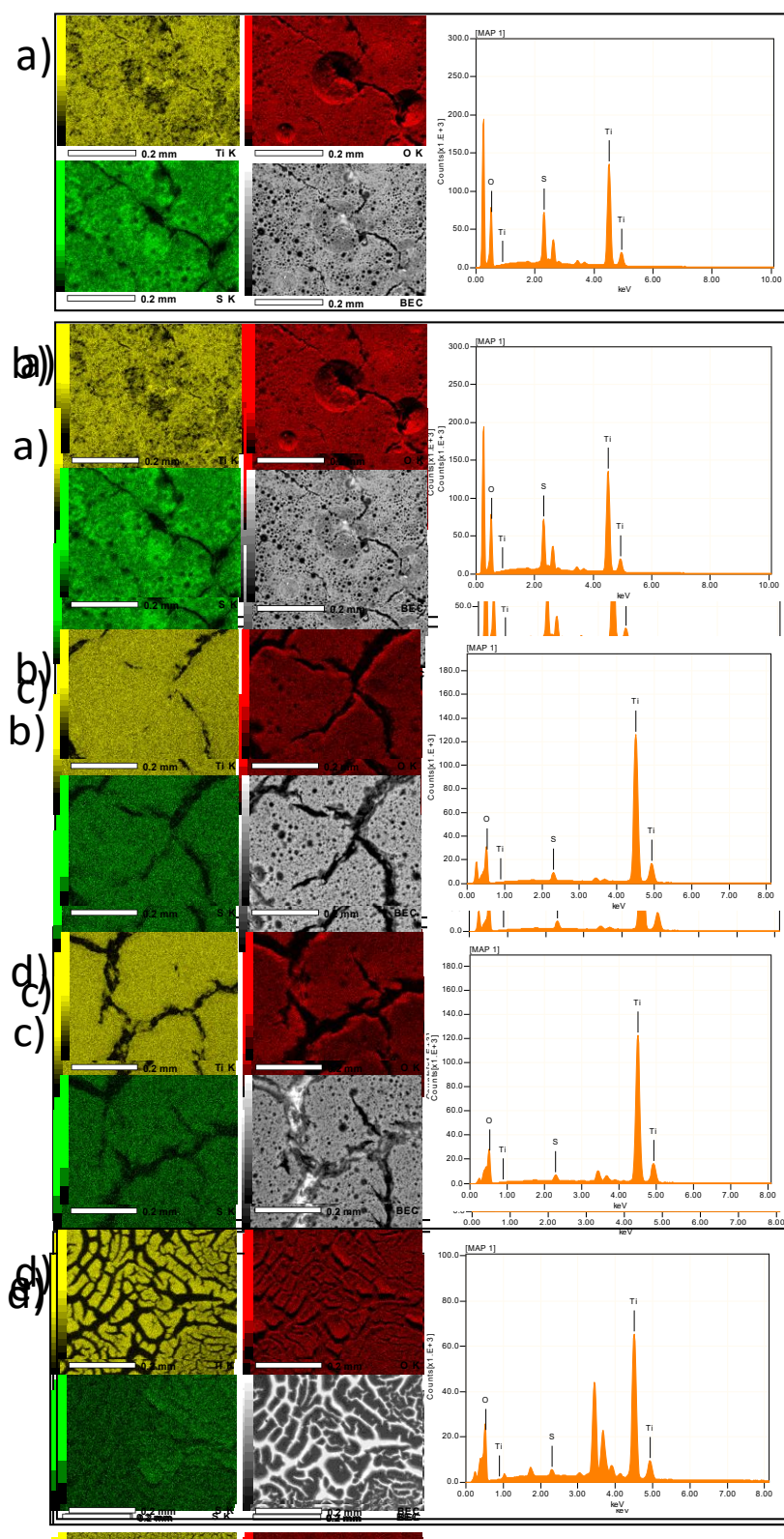


Figura 4.6 – Mapeamento e Espectros EDS com distribuição dos átomos de Ti, O, S e imagem SEM (elétrons secundários) da superfície dos filmes de a) TiO_xS_y , b-e) filmes calcinados de 300 até 600 °C, respectivamente.

4.2 Caracterização fotoeletroquímica

Medições eletroquímicas de filmes podem fornecer informações importantes sobre as propriedades de transferência de carga para o uso de filmes como fotoeletrodos. A Figura 4.7 mostra as curvas de cronopotenciometria registradas em intervalos claro-escuro, na condição de Potencial de Circuito Aberto (OCP). Nos primeiros cem segundos de análise, o sistema eletroquímico está no escuro e há apenas um balanço de cargas na interface eletrólito-eletrodo. Após a irradiação (luz acesa), ocorre a transição de elétrons da BV para BC do material. Na condição OCP, não há fluxo de elétrons em direção ao contraeletrodo e, portanto, há acúmulo de cargas no BC do semicondutor.

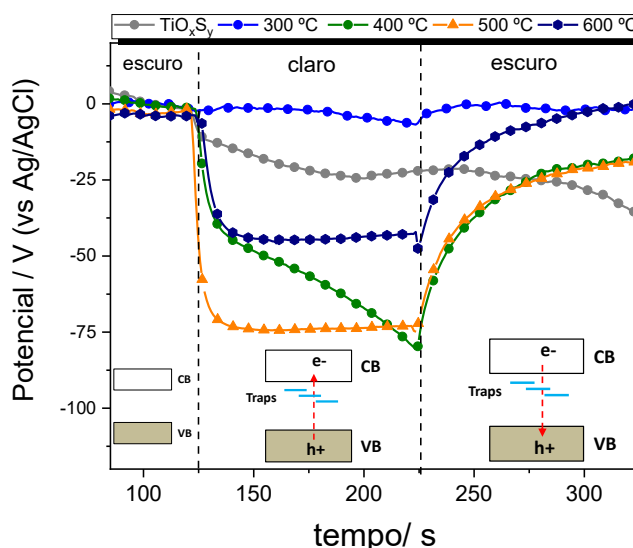


Figura 4.7 - As curvas cronopotenciométricas dos filmes TiO_{xS_y} e calcinados no intervalo escuro-claro-escuro sob a condição de Potencial de Circuito Aberto (corrente zero).

Os filmes calcinados a 400, 500 e 600 °C apresentam maiores valores na variação do fotopotencial, em condições claro-escuro. Os valores negativos para fotopotencial ($\Delta E < \text{zero}$) são característicos do semicondutor do tipo-n. No entanto, apenas os filmes tratados a 500 e 600 °C atingem um estado estacionário de potencial logo após a irradiação. Este resultado sugere que os óxidos calcinados em temperaturas mais baixas apresentam defeitos (armadilhas), que geram níveis localizados entre as bandas de valência e condução que impedem a transferência rápida de elétrons. Da mesma forma, quando a irradiação é interrompida (luz

apagada), os elétrons retornam de BC para BV, que precisa superar os defeitos do material. Neste caso, apenas o filme calcinado a 600 °C foi capaz de atingir o valor do fotopotencial inicial, sugerindo que os demais eletrodos precisam de um maior tempo para que os elétrons retornem aos níveis intermediários de energia. Por outro lado, o filme de TiO_xS_y não apresentou fotopotencial, ou seja, nenhuma resposta fotoeletroquímica. Este resultado indica que o filme de material amorfo não apresenta separação de carga e não é adequado para reações fotoeletrocatalíticas.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é uma técnica importante para avaliar a resistência de transferência de carga na interface eletrólito-eletródo. A Figura 4.8 mostra EIS de filmes calcinados registrados em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH = 5,6) como eletrólito de suporte em Potencial de Circuito Aberto (OCP) aplicado com frequências variando de 1 Hz a 1 MHz com amplitude AC de 10 mV. As medidas de resistência de transferência de carga observadas nos gráficos de Nyquist concordam com os estudos de cronopotenciometria discutidos anteriormente. O menor raio circular na região de alta frequência do eletródo de TiO_2 dopado com S calcinado a 600 °C indica uma menor resistência à transferência de carga e maior eficiência de difusão de elétrons em comparação com o filme calcinado a 300 °C (Fig. 4.9 a). Os resultados da análise de Mott-Schottky (M-S) revelaram condutividade tipo n de filmes calcinados como material à base de TiO_2 , típico de fotoanodos. Gráficos de Mott-Schottky foram obtidos para extrapolar os potenciais de banda plana (E_{fb}) dos fotoanodos, de acordo com a Eq. (3):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{K_B T}{e} \right)$$

onde C é a capacitância interfacial, ε é a constante dielétrica do semicondutor, ε_0 é a permissividade da região do espaço livre, A é a área da capacitância interfacial, N_D é a densidade do doador, E é o potencial aplicado, E_{fb} é o potencial de banda plana, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e e é a carga eletrônica. Um gráfico de $\frac{1}{C^2}$ versus o potencial produz uma região linear. A partir do valor dessa inclinação, o E_{fb} de um semicondutor pode ser calculado e a interceptação da extrapolação desse gráfico linear para $\frac{1}{C^2} = 0$ fornece seu potencial de banda plana. Uma inclinação positiva indica que o material é um semicondutor do tipo n e os elétrons são os portadores de carga majoritários.

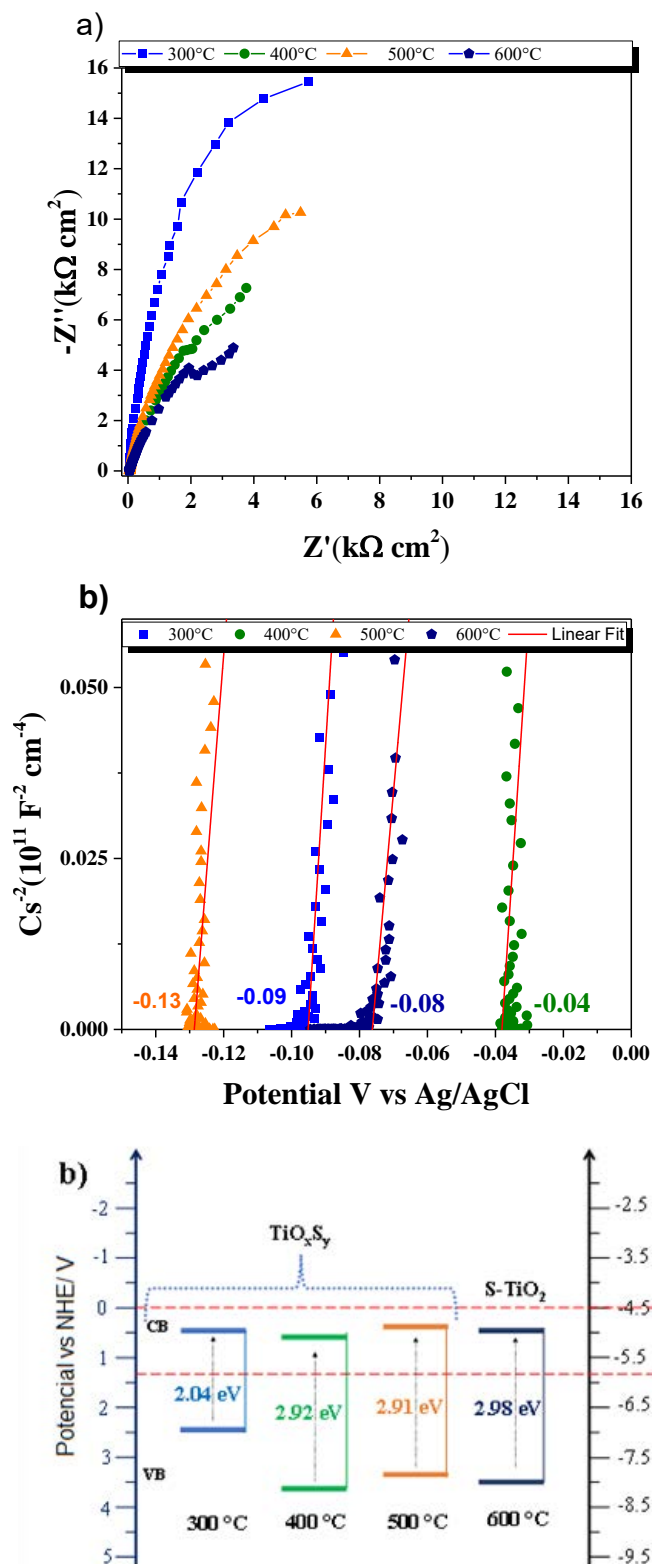


Figura 4.8 – a) Gráficos de Nyquist para filmes de TiO_xS_y tratados em diferentes temperaturas, b) curvas de Mott-Schottky para estimativa do potencial de banda plana de cada material e c) Posições relativas da BC e BV em escala NHE e potenciais de oxidação como fotoanodos em processos fotoeletrocatalíticos em solução de Na₂SO₄ em pH =5,6.

Uma inclinação da linha tangente para ajustar as curvas de Mott-Schottky é inversamente proporcional à densidade de portadores no fotoanodo (Figura 4.8b). Esses valores foram estimados entre -0,13 a -0,04 V vs. Ag/AgCl. Quanto ao fotoanodo, a energia de Fermi está próxima de BC, esses valores de E_{fb} são atribuídos a BC. A partir desses valores de E_{fb} e E_{bg} foi possível montar as posições relativas de BC e BV em escala de NHE. A partir desta representação é possível verificar quais os potenciais de oxidação de cada fotoanodos em processos fotoeletrocatalíticos, conforme pode-se observar na Figura 4.8c. As espécies que possuem potenciais abaixo do potencia de BC dos semicondutores, podem ser oxidadas diretamente na superfície dos materiais.

A Figura 4.10 apresenta os Voltamogramas Cíclicos registrados no escuro ou sob irradiação policromática, para TiO_xS_y e amostras calcinadas. No escuro, todos os eletrodos apresentaram valores de corrente quase nulos, na faixa de potencial de 0,0 a 1,0 V (vs Ag/AgCl). O transporte de elétrons em eletrodos porosos depende das partículas que compõe o filme. Quando o eletrodo poroso de TiO_2 é imerso no eletrólito, todas as partículas entram em contato com a solução.

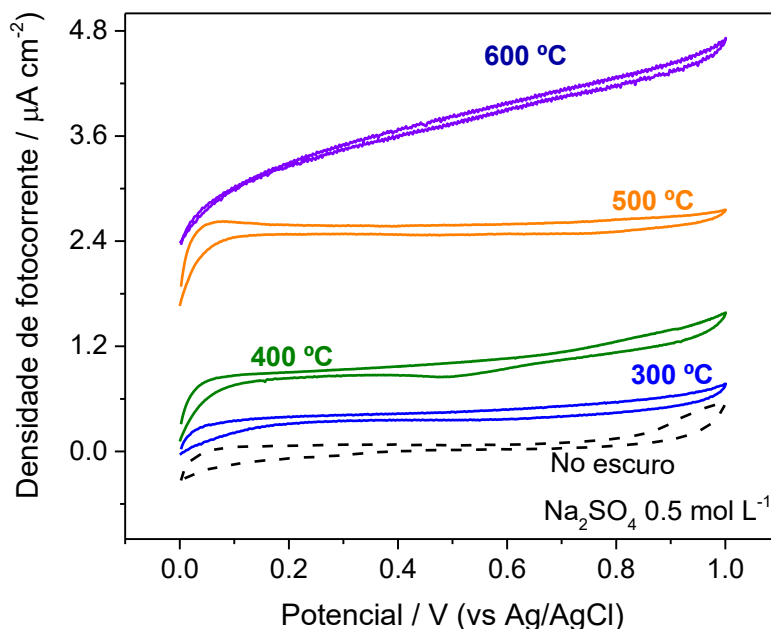


Figura 4.10 – Voltametria Cíclica dos filmes calcinados no intervalo de 300° a 600°C.

A irradiação com energia maior ou igual a energia da banda proibida forma o par elétron-lacuna. Se a cinética de reação do buraco for maior que a taxa de recombinação, os elétrons foto-gerados podem ser transferidos pelos cristais, mas essa transferência depende da cristalinidade das partículas. Quando o material apresenta defeitos, praticamente, impede a transferência de elétrons ao substrato condutor, porém, quando o material apresenta boa cristalinidade, os elétrons são difundidos ao circuito externo chegando no contra eletrodo.

Filmes tratados a 300 e 400 °C apresentam valores de fotocorrente muito baixos, devido a defeitos nas estruturas dos materiais. Por outro lado, amostras calcinadas a 500 e 600 °C apresentam maiores valores de fotocorrente, pois há maior organização da estrutura cristalina e menos defeitos entre as BV e BC. A análise dos sinais do DRX e a espectroscopia Raman mostraram uma fase amorfa para TiO_xS_y e menor estrutura de organização para amostras calcinadas até 400 °C. Assim, esses resultados eletroquímicos corroboram com dados previamente discutidos no DRX e na análise Raman, que mostraram fase amorfa para o material de partida e maior cristalinidade para filmes tratados a 600 °C.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O TiO_xS_y amorfo foi preparado e calcinado em quatro temperaturas diferentes. Análises feitas por Calorimetria Exploratória Diferencial sugeriram que o material sofre mudança de fase até 600 °C. As análises dos sinais da Difração de Raios X revelaram que com tratamento térmico o material torna-se cristalino, com fase anatasa. Através da Espectroscopia Raman, foi possível verificar que há uma organização estrutural com o aumento da temperatura nas amostras. Filmes do material sintetizado foram preparados em um substrato condutor de óxido transparente e calcinados nas temperaturas investigadas. A análise XPS mostrou que os filmes apresentam o sinal Ti 2p para Ti^{3+} e Ti^{4+} , associado a vacâncias de oxigênio. Além disso, o sinal 2p para enxofre sugere S^{2-} para a amostra preparada, confirmando a ligação Ti-S. No entanto, sinais de S^{4+} e S^{6+} foram observados para amostras calcinadas, o que pode estar associado à formação de subprodutos como SO_4^{2-} e SO_2 ainda aderidos à superfície dos materiais. Os átomos de enxofre remanescentes na estrutura anatasa do TiO_2 atuam como dopantes substitucionais aniônicos, ocupando sítios de oxigênio. A caracterização óptica mostrou que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os filmes dopados de TiO_2 apresentaram um deslocamento na absorção de luz para a região do visível. Estudos fotoeletroquímicos revelaram que materiais calcinados a 600 °C apresentam uma maior transferência de cargas fotogeradas, mostrando que nesta temperatura há uma maior organização das partículas, corroborando com os resultados obtidos pela difração de Raios X e Espectroscopia Raman. Esses eletrodos apresentaram maiores valores de fotocorrente para os estudos realizados em eletrólito inerte. Os estudos apresentados indicam que a dopagem do TiO_2 com átomos de enxofre provenientes da oxidação térmica do TiO_xS_y é uma alternativa para controlar a posição do dopante na estrutura do óxido. No entanto, a presença de impurezas pode impedir que as cargas atinjam a superfície do material, o que prejudicaria o processo fotocatalítico. Considerando nossa pesquisa bibliográfica, este é o primeiro estudo que discute o comportamento fotoeletroquímico de filmes de TiO_2 dopados

com S, preparados a partir de TiO_xS_y . A obtenção do TiO_2 dopado com enxofre a partir do tratamento térmico do oxissulfeto de titânio é um método eficaz e economicamente mais viável, comparando com a produção do TiO_2 dopado com enxofre a partir do tratamento térmico do TiS_2 . As discussões fotoeletroquímicas contribuem significativamente para o entendimento da atividade fotocatalítica dos eletrodos para o processo de foto-oxidação.

REFERÊNCIAS

- ¹ CANTU, J.; Valle, et al. Investigation into the thermodynamics and kinetics of the binding of Cu^{2+} and Pb^{2+} to TiS_2 nanoparticles synthesized using a solvothermal process. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 7, 6^a ed, 103463, 2019.
- ² LIU, G. et al. Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets. *Chemical Reviews* 114, ed. 19, p.9559–9612, 2014.
- ³ WANG, B.; SHEN S.; MAO S. S. Black TiO_2 for solar hydrogen conversion. *J Materiomics*. v 3, 2, p. 96-111, 2017.
- ⁴ O'REGAN, B., GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 flms. *Nature* 353, p. 737–740, 1991.
- ⁵ WENG, Z., GUO H., LIU, X., YEUNG K. W. K., CHU, P. K. Nanostructured TiO_2 for energy conversion and storage. *RSC Advances*, 3, 47, 24758, 2013.
- ⁶ AGUIRRE, O. R, ECHEVERRÍA, E. F. Effect of the anodization parameters on TiO_2 nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC, *Applied Surface Science*, 2018.
- ⁷ SALAMANCA, M.; LICEA, Y. E., ECHAVARRIA, A., FARO JR, A. C.; L. A. Palacio. *Phys.Chem. Chem.Phys*, 11, p. 9583–9591, 2009.
- ⁸ ARMSTRONG, A. R., G., CANALES, J. B, P. TiO_2 -B Nanowires. *angewandte chemie* 43, ed. 17, p. 2286–2288, 2004.
- ⁹ SHABAN, M., ASHRAF, A., ABUKHADRA, M. TiO_2 Nanoribbons/Carbon Nanotubes Composite with Enhanced Photocatalytic Activity; Fabrication, Characterization, and Application. *Scientific Reports* 8, ed. 1, p.781, 2018.
- ¹⁰ ALTOMARE, M., TRUONG, N., HEJAZI, S., SCHMUKI, COCATALYTIC, P. A. Electron-Transfer Cascade Site-Selectively Placed on TiO_2 Nanotubes Yields Enhanced Photocatalytic H_2 Evolution. *Advanced Functional Materials* 28(nº. 2), 1704259, 2017.
- ¹¹ WU, H. B., HNG, H. H., LOU, X.W. Direct Synthesis of Anatase TiO_2 Nanowires with Enhanced Photocatalytic Activity. *Advanced Materials* 24(nº. 19), 2567–2571, 2012.
- ¹² HANAOR, D. A. H., SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* 46(nº. 4), p. 855–874, 2011.
- ¹³ Santos, L.M. Síntese e caracterização de TiO_2 com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

-
- ¹⁴ LI, W. et al. A Review of Recent Applications of Ion Beam Techniques on Nanomaterial Surface Modification: Design of Nanostructures and Energy Harvesting. *Small* 15(nº. 31), p. 182-190, 2019.
- ¹⁵ YU, J. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO₂ thin films. *Tin Solid Films* 496(nº. 2), p.273–280, 2006.
- ¹⁶ ZHAO, Y., HOIVIK, N., AKRAM, M. N., WANG, K. Study of plasmonics induced optical absorption enhancement of Au embedded in titanium dioxide nanohole arrays. *Optical Materials Express* 7, ed. 8, p.2871–2879, 2017.
- ¹⁷ CHEN, X., BURDA, C. Te Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (nº. 15), 5018–5019, 2008.
- ¹⁸ AZY, Q. ALI, S., SUN, N., LU, H., YAN R, ZHANG, X., JING, L. Improved visible-light activities for degrading pollutants on TiO₂/C₃N₄ nanocomposites by decorating SPR Au nanoparticles and 2,4-dichlorophenol decomposition path. *J Hazard Mater*, ed. 342, p.715-723, 2018.
- ¹⁹ ZHOU, J., TIAN, G., CHEN, Y., WANG, J., CAO, X., SHI, Y., PAN, K., FU, H. Synthesis of hierarchical TiO₂ nanoflower with anatase/rutile heterojunction as Ag support for efficient visible-light photocatalytic activity. *Dalton Trans*, ed.42, p.11242-11251, 2013.
- ²⁰ TSEGA, M., DEJENE, F.B. Structural and optical Properties of Ce-doped TiO₂ nanoparticles using the sol-gel process. *ECS J Solid State Sci*, ed.5, p.17e 20, 2016.
- ²¹ LIU, Y., FANG, P., CHENG, Y., GAO, Y., CHEN, F., LIU, Z., DAI, Y. Study on enhanced photocatalytic performance of cerium doped TiO₂-based nanosheets. *Chem Eng J*, ed. 219, p.478-485, 2013.
- ²² YAN, N., ZHU, Z., ZHANG, J., ZHAO, Z., LIU, Q. Preparation and properties of Ce-doped TiO₂ photocatalyst. *Mater Res Bull*, ed. 47, p 1869-1873, 2012.
- ²³ COTO, M., DIVITINI, G., DEY, A., KRISHNAMURTHY, S., ULLAH, N., DUCATI, C., KUMAR, R.V. Tuning the properties of a black TiO₂- Ag visible light photocatalyst produced by a rapid one-pot chemical reduction. *Mater Today Chem*, ed. 4, p.142-149, 2017.
- ²⁴ ANSARI, S.A., KHAN, M.M., ANSARI, M.O, CHO, M.H. Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@m-TiO₂ nanocomposite. *Sol Energy Mater Sol Cells*, ed. 141, p.162-170, 2015.
- ²⁵ BASAVARAJAPPA, P. S., PATIL, S. B., GANGANAGAPPA, N., Reddy, K. R., RAGHU, A. V., REDDY, C. V. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.

-
- ²⁶ CRAVANZOLA, S., CESANO, F., GAZIANO, F., SCARANO, D. Sulfur-Doped TiO₂: Structure and Surface Properties. *Catalysts*, ed. 7, p. 214, 2017.
- ²⁷ LI, N. et al. High quality sulfur-doped titanium dioxide nanocatalysts with visible light photocatalytic activity from non-hydrolytic thermolysis synthesis. *Inorg. Chem. Front.* 1, 521–525, 2014.
- ²⁸ YANG, G., YAN, Z., XIAO, T. Low-temperature solvothermal synthesis of visible-light-responsive S-doped TiO₂ nanocrystal. *Applied Surface Science* 258, n°. 8, p. 4016–4022, 2012.
- ²⁹ HO, W., YU, J. C., LEE, S. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry* 179, n° 4, 1171–1176, 2006.
- ³⁰ HAN, C. et al. The effect of solvent in the sol–gel synthesis of visible light-activated, sulfur-doped TiO₂ nanostructured porous films for water treatment. *Catalysis Today* 224, n°. 1, p. 132–139, 2014.
- ³¹ CRAVANZO, S., CESANO, F., GAZIANO, F., SCARANO, D. Sulfur-Doped TiO₂: Structure and Surface Properties. *Catalysts* 7(no. 7), p.214, 2017.
- ³² JING, H. et al. Synthesis of TiO₂ nanosheet photocatalysts from exfoliation of TiS₂ and hydrothermal treatment. *Journal of Materials Research*, p. 1–9, 2018.
- ³³ HUCKABA, A. J. et al. Low-Cost TiS₂ as Hole-Transport Material for Perovskite Solar Cells. *Small Methods* 1(n°. 10), 1700250, 2017.
- ³⁴ UMEBAYASHI, T., YAMAKI, T., ITOH, H., ASAI, K. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.* 81, p.454, 2002.
- ³⁵ T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chem. Lett.*, 32 (2003) 330–331.
- ³⁶ F. Wang, F. Li, L. Zhang, H. Zeng, Y. Sun. S. Zhang, X. Xu, STiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity derived from TiS₂ in deionized water. *Mater Res Bull*, 87 (2017) 20-6.
- ³⁷ H. Jing, Q. Cheng, J.M. Weller, X. S. Chu, Q. H. Wang, C. K. Chan, Synthesis of TiO₂ nanosheet photocatalysts from exfoliation of TiS₂ and hydrothermal treatment. *Journal of Materials Research* 33 (2018) 3540–3548.
- ³⁸ G., Meunier, R., Dormoy, A. Levasseur, New amorphous titanium oxysulfides obtained in the form of thin films. *Thin Solid Films* 205, (1991) 213–217.
- ³⁹ L. A. C., Smith, M. L., Trudeau, M., Provencher, M. E., Smith, D. M. Antonelli, Low-temperature synthesis and electrochemical properties of mesoporous titanium oxysulfides. *ChemElectroChem* 3 (2016) 256–265.
- ⁴⁰ J. G. A. van Kasteren, S. B. Basuvalingam, M. Mattinen, A. E. A. Brancesco, W. M. M. Kessels, A. A. Bol, and B. Maccò, “Growth mechanism and film properties of

atomic-layer-deposited titanium oxysulfide,” *Chem. Mater.* 34 (2022) 7750.

⁴¹ DUARTE, W.O. Síntese e caracterização de óxidos semicondutores nanocristalinos aplicados como elementos sensores de gás hidrocarboneto – Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2017.

⁴² VITORETI, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por corante. *Química Nova*, vol. 40, n. 4, p. 436-446, 2012.

⁴³ BACCARO,ALB; GUTZ,IGR. Fotoeletrocatalise em Semicondutores: Dos Princípios Básicos até sua Conformação à Nanoescala. *Química Nova*, 2017, 41, 326-339

⁴⁴ SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W.; Em Química Inorgânica; Porto Alegre: Bookman, 2003, pp. 128-136.

⁴⁵ BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2017.

⁴⁶ REZA, KM, KURNY, A., & GULSHAN, F. Parâmetros que afetam a degradação fotocatalítica de corantes usando TiO_2 : uma revisão. *Ciência Aplicada da Água*, 7(4), 2015,1569–1578. doi:10.1007/s13201-015-0367-y.

⁴⁷ KARAB, N. S.; SARMA, D. D.; KADAM, R. M.; PRADHAN, N. Doping transition metal (Mn or Cu) ions in semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemical Letters*, v. 1, n. 19, p. 2863-2866, 2010.

⁴⁸ ASHCROFT, NW e MERMIN, ND (2011) Física do Estado Sólido. 11ª Reimpressão Indiana, Brooks/Cole, Pacific Grove.

⁴⁹ HULTQVIST, A. ; EDOFF, M. ; TÖRNDAHL, T. Avaliação de camadas tampão Zn-Sn-O para células solares $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$. *Prog. Res. Fotovoltaica. Appl.* **2011** , 19 , 478 – 481 , DOI: 10.1002/pip.1039.

⁵⁰ SAOUTIEFF, E. ; LE VAN-JODIN, L. ; SECOUARD, C. ; PROUST, M. Otimização do Desempenho de Oxissulfetos de Titânio (TiO_yS_z) Usados como Eletrodo Positivo em Microbaterias de Lítio . *ECS Trans.* **2013** , 53 , 121 – 128 , DOI: 10.1149/05330.0121ecst.

⁵¹ WANG, Q. ; NAKABAYASHI, M. ; HISATOMI, T. ; SOL, S. ; AKIYAMA, S. ; WANG, Z. ; PAN, Z. ; XIAO, X. ; WATANABE, T. ; YAMADA, T. ; SHIBATA, N. ; TAKATA, T. ; DOMEN, K. Fotocatalisador de oxissulfeto para divisão geral de água orientada por luz visível . *Nat. Mate.* **2019** , 18 , 827 – 832 , DOI: 10.1038/s41563-019-0399-Z.

⁵² UMEZAWA, N. ; JANOTTI, A. ; RINKE, P. ; CHIKYOW, T. ; VAN DE WALLE, CG Otimizando a Absorção Óptica de TiO_2 por Liga com TiS_2 . *Appl. Física Deixe* **2008** , 92 , 041104.

-
- ⁵³ CARRIEL, R.C. Caracterização de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.
- ⁵⁴ AGUIRRE, O. R, ECHEVERRÍA, E. F. Effect of the anodization parameters on TiO₂ nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC, *Applied Surface Science*, 2018.
- ⁵⁵ WENG, Z., GUO H., LIU, X., YEUNG K. W. K., CHU, P. K. Nanostructured TiO₂ for energy conversion and storage. *RSC Advances*, 3, 47, 24758, 2013.
- ⁵⁶ SALAMANCA, M.; LICEA, Y. E., ECHAVARRIA, A., FARO JR, A. C.; L. A. Palacio. *Phys.Chem.Chem.Phys*, 11, p. 9583–9591, 2009.
- ⁵⁷ FELTRIN, J.; SARTON, M.N.; De Noni Jr, A.; Bernardin, A.M.; Hotza, D.; Labrincha, D.A. Photocatalytic surface of titânia on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. *Cerâmica*. V.49,p 620 – 632,2013.
- ⁵⁸ SANTOS, L.M. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia,2017.
- ⁵⁹ SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic transformation of Titanium dioxide by mechanical grinding. *Journal of Materials Science*, v. 18, p. 1397-1405, 1984.
- ⁶⁰ ARMSTRONG, A. R., G., CANALES, J. B, P. TiO₂-B Nanowires. *angewandte chemie* 43, ed. 17, p. 2286–2288,2004.
- ⁶¹ SHABAN, M., ASHRAF, A., ABUKHADRA, M. TiO₂ Nanoribbons/Carbon Nanotubes Composite with Enhanced Photocatalytic Activity; Fabrication, Characterization, and Application. *Scientific Reports* 8, ed. 1, p.781,2018.
- ⁶² ALTOMARE, M., TRUONG, N., HEJAZI, S., SCHMUKI, COCATALYTIC, P. A. Electron-Transfer Cascade Site-Selectively Placed on TiO₂ Nanotubes Yields Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. *Advanced Functional Materials* 28(nº. 2), 1704259,2017.
- ⁶³ LIOU, K. N. An introduction to atmospheric radiation, 2nd Edition. [S.I.]: Academic Press. Los Angeles, 598 p. 2002.
- ⁶⁴ CARP, Oana; HUISMAN, CAROLIEN L.; Reller, Armin W. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, n. 1, p. 33-177, 2004.
- ⁶⁵ LI W. , ZHAN X. , XIANYIN C. , SI S. , CHEN R. , LIU J., WANG Z . A Review of Recent Applications of Ion Beam Techniques on Nanomaterial Surface Modification: Design of Nanostructures and Energy Harvesting. *Small* 15(nº. 31), p. 182-190,2019.
- ⁶⁶ YU, J., YU, H., AO, CH, LEE, SC, YU, JC e HO, W. (2006). Preparação, caracterização e atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ dopados com Fe in

situ. Thin Solid Films, 496(2),273–280. doi:10.1016/j.tsf.2005.08.352
10.1016/j.tsf.2005.08.352.

⁶⁷ ZHAO, Y., HOIVIK, N., AKRAM, M. N., WANG, K. Study of plasmonics induced optical absorption enhancement of Au embedded in titanium dioxide nanohole arrays. Optical Materials Express 7, ed. 8, p.2871–2879, 2017.

⁶⁸ BASAVARAJAPPA, P. S., PATIL, S. B., GANGANAGAPPA, N., Reddy, K. R., RAGHU, A. V., REDDY, C. V. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. International Journal of Hydrogen Energy, 2019.

⁶⁹ CRAVANZOLA, S., CESANO, F., GAZIANO, F., SCARANO, D. Sulfur-Doped TiO₂: Structure and Surface Properties. Catalysts, ed. 7, p. 214, 2017.

⁷⁰ UMEBAYASHI, T., YAMAKI, T., ITOH, H., ASAI, K. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. Appl. Phys. Lett. 81, p.454, 2002.

⁷¹ LI, N., ZHANG, X., ZHOU, W. , LIU, Z. , XIE, G. , WANG, Y. e DU, Y . High quality sulfur-doped titanium dioxide nanocatalysts with visible light photocatalytic activity from non-hydrolytic thermolysis synthesis. Inorg. Chem. Front. 1, 521–525, 2014.

⁷² BENTO, R.T. Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ dopado com enxofre. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2018.

⁷³ BENETTI, D.; DEMBELE, K. T.; BENAVIDES, J.; ZHAO, H.; CLOUTIER, S.; CONCINA, I.; VOMIERO, A.; ROSEI, F. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. Journal of Materials Chemistry C, v. 4, n. 16, p. 3555-3562, 2016.

⁷⁴ SANTOS, L.M. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

⁷⁵ LI, N. High quality sulfur-doped titanium dioxide nanocatalysts with visible light photocatalytic activity from non-hydrolytic thermolysis synthesis. Inorg. Chem. Front. 1, 521–525, 2014.

⁷⁶ BAYATI, M.R.; MOSHFEGH, A.Z; GOLESTANI-FARD, F. On the photocatalytic activity of the sulfur doped titânia nano-porous films derived micro-arc oxidation. Appl. Catalysis A, General. V.389, n.1, p.60-67, 2010.

⁷⁷ T. UMEBAYASHI, T. YAMAKI, S. TANAKA, K. ASAI, Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. Chem. Lett., 32 (2003) 330–331. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.330>.

⁷⁸ WANG, B.; DUAN, Y.; ZHANG, J. Titanium dioxide nanoparticles-coated aramida fiber showing Enhanced strength and UVresistance prperties. Materials and Design,

v.103, p.330-338, 2016.

⁷⁹ ZHANG, F.; WANG, M.; ZHU, X.; HONG, B.; WANG, W.; QI, Z.; XIE, W.; DING, J.; BAO, J.; SUN, S.; GAO, C. Effect of surface modification with H₂S and NH₃ on TiO₂ for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 170-171, p. 215-224, 2015.

⁸⁰ IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, v. 3, p. 189-218, 2013.

⁸¹ ZLAMAL, M.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P.; KRYSA, J. Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes. *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 12, p. 2822-2826, 2007.

⁸² SANTOS, R. S. TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2011.

⁸³ GEORGIEVA, J.; SOTIROPOULOS, S.; ARMYANOV, S.; PHILIPPIDIS, S.; POULIOS, I. Photoelectrocatalytic activity of bi-layer TiO₂/WO₃ coatings for the degradation of 4- chlorophenol: effect of morphology and catalyst loading. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 41, n. 2, p. 173-181, 2011.

⁸⁴ VAN KASTEREN, J. G. A., BASUVALINGAM, S. B., MATTINEN, M., BRACESCO, A. E. A., KESSELS, W. M. M., BOL, A. A., and MACCO, B. "Growth mechanism and film properties of atomic-layer-deposited titanium oxysulfide," *Chem. Mater.* 34 (2022) 7750. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01033>

⁸⁵ LARQUET, C., CARENCO, S. Metal oxysulfides: from bulk compounds to nanomaterials. *Front. Chem.* 8 (2020) 179. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00179>

⁸⁶ GONBEAU, D., GUIMON, C., PFISTER-GUILLOUZO G., LEVASSEUR, A. MEUNIER G., DORMOY, R. XPS study of thin films of titanium oxysulfides *Surf. Sci.* 254 (1991) 81-89. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90640-E](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90640-E)

⁸⁷ MATSOSO, B.J., RANGANATHAN, K., MUTUMA, B.K., LEROTHOLI, T., JONES, G., COVILLE, N.J. Synthesis and characterization of boron carbon oxynitride films with tunable composition using methane, boric acid and ammonia, *New J. Chem.* 41 (2017) 9497–9504, <https://doi.org/10.1039/C7NJ01886J>

⁸⁸ BHARTI, B., KUMAR, S., LEE, H.N., KUMAR, R. Formation of oxygen vacancies and Ti⁽³⁺⁾ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Sci Rep.* (2016) 32355. <https://doi.org/10.1038/s21235-016-0323-5>

⁸⁹ COTTINEAU, T., FERNANDEZ, A. V., RICHARD-PLOUET, M. Intermediate band in the gap of photosensitive hybrid gel based on titanium oxide: role of coordinated ligands during photoreduction. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11499–11508. <https://doi.org/10.1039/C4TA02127D>

-
- ⁹⁰ BASZCZUK, A., JASIORSKI, M., WINNICKI M., Low-temperature transformation of amorphous sol–gel TiO₂ powder to anatase during cold spray deposition. *J Therm Spray Tech* 27 (2018) 1551–1562. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0769-0>
- ⁹¹ CATAURO, M., TRANQUILLO, E., DAL POGGETTO, M., PASQUALI, A., DELL'ERA, S. Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO₂ synthesized by the sol-gel method. *Materials (Basel)*.11(2018) 2364. <https://doi.org/10.3390/ma11122364>
- ⁹² SEKIYA, T., OHTA, S., KAMEI, S., HANAKAWA, M., KURITA, S. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. *J Phys Chem Solids* 2001;62:717–21. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00229-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00229-8)
- ⁹³ EKOI, E.J., GOWEN, A., DORREPAAL, R., DOWLING, D.P. Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties. *Results Phys* 2019;12:1574–85.
- ⁹⁴ SMITH, L. A. C., TRUDEAU, M. L., PROVENCHER, M., SMITH, M. E., ANTONELLI, D. M. Low-temperature synthesis and electrochemical properties of mesoporous titanium oxysulfides. *ChemElectroChem* 3 (2016) 256–265. <https://doi.org/10.1002/celc.201500463>
- ⁹⁵ COSTA, M. J. S., LIMA, RIBEIRO ,A. E. B., COSTA,E. P., G. S., LONGO, E., LUZ JR G. E., CAVALCANTE, L. S. & SANTOS, R.S. Transition metal tungstates AWO₄ (A²⁺ = Fe, Co, Ni, and Cu) thin films and their photoelectrochemical behavior as photoanode for photocatalytic applications. *J Appl Electrochem* (2023). <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01851-w>