

## ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E O TEMPO DE ÉXCITONS FOTOGERADOS NA SUPERFÍCIE DO SEMICONDUTOR $\text{MoS}_2$

Faissal Robbin Junior (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Lucas Spessato de Souza (Coorientador), Vitor de Cinque Almeida (Orientador). E-mail: vcalmeida@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Química / Química de Interfaces

**Palavras-chave:** método hidrotermal; fotocatalise; pontos quânticos de carbono.

### RESUMO

A utilização de pontos quânticos de carbono (PQC) em sulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) tem sido estudada como uma estratégia para melhorar a eficiência da fotocatalise. O uso de PQC como co-catalisadores permite melhorar a transferência de carga e reduzir a recombinação de elétrons e lacunas, aumentando assim a eficiência da fotocatalise. Além disso, a incorporação de PQC em  $\text{MoS}_2$  resulta em uma maior absorção de luz visível e na redução do tamanho do band gap, o que melhora ainda mais a atividade fotocatalítica. Portanto, a utilização de PQC em  $\text{MoS}_2$  é uma estratégia promissora para a produção de materiais altamente eficientes para a remediação ambiental e outras aplicações fotocatalíticas. O foco deste projeto é sintetizar PQC a partir de um resíduo industrial do processamento da uva e utilizá-lo como co-catalisadores no semiconductor  $\text{MoS}_2$  sintetizado a partir do método hidrotermal.

### INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos de carbono (PQC) são uma nova classe de nanomateriais a base de carbono com tamanhos inferiores a 10 nm. Foram acidentalmente descobertos por Xu et al. em 2004 durante a purificação eletroforética de nanotubos de carbono de parede simples, sintetizados via ablação à laser. Essa nova classe de nanomateriais de carbono tem chamado grande atenção da comunidade científica por diversas razões, dentre elas destaca-se: (i) elevada biocompatibilidade, uma vez que são majoritariamente constituídos de carbono; (ii) apresentam grupos superficiais que podem ser modificados quimicamente; (iii) possuem alta dispersão

em água e dificultam a aglomeração de vários semicondutores nanoestruturados; (iv) possuem singulares propriedades fotoluminescentes e de transferência eletrônica, auxiliando na eficiência catalítica de diversos materiais e (v) possuem bons rendimentos quânticos de fluorescência, podendo ser utilizados em ensaios de bioimagem. Desta forma, os PQC vêm sendo considerados como uma alternativa aos tradicionais pontos quânticos inorgânicos à base de metais tóxicos. Devido à natureza de grupos funcionais presentes nos PQC, podem ser facilmente utilizados como dopantes em semicondutores nanoestruturados, como  $\text{MoS}_2$ , de modo a melhorar as propriedades fotoelétricas, possibilitando o aumento do poder oxidante da fotocatalise heterogênea.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Síntese do semicondutor $\text{MoS}_2$*

A síntese do  $\text{MoS}_2$  foi feita a partir do método hidrotermal. Em um experimento típico, 3,46 g de tiouréia (99%) e 2,05 g de molibdato de amônio (85%) foram adicionados a 70 mL de água deionizada e mantidos sob agitação por 10 minutos. Em seguida, a solução foi levada para um reator hidrotermal de aço inoxidável revestido internamente com Teflon. O reator contendo a solução foi levado para uma estufa onde por 24 h sob a temperatura de 200°C. O produto da síntese hidrotermal foi purificado com água destilada. Em seguida, o material foi purificado com etanol absoluto e levado para secar na estufa por três dias.

### *Síntese dos pontos quânticos de carbono (PQC) e do compósito $\text{MoS}_2/\text{PQC}$*

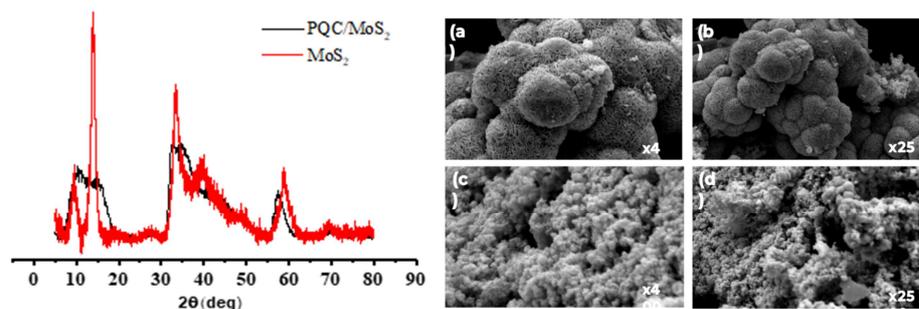
O precursor da solução de PQC foi o bagaço de uvas Niágara, obtido através da maceração de 1,5 kg. O bagaço resultante após extração do suco foi levado para secar em estufa a aproximadamente 100°C por três dias. A solução de PQC foi obtida através da síntese hidrotermal utilizando como precursor o bagaço de uva Niágara. Para esta síntese, foi utilizado 1,0 g da biomassa seca para 45 mL de água destilada com 5 mL de peróxido de hidrogênio concentrado (32%v:v). Essa suspensão foi colocada em um reator hidrotermal e levada para uma estufa a 200°C por 24 h. Após resfriamento natural, a solução resultante foi filtrada a vácuo com auxílio de uma membrana de celulose Millipore 0,45  $\mu\text{m}$  para remoção de sólidos não oxidados.

Para a síntese do compósito nanoestruturado de PQC depositados no semicondutor  $\text{MoS}_2$  ( $\text{PQC}/\text{MoS}_2$ ) foram utilizadas as mesmas proporções dos reagentes utilizados na síntese do  $\text{MoS}_2$  puro, substituindo apenas a água destilada por 45 mL da

solução de PQC previamente sintetizada. Após a agitação, a mistura foi colocada em um reator hidrotermal de Teflon e levada para estufa a 200°C por 24 h.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta o resultado de DRX para os semicondutores MoS<sub>2</sub> e PQC/MoS<sub>2</sub>. Pode-se observar a presença dos halos de difração (002), (100), (006) e (110) em 13,97°, 32,97°, 39,82° e 58,84°, respectivamente, para ambos os materiais, sendo estes característicos do semicondutor nanoestruturado MoS<sub>2</sub> (Berwal *et. al*, 2023). Entretanto, após a introdução do PQC, a intensidade dos halos de difração característicos à fase MoS<sub>2</sub> diminuem consideravelmente, evidenciando uma queda na cristalinidade, atribuída à fase amorfa dos PQC. Vale a pena mencionar que, usando a equação de Debye-Scherrer para o plano cristalográfico de maior intensidade (002), determinou-se que os tamanhos dos cristais de MoS<sub>2</sub> é de aproximadamente 21,2 nm, enquanto o material PQC/MoS<sub>2</sub> apresentou tamanho dos cristais de aproximadamente 17,2 nm. Fica evidente que a presença dos PQC no meio reacional foi capaz de causar uma redução de 18,9% no tamanho dos cristais. O diâmetro nanométrico aproximado calculado a partir da equação de Scherrer para o material MoS<sub>2</sub> pode estar relacionado com os parâmetros operacionais utilizados na síntese, em que existe o favorecimento do grau de supersaturação sob a formação dos cristais durante o tratamento hidrotermal.



**Figura 1.** (A) Difratoograma de raios-x (DRX) para os semicondutores. (B) Imagens de MEV para MoS<sub>2</sub> (a,b) e PQC/MoS<sub>2</sub> (c,d).

Os resultados de MEV para os materiais são apresentados na Fig. 2. Como podemos observar, o material MoS<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal se assemelha com a estrutura “*Flower-like*” relatada na literatura (Berwal *et. al*, 2023).

Por outro lado, o material PQC/MoS<sub>2</sub> demonstra uma estrutura desorganizada que perdeu a organização *Flower-like*, o que está diretamente relacionado à dificuldade de crescimento de cristais de MoS<sub>2</sub> na presença dos PQC, corroborando os resultados de DRX. Através da espectroscopia fotoacústica, o valor de *band-gap* registrado para o compósito nanoestruturado PQC/MoS<sub>2</sub> foi de 3,17 eV, próximo ao valor característico de semicondutores.

## CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar o semicondutor MoS<sub>2</sub> e o compósito PQC/MoS<sub>2</sub>, além de caracterizá-los e purificá-los com sucesso, possibilitando que a investigação acerca dos efeitos da incorporação dos PQC no semicondutor nanoestruturado possam ser feitas posteriormente.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq, Fundação Araucária e à Universidade Estadual de Maringá.

## REFERÊNCIAS

BERWAL, P., RAMI, S., SIHAG, S., SINGH, P., DAHIYA, R., KUMAR, A., SANGER, A., MISHRA, A.K, VINAY, K. 2023. **Hydrothermal synthesis of MoS<sub>2</sub> with tunable band gap for future nano-electronic devices.** Inorganic Chemistry Communications. V. 159, p. 111833.