

## 1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio tem apresentado considerável atenção nos últimos anos, em virtude de suas interessantes propriedades fotoquímicas para aplicações, por exemplo, em células fotovoltaicas, purificação ambiental e produção de hidrogênio, sendo a última aplicação, uma das mais estudadas atualmente. O desempenho de TiO<sub>2</sub> está intimamente relacionado com sua morfologia, tamanho de cristalito, fases, tipos de impurezas e formas cristalinas: anatase, rutilo e brookita. Neste contexto, o desenvolvimento de métodos de síntese, nos quais seja possível controlar os parâmetros descritos anteriormente, é extremamente importante. A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de nanopartículas de óxido de titânio tem mostrado grande avanço nesse quesito, pois os produtos obtidos podem ter sua morfologia, tamanho de cristalito e fases controlados sem muito esforço e/ou complicações. A técnica consiste em produzir pós finos e homogêneos utilizando-se de altas temperaturas e pressões.

Apesar do presente trabalho ter foco na síntese hidrotérmica de TiO<sub>2</sub> objetivando avaliar a influência do tempo e da temperatura na morfologia de TiO<sub>2</sub> e na produção de hidrogênio, serão apresentados aqui os resultados referentes aos pré-testes com P25 e TiO<sub>2</sub>-FSS produzido por *flame spray synthesis* (síntese em chama). As amostras de TiO<sub>2</sub>-FSS foram dopadas com nióbio e tungstênio e doadas pelo EMPA - Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology). A influência da “nanoglue” (matriz sol-gel) na composição dos filmes também foi investigada.

## 2. OBJETIVO

- Avaliar a performance de fotoeletrodos produzidos com TiO<sub>2</sub> comercial (P25) e TiO<sub>2</sub> produzido por síntese de chama (FSS) dopados com nióbio (0,1% massa) e tungstênio (0,7% massa) com e sem *nanoglue*.

## 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

TiO<sub>2</sub> comercial e TiO<sub>2</sub> produzido por síntese de chama dopado com Nb e W foram ultrasonicamente dispersos em etanol e diferentes quantidades de uma matriz sol-gel foram adicionadas aos nanopós. A Figura 1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental adotado na produção da *nanoglue* (matriz sol-gel). Os filmes de TiO<sub>2</sub> foram produzidos por *dip coating* utilizando substratos de vidro cobertos por FTO. Os fotoeletrodos foram calcinados a 500°C por duas horas.

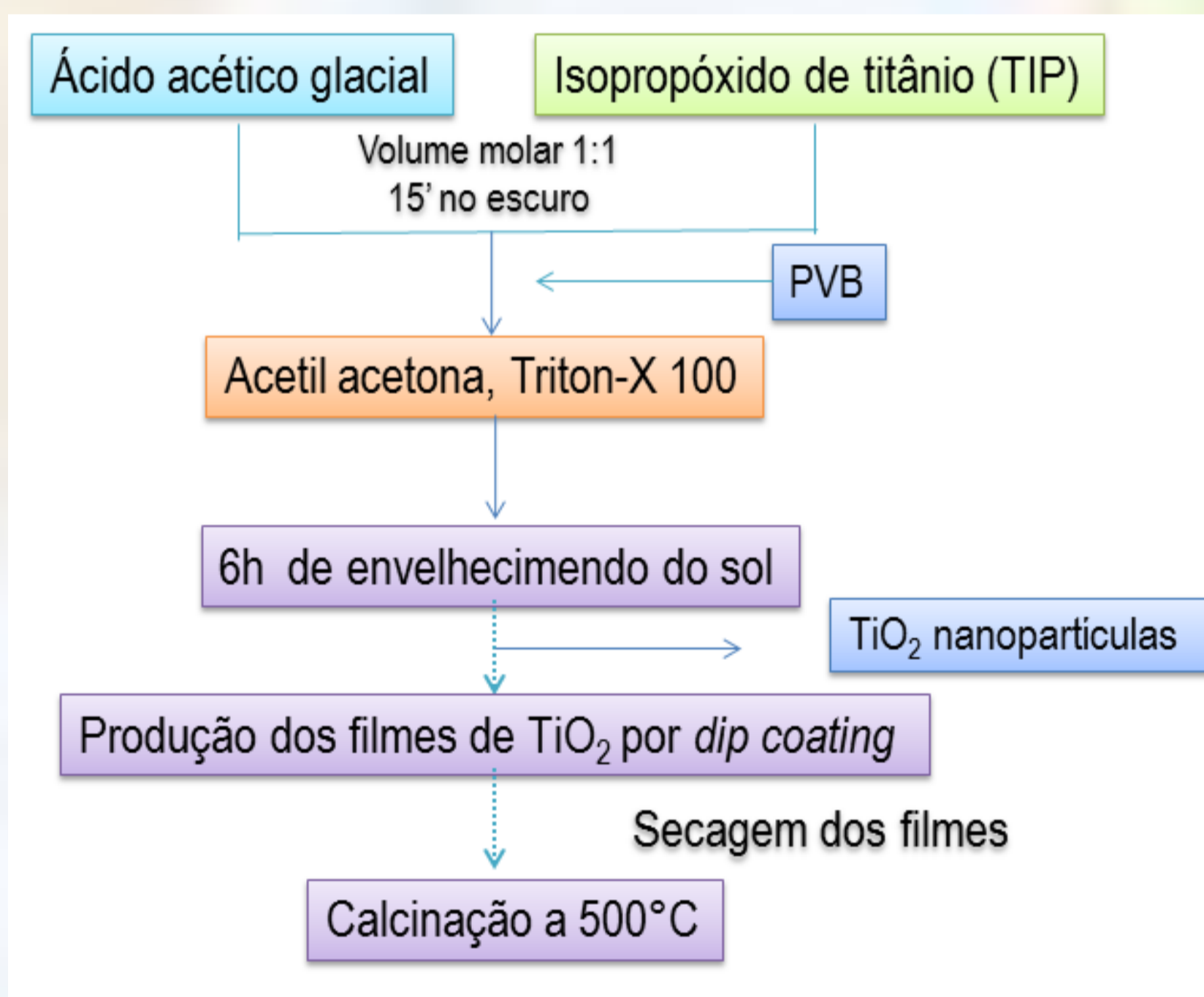


Figura 1 – Fluxograma da parte experimental adotada na produção da matriz sol-gel.

As composições dos fotoeletrodos com P25 são: 0, 10, 20, 40, 60 e 80% de nanopartículas (NP) e as composições dos fotoeletrodos com FSS-Nb e FSS-W são: 0, 25 e 50% de nanopartículas (NP). Os fotoeletrodos foram caracterizados por DRX, MEV e medidas de fotocorrente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X de TiO<sub>2</sub>-pó e TiO<sub>2</sub>-filme podem ser observados na Figura 2. Para ambas as amostras foram observados os picos característicos do óxido de titânio anatase e rutilo.

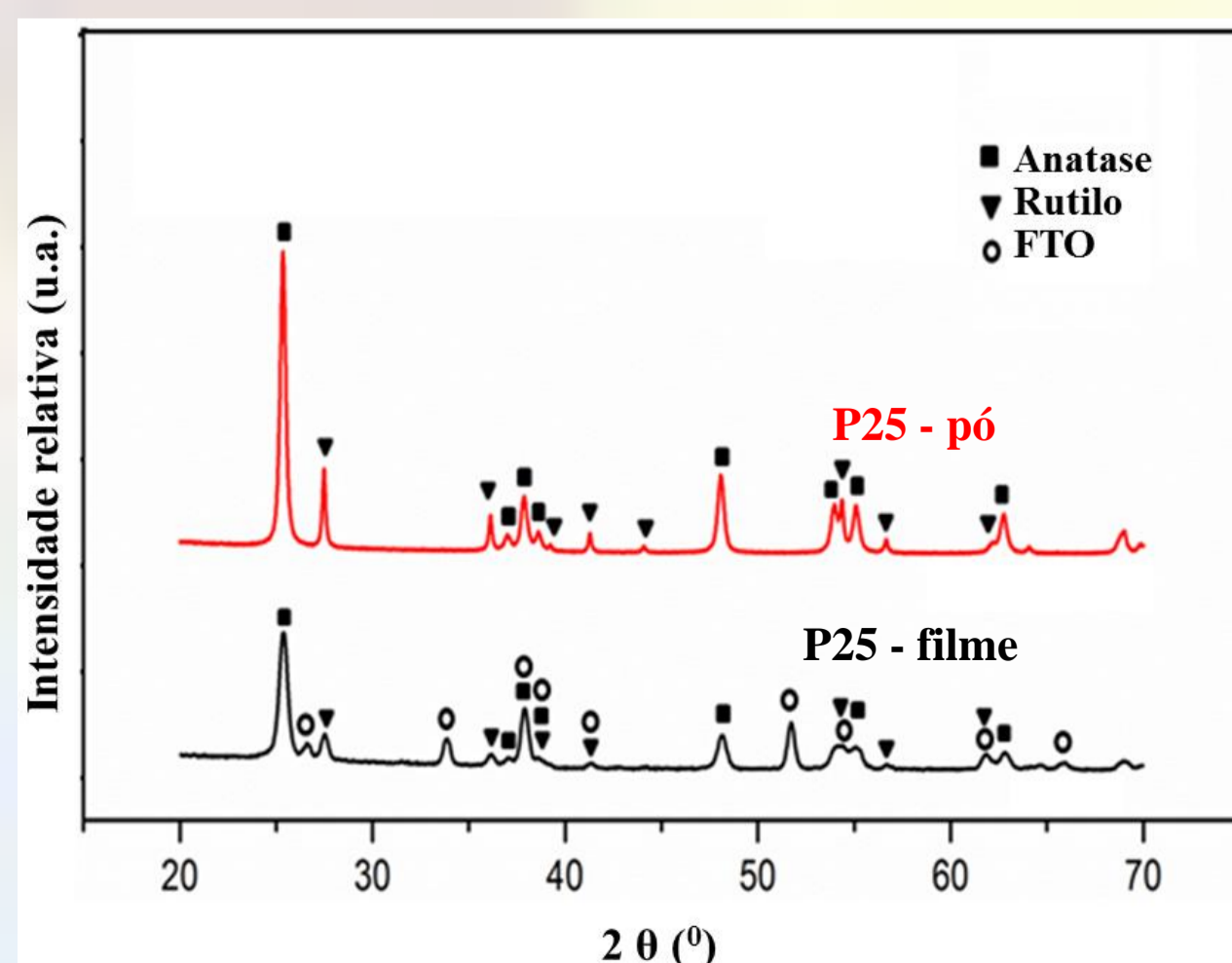


Figura 2 – Difratogramas de raios X de TiO<sub>2</sub> na forma de pó e TiO<sub>2</sub> no filme (fotoeletrodo)

As imagens de MEV para os filmes obtidos com P25 em diferentes quantidades e *nanoglue* podem ser observadas na Figura 3. Os resultados mostram pequenas trincas na superfície do filme e uma boa distribuição das nanopartículas na matriz sol-gel.

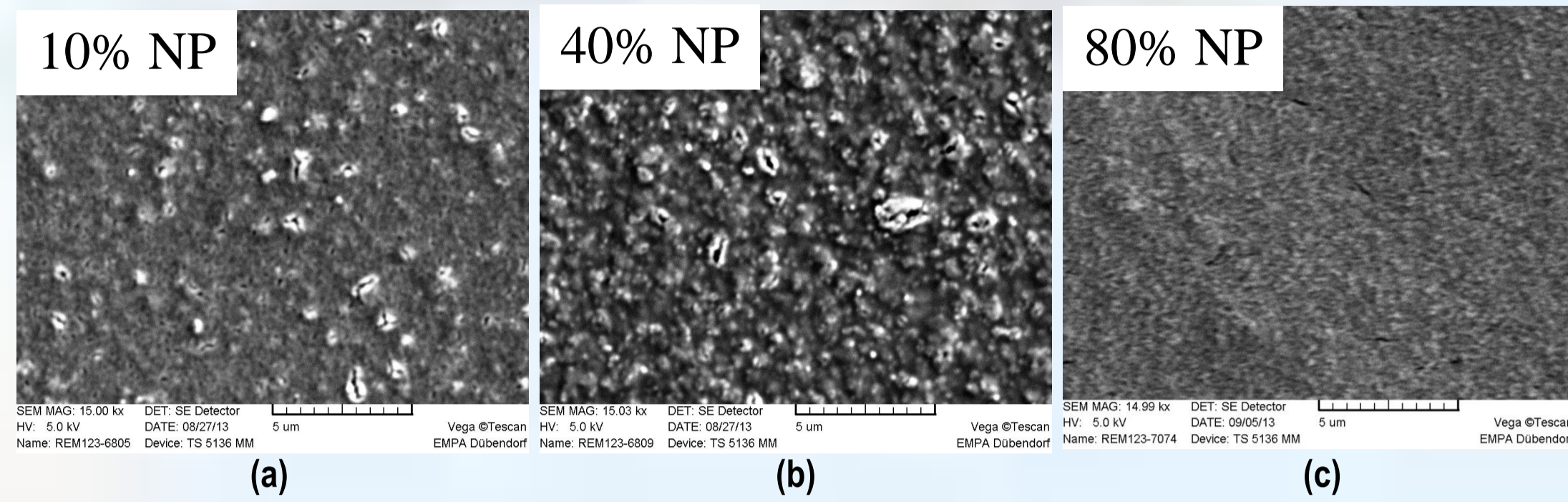


Figura 3 – Imagens de MEV para filmes compostos com (a) 10%, (b) 40% e (c) 80% de nanopartículas P25.

A espessura dos filmes foi mantida na mesma extensão (350-550 nm). É evidente que a fotocorrente dos filmes aumenta com a quantidade de NP. Dados de pesquisas prévias mostram valores extremamente baixos para fotocorrente (~100 μA/cm<sup>2</sup>) de fotoeletrodos constituídos apenas por nanopartículas. Pode-se concluir que a matriz sol-gel aumenta o contato entre as partículas, diminuindo assim a recombinação do par elétron/lacuna

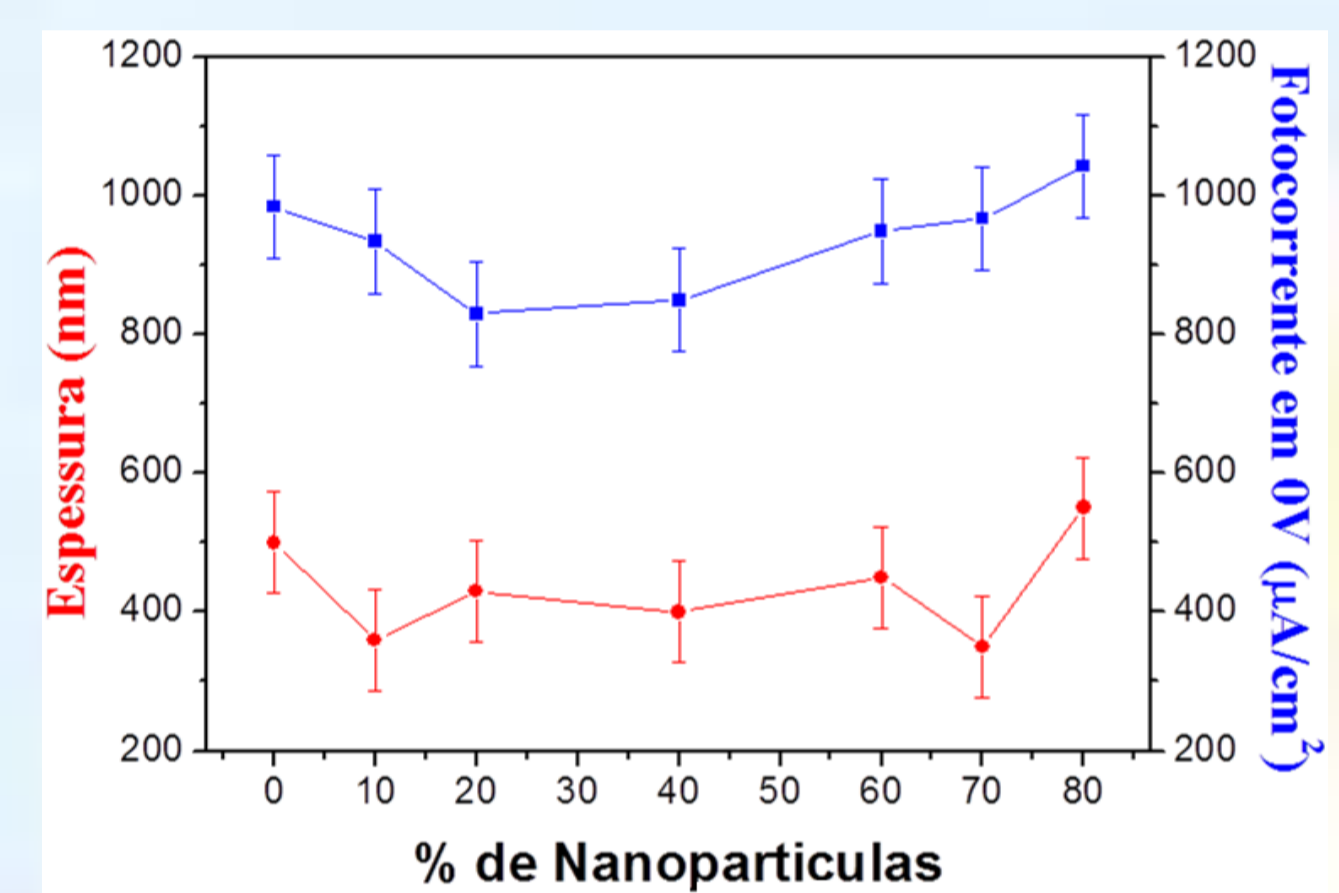


Figura 4 – Influência da razão entre a quantidade de nanopartículas e *nanoglue* na fotocorrente dos filmes.

Os resultados obtidos para a fotocorrente dos fotoeletrodos dopados com Nb apresentaram valores maiores do que os resultados para os filmes não dopados ou dopados com tungstênio (Figura 5). A Figura 6 mostra a imagem de MEV para o filme com 25% de NP FSS-Nb.

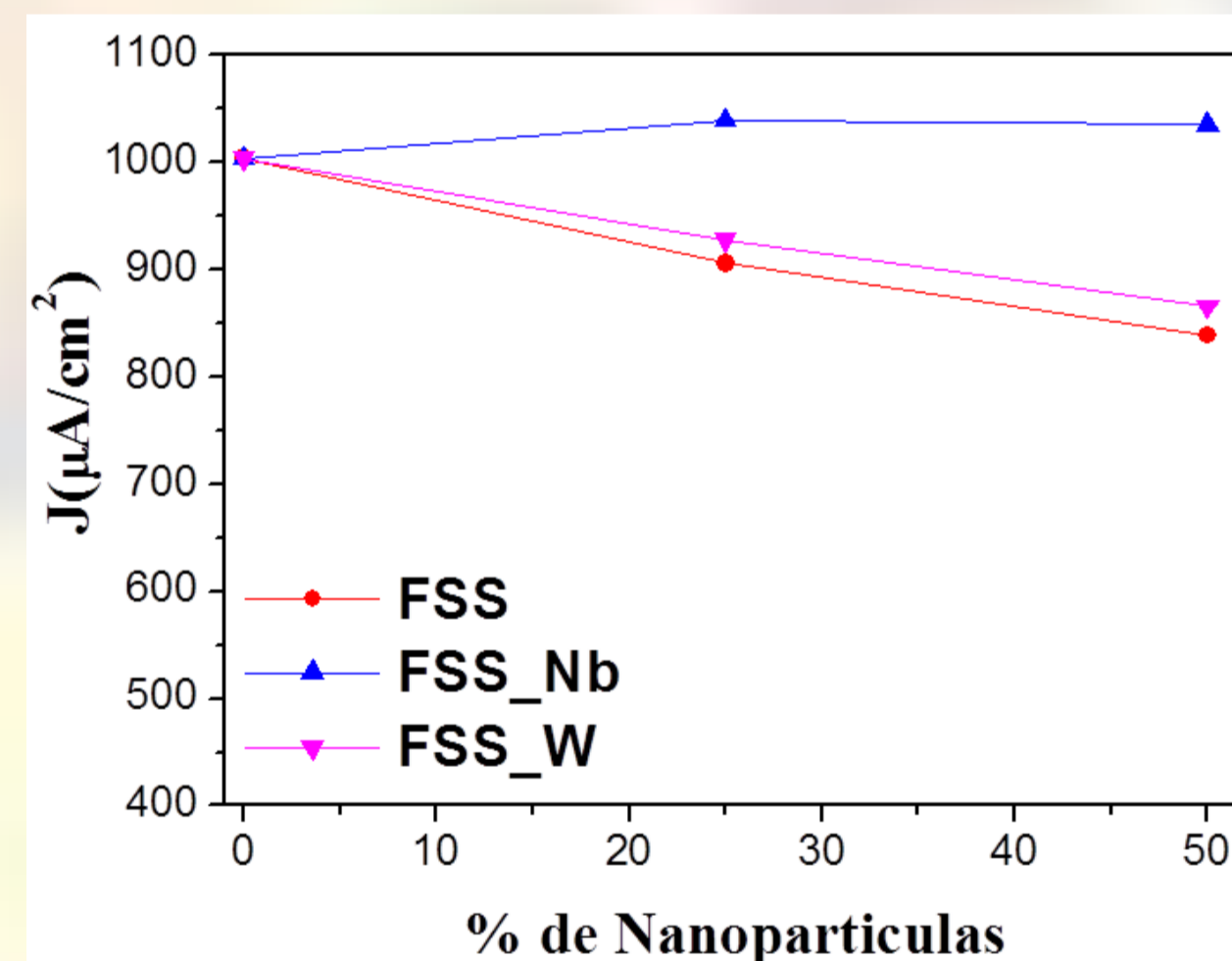


Figura 5 - fotocorrente dos filmes de TiO<sub>2</sub> FSS não dopado e dopado com Nb e W.

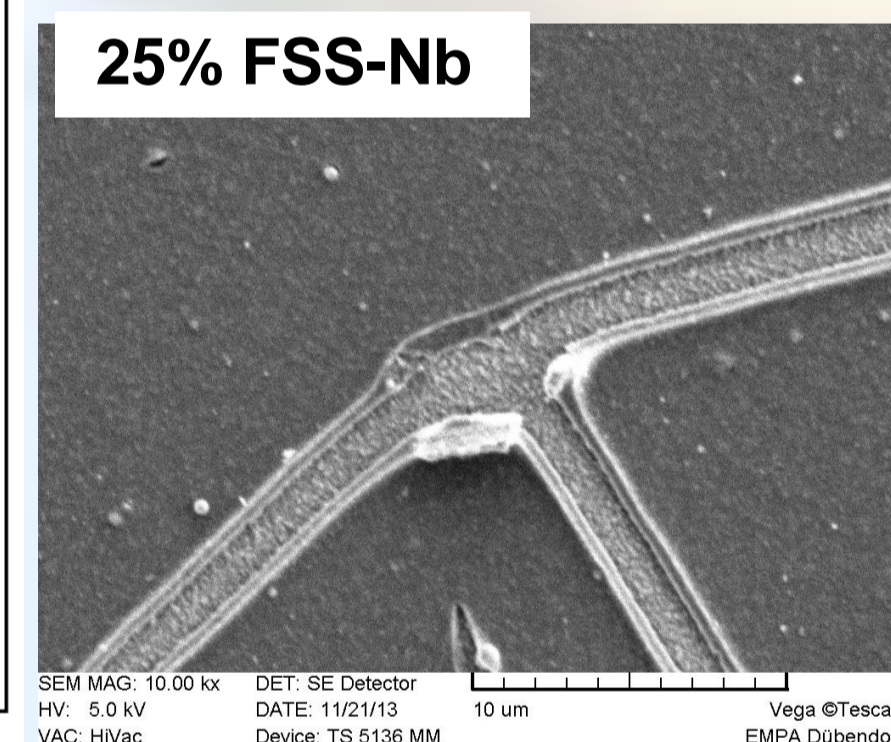


Figura 6 – Imagens de MEV para filme composto com 25% de NP FSS-Nb.

No que se refere as propriedades fotoquímicas dos filmes, os dados obtidos para os fotoeletrodos dopados concordam com a literatura. Uma vez que, o metal atua aumentando a fotocorrente dos filmes em função de alterações no *band-gap*. Para os trabalhos futuros, pretende-se produzir fotoeletrodos com nanopartículas hidrotérmicas. Neste caso, será estudado a influência de parâmetros de síntese como tempo, temperatura e pH do meio reacional na morfologia dos pós obtidos e na fotocorrente desempenhada por seus filmes. A Figura 7 mostra imagens de MEV para amostras de TiO<sub>2</sub> hidrotérmica produzidas em pH 2, 7 e 12. Esses resultados são preliminares e a pesquisa referente a esse tópico está em andamento.

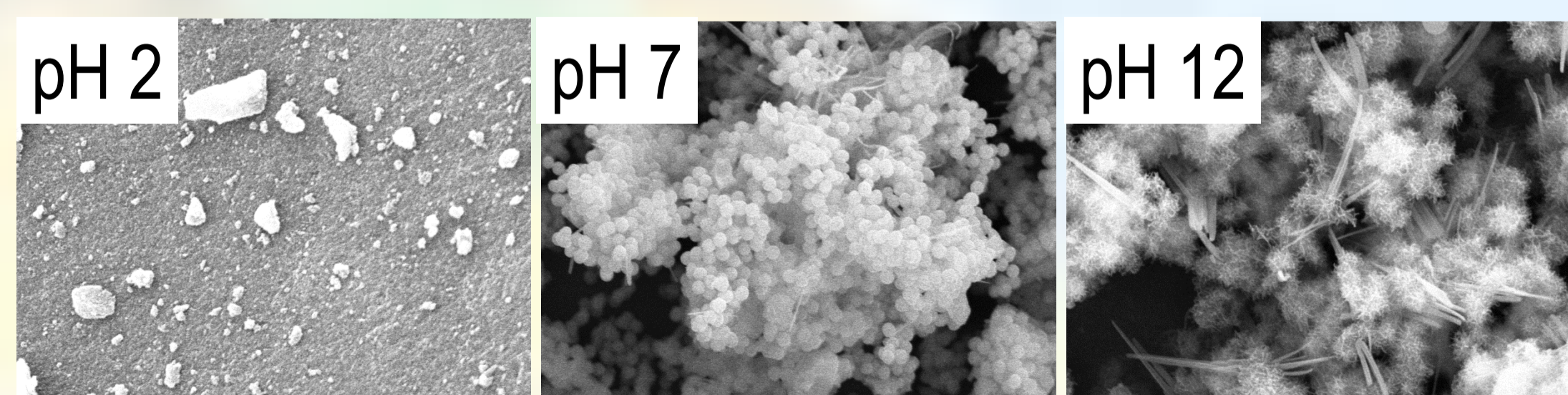


Figura 7 - Imagens de MEV de amostras de TiO<sub>2</sub> hidrotérmica produzidas em diferentes pHs

As próximas etapas do presente trabalho serão focadas no estudo da influência do tempo e da temperatura das reações na fotocorrente dos fotoeletrodos.

## 5. CONCLUSÕES

A utilização de uma matriz sol-gel (*nanoglue*) de TiO<sub>2</sub> dopada com nióbio na produção dos fotoeletrodos aumentou a fotocorrente dos filmes.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro do programa *Brazilian Swiss Joint Research* (BJRP 0112-11), CNPQ-Brasil (202134/2011-3), **ANP-PRH 38**