

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -

PPGE3M

**EFEITO DA ADIÇÃO DE POLIVINILBUTIRAL NA  
OBTENÇÃO DE FILMES DE  $TiO_2$  POR *DIP-COATING*, SUA  
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
FOTOELETROLÍTICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A  
PARTIR DA ÁGUA**

Ana Caroline Teloeken

Tese de Doutorado

Porto Alegre - RS

2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -

PPGE3M

**EFEITO DA ADIÇÃO DE POLIVINILBUTIRAL NA  
OBTENÇÃO DE FILMES DE TiO<sub>2</sub> POR *DIP-COATING*, SUA  
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
FOTOELETROLÍTICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A  
PARTIR DA ÁGUA**

Ana Caroline Teloeken

Mestre em Engenharia

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2015

Tese de doutorado para obtenção do título de Doutor em Engenharia, junto ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, na área de concentração de Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Adriane de Assis Lawisch Rodriguez

Prof. Dr. Felipe Antonio Lucca Sanchez

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, meu orientador na graduação, mestrado e agora no doutorado, meu muito obrigado pela disposição, motivação, orientação e prestatividade. Será sempre lembrado em todos os lugares que eu for como um exemplo de professor e pessoa. Obrigado pela oportunidade de ter trabalhado no Lacer, onde estou desde 2004, um ambiente agradável, com pessoas dispostas a ajudar e onde fiz diversos amigos.

A Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Annelise Kopp Alves, por toda a ajuda prestada não somente durante o meu doutorado, mas também durante o meu doutorado sanduíche, onde conseguiu transmitir confiança e me dar um norte quando por diversas vezes passei por situações difíceis. Meu muito obrigado pela paciência, tranquilidade, bom humor, aprendizado e principalmente pela orientação.

Ao Dr. Frank Jörg Clemens do Laboratório de Cerâmicas Avançadas dos Laboratórios Federais Suíços para Ciência e Tecnologia dos Materiais (EMPA, Dübendorf, Suíça) pela orientação e contribuições durante o período de doutorado sanduíche que foram muito importantes para o desenvolvimento do presente trabalho.

A amiga e colega de laboratório, Dr<sup>a</sup>. Tania Maria Basegio, pela disponibilidade, ajuda e dicas muito valiosas, não somente no doutorado, mas desde o início da minha graduação. Sempre um referencial nesta minha caminhada, agradeço de coração por tudo o que tens feito por mim e principalmente pela sincera amizade.

Aos colegas e amigos de laboratório pelo apoio e bons momentos que passamos juntos durante os meus 10 anos de Lacer. Também agradeço a todos aqueles que de alguma forma se envolveram na execução desse trabalho. Em especial ao Paulo Henrique Foschiera dos Santos, pelo desenvolvimento prático da minha tese, muito obrigado pela responsabilidade, dedicação, comprometimento e pró-atividade. Ao Engenheiro e colega de laboratório Luiz Henrique Acauan, pela boa vontade em me ajudar nas análises de espectroscopia Raman, mas principalmente por esclarecer e discutir diversas dúvidas que surgiram no desenvolvimento desse trabalho.

A todos os laboratórios, colaboradores e professores que me ajudaram nas análises das minhas amostras. Meu agradecimento especial ao Prof. Dr. Marcelo Pereira pela ajuda e disposição nas análises de espessura, *band gap* e produção de hidrogênio.

Aos meus amigos do coração, pelas palavras de apoio e pelos momentos de descontração. Em especial, a minha amiga e irmã do coração Lisa Fernandes, obrigado por sempre estar do meu lado e ser o meu porto seguro.

Um agradecimento especial a minha mãe, que sempre me incentivou a estudar desde pequena e que hoje está muito orgulhosa por mais essa conquista que estou alcançando. Obrigado pela vida, pelo carinho e amor incondicional.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	OBJETIVOS .....	3
	2.1    Objetivos Específicos .....	3
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	4
4	REVISÃO DA LITERATURA .....	5
	4.1    Recursos Energéticos e o Meio Ambiente.....	6
	4.2    Fontes de Energia Renováveis.....	7
	4.3    Hidrogênio .....	8
	4.3.1    Processos de Produção de Hidrogênio .....	9
	4.3.1.1    Reforma a Vapor .....	10
	4.3.1.2    Gaseificação.....	10
	4.3.1.3    Eletrólise.....	10
	4.3.1.4    Fotocatálise .....	11
	4.3.1.5    Fotobiológico .....	11
	4.3.2    Aplicação energética e armazenamento do hidrogênio.....	11
	4.4    Fotoeletrólise .....	13
	4.5    Materiais para Produção de Foeletrodos.....	17
	4.6    Fotocatalisadores mais utilizados.....	17
	4.7    Dióxido de Titânio .....	20
	4.8    Sol – Gel .....	21
	4.9    Dip-coating.....	23
	4.10    Secagem.....	25
	4.11    Tratamento Térmico .....	26
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	27
	5.1    Materiais .....	28
	5.1.1    Método de Síntese dos Foeletrodos de TiO <sub>2</sub> .....	28
	5.2    Métodos de Caracterização.....	29
	5.2.1    Difração de Raios X (DRX).....	30
	5.2.2    Microscopia Eletrônica de Varredura.....	31
	5.2.3    Determinação da Área Superficial .....	31
	5.2.4    Análise Térmica .....	31
	5.2.5    Rugosidade.....	31

5.2.6	Elipsometria Espectroscópica.....	32
5.2.7	Perfilometria óptica .....	34
5.2.8	Espectroscopia Raman.....	34
5.2.9	Fotocorrente.....	36
5.2.10	Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD).....	38
5.2.11	Produção de Hidrogênio .....	39
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
6.1	Obtenção de TiO <sub>2</sub> por sol-gel .....	41
6.1.1	Cristalinidade .....	42
6.2	Obtenção dos Filmes de TiO <sub>2</sub> .....	44
6.2.1	Efeito da adição de PVB nos filmes de TiO <sub>2</sub> .....	48
6.2.2	Caracterização das propriedades fotocatalíticas dos filmes de TiO <sub>2</sub> .....	55
6.3	Produção de hidrogênio.....	58
7	CONCLUSÕES .....	61
8	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
	ANEXO I - Média e desvios padrão dos resultados das análises de espessura .....	77
	ANEXO II - Média e desvios padrão dos resultados das análises de rugosidade .....	78
	ANEXO III - Espectros K vs. energia obtidos por elipsometria utilizados para determinação do <i>band gap</i> .....	79
	ANEXO IV - Espectros de transmitância dos filmes em relação à temperatura de tratamento térmico .....	84
	ANEXO V - Espectros de transmitância dos filmes em relação ao número de camadas depositadas.....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4-1. Número de artigos publicados por ano em busca na base de dados science direct com as palavras-chave “TiO <sub>2</sub> films” e “hydrogen production” [23].....	5
Figura 4-2. Esquema representativo da logística em um sistema energético [44].....	13
Figura 4-3. Esquema representativo de uma célula fotoeletroquímica equipada com um fotoânodo e um eletrodo de platina como cátodo. Fonte: Nowotny <i>et al.</i> 2007 [5]. .....	16
Figura 4-4. Excitação do semicondutor, gerando o par $e'/h$ e algumas possíveis rotas de desexcitação. Fonte: LINSEBIGLER, LU e YATES, 1995 [66].	18
Figura 4-5. Diagrama de energia potencial de uma reação fotocatalítica de <i>water-splitting</i> a pH = 0. Fonte: Scheffer, 2011 [67].	19
Figura 4-6. Desenho esquemático de um equipamento de <i>dip-coating</i> [75].	24
Figura 4-7. Representação esquemática do processo de deposição pela técnica de <i>dip-coating</i> [75].	24
Figura 5-1. Fluxograma esquemático da metodologia utilizada neste trabalho. ....	27
Figura 5-2. Exemplo de determinação de perfil de rugosidade Ra [92].	32
Figura 5-3. Configuração óptica de um elipsômetro [93].	33
Figura 5-4. Esquema representativo dos modos de vibrações Raman da fase anatase. As esferas escuras representam os átomos de titânio e as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio. As setas representam as amplitudes e direções das vibrações [94].	35
Figura 5-5. Esquema representativo dos modos de vibrações Raman da fase rutilo. As esferas escuras representam os átomos de titânio e as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio. As setas representam as amplitudes e direções das vibrações [94].	36
Figura 5-6. Célula fotoeletroquímica utilizada:(a) célula e eletrodos utilizados; (b) detalhes da célula utilizada. ....	37
Figura 5-7. Reator fotoeletroquímico utilizado para produção de hidrogênio.....	40
Figura 6-1. Curva termogravimétrica e termodiferencial do sistema precursor com PVB sem tratamento térmico. ....	41
Figura 6-2. DRX do pó do sol-gel de TiO <sub>2</sub> com PVB tratado termicamente nas temperaturas de 400, 500 e 600°C.....	42



Figura 6-3. Imagens por MEV dos filmes com e sem adição de PVB sem tratamento térmico. ....	45
Figura 6-4. Imagens por MEV dos filmes com 1, 2 e 3 camadas, sem adição de PVB, após tratamento térmico em diferentes temperaturas. ....	46
Figura 6-5. Imagens por MEV das amostras com 1, 2 e 3 camadas, com PVB, após tratamento térmico em diferentes temperaturas. ....	47
Figura 6-6. Imagens por MEV, indicando a composição química elementar (EDS) de duas regiões distintas de um filme com uma camada tratados termicamente a 400°C. ....	48
Figura 6-7. Espessura dos filmes sem PVB com 1, 2 e 3 camadas tratados termicamente em diferentes temperaturas. ....	49
Figura 6-8. Espectros Raman dos filmes obtidos sem adição de PVB após tratamento térmico a diferentes temperaturas: (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas. ....	50
Figura 6-9. Espectros Raman dos filmes obtidos com adição de PVB após de tratamento térmico a diferentes temperaturas: (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas. ....	51
Figura 6-10. Rugosidade dos fotoeletrodos sinterizados após tratamento térmico a diferentes temperaturas (400, 500 e 600°C). ....	52
Figura 6-11. Transmitância dos filmes com 1, 2 e 3 camadas de <i>dip-coating</i> de TiO <sub>2</sub> : (a) sem adição de PVB, tratados termicamente a 600°C; (b) com adição de PVB, tratados termicamente a 600°C. ....	54
Figura 6-12. Resultados das análises de fotocorrente dos filmes de TiO <sub>2</sub> sem adição de PVB com 1, 2 e 3 camadas, tratados termicamente em diferentes temperaturas. ....	55
Figura 6-13. Resultados das análises de fotocorrente dos filmes de TiO <sub>2</sub> com adição de PVB com 1, 2 e 3 camadas, tratados termicamente em diferentes temperaturas. ....	56
Figura 6-14. Resultado da espectroscopia de reflectância difusa do filme obtido com 3 camadas, com adição de PVB, tratado termicamente a 600°C. ....	58
Figura 6-15. Resultado da produção de hidrogênio dos fotoeletrodos sintetizados sem PVB, com 1 e 3 camadas tratado termicamente a 500°C; e com PVB com 1 camada tratado termicamente a 500°C e 3 camadas a 600°C. ....	59

Figura A-III.0-1. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 1 camada sem adição de PVB na temperatura de 500°C.....	79
Figura A-III.0-2. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 1 camada sem adição de PVB na temperatura de 600°C.....	79
Figura A-III.0-3. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 2 camadas sem adição de PVB na temperatura de 500°C.....	80
Figura A-III.0-4. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 3 camadas sem adição de PVB na temperatura de 400°C.....	80
Figura A-III.0-5. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 3 camadas sem adição de PVB na temperatura de 500°C.....	81
Figura A-III.0-6. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 1 camada com adição de PVB na temperatura de 400°C.....	81
Figura A-III.0-7. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 1 camada com adição de PVB na temperatura de 500°C.....	82
Figura A-III.0-8. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 2 camadas com adição de PVB na temperatura de 500°C.....	82
Figura A-III.0-9. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 2 camadas com adição de PVB na temperatura de 600°C.....	83
Figura A-IV.0-1. Transmitância dos fotoeletrodos com 1 camada de TiO <sub>2</sub> sem adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização. ....	84
Figura A-IV.0-2. Transmitância dos fotoeletrodos com 2 camadas de TiO <sub>2</sub> sem adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.....	84
Figura A-IV.0-3. Transmitância dos fotoeletrodos com 3 camadas de TiO <sub>2</sub> sem adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.....	85
Figura A-IV.0-4. Transmitância dos fotoeletrodos com 1 camada de TiO <sub>2</sub> com adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização. ....	85
Figura A-IV.0-5. Transmitância dos fotoeletrodos com 2 camadas de TiO <sub>2</sub> com adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.....	86
Figura A-IV.0-6. Transmitância dos fotoeletrodos com 3 camadas de TiO <sub>2</sub> com adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.....	86
Figura A-V.0-1. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de TiO <sub>2</sub> sem adição de PVB sinterizados à 400°C. ....	87

Figura A-V.0-2. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de TiO <sub>2</sub> sem adição de PVB sinterizados à 500°C .....	87
Figura A-V.0-3. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de TiO <sub>2</sub> sem adição de PVB sinterizados à 600°C .....	88
Figura A-V.0-4. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de TiO <sub>2</sub> com adição de PVB sinterizados à 400°C .....	88
Figura A-V.0-5. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de TiO <sub>2</sub> com adição de PVB sinterizados à 500°C .....	89
Figura A-V.0-6. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de TiO <sub>2</sub> com adição de PVB sinterizados à 600°C .....	89

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4-1. Parâmetros estruturais das fases cristalinas de $\text{TiO}_2$ <sup>[71]</sup> . .....	20
Tabela 5-1. Substâncias utilizadas e sua função na síntese dos fotoeletrodos. ....	28
Tabela 6-1. Tamanho de cristalito do sol-gel com e sem PVB em função das temperaturas de tratamento térmico. ( $2\theta = 25,2^\circ$ , plano (101)) .....	43
Tabela 6-2. Resultado da área superficial do sol-gel com e sem PVB em função das temperaturas de tratamento térmico. ....	44
Tabela 6-3. Resultado das análises de band gap. ....	57
Tabela A-I.0-1. Média e desvios padrão dos resultados das análises de espessura dos filmes de $\text{TiO}_2$ em 3 diferentes temperaturas. ....	77
Tabela A-II.0-1. Média e desvios padrão dos resultados das análises de rugosidade dos filmes de $\text{TiO}_2$ em 3 diferentes temperaturas. ....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**1F** – 1 camada sem adição de PVB

**2F** – 2 camadas sem adição de PVB

**3F** – 3 camadas sem adição de PVB

**1F\_PVB** – 1 camada com adição de PVB

**2F\_PVB** – 2 camadas com adição de PVB

**3F\_PVB** – 3 camadas com adição de PVB

**$B_C$**  – banda de condução

**$B_G$**  – *band gap* (espaçamento entre bandas de energia)

**$B_V$**  – banda de valência

**$L$**  - tamanho de cristalito

**$K$**  – constante;

**$\lambda$**  - comprimento de onda;

**$\beta$**  - largura do pico;

**$\theta$**  - ângulo de difração;

**$I_A$**  – valor da intensidade do pico mais intenso da fase anatase;

**$I_R$**  - valor da intensidade do pico mais intenso da fase rutilo;

**$\chi_{rutilo}$**  – fração mássica da fase rutilo

**$R_a$**  - rugosidade

**$y_n$**  - afastamento vertical dos pontos do perfil de rugosidade;

**$l_m$**  - percurso de medição;

**$n$**  - número de pontos considerados na determinação da rugosidade;

**$\Delta$**  - diferença de fase

**$\psi$**  – amplitude

**$E_G$**  – energia do *band gap*

***n*** - índice de refração;

***K*** - coeficiente de extinção;

***R*** – refletância;

**$\alpha$**  - coeficiente de absorvância;

***S*** – coeficiente de espalhamento;

***$\lambda_g$***  – comprimento de onda do band gap

***h*** – constante de Plank ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s);

***$v_g$***  – frequência da transição  $B_v \rightarrow B_c$ ;

***c*** – velocidade da luz no vácuo ( $\sim 3 \times 10^8$  m/s).

**FTO** – *fluorine tin oxide* (óxido de estanho dopado com flúor)

**MEV** – microscopia eletrônica de varredura

**P25** – TiO<sub>2</sub> comercial fornecido pela Evonik

**PEC** – célula fotoeletroquímica

**pcz** – ponto de carga zero

**PVB** – polivinilbutiral

**TiP** – propóxido de titânio

**UV** – ultravioleta

**SGDC** - *Sol-gel dip-coating*

**DC** - *Dip-coating*

## RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$  por sol-gel e dip-coating (SGDC) e sua caracterização microestrutural e como fotocatalisador para a produção de hidrogênio a partir da água. Os precursores e reagentes utilizados foram: propóxido de titânio, ácido acético, etanol anidro, acetilacetona, Triton X-100 e polivinilbutiral (PVB). Foram preparadas 2 soluções precursoras, uma com PVB e outra sem. Foram produzidos filmes com 1, 2 e 3 camadas através da técnica de dip-coating. Os filmes foram tratados termicamente a 400, 500 e 600°C, com uma taxa de 100°C/h e um patamar de 2 h. O  $\text{TiO}_2$  sintetizado e os filmes produzidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) quanto à cristalinidade, fases presentes e tamanho de cristalito; microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (método BET), análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD), elipsometria espectroscópica, perfilometria óptica, espectroscopia Raman e de reflectância difusa (determinação do *band gap*). Após o tratamento térmico os filmes apresentaram uma microestrutura bastante irregular e com muitas trincas, com a presença da fase anatase em todas as temperaturas de tratamento térmico, e um teor de 3,7% de rutilo à 600°C. O *band gap* dos filmes aumentou com a quantidade de camadas adicionadas, com a elevação da temperatura de tratamento térmico e adição de PVB. As medidas de fotocorrente foram realizadas no escuro e sob iluminação de lâmpada de Xe com 250W (simulador de luz solar de 1,5AM). A maior fotocorrente medida foi de 12  $\mu\text{A}$  a 0,5V. A produção de  $\text{H}_2$  aumentou linearmente com o tempo de exposição para ambas as amostras com PVB. Foi possível relacionar a adição do PVB com o favorecimento da fotoatividade dos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Palavras-chave: *water splitting*, polivinilbutiral, filmes de  $\text{TiO}_2$ , *dip-coating*, produção de hidrogênio.

## ABSTRACT

This work has investigated the effect of polyvinyl butyral addition in the synthesis of TiO<sub>2</sub> films by sol-gel and dip-coating, their microstructural features and their photoelectrochemical activity for water-splitting hydrogen production. The precursors and reagents used were: titanium propoxide, acetic acid, anhydrous ethanol, acetylacetone, Triton X-100 and polyvinyl butyral (PVB). Two precursor solutions were prepared: one with PVB and another without it. The dip-coating technique was used to produce films with 1, 2 and 3 layers. The films were heat treated at 400, 500 and 600°C, at a rate of 100°C/h and dwelling time of 2h. Afterwards the synthesized films were characterized by X-ray diffraction (XRD); scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption (BET method), thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA), spectroscopic ellipsometry, optical profilometry, Raman and diffuse reflectance spectroscopy (determination of the band gap). The films after heat treatment showed a very irregular microstructure with many cracks. The anatase phase was presented in all temperatures and a small content of rutile at 600 °C (around 3.7%) was identified. The band gap of the films increased with the number of layers, heat treatment and addition of PVB. The photocurrent measurements were carried out in the dark and under illumination with 250W Xe, using a sunlight simulator (1,5AM). The highest photocurrent was 12μA at 0.5V. The H<sub>2</sub> production increased linearly with time of exposure for both samples with PVB. Therefore, it was possible to relate the addition of PVB with improvement the photoactivity of TiO<sub>2</sub> films.

Keywords: water splitting, polyvinyl butyral, TiO<sub>2</sub> films, dip-coating, hydrogen production.



# 1 INTRODUÇÃO

Recursos energéticos convencionais, que estão sendo usados para atender a maior parte das necessidades energéticas do mundo estão se esgotando. É, portanto, necessário um combustível alternativo que deveria, em princípio, ser livre de poluição, armazenável e econômico <sup>[1,2]</sup>.

O hidrogênio é considerado um combustível ideal, podendo ser produzido a partir de fontes de energia limpas e renováveis e sua utilização como fonte energética forma apenas água como subproduto. As energias solar e eólica são atualmente as duas principais fontes de energia renovável e também, fontes promissoras para produção de hidrogênio. No entanto, atualmente, a energia renovável contribui com apenas cerca de 5% da produção de hidrogênio comercial principalmente através da eletrólise da água, enquanto outros 95% de hidrogênio são essencialmente derivados de combustíveis fósseis <sup>[3]</sup>.

No âmbito industrial, estudos mostram que a utilização de combustíveis alternativos nos países industrializados experimenta 20 anos de sucesso, sendo a Holanda e a Suíça os líderes mundiais na sua utilização. Os EUA vêm suprindo cerca de 20 a 70% de suas necessidades energéticas nas indústrias de cimento com derivados de fontes de energia alternativa <sup>[4]</sup>.

A principal área de pesquisa neste campo é o desenvolvimento de fotocatalisadores com alta eficiência de conversão de energia. Dessa forma, diversos autores já estudaram a utilização de semicondutores na forma de óxido de metal, tais como  $\text{TiO}_2$  <sup>[5-6]</sup>,  $\text{SrTiO}_3$  <sup>[7]</sup>,  $\text{ZrO}_2$  <sup>[8]</sup>,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  <sup>[9]</sup>,  $\text{WO}_3$  <sup>[10]</sup>, utilizados como fotocatalisador na produção de hidrogênio. O  $\text{TiO}_2$  tem sido o material preferido como fotoeletrodo devido a sua alta resistência à fotocorrosão em meio aquoso, por ser um material barato, facilmente disponível e ambientalmente seguro.

Recentemente, alguns compostos contendo titânio, como  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , têm sido bastante investigados, e tem mostrado alta atividade para decomposição fotocatalítica da água <sup>[11-13]</sup>. Os filmes de  $\text{TiO}_2$ , por outro lado, foram raramente estudados para a decomposição fotocatalítica da água, mas tem sido vastamente estudados como fotocatalisadores para purificação e tratamento de ar e água <sup>[14-17]</sup>.

Diversos grupos estudaram a decomposição fotoeletroquímica da água para geração de hidrogênio. O grupo de Dholam *et al.* (2008) pesquisou a produção de hidrogênio por decomposição da água em células fotoeletroquímicas utilizando TiO<sub>2</sub>, depositados por dois diferentes métodos <sup>[18]</sup>. Nowotny *et al.* (2007) considerou o conceito de geração fotoeletroquímica de hidrogênio através da cisão molecular utilizando energia solar. O foco de sua pesquisa foi determinar as propriedades dos materiais funcionais, essenciais ao desempenho da célula fotoeletroquímica <sup>[5]</sup>. O grupo de Murphy *et al.* (2006) por sua vez estudou a eficiência de fotoconversão de eletrodos semicondutores através da escolha da fonte de luz <sup>[19]</sup>. Mishra *et al.* (2003) investigaram a otimização de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> com respeito a área ideal do fotoeletrodo para o *design* modular da célula de fotoeletrólise <sup>[20]</sup>. Bak *et al.* (2002) focaram seus estudos em materiais relacionados ao desenvolvimento de células fotoeletroquímicas de alta eficiência <sup>[21]</sup>.

Entre as rotas químicas existentes para a síntese de TiO<sub>2</sub> e produção de filmes, a técnica de sol-gel combinada com a técnica de *dip-coating*, oferece importantes vantagens devido ao baixo custo, excelente controle da composição e baixa temperatura de cristalização <sup>[22]</sup>. Portanto, conhecer a interrelação entre as características microestruturais de filmes de TiO<sub>2</sub> e os parâmetros de síntese – em especial o efeito de um espessante como o PVB, é de suma importância para avaliar e desenvolver a capacidade dessas estruturas serem aplicadas como fotocatalisadores para a produção de hidrogênio a partir da água. É nesse contexto que se insere esta tese de doutorado.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral da presente tese é investigar a obtenção de filmes de TiO<sub>2</sub> por sol-gel / *dip-coating* utilizando polivinilbutiral (PVB) como espessante, sua caracterização microestrutural e fotoeletrolítica para a produção de hidrogênio a partir da água.

### 2.1 *Objetivos Específicos*

Para atingir o objetivo proposto serão necessários os seguintes objetivos específicos:

- i) Preparar um sistema sol-gel que será utilizado na produção dos filmes;
- ii) Caracterizar o material sintetizado por sol-gel por quanto ao seu comportamento térmico por análise térmica termogravimétrica e diferencial e, quanto as fases presentes por difração de raios X;
- iii) Desenvolver fotoeletrodos através da deposição de diferente número de camadas do sistema sintetizado aplicando-se a técnica de *dip-coating* em um substrato de vidro recoberto com FTO;
- iv) Caracterizar os fotoeletrodos obtidos quanto a sua morfologia, fases presentes e tamanho de cristalito, espessura e rugosidade superficial do filme. Determinar o valor do *band gap* e a fotocorrente gerada sobre a iluminação com energia solar simulada;
- v) Produzir de hidrogênio por fotoeletrólise: determinando a concentração de hidrogênio gerada pelos filmes obtidos.

### 3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Este trabalho apresentou algumas limitações quanto à reprodutibilidade dos filmes obtidos devido ao aparato construído:

- a) Foram utilizados reagentes comerciais, entretanto não foi avaliado o efeito nas reações pela presença de impurezas presentes nos produtos utilizados;
- b) Os tratamentos térmicos dos filmes foram realizados em forno elétrico do tipo mufla. Logo, a reprodução do tratamento térmico em fornos com dimensões, potência e aspectos de geometria diferentes deve ser levada em consideração;
- c) A homogeneidade dos sistemas sol-gel produzidos para produção dos filmes não foi avaliada;
- d) Não foi possível determinar a quantidade de  $\text{TiO}_2$  aderida ao substrato.
- e) O substrato vítreo utilizado possuía irregularidades superficiais originárias do processo de fabricação. Estas irregularidades podem dificultar a deposição homogênea dos filmes e a caracterização óptica.

## 4 REVISÃO DA LITERATURA

A Figura 4-1 apresenta o resultado de um levantamento realizado no banco de dados *Science Direct* para os termos “*TiO<sub>2</sub> films*” e “*hydrogen production*” mostrando o número de publicações entre os anos de 2000 e 2015. Há um salto de aproximadamente 800% no número de publicações nos últimos 15 anos. Esta tendência reflete o crescente interesse na obtenção e caracterização de filmes de TiO<sub>2</sub> e sua aplicação na produção de hidrogênio.

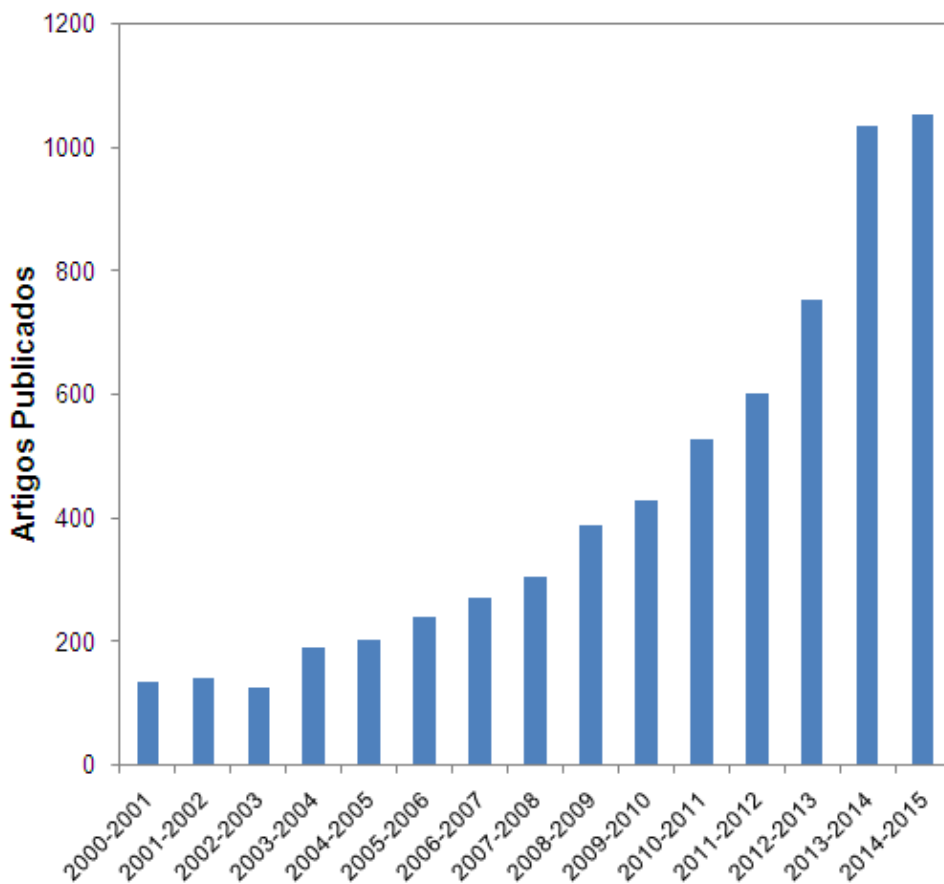


Figura 4-1. Número de artigos publicados por ano em busca na base de dados science direct com as palavras-chave “*TiO<sub>2</sub> films*” e “*hydrogen production*” [23].

Os primeiros trabalhos utilizando TiO<sub>2</sub> para a produção de hidrogênio fotoeletroquímico foram relatados por Fujishima e Honda [24]. Desde então, interesses científicos e de engenharia na área de fotocatalise utilizando semicondutores têm crescido significativamente. A maioria dos trabalhos enfatiza a

utilização de semicondutores para purificação de água ou ar, mas poucos deles estão relacionados com a produção de hidrogênio fotocatalítico. Entretanto a produção de hidrogênio através da separação fotocatalítica da água é uma forma de energia limpa e renovável e dessa forma tem sido considerada cada vez mais como uma alternativa muito promissora de resolver os problemas relacionados ao meio ambiente e a energia global do planeta <sup>[25]</sup>.

#### **4.1 Recursos Energéticos e o Meio Ambiente**

A civilização humana tem se desenvolvido em um ritmo acelerado, utilizando quantidades crescentes de energia. Entretanto, isso não representaria um problema se durante os últimos 200 anos a industrialização não tivesse utilizado quase que exclusivamente combustíveis fósseis para satisfazer suas necessidades energéticas <sup>[26]</sup>.

A Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento das Nações Unidas define que o desenvolvimento é dito sustentável quando “supre adequadamente as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras em suprir suas próprias necessidades” <sup>[27]</sup>.

Estimulada pelas leis de mercado a economia se opõe a este princípio. Ao longo de um dia consome-se recursos não renováveis cuja formação levou milhares de anos. Considera-se, que a esse passo, o petróleo e o gás natural estarão esgotados em algumas décadas, seguidos pelo carvão, um século depois.

As emissões provenientes de combustíveis fósseis, como CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, cinzas e etc., possuem múltiplos efeitos negativos ao meio ambiente. O CO<sub>2</sub> ocupa a primeira posição na lista de gases responsáveis pelo efeito estufa, segundo o Protocolo de Kyoto, indicando a produção de energia e a queima de combustíveis fósseis como as principais fontes emissoras. A emissão global cresceu 10.000 vezes nos últimos séculos. Estima-se que até o ano de 2020, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera irá dobrar, provocando um aquecimento global de 1.5 até 4°C, assim como a elevação do nível do mar em 1 metro <sup>[28]</sup>.

Além disso, o esgotamento do petróleo provocará uma enorme crise econômica a um prazo bastante curto, em torno de 10 a 20 anos. Quando a

produção de qualquer produto alcança o seu ponto máximo, a crise no setor é inevitável.

Um grande passo para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> é a substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energias alternativas, renováveis e de baixo impacto ambiental.

## **4.2 Fontes de Energia Renováveis**

O sol é a origem de quase todas as fontes de energia utilizadas na terra. A energia eólica utiliza o vento provocado pelos efeitos climáticos causados pela radiação solar e rotação da terra. A biomassa é formada através da fotossíntese. Os combustíveis fósseis por sua vez são o produto da biomassa antiga, formados ao longo de centenas de milhões de anos <sup>[29]</sup>.

A conversão de energia solar e seu armazenamento tem sido de grande estudo pela comunidade científica. Essa meta pode ser alcançada indiretamente através da fotoeletrolise da água utilizando interfaces de semicondutores/eletrolitos. Esses materiais agem como absorvedores de luz e convertem a energia solar em energia química que é armazenada na forma de H<sub>2</sub> <sup>[30]</sup>.

Segundo Nowontny *et al.* (2007), os benefícios da geração de hidrogênio incluem:

- Ser uma técnica ambientalmente correta em termos de produção e utilização: utiliza fontes limpas e renováveis e não produz subprodutos poluentes;
- Contribuir na redução dos níveis de gases do efeito estufa, gases poluentes e chuvas-ácidas;
- Poder reduzir a dependência das indústrias na utilização de combustíveis fósseis;
- Poder permitir aos produtores a exportação de energia na forma de hidrogênio;
- Existem grandes áreas no mundo onde a luz solar e água são abundantes.

As vantagens da produção de hidrogênio em relação a outras tecnologias incluem <sup>[5]</sup>:

- O combustível pode ser gerado em qualquer lugar;
- O processo é sustentável (exige apenas energia solar e água);
- O dispositivo de geração de hidrogênio não tem qualquer parte em movimento, portanto sua manutenção é mínima;
- A infra-estrutura associada à sua geração é simples e;
- O processo não gera outros tipos de poluição, os subprodutos são oxigênio e água.

### **4.3 Hidrogênio**

O hidrogênio é amplamente considerado a fonte energética do futuro <sup>[25]</sup>. Conseqüentemente, tem havido esforços intensivos no desenvolvimento de diferentes tecnologias com base nas aplicações do hidrogênio como combustível em vez da utilização de combustíveis fósseis, devido às seguintes razões:

- O uso de combustíveis fósseis é um dos responsáveis por mudanças climáticas <sup>[31-36]</sup>;
- Os depósitos de combustíveis fósseis são limitados;
- O preço dos combustíveis fósseis está aumentando;
- Existe uma necessidade de gerar um combustível a partir das matérias-primas que estão abundantemente disponíveis e que seja ambientalmente seguro.

O hidrogênio tem muitas aplicações potenciais, incluindo a alimentação de veículos não poluentes, aquecimento doméstico e em aeronaves. O hidrogênio não está presente na natureza em forma gasosa, no entanto, é abundantemente disponível em plantas, bem como em vários compostos, tais como o metano, de metanol, e altos hidrocarbonetos. Contudo, o mais importante é que ele está disponível na água. Até agora, o hidrogênio foi produzido principalmente a partir de metano usando reforma a vapor <sup>[31,36]</sup>. No entanto, esta tecnologia resulta na



emissão de CO<sub>2</sub>. Além disso, o hidrogênio obtido pela eletrólise da água utilizando a energia obtida a partir da combustão de combustíveis fósseis não pode ser considerada ambientalmente amigável pela mesma razão. Por outro lado, a utilização de fotoeletricidade é considerada a opção mais segura para a geração de hidrogênio.

A principal motivação para o uso do hidrogênio como um combustível ambientalmente amigável tem sido incentivada pelo fato de que a geração de hidrogênio resultante da divisão da água, não resulta na poluição do ar, nem leva à emissão de gases de efeito estufa. O crescente interesse pelo hidrogênio resultou no aumento da necessidade de desenvolver tecnologias de hidrogênio que se baseiam na utilização de fontes renováveis de energia. Existe vasta literatura que indica que o método mais promissor de geração de hidrogênio usando uma fonte de energia renovável é aquela com base na decomposição fotoeletroquímica da água utilizando energia solar [25, 30, 37-38]. Desde os primeiros relatórios publicados por Honda *et al.* há quase 30 anos, tem havido muitos trabalhos publicados sobre o impacto das diferentes estruturas e materiais sobre o desempenho das células fotoeletroquímicas (PECs) [25, 37-38]. A eficiência de conversão de energia da fotoeletrólise da água é determinada principalmente pelas propriedades dos materiais utilizados para a produção dos fotoeletrodos. Conseqüentemente, as aplicações comerciais para a produção de hidrogênio a partir de energia solar e água será determinado pelo progresso da ciência e engenharia dos materiais aplicados na produção dos fotoeletrodos.

#### **4.3.1 Processos de Produção de Hidrogênio**

A obtenção de hidrogênio é bastante flexível, o que permite que cada país escolha a melhor maneira de produzi-lo, segundo a disponibilidade de recursos locais, que incluem: gás natural, resíduos de petróleo, carvão, água, biomassa, resíduos orgânicos, biocombustíveis, entre outros [39]. Entre os principais métodos de produção de hidrogênio em escala comercial, encontra-se a reforma a vapor de petróleo e gás natural, e a gaseificação do carvão, que juntas correspondem cerca

de 95% da produção total de hidrogênio, além da eletrólise da água. Contudo, diversos processos estão ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento.

#### **4.3.1.1 Reforma a Vapor**

A reforma a vapor de combustíveis fósseis, tais como metano e a nafta, é o processo mais empregado na atualidade para a produção de hidrogênio. Este processo é altamente endotérmico, ocorrendo com temperaturas entre 970 e 1100 K e pressões superiores a 3,5 MPa, e envolve a reação entre um hidrocarboneto e vapor d'água na presença de um catalisador <sup>[40]</sup>. Este processo, além de demandar grande quantidade de energia para ocorrer, requer etapas posteriores de purificação, que oneram o processo, além de produzir gases de efeito estufa, que são geralmente liberados na atmosfera, embora existam opções para a sua captura <sup>[41]</sup>.

#### **4.3.1.2 Gaseificação**

Segundo Espindola (2010), a gaseificação é um processo que converte hidrocarbonetos sólidos ou líquidos, em gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), que pode ser empregado na geração de energia elétrica, como matéria-prima para a indústria química, como combustível e na produção de hidrogênio. A gaseificação do carvão apresenta um rendimento de 50 a 75% para a produção de hidrogênio, além de 5% da energia do processo ser convertida em eletricidade <sup>[42]</sup>.

#### **4.3.1.3 Eletrólise**

A produção de hidrogênio através da eletrólise utiliza uma tensão de 1,23 V para quebrar a molécula de água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. O processo mais conhecido comercialmente é chamado de “eletrólise alcalina”. Este tipo de eletrólise é indicado para grandes produções de hidrogênio, pois possui cerca de 80% de eficiência. Se a fonte de eletricidade for renovável, tal como energia solar ou eólica, o processo se torna mais sustentável e o hidrogênio pode ser produzido com geração negligenciável de poluentes atmosféricos e gases do efeito estufa <sup>[41]</sup>.

#### **4.3.1.4 Fotocatálise**

O processo utiliza a energia solar para quebrar a molécula de água em seus constituintes ( $H_2$  e  $O_2$ ). Ocorre na presença de um semicondutor, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, o que proporciona um balanço energético favorável. O principal objetivo dos pesquisadores é a obtenção de processos com rendimento elevado e capazes de produzir hidrogênio a partir da radiação solar, o que tornaria a produção de hidrogênio através desta rota um processo economicamente viável.

#### **4.3.1.5 Fotobiológico**

Segundo Espindola (2010), no processo fotobiológico são empregados microorganismos fotossintéticos, tais como algas e bactérias, para a produção de hidrogênio durante suas atividades metabólicas. A fonte de energia para este processo é a luminosa. A produção de hidrogênio por via biológica pode ocorrer por meio de dois processos: fotossintético e fermentativo; sendo que o último é tecnicamente mais simples e apresenta como vantagem a alta velocidade de reação [42].

### **4.3.2 Aplicação energética e armazenamento do hidrogênio**

Em princípio, o uso do hidrogênio como combustível para veículos, geração de eletricidade e aquecimento emite praticamente nenhum gás de efeito estufa. Os prognósticos para o impacto da tecnologia de hidrogênio na emissão dos gases do efeito estufa estão disponíveis principalmente para veículos, que se espera serem os principais produtos do mercado de massa. A tecnologia de célula a combustível oferece melhorias muito substanciais dos níveis de emissão de gases de efeito estufa. A combustão de hidrogênio em uma célula de combustível, quando este hidrogênio é obtido a partir de fontes renováveis (solar, eólica, das marés, hidrelétrica, hidrotermal) é a tecnologia ideal sob ponto de vista ambiental [25].

O hidrogênio pode ser armazenado e transportado como um gás pressurizado ou um líquido criogênico, ou ainda pode ser combinado a uma matriz

metálica na forma de hidretos metálicos <sup>[41]</sup>. Os sistemas de armazenamento de gás em alta pressão são os mais comuns para o armazenamento de hidrogênio. O principal problema na compressão de um gás como o hidrogênio é o grande consumo de energia. No estado líquido, o hidrogênio não precisa ser armazenado sob altíssimas pressões e pode ser facilmente transportado por caminhões ou tubulações especiais sendo vaporizado no local de uso. Como a liquefação do hidrogênio consome grande quantidade de energia, sua utilização é mais viável economicamente quando o uso final contemplar essa mesma forma de armazenamento. Isso acontece hoje para combustíveis de foguetes e pode vir a ser usado futuramente como combustível de aviação, navegação ou ferroviário, por exemplo.

Os hidretos metálicos de lítio, magnésio, berílio, sódio, entre outros, são os principais métodos de armazenamento de hidrogênio de forma segura e sob baixíssimas pressões, no entanto, os hidretos são capazes de armazenar pouca energia por unidade de massa <sup>[43]</sup>.

O hidrogênio já é internacionalmente reconhecido como um combustível de grande potencial para a solução de vários problemas socioambientais tais como a emissão de poluentes urbanos, emissão de gases de efeito estufa e, dependência de fontes não renováveis localizadas em regiões politicamente instáveis. Avançando na solução de alguns desafios tecnológicos, a tendência é de um direcionamento rumo à eficiência energética: do processo de combustão interna para os processos eletroquímicos das células a combustível; do controle mecânico para o eletrônico e, a mudança das grandes estruturas fixas em busca das modulares e flexíveis como o uso de sistemas automotivos multicompostíveis; geração elétrica descentralizada, entre outros. Nesta visão, a logística do hidrogênio torna-se uma atividade extremamente importante para que seja possível manter o que esse combustível tem de mais interessante: a flexibilidade no uso de fontes energéticas variadas e a tendência para aplicações ambientalmente não agressivas.

A logística de um combustível está intimamente ligada com as aplicações e usos da energia contida no combustível e com as características das fontes primárias de energia (disponibilidade geográfica, composição química, física, etc.). Na prática, isso significa que o mercado selecionará as aplicações e as formas de

uso do hidrogênio e as opções regionais indicarão a fonte energética mais competitiva à disposição para gerar esse hidrogênio. Assim, a logística se encarregará de unir essas duas variáveis (Figura 4-2).

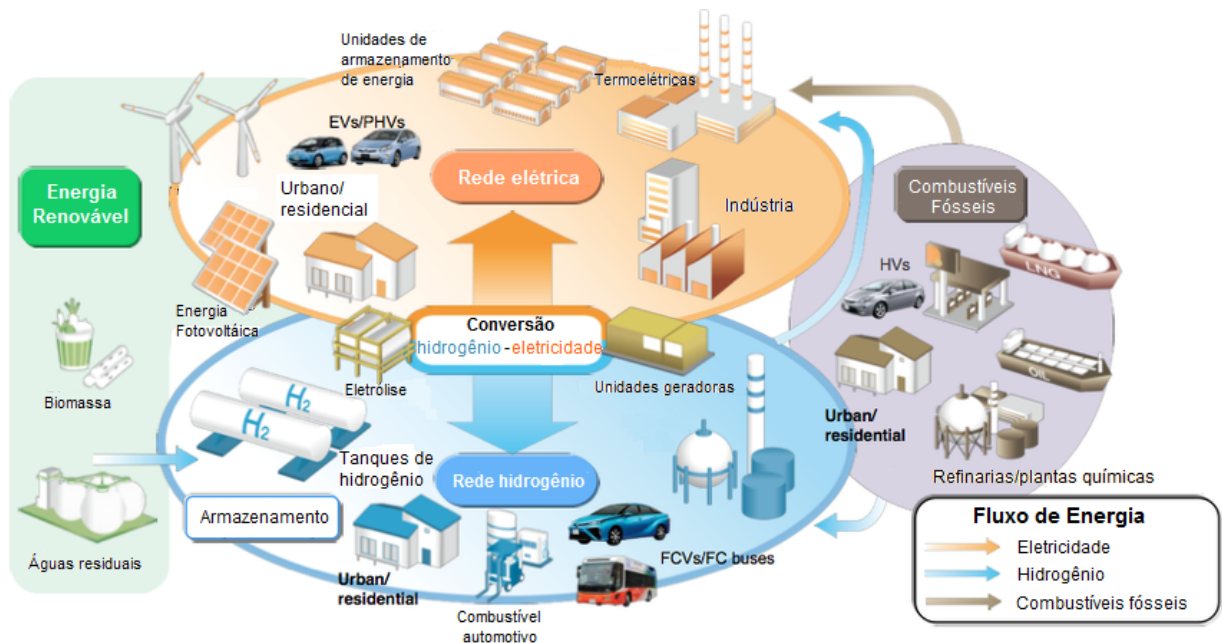


Figura 4-2. Esquema representativo da logística em um sistema energético <sup>[44]</sup>.

#### 4.4 Foeletrólise

O princípio da decomposição fotoeletroquímica da água é baseada na conversão da energia luminosa em energia elétrica dentro de uma célula envolvendo dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, dos quais um dos eletrodos é feito de um semicondutor exposto a luz e capaz de absorvê-la. A energia convertida é então utilizada para a eletrólise da água <sup>[25]</sup>.

A fotoeletrolise da água utilizando uma célula fotoeletroquímica envolve diversos processos dentro do fotoeletrodo e na interface fotoeletrodo/eletrolito, incluindo:

- Ionização induzida pela luz do semiconductor (o fotoeletrodo), resultando na formação de portadores de carga eletrônica (elétrons e vacância de elétrons de elétrons);
- Oxidação da água no fotoânodo;
- Transporte de íons  $H^+$  do fotoânodo para o cátodo através do eletrólito e transporte de elétrons do fotoânodo para o cátodo através do circuito externo;
- Redução dos íons hidrogênio no cátodo e dos íons oxigênio no ânodo.

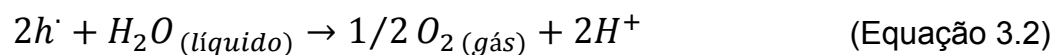
A luz pode causar a ionização intrínseca de um semiconductor do tipo  $n$  (como o  $TiO_2$ ), quando sua energia é igual ou maior do que a energia de separação (*band gap*) entre bandas de valência e de condução do semiconductor, o que promove a formação de elétrons na banda de condução e lacunas na banda de valência [21].



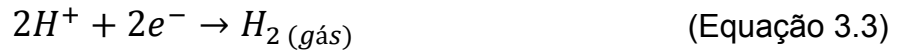
Onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton incidente,  $e'$  é o elétron e  $h'$  é a vacância de elétrons.

Em condições normais, é necessário haver uma separação entre os portadores de carga (elétrons e lacunas fotogerados) para evitar sua recombinação. Isso pode ser alcançado através da modificação do potencial da interface eletrodo/eletrólito, por exemplo [25].

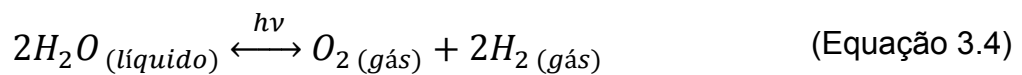
As vacância de elétrons geradas pela luz incidente no semiconductor promovem a divisão das moléculas de água em oxigênio gasoso e íons hidrogênio, na interface fotoânodo/eletrólito:



O oxigênio gasoso se forma no fotoânodo e os íons hidrogênio migram para o cátodo através do eletrólito. Simultaneamente, os elétrons, gerados na reação (Equação 4.1), são transferidos pelo circuito externo para o cátodo, resultando na redução de íons hidrogênio em hidrogênio gasoso.



A equação geral que acontece em uma célula fotoeletroquímica pode ser expressa da seguinte forma:



Esta reação acontece quando a energia dos fótons ( $h\nu$ ) adsorvidos pelo fotoânodo é igual ou maior que  $E_i$ :

$$E_i = \frac{\Delta G_{(H_2O)}^0}{2 \cdot N_A} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde:  $\Delta G_{(H_2O)}^0$  é a energia livre padrão por mol de reação que vale 237,141 kJ/mol;  $N_A$  = número de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

Assim, a decomposição eletroquímica da água é possível quando a força eletromotriz da célula eletroquímica é igual ou maior que 1,23 eV.

Um dos materiais mais comumente utilizados como fotoânodo é o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) [3,5-6,18,20,22,30,42]. Apesar do seu elevado band gap (aproximadamente 3,0 eV), é o material preferido devido à sua elevada resistência à fotocorrosão. O valor máximo obtido para a foto-tensão de uma PEC equipado com uma fotoânodo de  $TiO_2$  é da ordem de 0,8V [45]. Por conseguinte, a aplicação deste material como um fotoeletrodo requer um viés de modo a decompor a água através de um dos seguintes procedimentos:

- Imposição de uma tensão de polarização externa;
- Imposição de uma tensão de polarização interna através da utilização de diferentes concentrações de íons hidrogênio;
- Imposição de uma tensão de polarização interna através da utilização de uma unidade fotovoltaica em conjunto com o fotoânodo.

Uma célula fotoeletroquímica para a realização da fotoeletrólise da água é esquematicamente representada na Figura 4-3. Uma típica célula contém um fotoânodo (contendo  $\text{TiO}_2$ , por exemplo) e um cátodo (usualmente de platina) imersos em uma solução aquosa salina (eletrólito). O processo resulta na produção de oxigênio e hidrogênio no fotoânodo e no cátodo, respectivamente. O transporte de cargas ocorre através da migração de íons de hidrogênio no eletrólito e também através do transporte de elétrons no circuito externo.

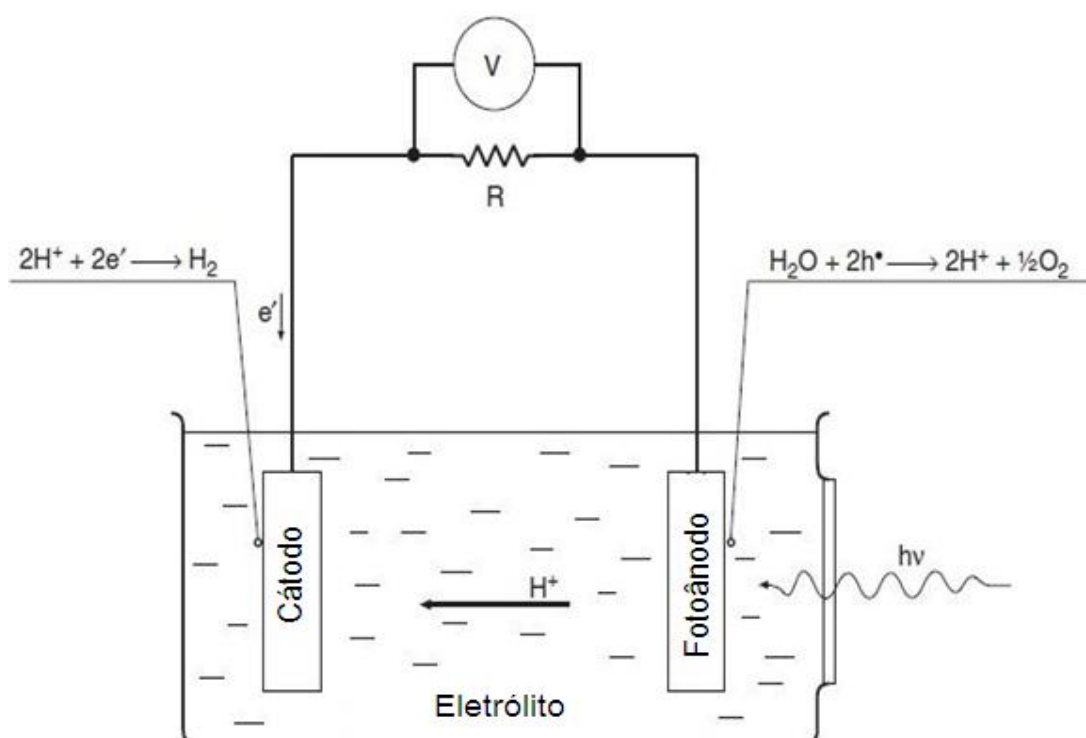


Figura 4-3. Esquema representativo de uma célula fotoeletroquímica equipada com um fotoânodo e um eletrodo de platina como cátodo. Fonte: Nowotny *et al.* 2007 <sup>[5]</sup>.



#### **4.5 *Materiais para Produção de Foeletrodos***

Os materiais utilizados para produção de foeteletrodos devem desempenhar duas funções fundamentais:

- a) Função óptica necessária para obter a absorção máxima de energia solar;
- b) Função catalítica necessária para a decomposição da água.

A maioria dos foeteletrodos que exibem desempenho sustentável são fabricados a partir de óxidos <sup>[46-53]</sup>. Por conseguinte, o desenvolvimento de foeteletrodos de alta eficiência que satisfazem todos estes requisitos implica no processamento dos materiais, a fim de alcançar as propriedades em termos de desempenho, incluindo alta eficiência, durabilidade, baixo custo de produção e facilidade de manutenção <sup>[25]</sup>.

Estas propriedades e características de desempenho serão alcançadas principalmente através da imposição de massa vs. propriedades de interface de uma maneira controlada. Este desafio pode ser atingido através do desenvolvimento de novas tecnologias de processamento e também através de técnicas de caracterização que permitem a determinação das propriedades eletroquímicas de interfaces. Tem sido documentado que as interfaces têm um impacto substancial sobre as propriedades funcionais. Por exemplo, os contornos de grãos podem agir como elos fracos para o transporte de carga em materiais policristalino <sup>[58-61]</sup>. Por outro lado, estes contornos de grãos também podem atuar como armadilhas para recombinação eletrônica dos portadores de carga <sup>[53-62]</sup>.

#### **4.6 *Fotocatalisadores mais utilizados***

Os fotocatalisadores são sólidos semicondutores que se caracterizam por converterem a energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica disponível em um sistema químico, tanto para a oxidação, como para a redução de compostos ou espécies químicas (íons).

O fotocatalisador mais comumente utilizado é o TiO<sub>2</sub>, além deste são utilizados diversos outros semicondutores como o CdS, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que podem atuar como fotocatalisadores em processos de oxidação e redução

mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. No entanto, nem sempre a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade é alcançada, como por exemplo, o semicondutor CdS que mesmo sendo capaz de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, produzindo  $\text{Cd}^{2+}$  e enxofre, impossibilitando seu uso em processos de degradação [63,64].

Para obter-se um rendimento aceitável na reação fotocatalítica que se deseja realizar, deve-se levar em conta que a escolha adequada do semicondutor é primordial. Para tal, deve-se analisar a possibilidade de formação do par elétron-lacuna (par  $e'/h$ ) na superfície do semicondutor, no qual, é necessário que a energia incidida ( $h\nu$ ) seja igual ou superior ao *band gap* ( $E_g$ ) do semicondutor em questão [65]. Após a formação do par  $e'/h$ , o elétron ( $e'$ ) e a lacuna ( $h$ ) podem seguir diferentes caminhos, como exemplificado na Figura 4-4.

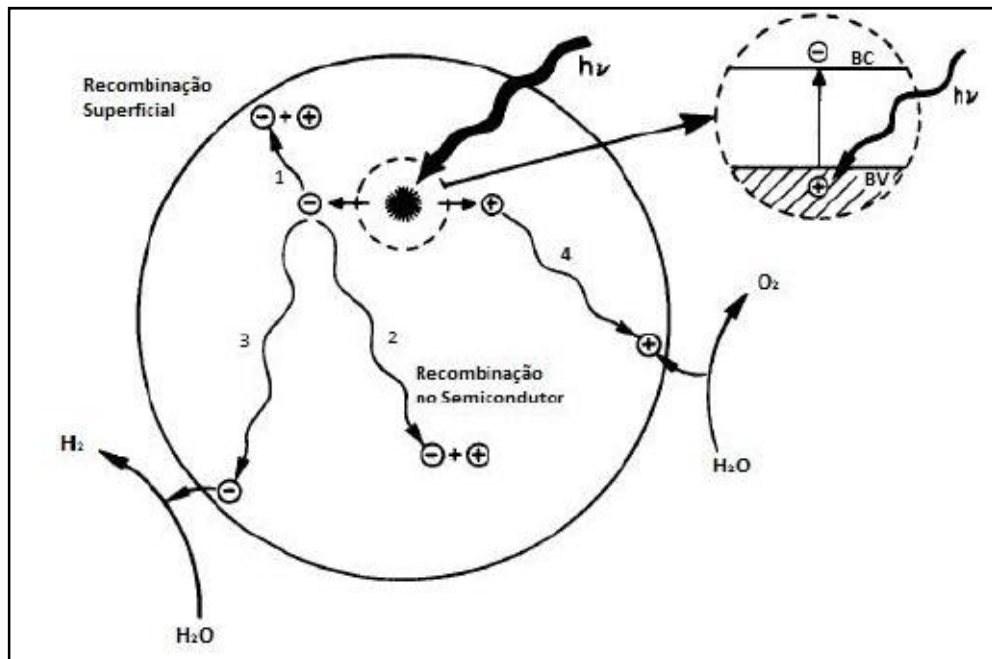


Figura 4-4. Excitação do semicondutor, gerando o par  $e'/h$  e algumas possíveis rotas de desexcitação. Fonte: LINSEBIGLER, LU e YATES, 1995 [66].

Os quatro caminhos representados na Figura 4.5 competem entre si, onde os caminhos 1 e 2 levam à recombinação do par formado seja na superfície (1) ou no interior (2) da partícula do semicondutor, não levando então à atividade fotocatalítica esperada. Já nos caminhos 3 e 4, tanto o elétron ( $e'$ ) quanto a lacuna ( $h$ )

fotoinduzidos migram até a superfície do semicondutor, para então, reagir com, por exemplo, moléculas de água na superfície do mesmo. Assim, a superfície do semicondutor pode doar elétrons reduzindo a água: íons hidrônio em hidrogênio – caminho 3; ou pode receber elétrons oxidando a água: água em oxigênio – caminho 4 [66].

A segunda característica a ser analisada, é a capacidade do semicondutor transferir elétrons fotoinduzidos para as espécies adsorvidas em sua superfície. Este fenômeno é regido pela posição da banda de energia do semicondutor e o potencial redox do adsorbato. Para ser aceito termodinamicamente, o potencial de redução da espécie acceptora deve ser menor (mais positivo) que o potencial da banda de condução do semicondutor, enquanto o potencial de redução da espécie doadora deve ser maior (menos positivo) que o potencial da banda de valência [70]. Isso é esquematizado na Figura 4-5, que mostra o diagrama de energia potencial para reações fotocatalíticas de quebra da água na presença de um catalisador genérico (reações *water-splitting*), em meio com pH zero, com relação a um eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

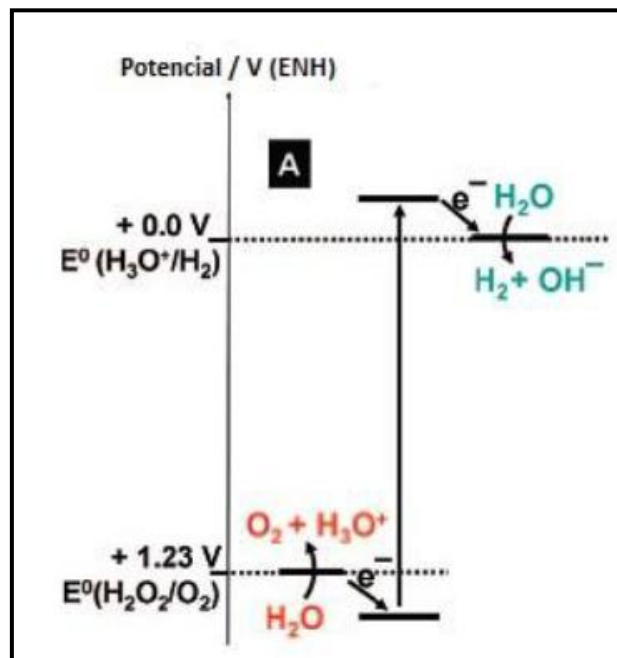


Figura 4-5. Diagrama de energia potencial de uma reação fotocatalítica de *water-splitting* a pH = 0. Fonte: Scheffer, 2011 [67].




Considerando tais características, surgem diversas possibilidades de semicondutores para as reações fotocatalíticas. Visto que o substrato de trabalho é a água, é necessária a utilização de catalisadores que abranjam a zona de energia potencial +1,23V a 0 V.

#### 4.7 Dióxido de Titânio

Segundo Osterloh (2008), atualmente  $\text{TiO}_2$ , titanatos, óxidos de zircônio, óxido de tântalo, tantalatos, óxidos de nióbio, entre outros, são os óxidos metálicos mais estudados [68]. Entre os óxidos citados, o  $\text{TiO}_2$  é amplamente utilizado por ser um material básico em nosso cotidiano, atuando tanto em purificação ambiental como em conversão fotoquímica da energia solar [69]. Além disso, não é tóxico e possui fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH.

O  $\text{TiO}_2$  existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookita, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de  $\text{O}_2$  em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores [70].

Tabela 4-1. Parâmetros estruturais das fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  [71].

FASES CRYSTALINAS	ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA (Z)	SIMETRIA - REPRESENTAÇÃO	PARÂMETROS DE REDE / Å	DENSIDADE $\text{g.cm}^{-3}$
Anatase	4	tetragonal 	a=b= 3,783 c= 9,510	3,895
Brookita	8	ortorrômbica 	a= 9,166 b=5,436 c= 5,135	4,123
Rutilo	2	tetragonal 	a=b= 4.593 c= 2.959	4,274

A fase anatase geralmente mostra maior fotoatividade quando comparada com as demais, apesar de apresentar maior *band gap*. A Tabela 4-1 mostra os parâmetros estruturais das formas cristalográficas do dióxido de titânio.

Conforme NI *et al.* (2007), a tecnologia de produção de hidrogênio da separação da água por fotocatalise utilizando-se TiO<sub>2</sub> nanométrico possui um grande potencial. Devido ao seu baixo custo e por ser ambientalmente correto, dessa forma a produção de hidrogênio solar está sendo considerada como uma economia do futuro <sup>[3]</sup>.

Atualmente a grande maioria das pesquisas estão focadas na síntese de filmes finos de TiO<sub>2</sub> aplicados à geração de hidrogênio pela decomposição fotocatalítica da água. Este fenômeno ocorre tanto por causa da separação dos gases (H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), como também devido aos efeitos de recombinação <sup>[18]</sup>.

#### **4.8 Sol – Gel**

O processo sol-gel permite a preparação de materiais em várias formas como materiais particulados, filmes finos, monólitos, entre outros, com propriedades desejáveis, como dureza, durabilidade química, resistência térmica e mecânica, com porosidades diferenciadas e elevado grau de pureza <sup>[72]</sup>.

A produção de materiais pelo processo sol-gel se dá de duas formas: pelo método coloidal, que se baseia na desestabilização de um sol, que é uma dispersão de partículas coloidais estável em uma fase líquida, para obter um gel por variação de pH e temperatura.

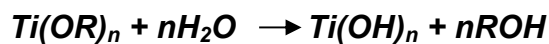
Neste procedimento pode-se utilizar como precursores alcóxidos metálicos como também espécies contendo ânions acetilacetonatos, oxalatos, acetatos, cloretos e nitratos metálicos a fim de se obter óxidos simples ou multicomponentes <sup>[71]</sup>. O processo de gelificação é, então, decorrente da agregação de partículas e ocorre à medida que o sol envelhece. O outro processo consiste da polimerização de um composto precursor hidrolisado, resultando em um gel polimérico. Nos dois casos o gel é formado por uma fase sólida, um reticulado tridimensional e contínuo, impregnado por uma fase líquida <sup>[72]</sup>.

Os alcóxidos metálicos apresentam ligação do tipo metal-oxigênio-carbono e sua fórmula geral é:



No processo sol-gel para síntese de  $TiO_2$  geralmente utiliza-se uma solução de tetraalcóxido de titânio ( $Ti(OR)_4$ ) em um solvente orgânico, como um álcool, e por reações de hidrólise forma-se um sol. Simultaneamente ocorrem reações de policondensação que levam à estruturação do sol formando um gel. O mecanismo sol-gel pode, portanto, ser dividido em duas etapas, como segue abaixo.

A hidrólise do grupo alcóxido, com a formação de grupos do tipo  $Ti-OH$ , que ocorre devido à substituição nucleofílica de grupamentos alcóxido ( $O-R$ ) por grupos hidroxila ( $O-H$ ) [70]:

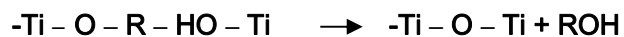


E a condensação do grupo  $Ti-OH$ , que produz ligações  $Ti-O-Ti$  e subprodutos ( $H_2O$  ou  $ROH$ ), levando a formação de um gel [72]:

Reação de condensação aquosa



ou reação de condensação alcoólica



onde R representa um grupo alquil.

Neste mecanismo apenas a primeira etapa é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo relativamente complexo. Além disso, forma-se, intermediariamente, o grupamento (-Ti-O-Ti-), que posteriormente conduz à formação do dióxido de titânio amorfo. Nesta proposição mecanística, o precursor alcóxido passa pela sequência de oligômero, polímero, colóide, sol e termina finalmente como uma estrutura solidificada [73-74].

As características e propriedades do produto final dependem de vários fatores que afetam as reações de hidrólise e condensação, como: pH, temperatura e tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza e concentração de catalisadores ácidos ou básicos, razão molar entre a H<sub>2</sub>O e o alcóxido, temperatura e tempo de envelhecimento e secagem. Com o controle destes parâmetros é possível variar a estrutura, morfologia e as propriedades do material.

O sol obtido pode ser utilizado para a preparação de filmes finos. A obtenção destes filmes deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol permanecer baixa, entre 2 e 10 cP. Se a viscosidade aumenta, o sol se transforma em um gel úmido. Este, por sua vez pode ser submetido à secagem controlada, podendo formar materiais porosos ou pós nanoparticulados, ainda com uma certa quantidade de água e espécies orgânicas. O tratamento térmico é usado para eliminar os radicais indesejáveis, controlar a porosidade, a estrutura e a morfologia destes materiais.

#### **4.9 Dip-coating**

Para a confecção dos filmes pelo processo de imersão é utilizado um equipamento que permite que os substratos sejam presos ao braço do aparelho, controlando assim a velocidade e o tempo de imersão. A Figura 4-6 apresenta um desenho esquemático do aparelho de imersão.

De forma a se aperfeiçoar a qualidade dos filmes formados e o processo de deposição, buscou-se o melhor valor de velocidade de retirada do substrato da solução que forneceu filmes transparentes e com maior aderência.

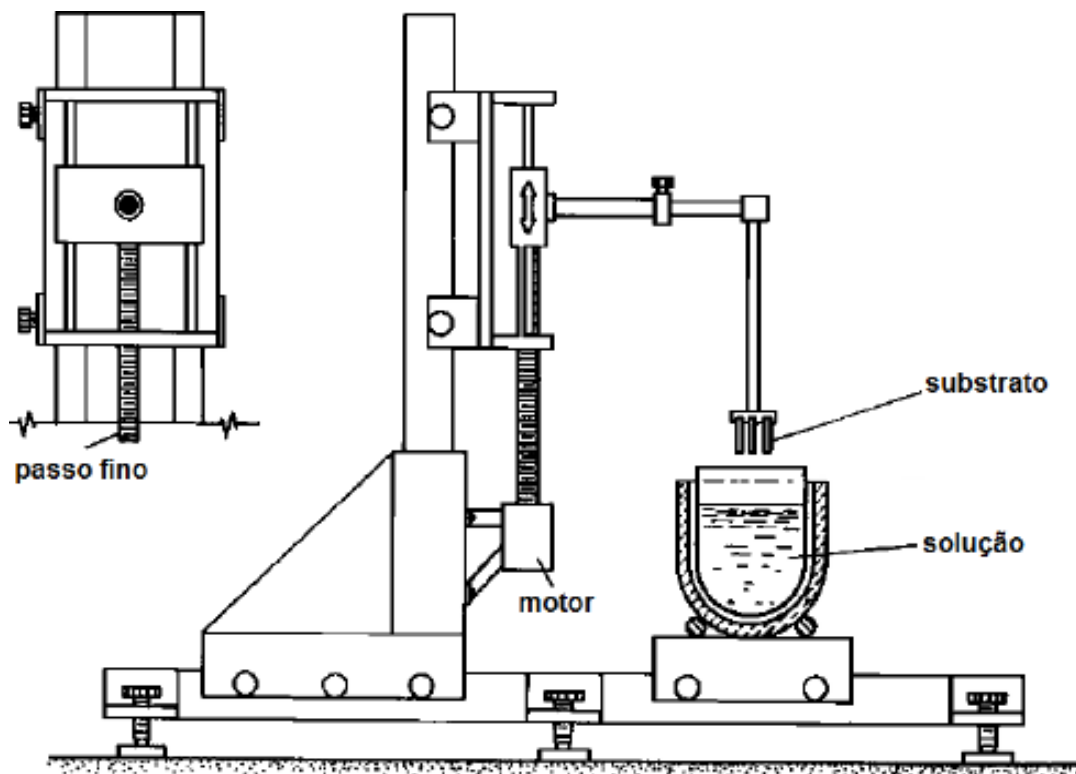


Figura 4-6. Desenho esquemático de um equipamento de *dip-coating* <sup>[75]</sup>.

A Figura 4-7 esquematiza os estágios envolvidos no método de deposição por *dip-coating*.

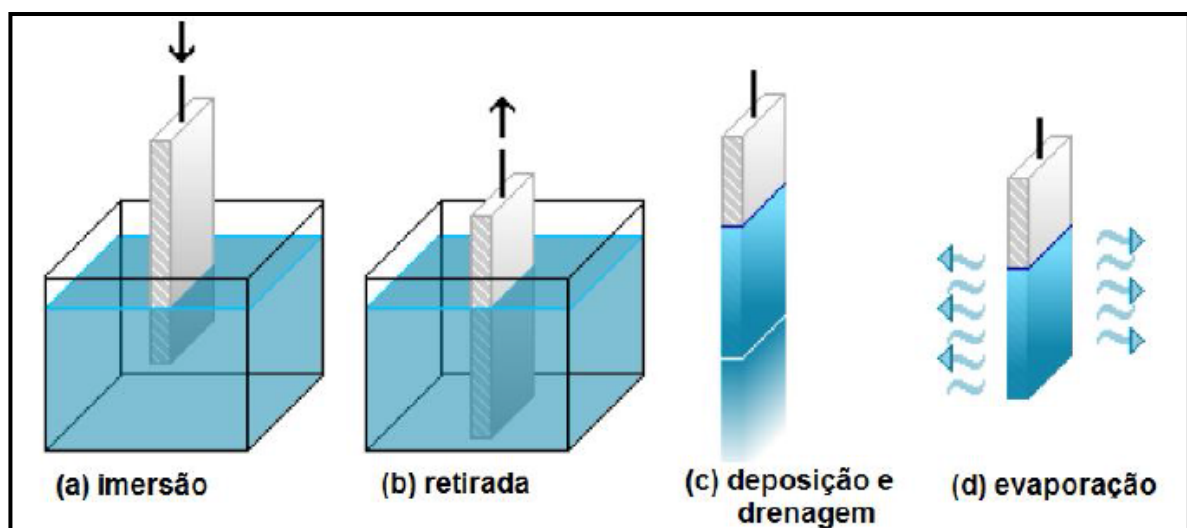


Figura 4-7. Representação esquemática do processo de deposição pela técnica de *dip-coating* <sup>[75]</sup>.



Muitos grupos de pesquisa desenvolveram métodos para fazer melhores fotoanodos de TiO<sub>2</sub>. Vários métodos foram introduzidos para depositar filmes de TiO<sub>2</sub> incluindo anodização [76], deposição química de vapor [77] e sol-gel [78]. Entre os diferentes métodos de deposição de filmes, sol-gel de revestimento por imersão é o mais simples, mais barato e mais conveniente.

O revestimento por imersão tem sido utilizado consideravelmente para a preparação de filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> [79-81]. Os resultados experimentais já obtidos mostraram que a preparação do filme de TiO<sub>2</sub> pela técnica de *dip-coating* precisa controlar a morfologia, a espessura do filme e a transformação da fase anatase para a fase rutilo [79-82].

Sabe-se que as propriedades físicas do TiO<sub>2</sub> dependem fortemente do método de deposição e das temperaturas de calcinação. Em geral filmes de TiO<sub>2</sub> transformam-se a partir da fase amorfa de anatase para rutilo através do aumento da temperatura de queima. Há relatos sobre a dependência da temperatura sobre a estrutura e propriedades ópticas [83].

Na deposição de filmes finos a viscosidade e um parâmetro crítico, pois influência diretamente na espessura dos filmes obtidos, afetando a sua microestrutura e propriedades ópticas. Além disso, espessuras elevadas induzem à formação de trincas no filme durante o tratamento térmico [84].

#### **4.10 Secagem**

O processo de secagem é um procedimento muito importante na preparação de materiais, pois define a textura, fase cristalina e morfologia dos mesmos. Durante uma secagem, ocorre a remoção do líquido contido nos poros do material e uma retração devido às forças capilares. O material pode ser considerado seco quando não ocorre mais perda de peso com o aumento da temperatura. Existem vários tipos de secagem, como secagem controlada [85], hipercrítica [76], liofilização [86], entre outras.

Na secagem controlada, o material é colocado em um forno onde a rampa e o patamar de temperatura são pré-estabelecidos, podendo originar materiais com porosidade variável, de acordo com o método de síntese.

#### **4.11 Tratamento Térmico**

A temperatura em que a transição da fase anatase para a fase rutilo é observada depende de uma série de parâmetros e por isso as literaturas trazem intervalos de temperaturas diferentes.

A titânia, na forma alotrópica de rutilo, aparece em altas temperaturas e o anatase em baixas temperaturas. Para fins práticos é muito mais difícil obter a fase anatase, pois uma vez formado o rutilo, este não se transforma em anatase <sup>[87]</sup>.

A transformação da fase anatase para rutilo, termodinamicamente estável, não tem uma temperatura de transformação definida. A fase anatase apresenta uma transformação de fase gradual, cuja temperatura é altamente dependente de numerosos parâmetros relacionados com a natureza do material, o tratamento térmico e método de medição <sup>[88]</sup>, tais como a temperatura e o tempo de tratamento térmico, a atmosfera, composição química intrínseca (pureza das matérias-primas);

- contaminação extrínseca (de processamento);
- homogeneidade química (por exemplo, a segregação);
- homogeneidade microestrutural (precipitação em contorno de grão);
- homogeneidade térmica durante o aquecimento (resultantes de tamanho da amostra e forma);
- fase mineralógica;
- distribuição de tamanho de partícula e dos aglomerados;
- morfologia dos grãos e aglomerados.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5-1 apresenta a metodologia utilizada neste trabalho para a síntese e caracterização dos fotoeletrodos de dióxido de titânio.

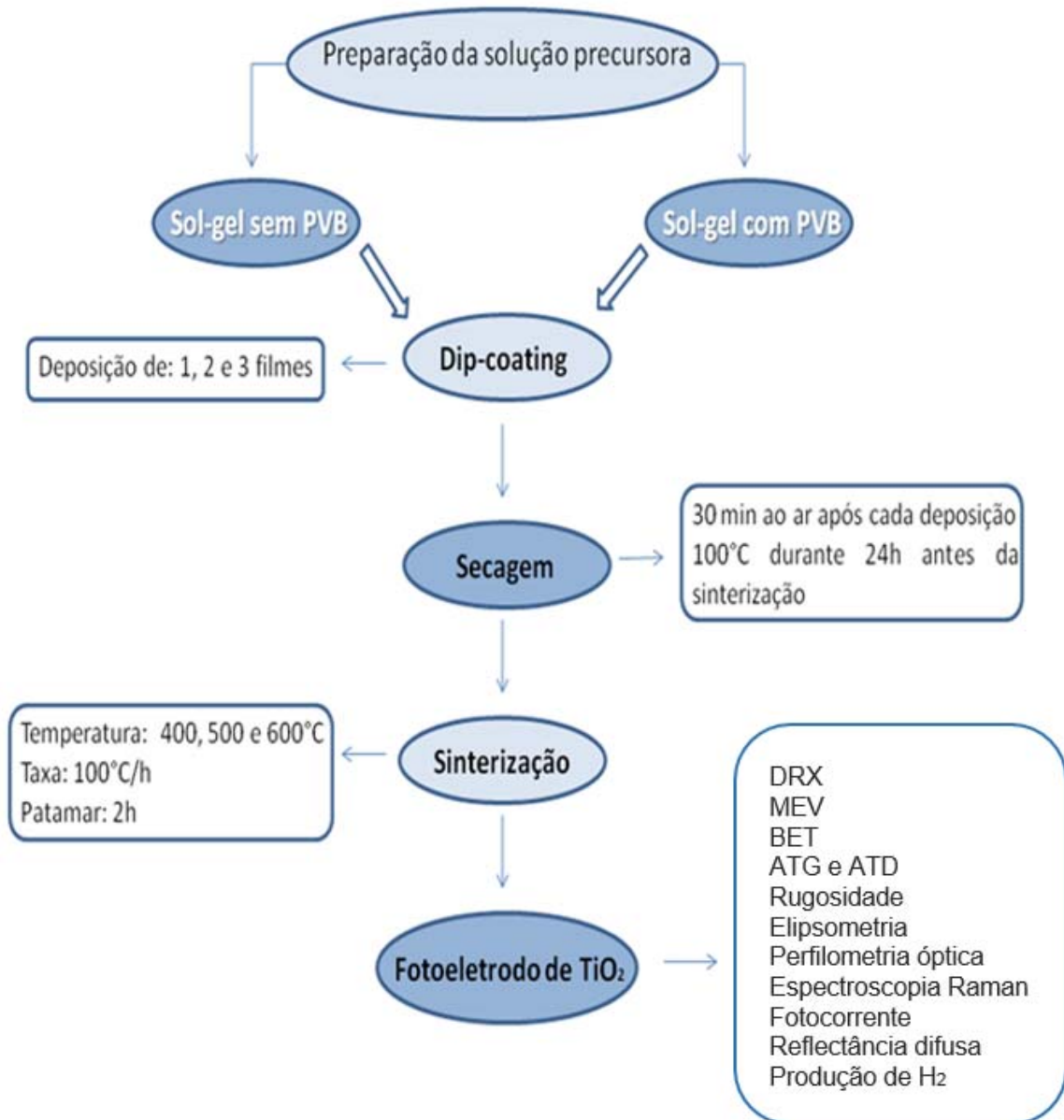


Figura 5-1. Fluxograma esquemático da metodologia utilizada neste trabalho.

## 5.1 Materiais

A Tabela 5-1 indica os compostos químicos utilizadas para a síntese dos fotoeletrodos sintetizados neste trabalho.

Tabela 5-1. Substâncias utilizadas e sua função na síntese dos fotoeletrodos.

Substâncias	Função
Propóxido de titânio	Precursor
Ácido acético	Catalisador
Etanol anidro	Solvente
Acetilacetona	Estabilizador
Triton X-100	Surfactante
Polivinilbutiral (PVB)	Ajuste da viscosidade

### 5.1.1 Método de Síntese dos Fotoeletrodos de $\text{TiO}_2$

**a) Preparação da solução precursora:** O primeiro sistema sol-gel estudado foi preparado adicionando-se ácido acético ao precursor propóxido de titânio (relação de volume 1:1), 8 mL de etanol anidro, 0,8 mL de acetilacetona e 0,1 mL de Triton X-100. Esta solução foi mantida sob agitação durante 3 horas em um ambiente escuro para completar as reações de hidrólise e condensação, similarmente como realizado por Alves *et al.* 2009 <sup>[89]</sup>. Com o objetivo de avaliar o efeito do aumento da viscosidade da solução nas características do filme formado, foi preparado um segundo sistema sol-gel utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente entretanto, 0,316g de PVB (polivinilbitiral, fornecedor Kuraway) foram dissolvidas em 8 mL de etanol anidro e então, adicionados aos outros reagentes já misturados. Foram adicionados 0,1% de PVB em relação a massa molecular de titânio na solução, percentuais mais

elevados do espessante não foram dissolvidos adequadamente no solvente, além de formarem um gel bastante denso quase que instantaneamente após a adição.

**b) Deposição de filmes por *dip-coating*:** Placas de vidro contendo uma fina camada condutiva de FTO (Xop Física) de dimensões 2cm x 1cm e condutividade de  $8\Omega$  foram utilizadas como substratos para a deposição dos filmes. Os substratos vítreos foram limpos previamente utilizando-se uma solução de acetona e água a 80 %v/v. Os substratos foram mergulhados completamente nesta solução de acetona e levados a um banho ultrassônico por 15 minutos. Após, o substrato foi seco com um papel delicado e absorvente.

Após 3 horas de envelhecimento cada sistema sol-gel foi então depositado sobre o substrato de vidro previamente limpo utilizando-se a técnica de *dip-coating* (*Compact DipMaster 50 Dip Coater*). Os substratos foram imersos no sistema sol-gel com uma velocidade de 50 mm/min, mantidos imersos durante 30 segundos e removidos com a mesma velocidade de imersão. Para os filmes com 2 e 3 camadas um período de 30 minutos foi utilizado como intervalo entre as sucessivas deposições.

**c) Tratamento térmico:** O processo de tratamento térmico dos filmes depositados por *dip-coating* ocorreu em um forno elétrico tipo mufla (SANCHIS). As temperaturas de tratamento térmico foram 400, 500 e 600°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 100 °C/h e tempo de patamar de 2h.

## **5.2 Métodos de Caracterização**

Após a obtenção dos fotoeletrodos os mesmos foram caracterizados através de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (método BET), análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD), rugosidade, elipsometria espectroscópica, perfilometria óptica, espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa, fotocorrente e produção de hidrogênio.

### 5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas com o objetivo de detectar as estruturas cristalinas e tamanho de cristalito presentes nos fotoeletrodos obtidos. Para tanto utilizou-se um difratômetro da marca Philips, modelo X'PERT com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , operando com uma tensão de 50 KV e corrente de 40 mA, velocidade de  $0.05^\circ/1\text{s}$  em uma faixa de  $20$  a  $80^\circ$ . Foi utilizada uma janela de 15mm e fendas de divergência e anti-espalhamento de  $1^\circ$ .

A fase cristalina das amostras foi determinada através de difração de raios X (Philips X'Pert). O tamanho de cristalito das amostras foi calculada utilizando a Equação de Scherrer (Equação 5.1) <sup>[90]</sup>.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde:  $L$  é o tamanho de cristalito;  $K$  é uma constante cujo valor utilizado neste trabalho foi 0,79 <sup>[91]</sup>;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X utilizados;  $\beta$  é a largura do pico mais intenso medido à meia altura e  $\theta$  é o ângulo de difração deste pico.

A fração em massa da fase rutilo ( $\chi_{\text{rutilo}}$ ) determinada a partir da análise do pó do sistema preparado com e sem PVB, tratado termicamente a  $400$ ,  $500$  e  $600^\circ\text{C}$  foi calculada utilizando-se a Equação 5.2 <sup>[91]</sup>, utilizando-se os valores de intensidade do pico de rutilo (110) a  $27,355^\circ$  e os de anatase (101) a  $25,176^\circ$ .

$$\chi_{\text{rutilo}} = \frac{1}{1 + K \left( \frac{I_A}{I_R} \right)} \quad \text{Equação 5.2}$$

Onde  $I_A$  é o valor da intensidade do pico mais intenso da fase anatase,  $I_R$  é o valor da intensidade do pico mais intenso da fase rutilo. A constante  $K$  utilizada foi 0,79 <sup>[91]</sup>.

## 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O aspecto morfológico da superfície dos fotoeletrodos foi observado através de microscópio de varredura eletrônica (MEV - Hitachi, TM 3000), operando com uma tensão de 15 kV. As amostras foram fixadas em um porta-amostras utilizando-se uma fita dupla face de carbono. A análise da composição química elementar dos fotoeletrodos foi realizada por uma sonda EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) acoplada ao microscópio eletrônico.

## 5.2.3 Determinação da Área Superficial

A área superficial específica (Nova 1000e, Quantachrome) foi determinada a partir da análise do pó do sistema sintetizado, com e sem PVB, tratado termicamente a 400, 500 e 600°C, através da técnica de adsorção de N<sub>2</sub> em temperatura de -196°C (utilizando-se nitrogênio líquido) empregando-se o método matemático de Brunauer, Emmet e Teller (BET). As amostras foram previamente secas a 250°C por 4h em vácuo.

## 5.2.4 Análise Térmica

O comportamento térmico dos sistemas sol-gel preparados (com e sem PVB) previamente secos em estufa a 100°C por 24h, foi avaliado utilizando-se análise termogravimétrica (ATG) e análise termodiferencial (ATD) (Mettler-Toledo, ATG/SDTA 851e). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e vazão de 40 L/min de ar sintético, entre 30 a 1000°C.

## 5.2.5 Rugosidade

A rugosidade é o conjunto de irregularidades, pequenas saliências (picos) e reentrâncias (vales), que caracterizam uma superfície. Há várias formas de medir a rugosidade de um filme.

A rugosidade  $R_a$  (Figura 5-2) é o tipo de rugosidade mais conhecido e utilizado, e é definida como a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de

afastamento vertical ( $y_n$ ), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição ( $l_m$ ), onde  $n$  é o número de pontos considerados. Este parâmetro fornece uma boa descrição geral da variação de altura da superfície.

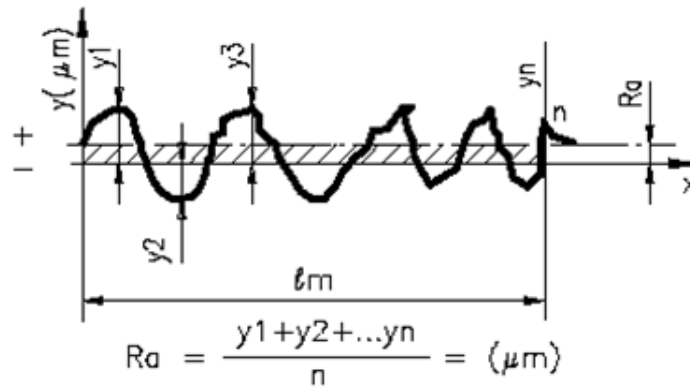


Figura 5-2. Exemplo de determinação de perfil de rugosidade  $R_a$  [92].

A rugosidade ( $R_a$ ) das amostras foi medida utilizando-se um Rugosímetro SJ-400 (Mitutoyo), com uma ponteira que faz uma varredura da superfície do fotoeletrodo em uma área de  $0,01 \mu m^2$ . As medidas foram realizadas em 3 áreas diferentes para cada filme analisado e através desses valores determinou-se o valor médio  $R_a$ .

### 5.2.6 Elipsometria Espectroscópica

A elipsometria é uma técnica óptica capaz de medir a mudança no estado de polarização da luz monocromática refletida ou transmitida pela superfície de um material. Após a reflexão, a polarização desta luz frequentemente se torna elíptica e modificações em sua diferença de fase ( $\Delta$ ) e amplitude ( $\psi$ ) podem ser detectadas [93].

A Figura 5-3 mostra a configuração óptica típica de um equipamento de elipsometria. Neste arranjo, um feixe de luz após passar por um polarizador, incide sobre a superfície da amostra em um ângulo determinado. Após a reflexão, o feixe passa por um analisador rotatório e emerge como uma função periódica



atravessando um monocromador e, por fim, uma fotomultiplicadora fornece os valores de intensidade e amplitude do feixe como função do comprimento de onda ou energia.

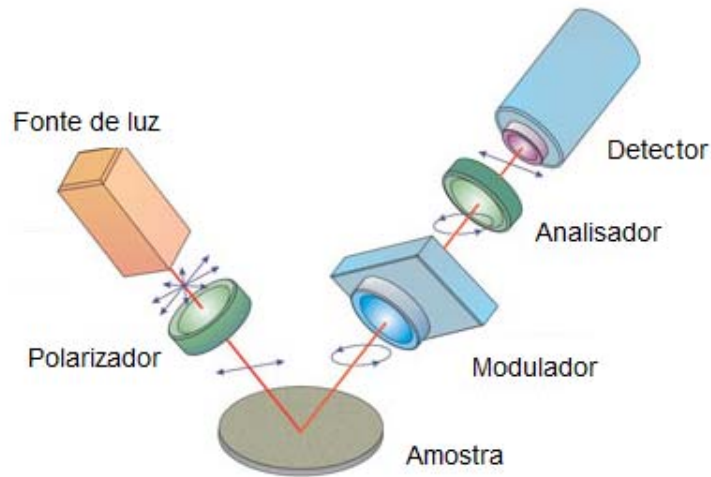


Figura 5-3. Configuração óptica de um elipsômetro <sup>[93]</sup>.

A partir da construção de um modelo óptico adequado é possível avaliar propriedades que incluem constantes ópticas tais como índice de refração ( $n$ ), coeficiente de extinção ( $K$ ), o índice de refração complexo, a constante dielétrica complexa e o coeficiente de absorção.

Através de modelamentos matemáticos específicos é possível, utilizando-se os espectros gerados, determinar os valores de *band gap*, tamanho de partículas, estrutura de fases, espessura e rugosidade. A teoria e formalismos mais detalhados que envolvem essa técnica podem ser encontrados no trabalho de H. Fujiwara <sup>[93]</sup>. Neste trabalho, para a determinação do *band gap* foi gerado um gráfico  $K$  versus energia (eV), com auxílio do software próprio do equipamento, onde a energia de *band gap* corresponde ao máximo valor de  $K$ .

Para medir a espessura e o *band gap* dos fotoeletrodos cujos filmes eram suficientemente transparentes foi utilizado um Elipsômetro Espectral SOPRA GES-5E/ IRSE, com iluminação de lâmpada de xenônio. As demais amostras opacas tiveram sua espessura avaliada por perfilometria óptica e o *band gap* por espectroscopia de reflectância difusa.

### 5.2.7 Perfilometria óptica

As medidas de espessura por perfilometria óptica se baseiam nas medidas de interferência óptica, causadas por deslocamentos na linha de base na direção z (vertical), utilizando os princípios do interferômetro de Michelson. De maneira geral, uma fonte de luz gera um feixe que é dividido por um semi-espelho, então parte do feixe incide em uma referência plana e é refletida na direção do detector, a outra parte do feixe incide na amostra e é então refletida para o detector, a diferença de caminho óptico entre os dois feixes e a mudança na frente de onda ocasionada pelo contorno das superfícies de reflexão produz um padrão de interferência que é percebido pelo detector. O padrão de interferência está relacionado com as informações relativas à altura (espessura) da amostra. A resolução em altura do interferômetro óptico pode chegar a valores inferiores a um nanômetro (1 nm).

As amostras opacas que não puderam ter sua espessura determinada por elipsometria foram analisadas por perfilometria óptica (Perfilômetro Óptico Contour GT-K 3D, Bruker). Antes da realização da análise foi necessário realizar um corte no filme e destacá-lo para expor áreas do substrato não recobertas com o filme a fim de medir com maior precisão a diferença de altura entre o substrato e o filme.

### 5.2.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é muito útil na caracterização de sistemas inorgânicos, pois as energias vibracionais das ligações metal – não-metal se situam na região entre 100 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , facilmente identificáveis por esta técnica. Outro fator relevante na aplicação desta técnica em materiais inorgânicos é que polimorfos de um mesmo composto frequentemente apresentam espectros Raman bastante distintos, como é o caso das fases anatase e rutilo do  $\text{TiO}_2$ . Desta maneira, a espectroscopia Raman pode ser utilizada como técnica de análise complementar à difração de raios X.

A fase anatase apresenta 6 modos de vibrações Raman de primeira ordem (Figura 5-4) localizados em 141,18; 154,46; 381,78; 503,72; 526,92 e 653,63  $\text{cm}^{-1}$ . Apenas as vibrações a 141,18 e 381,78  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao movimento dos átomos de titânio e as demais, às vibrações dos átomos de oxigênio <sup>[94]</sup>.

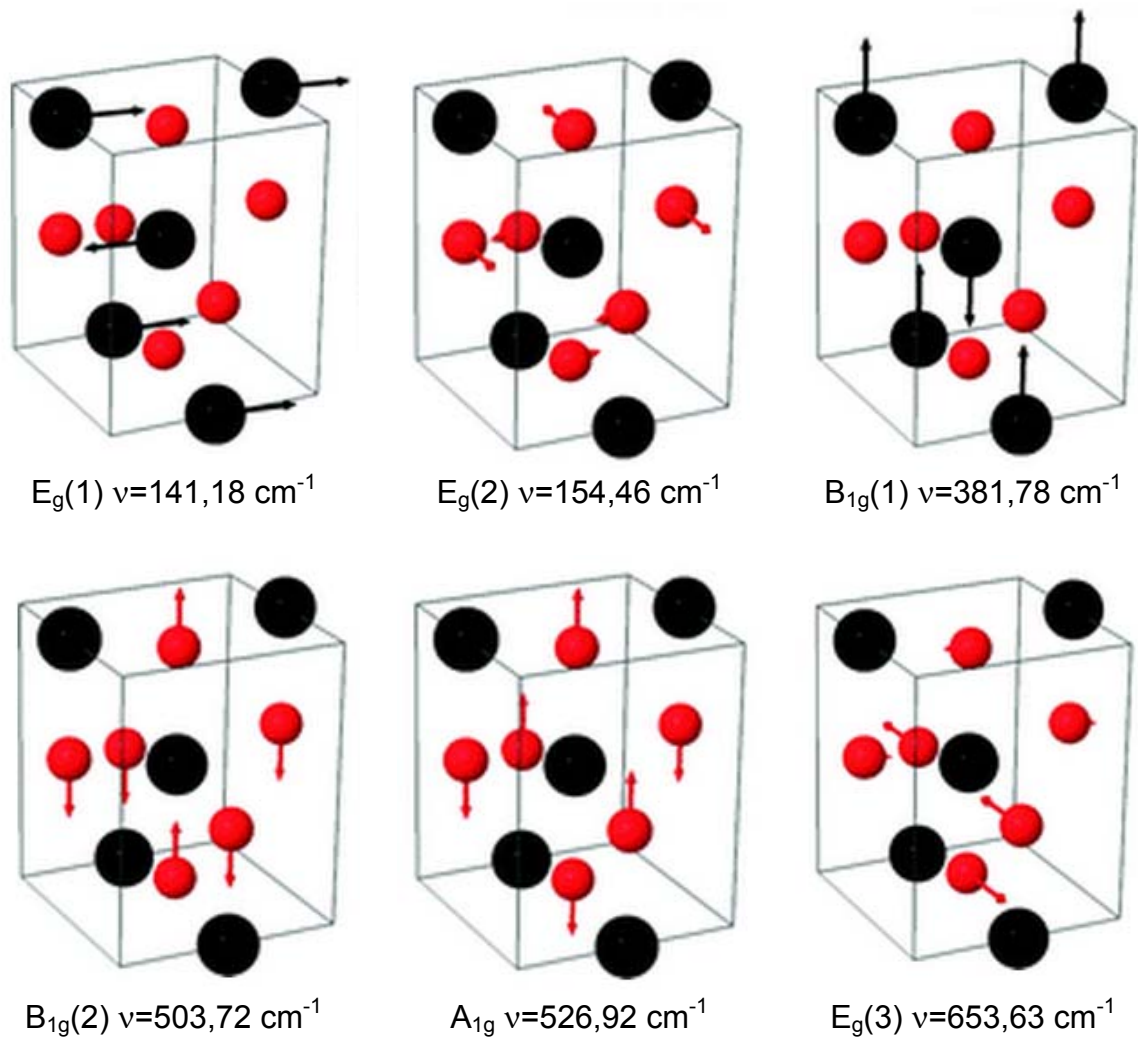


Figura 5-4. Esquema representativo dos modos de vibrações Raman da fase anatase. As esferas escuras representam os átomos de titânio e as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio. As setas representam as amplitudes e direções das vibrações <sup>[94]</sup>.

A fase rutilo, por sua vez, apresenta apenas 4 modos de vibrações Raman de primeira ordem (Figura 5-5) localizados em 141,18; 466,28; 614,52 e 819,15  $\text{cm}^{-1}$ , associadas puramente às vibrações dos átomos de oxigênio <sup>[94]</sup>.

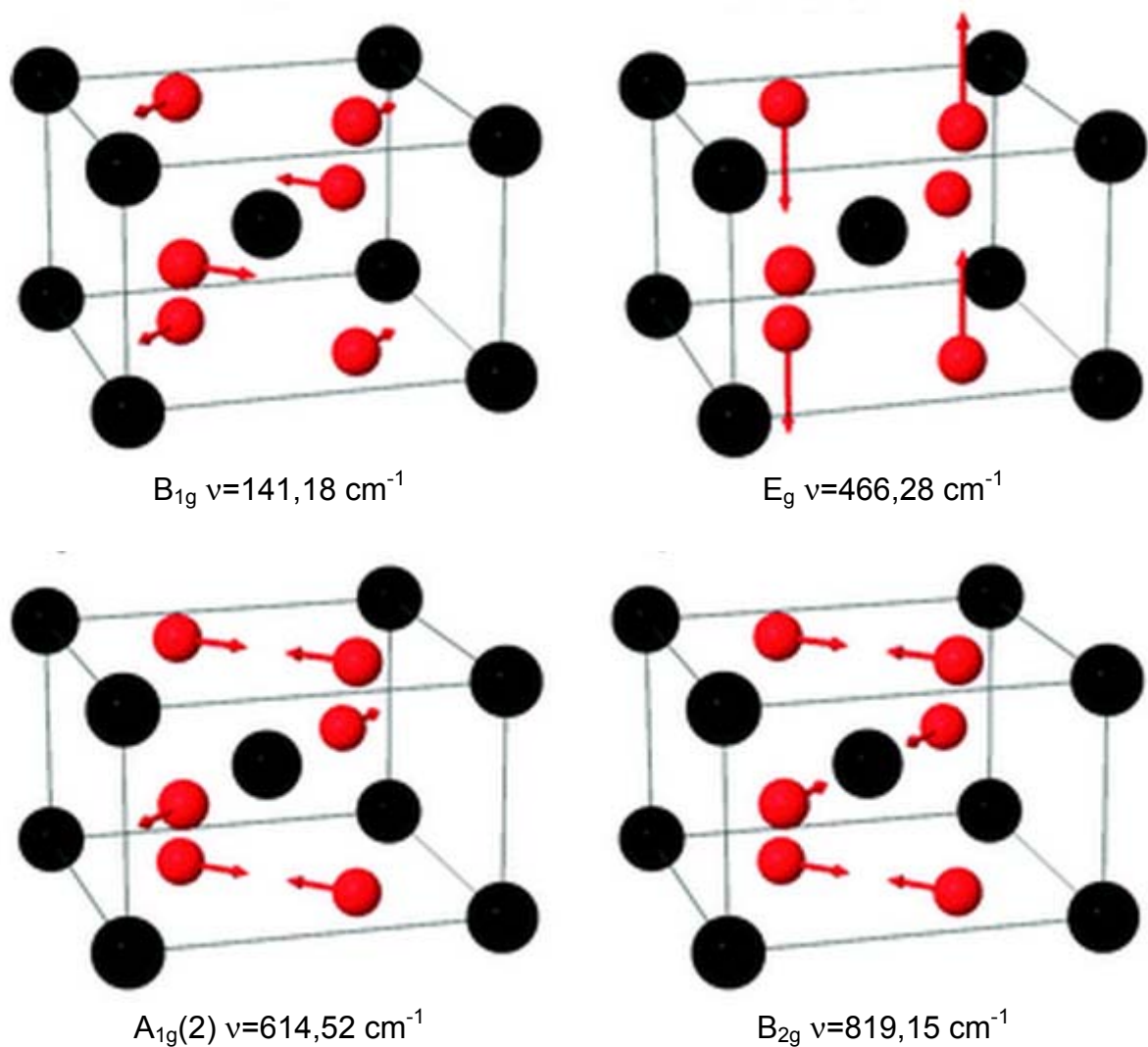


Figura 5-5. Esquema representativo dos modos de vibrações Raman da fase rutilo. As esferas escuras representam os átomos de titânio e as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio. As setas representam as amplitudes e direções das vibrações <sup>[94]</sup>.

A análise dos fotoeletrodos por espectroscopia Raman (Renishaw Invia) foi feita diretamente sobre os filmes de  $\text{TiO}_2$  em 5 pontos diferentes da amostra, sem prévia preparação, utilizando-se um laser de comprimento de onda de 532 nm em temperatura ambiente.

### 5.2.9 Fotocorrente

Um fóton que incide sobre um material semiconductor fornece um valor determinado de energia para os elétrons que se situam na banda de valência. Se

essa energia for superior ao *band gap* do material este elétron passa para a banda de condução tornando-se livre para se mover pelo semiconductor. Submetendo este semiconductor a uma diferença de potencial os elétrons que estão na banda de condução passam a se movimentar em uma direção privilegiada, gerando assim corrente elétrica (fotocorrente).

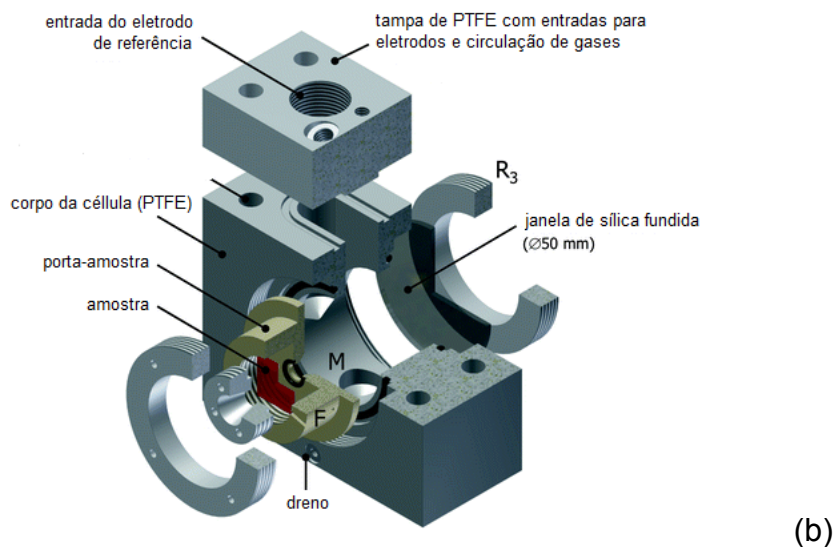
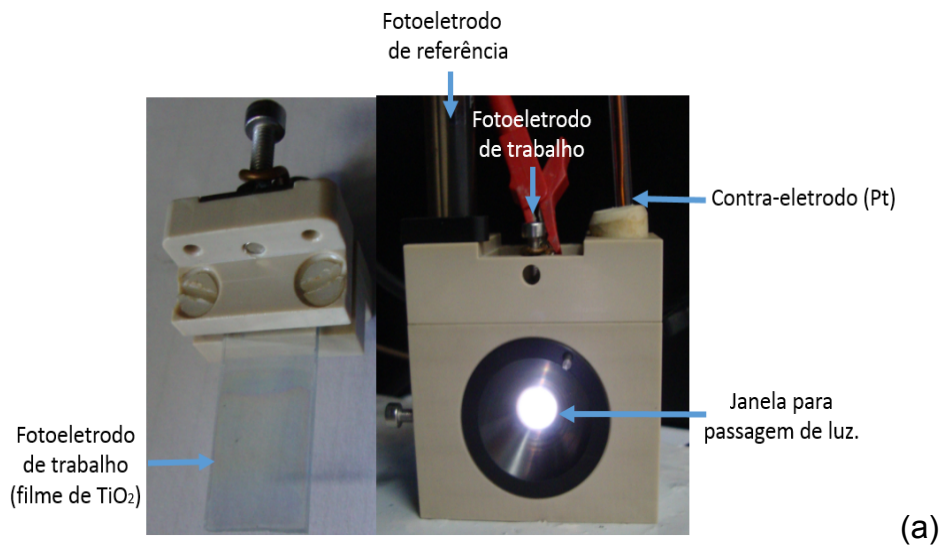


Figura 5-6. Célula fotoeletroquímica utilizada:(a) célula e eletrodos utilizados; (b) detalhes da célula utilizada.

A fim de se conhecer o comportamento fotoeletroquímico do sistema, realizou-se uma voltametria linear (Potenciostato Autolab, Metrohm) utilizando-se um sistema de 3 eletrodos. Para a realização das medidas de fotocorrente foi

utilizada uma solução eletrolítica de 1M KOH, o filme de TiO<sub>2</sub> obtido sob o substrato de vidro com FTO foi utilizado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina serviu como contra-eletrodo e, como eletrodo de referência, utilizou-se um eletrodo Ag/AgCl/3M-KCl. O potencial aplicado foi de -0,6 a 0,6 V, com uma taxa de varredura de 50 mV/s. As medidas foram feitas no escuro e sob iluminação utilizando um simulador de luz solar (LOT-QuantumDesign), com uma intensidade correspondente a 1,5 AM (1sun, 1.000 W/m<sup>2</sup>) [95-96], em uma célula eletroquímica representada na Figura 5-6.

### 5.2.10 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

A técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy – DRS) na faixa do UV-Vis possibilita a determinação do valor da energia do *band gap* de semicondutores. A sua determinação pode ser efetuada utilizando-se diferentes métodos, sendo que a forma como será obtido seu valor depende do tipo de amostra (pó ou filme) e de características como espessura e tamanho dos cristais. Um modelo muito utilizado é o de Kubelka e Munk, baseado no pressuposto de que a refletância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento da luz por uma superfície. Kubelka e Munk desenvolveram uma expressão simples (Equação 5.3) que transforma os dados de refletância difusa em absorbância.

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Equação 5.3}$$

onde R é o valor de refletância em comprimento de onda específico, e  $\alpha$  e S são os coeficientes de absorbância e espalhamento, respectivamente. Comumente, eleva-se a razão  $\alpha/S$  ao quadrado, no intuito de ampliar a região a ser observada no gráfico.

Para semicondutores como o TiO<sub>2</sub>, que apresentam um *band gap* definido, o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) depende da energia do fóton ( $h\nu = hc/\lambda$ ) conforme a Equação 5.4.

$$\alpha = \frac{\sqrt{hv - E_g}}{hv} \quad \text{Equação 5.4}$$

Neste caso, é esperado que a primeira derivada da reflectância divirja para  $\lambda_g = hc/E_g$ . Desta forma, a expressão matemática pode ser apresentada pela Equação 5.5.

$$E_g = hv_g = h \frac{c}{\lambda_g} = \frac{1240}{\lambda_g} \quad \text{Equação 5.5}$$

onde  $h$  é a constante de Plank ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s),  $v_g$  é a frequência da transição  $B_V \rightarrow B_C$  e,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $\sim 3 \times 10^8$  m/s).

Desta maneira, o valor do *band gap* dos fotoeletrodos foi determinado utilizando-se os dados de refletância difusa, cujas medidas foram coletadas na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm por um espectrofotômetro Agilent Cary 5000 utilizando-se uma esfera integradora.

### 5.2.11 Produção de Hidrogênio

As reações fotocatalíticas para a produção de hidrogênio através de irradiação solar foram realizadas em um reator fotoquímico de quartzo com parede dupla sob agitação magnética contínua, conforme Figura 5-7.

Cada fotoeletrodo foi fixado no interior do reator de quartzo e submerso em uma solução de água/etanol com uma proporção de 1,0/0,25 (v/v). Antes da irradiação, o reator foi desaerado por borbulhando de argônio sob vácuo durante 20 min. A temperatura do sistema reacional foi mantida em 25°C. A lâmpada de Xe com 250 W (Scientech Inc.) foi utilizada como fonte de luz. O gás hidrogênio produzido foi quantificado utilizando um cromatógrafo de gás Shimadzu GC-SPL 2014ATF com uma coluna de peneira molecular de 5A, o qual foi equipado com um detector de condutividade térmica e argônio como gás de arraste. A evolução da produção de H<sub>2</sub> foi monitorizada coletando-se alíquotas de 500 µL do gás em intervalos de 30 minutos durante 3 horas. Para cada amostra de gás coletado foi

utilizado uma seringa Hamilton com uma válvula (modelo 1005SL Sample Lock Syringe) que foi conectada através de um septo na tampa do reator.

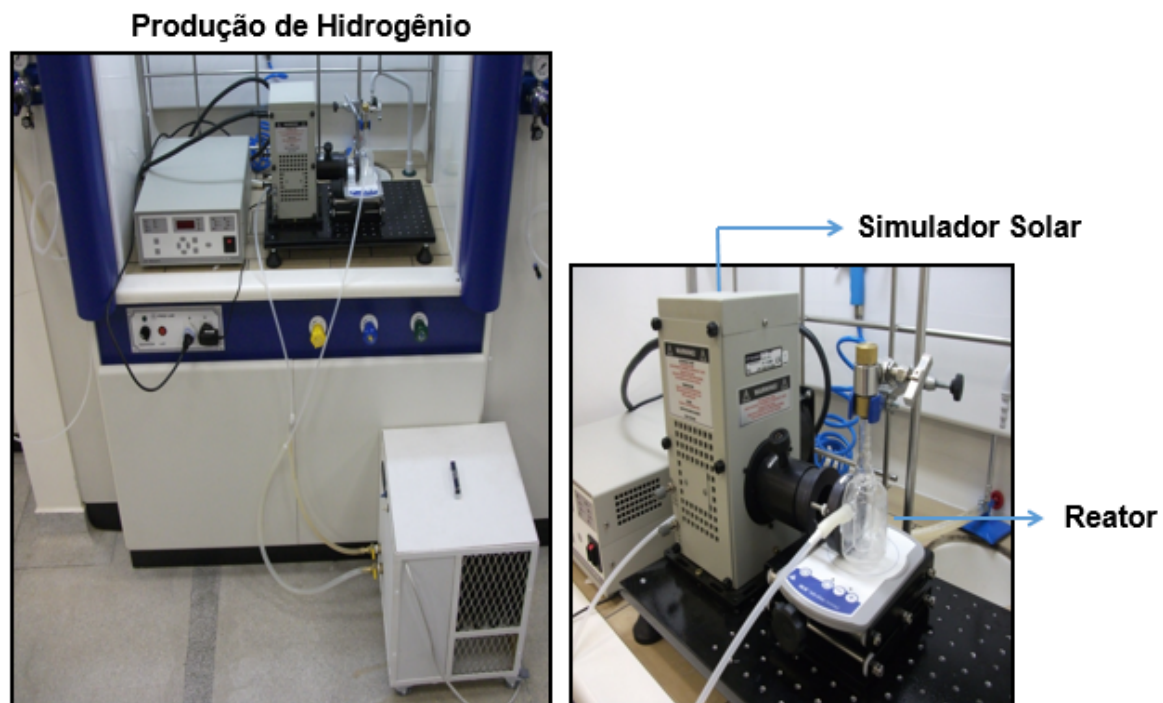


Figura 5-7. Reator fotoeletroquímico utilizado para produção de hidrogênio.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Obtenção de $TiO_2$ por sol-gel

A Figura 6-1 apresenta a variação de massa com o aumento da temperatura durante o ensaio de análise térmica do sol-gel com PVB antes do tratamento térmico.

Pela análise da curva termogravimétrica (ATG), nota-se uma constante perda de massa até aproximadamente 570°C. Estas variações de massa podem ser associadas à decomposição do etanol, ácido acético e acetilacetona até a temperatura de 200°C e do Triton X-100 e do polivinilbutiral (PVB) entre as temperaturas de 200 a 400°C [97-99]. Por último, acima de 450°C e até aproximadamente 600°C, há a decomposição do propóxido de titânio, associada a um pico intenso em 520°C na curva da análise termodiferencial [100]. Acima de 600°C, não foi mais observada perda de massa significativa.

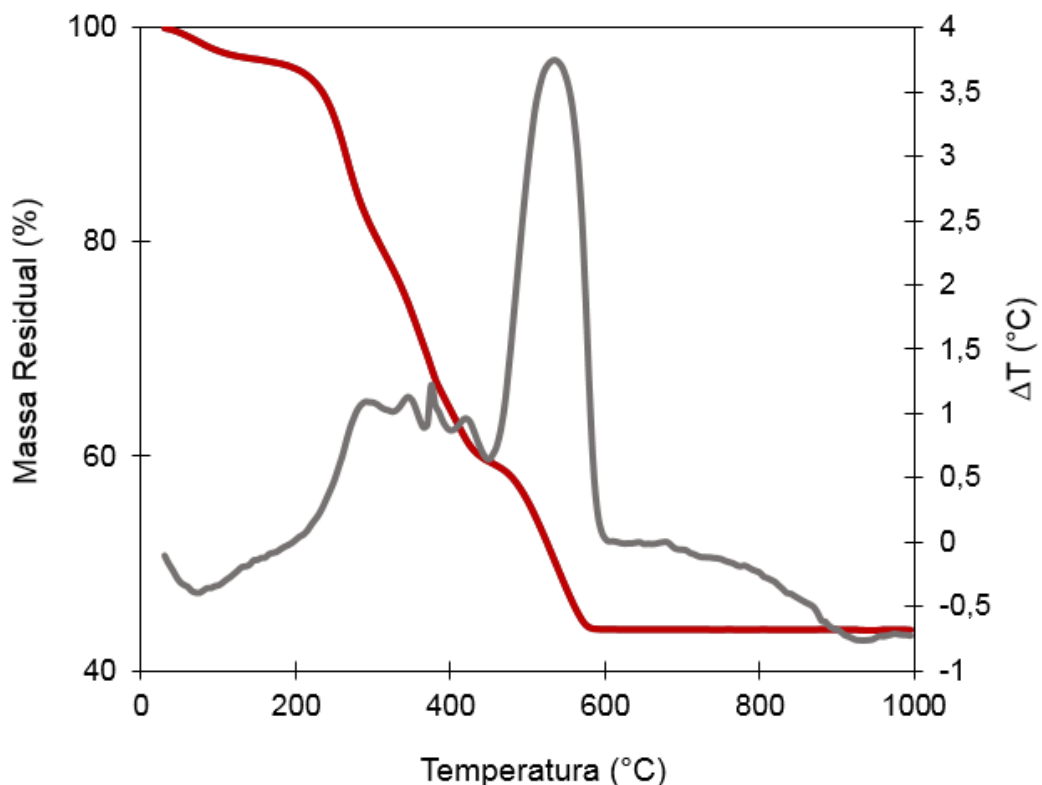


Figura 6-1. Curva termogravimétrica e termodiferencial do sistema precursor com PVB sem tratamento térmico.

### 6.1.1 Cristalinidade

As amostras do pó do sol-gel com PVB em diferentes temperaturas de calcinação (400, 500 e 600°C) foram analisadas por difração de raios X (DRX) para investigar a transformação de fases de acordo com o aumento da temperatura.

A Figura 6-2 apresenta os resultados dos ensaios de difração de raios X, após tratamento térmico nas temperaturas de 400, 500 e 600°C se observa a presença de  $\text{TiO}_2$  na forma de anatase, sendo o pico mais intenso  $2\theta = 25,2^\circ$  correspondente ao plano (101); já em 600°C, além da fase anatase, nota-se a presença do pico do rutilo em  $2\theta = 27,4^\circ$  correspondente ao plano (110). O percentual da fase rutilo calculado para esse pico foi de 3,7%.

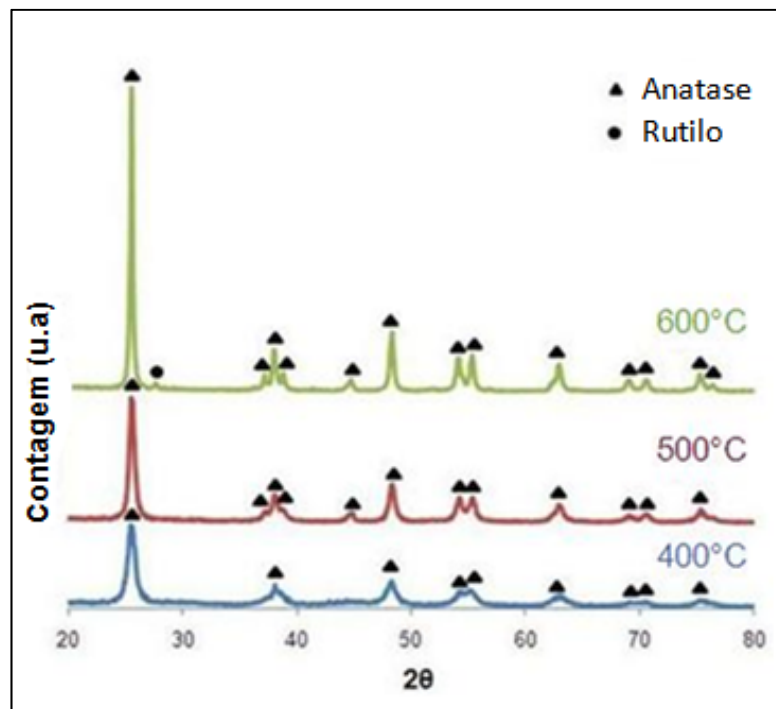


Figura 6-2. DRX do pó do sol-gel de  $\text{TiO}_2$  com PVB tratado termicamente nas temperaturas de 400, 500 e 600°C.

O transporte de elétrons da banda de valência para a banda de condução (tempo de separação) da fase anatase ocorre melhor do que a da fase rutilo <sup>[101-102]</sup>. Os fatores que aumentam este tempo de separação aumentam a longevidades dos pares elétron/lacuna, conseqüentemente a atividade fotocatalítica aumenta. O

transporte de elétrons para a banda de condução da fase rutilo, adjacente à fase anatase, pode ser eficaz em termos de durabilidade e longevidade de pares elétron/lacuna de modo que, a atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com fases rutilo e anatase, onde o teor de anatase é muito maior do que o de rutilo, é maior do que a da fase anatase pura. Na verdade, a presença da fase rutilo adjacente à fase de anatase em pequenas quantidades age como um defeito estrutural ou impureza e provoca uma elevada atividade fotocatalítica <sup>[103]</sup>.

Tabela 6-1. Tamanho de cristalito do sol-gel com e sem PVB em função das temperaturas de tratamento térmico. ( $2\theta = 25,2^\circ$ , plano (101))

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tamanho de cristalito (nm)	
	Sistema sem PVB	Sistema com PVB
400	19,4	17,9
500	28,4	26,3
600	43,0	45,8

De acordo com a Tabela 6-1, o tamanho de cristalito aumentou conforme a temperatura de tratamento térmico se elevou para ambos os tipos de sistemas estudados (com e sem adição do PVB). A fase anatase é geralmente mais estável quando os cristais são menores que 30 nm, enquanto rutilo é a fase mais favorecida em tamanho de cristal maior <sup>[104]</sup>.

A transformação de fase anatase para rutilo ocorre através de um processo de nucleação e crescimento <sup>[105]</sup> e pode ser verificado que as partículas atingem um tamanho crítico por um processo de amadurecimento, onde as partículas menores são consumidas por difusão atômica <sup>[106]</sup>. Alguns autores têm sugerido que o tamanho crítico do cristalito da fase anatase na transformação para a fase rutilo esteja na faixa de 30-40 nm <sup>[105]</sup>. Dessa forma, o tratamento térmico contribui para o crescimento do cristal, transformando a fase anatase em rutilo, sendo sempre necessário investigar como a transição de fase é influenciada com o aumento temperatura <sup>[105, 107]</sup>.

Uma ideia do efeito da temperatura sobre a cristalinidade do TiO<sub>2</sub> sintetizado pode ser obtida pela análise da área superficial. A Tabela 6-2 apresenta os resultados das análises de área superficial das amostras do sol-gel com e sem PVB em 3 diferentes temperaturas. É possível observar que o aumento da temperatura ocasiona uma significativa redução da área superficial que é decorrente do princípio de sinterização das partículas, cuja força motriz é a redução da área superficial.

Tabela 6-2. Resultado da área superficial do sol-gel com e sem PVB em função das temperaturas de tratamento térmico.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	
	Sistema sem PVB	Sistema com PVB
400	65,38	22,65
500	18,10	9,20
600	3,80	4,45

Vale ressaltar que a área superficial do semiconductor é um parâmetro fundamental no processo fotocatalítico, entretanto, outros processos como a fase cristalina e o valor de *band gap*, também interferem na eficiência e são essenciais para o processo <sup>[108]</sup>. O aumento da área superficial pode ser útil na eficiência da atividade fotocatalítica em que implica maiores superfícies de contacto para os reagentes expostos <sup>[109-110]</sup>.

## 6.2 Obtenção dos Filmes de TiO<sub>2</sub>

A Figura 6-3 apresenta as imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes com 1, 2 e 3 camadas, com e sem adição de PVB, sem tratamento térmico. Pode-se observar que todas as micrografias possuem uma estrutura bastante semelhante com a presença de poros sobre a superfície dos filmes.

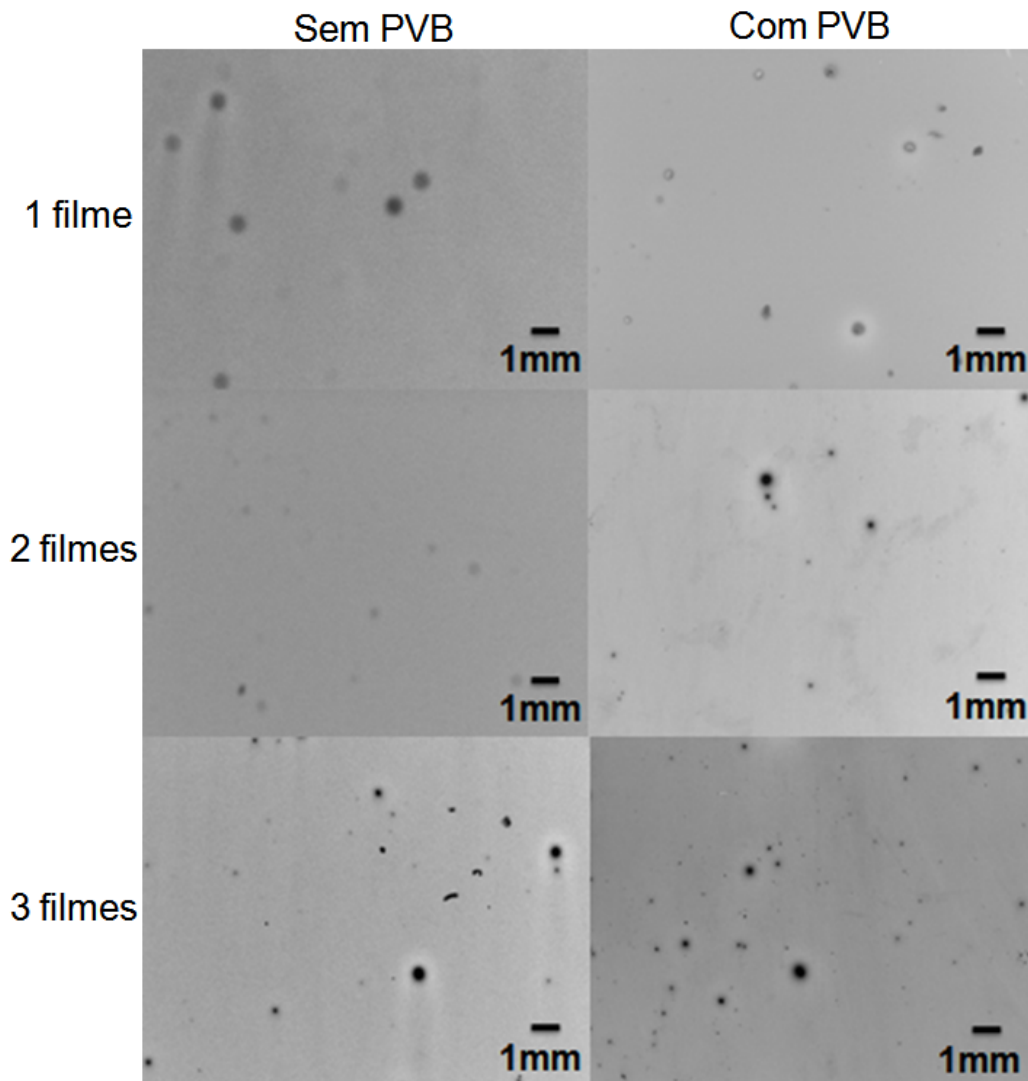


Figura 6-3. Imagens por MEV dos filmes com e sem adição de PVB sem tratamento térmico.

As imagens por MEV dos filmes com 1, 2 e 3 camadas sem adição de PVB, tratadas termicamente em diferentes temperaturas (400, 500 e 600°C) apresentados na Figura 6-4. De acordo com as microestruturas apresentadas, é possível perceber em todos os filmes a presença de irregularidades e trincas que se formaram após a o tratamento térmico. Similar microestrutura foi relatada por Hidalgo *et al.* 2014, onde filmes de TiO<sub>2</sub> utilizando propóxido de titânio como precursor apresentaram uma microestrutura sem homogeneidade e com muitas trincas <sup>[111]</sup>.

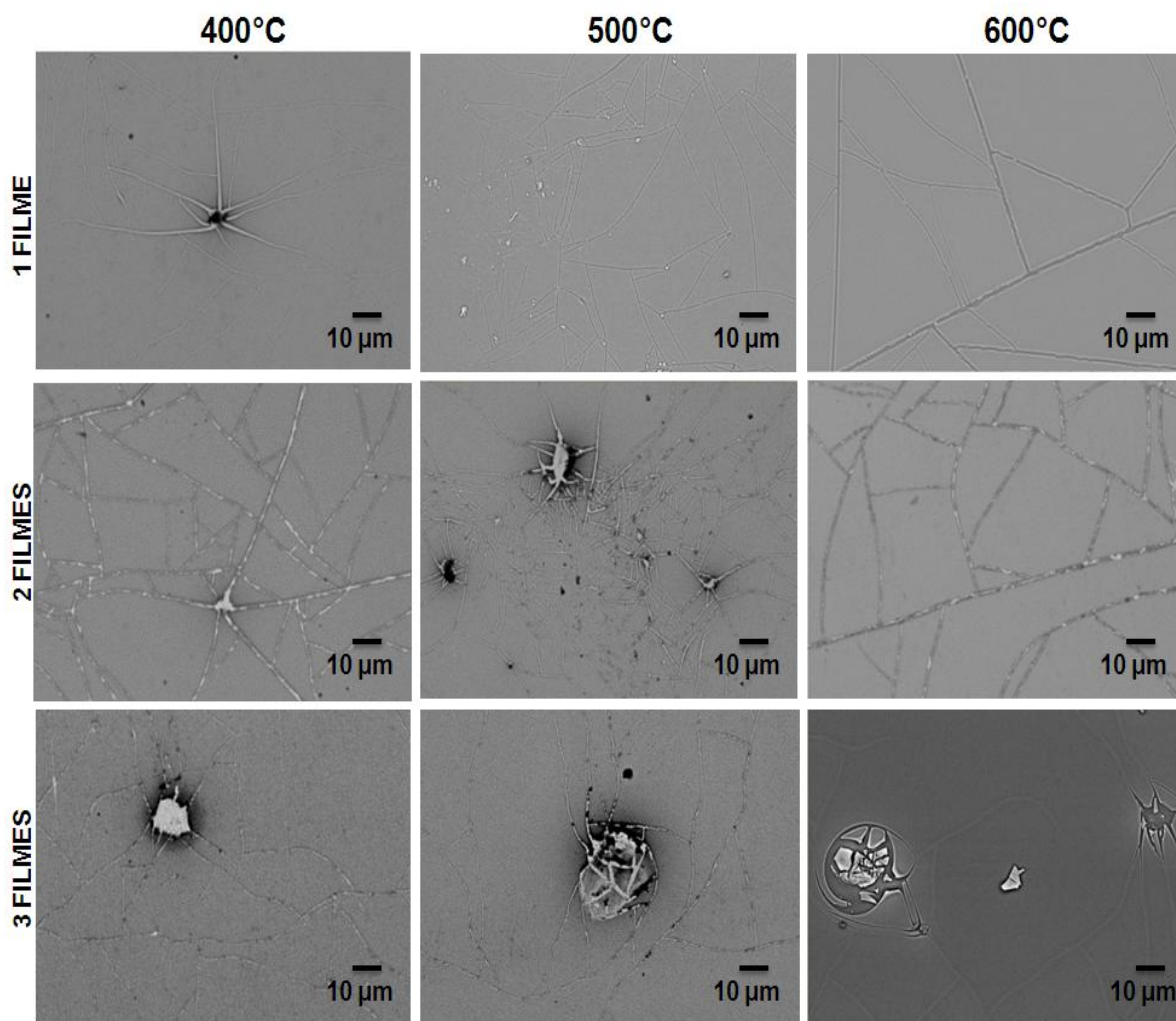


Figura 6-4. Imagens por MEV dos filmes com 1, 2 e 3 camadas, sem adição de PVB, após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

A Figura 6-5 apresenta imagens por MEV das amostras com 1, 2 e 3 camadas com adição de PVB. Todas as amostras apresentaram uma microestrutura irregular e sem homogeneidade. Além disso, as amostras com 2 e 3 filmes apresentaram trincas maiores do que as observadas nas amostras sem PVB (Figura 6.4). Resultados semelhantes foram observados por outros autores em filmes de  $\text{TiO}_2$  dopados e sinterizados em diferentes atmosferas <sup>[112]</sup>. Alguns autores relatam que a utilização de surfactantes na produção de filmes de  $\text{TiO}_2$  produzem filmes com muitas trincas, bastante semelhantes aos apresentados nesse trabalho, que provavelmente foram gerados pela eliminação de produtos gasosos originados por decomposição ou combustão dos compostos presentes nos precursores <sup>[111]</sup>.

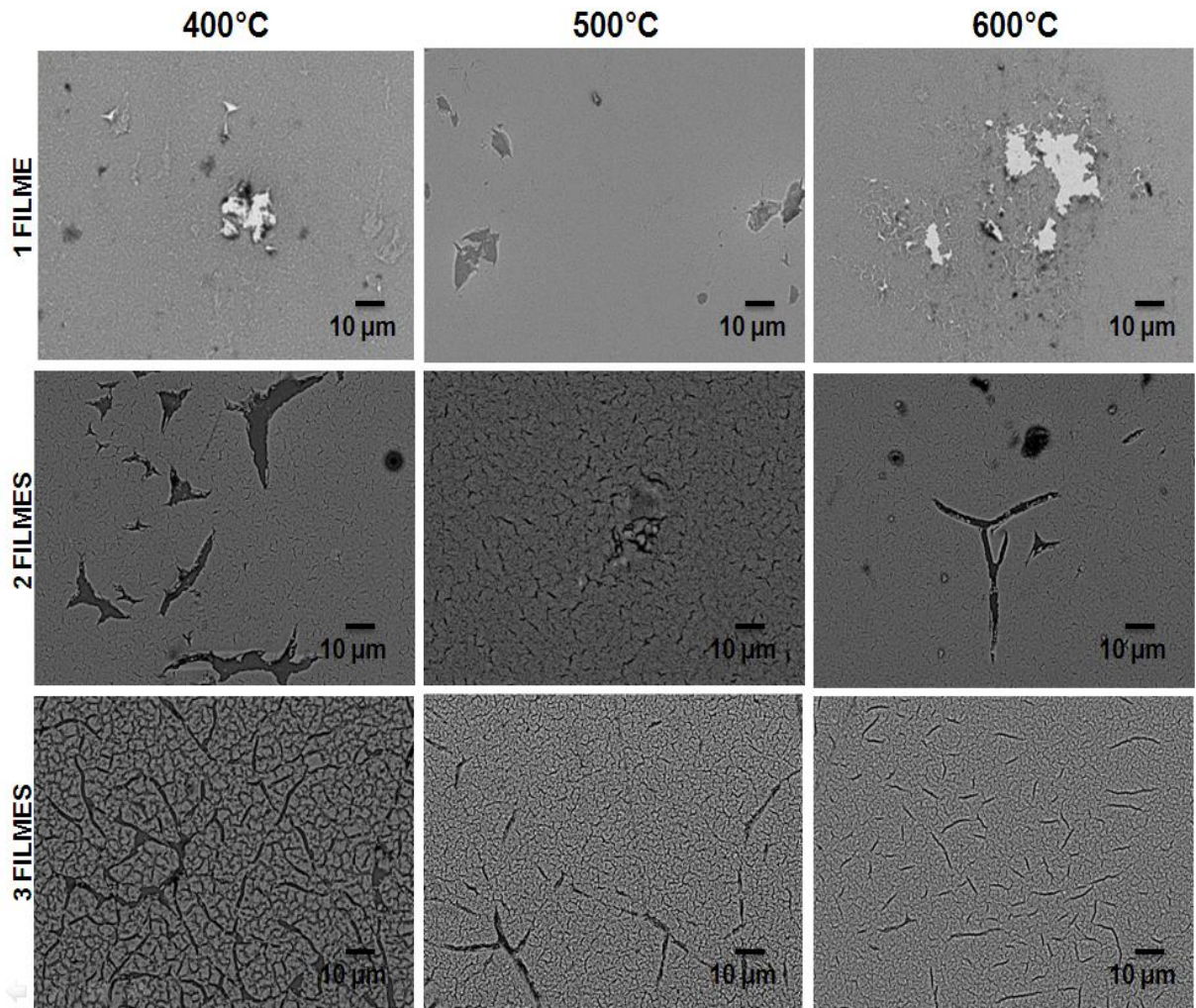


Figura 6-5. Imagens por MEV das amostras com 1, 2 e 3 camadas, com PVB, após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Para a análise da composição química dos filmes foram feitas análises por EDS, onde evidenciou-se a presença de titânio em diferentes regiões da amostra para todas as amostras analisadas, conforme ilustra a Figura 6-6.

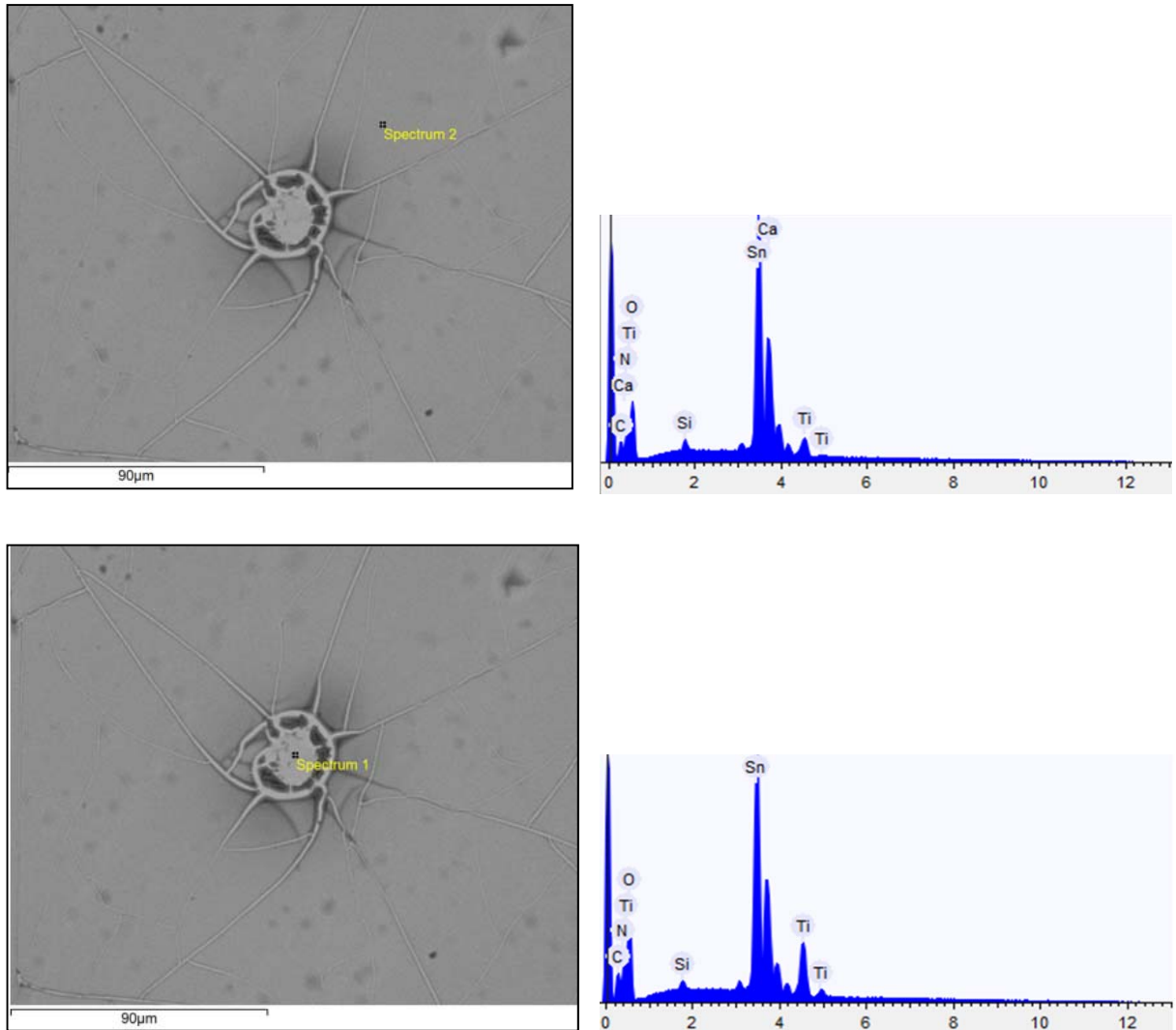


Figura 6-6. Imagens por MEV, indicando a composição química elemental (EDS) de duas regiões distintas de um filme com uma camada tratados termicamente a 400°C.

### 6.2.1 Efeito da adição de PVB nos filmes de $\text{TiO}_2$

Os resultados das análises de espessura dos filmes com e sem PVB tratados termicamente em diferentes temperaturas estão representados pela Figura 6-7. A maioria das amostras apresentou um filme aderente e transparente, exceto as amostras com 3 camadas com adição de PVB, que obtiveram um filme opaco e com aparente menor aderência.

Entre as amostras sem adição do PVB, todos os filmes tiveram espessura da mesma ordem de grandeza, com valor médio em torno de 0,15 nm. As amostras com apenas 1 camada obtiveram os maiores valores de espessura (em torno de



0,19 nm) sem variações significativas entre as temperaturas. Neste grupo, as amostras com 2 camadas obtiveram os menores valores de espessura (aproximadamente 0,11 nm). O esperado seria obter filmes mais espessos conforme o número de deposições aumentasse, ou seja, que a espessura aumentasse proporcionalmente com o número de camadas depositadas. Entretanto, isso não foi observado, provavelmente, devido à dissolução parcial da camada previamente depositada no substrato a cada nova tentativa de deposição. A menor viscosidade do sistema sol-gel sem a adição de PVB provavelmente proporcionou tal dissolução, de forma que a cada nova deposição o filme já formado se diluiu parcialmente ao sistema sol-gel e então um novo filme foi formado.

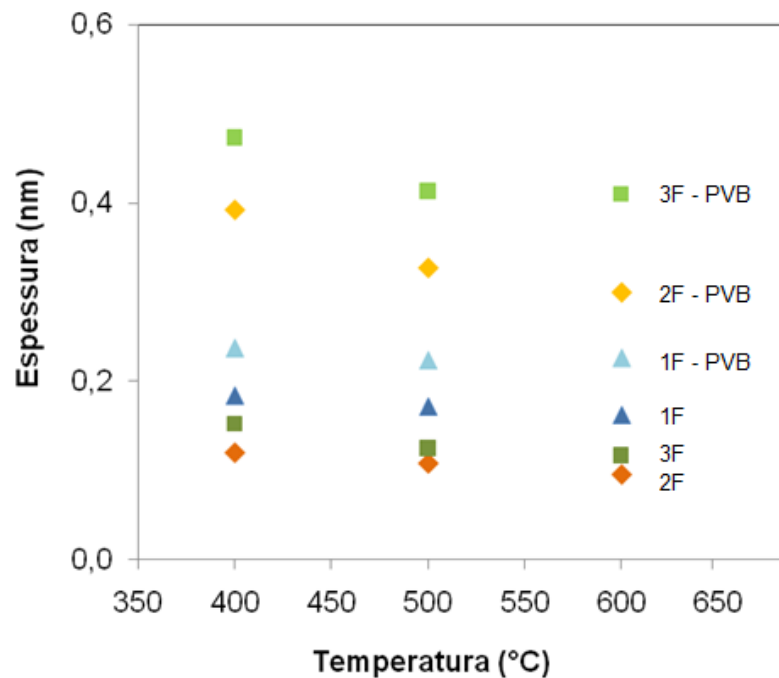


Figura 6-7. Espessura dos filmes sem PVB com 1, 2 e 3 camadas tratados termicamente em diferentes temperaturas.

As amostras dos filmes obtidos por um sistema com adição de PVB apresentaram um aumento proporcional da espessura com o número de deposições, estando assim de acordo com o que alguns autores já publicaram na literatura [37,113-114]. Os filmes com 3 camadas obtiveram os maiores valores de espessura, atingindo aproximadamente 0,5 nm para a temperatura de tratamento térmico de 400°C. Provavelmente o aumento da viscosidade do sistema sol-gel

proporcionada pela adição de PVB resultou em um aumento da espessura de cada camada depositada ao substrato [115-116].

Fazendo-se uma comparação entre os filmes de  $\text{TiO}_2$  com e sem adição de PVB, pode-se observar que houve um aumento considerável da espessura com a presença do aditivo, principalmente para os filmes com 2 e 3 camadas de *dip-coating*. Sendo assim, pode-se dizer que a adição do PVB influenciou no aumento da viscosidade do sol-gel e, conseqüentemente, no aumento da espessura dos filmes.

Os espectros Raman dos filmes de  $\text{TiO}_2$  tratados termicamente estão representados pelas Figuras 6-8 e 6-9, sem adição e com adição de PVB, respectivamente. Em todos os filmes foi possível identificar o espectro de bandas característico do dióxido de titânio da fase anatase.

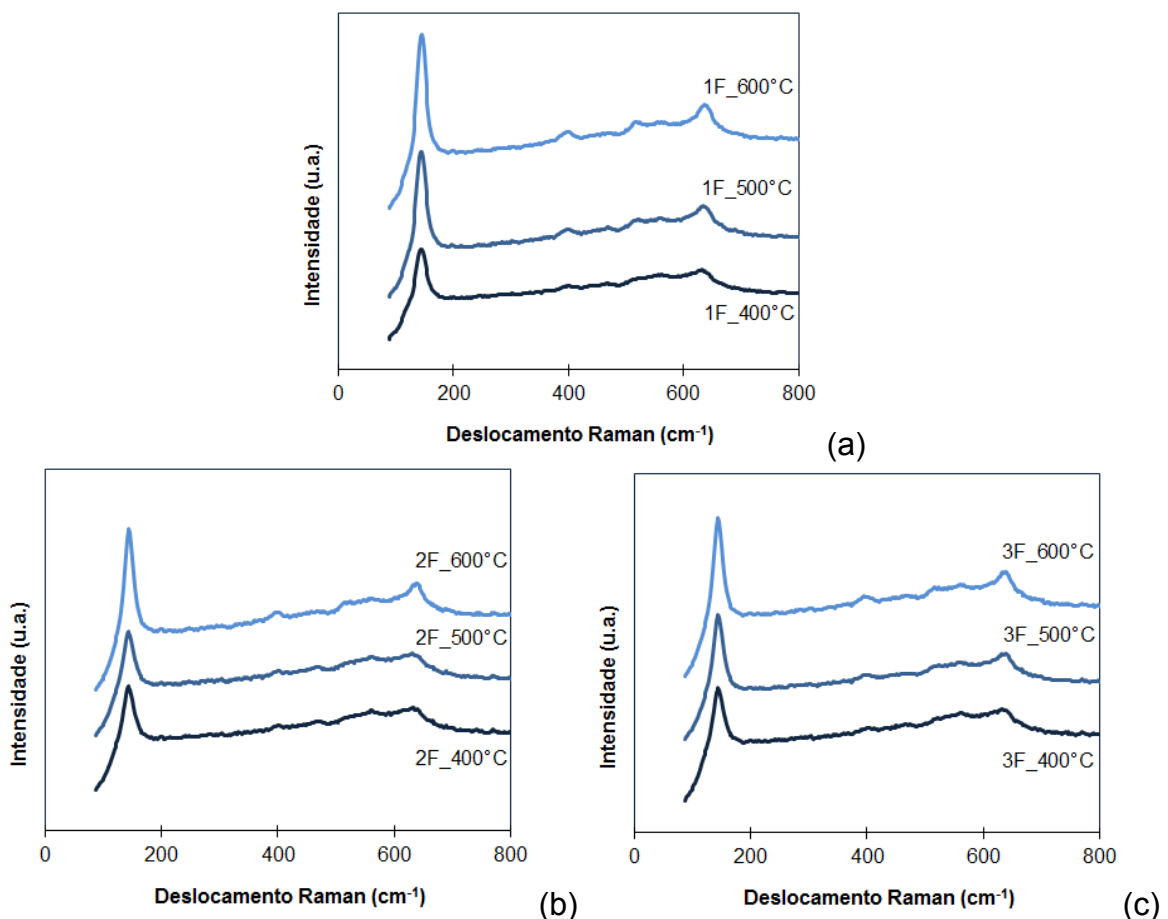


Figura 6-8. Espectros Raman dos filmes obtidos sem adição de PVB após tratamento térmico a diferentes temperaturas: (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas.

O percentual da fase rutilo de 3,7% a 600°C, identificada pelo espectro de DRX não foi suficiente para a determinação das suas bandas características por espectroscopia Raman. Conforme a Figura 6.8, pode-se observar que os filmes com 1 camada possuem a banda da anatase mais intensa, principalmente para as temperaturas de 500 e 600°C. Isso pode ser devido, provavelmente, à maior espessura do filme, de acordo com os resultados indicados na Figura 6-7. Os filmes com 2 e 3 camadas obtiveram a intensidade da banda da fase anatase bastante semelhante para todas as temperaturas e inferiores à intensidade observada para os filmes com apenas 1 camada, estando assim, de acordo com os resultados de espessura determinados por elipsometria.

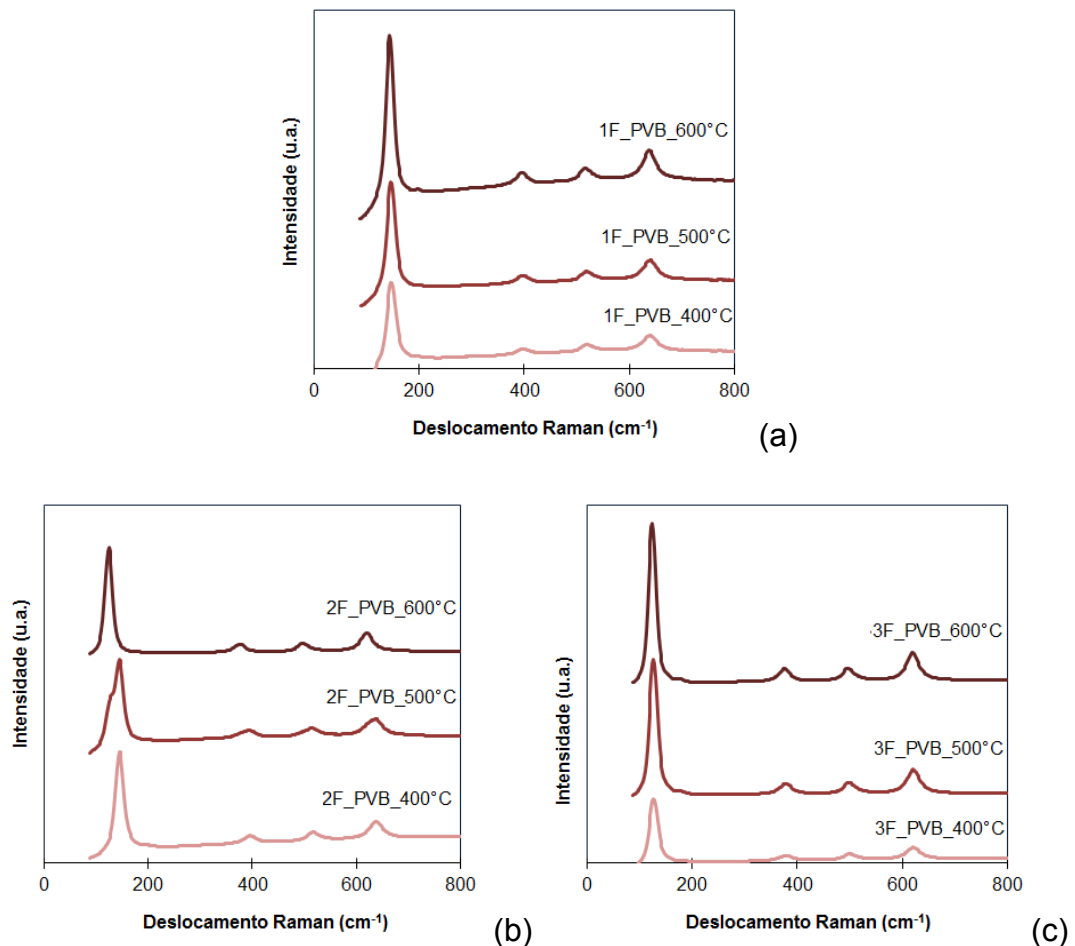


Figura 6-9. Espectros Raman dos filmes obtidos com adição de PVB após de tratamento térmico a diferentes temperaturas: (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas.

Os espectros Raman dos fotoeletrodos com adição do PVB apresentam um aumento de intensidade da banda da fase anatase de acordo o número de camadas depositadas sobre o substrato, conforme apresentado na Figura 5.9. A maior intensidade das bandas de anatase nas amostras sintetizadas com PVB (Figura 6-9) quando comparadas às intensidades das amostras sem PVB (Figura 6-8), deve-se, provavelmente, a maior espessura dos filmes com PVB e conseqüentemente a uma maior quantidade de dióxido de titânio sobre a superfície dos filmes.

A Figura 6-10 apresenta os resultados das análises de rugosidade (Ra) dos filmes de TiO<sub>2</sub>.

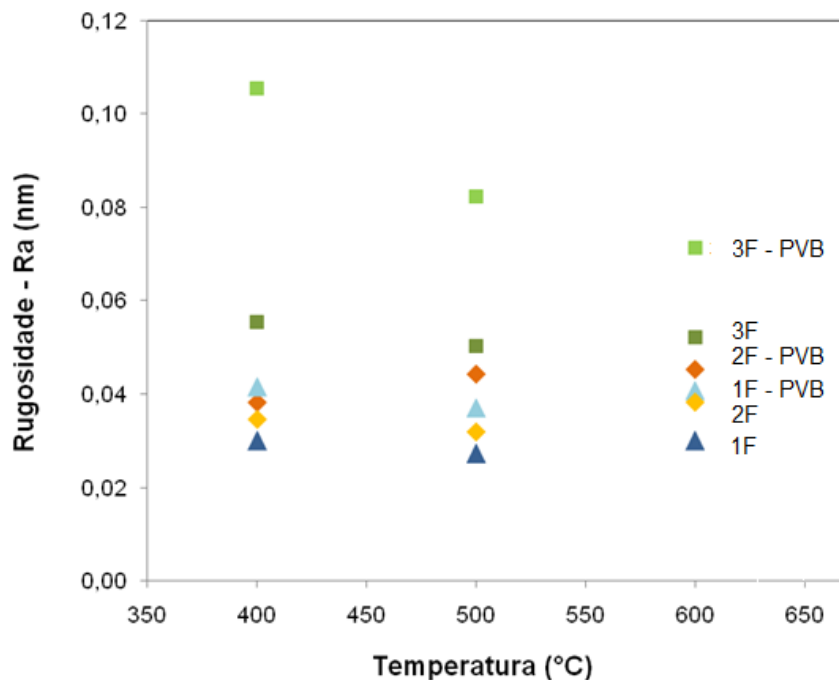


Figura 6-10. Rugosidade dos fotoeletrodos sinterizados após tratamento térmico a diferentes temperaturas (400, 500 e 600°C).

Para os fotoeletrodos sem adição do PVB houve um aumento da rugosidade conforme aumentou o número de camadas depositadas, sendo o maior valor de rugosidade obtido de aproximadamente 55 nm para a amostra com 3 camadas. Para os filmes com PVB, notou-se, de maneira similar, um aumento da rugosidade, sendo que os filmes com 3 camadas obtiveram valores significativamente mais

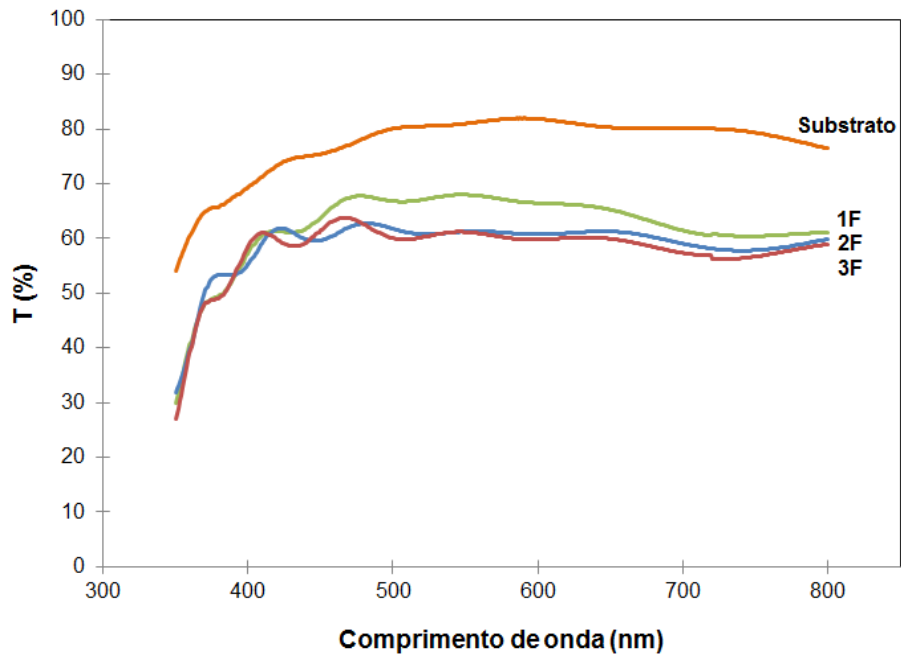
elevados para essa propriedade, aproximadamente 0,105 nm, na temperatura de 400°C.

Em relação às diferentes temperaturas de sinterização as amostras não apresentaram uma variação muito significativa conforme a temperatura de tratamento térmico aumentou, exceto para as amostras com 3 filmes com adição de PVB.

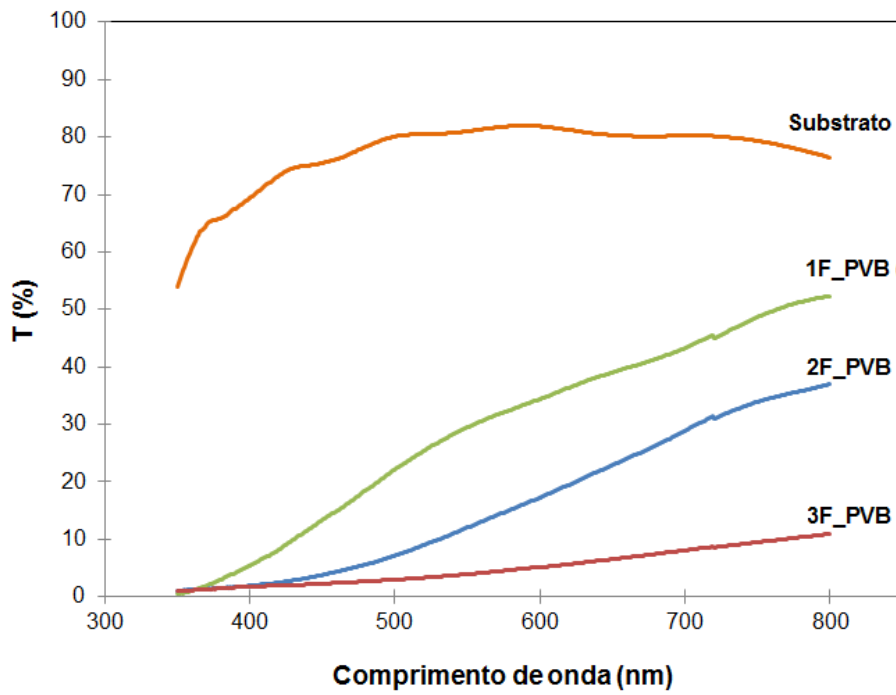
A característica física de superfície como rugosidade/aspereza, dos produtos finais obtidos, também tem sido relatada na influência da decomposição fotocatalítica. Alguns trabalhos apontam diferenças significativas dos revestimentos finais com maior rugosidade, apresentando maior ação fotocatalítica em função do aumento da área superficial disponível, facilitando o contato das substâncias adsorvidas com os cristais existentes, consequentemente aumentando a eficiência fotocatalítica <sup>[117]</sup>.

As medidas de transmitância dos filmes sintetizados sem e com PVB estão representadas na Figura 6-11(a) e 6-11(b), respectivamente, para a temperatura de tratamento térmico de 600°C. As medidas de transmitância de todos os filmes sintetizados em função da temperatura de tratamento térmico e do número de camadas pode ser encontrada no Anexo V.

Observa-se, de maneira geral, que a temperatura de tratamento térmico não influenciou de maneira significativa o comportamento óptico em relação à transmitância dos filmes. Os filmes sem adição de PVB, de espessura bastante reduzida, obtiveram valores de transmitância bastantes próximos ao do substrato. Por outro lado, os filmes que continham PVB, de maior espessura e rugosidade, se apresentaram mais opacos que os filmes sem adição de PVB.



(a)



(b)

Figura 6-11. Transmitância dos filmes com 1, 2 e 3 camadas de *dip-coating* de  $\text{TiO}_2$ : (a) sem adição de PVB, tratados termicamente a  $600^\circ\text{C}$ ; (b) com adição de PVB, tratados termicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

## 6.2.2 Caracterização das propriedades fotocatalíticas dos filmes de TiO<sub>2</sub>

Os resultados das análises de fotocorrente dos filmes de TiO<sub>2</sub> sem PVB estão representados pela Figura 6.12. As maiores fotocorrentes foram obtidas para os filmes com apenas 1 camada (1F (500°C)). O maior valor pontual de fotocorrente foi de 9  $\mu$ A em 0,5 V para o filme de uma camada na temperatura de 500°C. Tais valores podem relacionar-se aos valores de espessura obtidos (conforme Figura 6.8), pois as amostras com 1 filme obtiveram os maiores valores de espessura dentre as amostras produzidas sem a adição de PVB. Os demais filmes 2F e 3F (400°C), 2F e 3F (500°C) e 2F e 3F (600°C) obtiveram valores bem semelhantes entre si, aproximadamente 2,5  $\mu$ A, 3,3  $\mu$ A e 5,0  $\mu$ A em 0,5 V, respectivamente.

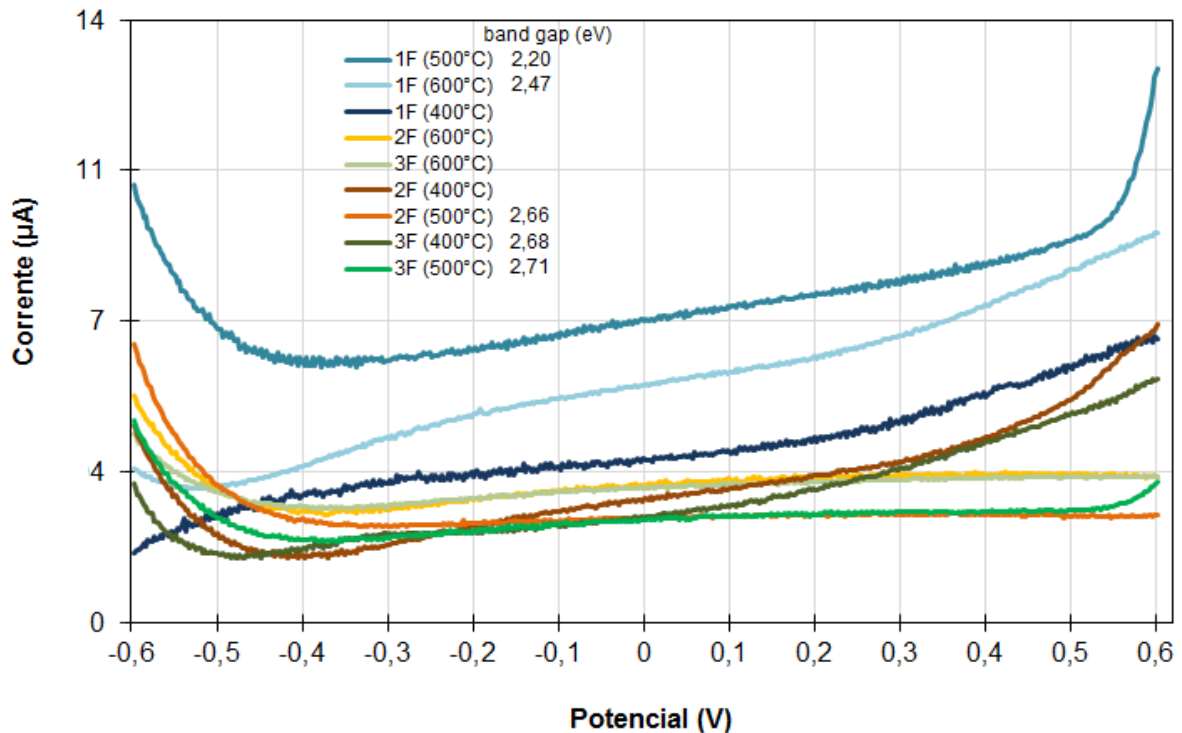


Figura 6-12. Resultados das análises de fotocorrente dos filmes de TiO<sub>2</sub> sem adição de PVB com 1, 2 e 3 camadas, tratados termicamente em diferentes temperaturas.

A Figura 6-13 apresenta a variação da fotocorrente em função da diferença de potencial aplicada para os filmes com adição de PVB nas temperaturas de 400, 500 e 600°C. Os filmes com 1 camada obtiveram os menores valores de fotocorrente, sendo que a adição de PVB não alterou significativamente os valores

para essa propriedade. A maior fotocorrente foi obtida para os filmes com 3 camadas na temperatura de 600°C (3F\_PVB (600°C)), aproximadamente 12  $\mu\text{A}$  em 0,5 V. O melhor valor para tal propriedade deve estar muito provavelmente relacionado à espessura e rugosidade dos filmes, sendo que estes obtiveram o maior valor de espessura e rugosidade dentre todas as amostras analisadas, conforme Figura 6-7 e 6-10, respectivamente.

Pela análise dos resultados fotoeletroquímicos dos filmes, está evidente que a performance fotocatalítica destes não é apenas função da espessura dos eletrodos, mas também é dependente das características do material utilizado, da natureza de sua estrutura, como a cristalinidade, área superficial, boa interação entre as partículas, porosidade, propriedades ópticas, etc <sup>[118]</sup>.

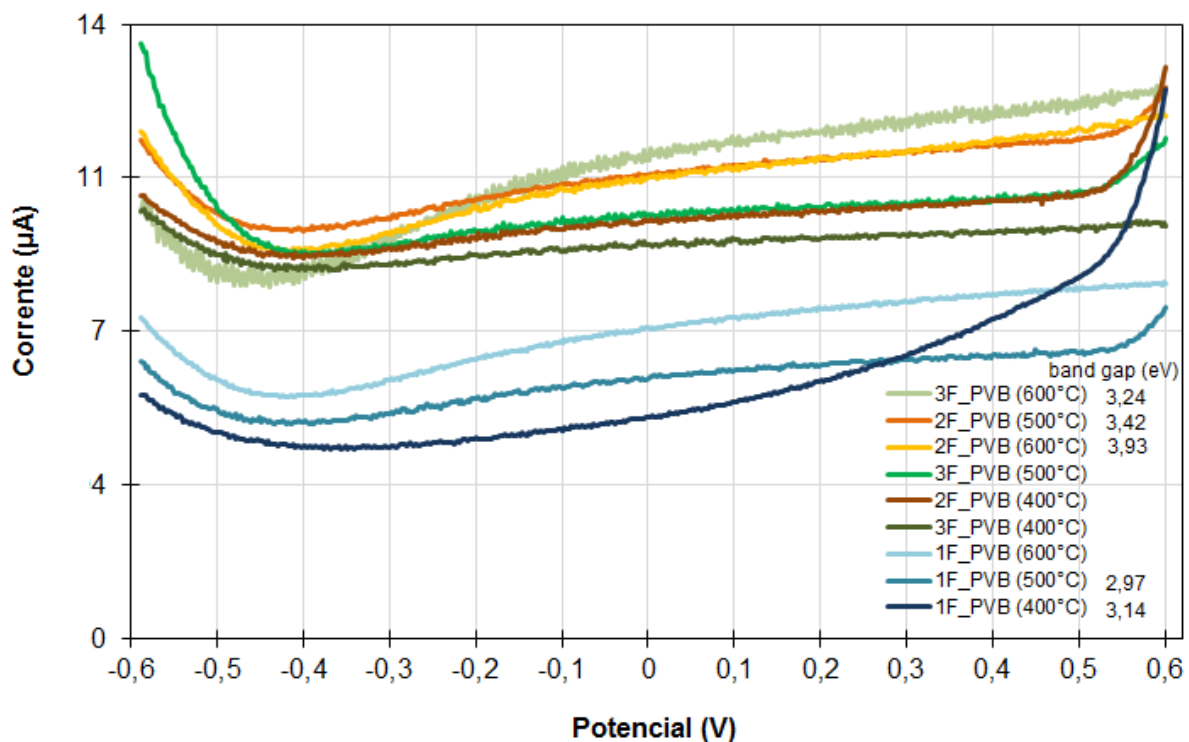


Figura 6-13. Resultados das análises de fotocorrente dos filmes de  $\text{TiO}_2$  com adição de PVB com 1, 2 e 3 camadas, tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Para a realização das análises de *band gap* por espectroscopia de reflectância difusa foram selecionadas as amostras mais significativas de acordo



com os resultados de fotocorrente, assim os filmes de TiO<sub>2</sub> com os maiores, menores e intermediários valores de fotocorrente foram analisados.

Tabela 6-3. Resultado das análises de band gap.

Filme	<i>band gap</i> (eV)
1F (500°C)	2.20
1F (600°C)	2.47
2F (500°C)	2.66
3F (400°C)	2.68
3F (500°C)	2.71
1F_PVB (400°C)	3.14
1F_PVB (500°C)	2.97
2F_PVB (500°C)	3.42
2F_PVB (600°C)	3.93
3F_PVB (600°C)	3.24

De acordo com a Tabela 6-3, é possível verificar que o *band gap* dos filmes sem PVB na temperatura de 500°C aumentou de acordo com o aumento do número de camadas depositadas. Além disso, o aumento da temperatura de sinterização também ocasionou uma elevação nos valores de *band gap*, as amostras com 1 camada tratada a 500°C (1F 500°C) e 1 camada tratada a 600°C (1F 600°C) obtiveram 2,2 eV e 2,47 eV, respectivamente. Já os filmes com PVB (Tabela 6-3) obtiveram valores de *band gap* mais elevados se comparados aos sem PVB. A amostra com 3 filmes na temperatura de 600°C, que obteve o maior valor de fotocorrente, apresentou um *band gap* de 3,24 eV, conforme Figura 6-14. Esse valor de *band gap* é citado por diversos autores como valor típico para a fase anatase do TiO<sub>2</sub> [119-122].

Os filmes com PVB apresentaram a mesma tendência que foi observada nas amostras sem PVB, houve um aumento no valor do *band gap* de acordo com o número de camadas depositadas e também de acordo com a elevação da temperatura de tratamento térmico. As amostras com 2 camadas nas temperaturas de 500°C e 600°C, obtiveram 3,42 eV e 3,93 eV, respectivamente. Tais valores são maiores que os valores teóricos para a fase anatase do TiO<sub>2</sub> ( $E_g = 3,2$  eV). Valores similares foram encontrados para filmes nanocristalizados de TiO<sub>2</sub> [123]. Um

comportamento diferente foi obtido pelos filmes com 1 camada com PVB a 400°C e 1 camada com PVB a 500°C, onde houve uma diminuição do valor de *band gap* com o aumento da temperatura [124].

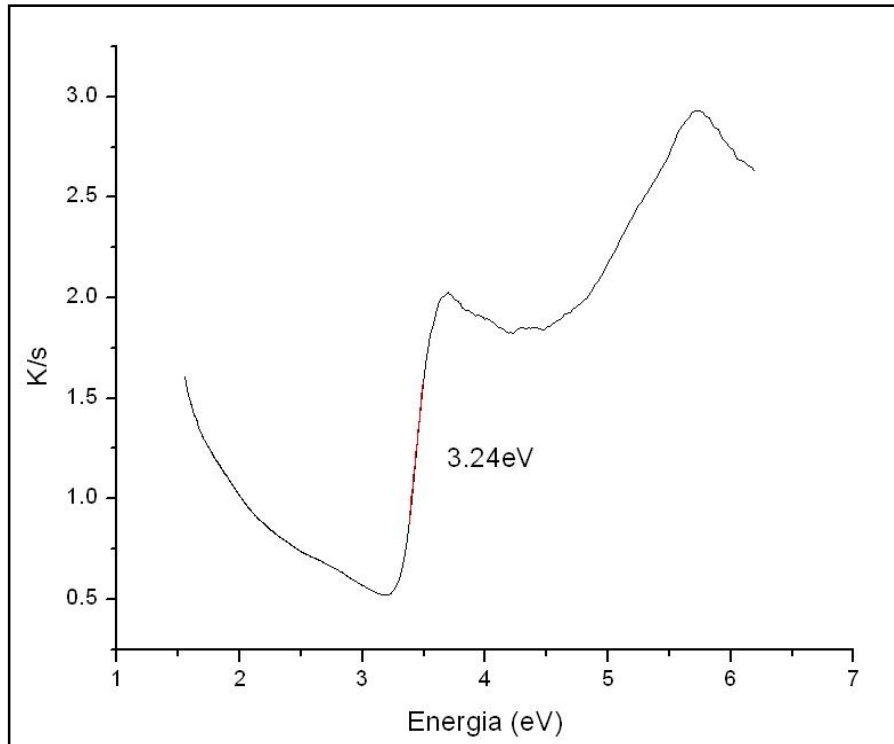


Figura 6-14. Resultado da espectroscopia de reflectância difusa do filme obtido com 3 camadas, com adição de PVB, tratado termicamente a 600°C.

### 6.3 Produção de hidrogênio

Para a realização dos experimentos de produção de hidrogênio, foram analisados 4 fotoeletrodos:

- 1) 1F-500: 1 camada sem PVB tratado termicamente a 500°C, com maior valor de fotocorrente e *band gap* de 2,20 eV;
- 2) 3F-500: 3 camadas sem PVB tratado termicamente a 500°C; com menor valor de fotocorrente e *band gap* de 2,71 eV;
- 3) 1F-PVB-500: 1 camada com PVB tratado termicamente a 500°C, com menor valor de fotocorrente e *band gap* de 2,97 eV;

4) 3F-PVB-600: 3 camadas com PVB tratado termicamente a 600°C, com maior valor de fotocorrente e *band gap* de 3,24 eV.

A Figura 6-15 apresenta os resultados da formação de hidrogênio em função do tempo de reação.

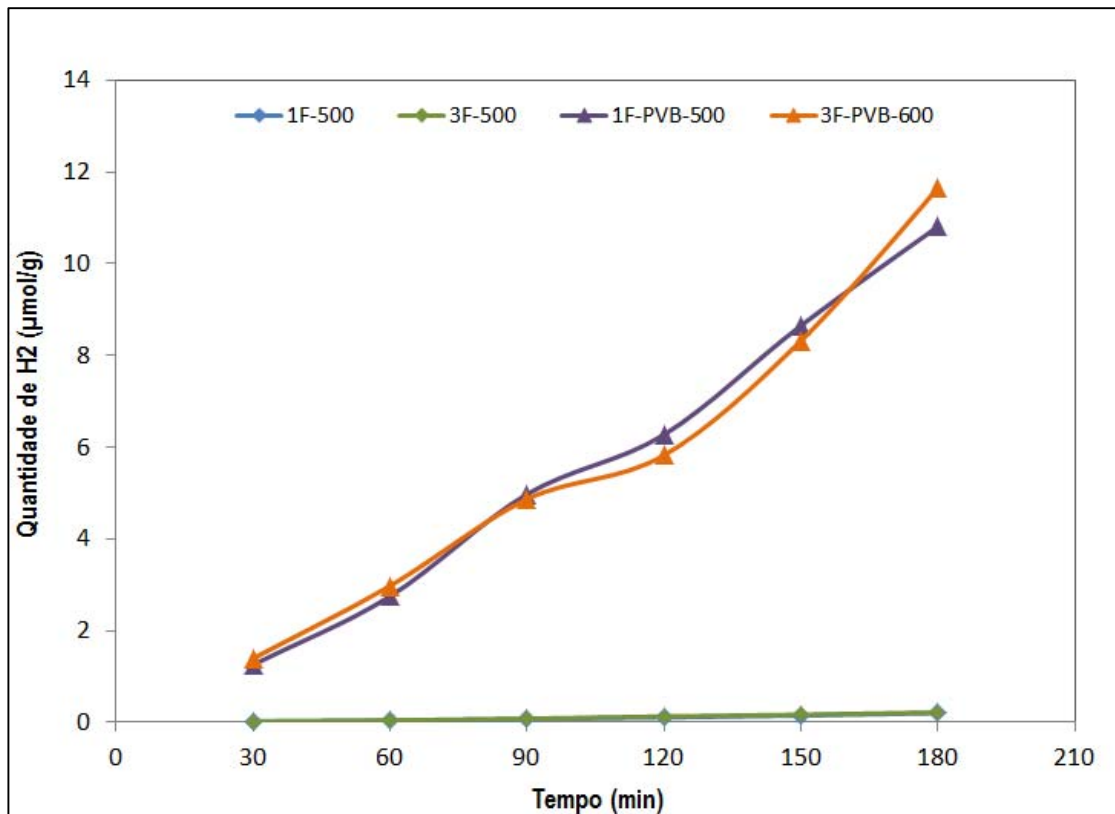


Figura 6-15. Resultado da produção de hidrogênio dos fotoeletrodos sintetizados sem PVB, com 1 e 3 camadas tratado termicamente a 500°C; e com PVB com 1 camada tratado termicamente a 500°C e 3 camadas a 600°C.

Observa-se que a produção de hidrogênio aumentou linearmente com o tempo de exposição ao simulador solar para ambos os fotoeletrodos com PVB, obtendo os valores de  $R^2=0,9675$  e  $R^2=0,9939$ , para a amostra 3F-PVB-600 e amostra 1F-PVB-500, respectivamente. A taxa de produção constante observada é devida ao emprego de filmes de  $TiO_2$  em um sistema onde o  $O_2$  e  $H_2$  são produzidos separadamente <sup>[125-127]</sup>. A tendência para ambos os filmes com PVB foi bastante semelhante, sendo que o filme com 1 camada obteve uma pequena melhora na produção de  $H_2$  após 180min. Para as amostras sem PVB foi observada quase

nenhuma evolução na produção de H<sub>2</sub>, sendo que a curva para cada uma das amostras analisadas ficou sobreposta.

É possível associar a maior produção de hidrogênio para os filmes com adição de PVB aos seguintes fatores:

i) maior rugosidade dos filmes que leva conseqüentemente, a uma maior área superficial e, portanto, a uma maior fotoatividade;

ii) uma maior quantidade de TiO<sub>2</sub> devido à maior espessura dos filmes, também verificada pela intensidade dos picos dos espectros Raman;

iii) a presença de pequena quantidade da fase rutilo (a exemplo de trabalhos anteriores) <sup>[109]</sup>;

iv) um maior *band gap* se comparado com o filme com apenas 1 camada, a exemplo do reportado pela literatura <sup>[119-122]</sup>.

Portanto, é possível relacionar a adição de PVB com a intensificação da fotoatividade necessária para a produção de H<sub>2</sub>.

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter filmes de  $\text{TiO}_2$  através da técnica de sol-gel;
- As análises de DRX apresentaram a presença da fase anatase em todas as temperaturas e um pequeno percentual de rutilo na temperatura de  $600^\circ\text{C}$ ;
- O tamanho de cristalito aumentou e a área superficial diminuiu em função da elevação da temperatura de sinterização;
- As microestruturas dos fotoeletrodos apresentaram somente poros antes da queima e uma estrutura irregular e com várias trincas após o processo de sinterização;
- A adição do espessante PVB na preparação dos fotoeletrodos de  $\text{TiO}_2$  foi fundamental para a melhoria das propriedades de espessura, rugosidade e fotocorrente;
- Foi possível produzir hidrogênio utilizando os fotoeletrodos de  $\text{TiO}_2$  obtidos. A evolução de hidrogênio em função do tempo ocorreu de forma linear para os filmes com 1 e 3 camadas produzidos através da técnica de *dip-coating*, com adição de PVB e tratados termicamente a  $500^\circ\text{C}$  (1F-PVB-500) e  $600^\circ\text{C}$  (3F-PVB-600). Ambos os fotoeletrodos apresentaram as propriedades fotocatalíticas superiores se comparadas as de um filme de  $\text{TiO}_2$  obtido sem adição de PVB;
- Foi possível relacionar a adição de PVB com a intensificação da fotoatividade necessária para a produção de  $\text{H}_2$ .

## 8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, pode-se sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Adição de dopantes para o aumento da eficiência na produção de hidrogênio;
- Produzir filmes através de outras técnicas de deposição como spin coating e tape casting;
- Testar diferentes eletrólitos para avaliar a eficiência da fotocorrente dos filmes;
- Utilização de diferentes atmosferas para a sinterização dos filmes;
- Investigar as propriedades reológicas da adição de PVB;
- Medir a pureza do H<sub>2</sub> gerado.
- Alterar velocidade de deposição dos filmes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- JING D., GUO L., ZHAO L., ZHANG X., LIU H., LI M., SHEN S., LIU G., HU X., ZHANG X., ZHANG K., MA L., GUO P., ***Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration***, International Journal of hydrogen energy. 35, p. 7087 – 7097, 2010.
- 2- HAO E ASHOKKUMAR APUD JING D., GUO L., ZHAO L., ZHANG X., LIU H., LI M., SHEN S., LIU G., HU X., ZHANG X., ZHANG K., MA L., GUO P., ***Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration***, International Journal of hydrogen energy, 35, p. 7087 – 7097, 2010.
- 3- NI M., LEUNG M.K.H., LEUNG D.Y.C., SUMATHY K., ***A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production***, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, p. 401-425, 2007.
- 4- SAIDUR, R., ATABANI, A. E., MEKHILEF, S., ***A review on electrical and thermal energy for industries***, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, n. 4, p. 2073-2086, 2011.
- 5- NOWOTNY J., BAK T., NOWOTNY M.K, SHEPPARD L.R., ***Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties***, International Journal Hydrogen Energy, 32, p. 2609-2629, 2007.
- 6- RAYALU S. S., DUBEY N., LABHSETWAR N. K., KAGNE S., DEVOTTA S. ***UV and visibly active photocatalysts for water splitting reaction***, International Journal Hydrogen Energy, 32, p. 2776-2783, 2007.
- 7- WRIGHTON M. S., ELLIS A.B., WOLCZANSKI P.T., MORSE D.L., ABRAHAMSON H.B., GINLEY D.S., ***Strontium titanate photoelectrodes. Efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential***, Journal of the American Chemical Society, 98 p. 2774-2779, 1976.
- 8- LIU S.H., WANG H.P., ***Photocatalytic generation of hydrogen on Zr-MCM-41***, International Journal of Hydrogen Energy, 27, p. 859 – 862, 2002.

- 9- SAYAMA K., ARAKAWA H., ***Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis***, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 77, p. 243-247, 1994.
- 10- HAMEED A., GONDAL M.A., YAMANI Z.H.; ***Effect of transition metal doping on photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> for water splitting under laser illumination: role of 3d-orbitals***, Catalysis Communications, v. 5, p. 715 – 719, 2004.
- 11- INOUE Y., KUBAKAWA T., SATO K., ***Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with ruthenium in the decomposition of water***, Journal Physical Chemistry, v. 95, 4059-4063, 1991.
- 12- INOUE Y., ASAI Y., SATO K., ***Photocatalysts with tunnel structures for decomposition of water. Part 1.—BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, a pentagonal prism tunnel structure, and its combination with various promoters***, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 90, p. 797-802, 1994.
- 13- SHANGGUAN W., YOSHIDA A., ***Influence of catalyst structure and modification on the photocatalytic production of hydrogen from water on mixed metal oxides***, International Journal of Hydrogen Energy, v. 24 p. 425-431, 1999.
- 14- KIM J.S., ITOH M., MURABAYASHI M., Kim B.A., ***Pretreatment of the photocatalyst and the photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas-phase***, Chemosphere, v. 38, p. 2969-2978, 1999.
- 15- JIMENEZ A.E., ESTRADA C.A., COTA A.D., ROMAN A., ***Photocatalytic degradation of DBSNa using solar energy***, Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 60, p. 85-95, 2000.
- 16- GUILLARD C., BEAUGIRAUD B., DUTRIEZ C., HERRMANN J.M., JAFFREZIC H., JAFFREZIC-RENAULT N., LACROIX M., ***Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-films prepared by sol-gel methods***, Applied. Catalysis B: Environmental, v. 39, p. 331-342, 2002.
- 17- TADA H., TANAKA M., ***Dependence of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Activity upon Its Film Thickness***, Langmuir, v. 13, p. 360-364, 1997.



- 18- DHOLAM R., PATEL N., ADAMI M., MIOTELLO A. **Physically and chemically synthesized TiO<sub>2</sub> composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6896 – 6903, 2008.
- 19- MURPHY A.B., BARNES P.R.F, RANDENIYA L.K., PLUMB I.C., GREY I.E., HORNE M.D., GLASSCOCK J.A., **Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 1999-2017, 2006.
- 20- MISHRA P.R., SHUKLA P.K., SINGH A.K., SRIVASTAVA O.N., **Investigation and optimization of nanostructured TiO<sub>2</sub> photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 28, p. 1089-1094, 2003.
- 21- BAK T., NOWOTNY J., REKAS M., SORRELL C.C., **Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects**, International Journal Hydrogen Energy, v. 27, p. 991 –1022, 2002.
- 22- MOHAMMADI M.R., LOUCA R.R.M., FRAY D.J., WELLAND M.E., **Dye-sensitized solar cells based on a single layer deposition of TiO<sub>2</sub> from a new formulation paste and their photovoltaic performance**, Solar Energy, v. 86, p. 2654–2664, 2012.
- 23- Número de artigos publicados por ano. Busca realizada em 08-05-2015 em <http://www.sciencedirect.com/>
- 24- FUJISHIMA A., HONDA K., **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode**, Nature, v. 238, p.37-38, 1972.
- 25- Wang Q., Lian J., Bai Y., Hui J., Zhong J., Li J., An N., Yu J., Wang F., **Photocatalytic activity of hydrogen production from water over TiO<sub>2</sub> with different crystal structures**, Materials Science in Semiconductor Processing, v. 40, p. 418-423, 2015.
- 26- US DEPARTMENT OF ENERGY. International energy outlook 2014. <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/index.cfm> acessado em outubro 2014.

- 27- WORLD COMMISSION OF ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT, 1987.  
<http://www.un.org/documents/ga/res/42/ares42-187.htm>, acessado em outubro de 2014.
- 28- SAIDUR R., ATABANI A.E., MEKHILEF S., ***A review on electrical and thermal energy for industries***. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.15, p. 2073-2086, 2011.
- 29- NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. <http://www.nrel.gov/> acessado em outubro de 2014.
- 30- SEFERLIS A.K., NEOPHYTIDES S.G., ***On the kinetics of photoelectrocatalytic water splitting on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films***. Applied Catalysis B: Environmental, v. 132– 133, p. 543– 552, 2013.
- 31- MORGAN D., SISSINE F., Congressional Research Service, Report for Congress, The Committee for the National Institute for the Environment, Washington, DC 20006-1401, 28 April 1995.
- 32- VEZIROGLU T.N., International Journal of Hydrogen Energy, v. 23, p. 1077-1078, 1998.
- 33- SZYSZKA A., ***Ten years of solar hydrogen demonstration project at Neunburg vorm Wald***, International Journal of Hydrogen Energy, v.23, p. 949, 1998.
- 34- MITSUGI C., HARUMI A., KENZO F., ***WE-NET: Japanese hydrogen program***, International Journal of Hydrogen Energy, v.23, p.159- 165, 1998.
- 35- The Economist Technology, Quarterly, March 25, p. 29, 2001.
- 36- US Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory. ***Hydrogen the fuel for the future***, DOE=GO-1- 95-099 DE95004024, March 1995.
- 37- JING D., GUO L., ZHAO L., ZHANG X., LIU H., LI M., SHEN S., LIU G., HU X., ZHANG X., ZHANG K., MA L., GUO P., ***Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration***, International Journal of Hydrogen Energy 35 p. 7087 – 7097, 2010.

- 38- WANG C., HU Q-Q., HUANG J-Q., DENG Z-H., SHI H-L., WU L., LIU Z-G., CAO Y-G., **Effective water splitting using N-doped TiO<sub>2</sub> films: Role of preferred orientation on hydrogen production**, International Journal of Hydrogen Energy 39, p. 1967-1971, 2014.
- 39- DANNY HARVEY L.D., **Solar-hydrogen electricity generation and global CO<sub>2</sub> emission reduction**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 21, p. 583-595, 1996.
- 40- BOLTON J.R., **Solar photoproduction of hydrogen: a review**, Solar Energy, v. 57, p. 37-50, 1996.
- 41- GOMEZ M., RODRIGUEZ J., TINGARY S., HAGFELDT A., LINDQUIST S.E., GRANQUIST C.G., Solar Energy Materials Solar Cells, v. 59, 277, 1999.
- 42- ZHAO G., KOZUKA H., LIN H., YOKO T., **“Sol-gel preparation of a solid solution Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub> film electrode with conspicuous photoresponse in visible region”**, Thin Solid Films, 339:123, 1999.
- 43- KOZUKA H., TAKAHASHI Y., ZHAO G., YOKO T., **Preparation and photoelectrochemical properties of porous thin films composed of submicron TiO<sub>2</sub> particles**, Thin Solid Films, v. 358, p. 172-179, 2000.
- 44- Hydrogen Production in the Coming Hydrogen Economy. Busca realizada em 15/04/2015 em <http://newenergytreasure.com/2014/06/28/hydrogen-production-in-the-new-hydrogen-economy>
- 45- ARANYOS V., GRENNBERG H., TINGRY S., LINDQUIST S.E., HAGFELDT A. Solar Energy Materials Solar Cells, 2000; 64:97.
- 46- CHANDRA S. **Photoelectrochemical solar cells**. New York: Gordon and Breach, 1985.
- 47- SERAPHIN BO. In: Seraphin BO, editor. **Solar energy conversion**. Berlin: Springer, p. 5–56, 1979.
- 48- MEMMING R., **Solar energy conversion by photoelectrochemical processes**, Electrochim Acta, v. 25, p.77, 1980.

- 49- PANDEY R.N., CHANDRA-BABU K.S., SRIVASTAVA O.N., **High conversion efficiency photoelectrochemical solar cells**, Progress in Surface Science, v. 52, p.125-192, 1996.
- 50- CHANDRA S., **Photoelectrochemical solar cells**, NewYork: Gordon and Breach, 1985.
- 51- HIRSCHWALD W. In: Nowotny J, Dufour L-C, editors. **Surface and near-surface chemistry of metal oxides**. Amsterdam: Elsevier, p. 61, 1988
- 52- NOWOTNY J. IN: NOWOTNY J, DUFOUR L-C, editors. **Surface and near-surface chemistry of metal oxides**. Amsterdam: Elsevier, p. 281, 1988.
- 53- NOWOTNY J. IN: NOWOTNY J, editor. **Science of ceramic interfaces**. Amsterdam: Elsevier, p. 79, 1991.
- 54- NOWOTNY J. IN: NOWOTNY J, editor. **Science of ceramic interfaces II**. Amsterdam: Elsevier, p. 1, 1994.
- 55- SERAPHIN BO. In: Seraphin BO, editor. **Solar energy conversion**. Berlin: Springer, p. 5–56, 1979.
- 56- SMITH B., SHANTHA M.S., **Membrane Reactor Based Hydrogen Separation from Biomass Gas -- A Review of Technical Advancements and Prospects**, International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 5, A84, 2007.
- 57- KOTHARI R., BUDDHI D., SAWHNEY R.L., **Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, p. 553–563, 2008.
- 58- RAMAGE M. **The Hydrogen Economy**. Washington. The National Academy Press, p. 257, 2004.
- 59- ESPINDOLA J.S., **Produção Fotocatalítica de Hidrogênio a partir de Soluções de Etanol e Água**, UFRGS, dissertação de mestrado. Porto Alegre, 2010.
- 60- CLARK III W.W., RIFKIN J., **A green hydrogen economy**. Energy Policy, v. 34, n. 17, p. 2630-2639, 2006.

- 61- SAKINTUNA B., LAMARI-DARKRIMB F., HIRSCHERC M., ***Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review***, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 1121-1140, 2007.
- 62- OHNISHI T., NAKATO Y., TSUBOMURA H., BUNSENGES B., Physical Chemistry, v. 79, 523, 1975.
- 63- NOGUEIRA R.F.P., JARDIM W.F., ***A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental***. Química Nova, v. 21, nº1, p. 69-72, 1998.
- 64- MAEDA K., DOMEN K., ***Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges***, J Phys. Chemistry Letters, v.1, p. 2655-2661, 2010.
- 65- FUJISHIMA A., ZHANG X., TRYK D.A., ***TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena***, Surface Science Reports, v. 63, p. 515-582, 2008.
- 66- LINSEBIGLER A.L., LU G., YATES J.T., ***Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results***, Chemical Reviews, v. 95, p. 735-758, 1995.
- 67- SCHEFFER F.R., ***Nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>: síntese, caracterização e aplicação***, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- 68- OSTERLOH F.E., ***Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water***, Chemistry of Materials, v.20, p. 35-54, 2008.
- 69- FUJISHIMA A., RAO T.N., TRYK D.A., ***Titanium dioxide photocatalysis***, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v.1, p. 1-21, 2000.
- 70- LEWIS, N.S., ROSENBLUTH, M.L., ***In Photocatalysis: Fundamentals and Applications***, Serpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, p. 45, 1989.
- 71- SALKAR R.A., JEEVANANDAM P., ARUNA S.T., KOLTYPIN Y., GEDANKEN A., ***The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles***, Journal of Material Chemistry, v. 9, p. 1333-1335, 1999.
- 72- BRINKER C.J., SCHERER G.W., ***Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing***, Academic Press, San Diego, LA, 1990.

- 73- SILVA J.B., ***Estudo das propriedades morfológicas, magnéticas e catalíticas de compósitos formados por  $MFe_2O_4$  ( $M=Co$  ou  $Ni$ ) dispersos em matriz de  $SiO_2$  obtidos pelo processo sol-gel***, Tese de Doutorado, DQ/UFMG, Belo Horizonte (2003).
- 74- CORRIU R.J.P., ***The control of nanostructured solids: a challenge for molecular chemistry***, *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 1109-1121, 2001.
- 75- VIANA M.M., ***Estudo de filmes finos e materiais particulados de  $TiO_2$  e de  $Ag/TiO_2$  produzidos pelo processo sol-gel***, Tese de doutorado, Belo Horizonte 2011.
- 76- MOR G.P., VARGHESE O.K., PAULOSE M., SHANKAR K., GRIMES C.A., ***A review on highly ordered, vertically oriented  $TiO_2$  nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar applications***, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 90, p. 2011–2075, 2006.
- 77- SHAH S.I. SHAH, LI W., HUANG C-P., JUNG O., NI C., ***Study of  $Nd^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$  and  $Fe^{3+}$  dopant effect on photoactivity of  $TiO_2$  nanoparticles***, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 99, p. 6482–6486, 2002.
- 78- SRIVASTAVA O.N., KARN P.K., MISRA M., ***Semiconductor-septum photoelec- trochemical cell for solar hydrogen production***, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.25, p. 495–503, 2002.
- 79- KIM D.J., HAHN S.H., OH S.H., KIM E.J., ***Influence of calcinations temperature on structural and optical properties of  $TiO_2$  thin films prepared by sol-gel dip-coating***, *Materials Letters*, v. 57, p. 355–360, 2002.
- 80- YANG J., LI D., WANG H., WANG X., YANG X. , LU L., ***Effect of particle size of starting material  $TiO_2$  on morphology and properties of layered titanates***, *Materials Letters*, v. 50, p. 230–234, 2001.
- 81- HUBER B., BRODYANSKI A., SCHEIB M., ORENDORZ A., ZIEGLER C., GNASER, ***Nanocrystalline anatase  $TiO_2$  thin films: preparation and crystallite sizedependent properties***, *Thin Solid Films*, v. 472, p. 114–124, 2005.

- 82- OH S.H., KIM D.J., HAHN S.H., KIM E.J., **Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating**, *Materials Letters*, v. 57, p. 4151–4155, 2003.
- 83- HOU Y-Q., DA MING Z., GONG Z., MING Z., **Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film**, *Applied Surface Science*, v. 218, p. 98–106, 2003.
- 84- SANTOS M.A.D., SOUZA E.C.F., ANDRADE A.V.C., BORGES C.P.F., ANTUNES S.R.M., ANTUNES A.C., **Filmes finos nanoestruturados de dióxido de estanho obtidos pelo método dos precursores poliméricos**, *Ciências exatas e tecnologia*, v.33, p. 243-254, 2012.
- 85- MIAO L., TANEMURA S., TOH S., KANEKO K., TANEMURA M., **Heating-sol-gel template process for the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods with rutile and anatase structure**, *Applied Surface Science*, v. 238, p. 175-179, 2004.
- 86- SHIN H., JUNG H. S., HONG K. S., LEE J., **Crystal phase evolution of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with reaction time in acidic solutions studied via freeze-drying method**, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 15-21, 2005.
- 87- HANAOR D.A.H. and SORRELL C.C., **Review of the anatase to rutile phase transformation**, *Journal of Materials Science*, v. 46, p. 855-874, 2011.
- 88- PASCOALI S., **Obtenção e Caracterização De Filmes De TiO<sub>2</sub> Depositados Sobre Cerâmica De Revestimento via Magnetron Sputtering DC**, UFSC, 2007.
- 89- ALVES A.K., BERUTTI F.A., CLEMENS F.J., GRAULE T., BERGMANN C.P., **Photocatalytic activity of titania fibers obtained by electrospinning**, *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 312–317, 2009.
- 90- CULLITY B.D., **Elements of X-ray Diffraction**, Addison-Wesley series in metallurgy and materials, second edition, USA, 1978.
- 91- BEHNAJADY M.A., ESKANDARLOO H., MODIRSHAHLA N., SHOKRI M., **Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural**

- and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles**, Desalination, v. 278, p. 10–17, 2011
- 92- Acabamento superficial e rugosidade. Acessado em 10/05/2015 em <http://www.ebah.com.br/content/ABAAfA8sAC/acabamento-superficial-rugosidade#>
- 93-FUJIWARA H., **Spectroscopic Ellipsometry – Principles and Applications**, John Wiley, Sons Ltda, Tokio, Japan, 2007.
- 94- FRANK O., ZUKALOVA M., B. LASKOVA, J. KÜRTI, J. KOLTAI, L. KAVAN, **Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18)**, Physical Chemistry Chemical Physics, v.14, p. 14567 – 14572, 2012.
- 95- SCHRANTZ K.G., BOUDOIRE S.T.F., TOTH R., BORA D.K., CALVET W., GRÄTZEL M., CONSTABLE E.C., BRAUN A., **Formation of an electron hole doped film in the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode upon electrochemical oxidation**, Chem. Phys. Biophysical Chemistry, v.15, p. 1443-1451, 2013.
- 96- BORA D.K., BRAUN A., ERNI R., FORTUNATO G., GRAULE T., CONSTABLE E.C., **Hydrothermal Treatment of a Hematite Film Leads to Highly Oriented Faceted Nanostructures with Enhanced Photocurrents**, Chemical of Materials, v. 23, p. 2051–2061, 2011.
- 97- PÉREZ-HERNANDEZ R, GOMEZ-CORTES A, ARENAS -ALATORRE J, ROJAS S, MARISCAL R, FIERRO J.L.G, DIAZ G, Catal. Today j. 107: 149, 2005.
- 98- PERDEW J.P, WANG Y, Phys. Rev. B j. 45: 13244, 1992.
- 99- MONTOYA I.A, VIVEROS T., DOMINGUEZ J.M., CANALES L.A., SCHIFTER I., **On the effects of the sol-gel synthesis parameters on textural and structural characteristics of TiO<sub>2</sub>**, Catalysis Letters, v. 15, p. 207-217, 1992.
- 100- GARCÍA-BENJUME M.L., ESPITIA-CABRERA M.I., CONTRERAS-GARCÍA M.E., **Hierarchical macro-mesoporous structures in the system TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtained by hydrothermal synthesis using Tween-20<sup>®</sup> as a directing agent**, Materials Characterization, v. 60, p. 1482–1488, 2009.



- 101- PARK N.-G., LAGEMAAT J. VAN DE, FRANK A.J., **Comparison of dye-sensitized rutile and anatase-based TiO<sub>2</sub> solar cells**, Journal of Physical Chemistry B, v. 104, p. 8989–8994, 2000.
- 102- PARK, N.-G., SCHLICHTHÖRL G., LAGEMAAT J. VAN DE, CHEONG H.M., MASCARENHAS A., FRANK A.J., **Dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells: structural and photoelectrochemical characterization of nanocrystalline electrodes formed from the hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>**, Journal Physical Chemistry B, v. 103, p. 3308–3314, 1999.
- 103- YU J.G., SU Y.R., CHENG B., **Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro-/mesoporous titania**, Advanced Functional Matererials, v. 17, p. 1984–1990, 2007.
- 104- FELTRIN J., **Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO<sub>2</sub>**, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, 2012.
- 105- ANDRONIC L., ANDRASI D., ENESCA A., VISA M., DUTA A., **The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis**, Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. p. 201-208, 2011.
- 106- REIDY D.J., HOLMES J.D., MORRIS M.A., **The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO<sub>2</sub> and doped-TiO<sub>2</sub>**, Journal of the European Ceramic Society, v. 26, p. 1527, 2006.
- 107- WONGWANWATTANA P., KRONGKITSIRI P., LIMSUWAN P., TIPPARACH U., **Fabrication and photocatalysis of nanostructured TiO<sub>2</sub> for solar hydrogen production**, Ceramic International, In press.
- 108- RAMOS D.D., **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2012.
- 109- YU J.G., ZHAO X.J., DU J.C., CHEN W.M., **Preparation microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO<sub>2</sub> anatase coating by sol–gel processing**, Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 17, p. 163–171, 2000.

- 110- KOTANI Y., MATODA T., MARSUDA A., KOGURE T., TATSUMISAGO M., MINAMI T., **Anatase nanocrystal dispersed thin films via sol-gel process with hot water treatment: effects of poly(ethylene glycol) addition on photocatalytic activities of the films**, Journal of Materials Chemistry, v. 11, p. 2045–2048, 2001.
- 111- HIDALGO D., MESSINA R., SACCO A., MANFREDI D., VANKOVA S., GARRONE E., SARACCO G., HERNANDEZ S., **Thick mesoporous TiO<sub>2</sub> films through a sol-gel method involving a non-ionic surfactant: Characterization and enhanced performance for water photo-electrolysis**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, p. 21512-21522, 2014.
- 112- MAMANE H., HOROVITZ I., LOZZI L., DI CAMILLO D., AVISAR D., **The role of physical and operational parameters in photocatalysis by N-doped TiO<sub>2</sub> sol-gel thin films**, Chemical Engineering Journal, v. 257, p. 159–169, 2014.
- 113- MATHEWS N.R., MORALES E. R., CORTE'S-JACOME M.A., TOLEDO ANTONIO J.A., **TiO<sub>2</sub> thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties**, Solar Energy, v. 83, p. 1499–1508, 2009.
- 114- RODRIGUEZ PAEZ L., MATOUŠEK J., **Properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> layers on glass substrate**, Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology Prague Technická, 2004.
- 115- CHOI H., STATHATOS E., DIONYSIOU D. **Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films and particles using sol-gel method modified with nonionic surfactants**. Thin Solid Films, v. 510, p. 107- 114, 2006.
- 116- CHEN Y., STATHATOS E., DIONYSIOU D., **Microstructure characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> films with ultrafine anatase nanocrystallites**. Surface Coat Technology, v. 202, p.1944-1950, 2008.

- 117- MÄÄTTÄ J., PIISPANEN M., KYMÄLÄINEN H.R., UUSI-RAUVA A., HURME K.R., AREVA S., SJÖBERG A.M., HUPA L., ***Effect of coating on cleanability of glazed surfaces***, Journal of the European Ceramic Society, V. 27, p. 4555-4560, 2007.
- 118- ZABAN A., MEIER A., GREGG B.A., ***Electric potential distribution and short-range screening in nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes***, The Journal of Physical Chemistry B, v. 101, p. 7985-7990, 1997.
- 119- FANG D.; HUANG K.; LIU S.; HUANG J., ***Fabrication and photoluminescent properties of titanium oxide nanotube arrays***, Journal of the Brazilian Chemical Society, vol.19, n°6, 2008.
- 120- BRANDÃO F., ***Identificacao, quantificacao e controle de defeitos em monocristais e nanoparticulas de TiO<sub>2</sub>***, Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, 2008.
- 121- VALENCIA S., MARÍN J.M., RESTREPO G., ***Study of the band gap of synthesized titanium dioxide nanoparticules using the sol-gel method and a hydrothermal treatment***, The Open Materials Science Journal, v. 4, p. 9-14, 2010.
- 122- HALLEY J.W., KOZŁOWSKI M., MICHAŁEWICZ M., SMYRL W., TIT N., ***Photoelectrochemical spectroscopy studies of titanium dioxide surfaces: theory and experiment***, Surface Science, v. 256, p. 397-408, 1991.
- 123- RADECKA M., ZAKRZEWSKA K., CZTERNASTEK H., STAPIŃSKI T., DEBRUS S., ***The influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of TiO<sub>2-x</sub> thin films***, Applied Surface Science, v. 65/66, p. 227-234, 1993.
- 124- MECHIAKH R., BEN SEDRINE N., BEN NACEUR J., CHTOUROU R., ***Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip-coating***, Surface & Coatings Technology, v. 206, p. 243-249, 2011.
- 125- WANG C., HU Q., HUANG J., WU L., DENG Z., LIU Z., LIU Y., CAO Y., ***Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO<sub>2</sub> film***, Applied Surface Science, v. 283, p. 188-192, 2013.

- 126- WANG C., HU Q., HUANG J., ZHU C., DENG Z., SHI H., WU L., LIU Z., CAO Y., ***Enhanced hydrogen production by water splitting using Cu-doped TiO<sub>2</sub> film with preferred (001) orientation***, Applied Surface Science, v.292, p. 161-164, 2014.
- 127- WANG C., HU Q., HUANG J., DENG Z., SHI H., WU L., LIU Z., CAO Y., ***Effective water splitting using N-doped TiO<sub>2</sub> films: Role of preferred orientation on hydrogen production***, International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, p. 1967-1971, 2014.

## ANEXO I - Média e deSvios padrão dos resultados das análises de espessura

Tabela A-I.0-1. Média e devios padrão dos resultados das análises de espessura dos filmes de TiO<sub>2</sub> em 3 diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (°C)		
	400	500	600
1 camada	0,18 ± 0,013	0,17 ± 0,011	0,16 ± 0,022
2 camadas	0,12 ± 0,016	0,11 ± 0,017	0,09 ± 0,018
3 camadas	0,15 ± 0,049	0,13 ± 0,013	0,12 ± 0,033
1 camada - PVB	0,24 ± 0,021	0,22 ± 0,021	0,22 ± 0,019
2 camadas - PVB	0,39 ± 0,700	0,32 ± 0,030	0,30 ± 0,047
3 camadas - PVB	0,47 ± 0,072	0,41 ± 0,022	0,41 ± 0,050

## ANEXO II - MÉDIA E DESVIOS PADRÃO DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DE RUGOSIDADE

Tabela A-II.0-1. Média e desvios padrão dos resultados das análises de rugosidade dos filmes de TiO<sub>2</sub> em 3 diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (C°)		
	400	500	600
1 camada	0,030 ± 0,040	0,027 ± 0,040	0,030 ± 0,000
2 camadas	0,038 ± 0,010	0,044 ± 0,013	0,045 ± 0,010
3 camadas	0,055 ± 0,022	0,050 ± 0,015	0,052 ± 0,025
1 camada - PVB	0,042 ± 0,080	0,037 ± 0,070	0,041 ± 0,015
2 camadas - PVB	0,035 ± 0,040	0,032 ± 0,020	0,038 ± 0,070
3 camadas - PVB	0,105 ± 0,033	0,082 ± 0,053	0,071 ± 0,019

**ANEXO III - ESPECTROS K VS. ENERGIA OBTIDOS POR  
ELIPSOMETRIA UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DO *BAND*  
GAP**

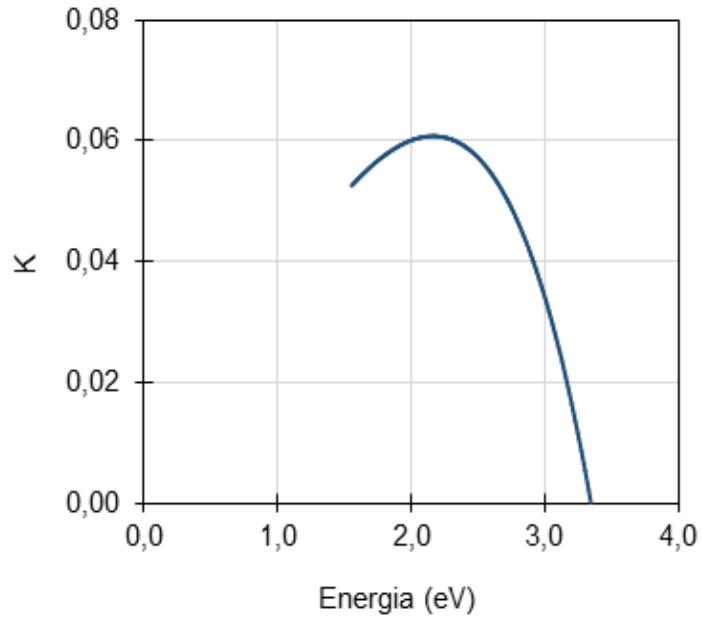


Figura A-III.0-1. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 1 camada sem adição de PVB na temperatura de 500°C.

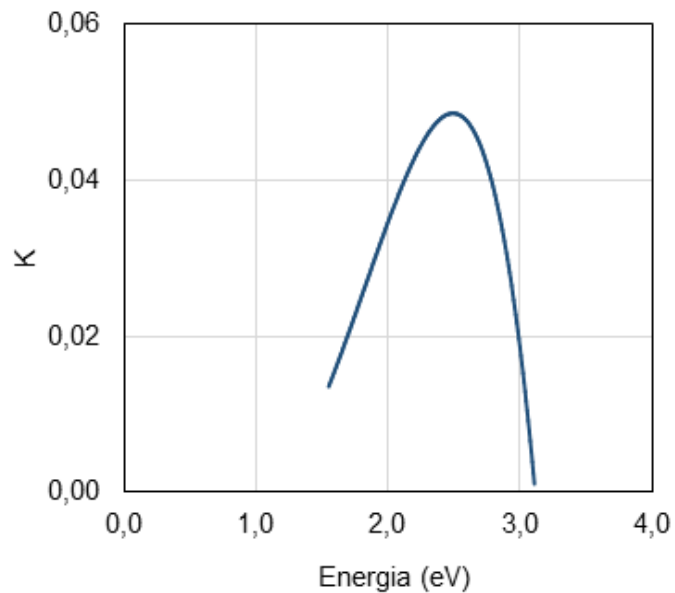


Figura A-III.0-2. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 1 camada sem adição de PVB na temperatura de 600°C.

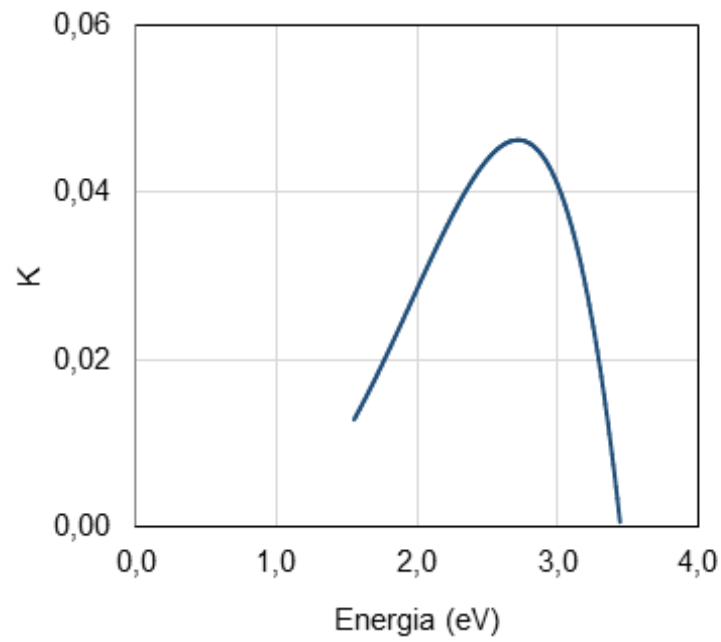


Figura A-III.0-3. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 2 camadas sem adição de PVB na temperatura de 500°C.

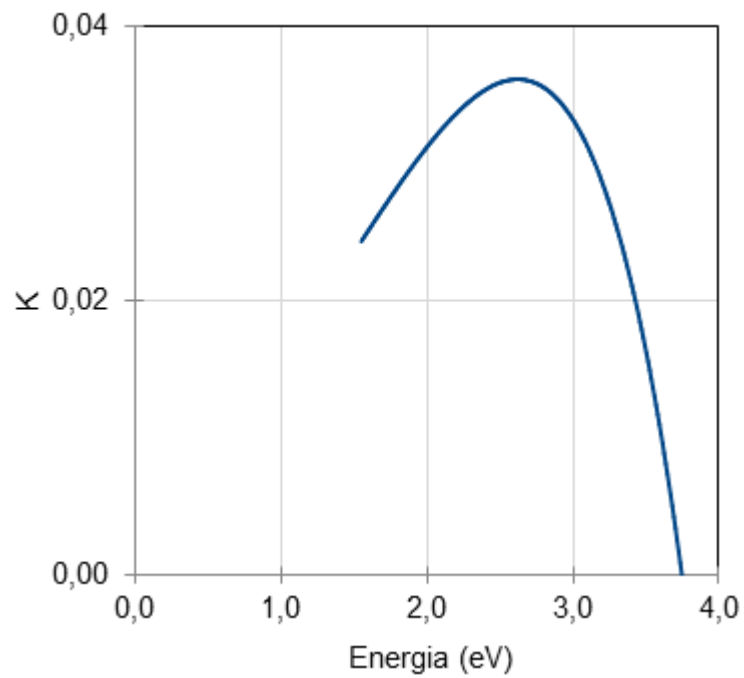


Figura A-III.0-4. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 3 camadas sem adição de PVB na temperatura de 400°C.



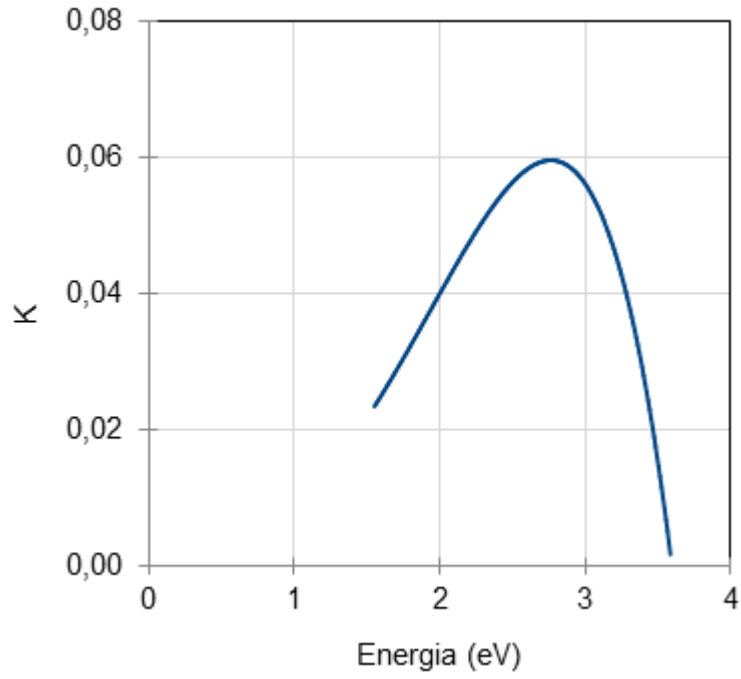


Figura A-III.0-5. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 3 camadas sem adição de PVB na temperatura de 500°C.

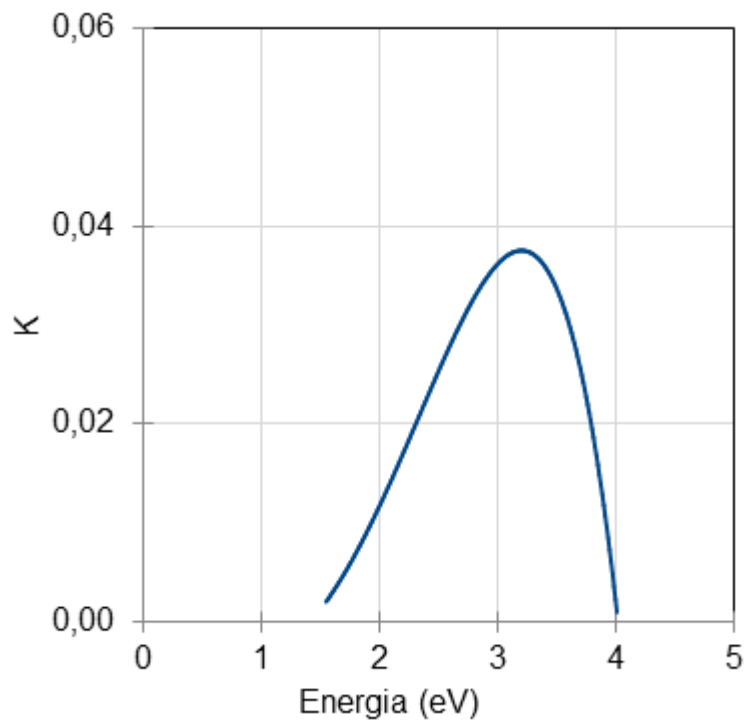


Figura A-III.0-6. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 1 camada com adição de PVB na temperatura de 400°C.

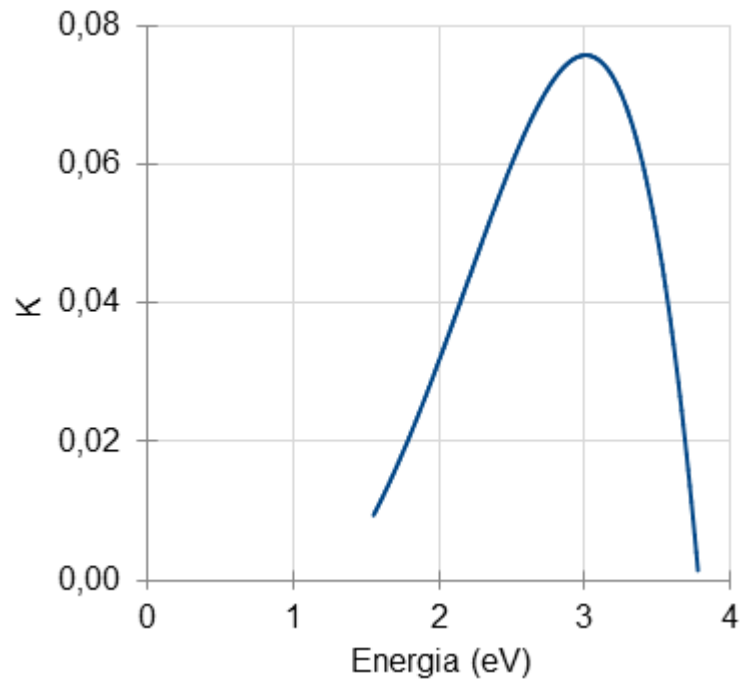


Figura A-III.0-7. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 1 camada com adição de PVB na temperatura de 500°C.

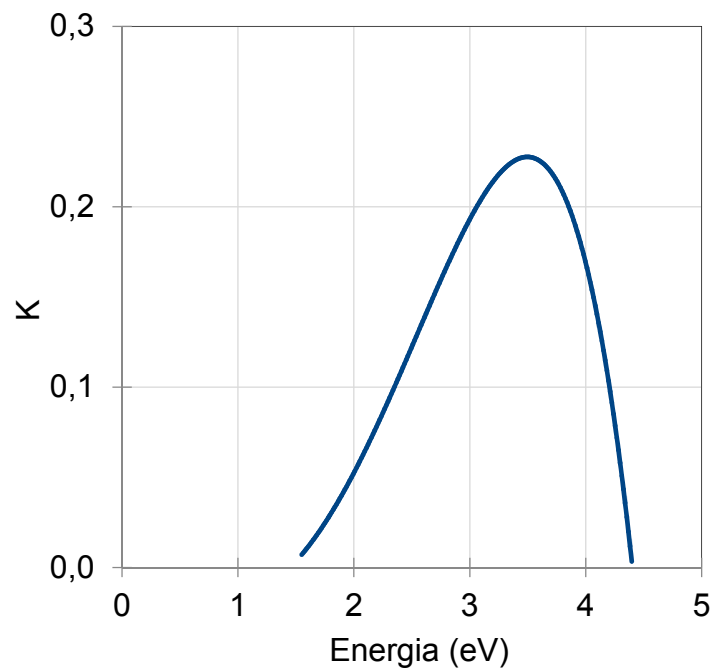


Figura A-III.0-8. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 2 camadas com adição de PVB na temperatura de 500°C.

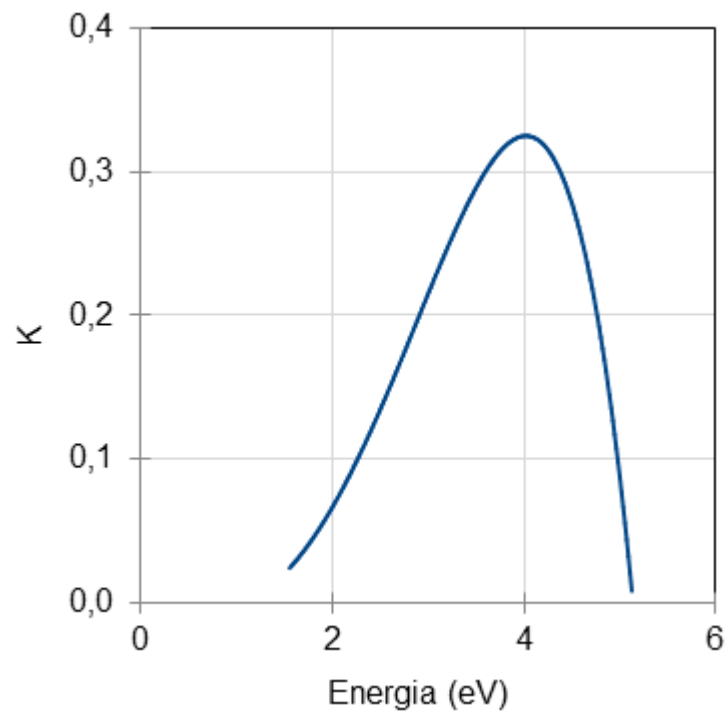


Figura A-III.0-9. Espectro K vs. energia do fotoeletrodo com 2 camadas com adição de PVB na temperatura de 600°C.

## ANEXO IV - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DOS FILMES EM RELAÇÃO À TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

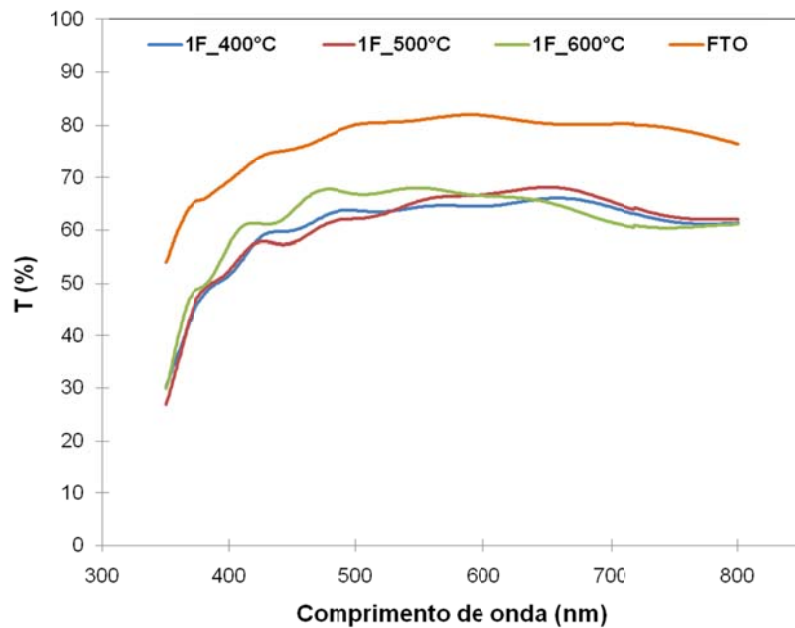


Figura A-IV.0-1. Transmitância dos fotoeletrodos com 1 camada de  $\text{TiO}_2$  sem adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.

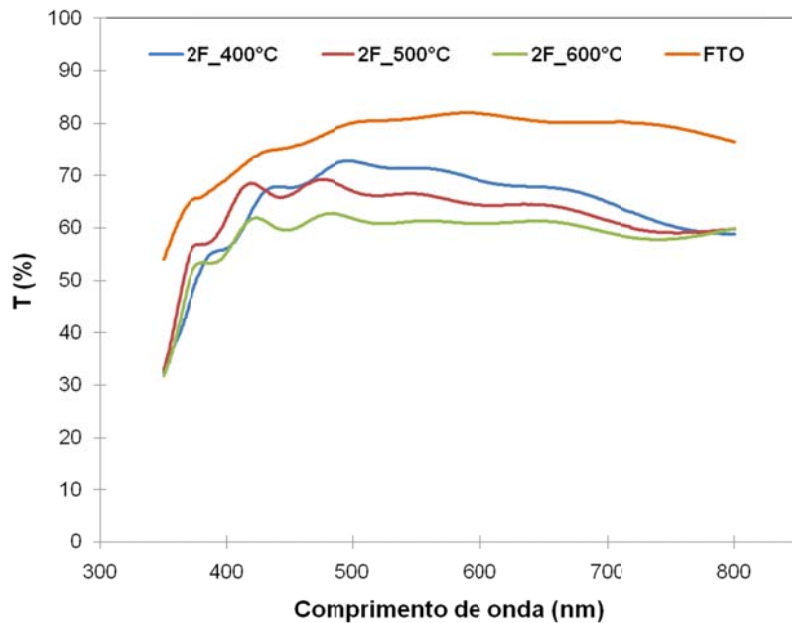


Figura A-IV.0-2. Transmitância dos fotoeletrodos com 2 camadas de  $\text{TiO}_2$  sem adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.

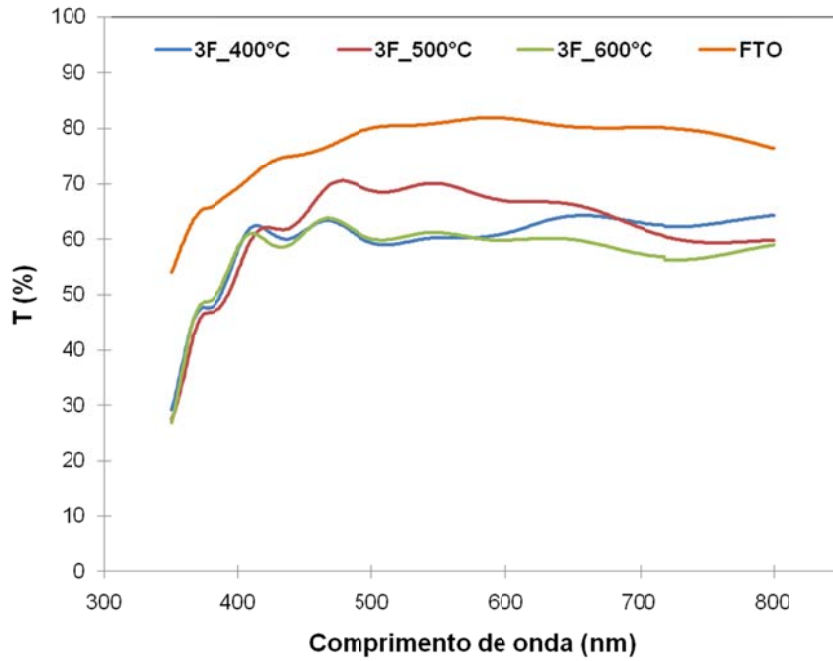


Figura A-IV.0-3. Transmitância dos fotoeletrodos com 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  sem adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.

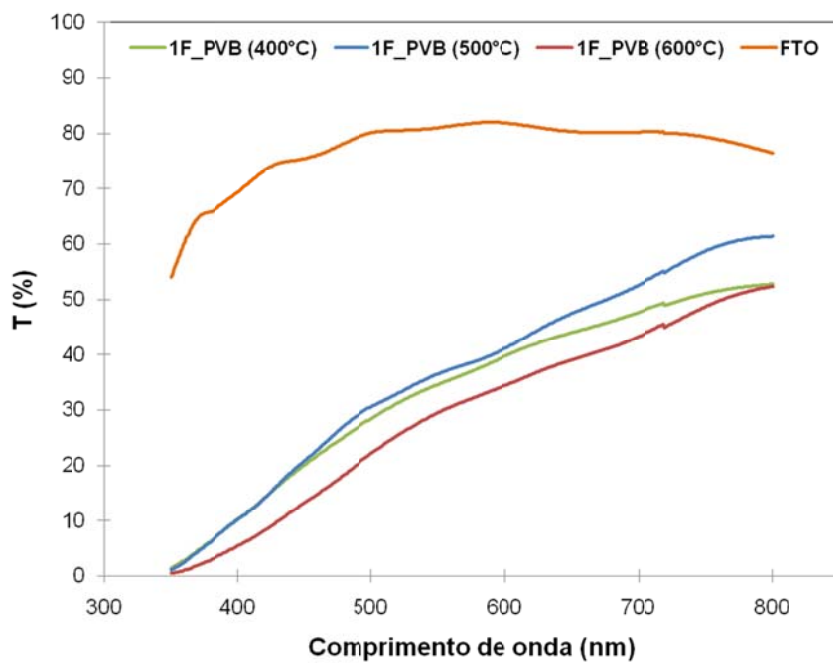


Figura A-IV.0-4. Transmitância dos fotoeletrodos com 1 camada de  $\text{TiO}_2$  com adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.

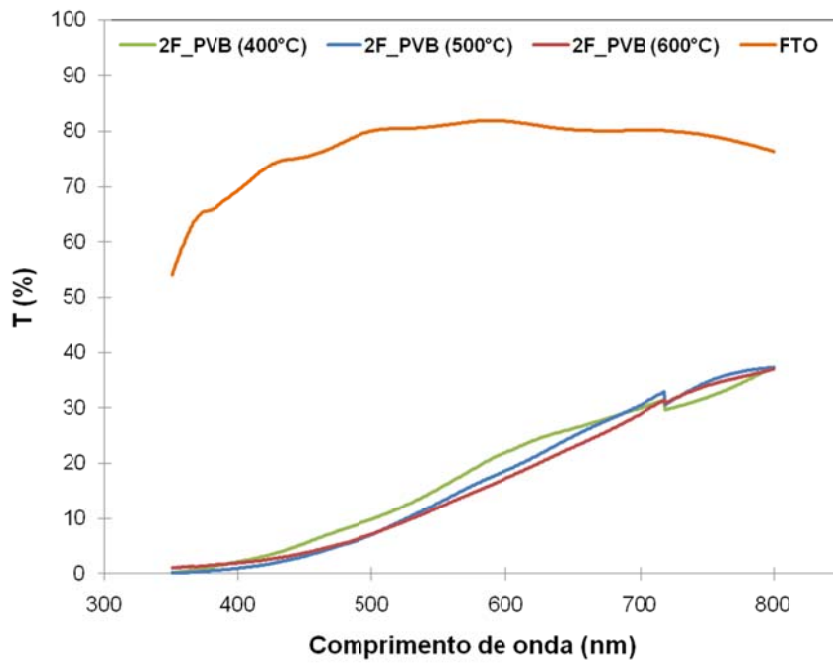


Figura A-IV.0-5. Transmitância dos fotoeletrodos com 2 camadas de  $\text{TiO}_2$  com adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.

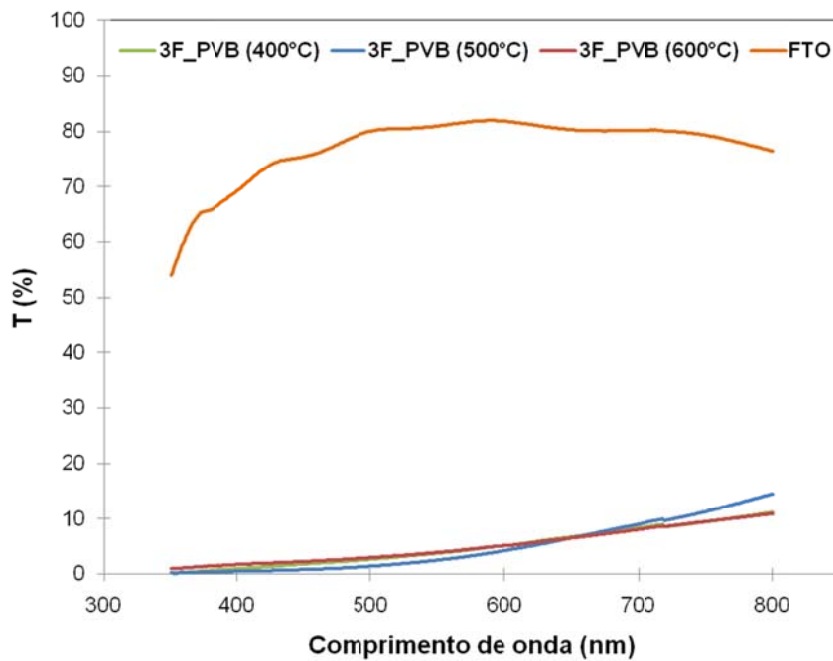


Figura A-IV.0-6. Transmitância dos fotoeletrodos com 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  com adição de PVB em diferentes temperaturas de sinterização.

## ANEXO V - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DOS FILMES EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CAMADAS DEPOSITADAS

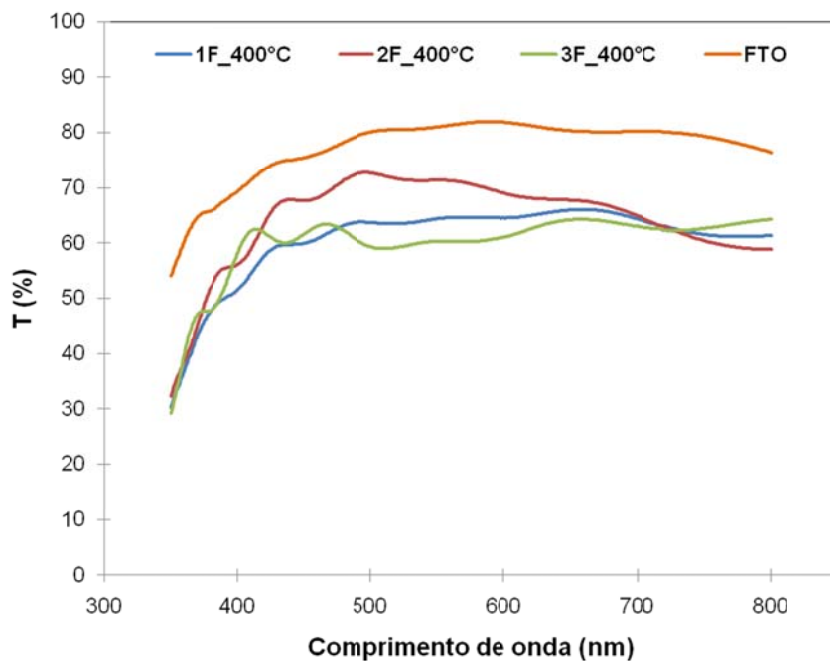


Figura A-V.0-1. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  sem adição de PVB sinterizados à  $400^\circ\text{C}$ .

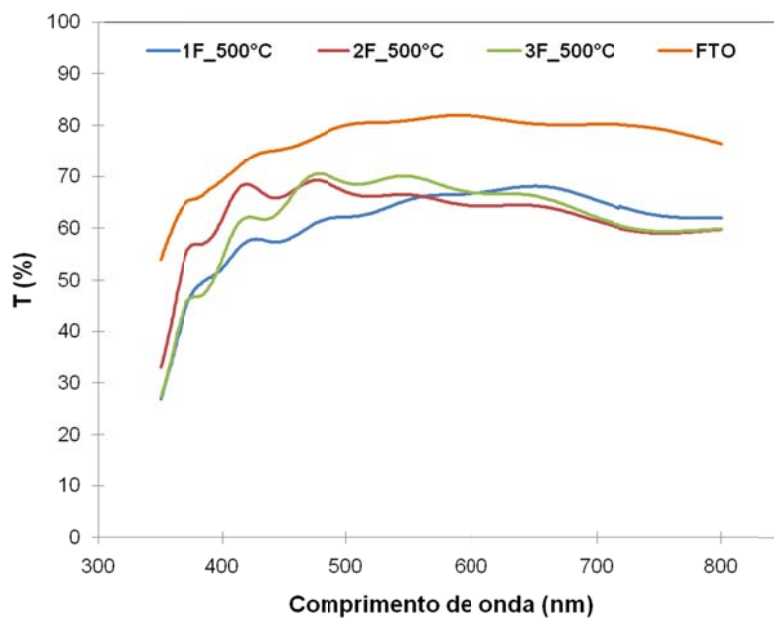


Figura A-V.0-2. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  sem adição de PVB sinterizados à  $500^\circ\text{C}$ .

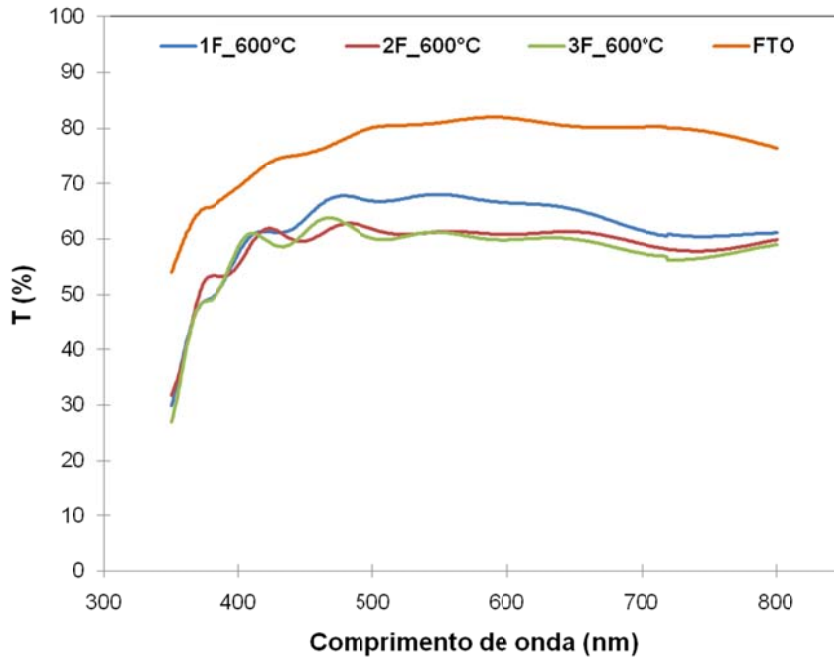


Figura A-V.0-3. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  sem adição de PVB sinterizados à  $600^\circ\text{C}$ .

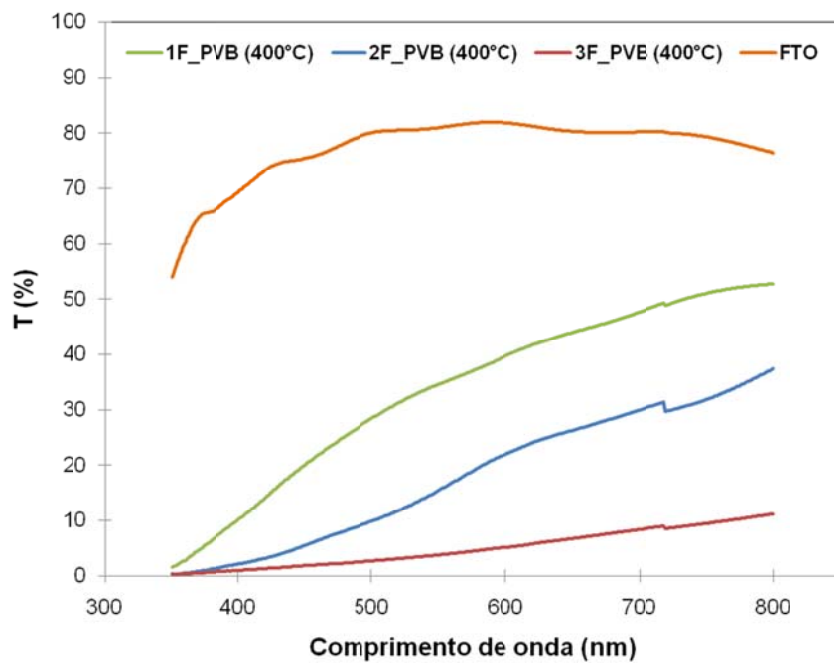


Figura A-V.0-4. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  com adição de PVB sinterizados à  $400^\circ\text{C}$ .



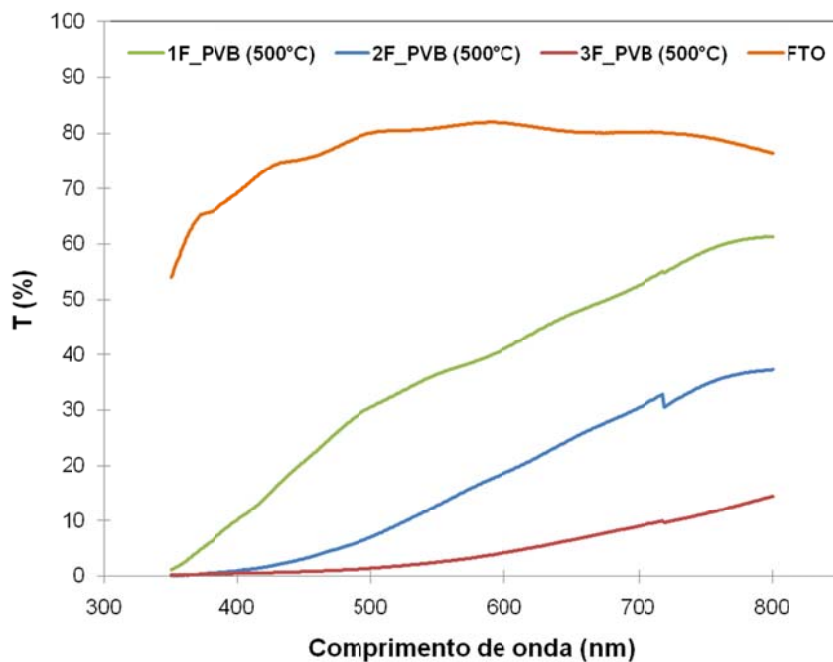


Figura A-V.0-5. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  com adição de PVB sinterizados à  $500^\circ\text{C}$ .

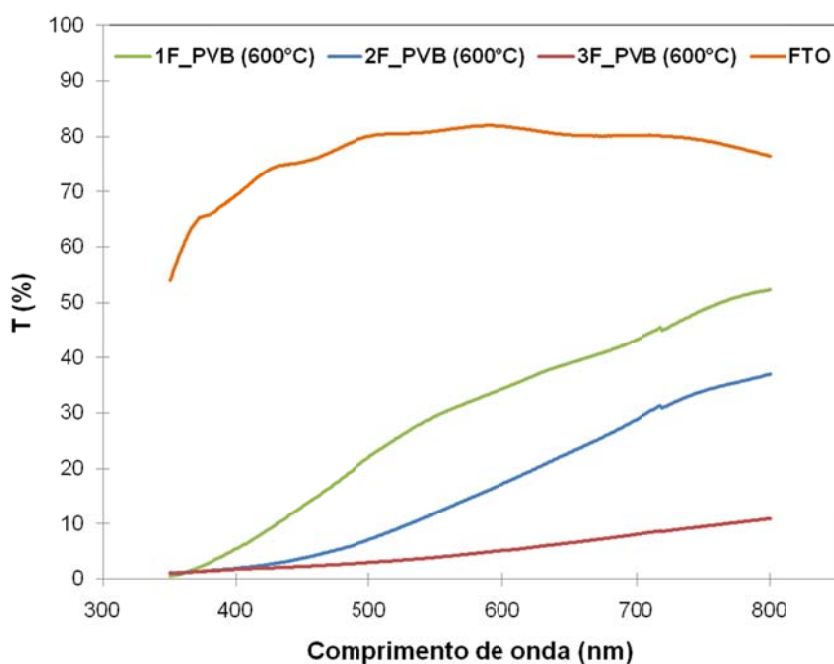


Figura A-V.0-6. Transmitância dos fotoeletrodos com 1, 2 e 3 camadas de  $\text{TiO}_2$  com adição de PVB sinterizados à  $600^\circ\text{C}$ .