

1. INTRODUÇÃO

Recursos energéticos convencionais, usados para atender a maior parte das necessidades energéticas do mundo, estão se esgotando. Isso fortalece a busca por energias alternativas, que deveriam, em princípio, ser livres de poluição, armazenáveis e economicamente viável. O hidrogênio atende as duas primeiras condições, sendo assim, nas últimas décadas pesquisas estão sendo feitas para atender a terceira condição.

O hidrogênio é visto como o combustível do futuro, podendo ser produzido a partir de energias renováveis. As energias solar e eólica são atualmente as duas principais fontes de energias renováveis e muito promissoras para a 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 é essencialmente derivado de combustíveis fósseis (NI *et al.*, 2007).

No âmbito industrial, estudos mostram que a utilização de combustíveis alternativos nos países industrializados experimentam 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 (SAIDUR, ATABANI e MEKHILEF, 2011).

A principal área de pesquisa neste campo é o desenvolvimento de fotocatalisadores com alta eficiência de conversão de energia. Diversos autores já estudaram a utilização de semicondutores na forma de óxido de metal, tais como TiO₂ (NOWOTNY *et al.*, 2007; RAYALU *et al.*, 2007), SrTiO₃ (WRINGHTON *et al.*, 1976), ZrO₂ (LIU e WANG, 2002), Ta₂O₅ (SAYAMA e ARAKAWA, 1994), WO₃ (HAMEED, GONDAL e YAMANI, 2004), utilizados como fotocatalisadores na produção de hidrogênio. O TiO₂ tem sido o material preferido como fotoeletrodo devido a sua alta resistência à corrosão e fotocorrosão em meio aquoso, é um material barato e facilmente disponível, ambientalmente seguro, e com propriedades eletrônicas que podem ser alteradas apenas mudando o defeito químico ou a estequiometria do oxigênio (BAK *apud* DHOLAM, 2008).

Contudo, o TiO₂ opera somente sob irradiação de luz UV, que corresponde a apenas 4% da energia solar do espectro. Existem também diversas questões a serem resolvidas no que se refere ao catalisador em pó, tais como a dificuldade de separar o catalisador após a reação e a agregação das partículas em suspensão. Partículas e suspensões não são facilmente aplicáveis aos sistemas de fluxo contínuo (PATEL *et al.*, 2008), como seria ideal à um processo de fotogeração de hidrogênio. Estes problemas podem ser resolvidos usando os catalisadores na forma de filmes finos que podem ser facilmente recuperados e reutilizados (PATEL *et al.*, 2007).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é estudar a obtenção e caracterização de fotoeletródos de TiO₂ produzidos através da técnica de dip-coating. Além disso, a utilização de duas diferentes rotas de produção e a adição de um aditivo foram avaliados.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O primeiro sol-gel foi preparado adicionando ácido acético ao precursor isopropóxido de titânio (relação de volume 1:1), o qual foi mantido sob agitação durante 10 minutos. Então foi mantido em um local escuro durante 15 minutos para completar a reação de hidrólise, similarmente como realizado por Alves *et al.* Após esse período 8ml de etanol anidro, 0,8mL de acetilacetona e 0,1mL de Triton X-100 foram adicionados sucessivamente.

Com o objetivo de aumentar a viscosidade do filme foi preparado um segundo sol-gel utilizando o mesmo procedimento descrito acima, entretanto 0.316g de PVB foram dissolvidos em 8ml de etanol anidro e depois adicionado aos outros reagentes já preparados. Os sols foram envelhecidos durante 6 horas e depois depositados sobre um substrato de vidro contendo uma fina camada condutiva de óxido de estanho dopado com flúor (FTO - fluorine-doped tin oxide, Pilkinton NSG TEC 8A, Supplier: Xop Física) utilizando a técnica de dip-coating (Compact DipMaster 50 Dip Coater). Os substratos foram imersos dentro do sol-gel com uma velocidade de 50 mm/min, mantidos durante 30 segundos imersos e removidos com a mesma velocidade.

Para promover a sinterização dos filmes foram utilizadas duas rotas.

1ª rota: após imersão do substrato o mesmo foi mantido durante 24 horas em uma estufa na temperatura de 100°C e depois sinterizado. Esse processo foi repetido 3 vezes até serem obtidos 3 filmes depositados sobre o substrato.

2ª rota: após cada imersão do substrato a amostra foi mantida em estufa seguindo os mesmos parâmetros utilizados na 1ª rota. Quando 3 consecutivos filmes foram obtidos então foi feita uma única sinterização.

Após testes iniciais de fotocorrente com amostras sinterizadas a 400, 500 e 600°C, foi estabelecida que a temperatura de sinterização seria de 500°C a uma taxa de aquecimento de 100°C/h e patamar de 2 horas.

A espessura dos filmes foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A rugosidade foi determinada utilizando um equipamento Option Profilometer Pro 500 3D CTR, com uma varredura de 300 X 300 µm da superfície para cada amostra analisada.

A composição da fase cristalina das amostras foi determinada através de difração de raios-X (Philips X'Pert), utilizando a equação de Scherrer (1).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

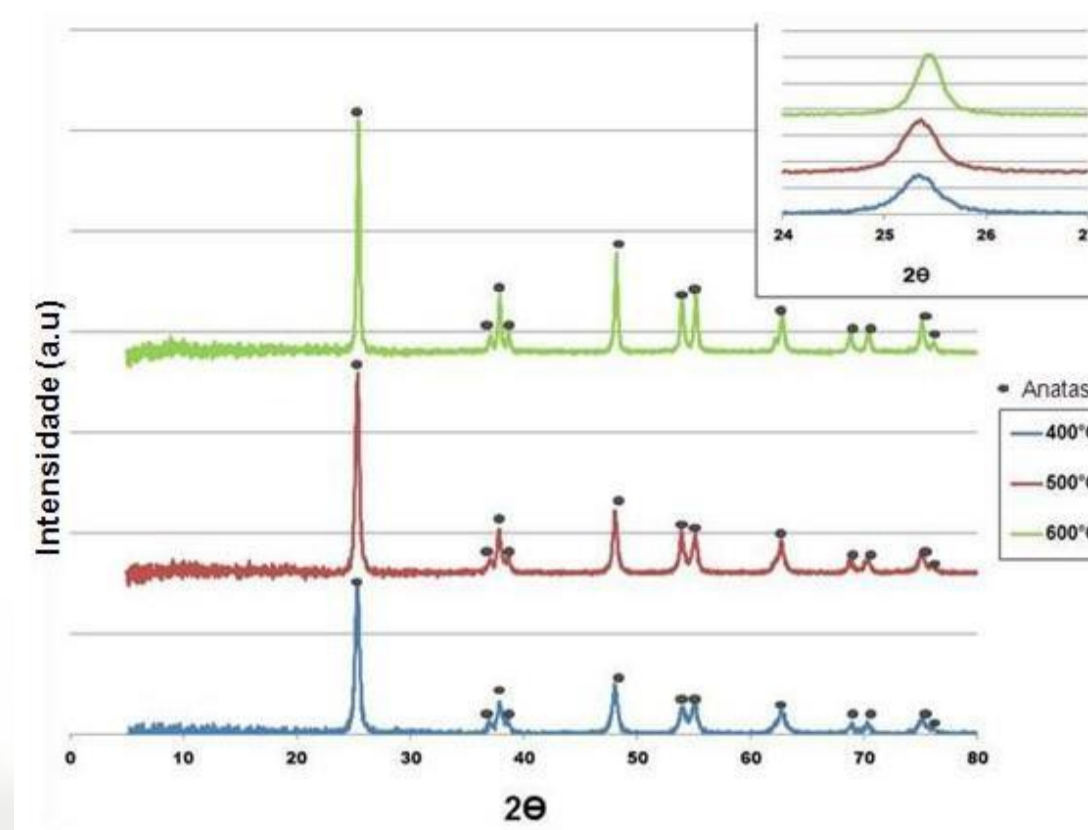
O ângulo de contato foi medido depois da deposição de 5 gotas de etanol anidro com uma pequena seringa, as gotas foram liberadas a 0.5cm da superfície.

A viscosidade dos sols preparados com e sem PVB foi medida como função da taxa de cisalhamento (de 100 para 1000 1/s) e em diferentes intervalos de tempo (2, 4, 6, 8h) para monitorar o envelhecimento do sol-gel e o efeito da adição de PVB.

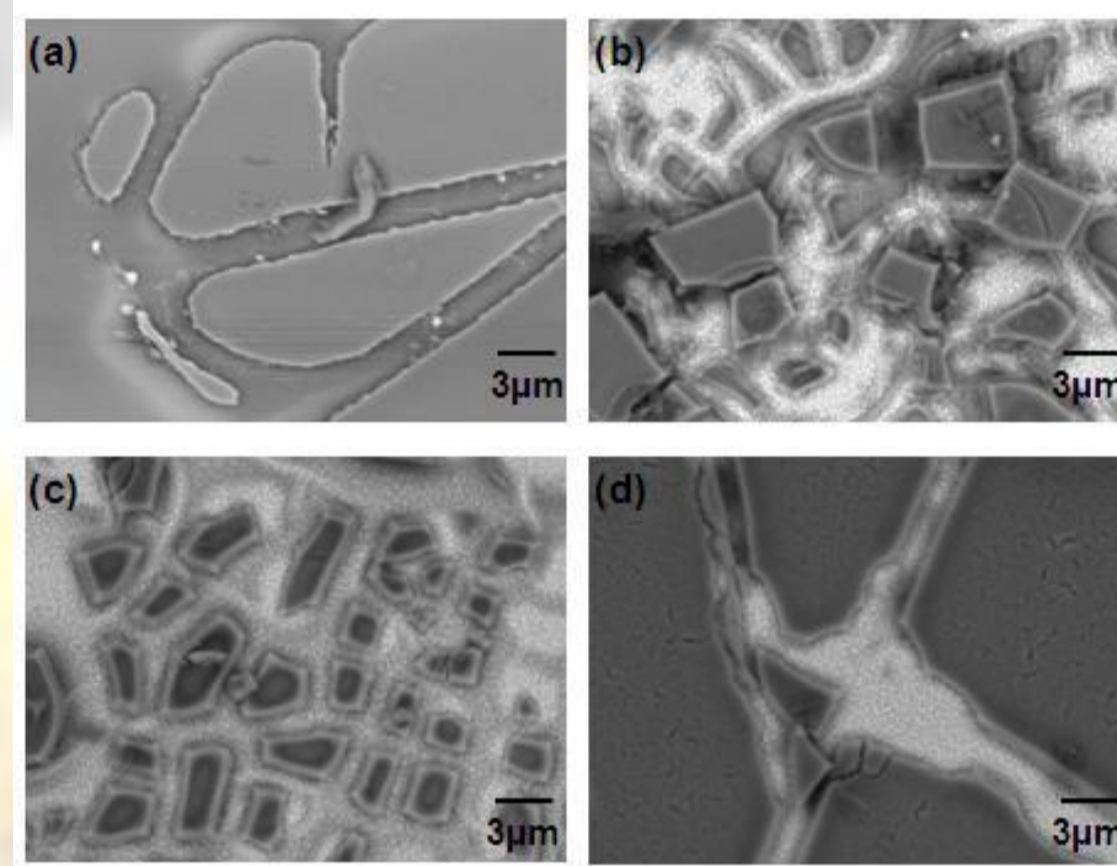
As medidas de difração de raios X foram feitas na configuração $\theta/2\theta$ e em um alcance de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com uma velocidade de 2s/ por passo e um incremento de 0.002°.

Para as medidas de fotocorrente foi utilizado uma solução eletrolítica de 1M KOH, um potenciostato, um eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl/3M-KCl. O potencial aplicado foi de -0.6 a 0.6 V, com uma taxa de varredura de 10 mV/s. As medidas foram feitas no escuro e sob iluminação utilizando um simulador de luz solar, com uma intensidade correspondente a 1.5 AM (1sun, 1,000W/m²).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

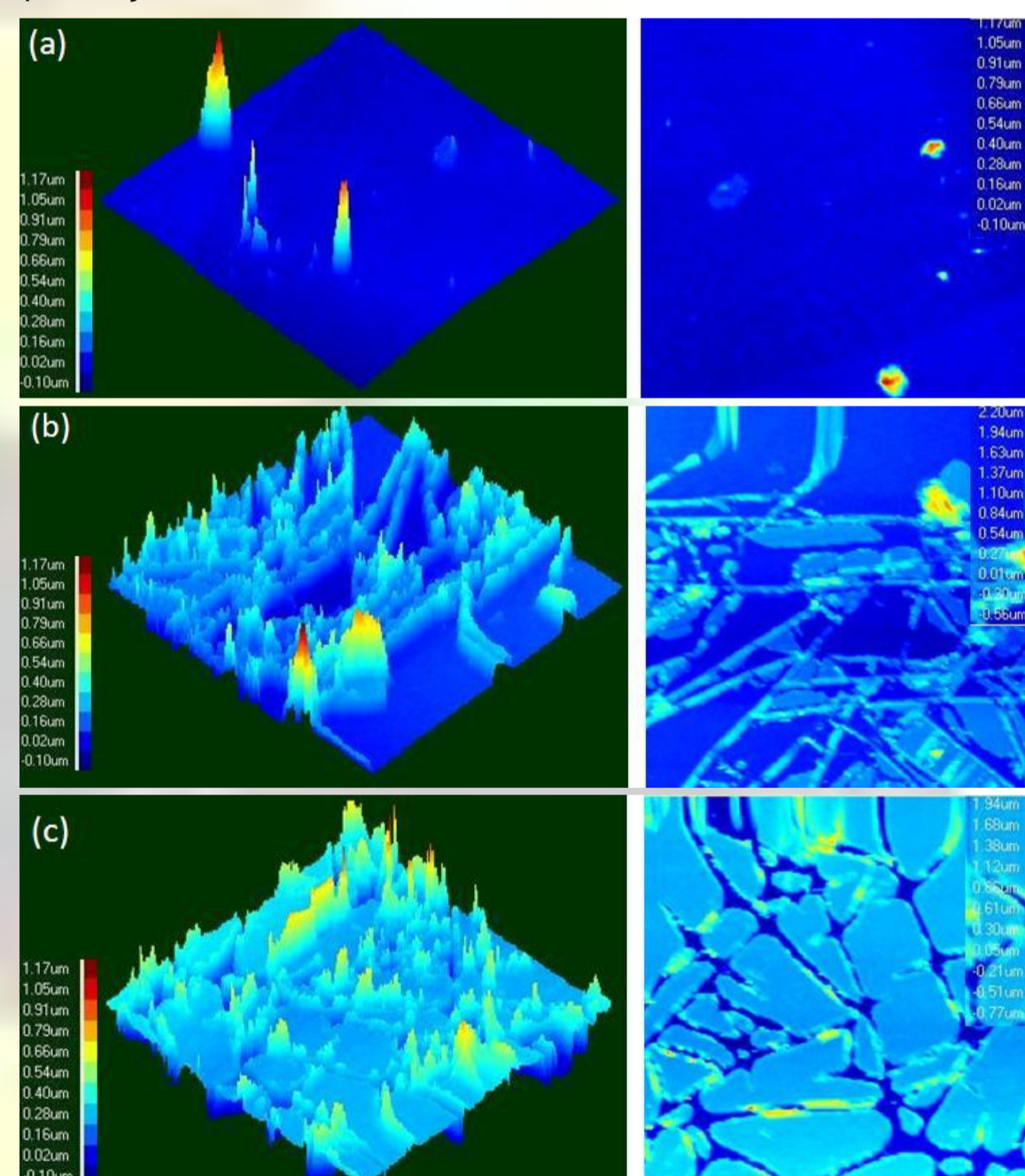


Padrões de DRX obtidos após sinterização dos filmes de TiO₂ nas temperaturas de 400, 500 and 600°C. Apenas a fase anatase foi identificada no pico 2θ = 25.4°. Pode-se observar um aumento da intensidade do pico conforme aumentou a temperatura de sinterização.

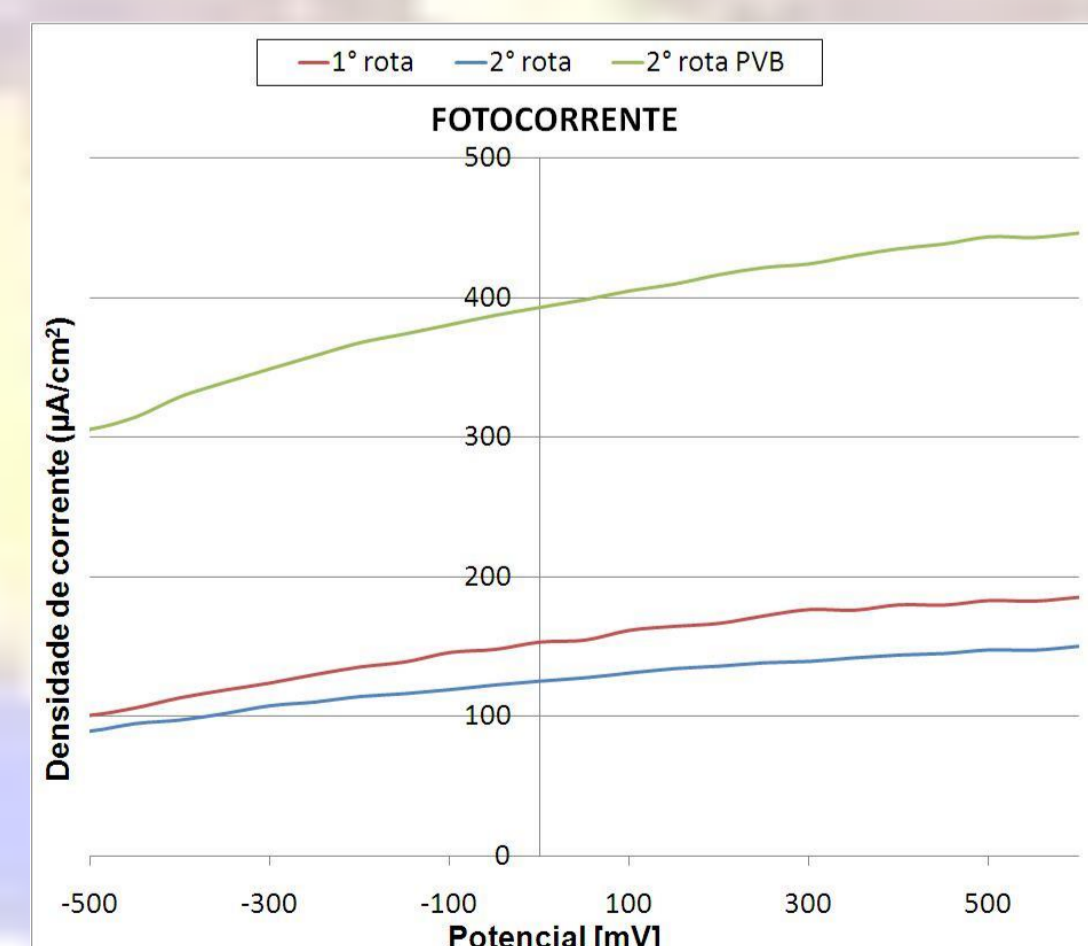


MEV dos fotoeletródos sinterizados a 500°C obtidos utilizando diferentes processos: (a) sem PVB, com um único filme, (b) sem PVB, com 3 filmes depositados utilizando a 1ª rota, (c) sem PVB, com 3 filmes depositados utilizando a 2ª rota, (d) com PVB, com 3 filmes depositados utilizando a 2ª rota.

É possível observar que os sols sem PVB exibiram um filme mais irregular e fissurado, enquanto que os filmes com PVB se apresentam mais homogêneos, embora ainda se observe a presença de fendas.



Perfilometria 3D dos filmes sinterizados a 500°C obtidos utilizando diferentes processos: (a) sem PVB, com 3 filmes depositados utilizando a 1ª rota, (b) sem PVB, com 3 filmes depositados utilizando a 2ª rota, (c) com PVB, com 3 filmes depositados utilizando a 2ª rota. Os resultados das análises de rugosidade indicaram que o aditivo PVB ajudou a reduzir tal propriedade na superfície dos filmes.

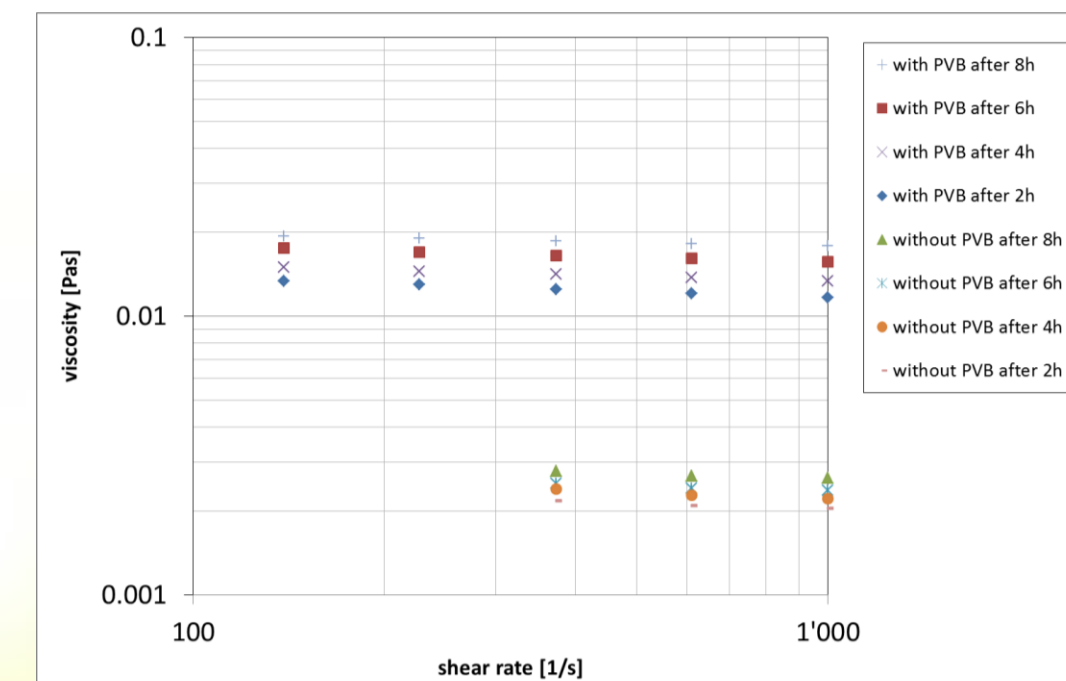


6. CONCLUSÕES

É possível observar que os valores de fotocorrente melhoraram significativamente com a adição de PVB no sol-gel utilizando a 2ª rota, cerca de 2.5 vezes maior que o mesmo filme preparado sem a adição do aditivo (valor máximo alcançado: 450 µA/cm² at 500 mV). De acordo com as análises de perfilometria e MEV, esse comportamento pode ser explicado devido a menor rugosidade do filme e pela obtenção de um filme mais homogêneo, com menos formação de fissuras. A adição de PVB teve influência sobre a espessura do filme obtido, sendo assim um importante fator para aumentar a fotocorrente de fotoeletródos baseados em TiO₂.

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)	Desvio padrão
400	18,4	0,02
500	20,0	0,02
600	26,6	0,02

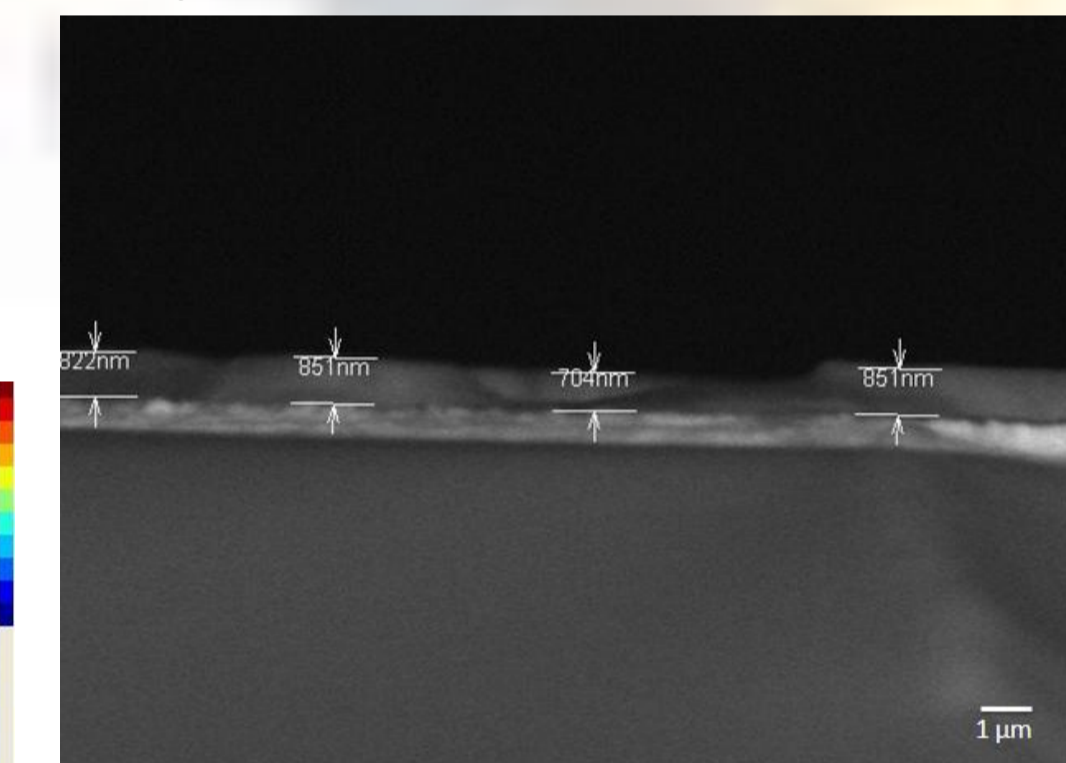
O cálculo do tamanho de cristalino das partículas de anatase foi feito com a equação de Debye Scherrer, considerando o maior pico de $2\theta = 25.4^\circ$, correspondente ao plano de difração (101). Observa-se que o aumento da temperatura de sinterização levou a um aumento do tamanho de cristalito.



Como esperado, a viscosidade do sol aumentou aproximadamente uma ordem de magnitude quando foi adicionado PVB. Além disso, nenhum efeito real de gelificação foi observado com os dois sols (com e sem PVB).

Composição do sol-gel	Índice da lei de potência	Desvio padrão
Sem PVB	0,94	0,01
Com PVB	0,95	0,01

Cálculo do índice da lei de potência. Os valores para ambos os sols foi similar e apenas ligeiramente inferior a 1 (i.e. o valor de 1 é esperado para um fluido Newtoniano), portanto apenas um leve efeito de diluição foi observado. Uma conclusão importante é que a adição de PVB promoveu uma estrutura mais homogênea, provavelmente devido ao aumento da elasticidade do filme de TiO₂ durante o processo de secagem.



Espessura do filme com PVB utilizando a 2ª rota.



Medida de ângulo de contato sobre o filme de TiO₂.

Filme	Ângulo de contato (°)	Desvio padrão
sem PVB, 1ª rota	9,25	0,26
sem PVB, 2ª rota	3,12	0,69
com PVB, 2ª rota	10,33	1,19

O ângulo de contato foi maior para a amostra sem adição de PVB utilizando a 1ª rota e com adição de PVB utilizando a 2ª rota.

Filme	Espessura (µm)	Desvio padrão	Rugosidade Ra (µm)	Desvio padrão
sem PVB, 1ª rota	0,53	0,45	0,12	0,4
sem PVB, 2ª rota	0,44	0,48	0,16	0,15
com PVB, 2ª rota	0,80	0,07	0,08	0,002

Resultados de espessura e rugosidade, dos filmes com adição de PVB utilizando a 2ª rota mostraram uma maior espessura e uma significativa redução da rugosidade.

Fotocorrente das amostras com 3 filmes depositados, sinterizados à 500°C, utilizando diferentes processos e composição de sol-gel: sinterização após cada filme (1ª rota) e sinterização apenas depois de 3 consecutivos filmes depositados (2ª rota com e sem PVB).

Considerando os resultados da fotocorrente utilizando as diferentes rotas de dip-coating (1ª e 2ª rota) é possível observar que as condições de sinterização afetaram levemente os resultados. As amostras seguindo a 1ª rota, onde houve sinterização após cada deposição do filme, apresentaram um leve aumento nos resultados da fotocorrente (valor máximo alcançado: 180 µA/cm² at 500 mV) se comparadas com as amostras preparadas através da 2ª rota (valor máximo alcançado: 150 µA/cm² at 500 mV). Este comportamento pode ser explicado através da Tabela 3, a qual mostra que a 1ª rota obteve um filme mais espesso e uma menor rugosidade em relação a 2ª rota.