

## PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES DE TiO<sub>2</sub> PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE DIP-COATING

A. C. Teloecken<sup>(1)</sup>; A. K. Alves<sup>(1)</sup>; F. A. Berutti<sup>(1)</sup>; A. Tabarelli<sup>(1)</sup>; D. Regonini<sup>(2)</sup>; T. Graule, T. (2), Clemens, F. (2); Bergmann, C.P. (1).

[acteloecken@hotmail.com](mailto:acteloecken@hotmail.com)

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Laboratório de Materiais Cerâmicos, Brasil. (2) Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Laboratory of High Performance Ceramics, Switzerland.

### RESUMO

*A utilização de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalisador na produção de hidrogênio, como fonte de energia alternativa, tem sido de grande interesse devido sua estabilidade química, baixo custo e também por não ser tóxico. O TiO<sub>2</sub> ocorre em três diferentes formas cristalinas: rutilo, anatase e brokita. Dentre estas, a fase anatase geralmente exhibe o melhor comportamento fotocatalítico, enquanto a fase rutilo é a mais estável. Dentre as diversas técnicas de deposição, a técnica de dip-coating produz filmes com boas propriedades fotocatalíticas, com utilização de equipamentos simples e de baixo custo. Neste trabalho foram obtidos filmes de TiO<sub>2</sub> utilizando a técnica de dip-coating. Os filmes foram caracterizados utilizando difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, perfilometria, ângulo de contato e medidas de fotocorrente. A influência da temperatura de queima e da adição de um aditivo na estrutura e nas propriedades físicas dos filmes foi investigada.*

Palavras chave: filmes de TiO<sub>2</sub>, dip-coating, fotoeletrodo, célula fotoeletroquímica, fotocorrente.

### INTRODUÇÃO

Para separação fotoeletroquímica da água um semicondutor sensível a luz é comumente utilizado como fotoeletrodo. Para o desenvolvimento desse trabalho dióxido de titânio foi escolhido como precursor, sendo este um dos mais importantes e mais utilizados semicondutores. O TiO<sub>2</sub> possui estabilidade química, não é tóxico, tem alta resistência à corrosão e fotocorrosão em meio aquoso, é facilmente disponível, ambientalmente correto e com propriedades eletrônicas que podem ser

alteradas apenas mudando o defeito químico ou a estequiometria do oxigênio <sup>1-3</sup>. Em comparação com outras tecnologias a técnica de sol-gel possui certas vantagens como baixo custo, baixa temperatura de tratamento térmico e uma vasta possibilidade de variar as propriedades dos filmes alterando a composição da solução <sup>4-6</sup>. Neste projeto de pesquisa foram estudadas as propriedades físicas de filmes de TiO<sub>2</sub> utilizando diferentes rotas de revestimento e adição de aditivos. Os filmes foram sinterizados através dos mesmos parâmetros para alcançar microestruturas e composição de fases comparáveis.

## MATERIAIS E MÉTODOS

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 min e depois mantido em um local escuro durante 15 min para completar a reação de hidrólise. Após, foram adicionados 8ml de etanol anidro, 0.8mL de acetilacetona e 0.1mL de Triton X-100. 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 no 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 diferentes rotas: **1º rota:** após imersão do substrato o mesmo foi mantido durante 24 horas em uma estufa a 100°C e depois sinterizado. Esse processo foi repetido 3 vezes até serem obtidos 3 filmes depositados sobre o substrato; **2º rota:** após cada imersão do substrato a amostra foi mantida em estufa seguindo os mesmos parâmetros utilizados na 1º rota. Quando 3 consecutivos filmes foram obtidos então foi feita uma única sinterização. A temperatura de sinterização estabelecida foi de 500°C, com uma taxa de aquecimento de 100°C/h e tempo de patamar de 2 horas. Essa temperatura foi estabelecida após a realização de pré-testes. A espessura dos filmes foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pelo equipamento MEV Hitachi TM3000. A rugosidade foi

determinada utilizando um equipamento Option Profilometer Pro 500 3D CTR, com uma varredura de 300X300 $\mu$ m da superfície para cada amostra analisada. A composição da fase cristalina das amostras foi determinada através de difração de raios-X (Philips X'Pert). O tamanho de cristalito das amostras foi calculado utilizando a equação de Debye Scherrer. O ângulo de contato foi medido pela deposição de 5 gotas de etanol anidro em cada filme com uma pequena seringa. As imagens foram feitas pelo equipamento Pixelink PL-B761U, model B700, Labometric e os resultados foram calculados pelo Image Tool Software. As gotas foram liberadas a uma distância de 0.5 cm da superfície. Para as medidas de difração de raios-X foi utilizado um difratômetro *Siemens D5000* a radiação de  $K\alpha_1$  do cobre foi utilizada. As medidas 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  $0.002^\circ$ . Para as medidas de fotocorrente foi utilizado uma solução eletrolítica de 1M KOH, um potenciostato (Voltalab80 PGZ 402, Radiometer Analytical), 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 com e sem iluminação utilizando um simulador de luz solar (*Oriel Lamp by L.O.T – Oriel AG*), com uma intensidade correspondente a 1.5 AM (1sun, 1,000W/m<sup>2</sup>)<sup>7-8</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios-X são mostrados na Fig. 1. Apenas a fase anatase foi identificada no pico  $2\theta = 25.4^\circ$ . Pode-se observar um aumento da intensidade do pico conforme aumentou a temperatura de sinterização.

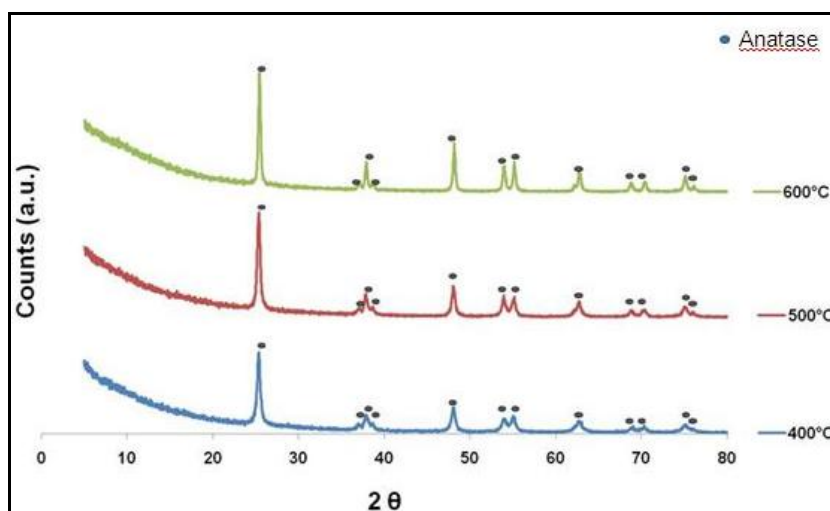


Figura 1. DRX dos sols utilizados para a produção dos filmes de TiO<sub>2</sub>.

A Tab. I apresenta o tamanho de cristalito para as partículas de anatase. Observa-se que o aumento da temperatura de sinterização levou a um aumento do tamanho de cristalito. Em nossos experimentos o tamanho de cristalito aumentou de um fator de 1.6 para 2, isso muito provavelmente devido às menores taxas de aquecimento e ao maior tempo de patamar.

Tabela I. Tamanho de cristalito como uma função da temperatura de sinterização.

Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)	Desvio padrão
400	18.4	0.02
500	20.0	0.02
600	26.6	0.02

A Fig. 2 apresenta a microestrutura dos filmes produzidos por diferentes rotas. É possível perceber que o sol-gel sem adição de PVB exibiu um filme mais irregular e fissurado, enquanto que os filmes com adição do aditivo promoveu filmes mais homogêneos, embora a presença de fendas ainda seja observada.

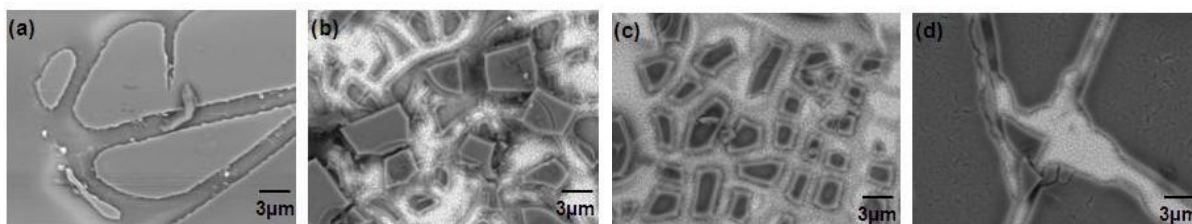


Figura 2. MEV dos fotoeletrodos sinterizados a 500°C: (a) sem PVB, com um único filme, (b) sem PVB, com 3 filmes (1° rota), (c) sem PVB, com 3 filmes (2° rota), (d) com PVB, com 3 filmes (2° rota).

A Tab. II apresenta os resultados de espessura e rugosidade. Os filmes com adição de PVB utilizando a 2° rota mostraram uma espessura maior e uma significativa redução da rugosidade.

Tabela II. Espessura e rugosidade dos filmes sinterizados a 500°C.

Filme	Espessura (μm)	Desvio padrão	Rugosidade Ra (μm)	Desvio padrão
sem PVB, 1° rota	0.53	0.45	0.12	0.04
sem PVB, 2° rota	0.44	0.48	0.16	0.15
com PVB, 2° rota	0.8	0.07	0.08	0.002

A Tab. III apresenta as medidas de ângulo de contato para o etanol anidro sobre o filme de  $\text{TiO}_2$  com e sem adição de PVB. 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, estando assim de acordo com os resultados apresentados na Tab. II, mostrando que tais amostras obtiveram os menores valores de rugosidade.

Tabela III. Resultado das medidas de ângulo de contato com etanol anidro sobre os filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Filme	Ângulo de contato ( $^\circ$ )	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

A Fig. 3 apresenta os resultados das medidas de fotocorrente para os filmes sinterizados a  $500^\circ\text{C}$ , sendo possível observar que as condições de sinterização afetaram levemente os resultados.

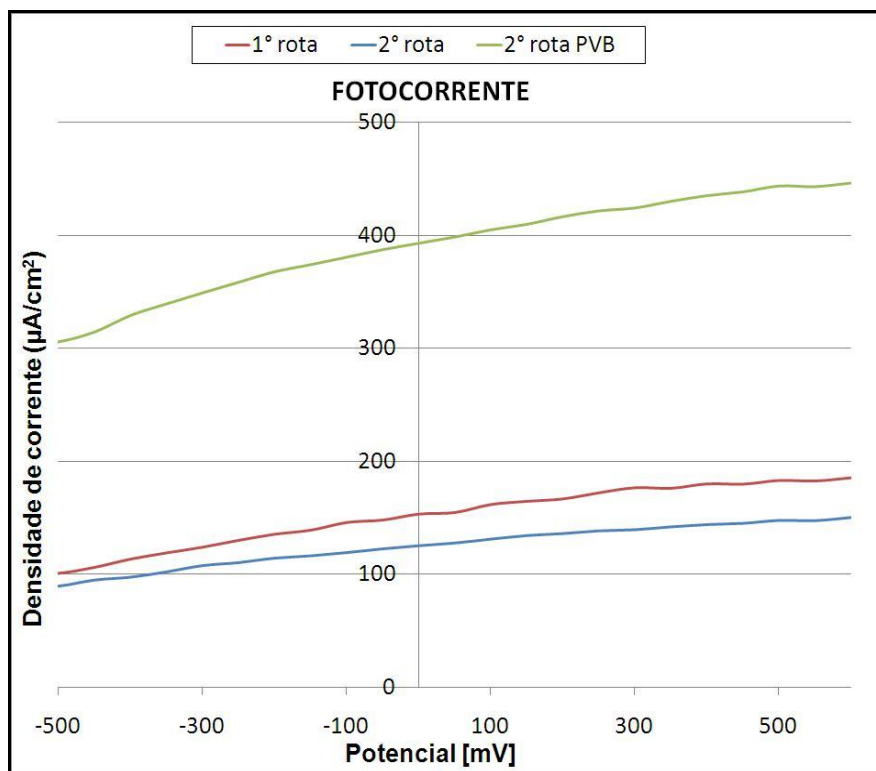


Figura 3. Fotocorrente das amostras com 3 filmes, sinterizados à  $500^\circ\text{C}$ : sinterização após cada filme (1ª rota) e sinterização apenas depois de 3 consecutivos filmes depositados (2ª rota e 2ª rota PVB).

As amostras seguindo a 1<sup>o</sup> rota, sinterizadas após cada deposição do filme, apresentaram um leve aumento nos resultados de fotocorrente (valor máximo alcançado: 180  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 500 mV) se comparadas com as amostras preparadas através da 2<sup>o</sup> rota (valor máximo alcançado: 150  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 500 mV). Este comportamento pode ser explicado através da Tab. II, onde a 1<sup>o</sup> rota obteve um filme mais espesso e uma menor rugosidade em relação à 2<sup>o</sup> rota. É possível observar que os valores de fotocorrente melhoraram significativamente com a adição de PVB no sol-gel utilizando a 2<sup>o</sup> rota, cerca de 2.5 vezes maior que o mesmo filme preparado sem a adição do aditivo (valor máximo alcançado: 450  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  at 500 mV). De acordo com as análises de perfilometria e MEV, esse comportamento pode ser explicado devido à 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 um importante fator para aumentar a fotocorrente de fotoeletrodos baseados em  $\text{TiO}_2$ .

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos filmes de  $\text{TiO}_2$  pela técnica de dip-coating utilizando como precursor isopropóxido de titânio. As análises de DRX mostraram a presença da fase anatase (de 400 a 600°C). O tamanho de cristalito aumentou com o aumento da temperatura, sendo o maior valor de 26.6 nm a 600°C. A maior espessura e menor rugosidade foi verificada para a amostra com 3 filmes depositados feitas através da 2<sup>o</sup> rota com adição de PVB, 0.8  $\mu\text{m}$  e 0.08  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As medidas de fotocorrente mostraram que a adição de PVB promoveu um aumento dessa propriedade em relação às demais amostras analisadas. O ângulo de contato foi mais elevado para as amostras sem PVB (1<sup>o</sup> rota) e com PVB (2<sup>o</sup> rota), sendo possível relacionar com os valores das análises de rugosidade referenciadas na Tabela 3, que obtiveram os menores valores para tais amostras.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo suporte financeiro do Programa de Pesquisa com Parceria entre a Suíça e o Brasil (BJRP 0112-11), CNPQ - Brazil (202134/2011-3) e pelo suporte financeiro do EMPA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Segota S., Curkovic L., Ljubas D., Svetlicic V., Houra I. F., Tomasic N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol–gel TiO<sub>2</sub> films. **Ceramics International** v.37, n.4, p.1153–1160, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884210004591> acesso em: 19 de agosto 2014.
- [2] Curkovic L., Ljubas D., Juretic H. Photocatalytic decolourization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** v.99, n.1, p. 201–208, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11144-009-0098-x#close> acesso em 19 de agosto de 2014.
- [3] Hwang K. J., Lee J. W., Shim W. G., Jang H. D., Lee S. II., Yoo S. J. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles prepared by sol–gel method for methylene blue degradation. **Advanced Powder Technology** v.23, n.3, p. 414-418, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883111000951> acesso em 19 de agosto de 2014.
- [4] Mechiakh R., Sedrine N. B., Naceur J. B., Chtourou R. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel dip-coating, **Surface and Coatings Technology** v.206, n.2-3, p. 243–249, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721100675X> acesso em 19 de agosto 2014.
- [5] 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, n.1-3, p. 10–17, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641100343> acesso em 19 de agosto de 2014.
- [6] Krongkitsiri P., Limsuwan P., Tipparach U., Wongwanwattana P. Fabrication and photocatalysis of nanostructured TiO<sub>2</sub> for solar hydrogen production. **Ceramics International** v.38, n.1, p. S517- S519, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421100438X> acesso em 19 de agosto de 2014.
- [7] Schrantz K. G., Boudoire S. T. F., Toth R., Bora D. K., Calvet W., M. Grätzel, Constable E. C., Braun A. Formation of an electron hole doped film in the α-

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode upon electrochemical oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics** v.15, n. 5 p. 1443-1451, 2013. Disponível em:

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/cp/c2cp42597a> acesso em 19 de agosto de 2014.

[8] 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. **Chemistry of Materials** v.23, n.8, p. 2051–2061, 2011. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm102826n> acesso em: 19 de agosto de 2014.

## PHYSICS PROPERTIES OF TiO<sub>2</sub> FILMS PRODUCED BY DIP-COATING TECHNIQUE

### ABSTRACT

The use of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as a photocatalyst to produce hydrogen has been of great interest because of their chemical stability, low cost and non-toxicity. TiO<sub>2</sub> occurs in three different crystal forms: rutile, anatase and brokita. Among these, the anatase phase generally exhibits the best photocatalytic behavior, while the rutile phase is the most stable. Among the various techniques of deposition, dip-coating technique produces films with good photocatalytic properties, using simple and inexpensive equipment. In this work TiO<sub>2</sub> films were obtained by dip-coating. The films were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, profilometry, contact angle measurements and photocurrent. The microstructure and physical properties were evaluated in relation of the temperature and the addition of an additive.

KEYWORDS: TiO<sub>2</sub> films, dip-coating, photoelectrode, photoelectrochemical cell, photocurrent.