

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**ÉDER ALVES PEREIRA**

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE FILMES DE  $\text{TiO}_2$  COMO ACCEPTOR DE  
ELÉTRONS E OBTENÇÃO DE FASES PURAS DE NANOPARTÍCULAS DE  
 $\text{TiO}_2$ : ANATASE E RUTILA, SINTETIZADO POR UMA NOVA ROTA  
QUÍMICA**

Ilha Solteira  
2014

**ÉDER ALVES PEREIRA**

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE FILMES DE  $\text{TiO}_2$  COMO ACCEPTOR DE  
ELÉTRONS E OBTENÇÃO DE FASES PURAS DE NANOPARTÍCULAS DE  
 $\text{TiO}_2$ : ANATASE E RUTILA, SINTETIZADO POR UMA NOVA ROTA  
QUÍMICA**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Ilha Solteira sob a orientação do Prof. Dr. Fernando R. de Paula.

Ilha Solteira

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- P436e      Pereira, Éder Alves.  
Estudo do desempenho de filmes de  $\text{TiO}_2$  como aceptor de elétrons e obtenção de fases puras de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ : anatase e rutila, sintetizado por uma nova rota química / Éder Alves Pereira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2014 88 f. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais, 2014
- Orientador: Fernando Rogério de Paula  
Inclui bibliografia
1. Dióxido de titânio. 2. Semicondutores. 3. Síntese química. 4. Células fotovoltaicas.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

### **CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** Estudo do desempenho de filmes de  $\text{TiO}_2$  como acceptor de elétrons e obtenção de fases puras de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ : anatase e rutila, sintetizado por uma nova rota química

**AUTOR:** ÉDER ALVES PEREIRA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,  
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. EDNA REGINA SPADA  
Instituto de Física de São Carlos / Escola de Engenharia de São Carlos-Usp

Data da realização: 22 de agosto de 2014.

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Antonio e Lourdes!*

## **Agradecimentos:**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado saúde e a oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao meu orientador Fernando, pela orientação, conselhos, confiança e paciência durante esses anos, e as fases difíceis que passei.

A minha família em especial a todos aqueles que torceram por mim, ao meu pai Antonio, minha mãe Lourdes, pois tenho os dois como exemplo de honestidade, humildade e determinação sem o apoio deles não estaria aqui, ao meu irmão pela parceria em casa e momentos de descontração.

Ao casal de amigos Marcelo e Simone, que foram os principais incentivadores ao lado dos meus pais para que eu seguisse com meus estudos.

Aos amigos de Araçatuba, a lista é grande mas em especial, Fábio, Edilson e Tiago, pela parceria mais que antiga, por me aguentarem em desabafos conversas e pelos conselhos... enfim valeu molecada!

Ao todos amigos que fiz em Ilha em especial os que conheço desde a graduação Felipe quase um irmão pra mim, Alexsander, Tiago, Diego, e muitos outros que se destacam pela parceria, conversas de descontração e discussões sobre a física.

Aos professores que fizeram parte da minha formação desde o ensino fundamental até a graduação em especial o professor Fábio que lecionou física durante meu ensino médio, e aos professores Haroldo, Éder, Hermes, Malmonge, Darcy, Lizete e tantos outros que me inspiraram durante a graduação e são exemplos que sigo até hoje.

Agradeço ao IC mais competente que conheço meu filho Maycon, valeu filhão!!!

A namorada mais linda do mundo, Larisa, pelas broncas e conselhos... valeu linda.

Aos meus alunos da ETEC de Araçatuba, por me dar a oportunidade de exercer o que mais gosto.

Ao Fernando Tsutae -Instituto de Física de São Carlos Usp, pela medidas realizadas de microscopia confocal.

Ao Renato Garcia Freitas Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC Departamento de Química – DQ Universidade Federal de São Carlos – UFSCar São Carlos- SP- Brasil, pelas medidas de Absorção óptica na região do UV-vis e pelo tratamento Rietveld.

Enfim, agradeço a todos que tenham contribuído de alguma forma para a realização deste trabalho...

...muito Obrigado!

*“Uma experiência nunca é um  
fracasso, pois sempre vem  
demonstrar algo.”  
(Thomas Edison)*

## RESUMO:

**PEREIRA, E. A. Estudo do desempenho de filmes de  $\text{TiO}_2$  como acceptor de elétrons e obtenção de fases puras de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ : anatase e rutila, sintetizado por uma nova rota química.** (87 p). Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Ilha Solteira - Departamento de Física e Química, 2014.

O alto custo na produção de células fotovoltaicas ainda é uma problemática para a utilização da energia solar como fonte de energia elétrica. Neste contexto, o trabalho realizado estuda a viabilidade do uso do dióxido de titânio como acceptor de elétrons em células fotovoltaicas híbridas. Neste estudo foi utilizando o polímero *PFO* (polidietilfluoreno) como doador de elétrons. Filmes de  $\text{TiO}_2$ , eletrodepositados em diferentes potenciais, foram tratados termicamente para se obter a fase cristalográfica anatase. O surgimento desta fase foi monitorado por meio da técnica de difração de raios-X. Os resultados obtidos demonstraram que todos os filmes apresentaram a fase anatase a  $600^\circ\text{C}$ , porém para o maior potencial de eletrodeposição ( $-1,2\text{ V}$ ), não foi possível detectar a presença de qualquer fase. No intuito de se determinar a eficiência dos filmes eletrodepositados de  $\text{TiO}_2$  como acceptor de elétrons, foram realizadas medidas de fluorescência utilizando o recurso da microscopia confocal de fluorescência de varredura laser (LSCM). Foi possível observar que o *PFO*, quando utilizado em conjunto com o  $\text{TiO}_2$ , apresenta uma menor taxa de emissão quando comparado com o filme na ausência de  $\text{TiO}_2$ . Esta diferença mostra que o filme de  $\text{TiO}_2$  obtido neste trabalho está atuando efetivamente como um acceptor de elétrons. Neste trabalho também foi desenvolvido um novo método de síntese para a obtenção de pó de  $\text{TiO}_2$ . As diferentes fases cristalográficas obtidas após tratamento térmico foram analisadas por difração de raios-X. Os resultados obtidos mostraram que a fase anatase foi obtida pura em  $600^\circ\text{C}$  com um tamanho de cristalito de  $24\text{ nm}$  e a fase rutilo pura em  $1000^\circ\text{C}$  com um tamanho de cristalito de  $55\text{ nm}$ . O tamanho do cristalito, assim como a estabilidade da

fase anatase também foram estudados em função da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução. O tamanho de cristalito variou de 11 a 35 nm, para as concentrações de 0,009 mol/L e 0,138 mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. Quando tratada termicamente a  $825^\circ\text{C}$  a amostra obtida com a menor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, portanto menor tamanho de cristalito se transformou completamente na fase rutila, no entanto, para a amostra obtida com maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mesmo tratada à temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , a fase obtida foi anatase. Os resultados obtidos mostram que a estabilidade da fase anatase depende do tamanho de cristalito, quanto maior o cristalito maior a estabilidade da fase em função do aumento da temperatura. Portanto, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é uma forma eficiente de controlar a estabilidade da fase anatase em função da temperatura.

**Palavras-Chaves:** Dióxido de titânio, Semicondutores, Síntese química, Células fotovoltaicas.

## ABSTRACT:

**PEREIRA, E. A. Study of the performance of TiO<sub>2</sub> film as electron acceptor and characterization of phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase and rutile, synthesized by chemical route.** (87 p). Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Ilha Solteira - Departamento de Física e Química, 2014.

The high cost in the production of photovoltaic cells is still a problem for the solar energy usage as an electrical power source. In this context, the work studies the feasibility of using titanium dioxide as an electron acceptor in hybrid photovoltaic cells. In this study was used the polyfluorene (PFO) polymer as electron donor. TiO<sub>2</sub> films, electrodeposited at different potentials, were treated thermally to obtain anatase crystallographic phase. The phase evolution was monitored by X-ray diffraction. The results showed that all films had the anatase phase at 600°C, but for higher electrodeposition potential (-1.2 V), it was not possible to detect the presence of any phase. In order to determine the efficiency of electrodeposited TiO<sub>2</sub> films as electron acceptor, fluorescence measurements were performed using laser scanning confocal microscope (LSCM). It was possible to observe that the PFO when used in conjunction with TiO<sub>2</sub> has a lower emission rate as compared to film in the absence of the TiO<sub>2</sub>. This difference shows that the TiO<sub>2</sub> film obtained in this work is acting effectively as an electron acceptor. In this work has also been developed a new synthesis method for obtaining TiO<sub>2</sub> powder. The different crystallographic phases obtained after heat treatment were analyzed by X-ray diffraction. The results showed that the anatase phase was obtained pure at 600°C with a crystallite size of 24 nm and pure rutile phase at 1000°C with a crystallite size of 55 nm. The crystallite size, as well as the stability of the anatase phase was also studied as a function of the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in solution. The crystallite size varied from 11 to 35 nm, for concentrations of 0.009 mol/L and 0.138 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectively. When heat treated at 825°C the sample obtained with lower concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and hence smaller crystallite size became completely into rutile phase, however, for the obtained sample with the highest concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated even at a temperature of 900°C only the anatase phase was obtained. The results showed the stability of the anatase phase depends the crystallite size, the larger the crystallite larger is the

phase stability. Therefore, the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration is an efficient way of controlling the stability of the anatase phase as a function of temperature.

**Keywords:** Titanium dioxide, Semiconductors, Chemical Synthesis, Photovoltaic Cells.

## LISTA DE FIGURAS:

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1:</b> Representação de um LED (esquerda) e uma típica célula fotovoltaica (direita). .....                                                                                                                                                                                                                                      | 21 |
| <b>Figura 2:</b> Diagrama do nível de energia de uma célula fotovoltaica, mostrando as diferentes funções trabalho dos eletrodos e o caminho seguido pelo par elétron-buraco, após a absorção do fóton de luz, onde: $\phi$ =função trabalho, $X$ =afinidade eletrônica, $IP$ =potencial de ionização e $E_g$ =energia de gap óptico. .... | 22 |
| <b>Figura 3:</b> Dissociação do éxciton entre a interface doador e aceptor. O elétron é coletado pelo aceptor e o buraco pelo doador. ....                                                                                                                                                                                                 | 24 |
| <b>Figura 4:</b> Representação das estruturas cristalinas das fases, anatase e rutilo tetragonal e broquita estrutura ortorrômbica <sup>[15]</sup> . ....                                                                                                                                                                                  | 27 |
| <b>Figura 5:</b> Representação esquemática das bandas de valência e de condução do $TiO_2$ , durante a absorção de um fóton de energia correspondente ao seu gap óptico. ....                                                                                                                                                              | 30 |
| <b>Figura 6:</b> Representação esquemática da eletrodeposição <sup>[36]</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                                       | 35 |
| <b>Figura 7:</b> Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição em superfícies sólidas. ....                                                                                                                                                                                                                  | 36 |
| <b>Figura 8:</b> Potenciostato acoplado a célula eletroquímica com três eletrodos. ....                                                                                                                                                                                                                                                    | 37 |
| <b>Figura 9:</b> Representação da difração de raios X em planos cristalinos <sup>[44]</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                         | 40 |
| <b>Figura 10:</b> Espectro de absorção do UV-vis e medida direta de gap óptico para $TiO_2$ . ....                                                                                                                                                                                                                                         | 43 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 11:</b> Microscopia Confocal de Fluorescência de Varredura Laser (LSCM). ....                                                                                                                                                                                                  | 46 |
| <b>Figura 12:</b> Representação esquemática do processo de decapagem do ITO.....                                                                                                                                                                                                         | 47 |
| <b>Figura 13:</b> Representação dos passos seguidos na obtenção do TiO <sub>2</sub> em pó .....                                                                                                                                                                                          | 50 |
| <b>Figura 14:</b> Difratoograma dos filmes eletrodepositados em diferentes potenciais: (a) - 0,95 V; (b) -1,0 V; (c) -1,1 V e (d) -1,2 V tratados a 600°C, onde (*) picos referentes ao ITO e (●) picos referentes à fase anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] ( $2\theta=25,304^\circ$ ). ..... | 52 |
| <b>Figura 15:</b> Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -0,95 V, sem tratamento térmico (a) e tratada à 600°C (b). .....                                                                                                                                         | 54 |
| <b>Figura 16:</b> Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados no potencial de -1,0 V, sem tratamento térmico (a) e tratada a 600°C (b). .....                                                                                                                                            | 55 |
| <b>Figura 17:</b> Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -1,1 V, sem tratamento térmico (a) e tratada à 600°C (b). .....                                                                                                                                          | 55 |
| <b>Figura 18:</b> Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -1,2 V, sem tratamento térmico (a) e tratada a 600°C (b). .....                                                                                                                                          | 56 |
| <b>Figura 19:</b> Imagem gerada através da microscopia confocal para o filme de PFO depositado sobre o filme de TiO <sub>2</sub> interface (a), e para o filme de PFO depositado sobre o vidro (b). .....                                                                                | 57 |
| <b>Figura 20:</b> Resultado da intensidade da fluorescência para o filme de PFO depositado sobre o filme de TiO <sub>2</sub> interface (a), e para o filme de PFO depositado sobre o vidro (b). .....                                                                                    | 58 |

**Figura 21:** Difratoograma obtido para o  $\text{TiO}_2$  pó para as temperaturas: (a) 400°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 850°C, (f) 900°C e (g) 1000°C.....59

**Figura 22:** Difratoogramas referentes as temperaturas onde foram obtidas as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)] puras.....61

**Figura 23:** Porcentagem de stress e diâmetro do cristalito em função da temperatura para as amostras de pó de  $\text{TiO}_2$ .....61

**Figura 24:** MEV, 20000x de ampliação para as amostras de  $\text{TiO}_2$  pó em seu estado amorfo e tratadas nas temperaturas de: 400, 600, 700, 800, 850, 900 e 1000°C .....64

**Figura 25:** Difratoogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,009 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].68

**Figura 26:** Difratoogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,017 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].69

**Figura 27:** Difratoogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,035 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].70

**Figura 28:** Difratoogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,068 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].71

**Figura 29:** Difratoogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,088 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].72

**Figura 30:** Difractogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,104 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)]. 73

**Figura 31:** Difractogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,122 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)]. 74

**Figura 32:** Difractogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,138 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)]. 75

**Figura 33:** Difractogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de 0,156 mol/L, tratada nas temperaturas de: (a) 600°C, (b) 825°C e (c) 900°C, e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)]. 76

**Figura 34:** Difractograma referente às diferentes quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (a) 0,009 mol/L, (b) 0,017 mol/L, (c) 0,035 mol/L, (d) 0,068 mol/L, (e) 0,088 mol/L, (f) 0,104 mol/L, (g) 0,122 mol/L, (h) 0,138 mol/L e (i) 0,156 mol/L tratadas a 600°C..... 77

**Figura 35:** Difractograma referente as diferentes quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (a) 0,009 mol/L, (b) 0,017 mol/L, (c) 0,035 mol/L, (d) 0,068 mol/L, (e) 0,088 mol/L, (f) 0,104 mol/L, (g) 0,122 mol/L, (h) 0,138 mol/L e (i) 0,156 mol/L tratadas a 825°C..... 77

**Figura 36:** Difractograma referente as diferentes quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (a) 0,009 mol/L, (b) 0,017 mol/L, (c) 0,035 mol/L, (d) 0,068 mol/L, (e) 0,088 mol/L, (f) 0,104 mol/L, (g) 0,122 mol/L, (h) 0,138 mol/L e (i) 0,156 mol/L tratadas a 900°C..... 78

## SUMÁRIO

|                                                                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1- INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                       | <b>16</b> |
| <b>2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                                                            | <b>20</b> |
| <b>2.1- Células fotovoltaicas orgânicas .....</b>                                                                                | <b>20</b> |
| <b>2.2- Células fotovoltaicas de simples camada.....</b>                                                                         | <b>22</b> |
| <b>2.3- Células fotovoltaicas de bicamada formadas por heterojunções .....</b>                                                   | <b>24</b> |
| <b>2.4- Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) .....</b>                                                                           | <b>26</b> |
| 2.4.1- Fotocatálise .....                                                                                                        | 29        |
| 2.4.2- Formação das fases no TiO <sub>2</sub> .....                                                                              | 31        |
| <b>2.5- Polímeros Condutores .....</b>                                                                                           | <b>33</b> |
| <b>2.6- Síntese eletroquímica.....</b>                                                                                           | <b>34</b> |
| 2.6.1-Eletrodeposição de TiO <sub>2</sub> .....                                                                                  | 37        |
| <b>2.7-Técnicas de caracterização das amostras de TiO<sub>2</sub>.....</b>                                                       | <b>39</b> |
| 2.7.1- Difração de Raios-X (DRX) .....                                                                                           | 39        |
| 2.7.2- Método de Rietveld .....                                                                                                  | 41        |
| 2.7.3- Absorção óptica na região do UV-vis .....                                                                                 | 42        |
| 2.7.4- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                                                                           | 43        |
| 2.7.5 - EDX-Energia dispersiva de Raios-X .....                                                                                  | 44        |
| 2.7.6 - Microscopia Confocal de Fluorescência.....                                                                               | 45        |
| <b>3- MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                                                               | <b>47</b> |
| <b>3.1- Preparação das amostras: filmes e TiO<sub>2</sub> Pó .....</b>                                                           | <b>47</b> |
| 3.1.1- Decapagem do ITO .....                                                                                                    | 47        |
| 3.1.2- Eletrodeposição dos filmes de TiO <sub>2</sub> .....                                                                      | 48        |
| 3.1.3- Preparação de TiO <sub>2</sub> pó.....                                                                                    | 49        |
| <b>4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                            | <b>52</b> |
| <b>4.1 – Filmes eletrodepositados de TiO<sub>2</sub>.....</b>                                                                    | <b>52</b> |
| 4.1.1- Difratoograma de Raios-X (filmes de TiO <sub>2</sub> ) .....                                                              | 52        |
| 4.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (filmes de TiO <sub>2</sub> ) .....                                                   | 53        |
| 4.1.3- Microscopia Confocal (filmes de TiO <sub>2</sub> ) .....                                                                  | 56        |
| <b>4.2- Pó de TiO<sub>2</sub> sem variação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>                                                | <b>58</b> |
| 4.2.1- Difratoograma de Raios-X e tratamento Rietveld (TiO <sub>2</sub> pó sem variação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) ..... | 59        |
| 4.2.2- Medidas de UV-vis (TiO <sub>2</sub> pó).....                                                                              | 62        |
| 4.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) (TiO <sub>2</sub> pó) .....               | 63        |

|                                                                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.3- Pó de TiO<sub>2</sub>, variação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....</b>                                          | <b>65</b> |
| 4.3.1- Difratoograma de Raios-X - variação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                                        | 66        |
| <b>5- CONCLUSÃO .....</b>                                                                                                | <b>80</b> |
| <b>5.1- Filmes eletrodepositados de TiO<sub>2</sub> .....</b>                                                            | <b>80</b> |
| <b>5.2- Síntese para a obtenção de TiO<sub>2</sub> pó (sem variação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).....</b>              | <b>81</b> |
| <b>5.3- Síntese para a obtenção de TiO<sub>2</sub> pó (variando as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).....</b> | <b>81</b> |
| <b>6- REFERÊNCIAS .....</b>                                                                                              | <b>83</b> |

## 1- INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica utilizando o sol como fonte é uma alternativa limpa, que cada vez mais atrai interesse de pesquisadores. Eles buscam a produção de novos materiais e novas arquiteturas que possam aumentar a eficiência e reduzir os custos de produção de células fotovoltaicas. Esta busca é consequência do aumento na demanda de fornecimento de energia, em grande parte, resultado do aumento da população mundial. As principais fontes de energia que são utilizadas atualmente, como por exemplo, hidrelétrica, atômica, pela queima do carvão, gás natural e petróleo trazem, de alguma maneira, problemas que acabam colocando em cheque a viabilidade das mesmas. Um exemplo seria os impactos ambientais que estas fontes de energia podem causar.

O Brasil, por ser um país de grandes recursos hídricos e possuir uma geografia privilegiada para a utilização de hidrelétricas, gera em torno de 92% do total de energia através deste recurso<sup>1</sup>. Porém esta forma de geração de energia tem algumas desvantagens que devem ser levadas em conta, por exemplo, a grande devastação dos recursos ambientais na região onde é feita a construção de uma usina hidrelétrica. Outra fonte de energia amplamente explorada, principalmente em países sem grandes recursos hídricos, como por exemplo o Japão, é a nuclear. No entanto, o descarte do lixo gerado no processo de geração de energia, juntamente com a desconfiança das pessoas em relação à segurança que este tipo de energia oferece, acabam se transformando em barreiras para a sua utilização. Deste modo, fontes alternativas de obtenção de energia, como a solar, surgem como solução destes problemas.

A energia solar é uma fonte de energia renovável, limpa e, de certa forma, com um grande potencial, pois dados dão conta de que a energia gerada pelo Sol durante um dia é capaz de suprir as necessidades energéticas da Terra durante um ano<sup>2</sup>.

Apesar do progresso feito em relação às pesquisas na utilização de energia solar, este recurso ainda é pouco utilizado. Isto se deve, em grande parte, ao alto custo de produção de células fotovoltaicas (dispositivos utilizados na conversão de energia solar em energia elétrica) de alto rendimento. Este quadro abre espaço para novos tipos de materiais de baixo custo de produção que podem ser utilizados na

confeção de células fotovoltaicas, mantendo um rendimento significativo na conversão de energia.

A história da energia elétrica produzida através da energia solar tem início com a observação feita sobre o efeito fotovoltaico, que foi realizada por Edmond Becquerel no ano de 1839. Na ocasião ele percebeu que placas metálicas de platina ou prata, mergulhadas em uma solução eletrolítica, produziam uma pequena diferença de potencial quando expostas à luz. No entanto, o primeiro dispositivo que produzia eletricidade quando exposto à luz só foi criado no ano de 1877 pelos inventores W. G. Adams e R. E. Day. Tal dispositivo tratava-se de um filme de selênio depositado em um substrato de ferro e com um segundo filme de ouro que servia como contato frontal, a eficiência do aparato foi relativamente baixa, da ordem de 0,5%<sup>3</sup>.

A produção da primeira célula fotovoltaica tem sua história iniciada no ano de 1953, pois foi quando Calvin Fuller (químico), nos Estados Unidos, desenvolveu um processo de difusão no intuito de introduzir impurezas em cristais de Silício e assim controlar as suas propriedades elétricas. Dessa maneira Fuller produziu uma barra de Silício com uma concentração pequena de Gálio, o que tornaria o material semicondutor, ao qual foi chamado de Silício do tipo “p” por ter cargas positivas em maior número devido à dopagem utilizada no material<sup>3</sup>.

O físico Gerald Pearson por sua vez seguiu o que Fuller havia feito só que de modo contrário, mergulhando dessa vez uma barra de Silício já dopada do tipo “p” em Lítio quente, o que por sua vez criou, na superfície da barra, uma zona com excesso de elétrons livres, de modo que esta dopagem foi denominada do tipo “n”. O que se observou na junção entre as duas superfícies, chamada de junção “p-n”, foi um campo elétrico permanente. Ao caracterizar eletricamente o material Pearson descobriu que uma corrente elétrica surgia na junção quando o material era exposto à luz e que sua eficiência na conversão de energia estava muito acima dos dispositivos que até então eram produzidos com Selênio, chegando a uma eficiência de 4% contra 1% do dispositivo antigo<sup>3</sup>.

Mesmo alcançando uma maior eficiência em relação às células de Selênio, a célula de Silício tinha alguns problemas, como a dificuldade de soldar contatos e a perda de eficiência mesmo à temperatura ambiente, por causa da migração do Lítio para o interior do Silício, ocasionando assim um aprofundamento da junção “p-n”, o que dificultava a absorção de fótons. Assim com tais problemas foi necessário a

substituição dos materiais que eram utilizados para a dopagem do Silício, primeiramente o Gálio foi substituído pelo Arsênio (criando a junção n), seguido pelo Boro (formando a zona tipo p na superfície do material). Essas novas células podiam ser facilmente soldadas e tinham uma eficiência de 6%<sup>3</sup>.

Em relação às aplicações, a primeira dada à célula desenvolvida por Fuller, foi como fonte de energia para uma rede telefônica nos Estados Unidos em 1955. No entanto o uso de tal tecnologia esbarrava no alto custo de produção e por isso seu uso só era viável para aplicações economicamente competitivas como para produzir eletricidade para suprir as necessidades de satélites no espaço, por exemplo. A partir das décadas de 80 e 90 o interesse no avanço deste tipo de tecnologia começou a tomar um novo rumo, muito disso em decorrência do aumento das ameaças de alterações climáticas devido à queima de combustíveis fósseis. Exemplos destas iniciativas são a instalação da primeira central solar de grande envergadura (1 MWp) na Califórnia em 1982, e o lançamento dos programas de “telhados solares” na Alemanha (1990) e no Japão (1993). Estas iniciativas mostraram que os poderes políticos, principalmente do primeiro mundo, compreenderam que a criação de um verdadeiro mercado fotovoltaico não poderia basear-se apenas no desenvolvimento tecnológico, aumento de eficiência das células, ou redução de custo de produção, mas também através de uma economia de escala: quantas mais células forem fabricadas, menor será o custo unitário<sup>3,4</sup>.

Atualmente o Silício é muito utilizado em células fotovoltaicas, correspondendo a 90% do total de células utilizadas na produção mundial deste tipo de energia<sup>4</sup>. As células feitas de Silício são conhecidas como as células fotovoltaicas da primeira geração, têm seu funcionamento baseado na junção p-n do material. A segunda geração ainda tem o Silício como base, porém houve avanços em relação à primeira, como por exemplo, a utilização de outros semicondutores e até mesmo o Silício amorfo em sua estrutura. Outra característica importante destas células fotovoltaicas foi a utilização de filmes finos o que diminui a quantidade de material na composição das células barateando o processo de fabricação. Houve queda de rendimento em relação à primeira geração, mesmo assim, viu-se uma vantagem neste tipo de célula advindo da redução de custo de produção<sup>3,4</sup>.

Nas últimas décadas novos materiais semicondutores alternativos vêm sendo estudados com objetivo de reduzir ainda mais o custo na produção de células fotovoltaicas. Uma das alternativas é a utilização de semicondutores orgânicos, no

entanto células fotovoltaicas que utilizam estes materiais possuem baixa eficiência e, portanto, muita pesquisa ainda é necessária para sua viabilização comercial. Estas células solares, que utilizam semicondutores orgânicos, são as de terceira geração. Algumas utilizam apenas materiais orgânicos, são chamadas de células poliméricas, outras utilizam materiais orgânicos e inorgânicos, são chamadas de células híbridas<sup>3,5</sup>.

Este último tipo de célula fotovoltaica possui um grande atrativo no que se diz respeito à pesquisa, isto porque combinam propriedades ópticas e elétricas de semicondutores com as propriedades mecânicas dos materiais orgânicos. Estas combinações de propriedades podem levar a um ganho no rendimento na conversão de energia. Neste tipo de célula a combinação entre os dois tipos de materiais, gera um aumento no rendimento, vindo da absorção de fótons pela camada orgânica, gerando assim éxcitons (par elétron-buraco), e da dissociação do mesmo por causa das diferentes afinidades eletrônicas entre o material orgânico e inorgânico<sup>5</sup>.

Dentre todos os materiais semicondutores inorgânicos que podem ser utilizados na produção deste tipo de célula fotovoltaica, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) se destaca devido as suas propriedades ímpares, como por exemplo, amplo gap óptico (em torno de 3,2 eV), alta absorção na faixa do ultravioleta, uma boa estabilidade química e baixo custo na obtenção<sup>6</sup>.

Portanto, neste trabalho foi investigado a viabilidade da utilização de filmes de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase como aceptor de elétrons em células solares híbridas, além de uma investigação sobre a obtenção do  $\text{TiO}_2$  pó em diferentes fases, analisando as mais diversas características do material, como por exemplo a estabilidade e a faixa de temperatura onde são obtidas as fases anatase e rutilo.

## 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada uma breve revisão dos princípios básicos de funcionamento de células fotovoltaicas orgânicas convencionais e híbridas (orgânica/inorgânica). Discutiremos também a viabilidade do uso do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), como uma alternativa deceptor de elétrons em células fotovoltaicas, faremos uma breve explanação sobre polímeros condutores utilizados em células fotovoltaicas e um resumo sobre as técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa.

### 2.1- Células fotovoltaicas orgânicas

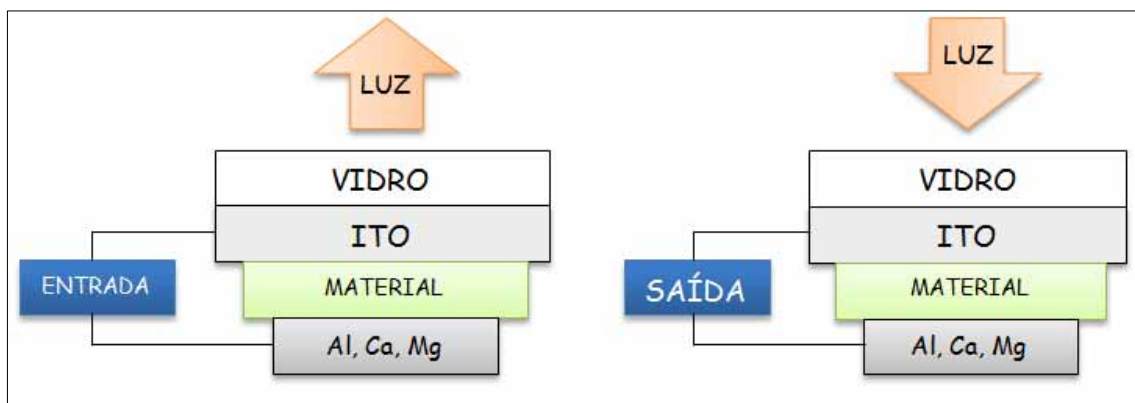
Em sua maioria, as células fotovoltaicas mais conhecidas envolvem a utilização de Silício cristalino em sua produção, como mencionado no tópico anterior. Este fato acaba aumentando os custos de produção deste tipo de dispositivo. Uma boa alternativa que vem sendo estudada é a utilização de células fotovoltaicas que contém materiais orgânicos em sua composição, o que diminui os custos de produção, porém os rendimentos alcançados por estas células fotovoltaicas orgânicas ainda são inferiores comparadas as de Silício. Os materiais orgânicos mais utilizados para a produção de células fotovoltaicas são os polímeros condutores<sup>5</sup>.

Quase todas as células fotovoltaicas que utilizam materiais orgânicos na sua produção têm uma estrutura conhecida como planar, ou seja, uma camada do material orgânico é posto entre dois eletrodos de materiais distintos (com funções trabalho diferentes). Um destes eletrodos deve necessariamente ser semitransparente, para permitir a passagem de luz, nesse caso o mais utilizado é o óxido de índio-estanho (indium tin oxide-ITO). O outro eletrodo é um metal e os mais utilizados são o alumínio (Al) e o ouro (Au)<sup>7</sup>.

O funcionamento básico de uma célula fotovoltaica pode ser descrito como sendo semelhante ao de um diodo emissor de luz orgânico (OLED), só que de forma inversa, no caso dos OLEDs a energia elétrica é convertida em luz, enquanto em células fotovoltaicas a luz é convertida em energia elétrica. Em um OLED, através de uma diferença de potencial aplicada sobre o mesmo, um elétron é introduzido no

eletrodo de baixa função trabalho (catodo) gerando uma vacância (buraco) como forma de balanceamento no eletrodo de alta função trabalho (ânodo). Na camada orgânica, posta entre os dois eletrodos, o elétron e o buraco recombinam-se de modo que este fenômeno acarreta em uma posterior emissão de luz. Em dispositivos fotovoltaicos, onde o objetivo é a geração de energia, ocorre o processo inverso, o par elétron-buraco denominado éxciton é formado por meio da absorção de um fóton pela camada ativa do dispositivo, sendo que a dissociação do éxciton entre os eletrodos gera uma corrente elétrica. Tanto em células fotovoltaicas como em OLEDs um material orgânico é colocado entre dois eletrodos como camada ativa. Nas células fotovoltaicas normalmente elétrons são coletados pelo eletrodo metálico e buracos são coletados pelo ITO, em OLEDs, no entanto, elétrons são introduzidos no eletrodo metálico (catodo), que recombinam com buracos introduzidos no eletrodo ITO (anodo). O processo é mostrado na Figura 1<sup>7,8</sup>.

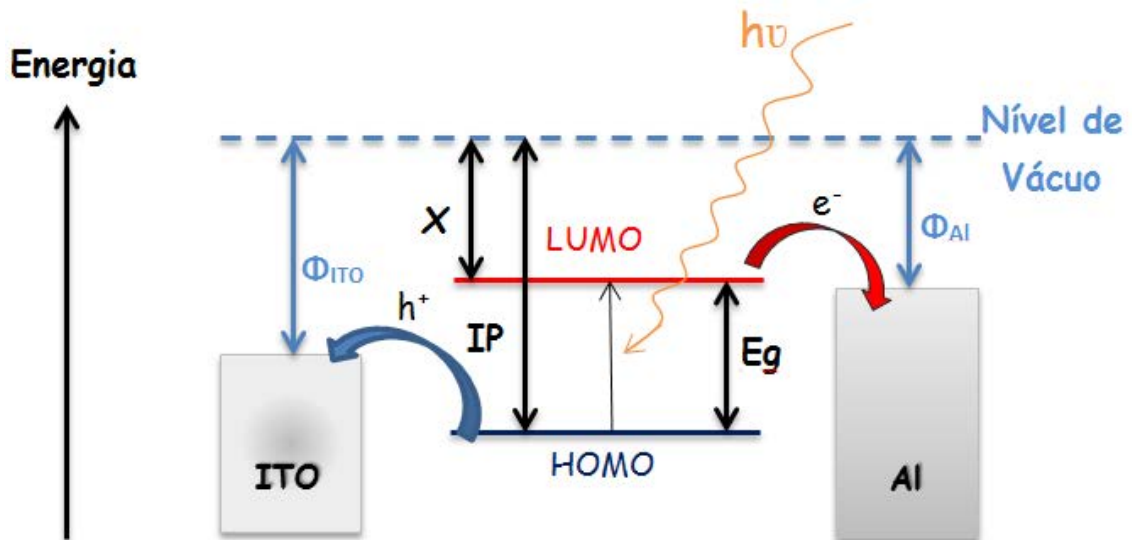
**Figura 1:** Representação de um LED (esquerda) e uma típica célula fotovoltaica (direita).



Fonte: Adaptada de (7)

Pode-se resumir então o funcionamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em cinco passos: (1) a absorção de luz pela camada ativa da célula fotovoltaica; (2) a formação do éxciton; (3) dissociação do éxciton; (4) o transporte de portadores de carga livre; (5) a extração desses portadores de cargas pelos seus eletrodos correspondentes. Estes eletrodos possuem funções trabalho diferentes, e tal diferença contribui para o transporte de portadores de cargas para os eletrodos<sup>9,10</sup> Figura 2.

**Figura 2:** Diagrama do nível de energia de uma célula fotovoltaica, mostrando as diferentes funções trabalho dos eletrodos e o caminho seguido pelo par elétron-buraco, após a absorção do fóton de luz, onde:  $\phi$ =função trabalho,  $X$ =afinidade eletrônica,  $IP$ =potencial de ionização e  $E_g$ =energia de gap óptico.



Fonte: Adaptada de (7)

## 2.2- Células fotovoltaicas de simples camada

A célula fotovoltaica orgânica, da qual foi descrito o funcionamento no tópico anterior, é o tipo mais simples de células fotovoltaicas, elas são as chamadas de *single layer* (simples camada). São chamadas assim, pois elas possuem uma estrutura formada por camadas planas (ensanduichadas), onde a camada orgânica, chamada de camada ativa (polímero condutor), é colocada entre dois eletrodos com funções trabalho diferentes<sup>10</sup>.

Neste tipo de configuração de células fotovoltaicas orgânicas para que ocorra a dissociação do éxciton e um posterior movimento desses portadores de cargas livres é necessário um campo elétrico formado entre os dois eletrodos. Este campo elétrico intrínseco é obtido utilizando eletrodos com assimetria de energias entre as funções trabalho, por esta razão os eletrodos utilizados são feitos de materiais diferentes, sendo que se fosse utilizados eletrodos de um mesmo material o campo elétrico não seria obtido. Esta assimetria é a razão pela qual o fluxo dos elétrons tem seu caminho traçado do eletrodo de baixa função trabalho para o eletrodo de alta função trabalho e o fluxo de buracos de forma inversa<sup>8</sup>.

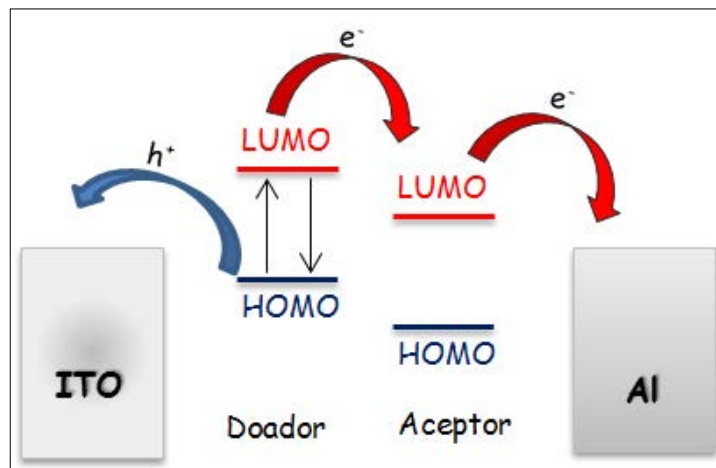
Em semicondutores inorgânicos cristalinos com uma estrutura cristalina 3D, os estados chamados de LUMOS (orbital molecular não ocupado de menor energia) e HOMOS (orbital molecular não ocupado de maior energia) do material, existem enquanto temos apenas uma molécula. Quando as moléculas se combinam formando a estrutura cristalina do material, os dois estados energéticos também sofrem uma combinação, sendo então chamados de banda de valência (BV) e banda de condução (BC) em todo o material. Isto é bem diferente do que ocorre em materiais orgânicos, em decorrência das forças intermoleculares serem fracas, há uma dificuldade na formação de uma estrutura cristalina 3D. Assim como consequência os HOMOS e os LUMOS moleculares não interagem de forma suficiente para a formação das bandas de valência e de condução no material, desta maneira o transporte de portadores de carga nesse material se dá por meio de saltos entre estados localizados, ao invés de um transporte dentro de uma banda<sup>[9]</sup>. Isto traz fatos importantes que precisam ser levados em conta, como por exemplo, o número de portadores de carga em semicondutores poliméricos orgânicos é baixo (quando comparado a semicondutores inorgânicos), além disso, a separação de cargas se torna mais difícil em semicondutores orgânicos devido à baixa constante dielétrica<sup>9</sup>. Em diversos semicondutores inorgânicos a absorção de fóton produz um elétron livre e uma vacância (buraco) enquanto que em semicondutores orgânicos o elétron e o buraco, ou seja, o éxciton, formado através da absorção do fóton, são ligados um com o outro por meio de uma atração Coulombiana em temperaturas ambiente<sup>7-9</sup>.

Em células fotovoltaicas de camadas simples, a dissociação do éxciton acontece na interface do material o que limita a espessura do dispositivo que vai absorver a luz, uma vez que o éxciton, formado no interior do material orgânico, não vai atingir a interface do eletrodo, de modo que se a camada for muito espessa poderá ocorrer o contrário da dissociação, ou seja, recombinação do éxciton, já que a distância de difusão do éxciton é algo em torno de 10 nm. Outro fator que pode reduzir o rendimento das células orgânicas é a baixa mobilidade dos portadores de carga<sup>7</sup>.

### 2.3- Células fotovoltaicas de bicamada formadas por heterojunções

Em células orgânicas de estrutura planar pode ter sua eficiência comprometida caso não ocorra a dissociação dos éxcitons gerados, como esta dissociação ocorre em um curto espaço a espessura do dispositivo fica limitada, desta maneira dispositivos baseados em heterojunções surgem como alternativa na busca de se minimizar este problema. A ideia de heterojunção seria a utilização de dois materiais de afinidades eletrônicas e potenciais de ionização diferentes, sendo um doador de elétrons e outro aceitor de elétrons, células assim geralmente são conhecidas como células híbridas pois os materiais que são utilizados, na maioria dos casos, são materiais orgânicos em conjunto com inorgânicos<sup>8</sup>. Assim, pode-se facilitar a dissociação do éxciton, pois o elétron é coletado pelo material de alta afinidade eletrônica e o buraco pelo material de baixa afinidade eletrônica, como pode ser observado na Figura 3<sup>7</sup>.

**Figura 3:** Dissociação do éxciton entre a interface doador e aceitor. O elétron é coletado pelo aceitor e o buraco pelo doador.



Fonte: Adaptada de (7)

Portanto, diferente de dispositivos de simples camadas, em um dispositivo de camada dupla, utiliza-se dois tipos distintos de materiais sendo um material “doador” e um material “aceitador” de elétrons, os dois são postos sobre camadas um sobre o outro entre os eletrodos, em uma estrutura planar semelhante ao que ocorre em células de camada simples, porém nesse caso se reduz a possibilidade de

recombinação do éxciton, o que aumenta seu rendimento, já que o mesmo tende a se dissociar pelas afinidades eletrônicas diferentes de ambos os materiais<sup>11</sup>.

Em células tradicionais onde é utilizado Silício dopado, por exemplo, uma clássica junção p-n com portadores de cargas livres deve ser formada na interface do material, pois esta é uma condição necessária para que um campo elétrico se estabeleça na região, já que só com a formação deste campo se torna possível a transferência de cargas. No caso de células onde o conceito de bicamadas formada por materiais de afinidades eletrônicas distintas (heterojunções) é utilizado, a transferência de cargas não ocorre devido a um campo elétrico e sim devido as diferenças no potencial de ionização dos materiais e da afinidade eletrônica de cada um deles<sup>11</sup>.

Em células de heterojunções o processo de geração de energia ocorre da seguinte maneira: após a absorção do fóton pelo material doador (interface orgânica), o elétron é excitado do estado de menor energia HOMO para o estado de maior energia LUMO, o que gera uma vacância (buraco), que por meio de uma interação Coulombiana é ligado ao elétron, porém o elétron agora pode ser transferido para o LUMO da molécula aceptora mais próxima (interface inorgânica), tal processo é motivado pela diferença de afinidades eletrônicas entre os materiais<sup>7</sup>.

O uso deste conceito em células solares pode então aumentar a taxa de dissociação dos éxcitons fotogerados, pelo fato de que além das diferentes funções trabalho entre os dois eletrodos, os materiais de diferentes afinidades tendem a vencer a força Coulombiana entre o par elétron-buraco. Sendo assim em células fotovoltaicas deste tipo, antes de atingirem os eletrodos, os elétrons passam antes pelo acceptor enquanto os buracos passam pelo doador, de maneira que a recombinação entre os dois é reduzida consideravelmente<sup>7,12</sup>.

As células solares formadas por heterojunções, conhecidas também como células híbridas, constituem uma geração de dispositivos solares, que têm como destaque os dispositivos chamados de DSSC (Dye Sensitized solar Cell) ou células solares sensibilizadas por corantes, mas também são conhecidas como células de Gratzel por terem sido propostas por Michael Gratzel<sup>11,12</sup>. O dispositivo DSSC original consiste em um anodo foto-sensibilizado, baseado em um material semicondutor, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), este anodo então é mergulhado em uma solução saturada de corante orgânico até que as moléculas do mesmo se liguem covalentemente as do  $\text{TiO}_2$ , por fim um outro eletrodo fecha o aparato<sup>11,12</sup>.

Quanto ao funcionamento da DSSC, após a passagem da luz pelo eletrodo semitransparente o  $\text{TiO}_2$  absorve uma fração dos fótons na região do UV (parte referente ao gap óptico do material), por meio desta absorção o material tende a absorver elétrons que são excitados do HOMO do corante. Os fótons que não são absorvidos pelo  $\text{TiO}_2$  e possuem energia suficiente para serem absorvidos pelo corante, criam um estado excitado onde o elétron excitado deixa uma vacância (buraco) como forma de balanceamento, e o mesmo é atraído pelo LUMO do  $\text{TiO}_2$  e separado do buraco, o elétron então se difunde através do material pela diferença de função trabalho entre os eletrodos, até atingir o catodo, e de maneira análoga o buraco atinge o anodo<sup>11-13</sup>.

Essas heterojunções em células fotovoltaicas utilizando materiais inorgânicos, como o  $\text{TiO}_2$ , vêm tendo uma atenção especial, pois possui um alto índice de refração, uma boa constante dielétrica, é transparente na região do visível e, principalmente, é um bom aceptor de elétrons (possui alta afinidade eletrônica)<sup>14</sup>.

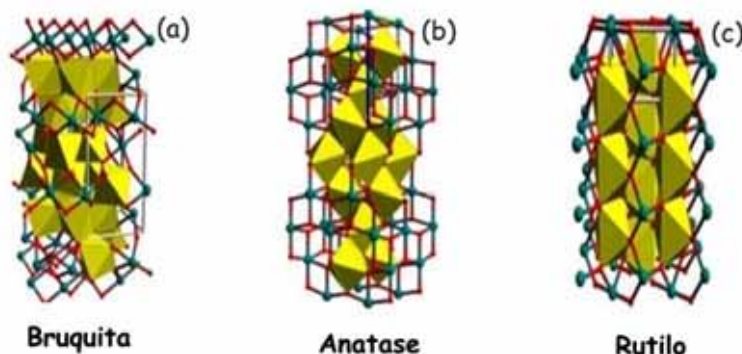
No próximo tópico é realizada uma breve revisão sobre o  $\text{TiO}_2$  quanto as suas propriedades, suas fases e aplicações de cada uma.

## **2.4- Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ )**

Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um semicondutor óxido normalmente estudado pelos interesses em suas propriedades físicas e químicas. Em sua forma cristalina o mesmo pode ser encontrado em três fases polimorfas diferentes, sendo elas: anatase e rutilo, ambas com estrutura tetragonal; e broquita, com estrutura ortorrômbica, figura 4<sup>14,15</sup>.

As aplicações do  $\text{TiO}_2$  variam de acordo com as fases em que o material se encontra. A seguir são citadas algumas das principais aplicações do material: Pigmentos para tintas de cor branca, corantes alimentícios, cosméticos (filtro solar), pastas de dente e demais aplicações que necessitem da cor branca em sua composição, essas aplicações se dão principalmente pelo alto índice de refração das fases anatase e rutilo, além de ser utilizado como aceptor de elétrons em células solares híbridas<sup>15</sup>.

**Figura 4:** Representação das estruturas cristalinas das fases, anatase e rutilo tetragonal e bruquita estrutura ortorrômbica<sup>15</sup>.



As propriedades físicas e químicas do  $\text{TiO}_2$  sofrem variações de acordo com a fase cristalográfica que o mesmo se encontra, por isso suas aplicações variam de acordo com a fase presente no material. Dentre essas propriedades a fotocatalise vem atraindo grande interesse, pois dá ao material a possibilidade de diversas aplicações relacionadas ao meio ambiente e também na área da saúde<sup>16</sup>.

Outra propriedade que tem um destaque no  $\text{TiO}_2$  são os diferentes gaps ópticos (band gap), obtidos em cada uma das fases do material, isso faz com que o material absorva energia em diferentes comprimentos de onda. De acordo com alguns trabalhos os valores obtidos para a energia de gap óptico ( $E_g$ ) das fases anatase e rutilo estão entre 3,2 e 3,0 eV, respectivamente<sup>18-20</sup>, e para bruquita, em torno de 3,13 eV<sup>6</sup>. Estes diferentes gaps ópticos fazem também com que o  $\text{TiO}_2$  possa ser utilizado na composição de células fotovoltaicas de bicamada, onde sua afinidade eletrônica faz dele um bom acceptor de elétrons, além de que, quando na fase anatase, a sua alta densidade de estados (aglomerados mais espaçados) pode também “aprisionar” elétrons<sup>14</sup>. O alto índice de refração encontrado em algumas fases do material também pode ser uma boa alternativa na utilização em células, pois faz dele um bom espalhador de luz, o que pode trazer um aumento do rendimento na conversão de energia solar em elétrica.

Como visto o  $\text{TiO}_2$  existe predominantemente em três fases distintas, o que não impede que haja coexistência de fases (misturas dessas fases). Na fase anatase dizemos que o material se encontra em uma fase intermediária, ou seja, ela é uma transição de uma fase anterior, que é a fase bruquita e que também pode ser transformada em outra, no caso em rutilo quando exposta a faixas de temperaturas maiores do que aquelas que o material já foi exposto.

O processo de transformação de uma fase em outra é irreversível, pois o material não volta à fase anterior novamente após a transformação, sendo que no caso da fase rutilo a mesma também não alcança outra fase se for exposto a maiores temperaturas, o que ocorre é apenas o aumento do grau de cristalização e o aumento no tamanho do cristalito<sup>19</sup>.

A fase anatase é a estrutura preferida para a aplicação em células solares, isto em decorrência de que a mesma apresenta uma maior área de superfície por unidade de volume e maior densidade de agrupamento (grupos agrupados isoladamente) em relação as outras fases, o que pode servir como um tipo de “armadilha” para os elétrons excitados, aumentando então sua aplicação como um bom aceptor de elétrons. Nesta fase o  $\text{TiO}_2$  é também um excelente fotocatalisador por causa de sua estabilidade química e biológica, além do valor da sua  $E_g$  o que potencializa este tipo de aplicação<sup>16</sup>.

O rutilo é a fase mais estável dentre as três, pois é obtida em temperaturas altas (entre  $600^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ ) e se mantém nesta fase mesmo com variações de temperatura maiores, é também a fase onde há mais aglomerados de cristais dentre as três, ou seja, é a mais densa e “empacotada”, devido ao seu alto índice de cristalização<sup>21,22</sup>. Uma de suas principais aplicações é como pigmento branco em tintas, isto por que é quimicamente mais estável e dispersa a luz branca de forma mais eficiente<sup>16,17</sup>.

A bruquita apesar de ter suas aplicações é a fase mais difícil de ser sintetizada, por isso é a fase menos estudada dentre as três, mesmo assim pode ser aplicada em baterias de íons de lítio, por causa de sua maior densidade de energia volumétrica, além de mostrar uma maior atividade de evolução de hidrogênio fotocatalítico do que nano partículas de anatase pura, apesar de ter uma superfície inferior. Existe também evidência experimental que a mistura de duas fases (anatase e rutilo) leva a propriedades fotocatalíticas mais elevadas do que cada componente separadamente<sup>20</sup>.

Resumidamente podemos sintetizar que das três fases, a que se destaca por ser mais estável termodinamicamente é o rutilo, geralmente obtido através da conversão de anatase, que por sua vez se destaca como sendo a fase de maior fotoatividade, que dá a ela uma gama maior de aplicações em dispositivos que utilizam dessa propriedade. A bruquita possui também suas aplicações, mas por ser

uma fase metaestável, tem suas limitações e por isso é a menos estudada dentre as três<sup>17,22</sup>.

#### 2.4.1- Fotocatálise

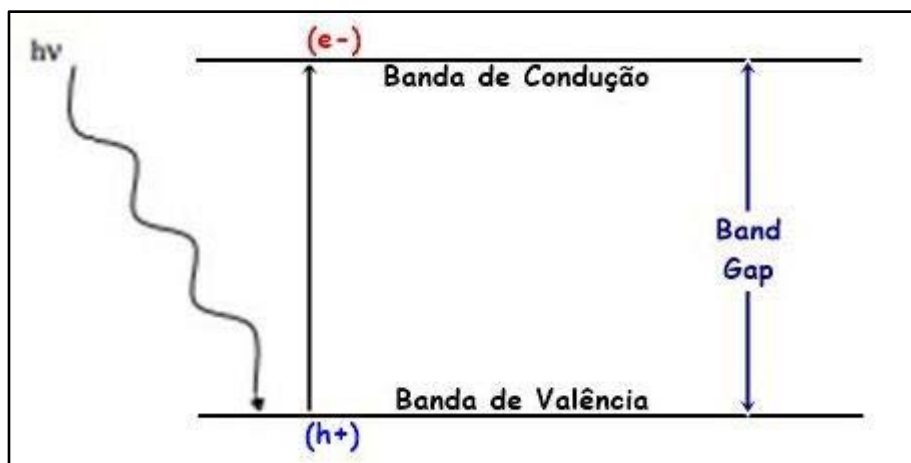
Uma substância é chamada de catalisador quando a mesma acelera uma reação química sem que seja consumida pela reação como um reagente, sendo assim a fotocatálise é definida como sendo a aceleração de uma fotorreação causada por um agente catalisador<sup>16,17</sup>.

Um semiconductor quando sofre uma reação fotocatalítica é chamado de fotocatalisador, ou seja, este material é ativado quimicamente quando exposto à luz, este processo pode resultar em uma oxidação ou redução. Podemos comparar uma reação fotocatalítica como a da fotossíntese das plantas, em que no caso o agente catalisador é a clorofila, pois a mesma dá a ignição na reação para que haja a produção de oxigênio através do dióxido de carbono e da água<sup>16</sup>.

Sabe-se que as propriedades fotocatalíticas presentes no  $\text{TiO}_2$ , são as precursoras das principais aplicações desse material, neste tópico traremos uma breve discussão sobre como ocorre este tipo de fenômeno.

O  $\text{TiO}_2$  possui diferentes Egs, para cada uma das fases em que ele se encontra, quando é exposto a radiações superiores ou iguais a esta energia, dentro da região do *UV próximo* conhecida como a região ultravioleta mais próxima da região da luz visível, entre 200 e 390 nm, um fóton é absorvido promovendo um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução do material, o que consequentemente ocasiona na formação de um buraco ( $h^+$ ) de carga positiva na banda de valência, o que deixa a banda de condução com excesso de elétrons, processo esse mostrado na figura 5<sup>16,17</sup>.

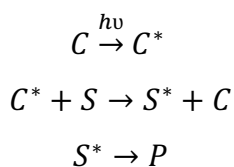
**Figura 5:** Representação esquemática das bandas de valência e de condução do TiO<sub>2</sub>, durante a absorção de um fóton de energia correspondente ao seu gap óptico.



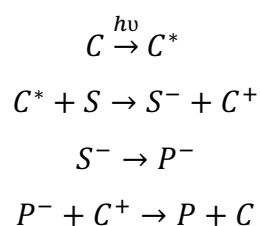
Fonte: Adaptada de (16)

Quando a luz é absorvida por um agente catalisador (C), a fotorreação pode ocorrer de duas formas diferentes sendo elas:

- 1- Por meio da transferência de energia, gerando um estado excitado (\*) no reagente S, como consequência o reagente acaba ficando mais sujeito a uma oxidação do que quando o mesmo se encontrava em seu estado normal formando por fim um produto P:



- 2- Via transferência de elétrons, agindo tanto como doador ou receptor de elétrons.



A partir da reação, via transferência de elétrons, são formados portadores de carga positivos (+) e negativos (-). Em decorrência dessa formação a tendência é a recombinação desse par elétron(-) buraco(+) de onde vem a funcionalidade do  $\text{TiO}_2$  como um fotocatalisador, dando a ele diversas aplicações, tanto na área ambiental como no campo da saúde. Outras características do  $\text{TiO}_2$ , além de seu gap óptico, fazem aumentar seu potencial fotocatalítico, como por exemplo, sua área de superfície elevada, que varia de acordo com a fases polimórfica em que ele se encontra. Essa elevada área superficial conduz à elevadas densidades de estados localizados (sítios), que servem como armadilhas para os elétrons, o que aumenta o potencial de captura de elétrons pelo material<sup>16,17</sup>.

O gap óptico das fases anatase e rutilo (3,2 e 3,0 eV respectivamente), em comprimento de onda, revela uma absorção na região de 387 nm para a fase anatase e 414 nm para a rutilo<sup>18-20</sup>. Sendo assim a fase anatase possui uma faixa de absorção mais próxima da luz visível do que a rutilo o que daria a mesma um rendimento fotocatalítico superior, além do que, como dito anteriormente, existem outros fatores que interferem nas propriedades fotocatalíticas do material como, por exemplo, a capacidade de armadilhamento de elétrons, característico da fase anatase, devido à sua elevada área de superfície. Outros parâmetros também devem ser estudados nesse caso como o tamanho de cristalito<sup>14,16</sup>.

Em relação à taxa de recombinação do par elétron buraco, ela é maior no caso da fase rutilo, tal fenômeno é atribuído ao maior tamanho de grão obtido nessa fase (maiores em relação à fase anatase) decorrente de maiores temperaturas de tratamento o que ocasiona em uma maior cristalização do material<sup>14,16</sup>.

#### 2.4.2- Formação das fases no $\text{TiO}_2$

O processo de síntese do  $\text{TiO}_2$ , geralmente resulta na obtenção da fase amorfa do material. Normalmente, após um posterior tratamento térmico resulta na fase anatase, já que a fase broquita é a menos estável. Com relação à forma estrutural, a obtenção da fase anatase logo de início ocorre por causa da maior facilidade de organização na forma estrutural octaedro no processo de cristalização do material. Em termos termodinâmicos é devido à baixa energia de superfície presente nessa fase. Já a fase rutilo possui uma maior energia de superfície, o que

demanda uma maior energia proveniente de um tratamento térmico para a obtenção desta fase<sup>14,17</sup>.

A importância de se entender como ocorre a transformação da fase anatase em rutilo, vem do fato de que em algumas aplicações a estabilidade (permanência em uma determinada fase) é de grande importância, principalmente quando em algumas aplicações o material será exposto a grandes variações de temperatura, o que poderia alterar a fase de interesse. Um dos exemplos na importância do controle das fases é a propriedade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  que pode ser potencializada, quando uma pequena quantidade da fase rutilo está presente na fase anatase, sendo que o controle nesta proporção pode ser obtido através de diferentes processos de síntese<sup>23-25</sup>.

Porém além do processo de síntese a cinética da transformação de fases também irá depender de parâmetros como, temperatura de tratamento, procedimentos de subida e descida de temperatura e tempo ao qual as amostras ficaram expostas as estas temperaturas. De acordo com alguns trabalhos a transformação da fase anatase em rutilo ocorre geralmente a  $600^\circ\text{C}$  em ar, no entanto há relatos de que as temperaturas de transição variam entre 400 e  $1200^\circ\text{C}$ <sup>26-28</sup>. Outros fatores, além dos citados anteriormente, podem influenciar a transição de fase. Os principais parâmetros são citados a seguir, em negrito aqueles que foram estudados no presente trabalho<sup>29-31</sup>.

- **Tamanho das partículas;**
- Forma de partículas;
- Superfície;
- Ambientação;
- Volume de amostra;
- Natureza do recipiente da amostra;
- **Taxa de aquecimento;**
- Impurezas;
- Técnica de medição.

O estudo da transformação das fases do  $\text{TiO}_2$ , pode ser feito levando-se em conta vários parâmetros, como discutido anteriormente, tempo e taxa de aquecimento, obtenção do material, etc. Uma das caracterizações realizadas para

se determinar a formação das fases, diante dessas variantes, é a difração de raios-X, porém alguns cuidados devem ser levados em conta quando este tipo de análise é feita. Por exemplo, pode haver encapsulamento, ou seja, crescimento de cristais de rutilo em cristais de anatase, este possível encapsulamento pode reduzir as intensidades dos raios-X picos de difração referentes à fase anatase. A presença de impurezas também podem criar tensões na rede cristalina o que pode levar a deslocamento dos picos de difração, assim como sua intensidade e áreas. O crescimento do grão também pode interferir na largura dos picos, por exemplo, a transição da fase anatase para a fase rutilo vem acompanhado de um significativo crescimento médio de cristalitos, o que resulta no estreitamento dos picos<sup>32,34</sup>.

## 2.5- Polímeros Condutores

Os polímeros orgânicos conjugados são formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, combinados com átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Podem passar do estado isolante para um estado condutor por meio de processos reversíveis de redução e oxidação do sistema conjugado- $\pi$ . Caracterizam-se ainda por possuírem propriedades elétricas, óticas e magnéticas, típicas de comportamento metálico, mas com propriedades mecânicas e processabilidade em solução comumente associada a polímeros convencionais. Descobertos em 1977 pelos professores MacDiarmid, Heeger e Shirakawa, os polímeros condutores têm sido aplicados em diversos dispositivos, como sensores, biomateriais, diodos emissores de luz, atuadores poliméricos e agentes de proteção contra corrosão<sup>35</sup>. Sua aplicação em células fotovoltaicas surgiu pelo baixo custo dos materiais e de seu processamento.

Os polímeros condutores mais estudados são os politiofenos, principalmente os alquilados que apresentam grupos laterais ligados aos anéis tiofênicos. Quando esses grupos apresentam posições definidas nos anéis tiofênicos, esses formam um arranjo plano e o polímero é dito regioregular. Esse arranjo ordenado facilita o deslocamento das cargas ao longo das moléculas e entre as cadeias poliméricas. Em células fotovoltaicas um dos polímeros mais estudados é o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular. Este polímero possui espectro de absorção que coincide com a região visível, o que contribui para a geração de altas quantidades de éxcitons,

que, por sua vez, podem ser facilmente dissociados na presença de moléculas com alta afinidade eletrônica como o  $\text{TiO}_2$ .

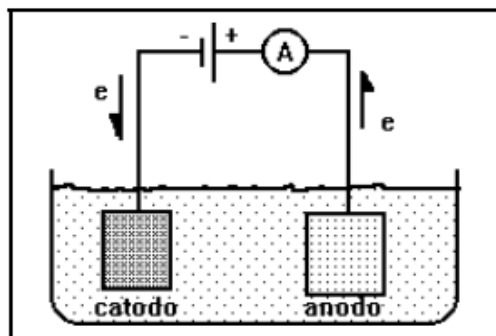
No trabalho foi utilizado o PFO (polidietilfluoreno), um polímero que além de ser utilizado em células solares, é muito utilizado em OLEDs devido a sua ótima eficiência na emissão no azul. Este polímero e seus derivados existem em distintas fases como  $\alpha$  e  $\alpha'$  que são fases cristalinas, uma fase líquida chamada de nemática, uma fase não planar (desordenada) e uma fase  $\beta$ , sendo que na fase desordenada o PFO possui um menor comprimento de conjugação o que dá a ele um maior deslocamento para a faixa de emissão no azul.

## 2.6- Síntese eletroquímica.

No trabalho utilizamos a técnica de síntese eletroquímica para a obtenção de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  sob substratos de ITO, para avaliar sua eficiência, comoceptor de elétrons. Neste tópico faremos uma breve introdução sobre a técnica eletroquímica e suas vantagens na obtenção de filmes.

Pode-se definir uma reação eletroquímica como um processo químico heterogêneo de uma interface formada por um sólido e por uma solução, neste processo então há transferência de cargas para um eletrodo ou dele, no caso advindo da solução onde o eletrodo se encontra imerso, sendo esse um metal ou semicondutor. Essa transferência de cargas pode ocorrer de duas maneiras, sendo elas a maneira catódica ou a anódica. No caso da catódica, a espécie é reduzida pela transferência de elétrons do eletrodo, já na anódica a espécie é oxidada pela remoção de elétrons para o eletrodo. Uma deposição eletroquímica tem como base o controle do potencial de oxidação ou redução do substrato em relação aos íons dissolvidos no eletrólito, pelo uso de uma fonte externa. Figura 6<sup>36</sup>.

**Figura 6:** Representação esquemática da eletrodeposição<sup>36</sup>.



A técnica de eletrodeposição consiste no crescimento de um determinado material em um substrato sólido (formação de filmes), sendo o substrato sólido o eletrodo imerso num banho contendo íons do material a ser depositado, conhecido como eletrólito. O crescimento dos filmes ocorre devido às reações químicas ocasionadas pela passagem de corrente elétrica, ou seja, pelas reações eletroquímicas. Estas reações ocorrem na interface do eletrodo com o eletrólito e têm envolvida a transferência de cargas entre os dois meios envolvidos.

A presença de material depositado sobre o substrato (eletrodo de trabalho) se deve pelo transporte de íons, disponíveis no eletrólito. Este transporte pode ocorrer de três formas, sendo elas:

Difusão é o movimento de íons devido a um gradiente de concentração na solução, tal gradiente é estabelecido pelo consumo das espécies que estão próximas a superfície do eletrodo.

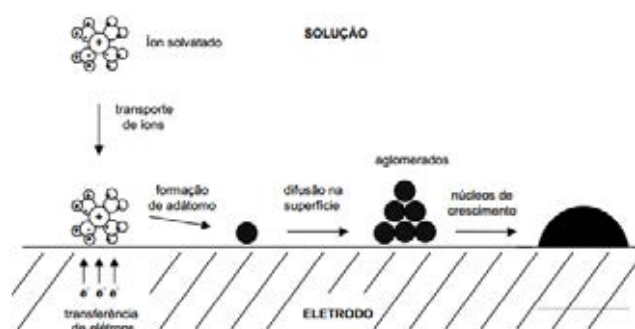
Migração é o movimento das espécies promovido pelo gradiente do potencial elétrico, a corrente que provoca as reações também circula pelo eletrólito, fechando o circuito.

Convecção é o deslocamento das espécies acompanhando o movimento de massa na solução, o líquido pode circular devido a flutuação na temperatura e a agitação através de forças mecânicas, entre outros<sup>37,38</sup>.

O crescimento de depósitos em uma superfície pode ser descrito através de uma série de passos. O processo se inicia quando íons, solvatados na solução, chegam até a superfície e recebem elétrons da mesma. Neste ponto temos a formação dos adátomos, ou seja, de elementos com características de átomo que se encontram adsorvidos na superfície, mas que ainda não foram incorporados ao material do eletrodo sólido. A difusão dos adátomos pela superfície vai culminar num

aglomerado, ou, núcleos de crescimento que servirão de sítios para a ancoragem dos próximos adátomos e a consequente formação da camada sólida (eletrodepósito)<sup>39</sup> (Figura 7).

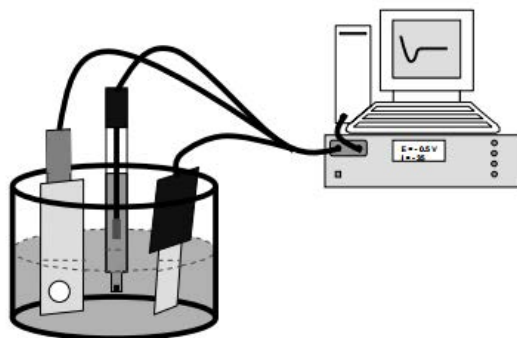
**Figura 7:** Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição em superfícies sólidas<sup>39</sup>.



Uma célula eletroquímica, que constitui o aparato experimental utilizado no processo de eletrodeposição, é basicamente formada por três eletrodos que são imersos em uma solução, conectados a um potenciostato (fonte de tensão/corrente). Os dois eletrodos básicos para que haja a deposição, são os eletrodos de trabalho, no qual irá ocorrer a deposição e o contra eletrodo, sendo este necessário para fechar o circuito elétrico. O terceiro eletrodo é utilizado como um eletrodo de referência na medida do potencial elétrico que sai do eletrodo de trabalho. No caso o eletrólito é uma solução aquosa contendo sais dissolvidos para que ocorra a deposição do material óxido desejado. O potenciostato tem a função de deixar constante a diferença de potencial (ddp) entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo tendo como referência a ddp entre o eletrodo de trabalho e eletrodo de referência. Tal artifício é utilizado quando o desejo é realizar uma eletrodeposição a um potencial constante, método conhecido como potenciostático<sup>37,38</sup> (Figura 8).

A técnica de eletrodeposição no presente trabalho é utilizada no intuito da obtenção de filmes finos, mas a mesma é empregada em diversas aplicações da indústria, geralmente na produção de revestimentos metálicos, no intuito de proteger superfícies contra efeitos corrosivos. Este revestimento é feito sobre o material sem que a sua estrutura seja alterada, ou seja, as características iniciais são mantidas<sup>36</sup>.

**Figura 8:** Potenciostato acoplado a célula eletroquímica com três eletrodos<sup>39</sup>.



No desenvolvimento do trabalho a técnica de eletrodeposição utilizada foi a potenciostática. Neste caso variando o potencial e o tempo de deposição sendo possível ter um controle em relação à espessura e uniformidade dos filmes.

Outras vantagens tecnológicas geralmente encontradas para a eletrodeposição são: (1) simplicidade e economia, (2) a uniformidade na taxa de deposição e (3) a possibilidade de deposição em substratos de forma complexa<sup>41</sup>.

O controle na formação dos filmes pode ser alcançado com a utilização da técnica, como uniformidade e espessura, tais parâmetros são alcançados variando: composição, concentração, temperaturas e pH da solução eletrolítica, presença de aditivos, natureza do substrato, densidade de corrente ou potencial aplicado<sup>39</sup>.

A quantidade de portadores de carga que irá fluir da solução eletrolítica depende do potencial aplicado e da resistência da solução, portanto estes também são parâmetros que interferem na deposição. Quando é desejado aumentar o fluxo de portadores de carga (corrente elétrica), em um processo de eletrodeposição, pode-se: a) melhorar a condutividade da solução com a adição de sais ou ácidos, o que aumenta o número dos portadores de carga; b) aumentar a área dos eletrodos ou diminuir a distância entre os eletrodos (grandezas que interferem na resistência); c) aumentar a temperatura, o que aumenta a mobilidade dos portadores de carga, e consequentemente a condutividade<sup>36</sup>.

#### 2.6.1- Eletrodeposição de $\text{TiO}_2$

O processo de eletrodeposição de semicondutores em metais óxidos segundo Natarajan e Nogami<sup>40</sup>, é feito por meio de uma solução aquosa e ácida e sem

qualquer aditivo orgânico, o que vem a ser vantajoso neste tipo de eletrodeposição, pois utilizando esses aditivos pode haver contaminações provenientes do carbono, dificultando a deposição dos filmes<sup>41</sup>.

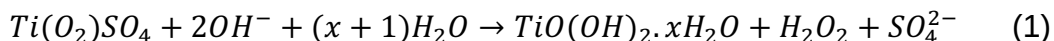
O fator primordial para que haja a eletrodeposição de materiais óxidos é a formação de grupos  $\text{OH}^-$  (precursores da corrente elétrica durante o processo). A formação desses grupos faz com que o pH da solução sofra um pequeno aumento, desta maneira ocorre a precipitação de grupos hidróxidos na solução. Os hidróxidos quando expostos a um tratamento térmico, têm como resultado a formação dos óxidos, decorrente da perda de  $\text{H}_2\text{O}$ . Entretanto quando falamos em deposição de filmes de  $\text{TiO}_2$ , a precipitação de grupos hidróxidos, em decorrência do aumento do pH, não ocorre como o desejado, isto porque na maioria das vezes durante o processo ocorre a quebra de moléculas (hidrólise) quando a solução aquosa sofre o aumento do pH. Mesmo assim existem espécies iônicas de Ti estáveis, na qual também podem ser precipitados da mesma maneira quando ocorre o aumento do pH, neste caso, por adição de amônia. Após um tratamento térmico então haveria a cristalização e obtenção do  $\text{TiO}_2$ , de modo análogo aos metais óxidos<sup>40</sup>.

O processo de eletrodeposição proposto para a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$ , era iniciada tendo o titânio (Ti) em pó, o mesmo então era dissolvido em uma solução de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ). Para eliminar o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e do  $\text{NH}_3$  a solução era aquecida, sendo que após o aquecimento um gel de cor amarelada era formado, este gel então era dissolvido em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), tendo como produto dessa dissolução uma mistura de cor avermelhada<sup>40</sup>.

A solução de cor avermelhada obtida era uma matriz, que era sempre utilizada para posteriores eletrodeposições. Para isso a solução era misturada a uma quantidade de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) essa mistura era necessária para que houvesse a formação dos grupos  $\text{OH}^-$ , para o ajuste do pH final da solução, eram utilizados o  $\text{NH}_3$  e o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )<sup>40</sup>.

Além de ser um método trabalhoso o processo de eletrodeposição descrito anteriormente não trazia resultados<sup>41</sup>. Foi então proposto um método mais simples e com bons resultados para a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$ , com o objetivo de facilitar o processo e obter resultados melhores (filmes mais uniformes, e com um maior controle na espessura), os autores utilizaram oxissulfato de titânio ( $\text{TiSO}_5$ ) pó, em uma solução aquosa contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{KNO}_3$ . A solução em forma de gel obtida

tinha um pH em torno de 1,8<sup>41</sup>. O processo químico de formação do gel é descrito pela equação (1) a seguir:



Este gel formado era chamado de complexo de peróxido e tinha uma cor alaranjada. Quando o processo de eletrodeposição era realizado o gel era depositado sobre o ITO e através de um tratamento térmico sofria um processo de cristalização o que levava então a formação de filmes de  $TiO_2$ <sup>41</sup>.

## 2.7-Técnicas de caracterização das amostras de $TiO_2$

### 2.7.1- Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) é utilizada em caracterizações de materiais, com o objetivo de se obter importantes características sobre a estrutura cristalina de um composto qualquer. As informações então são geradas por meio de fenômenos físicos como a difração e também de interferências ocasionados pela interação entre os raios emitidos e os planos cristalográficos do material a ser analisado<sup>42,43</sup>.

O comprimento de onda  $\lambda$  dos raios-X é pequeno da ordem dos espaçamentos atômicos dos sólidos, sendo assim quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, ocorre que uma fração desse feixe será disperso por meio de colisões em todas as direções por causa dos elétrons que estão associados a cada átomo que constitui o material e se encontra na trajetória do feixe. O fenômeno da difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos com espaçamento entre eles da ordem do comprimento da onda incidida. Quando os espalhamentos são provocados por átomos que estão arranados de maneira periódica em uma estrutura cristalina-), e a distância entre os planos cristalográficos for da mesma ordem do comprimento de onda da radiação incidente, esses espalhamentos tornam-se periódicos e os efeitos de difração podem ser observados em vários ângulos<sup>42-44</sup>.

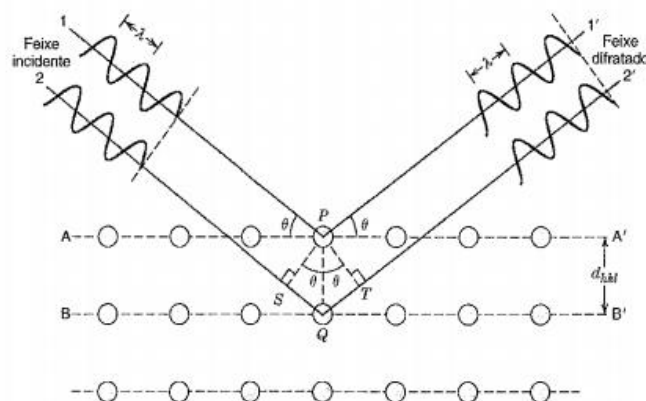
Em uma definição simples podemos dizer que cristais são arranjos atômicos ou moleculares que tem sua estrutura repetida numa forma periódica e tridimensional sendo que menor estrutura que se repete em um sólido cristalino é chamada de cela unitária. Na determinação dos planos cristalinos formados utiliza-se uma representação chamada de espaço recíproco, trata-se da utilização de três índices  $(h,k,l)$  conhecidos como índices de Miller que correspondem ao inverso do valor em que o plano cristalino corta os eixos convencionais de um plano cartesiano<sup>44</sup>.

Considerando dois planos atômicos paralelos de uma estrutura cristalográfica qualquer A-A' e B-B', (figura 9), os planos possuem os mesmos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ , e que estão separados por uma distância interplanar  $d$ . Se um feixe de raios-X com comprimento de onda  $\lambda$ , incide sobre esses planos com um ângulo  $\theta$ , dois raios desse feixe identificados como 1 e 2 são dispersos pelos átomos P e Q, sendo que se a diferença entre os comprimentos das trajetórias 1-P-1' e 2-Q-2' ( $\overline{SQ} + \overline{QT}$ ) for igual a um número inteiro  $n$ , de comprimento de onda, uma interferência construtiva ocorre em um ângulo  $\theta$  pelos raios dispersos 1' e 2'. Sendo que a condição para que ocorra a difração é a seguinte<sup>44</sup>:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \rightarrow$$

$$n\lambda = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta \quad (2)$$

**Figura 9:** Representação da difração de raios X em planos cristalinos<sup>44</sup>.



A equação 2 é conhecida como lei de Bragg, no qual  $n$  é a ordem de reflexão que pode ser qualquer número inteiro. A equação então nos dá uma relação entre o comprimento de onda dos raios-X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe

difratado. Sendo assim a lei de Bragg é uma condição necessária para que haja a difração por cristais, ela especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértice da célula<sup>42-44</sup>.

A técnica de difração de raios-X se baseia nas interferências construtivas e destrutivas dos feixes. Quando um feixe incide sobre o material a maior parte das ondas interferem de forma destrutiva, sendo essas as ondas espalhados pelo material. Porém aquelas que são refletidos por planos adjacentes vão resultar nos picos observados em um padrão de difração<sup>44</sup>.

No presente trabalho a técnica de difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de se determinar picos característicos que identificam as diferentes fases das amostras de TiO<sub>2</sub>, assim como o tamanho dos cristalitos. A forma mais usual de se determinar tamanho de cristalito de um material através do seu padrão de difração de raios X é utilizando a equação de Scherrer mostrada a seguir<sup>43</sup>:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

Onde  $n$  é uma constante de parâmetro, que muda de acordo com a simetria do cristalito, no caso estudado a simetria utilizada foi esférica, portanto tem o valor de 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado no raios-X no caso 0,154 nm,  $B$  é a largura a meia altura do pico de difração analisado e  $\theta$  é referente ao ângulo  $2\theta$  onde ocorre a difração.

#### 2.7.2- Método de Rietveld

O método Rietveld é um processo de refinamento estrutural e não uma forma de determinação estrutural. O mesmo utiliza-se de espectros obtidos através de difrações de raios-X, para extrair informações detalhadas de estruturas cristalinas e informações analíticas dos materiais<sup>45</sup>. O modelo estrutural adotado pelo método leva em conta vários tipos de parâmetros para análise, sendo, entre eles:

- Parâmetro de estrutura cristalina;
- Parâmetro do perfil das reflexões;

- Parâmetros da intensidade;
- Parâmetro de correção da orientação preferencial dos cristalitos da amostra.

Por meio desses parâmetros é possível, com a ajuda de algoritmos, encontrar um modelo de espectro refinado da fase em que o material se encontra. A partir do espectro obtido pelo método Rietveld é feita uma comparação com o espectro obtido experimentalmente. A diferença entre os dois espectros é ajustada até que seja obtido o melhor ajuste entre os dois padrões<sup>45</sup>.

Por meio do espectro final obtido é possível obter medidas referentes a distorções que podem ocorrer na estrutura molecular do material, tamanhos de cristalitos relacionado a cristalização, porcentagens das diferentes fases de cristalização presentes no material e determinação da estrutura cristalográfica. Todos esses parâmetros são obtidos com alto grau de refinamento.

### 2.7.3- Absorção óptica na região do UV-vis

As diferentes fase cristalográficas do  $\text{TiO}_2$  apresentam diferentes energias de *gap* óptico. Estes valores para as amostras de pó de  $\text{TiO}_2$  foram obtidos utilizando a técnica de espectroscopia no UV-vis. A escolha dessa técnica se justifica pelo fato de que a absorção de energia de um determinado material é dependente de sua estrutura eletrônica.

O espectro eletromagnético é dividido em três faixas sendo que as superiores a 0,74 nm são denominadas de ondas de infravermelho, as inferiores a 0,36 nm são as ultravioletas e entre as duas anteriores a visível. Quanto mais curto for o comprimento de onda maior será a energia do fóton, ou seja, são grandezas inversamente proporcionais<sup>43</sup>.

A absorção ou a transmissão de ondas UV irá depender diretamente da estrutura eletrônica da molécula, de modo que essas transições ocorrem de maneira quantizada e conduz a passagem de elétrons de orbitais de estado fundamental para orbitais de maior energia (estado excitado).

Para a determinação do *gap* óptico de semicondutores, usam-se padrões de reflexão do material, o que é obtido pela técnica é a reflexão versus o comprimento

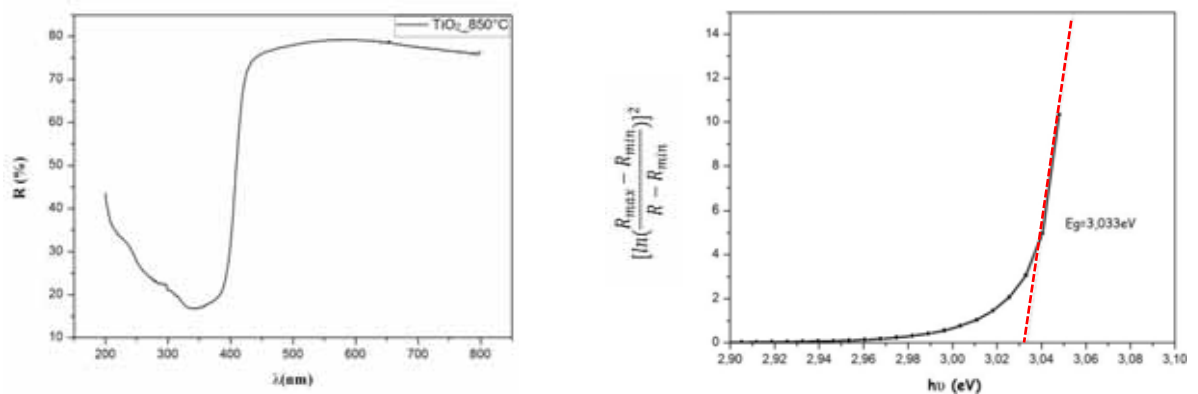
de onda, sendo assim torna-se necessário fazer uma conversão dos comprimentos de onda em energia ( $h\nu$ ) e também uma conversão no eixo que representa a reflexão de acordo com a equação a seguir<sup>46</sup>.

$$Y = \left[ \ln\left(\frac{R_{max}-R_{min}}{R-R_{min}}\right) \right]^2 \quad (4)$$

Onde  $R_{max}$  e  $R_{min}$ , são as reflexões máximas e mínimas alcançadas pelo material.

Por meio das conversões necessárias segue abaixo um exemplo de como fica o padrão para a determinação do gap óptico de forma direta (Figura 10): Precisa aumentar e mudar a cor da linha do gap

**Figura 10:** Espectro de absorção do UV-vis e medida direta de gap óptico para  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Dados do próprio autor

Os padrões mostrados na figura 10 demonstram do lado esquerdo a medida obtida diretamente e o lado direito o padrão tomado para a determinação do *gap* óptico do material, onde a extrapolação da curva no eixo x (energia) dá a energia de gap do material de forma direta.

#### 2.7.4- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio básico de funcionamento do MEV, consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento de tungstênio, mediante a uma diferença de potencial

aplicada que pode variar entre 0,5 e 30,0 kV. A variação da voltagem aplicada fornece uma variação na aceleração dos elétrons além de provocar o aquecimento no filamento. O eletrodo positivo atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em sua direção, a correção da direção do feixe é feita através de lentes condensadoras alinhando eles em direção à objetiva, que por sua vez ajusta o foco dos feixes de elétrons antes que eles atinjam as amostras<sup>43</sup>. A superfície da amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons, sendo que o feixe de elétrons refletido é coletado e, então exibido na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos, a imagem exibida representa então as características superficiais da amostra. Por sua vez a superfície deve necessariamente ser condutora caso contrário a amostra pode ficar carregada por meio de eletrostática o que atrapalha a obtenção de boas imagens por causa de distorções ou áreas brilhantes detectadas, sendo assim um revestimento metálico superficial muito fino deve ser aplicado em matérias não condutores a serem analisados<sup>43</sup>.

#### 2.7.5 - EDX-Energia dispersiva de Raios-X

Energia dispersiva de Raios-X (EDX) é um acessório importante para a caracterização microscópica de materiais. O funcionamento da técnica basicamente acontece da seguinte forma, quando o feixe de elétrons incide sobre o material os elétrons da camada mais externa dos átomos que constituem o material são excitados, saltando para outros níveis energéticos, ao retornarem para sua posição inicial eles liberam a energia absorvida na forma de raios-X, um detector instalado na câmara de vácuo do MEV, mede as diferentes energias associadas a estes elétrons. Como os elétrons dos átomos que constituem o material apresentam energias distintas, torna-se possível dessa maneira, no ponto de incidência do feixe, determinar quais seriam os elementos químicos que estão presentes na amostra<sup>43</sup>.

O uso do EDX em conjunto com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais, pois enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDX permite a definição dos elementos que constituem a amostra.

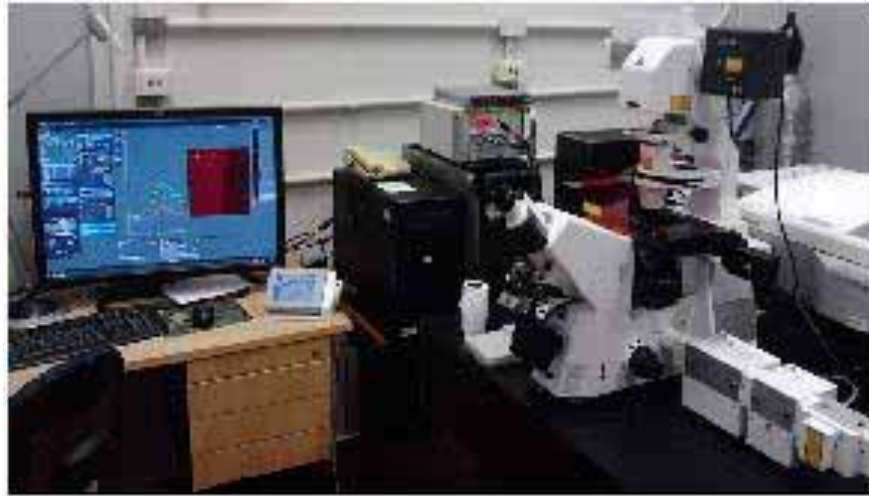
### 2.7.6 - Microscopia Confocal de Fluorescência

O microscópio confocal de fluorescência de varredura por laser, ou simplesmente chamado de microscópio confocal, utiliza da fluorescência para a formação de imagens. A fluorescência nada mais é do que um tipo de luminescência, ou seja, emissão de luz, em que um corpo absorve luz e após um curto intervalo de tempo reemite. Existem diferentes tipos de luminescência, que vão depender da fonte de energia que está sendo utilizada, como exemplos: a eletroluminescência, radioluminescência, quimiluminescência ou fotoluminescência, onde a última ocorre quando a fonte de energia utilizada provém de fótons.

O princípio básico da microscopia de fluorescência está na utilização de compostos químicos conhecidos como fluoróforos para produzir a fluorescência do material a ser estudado.

Sendo assim a fluorescência ocorre por um fenômeno onde elétrons do fluoróforo absorvem fótons de energia  $h\nu$  gerados por uma fonte que pode ser uma lâmpada ou um feixe de laser, de forma que estes elétrons passam de um estado fundamental (de baixa energia) para um estado excitado (de alta energia). Estando no estado excitado o fluoróforo passa por uma mudança em sua conformação podendo assim interagir com uma série de moléculas ao seu redor, assim a energia deste estado excitado é dissipada e o elétron passa para um estado de menor energia, sendo este não necessariamente o estado inicial (fundamental). A diferença entre dois estados de energia (estado excitado e de menor energia) é o que define a energia que será emitida em forma de fóton. Resumidamente a técnica de microscopia de fluorescência consiste justamente em captar este fóton que é emitido, gerando uma imagem a partir dele<sup>[43]</sup>. A seguir temos a imagem que ilustra o confocal utilizado (Figura 11).

**Figura 11:** Microscopia Confocal de Fluorescência de Varredura Laser (LSCM).



Fonte: Dados do próprio autor

### 3- MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os métodos de síntese utilizados para a obtenção das amostras.

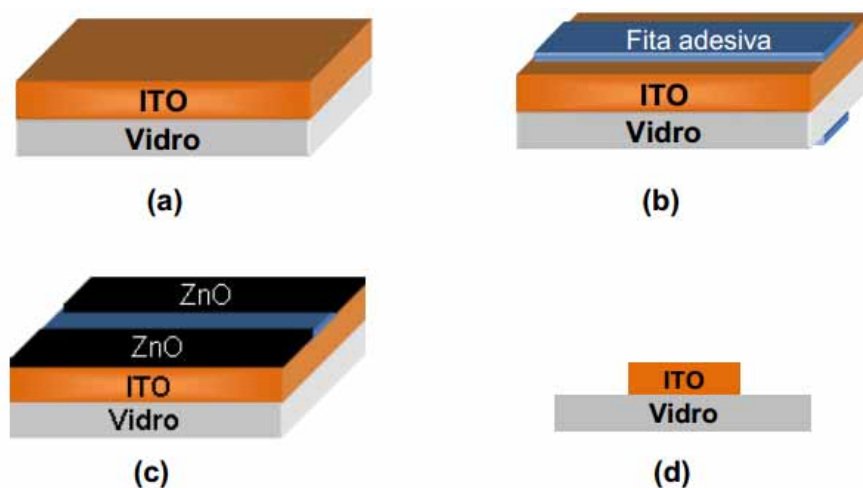
#### 3.1- Preparação das amostras: filmes e $\text{TiO}_2$ Pó

##### 3.1.1- Decapagem do ITO

Num primeiro passo para que se pudesse eletrodepositar o  $\text{TiO}_2$  apenas em uma determinada região do substrato de ITO (região utilizada com eletrodo) foi utilizado o processo de decapagem, este processo consiste na extração do substrato que não será utilizado. O processo foi realizado para que pudéssemos realizar a eletrodeposição posteriormente.

A decapagem se deu da seguinte maneira: sobre o substrato foi colocado uma fita adesiva, de modo que por meio de um molde ficasse exposta apenas a região que seria decapada. Em seguida uma solução aquosa contendo óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) como base foi preparada e aplicada sobre o substrato. Após a secagem, à temperatura ambiente, os filmes foram mergulhados em uma solução de um molar (1,0 M) de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). A Figura 12 mostra o processo de decapagem passo a passo.

**Figura 12:** Representação esquemática do processo de decapagem do ITO.



Fonte: Dados do próprio autor

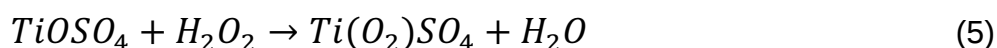
Após o processo de decapagem os filmes foram limpos adequadamente para a retirada de impurezas orgânicas e inorgânicas. O processo de limpeza procedeu-se da seguinte maneira: os filmes foram colocados em diferentes soluções em agitação ultrassônica durante 10 minutos. Cada solução continha, detergente, acetona e álcool isopropílico, respectivamente. Entre cada processo de limpeza os filmes eram enxaguados com água deionizada. Após o processo de limpeza os filmes de ITO foram colocados para secar a temperatura ambiente para que em seguida fosse depositado sobre eles os filmes de  $\text{TiO}_2$ , como é abordado no próximo tópico.

### 3.1.2- Eletrodeposição dos filmes de $\text{TiO}_2$

Para a preparação da solução foram utilizados os seguintes elementos químicos: oxissulfato de titânio ( $\text{TiSO}_5$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) deionizada.

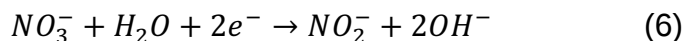
No preparo da solução foram utilizados 0,08 mol/L de  $\text{TiSO}_5$ , 0,12 mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 0,40 mol/L de  $\text{KNO}_3$ . Na síntese, a solução resultante da mistura foi colocada em um banho de gelo e mantida a uma temperatura de aproximadamente  $10^\circ\text{C}$ . Este procedimento aumenta a viscosidade da solução retardando o processo de precipitação, o que segundo Karuppuachamy et al. melhora a qualidade dos filmes depositados<sup>41</sup>.

Ao adicionar inicialmente o  $\text{TiSO}_5$  na solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi obtida uma solução de cor laranja<sup>40,41</sup>. Após 5 minutos de agitação, a solução muda da coloração laranja para avermelhada. Isso ocorre em decorrência do aumento do pH (de 1 para aproximadamente 2) da solução, este primeiro processo é expressado pela equação (5) a seguir:



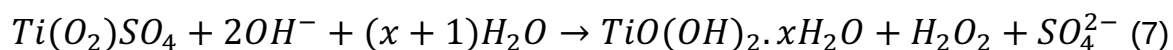
Com a aplicação de potencial entre os eletrodos os íons de  $\text{K}^+ \text{NO}_3^-$ , presente na solução, e já dissolvido por se encontrar em uma solução aquosa, acaba gerando íons  $\text{OH}^-$ . Além de serem necessários para que haja uma corrente, a presença de íons  $\text{OH}^-$  aumentam o pH da solução próximo ao eletrodo o que é fundamental na

formação do complexo peróxido de titânio (Equação 7). A reação de redução do  $\text{NO}_3^-$  ocorre de acordo com a reação equação (6)<sup>41</sup>:

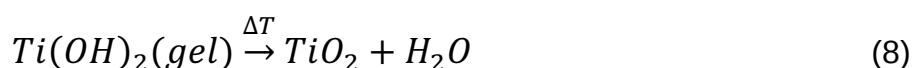


No processo de síntese foi feito utilizando uma célula eletroquímica e três eletrodos: contra eletrodo de platina (Pt), eletrodo de referência Calomelano saturado, e o eletrodo de trabalho eram os filmes de ITO. O processo de eletrodeposição foi realizado no modo potenciostático nos valores de -0,95; -1,0; -1,1 e -1,2 V. Em cada potencial foram eletrodepositados três amostras de  $\text{TiO}_2$ .

Os filmes eletrodepositados sobre o ITO são amorfos e conhecidos como complexo peróxido de titânio (gel antes do tratamento térmico)<sup>41</sup>. O processo químico envolvido na deposição e formação deste gel é descrito pela equação (7).



Para a cristalização do complexo foi realizado tratamento térmico a uma temperatura de 600°C durante 4h. No processo, foi utilizada uma rampa de subida de 3°C/min e na descida, a inércia térmica com forno desligado. O processo de tratamento pode ser observado na Equação (8)<sup>41</sup>.



Na eletrodeposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$  foi observado o surgimento de um precipitado que era descartado. Neste precipitado foi realizado tratamento térmico à temperatura de 600°C e foi observado a formação da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . Estes resultados motivaram um estudo para a obtenção de  $\text{TiO}_2$  pó utilizando apenas o processo de síntese química. O processo de preparação é descrito a seguir.

### 3.1.3- Preparação de $\text{TiO}_2$ pó

O precipitado obtido após a eletrodeposição passou por um processo de lavagem e secagem e logo em seguida foi tratado termicamente em diferentes

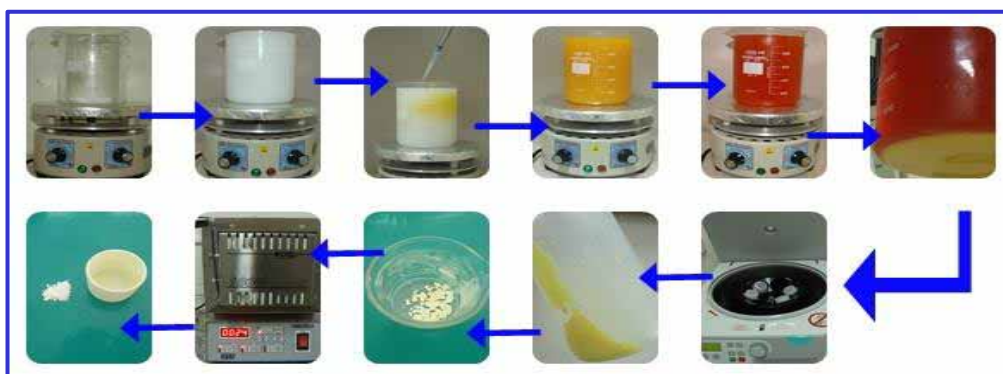
temperaturas. O resultado obtido foi um pó de coloração branca em diferentes fases cristalográficas dependendo da temperatura de tratamento.

No processo de eletrodeposição ficou evidente a dependência da presença de sais de nitrato (no caso  $\text{KNO}_3$ ), na formação de grupos  $\text{OH}^-$ . Entretanto na síntese não foi utilizado o  $\text{KNO}_3$  já que durante o processo não seria necessário a formação dos grupos  $\text{OH}^-$  na solução. Sendo assim para a obtenção do pó de  $\text{TiO}_2$  foram utilizados os elementos químicos: óxisulfato de titânio ( $\text{TiSO}_5$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) deionizada. Na síntese foram utilizados 0,02 mol de  $\text{TiSO}_5$ , 0,017 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , adicionados em 250 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada à temperatura de  $10^\circ\text{C}$ . A solução foi agitada por 10 min em um agitador magnético.

Após a agitação a solução foi mantida em um refrigerador a  $5^\circ\text{C}$ , durante 48h. Logo após o precipitado da solução foi centrifugado a 10000 rpm durante 5 minutos, em seguida o excesso de água foi descartado. O processo de lavagem e centrifugação foi repetido três vezes.

Após o processo de centrifugação o precipitado foi mantido em uma estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 24 horas. Em seguida o precipitado foi tratado termicamente em diferentes temperaturas para obtenção das diferentes fases (anatase e rutilo). Na Figura 13 temos a representação esquemática por meio de imagens, mostrando o método de síntese desenvolvido para a obtenção do pó de  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 13:** Representação dos passos seguidos na obtenção do  $\text{TiO}_2$  em pó



Fonte: Dados do próprio autor

Para avaliar os efeitos da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução, diferentes amostras foram sintetizadas. Neste estudo as quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas foram: 0,009; 0,017; 0,035; 0,068; 0,088; 0,104; 0,122; 0,138 e 0,156 mol/L.

No tratamento térmico das amostras foi utilizado algumas variáveis: o tempo de subida (rampa de aquecimento) e o tempo de tratamento térmico (permanência na temperatura final). As amostras no estado amorfo, preparadas com 0,0680 mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foram tratadas termicamente em atmosfera de ar mantendo uma rampa de subida de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  e um tempo de permanência de 4 horas na temperatura final.

As temperaturas finais escolhidas para cada amostras foram: 400, 500, 600, 700, 800, 850, 900 e  $1000^\circ\text{C}$ .

Já no caso das amostras obtidas através das diversas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o tratamento foi feito de forma diferente. Para cada uma das concentrações, partindo do estado amorfo, as amostras, após tratamento térmico em uma determinada temperatura e realizadas as caracterizações, eram novamente tratadas termicamente em outra temperatura. Desta forma cada amostra obtida para uma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi tratada em temperaturas de 600, 825 e  $900^\circ\text{C}$ , com uma rampa de subida de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e um tempo de permanência de 1 hora em cada temperatura final. O tratamento térmico foi realizado desta maneira para que se pudesse determinar a estabilidade entre as fases do material, ou seja, foi feito de tal maneira que partisse sempre da fase anterior em que o material se encontrava e não do estado amorfo.

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

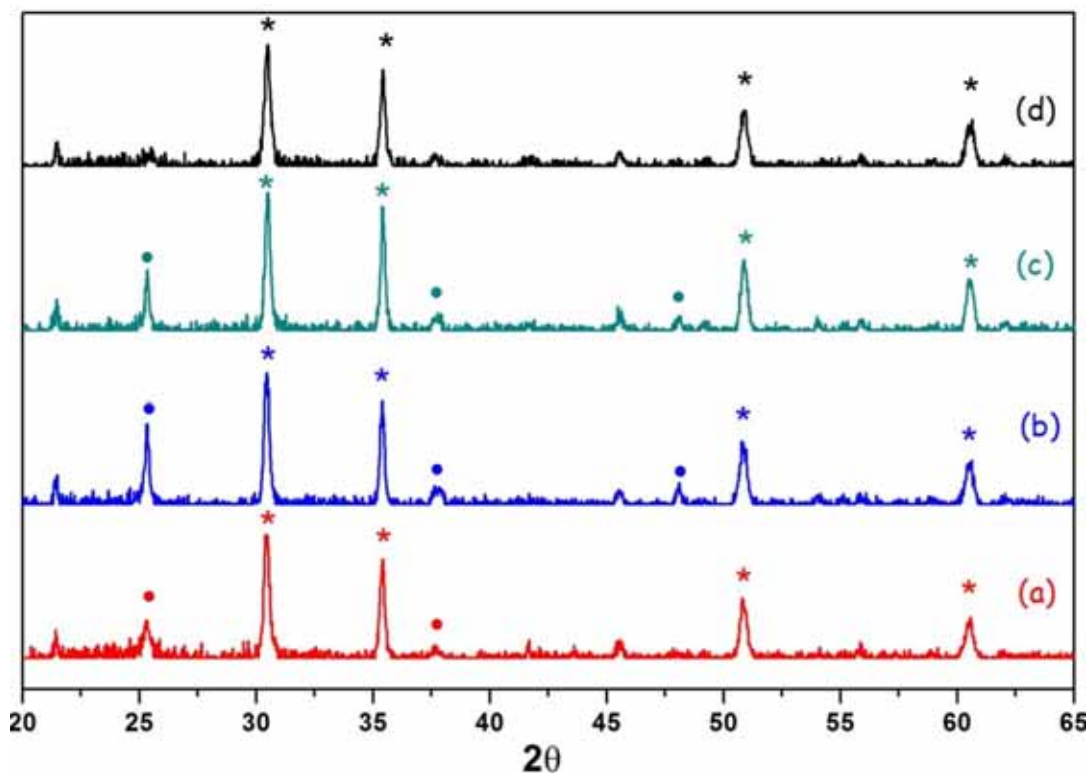
### 4.1 – Filmes eletrodepositados de $\text{TiO}_2$

#### 4.1.1- Difratoograma de Raios-X (filmes de $\text{TiO}_2$ )

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Departamento de Física e Química da UNESP, Campus de Ilha Solteira (DFQ), utilizando o equipamento marca-modelo DRX–SHIMATZU XRD-6000.

Os resultados obtidos com a difração de raios-X para os filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre o substrato de ITO em diferentes potenciais são mostrados na Figura 14. Em todos os difratogramas podem-se observar os picos característicos referentes ao ITO. Todos os filmes foram tratados termicamente utilizando o mesmo procedimento a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . A rampa de subida utilizada foi de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  e a permanência na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  foi de 4h.

**Figura 14:** Difratoograma dos filmes eletrodepositados em diferentes potenciais: (a)  $-0,95\text{ V}$ ; (b)  $-1,0\text{ V}$ ; (c)  $-1,1\text{ V}$  e (d)  $-1,2\text{ V}$  tratados a  $600^\circ\text{C}$ , onde (\*) picos referentes ao ITO e (●) picos referentes à fase anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] ( $2\theta=25,304^\circ$ ).



Fonte: Dados do próprio autor

No difratograma apresentado na Figura 14, podemos observar que o filme eletrodepositado no potencial de -0,95 V apresenta a fase anatase, que pode ser identificada pelo pico de difração  $2\theta = 25,304^\circ$ . Este pico possui intensidade menor quando comparada com os mesmos picos encontrados nos potenciais -1,0 e -1,1 V. Essa diferença pode estar relacionada com a menor espessura do filme obtido no potencial de eletrodeposição de -0,95V. Nos potenciais de -1,0 e -1,1 V o pico ( $2\theta = 25,304^\circ$ ) fica mais evidente, mostrando uma maior cristalinidade do filme e possivelmente maior espessura. Já em -1,2 V não é possível detectar qualquer resquício da fase anatase ou de qualquer outra, são observados apenas os picos característicos do ITO, pois neste caso a eficiência de deposição é reduzida pelo sobrepotencial levando a uma redução na espessura do filme. A redução na espessura é o que dificultaria a detecção de qualquer fase cristalográfica. Este fato demonstra que para potenciais elevados a deposição praticamente não ocorre, um dos motivos pode estar relacionado a alta mobilidade dos grupos  $\text{OH}^-$ , o que levaria a decantação do precipitado antes que o mesmo seja depositado<sup>40,41</sup>.

Como demonstrado pelos resultados obtidos com a difração de raios-X, o potencial de deposição é um fator importante na formação da estrutura dos filmes de  $\text{TiO}_2$ . Como veremos a seguir o potencial de deposição também influencia a morfologia dos filmes.

#### 4.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (filmes de $\text{TiO}_2$ )

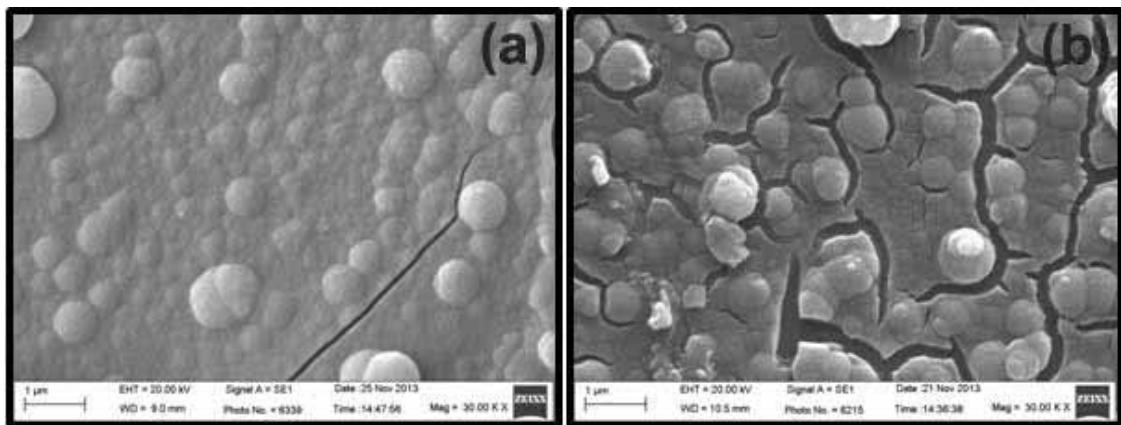
A utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a obtenção de informações sobre a morfologia dos materiais analisados. Neste trabalho as caracterizações realizadas com o MEV buscou mapear a morfologia do  $\text{TiO}_2$  conforme as variações de temperatura de tratamento do material, tanto para os filmes quanto para o pó.

As micrografias foram realizadas no Departamento de Física e Química da UNESP, Campus de Ilha Solteira (DFQ), utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca ZEISS, modelo EVO LS15, com feixe de elétron de 10 a 20 kV.

A morfologia dos filmes é discutida a partir deste tópico, tendo como base as imagens obtidas pelo MEV. O objetivo aqui é observar qual o efeito do potencial de eletrodeposição na morfologia dos filmes.

A Figura 15 mostra as imagens obtidas do filme eletrodepositado no potencial de -0,95 V, sem tratamento térmico (a) e após o tratamento térmico a 600°C (b).

**Figura 15:** Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -0,95 V, sem tratamento térmico (a) e tratada à 600°C (b).

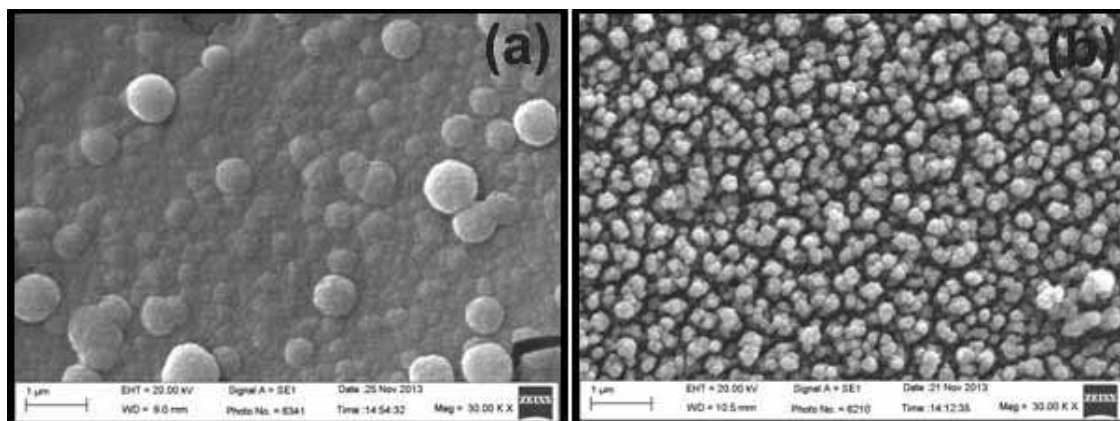


Fonte: Dados do próprio autor

Analisando a Figura 15, podemos perceber em (a) que a formação inicial do filme (estado amorfo) é contínua com uma formação granular espaçada, como se fossem sítios de grãos. Após o tratamento térmico em (b) ocorre aumento na granulometria em consequência da cristalização e há o surgimento de rachaduras no filme.

A Figura 16 mostra o filme depositado no potencial de -1,0 V. Temos em (a) o filme sem tratamento térmico, e em (b) após o tratamento térmico a 600°C.

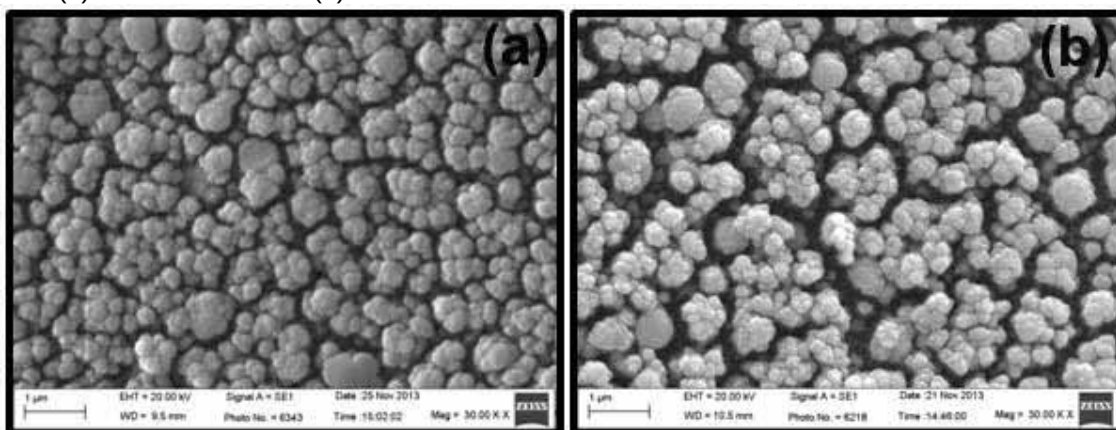
**Figura 16:** Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados no potencial de -1,0 V, sem tratamento térmico (a) e tratada a 600°C (b).



Fonte: Dados do próprio autor

Em (a) temos um filme contínuo e com a presença de nódulos individuais distribuídos de uma forma mais espaçada, assim como observado na Figura 15 (a). Após o tratamento térmico (b) é observado apenas a formação de aglomerados granulares. Já para a amostra eletrodepositada em um potencial de -1,1 V, as imagens obtidas para os filmes sem tratamento Figura 17 (a) e com tratamento térmico Figura 17 (b) apresentam ambas aglomerados granulares.

**Figura 17:** Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -1,1 V, sem tratamento térmico (a) e tratada à 600°C (b).

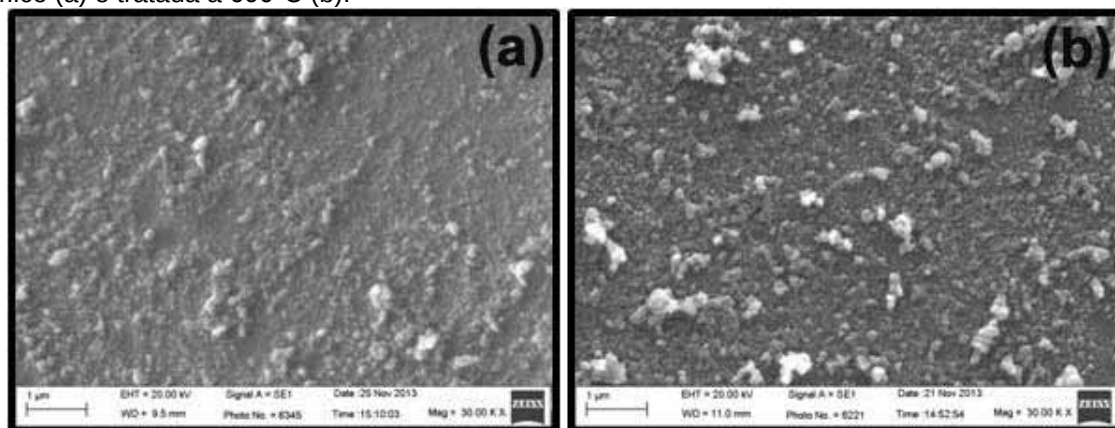


Fonte: Dados do próprio autor

Podemos observar na Figura 18 (a) e (b) que o filme obtido no potencial de -1,2 V não apresenta a formação de aglomerados, nem antes ou mesmo após o tratamento térmico. A ausência da formação da fase anatase e a presença apenas do ITO, mostrada na figura 14 (d), pode ser um indicativo da presença de um filme

muito fino originado, possivelmente, pela evolução de hidrogênio em decorrência do sobrepotencial de -1,2 V utilizado para a eletrodeposição.

**Figura 18:** Imagens de MEV dos filmes eletrodepositados a um potencial de -1,2 V, sem tratamento térmico (a) e tratada a 600°C (b).



Fonte: Dados do próprio autor

#### 4.1.3- Microscopia Confocal (filmes de $\text{TiO}_2$ )

No trabalho o objetivo do uso da técnica foi de excitar a amostra por meio de um laser e medir a emissão dos fótons gerados, assim como o tempo de decaimento. Sendo assim este parâmetro foi um indicativo da ocorrência eficiente ou não da transferência de portadores de carga do PFO para o  $\text{TiO}_2$ , ou seja, dissociação do éxciton.

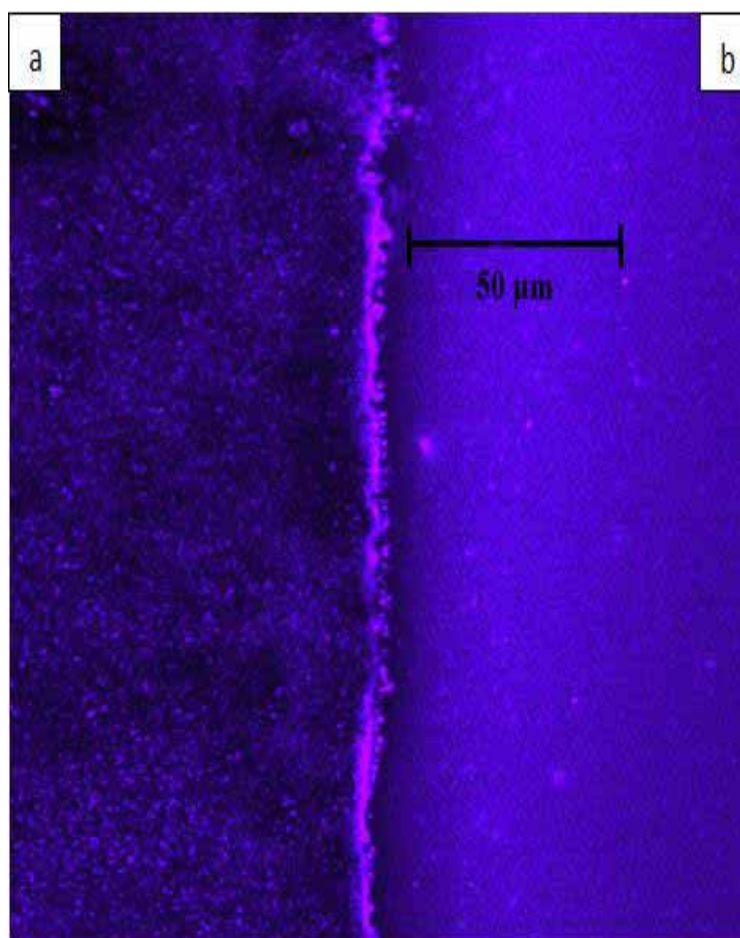
A microscopia confocal foi realizada no Instituto de Física de São Carlos – IFSC, utilizando o Microscópio Confocal de Fluorescência de Varredura Laser (LSCM), modelo LSM 780, marca Zeiss (Figura 13).

Filmes de  $\text{TiO}_2$  podem ser utilizados em células fotovoltaicas como uma alternativa de baixo custo de acceptor de elétrons no intuito de aumentar o rendimento das mesmas, portanto, tendo em vista esta utilização, o objetivo inicial deste trabalho foi mostrar a viabilidade do uso de filmes de  $\text{TiO}_2$  eletrodepositados como acceptor de elétrons em células fotovoltaicas híbridas. Tendo em vista este objetivo usamos uma camada de prova de PFO (polidietilfluoreno) com aproximadamente 10 nm de espessura, depositado por spin-coating em duas regiões distintas: no filme de  $\text{TiO}_2$  (eletrodepositado a -1,0 V) e no vidro. O PFO foi excitado com laser de 405 nm e o mapa de fluorescência mostrado na Figura 19,

nos mostra a região de interface entre o  $\text{TiO}_2$  e o vidro (de acordo com o esquema mostrado na Figura 9).

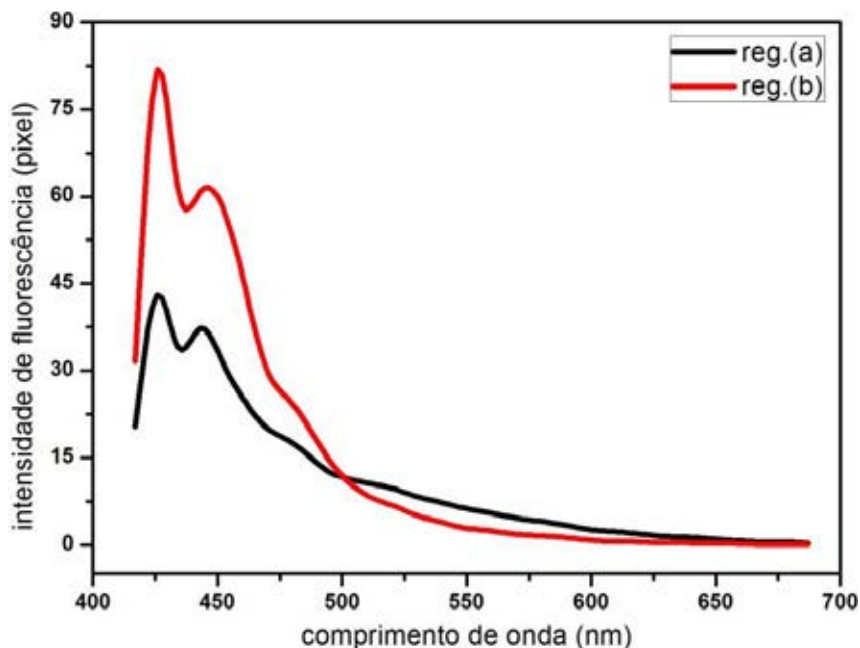
A intensidade da emissão radiativa de um semiconductor orgânico é diretamente proporcional à taxa de geração de éxciton, portanto, embora a fotoluminescência não seja uma medida direta da taxa de geração de éxciton, uma consequência direta de sua quantidade pode ser analisada através da taxa de recombinação radiativa, neste caso à fotoluminescência. Na Figura 19 pode-se ver que existe uma clara diferença na intensidade de emissão entre as regiões (a) e (b) que contém e não, respectivamente, o filme de  $\text{TiO}_2$ . Esta diferença fica evidente ao se observar a intensidade da fotoluminescência nas duas regiões distintas. Como podemos observar na figura 20, há uma diferença de 2 vezes na intensidade pico-a-pico da emissão do PFO em 427 nm, indicando que a superfície do  $\text{TiO}_2$  esta efetivamente atuando como acceptor.

**Figura 19:** Imagem gerada através da microscopia confocal para o filme de PFO depositado sobre o filme de  $\text{TiO}_2$  interface (a), e para o filme de PFO depositado sobre o vidro (b).



Fonte: Dados do próprio autor

**Figura 20:** Resultado da intensidade da fluorescência para o filme de PFO depositado sobre o filme de TiO<sub>2</sub> interface (a), e para o filme de PFO depositado sobre o vidro (b).



Fonte: Dados do próprio autor

#### 4.2- Pó de TiO<sub>2</sub> sem variação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nesta fase do trabalho será feita uma discussão sobre os resultados obtidos com as caracterizações realizadas nas amostras pó de TiO<sub>2</sub>, que foram sintetizadas pelo método químico descrito no tópico 3.1.3, mantendo constante a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,068 mol/L).

O objetivo do estudo foi o de mapear a evolução das fases anatase e rutilo puras em função da temperatura e em quais temperaturas elas seriam obtidas puramente. As amostras foram tratadas em diferentes temperaturas, como mostrado no quadro 1, sempre iniciando o processo de tratamento térmico do estado amorfo.

**Quadro 1:** Amostras de  $\text{TiO}_2$  pó tratadas em diferentes temperaturas, sem variação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A rampa de subida foi de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  e 4 horas de permanência. O resfriamento ocorreu pela inércia térmica com o desligamento do forno.

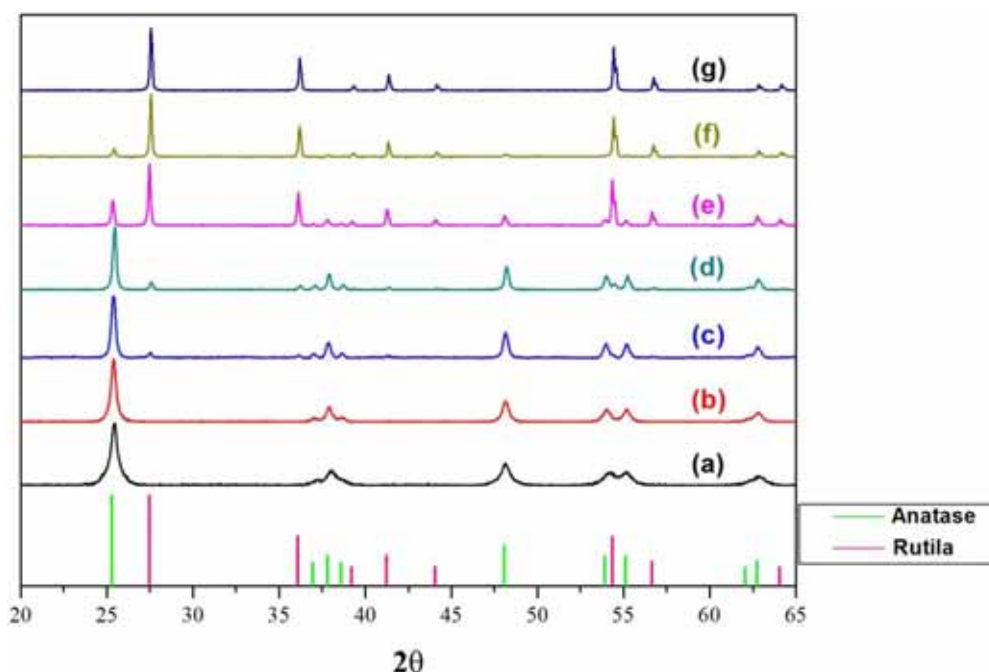
| Amostras | Quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2$<br>(mol/L) | Temperaturas de tratamento<br>( $^\circ\text{C}$ ) |
|----------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| (a)      | 0,068                                           | 400                                                |
| (b)      | 0,068                                           | 600                                                |
| (c)      | 0,068                                           | 700                                                |
| (d)      | 0,068                                           | 800                                                |
| (e)      | 0,068                                           | 850                                                |
| (f)      | 0,068                                           | 900                                                |
| (g)      | 0,068                                           | 1000                                               |

Fonte: Dados do próprio autor

#### 4.2.1- Difratoograma de Raios-X e tratamento Rietveld ( $\text{TiO}_2$ pó sem variação de $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Todos os resultados obtidos com a difratometria de raios-X serão comparadas em relação as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)], onde chamamos a atenção para o principal pico da fase anatase em  $2\theta = 25,304^\circ$  e para o principal pico referente a fase rutilo em  $2\theta = 27,469^\circ$ .

**Figura 21:** Difratoograma obtido para o  $\text{TiO}_2$  pó para as temperaturas: (a)  $400^\circ\text{C}$ , (b)  $600^\circ\text{C}$ , (c)  $700^\circ\text{C}$ , (d)  $800^\circ\text{C}$ , (e)  $850^\circ\text{C}$ , (f)  $900^\circ\text{C}$  e (g)  $1000^\circ\text{C}$ .



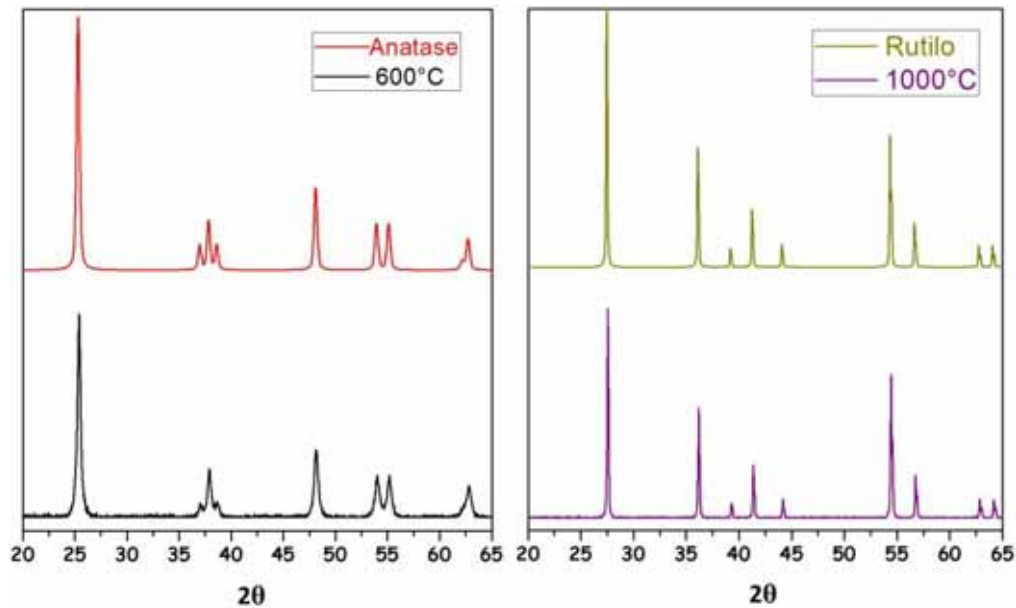
Fonte: Dados do próprio autor

Nos difratogramas apresentados na Figura 21, podemos observar que para as temperaturas de tratamento de 400°C (a) e 600°C (b), a fase predominante é a anatase. Esta predominância pode ser observada pelo principal pico característico da fase anatase que se encontra em  $2\theta = 25,304^\circ$ . A principal diferença que pode ser observada entre as duas temperaturas é um estreitamento do pico  $2\theta=25,304^\circ$ , na amostra tratada termicamente a 600°C, decorrente de uma maior cristalização e maior tamanho de cristalito. Os tamanhos de cristalitos, obtidos através da equação de Scherrer, foram 17 e 24 nm, respectivamente para as amostras tratadas termicamente a 400 e 600°C.

Para a amostra tratada a uma temperatura de 700°C (c) além do pico referente à fase anatase podemos observar o início da formação da fase rutilo ( $2\theta = 27,469^\circ$ ). Também observamos uma maior cristalização representada pelo aumento do estreitamento do pico  $2\theta = 25,304^\circ$ . A transição entre as fases anatase e rutilo fica mais evidente na amostra tratada a 800°C (d), que sofre um aumento do pico característico da fase rutilo ( $2\theta = 27,469^\circ$ ). Também é evidente um maior estreitamento do pico referente à fase anatase que continua predominante nesta temperatura. A porcentagem da fase rutilo aumenta em 850°C (e), ficando maior em relação a fase anatase (29% de anatase e 71% de rutilo, valores obtidos pelo tratamento de Rietveld). Este aumento fica evidente quando comparamos as intensidades dos picos característicos das fases anatase e rutilo. Em 900°C (f) pode ser observado o aumento da fase rutilo, no entanto existe um pequeno percentual da fase anatase, menor quando comparado com a amostra tratada a temperatura de 850°C. Com o tratamento da amostra à temperatura 1000°C (g) temos apenas a fase rutilo com um alto grau de cristalinidade e um tamanho de cristalito bem superior em relação as outras temperaturas, 55 nm.

Na figura 22 é mostrado os difratogramas das fases puras, anatase, amostra tratada termicamente a 600°C e rutilo, amostra tratada termicamente a 1000°C.

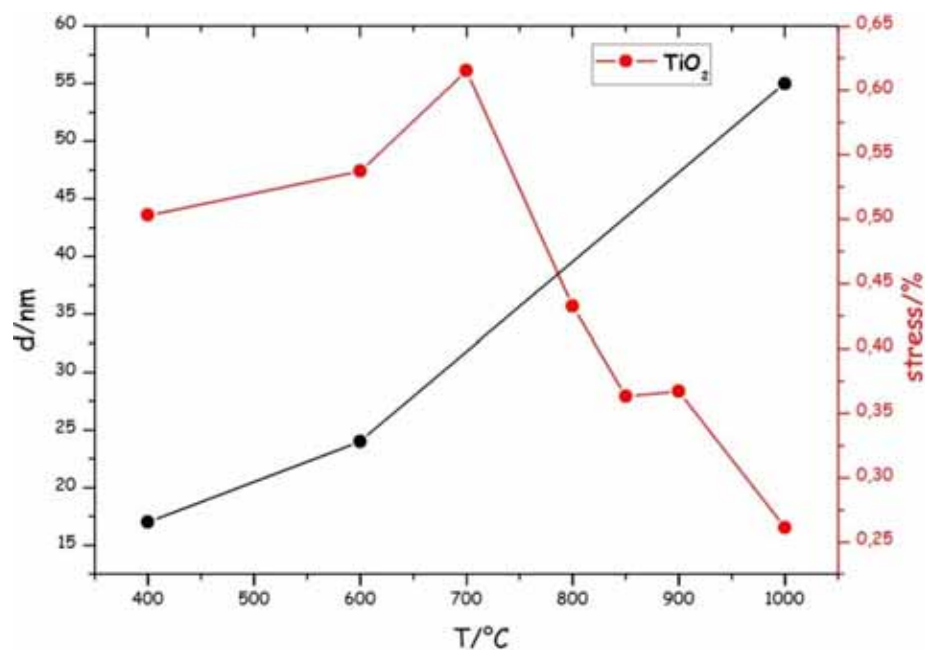
**Figura 22:** Difratogramas referentes as temperaturas onde foram obtidas as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)] puras.



Fonte: Dados do próprio autor

Todos os resultados obtidos com as medidas de difratometria de raios-X foram analisados pelo método Rietveld. Os resultados podem ser observados na Figura 23 que mostra o tamanho do cristalito obtidos através da equação de Scherrer e stress das amostras.

**Figura 23:** Porcentagem de stress e diâmetro do cristalito em função da temperatura para as amostras de pó de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Dados do próprio autor

Pode-se observar que a amostra que apresenta maior percentual de stress possui uma maior concentração da fase anatase com um pequeno percentual da fase rutilo. Este stress é motivado pela mudança na estrutura cristalográfica da cela unitária do  $\text{TiO}_2$  o que conseqüentemente eleva a porcentagem de stress. Após a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  o stress diminui com o aumento da fase rutilo, por causa da maior cristalização e um arranjo mais estruturado nesta fase.

Quando analisamos os resultados do tamanho dos cristalitos, em função da temperatura, observamos aumento de 17 nm a  $400^\circ\text{C}$  para 55 nm a  $1000^\circ\text{C}$ , este aumento também é motivados pela diferença das estruturas cristalográficas, fases anatase e rutilo, e pela diferença no grau de cristalização. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados apenas para as temperaturas onde as fases se encontram puras, isto porque nas temperaturas onde as mesmas coexistem, os cristalitos, referentes as duas, teriam tamanhos diferentes.

A seguir a tabela 1 apresenta todos os resultados obtidos com o método de Rietveld e os tamanhos de cristalitos obtidos por Scherrer:

**Tabela 1:** Tamanho de cristalito, stress e porcentagem das fases anatase e rutilo para cada temperatura de tratamento do  $\text{TiO}_2$  pó.

| Amostras | Temperatura de tratamento( $^\circ\text{C}$ ) | Tamanho de cristalito(nm) | Stress(%) | Anatase(%) | Rutilo(%) |
|----------|-----------------------------------------------|---------------------------|-----------|------------|-----------|
| (a)      | $400^\circ\text{C}$                           | 17                        | 0,503     | 100        | 0         |
| (b)      | $600^\circ\text{C}$                           | 24                        | 0,537     | 100        | 0         |
| (c)      | $700^\circ\text{C}$                           | _____                     | 0,615     | 91         | 9         |
| (d)      | $800^\circ\text{C}$                           | _____                     | 0,432     | 88         | 12        |
| (e)      | $850^\circ\text{C}$                           | _____                     | 0,363     | 29         | 71        |
| (f)      | $900^\circ\text{C}$                           | _____                     | 0,367     | 10         | 90        |
| (g)      | $1000^\circ\text{C}$                          | 55                        | 0,261     | 0          | 100       |

Fonte: Dados do próprio autor

#### 4.2.2- Medidas de UV-vis ( $\text{TiO}_2$ pó)

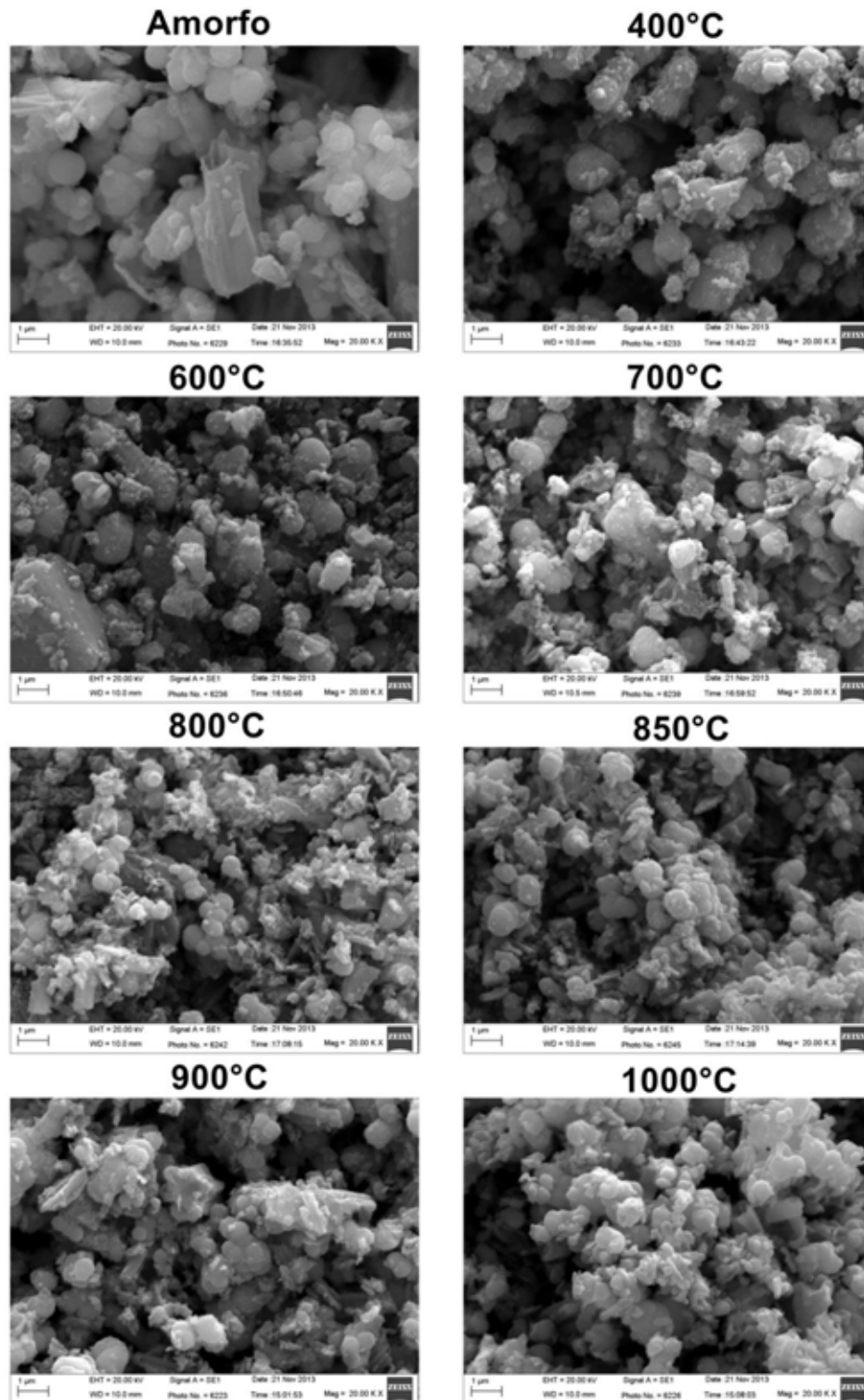
Os gaps ópticos em função da temperatura das amostras foram obtidos utilizando espectroscopia de absorção UV-VIS, podemos perceber a diminuição do

gap óptico em função do aumento da temperatura. Nas fases puras anatase e rutilo os gaps óptico foram 3,21 eV (600°C) e 2,93 eV (1000°C) respectivamente. Quando comparados com os valores obtidos na literatura, 3,2 e 3,0 eV<sup>18,20</sup>, respectivamente observamos que os valores obtido estão próximo dos valores esperados, apresentamos aqui os valores referentes somente as fases puras sem mistura das duas, isso porque diante de temperaturas onde as fases coexistem o que ocorre é a transição óptica referente as duas, porém estes valores acabam se tornando imperceptíveis graficamente.

#### 4.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) (TiO<sub>2</sub> pó)

As modificações da morfologia das amostras foram obtidas utilizando as imagens de MEV (figura 24) obtidas para as amostras no estado amorfo e amostras tratadas em diferentes temperaturas.

**Figura 24:** MEV, 20000x de ampliação para as amostras de  $\text{TiO}_2$  pó em seu estado amorfo e tratadas nas temperaturas de: 400, 600, 700, 800, 850, 900 e 1000°C



Fonte: Dados do próprio autor

As imagens obtidas mostram que a amostra no estado amorfo (sem tratamento térmico) assim como as amostras tratadas em diferentes temperaturas

não apresentam modificações significativas na morfologia a não ser um pequeno crescimento na granulação conforme o aumento da temperatura.

Na tabela 2 são mostrados os resultados obtidos com as medidas de EDX realizadas na amostra sem tratamento térmico e nas amostras tratadas em diferentes temperaturas.

**Tabela 2:** Dados obtidos através do EDX para os elementos que constituem o  $\text{TiO}_2$  em porcentagem de peso atômico.

| Amostra | % peso de (O) | % peso de (Ti) | Total (%) |
|---------|---------------|----------------|-----------|
| Amorfa  | 63            | 37             | 100       |
| 400°C   | 61            | 39             | 100       |
| 600°C   | 63            | 37             | 100       |
| 700°C   | 56            | 44             | 100       |
| 800°C   | 58            | 42             | 100       |
| 850°C   | 58            | 42             | 100       |
| 900°C   | 56            | 44             | 100       |
| 1000°C  | 57            | 43             | 100       |

Fonte: Dados do próprio autor

Mesmo com a variação em porcentagem de peso atômico para as concentrações de oxigênio (O) e titânio (Ti), diante das variações de temperatura, a proporção das amostras fica próxima da estequiometria ( $\text{Ti}_y\text{O}_x$ ,  $y=1$  e  $x=2$ ), como esperado em relação a obtenção do  $\text{TiO}_2$ . Outra informação importante é a de que não há resquícios de enxofre (S), ou qualquer outro tipo de impureza na amostra, o que poderia dificultar na transição entre uma fase e outra e, por exemplo, reduzir o seu potencial como fotocatalisador<sup>16,17</sup>.

#### 4.3- Pó de $\text{TiO}_2$ , variação de $\text{H}_2\text{O}_2$

Como realizado no estudo de You Jun e Xiao Qing<sup>47</sup>, no qual variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio com o objetivo de controlar o tamanho do cristalito na fase anatase, também variamos a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o mesmo objetivo porém utilizando um método diferente de síntese de preparação das amostras (descrito no tópico 3.1.3), também buscamos determinar a estabilidade da

fase anatase quando exposta a altas temperaturas (acima de 800°C) em função do tamanho do cristalito. No estudo tomado como referência a única fase obtida era a fase anatase, sendo que todas as amostras eram tratadas na mesma faixa de temperatura, desta maneira era analisado o crescimento dos grãos em relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>47</sup>.

Na preparação das amostras as variações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estudadas foram: 0,009; 0,017; 0,035; 0,068; 0,088; 0,104; 0,122; 0,138; 0,156 mol/L. As amostras obtidas no estado amorfo foram submetidas inicialmente ao tratamento térmico à temperatura de 600°C. Em seguida a mesma amostra foi submetida a um segundo tratamento térmico a temperatura de 825°C e finalizando o processo a amostra foi submetida a um tratamento térmico à temperatura de 900°C.

O quadro 2 mostra as amostras obtidas com a variação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tratadas em diferentes temperaturas.

**Quadro 2:** : Amostras de  $\text{TiO}_2$  pó obtidas através da variação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tratadas em diferentes temperaturas.

| Amostras | Quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2$ (mol/L) | Temperaturas de tratamento (°C) |
|----------|----------------------------------------------|---------------------------------|
| (a)      | 0,009                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |
| (b)      | 0,017                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |
| (c)      | 0,035                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |
| (d)      | 0,068                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |
| (e)      | 0,088                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |
| (f)      | 0,104                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |
| (g)      | 0,122                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |
| (h)      | 0,138                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |
| (i)      | 0,156                                        | 600                             |
|          |                                              | 825                             |
|          |                                              | 900                             |

Fonte: Dados do próprio autor

#### 4.3.1- Difratoograma de Raios-X - variação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nas amostras estudadas em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o tamanho dos cristalitos foram calculados utilizando a equação de Scherrer, mostrada a seguir:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

Os valores dos tamanhos dos cristalitos, na fase anatase para as amostras tratadas a 600°C de acordo com cada concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, são apresentados na tabela 3 abaixo:

**Tabela 3:** Tamanhos de cristalitos obtidos através da equação de Scherrer para as amostras de pó de TiO<sub>2</sub> pelo sistema de variação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

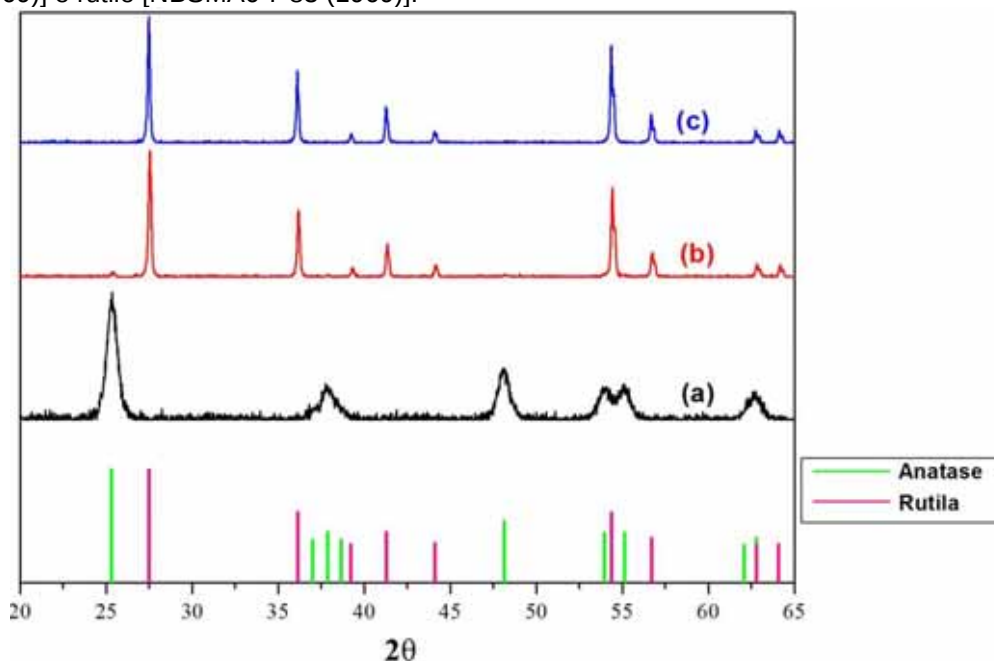
| Concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/l) | Tamanho do Cristalito (nm) | Temperatura (°C) |
|--------------------------------------------------------|----------------------------|------------------|
| (a) 0,009                                              | 11                         | 600              |
| (b) 0,017                                              | 12                         |                  |
| (c) 0,035                                              | 13                         |                  |
| (d) 0,068                                              | 21                         |                  |
| (e) 0,088                                              | 24                         |                  |
| (f) 0,104                                              | 28                         |                  |
| (g) 0,122                                              | 30                         |                  |
| (h) 0,138                                              | 34                         |                  |
| (i) 0,156                                              | 35                         |                  |

Fonte: Dados do próprio autor

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram que o tamanho do cristalito da fase anatase aumenta com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Todas as amostras listadas no quadro 2 foram caracterizadas utilizando a técnica de difração de raios-X, tanto para o cálculo do tamanho de cristalito como para a determinação da fase presente no material em cada faixa de temperatura.

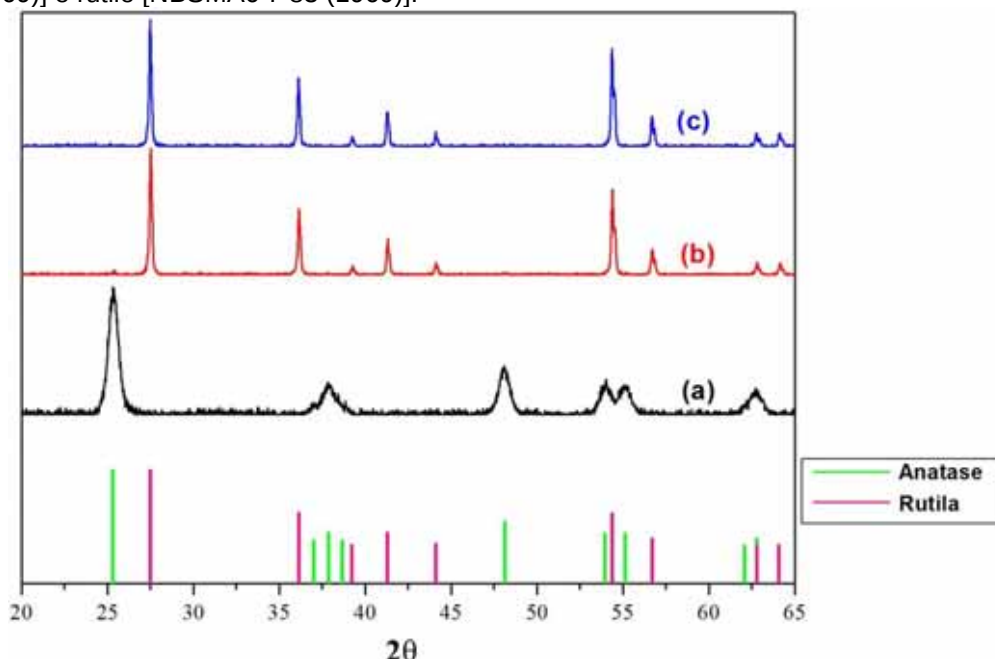
**Figura 25:** Difratogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,009 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].



Fonte: Dados do próprio autor

Os primeiros resultados a serem analisados são referentes às amostras sintetizadas em soluções contendo  $0,009 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A figura 25 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras tratada em (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ . Analisando os difratogramas podemos observar que, para a temperatura de tratamento de  $600^\circ\text{C}$  (a) a amostra apresenta apenas picos característicos referentes à fase anatase, onde chamamos a atenção para o pico mais intenso  $2\theta = 25,304^\circ$ . Nesta temperatura o alargamento a meia altura do pico  $2\theta = 25,304^\circ$  demonstra que a amostra apresenta um baixo grau de cristalinidade e um pequeno tamanho de cristalito (11 nm), quando comparado ao tamanho de cristalito obtido pela carta de referência (30 nm). Já no difratograma referente à temperatura de  $825^\circ\text{C}$ , o que ocorre é a quase total transformação da fase anatase em rutilo. Também podemos observar que o principal pico da fase rutilo  $2\theta = 27,469^\circ$ , se apresenta bem estreito, o que mostra um alto grau de cristalinidade e consequentemente um maior tamanho de cristalito (41 nm). Quando a amostra é tratada à temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , é observado apenas a fase rutilo. Também podemos notar uma maior cristalinidade além do aumento no tamanho do cristalito (114 nm).

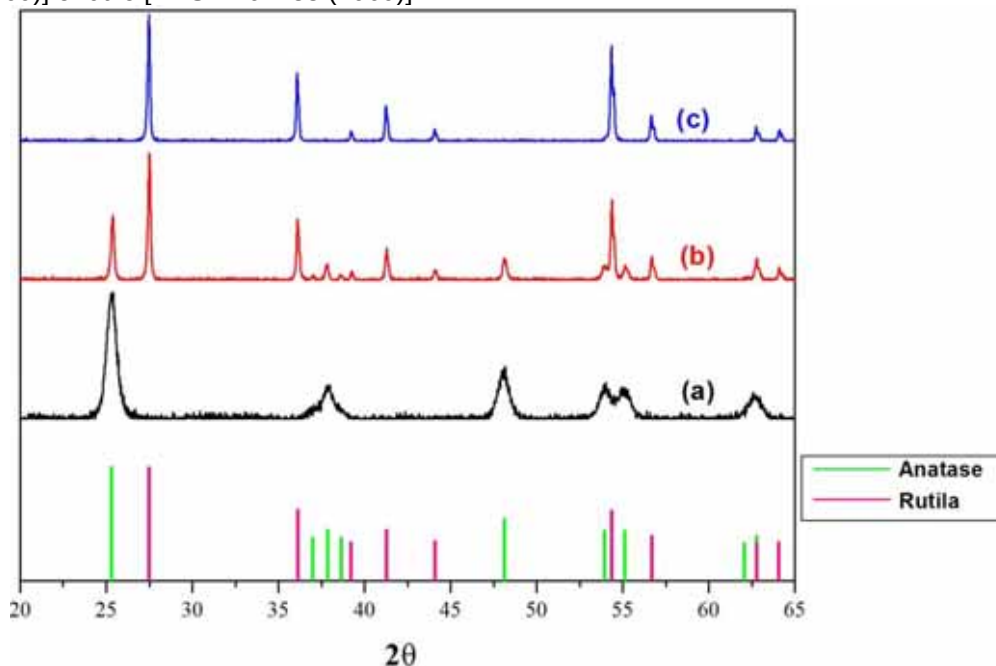
**Figura 26:** Difratomogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,017 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].



Fonte: Dados do próprio autor

Os próximos difratogramas (figura 26) são referentes à amostra de pó de  $\text{TiO}_2$  obtidas com a concentração de  $0,017 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tratada a  $600$ ,  $825$  e  $900^\circ\text{C}$ . Novamente, em  $600^\circ\text{C}$  (a), como observado na amostra obtida com a concentração de  $0,009 \text{ mol/L}$  a única fase presente nessa temperatura é a fase anatase. Entretanto, com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é observado uma maior cristalinidade e aumento no tamanho do cristalito ( $12 \text{ nm}$ ). Em  $825^\circ\text{C}$ , existe ainda um resquício da fase anatase, sendo que o pico característico da fase rutilo é bem mais intenso, com um tamanho de cristalito de  $48 \text{ nm}$ . Em  $900^\circ\text{C}$  o cristalito sofre um aumento de tamanho ( $130 \text{ nm}$ ) e a fase rutilo é mantida com um maior grau de cristalinidade como pode ser observado pelo estreitamento à meia altura do principal pico de rutilo ( $2\theta = 27,469^\circ$ ).

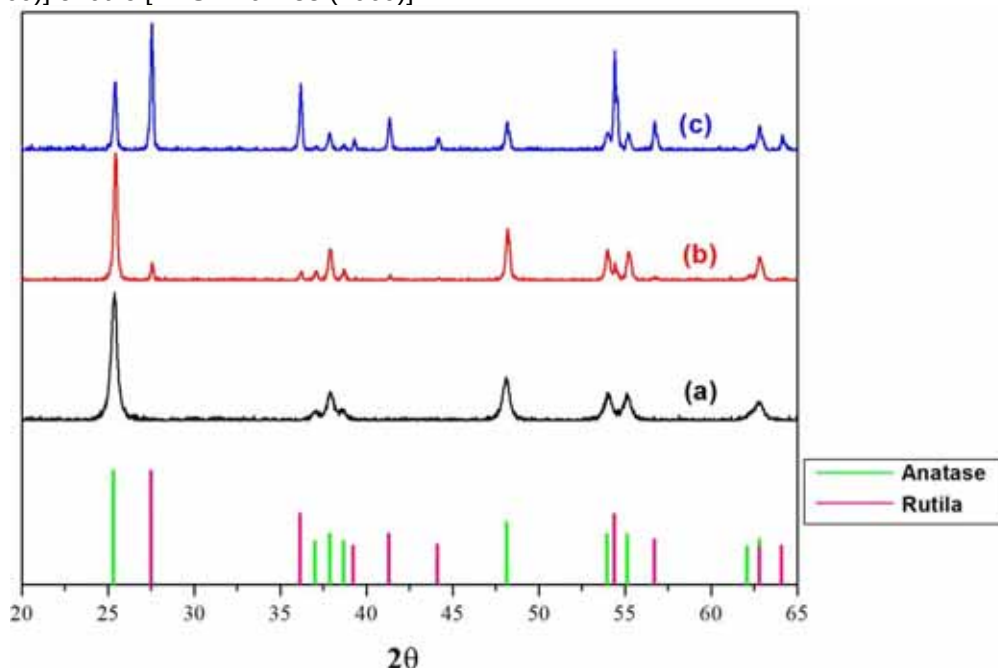
**Figura 27:** Difratogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,035 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].



Fonte: Dados do próprio autor

Na figura 27 são apresentados os difratogramas para a amostra de pó de  $\text{TiO}_2$  na concentração de  $0,035 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nas temperaturas de tratamento de 600, 825 e  $900^\circ\text{C}$ . Analisando os difratogramas podemos observar novamente a obtenção da fase anatase em  $600^\circ\text{C}$  (a), entretanto quando comparamos este resultado com as duas primeiras concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,009 \text{ mol/L}$ ) (ver fig.25) e ( $0,017 \text{ mol/L}$ ) (ver fig.26) observamos um maior estreitamento à meia altura do pico ( $2\theta=25,304^\circ$ ) referente a fase anatase, o que demonstra uma maior cristalinidade e um maior tamanho de cristalito (13 nm). Quando a amostra é tratada termicamente a  $825^\circ\text{C}$ , podemos observar pelo difratograma (b) a existência das fases anatase e rutilo. Podemos concluir pelas diferentes intensidades dos principais picos decorrentes de cada fase ( $2\theta = 25,304^\circ$ -anatase e  $2\theta = 27,469^\circ$ -rutilo) que a fase rutilo se encontra em maior porcentagem por ter um pico mais intenso. Por último, para a amostra tratada a  $900^\circ\text{C}$  (c), o que se observa é a fase rutilo pura sem nenhum resquício de anatase. A amostra possui um tamanho de cristalito na faixa de 136 nm e uma maior cristalização, quando comparada as demais amostras com concentrações menores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tratadas termicamente à mesma temperatura.

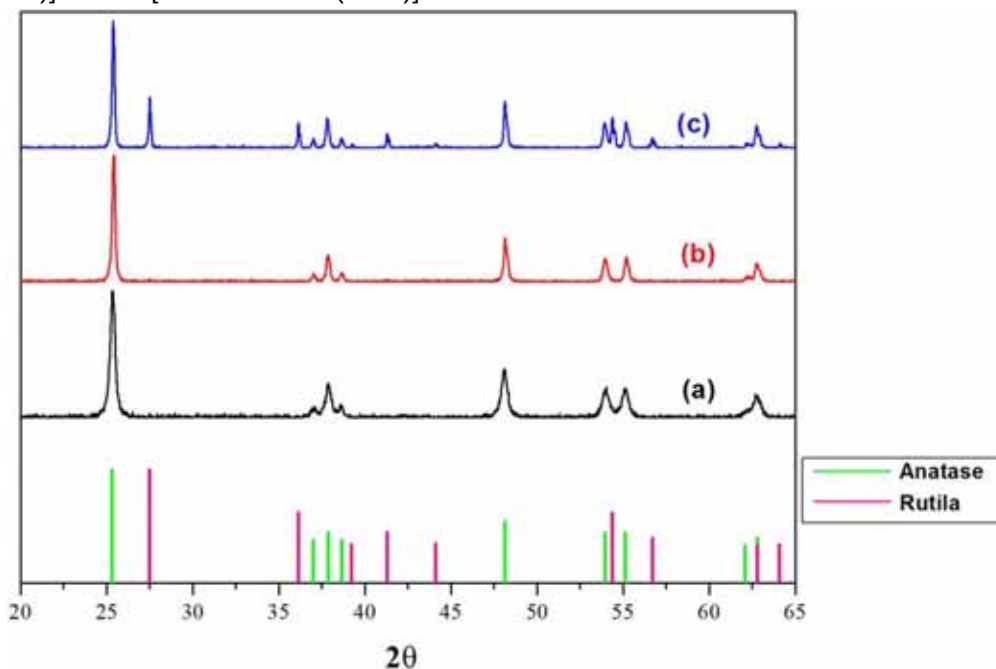
**Figura 28:** Difratomogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,068 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].



Fonte: Dados do próprio autor

Na figura 28 são apresentados os difratogramas para a amostra de pó de  $\text{TiO}_2$  obtidas com a concentração de  $0,068 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em (a) na temperatura de tratamento de  $600^\circ\text{C}$ , a fase anatase é a única presente. Em relação as outras amostras obtidas com concentrações menores de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o pico principal em  $2\theta = 25,304^\circ$  se apresenta mais estreito à meia altura o que demonstra uma maior cristalinidade e maior cristalito ( $21 \text{ nm}$ ). Quando observamos o difratograma para amostra tratada a  $825^\circ\text{C}$  (b), observamos o aparecimento do pico da fase rutilo, apresentada pelo pico principal em  $2\theta = 27,469^\circ$ , no entanto, quando comparado com a intensidade do principal pico da anatase ( $2\theta = 22,304^\circ$ ), observamos que esta fase é predominante. Já quando analisamos o difratograma da amostra tratada a  $900^\circ\text{C}$  (c), observamos que a fase rutilo é predominante, porém ainda existe a presença da fase anatase.

**Figura 29:** Difratomogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,088 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].

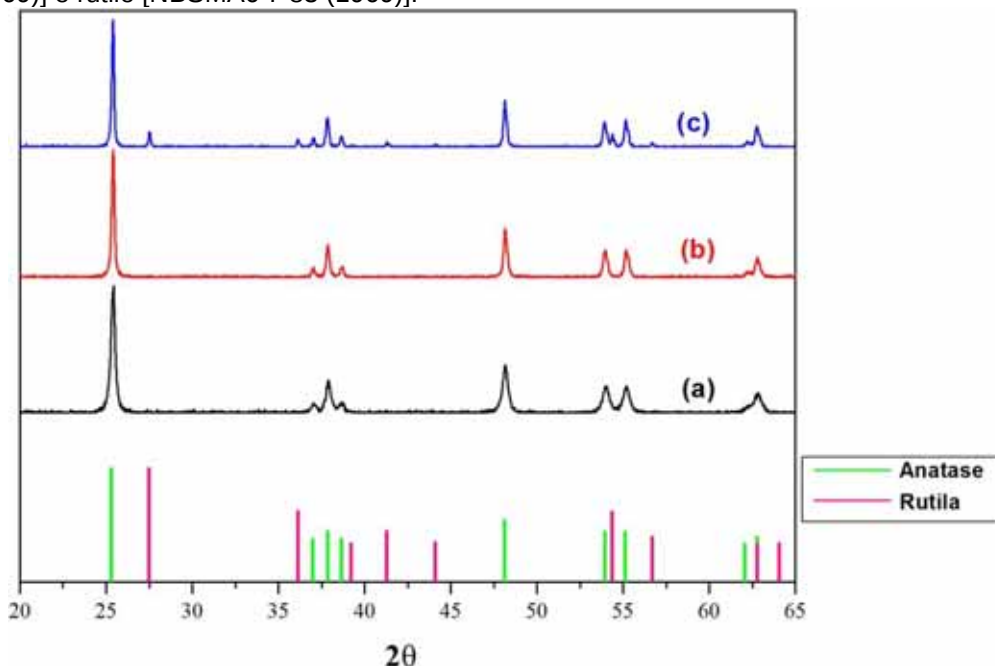


Fonte: Dados do próprio autor

Na figura 29 são apresentados os difratogramas referentes à amostra de pó de  $\text{TiO}_2$  para a concentração de  $0,088 \text{ mol/L}$ . Na temperatura de tratamento de  $600^\circ\text{C}$  (a), como em todas as concentrações anteriores, a fase anatase é a única presente, porém neste caso a amostra se encontra mais cristalina que as anteriores, além de um tamanho de cristalito maior ( $24 \text{ nm}$ ), como pode ser observado pela menor distância a meia altura do principal pico da anatase ( $2\theta = 25,304^\circ$ ).

Quando a amostra foi submetida a uma temperatura de tratamento térmico a  $825^\circ\text{C}$  (b), a fase anatase é ainda a única presente sem qualquer resquício da fase rutilo, sendo que a única diferença para a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  (a) está no estreitamento do pico principal, o que nos leva a um maior tamanho de cristalito ( $38 \text{ nm}$ ) e uma maior cristalinidade mesmo com a conservação da fase. Em  $900^\circ\text{C}$  (c), temos a coexistência das fases anatase e rutilo, porém diferente da concentração de  $0,068 \text{ mol/L}$ , temos uma maior porcentagem da fase anatase quando comparamos as intensidades dos principais picos (anatase- $2\theta = 25,304^\circ$  e rutilo- $2\theta = 27,469^\circ$ ).

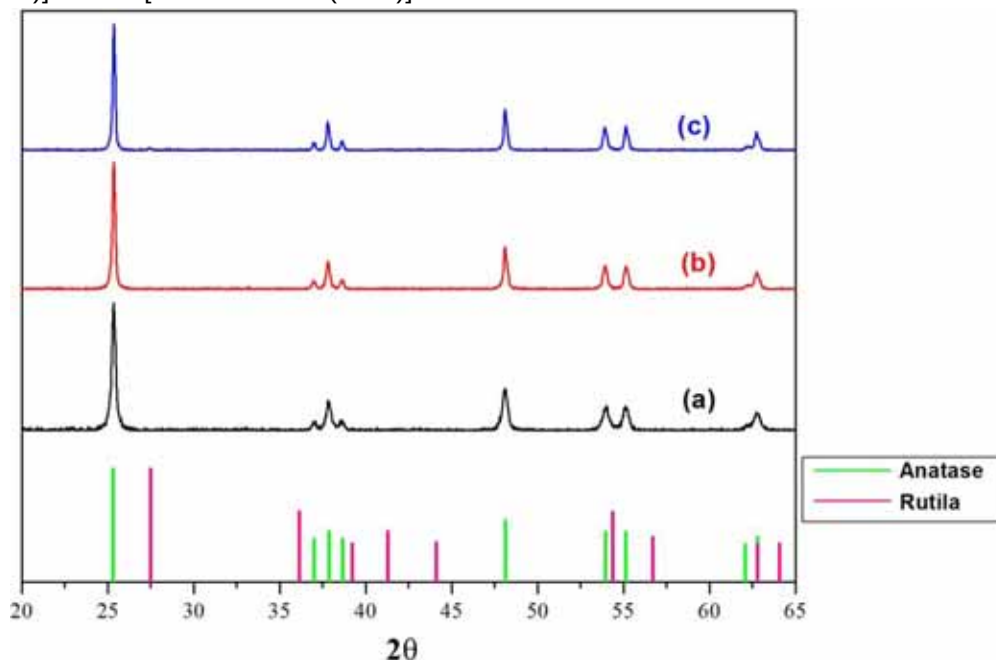
**Figura 30:** Difratogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,104 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].



Fonte: Dados do próprio autor

Para a concentração de  $0,104 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 30. Como em todas as outras concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para a temperatura de tratamento de  $600^\circ\text{C}$  (a), somente a fase anatase é obtida. Novamente é observado um aumento da cristalinidade e aumento do tamanho de cristalito ( $28 \text{ nm}$ ). Estes resultados é em decorrência do estreitamento à meia altura do pico  $2\theta = 25,304^\circ$  (principal da fase anatase). Quando exposta a temperatura de tratamento de  $825^\circ\text{C}$ , como observado na amostra de  $0,068 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tratada a  $600^\circ\text{C}$ , a fase anatase é a única presente, o que demonstra um aumento da estabilidade desta fase em função do aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Novamente é observado um aumento da cristalinidade e também aumento no tamanho do cristalito. Em  $900^\circ\text{C}$  (c), pode-se observar o início da transformação da fase anatase em rutilo. Entretanto, nesta temperatura, a fase anatase ainda é a predominante. Novamente observamos a maior estabilidade da fase anatase em função da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

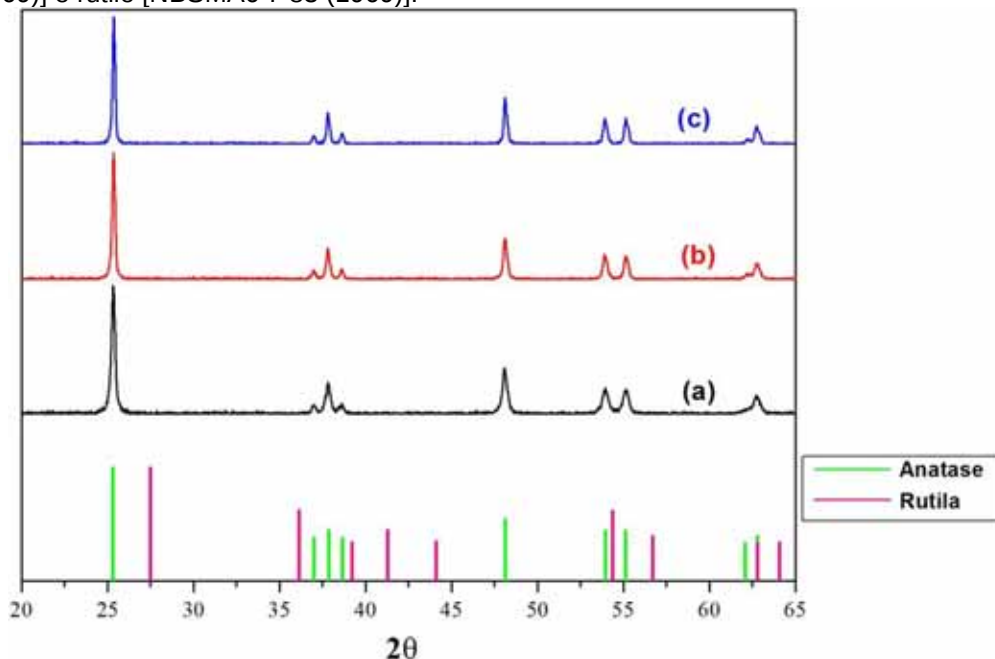
**Figura 31:** Difratogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,122 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].



Fonte: Dados do próprio autor

Os difratogramas para a amostra preparada com a concentração de  $0,122 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tratadas nas temperaturas de (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , são mostrados na Figura 31. Pode-se observar inicialmente que para a temperatura de (a)  $600^\circ\text{C}$ , a amostra tem um comportamento semelhante as demais estudadas anteriormente, onde é observada apenas a fase anatase, porém neste caso o tamanho de cristalito obtido é maior ( $30 \text{ nm}$ ). Em (b)  $825^\circ\text{C}$ , a fase anatase tem seu grau de cristalização aumentado em decorrência da maior temperatura, como pode ser observado pelo estreitamento do pico referente à fase anatase ( $2\theta = 25,304^\circ$ ), além disso este estreitamento indica um maior tamanho de cristalito ( $45 \text{ nm}$ ). Quando a amostra é tratada a  $900^\circ\text{C}$  prevalece a fase anatase, sendo que podemos observar através do difratograma um pequeno indício da fase rutilo, mas em uma porcentagem muito pequena demonstrando a maior estabilidade para a concentração de  $0,122 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

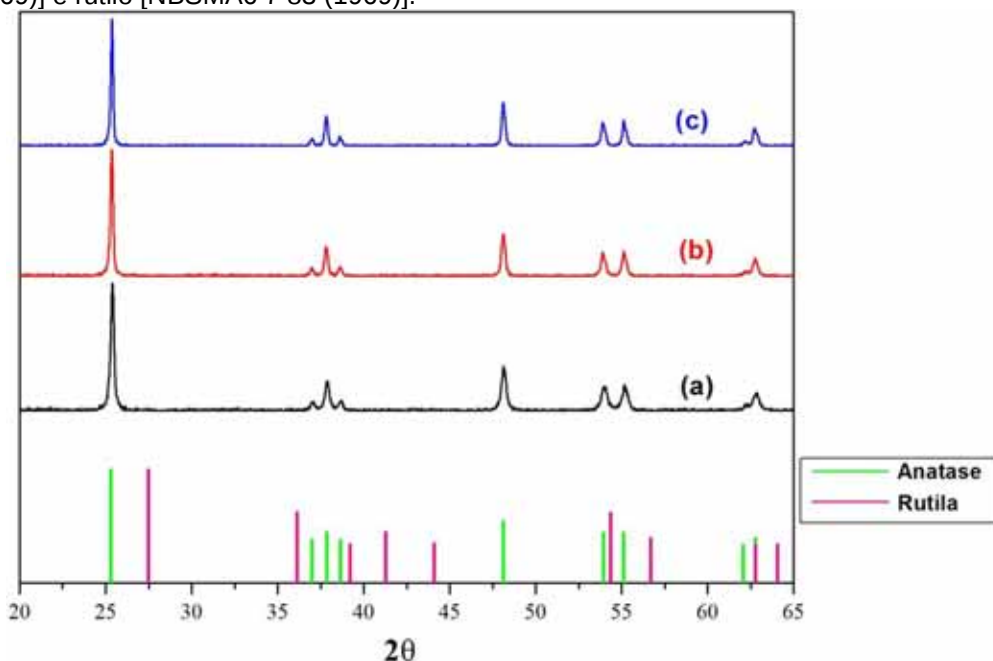
**Figura 32:** Difratomogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,138 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].



Fonte: Dados do próprio autor

A próxima concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  discutida é a de  $0,138 \text{ mol/L}$ , onde os difratogramas são apresentados na Figura 32. As temperaturas de tratamento foram (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ . Nesta concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podemos observar que a fase anatase se encontra presente inicialmente em  $600^\circ\text{C}$  (a), e neste caso, novamente, o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  implicou no aumento do cristalito ( $34 \text{ nm}$ ). A partir da temperatura de (b)  $825^\circ\text{C}$ , a amostra apresenta apenas a fase anatase, em grau de cristalização maior e um maior tamanho de cristalito ( $43 \text{ nm}$ ), como pode ser notado pelo estreitamento do pico referente a anatase em  $2\theta = 25,304^\circ$ . Para o tratamento térmico da amostra à temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , diferente das outras concentrações, temos apenas a presença da fase anatase, sem nenhum resquício da fase rutilo. Novamente houve o aumento no tamanho do cristalito ( $48 \text{ nm}$ ).

**Figura 33:** Difratogramas para a amostra de  $\text{TiO}_2$  com a concentração de  $0,156 \text{ mol/L}$ , tratada nas temperaturas de: (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $825^\circ\text{C}$  e (c)  $900^\circ\text{C}$ , e os picos referentes as fases anatase [NBSMA6 7 82 (1969)] e rutilo [NBSMA6 7 83 (1969)].

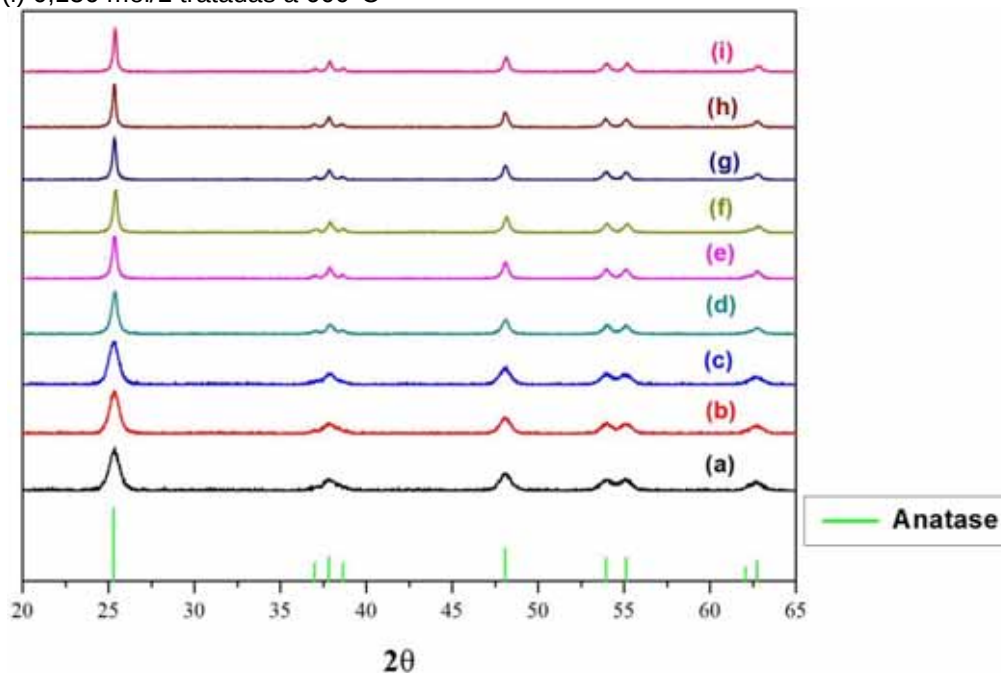


Fonte: Dados do próprio autor

Por último a concentração de  $0,156 \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 33, em (a), na temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , aparece apenas a fase anatase, com um tamanho de cristalito de  $35 \text{ nm}$ , sendo este o maior dentre as concentrações estudadas nesta temperatura. Em (b), para a temperatura de tratamento de  $825^\circ\text{C}$ , a fase anatase, novamente, é mantida sem qualquer indício da fase rutilo, o cristalito aumenta de tamanho ( $48 \text{ nm}$ ) e há um aumento da cristalinidade. Por fim em (c)  $900^\circ\text{C}$ , a fase anatase continua pura, com um tamanho de cristalito maior ( $58 \text{ nm}$ ) e um grau de cristalização também maior como podemos observar pelo estreitamento do pico referente a anatase.

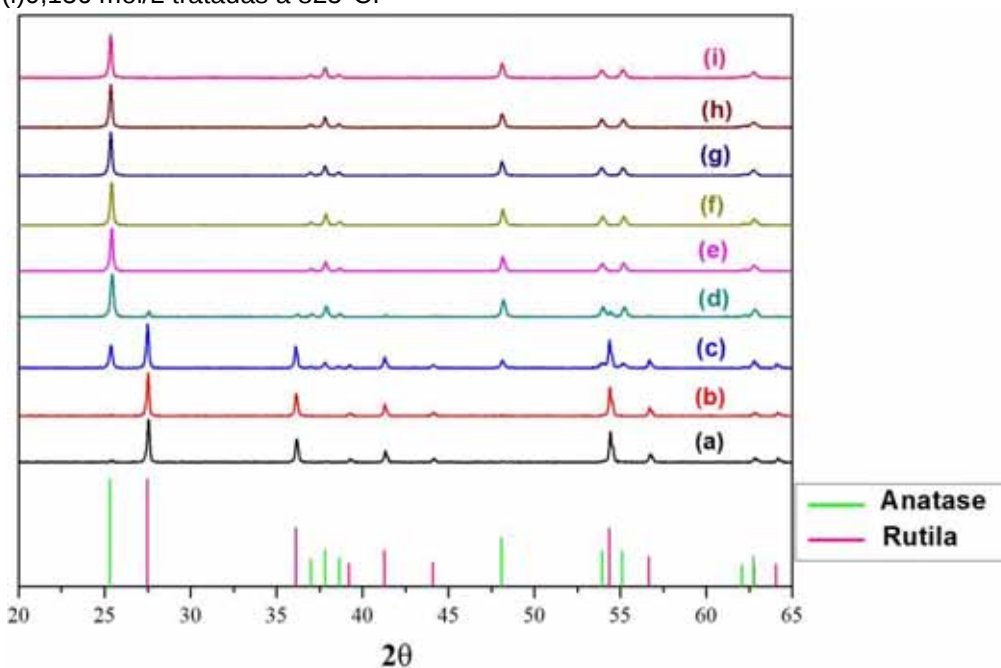
Nas figuras 34, 35 e 36 são apresentados os difratogramas para cada uma das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (a)  $0,009 \text{ mol/L}$ , (b)  $0,017 \text{ mol/L}$ , (c)  $0,035 \text{ mol/L}$ , (d)  $0,068 \text{ mol/L}$ , (e)  $0,088 \text{ mol/L}$ , (f)  $0,104 \text{ mol/L}$ , (g)  $0,122 \text{ mol/L}$ , (h)  $0,138 \text{ mol/L}$  e (i)  $0,156 \text{ mol/L}$  tratadas a  $600^\circ\text{C}$ ,  $825^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ .

**Figura 34:** Difratoograma referente às diferentes quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (a) 0,009 mol/L, (b) 0,017 mol/L, (c) 0,035 mol/L, (d) 0,068 mol/L, (e) 0,088 mol/L, (f) 0,104 mol/L, (g) 0,122 mol/L, (h) 0,138 mol/L e (i) 0,156 mol/L tratadas a 600°C



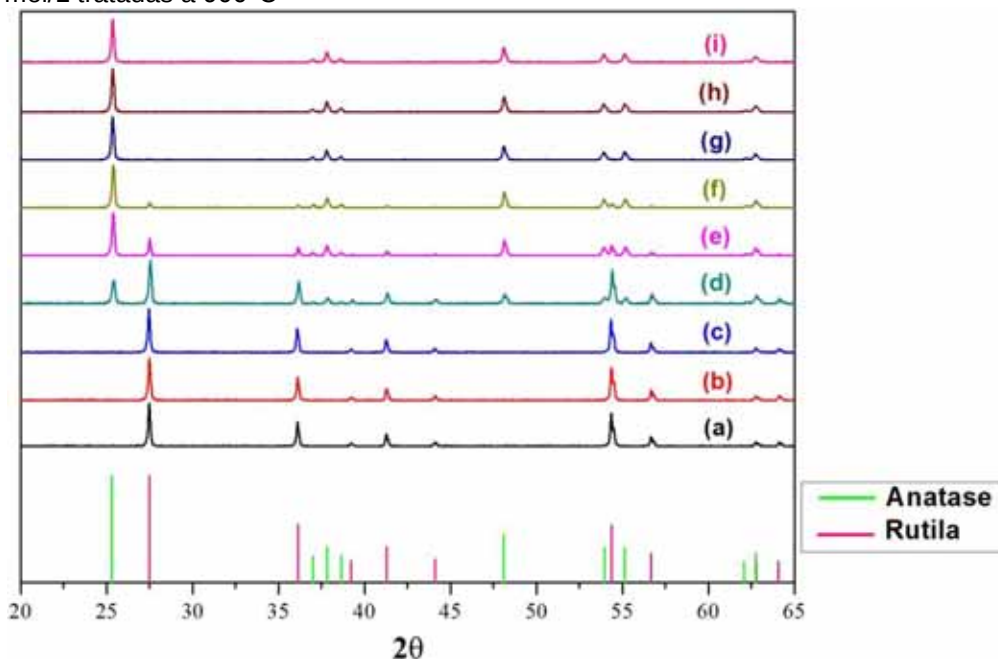
Fonte: Dados do próprio autor

**Figura 35:** Difratoograma referente às diferentes quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (a) 0,009 mol/L, (b) 0,017 mol/L, (c) 0,035 mol/L, (d) 0,068 mol/L, (e) 0,088 mol/L, (f) 0,104 mol/L, (g) 0,122 mol/L, (h) 0,138 mol/L e (i) 0,156 mol/L tratadas a 825°C.



Fonte: Dados do próprio autor

**Figura 36:** Difratoograma referente as diferentes quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (a) 0,009 mol/L, (b) 0,017 mol/L, (c) 0,035 mol/L, (d) 0,068 mol/L, (e) 0,088 mol/L, (f) 0,104 mol/L, (g) 0,122 mol/L, (h) 0,138 mol/L e (i) 0,156 mol/L tratadas a  $900^\circ\text{C}$



Fonte: Dados do próprio autor

Observando as Figuras 34, 35 e 36, podemos observar a influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tanto na estabilidade das fases, como também no grau de cristalização das amostras e no tamanho de cristalitos. Os resultados obtidos para as amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas quimicamente mostraram que para amostras, inicialmente tratadas termicamente a  $600^\circ\text{C}$ , com tamanhos de cristalitos menores, tinham uma menor estabilidade quando comparadas a amostras que possuíam, na mesma temperatura, tamanho maiores de cristalitos, sendo que para as duas ultimas concentrações estudadas (0,138 mol/L e 0,156 mol/L), a fase anatase segue como única até a temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . A explicação para tal resultado advém do aumento de sítios de nucleação presentes em maior número em amostras com menor tamanho de cristalito de maneira que o cristalito quando exposto a maiores temperaturas, cresce mais rapidamente, obtendo assim a fase rutilo em temperaturas menores, outro fato é que durante o tratamento térmico, ocorre o enfraquecimento das ligações Ti-O-Ti o que facilita a quebra dessas ligações e consequência ocorre o rearranjo estrutural para a fase rutilo que é termodinamicamente mais estável<sup>48-51</sup>. Uma hipótese para explicar o aumento observado na estabilidade da fase anatase é que, com o acréscimo na quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado na síntese, a proporção entre  $\text{O}_2$  e Ti no precipitado seja maior e a

decomposição térmica do complexo peroxo-titânio acaba gerando oxigênio *in situ* e o maior teor de oxigênio reduz a ocorrência de vacâncias de oxigênio ocasionando um fortalecimento nas ligações Ti-O-Ti e assim mantendo a amostra na fase anatase mesmo em temperaturas mais elevadas. Na tabela 4 temos os tamanhos de cristalito obtidos somente para as concentrações onde foi obtida a fase anatase pura.

**Tabela 4:** Tamanhos de cristalitos em função da temperatura para os valores de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que produziram a fase anatase pura.

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>mol / L | Tamanho de Cristalito (nm) |       |       |
|------------------------------------------|----------------------------|-------|-------|
|                                          | 600°C                      | 825°C | 900°C |
| 0,122                                    | 30                         | 40    | 45    |
| 0,138                                    | 34                         | 43    | 48    |
| 0,156                                    | 35                         | 48    | 58    |

Fonte: Dados do próprio autor

Não se pode esquecer que além do tamanho desses cristalitos, outros fatores devem ser levados em conta no que tange a estabilidade da fase anatase, como: a taxa de aquecimento e a permanência da amostra na temperatura de tratamento, além do método de síntese utilizado para a preparação<sup>48-50</sup>.

## 5- CONCLUSÃO

### 5.1- Filmes eletrodepositados de TiO<sub>2</sub>

Em relação aos resultados obtidos com os filmes TiO<sub>2</sub>, onde o objetivo foi analisar a morfologia dos filmes em função do potencial de eletrodeposição e a sua viabilidade como acceptor de elétrons em células solares, os resultados obtidos com a análise feita por meio do DRX mostrou que para potenciais de deposição que variaram de -0,95 a -1,10 V todas as amostras, após o tratamento térmico a 600°C, apresentaram fase anatase com aumento de cristalinidade e tamanho de cristalito em função do aumento de potencial. O tamanho de cristalito variou conforme visto no estreitamento dos picos. Neste mesmo intervalo de potencial as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas nos filmes, mostraram a formação de aglomerados granulares que ficaram mais evidentes após o tratamento térmico. Para o filme obtido em -1,2 V foi possível observar um pequeno resquício da fase anatase, sendo que neste caso ficaram mais evidentes apenas os picos característicos do ITO. No potencial de -1,2 V a eficiência de deposição é reduzida pelo sobrepotencial o que leva a uma redução na espessura do filme o que dificulta a detecção de qualquer fase cristalográfica. Neste potencial não foi observado a formação de aglomerados, nem antes ou mesmo após o tratamento térmico.

Com os resultados obtidos podemos concluir que o melhor potencial de eletrodeposição dos filmes de TiO<sub>2</sub> foi o de -1,0 V onde foi obtida a fase anatase com filmes com maior cristalinidade e maior tamanho de cristalito.

Em relação aos resultados da medida de microscopia confocal obtidos para as duas regiões, uma contendo o filme de TiO<sub>2</sub> com uma camada de PFO e a outra contendo apenas o filme de PFO, percebe-se uma clara diferença na intensidade de emissão entre as regiões (Figura 19). Esta diferença foi confirmada pela intensidade da fotoluminescência nas duas regiões distintas (Figura 21) que mostrou uma diferença de 2 vezes na intensidade pico-a-pico da emissão do PFO em 427 nm. Esta diferença indica que a superfície do TiO<sub>2</sub> está efetivamente atuando como acceptor de elétrons. Tal resultado mostra a viabilidade do uso de filmes de TiO<sub>2</sub> eletrodepositados em células fotovoltaicas híbridas como um eficiente acceptor de elétrons.

## 5.2- Síntese para a obtenção de TiO<sub>2</sub> pó (sem variação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

As medidas de DRX associadas ao refinamento de Rietveld feitas para o TiO<sub>2</sub> pó com concentração fixa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,068 mol/L) mostraram que na temperatura de tratamento de 400°C a fase anatase é predominante, porém a melhor cristalização desta fase ocorre à temperatura de tratamento térmico a 600°C. No entanto, a partir de 700°C, é observado, além da fase anatase, o surgimento da fase rutilo. Os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld mostram que a amostra tratada termicamente a 700°C tem o maior stress na cadeia. A coexistência das fases anatase rutilo ocorreu até o tratamento térmico a 900°C, entretanto, a 1000°C, foi obtida apenas a fase rutilo.

O tratamento térmico não influencia apenas as fases do TiO<sub>2</sub>, foi observado que o aumento de temperatura no tratamento das amostras contribui para o aumento do tamanho do cristalito, o tamanho varia de 17 a 55 nm por causa do aumento da cristalização e do número de sítios de nucleação<sup>[47-49]</sup>. Outra influência foi no gap óptico das amostras, as amostras tiveram seu gap óptico reduzido em função do aumento da temperatura de tratamento, variando de 3,21 a 2,93 eV, ficando dentro do esperado em relação ao encontrado na literatura para as fases anatase e rutilo.

## 5.3- Síntese para a obtenção de TiO<sub>2</sub> pó (variando as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

No estudo da influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas propriedades óptica e cristalográficas do TiO<sub>2</sub> a temperatura de tratamento térmico foi mantida constante a 600°C. Em todas as amostras foram obtidas a fase pura anatase. Também foi observado que o tamanho de cristalito aumenta em função do aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A estabilidade da fase anatase das amostras obtidas com diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, por conseguinte, diferentes tamanhos de cristalitos, foi avaliada. As mostras obtidas com a concentração de 0,009 e 0,017 mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, portanto, com os menores tamanho de cristalitos, sofreram transição da fase anatase para a rutilo em 825°C. Entretanto, para a amostra obtida com a concentração de 0,104 mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tratada a 825°C foi obtido apenas a fase anatase. Quando esta mesma amostra é tratada termicamente a 900°C a fase rutilo aparece, contudo a fase anatase ainda é predominante. Nas duas últimas concentrações estudadas (0,138 e 0,156 mol/L) o tratamento térmico realizado em

825 e 900°C, leva as amostras a terem um maior tamanho de cristalito e uma maior cristalização, porém, em ambos os casos, a fase anatase se mantém estável é também nessas duas concentrações onde os cristalitos alcançam os maiores tamanhos no tratamento térmico a 600°C, 34 e 35 nm, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que a estabilidade da fase anatase depende do tamanho de cristalito, quanto maior o cristalito maior a estabilidade da fase em função do aumento da temperatura.

Os resultados obtidos com as amostras pó de  $\text{TiO}_2$  mostram que o novo método de síntese química, desenvolvida neste trabalho, permite obter, de forma simples e de baixo custo, fases puras de anatase e rutilo. O método ainda permite controlar a estabilidade da fase anatase, assim como o tamanho do cristalito das diferentes fases do  $\text{TiO}_2$ .

Os resultados obtidos durante a realização do trabalho, abriu alguns interesses em relação à atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e como poderíamos controlar esta propriedade em relação ao tamanho de cristalito e misturas entre as fases. Como desenvolvemos um método de síntese onde podemos controlar esses dois parâmetros pretende-se posteriormente estudar esta propriedade em relação a estes parâmetros.

## 6-REFERÊNCIAS

- 1 JACKSON, K. **Modelo energético brasileiro**. São Paulo, 2013. Disponível em: <[http://www.escolaviva.com.br/7serie/aenergia\\_kim.htm](http://www.escolaviva.com.br/7serie/aenergia_kim.htm)>. Acesso em: 24 fev. 2013.
- 2 PEREIRA, E. B.; COLLE, S. A energia que vem do sol. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 22, n. 130, p. 24-35, 1997.
- 3 VALLÊRA, A. M. Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta da Física**, Lisboa, v. 29, n. 1-2, p.10-15, 2006.
- 4 REYNOLDS, D. C. et al. Photovoltaic effect in cadmium sulfide. **Physical Review**, College Park, v. 96, n. 2, p.533-534, 1954.
- 5 CHANDRASEKARAN, J. D. N. et al. Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 15, n. 2, p.1228-1238, 2011.
- 6 LANDMANN, M. E. R.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: condensed matter**, Bristol, v. 24, n. 19, p.195503, 2012.
- 7 SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Amsterdam, v. 83, n. 2-3, p.125-146, 2004.
- 8 CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. **Journal American Chemical Society**, Washington, DC, v. 110, n. 11, p. 6736-6767, 2009.
- 9 BIAN, L. et al. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, London, n. 37, n. 9, p.1292-1331, 2012.
- 10 CHENG, Y. J.; YANG, S. H.; HSU, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. **Journal American Chemical Society**, Washington, DC, v. 109, n. 11, p. 5868-5923, 2009.
- 11 HAGFELD, A.; GRATZEL, M. Light-Induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Review**, Sweden, v. 95, n. 01, p.49-68, 1995.
- 12 REGAN, B. O.; GRATZEL, M. A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Letters to Nature**, Switzerland, v. 353, n. 1, p.737-740, 1991.
- 13 HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic solar cells: an overview. **Journal of Materials Research**, New York, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2011.
- 14 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 48, n. 5-8, p.53-229, 2003.

- 15 BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**. 2010. 122 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- 16 OHAMA, Y.; VAN GEMERT, D. **Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials**. New York: Springer, 2011. 48 p.
- 17 HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, New York, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.
- 18 BELTRAN A.; GRACIA L.; ANDRES J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. **Journal of Physical Chemistry B**, Moscow, v. 110, n. 46, p. 417- 423, 2006.
- 19 DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide. **Physical Review B**, College Park, v. 15, n. 6, p. 3229, 1977.
- 20 MARDARE D.; RUSU, G. I. Comparison of the dielectric properties for doped and undoped TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, Bucharest, v. 6, n. 1, p. 333-336, 2004.
- 21 KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochemical e Photobiological Sciences**, Hannover, v. 12, n. 4, p. 602-609, 2013.
- 22 YASUMORI, A. et al. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub>-based multiple layer thin film prepared by sol-gel and reactive-sputtering methods. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 11, n. 4, p.1253-1257, 2011.
- 23 JUNG H. S.; LEE J. K. Preparation of nanoporous MgO-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application to the electrode of dye-sensitized solar cells. **Langmuir**, Washington, DC, v. 21, n. 23, p. 10332-10335, 2005.
- 24 KUMAR, K. N. P. ; KUMARI, K.; KEIZER, K. Effect of peptization on densification and phase-transformation behavior of sol-gel-derived nanostructured titania. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v. 77, n. 5, p. 1396-400, 1994.
- 25 PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. **Geochemistry Cosmochim Acta**, Moscow, v. 63, p. 1549–1557, 1996.
- 26 ROTHSCILD, A. et al. Sensing behavior of TiO<sub>2</sub> thin films exposed to air at low temperatures. **Sensors and Actuators**, Amsterdam, v. 67, n. 3, p. 282-289, 2003.
- 27 HIRANO M.; OTA, K. Preparation of photoactive anatase-type tio<sub>2</sub>/silica gel by direct loading anatase-type TiO<sub>2</sub> nanoparticles in acidic aqueous solutions by

thermal hydrolysis. **Journal of Materials Science**, New York, v. 39, n. 5, p. 1841-1844. 2004.

28 HIRANO, M. T.; JOJI, M. I.; IWATA, H. Direct formation of Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> (Anatase) by thermal hydrolysis and its structural and optical properties. **Journal of American Ceramic Society**, Westeville, v. 87, n. 1, p. 35-4, 2004.

29 GUANGSHE, L. I. et al. High purity anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. **Journal American Chemical Society**, Washington, DC, v. 127, n. 24, p. 8659-8666, 2005.

30 CARP, O. Huisman, et al. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress Solid State Chemistry**, Elmsford, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.

31 KIM, J.; WILHELM, O.; PRATSINIS, S. E. Nanostructured titania powders by hydrothermal processing and spray drying. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 32, n. 4, p. 226-232, 2004.

32 KRISHNANKUTTY, K.; NAIR, P. Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites. **Scripta Metallurgica et Materialia**, Oxford, v. 32, n. 6, p. 873-877, 1994.

33 SHANNON, R. D.; PASK, J. A. Kinetics of the anatase-rutile transformation. **Journal of American Ceramic Society**, Westeville, v. 48, n. 8, p. 391-398, 1965.

34 ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. **Journal Materials Research**, New York, v. 15, n. 2, p. 437-448, 2000.

35 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers - halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, Cambridge, v. 16, p. 578-580, 1977.

36 PONTE, H. A. **Fundamentos da eletrodeposição**: introdução. Curitiba: Ed da UFRP, 2011.

37 PASA, A. A.; MUNFORD, M. L. Electrodeposition. In: **ENCYCLOPEDIA of chemical processing**. New York: Dekker Encyclopedias, 2006. p. 821-832.

38 SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP. **Instrumental methods in electrochemistry**. Southampton: Horwood Publishing, 2001. 443 p.

39 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Eletrochemical methods**: fundamental and applications. Nova York: Wiley, 1980. 718 p.

40 NATARAJAN, C.; NOGAMI, G. Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 143, n. 5, p.1547-1550, 1996.

41 KARUPPUCHAMY, S. et al. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 151, n. 1, p.19-27, 2002.

42 BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Ceará: Bleicher e Sasaki, 2000. 20 p.

43 MORA, N. D. **Apostila de materiais elétricos**. Foz do Iguaçu: 2010.

44 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

45 PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do método de rietveld e potencialidades do método de scarlett-madsen**. Araraquara: Unesp/IQ, 2009. Disponível em: <[http://labcacc3.iq.unesp.br/PDF/Aplicacoes\\_do\\_Metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://labcacc3.iq.unesp.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf)>. Acesso em: 12 jul. 2014.

46 KUMAR, V. et al. Band gap determination in thick films from reflectance measurements. **Optical Materials**, n. 12, p.115-119, 1999.

47 YOU-JUN, Y. et al. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-promoted size growth of sulfated TiO<sub>2</sub> nanocrystals. **Journal Structural Chemical, New York**, v. 27, n. 5, p. 622-628. 2008.

48 KUMAR', K. P. Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites. **Scripta Metallurgica et Materiali, Oxford**, v. 32, n. 6, p. 873-877, 1995.

49 SURESH, C. Anatase to rutile transformation in solgel titania by modification of precursor. **Polyhedron**, New York, v. 17, n. 18, p. 3131-3135, 1998.

50 GRIBB, A.; BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **American Mineralogist, Washington**, v. 82, n. 7-8, p. 717-728, 1997.

51 ETACHERI, V.; SEERY M. K.; HINDER, S. J.; PILLAI, S. C. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst. **Adv. Funct. Mater.** v. 21, p. 3744–3752 (2011).