

# CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE TiO<sub>2</sub> PREPARADOS PELO PROCESSO SOL-GEL EMPREGANDO DIFERENTES ÁCIDOS

L. K. O. Nakamura<sup>1</sup> e J. M. Vaz<sup>2\*</sup>

1 – Doutoranda em Tecnologia Nuclear – Materiais, IPEN/USP, 2 – Pesquisador do Centro de Química e Meio Ambiente, IPEN \*email: [jmvaz@ipen.br](mailto:jmvaz@ipen.br)  
Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil.

## Resumo

*A nanociência e nanotecnologia são campos científico-tecnológicos empenhados em compreender como o controle estrutural da matéria ao nível molecular pode ser utilizado para a preparação de novos materiais com propriedades únicas e exclusivas. Um material muito promissor para aplicações nanotecnológicas é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). As principais aplicações deste material estão na forma de filmes nanoestruturados, preparados pelo processo sol-gel e por dip coating. Neste estudo, foram avaliados a influência de diferentes ácidos (ácido clorídrico e ácido acético) e tempo de envelhecimento do gel precursor nas propriedades ópticas e morfológicas dos filmes de TiO<sub>2</sub>. A caracterização dos filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> foi feita por espectrofotometria molecular na região do UV-Vis, difração de raios-X e microscopia de força atômica.*

Palavras-chaves: nanociência e nanotecnologia, filme nanoestruturado, dióxido de titânio, processo sol-gel.

## INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de novos e eficientes métodos para aumentar a aplicabilidade da nanociência e nanotecnologia no controle estrutural ao nível molecular e nas propriedades fundamentais da matéria. Seu campo de atuação é bastante extenso e suas aplicações podem ser encontradas nas áreas de fotocatalise heterogênea, sensores, células solares, baterias de lítio, recobrimentos anti-reflexo, condutores transparentes, vidros auto-limpantes, entre outros. <sup>(1-4)</sup>

Vários materiais têm aplicações nanotecnológicas, entretanto o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) tem se destacado, pois possui boas propriedades tais como: grande estabilidade química, baixa toxicidade e baixo custo. Uma de suas principais

aplicações é uso como fotocatalisador na forma de nanopartículas ou então como filmes finos. Dentre as técnicas de preparação de nanopartículas ou filmes de dióxido de titânio, a que mais sobressai devido a facilidade de síntese química é o processo sol-gel. <sup>(5-7)</sup>

O método sol-gel é um processo que envolve a hidrólise e a policondensação de um precursor ( $\text{TiO}_2$ ) e conseqüentemente a formação do gel, o qual resulta na cristalização de uma estrutura depois do tratamento térmico. Este método tem muitas vantagens sobre as técnicas convencionais, pois com o controle de alguns parâmetros reacionais podem ser obtidos materiais com diferentes propriedades morfológicas e óptico-eletrônicas. <sup>(6, 8, 9)</sup>

No presente trabalho, filmes nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  foram preparados em substrato de vidro pelo processo *dip coating* onde foram avaliados a influência do tipo de ácido utilizado e tempo de envelhecimento do gel precursor. A caracterização dos filmes nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  foi feita por análise gravimétrica, espectrofotometria molecular na região do UV-Vis, difração de raios-X e microscopia de força atômica (AFM).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação do precursor sol-gel

O gel precursor foi obtido a partir da hidrólise controlada, em temperatura ambiente, de tetraisopropóxido de titânio (TTIP) em meio de ácido clorídrico (HCl) ou ácido acético (HAc) em isopropanol, conforme o caso. Para o gel preparado a partir do ácido clorídrico foi preparada uma solução com 0,025 mols de TTIP, 0,018 mols de HCl e 0,33 mols de água bidestilada em isopropanol. Para o gel preparado a partir do ácido acético foi preparada uma solução com 0,025 mols de TTIP, 0,18 mols de HAc e 0,66 mols de água bidestilada em isopropanol. Foi avaliado a influência do tempo de envelhecimento do gel precursor nas características dos filmes preparados.

### Preparação dos filmes nanoestruturados de $\text{TiO}_2$

Os filmes foram preparados em substrato de vidro pelo processo de *dip coating* com velocidade de retirada de  $30 \text{ cm min}^{-1}$ . Após cada imersão no gel

precursor o filme foi submetido a tratamento térmico em mufla na temperatura de 450 °C durante 15 minutos. O filme foi feito em apenas uma face do substrato contendo cinco camadas.

### Caracterização dos filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>

A massa dos filmes depositados foi determinada por análise gravimétrica. A partir dos espectros de transmitância obtidos por espectrofotometria molecular na faixa do UV-Vis (espectrofotômetro marca Varian, modelo Cary 50), foram determinadas a espessura do filme, o índice de refração e a porosidade<sup>(10)</sup>.

A fase cristalina e tamanho de cristalito foram determinados por difração de raios X com radiação K $\alpha$  de Cu ( $\lambda=1,5405$  Å) (difratômetro de raio-X marca Rigaku, modelo MiniFlex II). As características morfológicas dos filmes foram determinadas por microscopia de força atômica no modo de contato intermitente (AFM marca Digital Instruments, modelo NanoScope III).<sup>(11,12)</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentadas imagens de AFM, espectros de difração de raios-X e de transmitância na faixa do UV-Vis dos filmes preparados a partir do gel precursor com ácido acético. Pode ser observado que o filme L33 tem aspecto mais homogêneo e com partículas de TiO<sub>2</sub> menores que os demais filmes. Por outro lado, os filmes L31 e L34 aparentam ter partículas maiores agrupadas e desorganizadas. Os difratogramas dos filmes indicam a presença da fase cristalina anatase – caracterizada por  $2\theta \approx 25^\circ$  [101] – do dióxido de titânio. Os espectros de transmitância das amostras L31, L33 e L34 evidenciam uma série de máximos e mínimos de diferentes ordens, onde a ordem 1 ( $m=1$ ) é o primeiro pico de maior comprimento de onda e assim por diante. Entretanto, para o filme L34 não há presença de picos, pois o filme preparado não ficou transparente e desta forma os parâmetros ópticos não podem ser calculados.

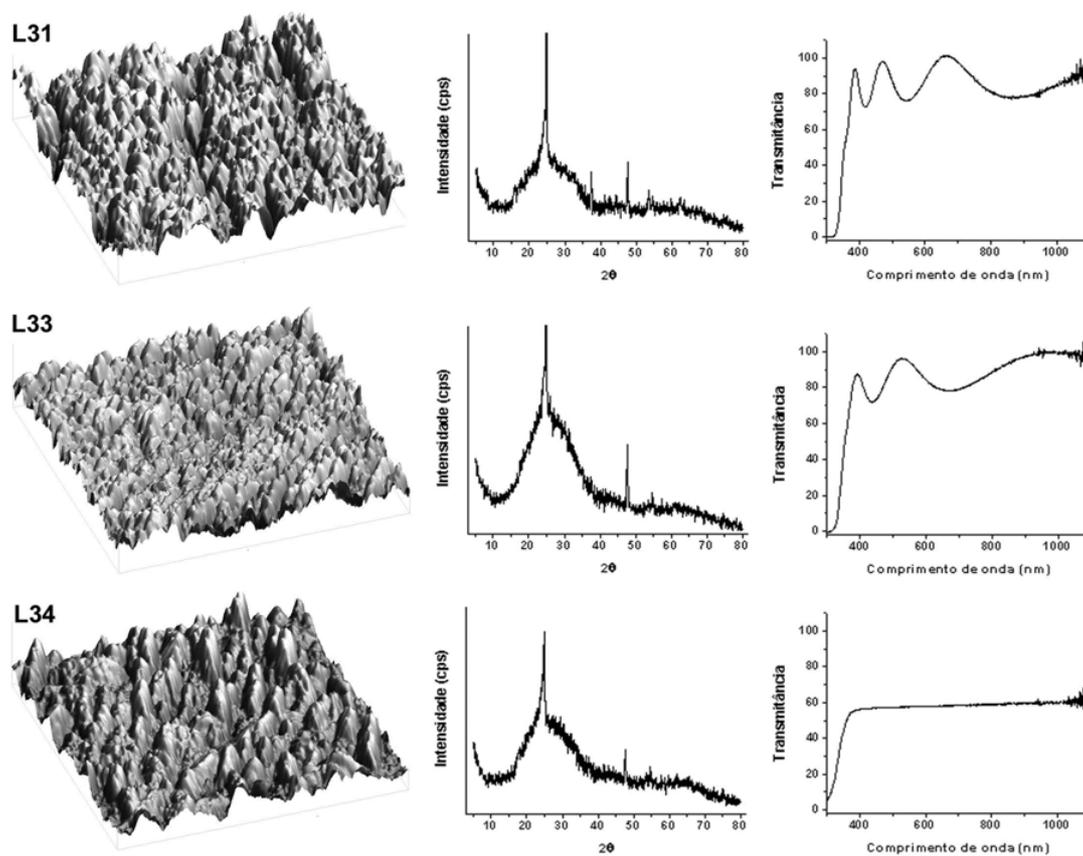


Figura 1. Imagens de AFM, espectros de difração de Raios-X e Transmitância dos filmes preparados a partir do gel precursor com ácido acético.

Na tabela 1 são apresentados os resultados obtidos para a caracterização dos filmes preparados a partir do gel precursor com ácido acético. Pode ser observado que com o aumento do tempo de envelhecimento do gel precursor ocorreu uma redução do tamanho do cristalito, da espessura, do índice de refração e da energia de *band gap*. Por outro lado, a porosidade aumentou com o tempo de envelhecimento do gel precursor.

Tabela 1. Caracterização dos filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> preparados a partir do gel precursor com ácido acético.

	Tempo de envelhecimento (dias)		
	0	3	7
Massa Filme (mg cm <sup>-2</sup> )	0,1690	0,1408	0,1563
Tamanho cristalito (nm)	40,7	30,8	32,2
Fase Cristalina	Anatase	Anatase	Anatase
Espessura (μm)	0,314	0,243	*
Índice Refração	2,134	2,104	*
Energia de <i>Band gap</i> (eV)	3,407	3,353	*
Porosidade (%)	33,58	35,969	*

\* não determinados, pois o filme não era transparente.

Na figura 2 são apresentadas imagens de AFM, espectros de difração de raios-X e de transmitância na faixa do UV-Vis dos filmes preparados a partir do gel precursor com ácido clorídrico. Pode ser observado que independente do tempo de envelhecimento do gel precursor as partículas de dióxido de titânio estão distribuídas de forma mais homogênea em todos os filmes preparados. Os difratogramas dos filmes indicam a presença da fase cristalina anatase – caracterizada por  $2\theta \approx 25^\circ$  [101] – do dióxido de titânio. Nos espectros de transmitância dos filmes nanoestruturados pode observar que não houve mudança significativa dos mesmos, indicando que as propriedades ópticas dos filmes podem ser similares e que todos os filmes apresentaram transparência independente do tempo de envelhecimento do gel precursor.

Na tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para a caracterização dos filmes preparados a partir do gel precursor com ácido clorídrico. Pode ser observado que o aumento do tempo de envelhecimento do gel precursor acarretou em variações no tamanho de cristalito, índice de refração e porosidade. Sendo que houve diminuição do tamanho de cristalito e índice de refração e aumento da porosidade no terceiro dia de envelhecimento do gel precursor. Contudo o tempo de envelhecimento não influenciou a formação da fase cristalina predominante anatase. Por outro lado o aumento do tempo de envelhecimento do gel precursor ocasionou a diminuição da energia de *band gap*. Já a espessura do filme e a massa de TiO<sub>2</sub> do filme foram pouco influenciadas pelo tempo de envelhecimento do gel precursor.

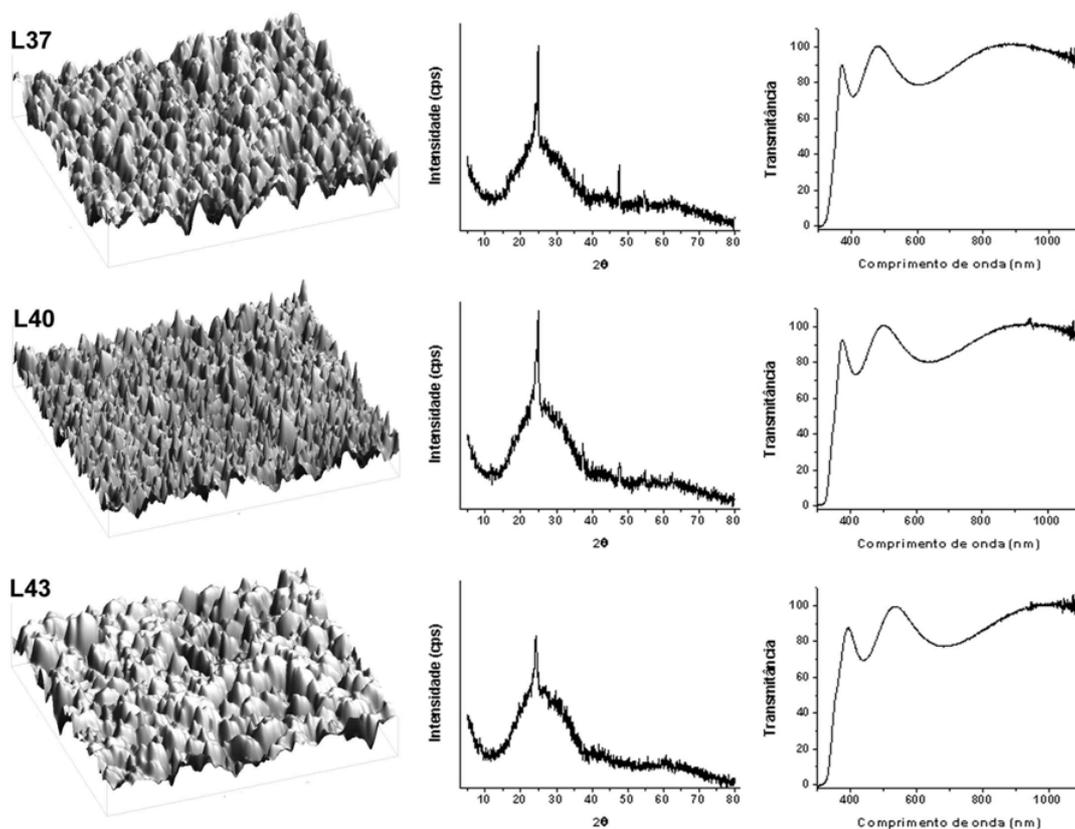


Figura 2. Imagens de AFM, espectros de difração de Raios-X e Transmitância dos filmes preparados a partir do gel precursor com ácido clorídrico.

TABELA 2. Caracterização dos filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> preparados a partir do gel precursor com ácido clorídrico.

	Tempo de envelhecimento (dias)		
	0	3	7
Massa Filme (mg.cm <sup>-2</sup> )	0,0985	0,1493	0,1292
Tamanho cristalito (nm)	22,7	33,7	6,7
Fase Cristalina	Anatase	Anatase	Anatase
Espessura (μm)	0,236	0,236	0,240
Índice Refração	2,071	2,003	2,117
Energia de <i>Band gap</i> (eV)	3,367	3,350	3,332
Porosidade (%)	38,529	43,648	34,888

## CONCLUSÃO

As características estruturais e morfológicas dos filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>, preparados pelo processo sol-gel, foram fortemente influenciadas pelo ácido utilizado e o tempo de envelhecimento do gel precursor. Os filmes que foram preparados com ácido clorídrico apresentaram superfícies mais homogêneas e com melhor dispersão, do que os preparados com ácido acético. De modo geral e independente do ácido utilizado quanto maior o tempo de envelhecimento do gel precursor menor energia de *band gap* dos filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>. Os demais parâmetros avaliados apresentaram comportamentos diversos conforme as condições de preparação do gel precursor.

## AGRADECIMENTO

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processos 2005/00178-8, 2002/01131-7, ao Dr. Estevam Vitorio Spinacé e MSc. Dionísio Fortunato da Silva pelos difratogramas de raios-X, a Dra. Maria Cecília Salvadori do Laboratório de Filmes Finos do IF-USP pelas análises de AFM e a MSc. Heloisa Augusto Zen pela revisão do texto.

## REFERÊNCIAS

1. SHARMA, S. K.; VISHWAS, M.; RAO, K. N.; MOHAN, S.; REDDY, D. S.; GOWDA, K. V. A. Structural and optical investigations of TiO<sub>2</sub> films deposited on transparent substrates by sol-gel technique. ***Journal of Alloys and Compounds***, 2008.
2. LIU, X.; JIN, Z.; BU, S.; YIN, T. Influences of solvent on properties of TiO<sub>2</sub> porous films prepared by a sol-gel method from the system containing PEG. ***Journal of Sol-Gel Science and Technology***, US, v.36, p.103-111, 2005.
3. ARABATZIS, I. M.; ANTONARAKI, S.; STERGIOPOULOS, T.; HISKIA, A.; PAPAConstantinou, E.; BERNARD, M. C.; FALARAS, P. Preparation, characterization and photocatalytic of nanocrystalline thin film TiO<sub>2</sub> catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***, v.149, p.237-245, 2002.

4. MAYE, M. M.; HAN, L.; KARIUKI, N. N.; LY, N. K.; CHAN, W.; LUO, J.; ZHONG, C. Gold and alloy nanoparticles in solution and thin film assembly: spectrophotometric determination of molar absorptivity. ***Analytica Chimica Acta***, v.496, p.17-27, 2003.
5. MILLS, A.; WANG, J. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitized by TiO<sub>2</sub> thin films. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***, v.118, p.53-63, 1998.
6. KESHMIRI, M.; MOHSENI, M.; TROCZYNSKI, T. Development of novel TiO<sub>2</sub> sol-gel derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v.53, p.209-219, 2004.
7. BELTRÁN-PÉREZ, G.; LÓPEZ-HUERTA, F.; MUÑOZ-AGUIRRE, S.; CASTILLO-MIXCÓATL, J.; PALOMINO-MERINO, R.; LOZADA-MORALES, R.; PORTILLO-MORENO, O. Fabrication and characterization of an optical fiber pH sensor using sol-gel deposited TiO<sub>2</sub> film doped with organic dyes. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, v.120, p.74-48, 2006.
8. HU, L.; YOKO, T.; KOZUKA, H.; SAKKA, S. Effects of solvent on properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> coating films. ***Thin Solid Films***, v.219, p.18-23, 1992.
9. AHN, Y. U.; KIM, E. J.; KIM, H. T.; HAHN, S. H. Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with catalyst concentration and calcination temperature. ***Materials Letters***, v.57, p.4660-4666, 2003.
10. SREEMANY, M.; SEN, S. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO<sub>2</sub> thin films. ***Materials Chemistry and Physics***, v.83, p.169-177, 2004.
11. MANERA, M. G.; LEO, G.; CURRI, M. L.; COMPARELLI, R.; RELLA, R.; AGOSTIANO, A.; VASANELLI, L. Determination of optical parameters of colloidal TiO<sub>2</sub> nanocrystals-based thin films by using surface Plasmon resonance measurements for sensing applications. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, v.115, p.365-373, 2006.
12. CHOI, H.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D. D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes for environmental applications. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v.63, p.60-67, 2006.

## CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED FILMS TiO<sub>2</sub> PREPARED BY SOL-GEL METHOD USING DIFFERENT ACIDS

### ABSTRACT

*In recent years, nanoscience and nanotechnology have been very attractive for various applications essentially on structural control of a material in molecular level that could be used to prepare new products with unique properties. Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) is one of the most promising materials with nanotechnology applications. The mainly applications of these materials are the nanostructured films prepared by sol-gel method and dip coating. In the present study, it were examined the influence of different acids (chloridric acid and acetic acid) and the aging of the precursor gel on the optical and morphological characteristics on the TiO<sub>2</sub> films. These films have been characterized for optical measurements, X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopic (AFM).*

Keywords: nanoscience and nanotechnology, nanostructured film, titanium oxide, sol-gel method, characterization.