

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS

Programa de Pós - Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

**Estudo fotoeletroquímico de filmes finos nanoestruturados  
de óxidos metálicos: Aplicação na fotooxidação da água**

***Vítor Alexandre Nunes de Carvalho***

Dissertação apresentada à coordenação do curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

**Orientador:** Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza

Santo André

Dezembro de 2011

***Vítor Alexandre Nunes de Carvalho***

**Estudo fotoeletroquímico de filmes finos nanoestruturados  
de óxidos metálicos: Aplicação na fotooxidação da água**

Santo André  
Dezembro de 2011

## Dedicatória

---

Dedico este trabalho de mestrado aos meus pais **João Alves de Carvalho Neto e Maria Auxiliadora de Carvalho Nunes Alves**; e aos meus irmãos **Mayra Karine Nunes de Carvalho, Leonardo Wilton Nunes de Carvalho e Rosa Larisse Nunes de Carvalho**.

## Agradecimentos

---

- Agradeço primeiramente a Deus pela vida;
- À minha família, em especial aos meus pais João Carvalho e Maria Auxiliadora, pelo esforço que fizeram para que eu estudasse, pois mesmo com todas as dificuldades isso sempre foi prioridade deles; pela educação, amor e apoio nas minhas decisões; e aos meus irmãos Mayra Karine, Leonardo Wilton e Rosa Larisse pelo amor, apoio e amizade.
- Aos meus avós, Antônio Pessoa, Angelita Araújo (*in memoriam*), Leocádio Nunes e Maria das Dôres que muito colaboraram para minha educação;
- A todos os meus tios que sempre me incentivaram e apoiaram, em especial aos meus padrinhos Leocádio Júnior e Nicácia Izabel pelo carinho e educação, principalmente no período que morei na casa dos meus avós;
- À minha namorada Horrara Veríssimo pelo amor, dedicação, apoio e incentivo;
- Ao meu cunhado Paulo Jeovan pelo apoio, amizade e incentivo;
- Aos amigos de Teresina, em especial ao Ricardo Costa com quem convivi por grande parte da minha vida, pelo apoio, amizade e alegrias compartilhadas;
- Aos familiares e amigos que residem aqui em São Paulo e sempre deram todo apoio desde a minha chegada;
- Ao orientador Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza pela confiança, incentivo e pelos ensinamentos científicos, acadêmicos e pessoais fornecidos durante o mestrado;
- Ao Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho pela colaboração, incentivo, ensinamentos e contribuições para vida científica e acadêmica;

- Aos professores da Universidade Federal do Piauí pelos ensinamentos no período da graduação, em especial ao Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva e Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura pelo incentivo, confiança e apoio na transição para Pós-Graduação;
- Aos amigos da época da graduação, não cabe citar aqui todos os nomes dos que fizeram parte da minha vida nesse período e colaboraram para minha formação pessoal e acadêmica;
- A todos os alunos do Grupo de Materiais e Métodos Avançados (GM<sub>2</sub>Av) pelo apoio e colaboração durante este período, em especial aos amigos Roberto Luz e Antonio Francisco, pela amizade, apoio nos momentos difíceis e alegrias compartilhadas;
- Aos professores do programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados que de maneira direta e indireta participaram da minha formação acadêmica, em especial aos professores: Prof. Dr. Everaldo Carlos Venâncio, Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira, Prof. Dr. Gélio Mendes Ferreira, Prof. Dr. Jeverson Teodoro Arantes Júnior e Prof. Dr. José Fernando Queiruga Rey, que muito contribuíram nas disciplinas do curso;
- Aos professores que fizeram parte da minha banca de qualificação: Prof. Dr. Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho e Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos, pelas significativas contribuições para o fechamento deste trabalho;
- À UFABC pela infraestrutura concedida, fundamental para o desenvolvimento do meu projeto de mestrado;
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) pelo suporte para realização de alguns experimentos;
- Ao CNPq pela bolsa de mestrado e financiamento dos projetos do grupo;

*“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original”*

*Albert Einstein*

## Publicações oriundas do mestrado

---

### Artigo Científico

- Carvalho, V. A. N.; Luz, R. A. S.; Lima, B.; Leite, E. R.; Crespilho, F. N.; Souza, F. L. *Highly oriented hematite nanorods arrays for photoelectrochemical water splitting*. **Journal of Power Sources**, v. 205, p. 525-529, 2012.

### Resumos publicados em Anais de Eventos

- Carvalho, V. A. N.; Souza, L. Q.; Martins, M. V. A.; Crespilho, F. N.; Souza, F. L. *Oriented Nanorod Hematite thin films for active photoelectrochemical water splitting*. II workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica - **INEO**. Nazaré Paulista - SP, 2010.
- Carvalho, V. A. N.; Souza, L. Q.; Martins, M. V. A.; Crespilho, F. N.; Souza, F. L. *Estudo eletroquímico de nanoestruturas orientadas de FeOOH*. 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - **SBQ**. Águas de Lindóia - SP, 2010.
- Carvalho, V. A. N.; Luz, R. A. S.; Crespilho, F. N.; Souza, F. L. *Estudo eletroquímico de nanoestruturas orientadas de FeOOH e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. **II Simpósio Paulista de Nanotecnologia**. Bauru - SP, 2010.
- Carvalho, V. A. N.; Luz, R. A. S.; Crespilho, F. N.; Souza, F. L. *Study of the photocatalytic property of nanostructured iron oxide film by electrochemical technique*. IX Brazilian MRS Meeting - **SBPMat**. Ouro Preto - MG, 2010.
- Carvalho, V. A. N.; Damasceno, E. E. B.; Ferraz, L.C.C.; Xavier, A. M.; Souza, F. L. *One dimensional nanostructured iron oxide thin film for photoelectrochemical hydrogen generation*. **Meeting/Bilateral Energy Conference**. Nice, 2011.

- Carvalho, V. A. N.; Souza, F. L. *Síntese de nanoestruturas de óxido de ferro em microondas*. 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - **SBQ**. Florianópolis - SC, 2011.
- Ferraz, L. C. C.; Carvalho, V. A. N.; Souza, F. L. *Avaliação da versatilidade da síntese hidrotermal para nanoestruturas de óxido de ferro sobre diferentes substratos*. 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - **SBQ**. Florianópolis - SC, 2011.
- Damasceno, E. E. B.; Xavier, A. M.; Carvalho, V. A. N.; Souza, F. L. *Efeito do tempo de síntese na produção de filmes fino nanoestruturados de óxido de ferro obtidos pelo método hidrotermal*. 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - **SBQ**. Florianópolis - SC, 2011.
- Xavier, A. M.; Ferraz, L. C. C.; Carvalho, V. A. N.; Ferreira, F.F.; Souza, F. L. *Phase evolution of iron oxide studied by synchrotron X-ray powder diffraction*. X Brazilian MRS Meeting - **SBPMat**. Gramado - RS, 2011.
- Carvalho, V. A. N.; Xavier, A. M.; Criado, D. Souza, F. L. *Investigation of phase evolution of vertically oriented iron oxide by synchrotron X-ray absorption near edge structure (XANES)*. 22<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS - **RAU**. Campinas - SP, 2012.
- Xavier, A. M.; Carvalho, V. A. N.; Ferreira, F.F.; Souza, F. L. *Structural study of 1D metal oxide nanostructured by synchrotron X-ray powder diffraction*. 22<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS - **RAU**. Campinas - SP, 2012.



## Sumário

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	3
1.1. Células fotoeletroquímicas para geração de H <sub>2</sub>	5
1.2. Semicondutores	9
1.1. Óxido de ferro ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hematita)	13
<b>2. OBJETIVOS</b>	18
2.1. Geral	18
2.2. Específicos	18
<b>3. METODOLOGIA</b>	19
3.1. Síntese	19
3.1.1. Tratamento dos substratos	19
3.1.2. Síntese dos filmes nanoestruturados orientados de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
3.2. Caracterização	21
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	23
4.1. Formação dos nanobastões sobre o substrato de FTO	23
4.2. Estudo estrutural e morfológico	25
4.3. Caracterização óptica	32
4.4. Propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas	33
4.5. Mecanismo envolvido no desprendimento de O <sub>2</sub>	37
<b>5. CONCLUSÕES</b>	44
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	45

## Lista de Figuras

---

**Figura 1.** Distribuição média de energia solar recebida pela Terra - 1991 a 1993.

**Figura 2.** Representação esquemática dos processos envolvidos em sistemas:  
a) Fotoquímicos b) Fotoeletroquímicos.

**Figura 3.** Esquema de funcionamento de uma célula PEC constituída por um semicondutor tipo-n como fotoanodo.

**Figura 4.** Gráfico da energia (E) em função do vetor de onda K com a representação esquemática das transições: direta e indireta.

**Figura 5.** Representação esquemática dos níveis de energia das bandas de um semicondutor intrínseco e extrínseco (Tipo-n e Tipo-p).

**Figura 6.** Posição das bandas de energia em relação aos potenciais de oxidação e redução da água para diversos semicondutores a pH 14.

**Figura 7.** Esquema do transporte de elétrons em um filme composto por nanopartículas esféricas e outro com uma nanoestrutura orientada (nanobastões) perpendicularmente ao substrato condutor.

**Figura 8.** Procedimento realizado para obtenção dos filmes de óxido de ferro com imagens do substrato de FTO, autoclave contendo a solução precursora para síntese, estufa e mufla.

**Figura 9.** Cella eletroquímica convencional com três eletrodos, janelas em quartzo e orifícios para entrada e saída de gás. Desenvolvido pelo GM<sub>2</sub>Av com apoio da CEM.

**Figura 10.** Formação dos nanobastões de óxido de ferro no substrato de FTO em condições hidrotermais.

**Figura 11.** Imagem do substrato de FTO e dos filmes de óxido de ferro: **a)** FTO **b)** FTO-FeOOH **c)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **d)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B **e)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C.

**Figura 12.** Difratogramas dos filmes de óxido de ferro em substratos condutores de FTO. Filme FTO-FeOOH (Difratograma preto). Filme de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (Difratograma vermelho).

**Figura 13.** XANES na borda K-Fe dos filmes de óxido de ferro obtidos antes e após tratamento térmico a diferentes temperaturas (modo de fluorescência). Os espectros do Fe e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (modo de transmissão) foram incluídos para melhor comparação.

**Figura 14.** Imagens FEG-SEM dos filmes de óxido de ferro **a)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido após 24 horas de tratamento hidrotermal, sem nenhum processo de limpeza e tratamento do FTO **b)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido após 24 horas em FTO cuidadosamente limpo **c)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **d)** Vista da seção transversal do filme FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **e)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B **f)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. Os filmes c, d, e, f foram preparados em 6 horas.

**Figura 15.** Imagens de HRTEM dos nanocristais de óxido de ferro obtidos por meio de uma raspagem dos substratos dos filmes de FTO-FeOOH **(a)** e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **(b)**.

**Figura 16.** Espectros de UV-Vis no modo transmitância do substrato de FTO **(a)** e dos filmes de FTO-FeOOH **(b)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **(c)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B **(d)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C **(e)**.

**Figura 17.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO (voltamograma verde), FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (voltamograma preto), FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (voltamograma azul) e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (voltamograma vermelho) registrados na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V. Velocidade de varredura: 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: NaOH pH 13,6.

**Figura 18.** Densidade de fotocorrente: **a)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A, medida no escuro (curva preta e azul claro) e sob iluminação (pontos verdes e vermelhos, *inset*) **b)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (I), medida no escuro (curva preta) e sob iluminação (curva verde) e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (II), medida no escuro (curva azul) e sob iluminação (curva vermelha). A inserção destaca o início do desprendimento de O<sub>2</sub> no fotoanodo de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A. Velocidade de varredura: 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: NaOH pH 13,6.

**Figura 19.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A registrados na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V: **a)** Velocidade de varredura variando de 5 a 50 mV.s<sup>-1</sup> (*Inset*: Ajuste linear da densidade de corrente em função da velocidade) **b)** Velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: NaOH pH 13,6.

**Figura 20.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A. (voltamograma preto) corresponde a varredura somente na região de potenciais negativos (voltamograma vermelho), a verde na região positiva e a preta nas duas regiões. Velocidade de varredura = 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: NaOH pH 13,6.

**Figura 21.** Voltamograma cíclico do eletrodo FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A registrado na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V. Velocidade de varredura: 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: KCl pH 7,0.

**Figura 22.** Voltamogramas cíclicos para o filme de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A com 20 ciclos registrados na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V. Velocidade de varredura: 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: NaOH pH 13,6.

## Lista de Tabelas

---

**Tabela 1.** Filmes de óxido de ferro obtidos via tratamento hidrotermal e térmico.

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

---

**FTO** - substrato de óxido de estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ )

**PEC** (*photoelectrochemical cell*) - célula fotoeletroquímica

**DRX** - difração de raios X

**LNLS** - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

**LNLS-XANES** (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) - espectroscopia de absorção de raios X

**FEG-SEM** (*field emission gun scanning electron microscopy*) - microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

**HRTEM** (*transmission electronic microscopy of high resolution*) - microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

**UV-Vis** - espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

**CV** (*cyclic voltammetry*) - voltametria cíclica

**LV** (*linear voltammetry*) - voltametria linear

**BC** - banda de condução

**BV** - banda de valência

**ERH** - eletrodo reversível de hidrogênio

**NHE** - eletrodo normal de hidrogênio

**PBM** (*purpose built materials*) - materiais propositadamente construídos

## Lista de Símbolos

---

$E_F$  - energia de Fermi

$E_{BC}$  - energia da banda de condução

$E_{BV}$  - energia da banda de valência

$E_{gap}$  - energia da banda gap

$J$  - densidade de corrente ( $\mu A.cm^{-2}$ )

$A$  - corrente (Ampere)

$E$  - potencial elétrico (V)

$V$  - Volts

$eV$  - elétron-volt

$W$  - potência (Watts)

$E^0$  - potencial padrão

$e^-$  - elétron

$h^+$  - buraco

$E$  - energia do fóton

$h$  - constante de Plank ( $6,62.10^{-34}$  J.s)

$\nu$  - frequência da radiação

$\alpha$  - coeficiente de absorção

$\Theta$  - teta (graus)

$T$  - transmitância

## Resumo

---

Muitas pesquisas buscam o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas (PEC's) capazes de converter eficientemente energia solar em hidrogênio por meio da fotoeletrólise da água. Recentemente, diversas estratégias têm sido desenvolvidas para fabricação materiais semicondutores destinados a aplicação como fotoanodos em PEC's. Neste contexto, esta dissertação reporta a obtenção de filmes finos de óxido de ferro em substratos condutores de FTO por meio do método hidrotermal para aplicação como fotoanodo em dispositivos fotoeletroquímicos. Essa metodologia permite a formação de um filme com nanobastões orientados verticalmente sobre o substrato e distribuídos de forma homogênea no mesmo, como ilustrado pelas imagens de microscopia FEG-SEM. Os filmes obtidos foram submetidos a um tratamento térmico em diferentes temperaturas com o intuito de se obter a fase hematita do óxido de ferro. Por DRX foi identificado apenas a formação da fase hematita, entretanto, para um estudo mais detalhado dos aspectos estruturais das nanoestruturas foi usada a espectroscopia de absorção de raios X no LNLS. Essa técnica evidenciou mistura de fases na amostra tratada a 390 °C, indicando que a fase hematita pura só é formada quando o filme é tratado em temperaturas superiores a 450 °C. Conforme os espectros de UV-vis, os filmes de óxido de ferro apresentaram absorção de luz na região do visível no intervalo entre 400 e 550 nm. As caracterizações eletroquímicas sugerem um mecanismo para evolução de oxigênio molecular a partir da adsorção de espécies  $\text{OH}^-$  na superfície dos eletrodos de hematita. Esses eletrodos foram submetidos a caracterizações na ausência e na presença de luz, utilizando um simulador de luz solar. Para os eletrodos tratados termicamente a 450 e 530 °C foi observada uma baixa corrente catalítica tanto na ausência quanto na presença de luz. Por outro lado, quando se utilizou o fotoanodo tratado a 390 °C, os valores de fotocorrentes sob iluminação foram de  $0,9 \text{ mA.cm}^{-2}$  em 0,4 V e  $3,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  em 0,6 V. Estes resultados são muito promissores e fazem desse sistema uma excelente alternativa para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos destinados a geração de  $\text{H}_2/\text{O}_2$ .



## Abstract

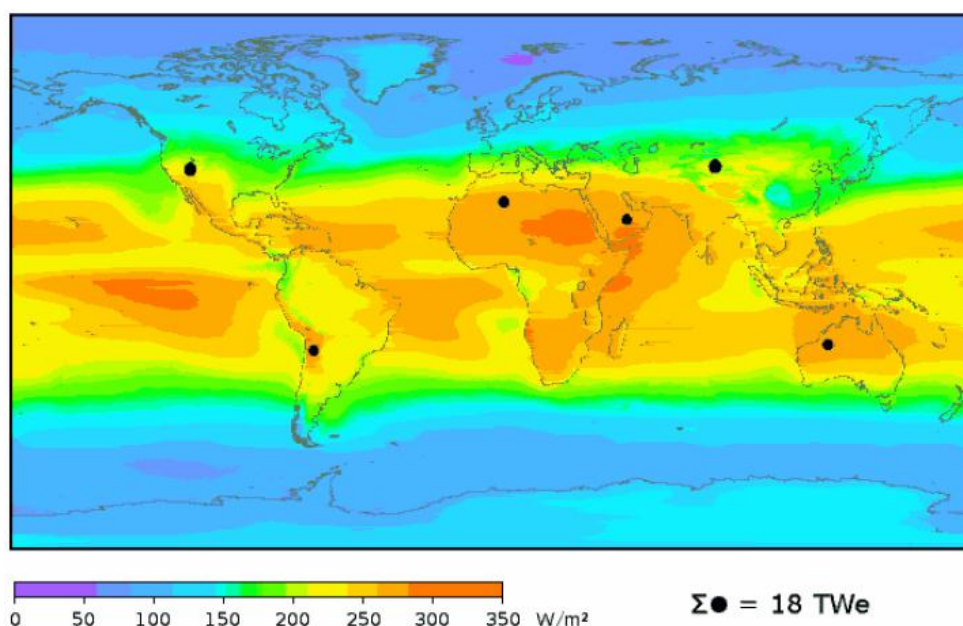
---

Several studies seek the development of photoelectrochemical cells (PEC's) with the ability to efficiently convert solar energy into hydrogen through water photoelectrolysis. Recently, various strategies have been developed for manufacturing semiconductor materials intended for application as photoanodes in PEC's. In this context, this dissertation reports the production of thin films iron oxide on FTO conductive substrates by hydrothermal method for application as photoanode in photoelectrochemical devices. This methodology allowed the formation of homogeneously distributed vertically oriented nanorods film on the substrate, as illustrated by the images FEG-SEM microscopy. The films were thermally treated at different temperatures in order to obtain iron oxide's hematite phase. XRD was only used for identification of hematite phase formation. For a more detailed study of the structural aspects of the nanostructures X-ray absorption spectroscopy at LNLS was used. This technique showed the presence of mixed phases in the sample treated at 390 °C, indicating that the pure hematite phase is only formed when the film is treated at temperatures above 450 °C. According the UV-vis spectra, the iron oxide films showed light absorption in visible region over the 400 and 550 nm range. The electrochemical characterizations suggest a mechanism for evolution of molecular oxygen from the adsorption of OH<sup>-</sup> species on the hematite electrodes surface. These electrodes were subjected to characterizations in the absence and presence of light using a simulated sunlight. Using the electrodes thermally treated at 450 and 530 °C, a catalytic current much lower than the one observed in the absence and the presence of light was observed. On the other hand, when the photoanodes treated at 390 °C were used, the values of photocurrents under illumination were 0.9 mA.cm<sup>-2</sup> of 0.37 V and 3.0 mA.cm<sup>-2</sup> at 0.6 V. These results are very promising and make this system an excellent alternative for application in photoelectrochemical devices for the generation of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial estimula a produção de energia por meio de fontes que sejam ambientalmente sustentáveis. Cerca de 85% da energia consumida no mundo hoje é proveniente dos combustíveis fósseis, pois esta fonte possui grande potencial energético em comparação com outros tipos de energia, além de ser facilmente armazenada. Por outro lado, um dos maiores problemas para sua utilização é o elevado índice de poluição gerado desde a exploração até o consumo, pois a combustão do petróleo e seus derivados geram quantidades consideráveis de poluentes. Além disso, a possibilidade de esgotamento destes combustíveis não pode ser descartada, já que se trata de uma fonte de energia não renovável [1].

No início desta década, a taxa do consumo mundial de energia foi de 13.5 TW, esse consumo está crescendo rapidamente e atender a essa demanda energética utilizando recursos não renováveis não é uma tarefa fácil. Estima-se que em 2050 o consumo de energia atinja 27 TW, para atender essa demanda é de grande importância a utilização de novas fontes de energia que sejam eficientes, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis. Dentre elas, o uso da energia oriunda do sol é muito atraente, pois é uma fonte abundante de energia limpa disponível nas diversas regiões do nosso planeta (Figura 1) [2-4].



**Figura 1.** Distribuição média de energia solar recebida pela Terra - 1991 a 1993 [5].

A Figura 1 ilustra a distribuição média da energia solar no mundo, destacando as regiões que recebem radiação solar em maior e menor intensidade. A somatória das áreas dos círculos pretos corresponde ao espaço que, se aproveitado para conversão de energia, seria suficiente para suprir o consumo energético mundial. Existem várias maneiras para o aproveitamento da energia solar, podendo ser utilizada no aquecimento de fluídos e ambientes quando transformada em energia térmica, convertida em energia elétrica através das células solares [6] e energia química, armazenada em moléculas de hidrogênio, por meio da fotoeletrolise da água [7].

Partindo de um princípio mais simples, o hidrogênio pode ser produzido pela eletrólise da água em uma célula eletroquímica quando se aplica um potencial. No entanto, esse procedimento envolve apenas a conversão de energia elétrica em energia química, obtendo combustível a partir de recursos não renováveis. Além disso, a eletrólise apresenta uma eficiência máxima em torno de 80% [8], valor correspondente a uma perda significativa para uma produção a base de energia elétrica. Outra maneira para produção desse combustível são os métodos biológicos baseados em processos microbianos que ocorrem na ausência ou na presença de luz. Por exemplo, o hidrogênio pode ser gerado pela fotofermentação da biomassa, utilizando substratos ricos em carboidratos e resíduos orgânicos por diferentes tipos de bactérias. Um dos métodos mais promissores envolve microrganismos fotobiológicos, como algas verdes e cianobactérias. Esses microrganismos podem realizar a fotossíntese, usando a luz como fonte de energia e água como doador de elétrons para produzir hidrogênio com a ajuda de enzimas, como a hidrogenase e nitrogenase [9-11]. Atualmente, grande parte do hidrogênio é produzida termoquimicamente por meio da reação entre hidrocarbonetos e o oxigênio. Esse processo é amplamente utilizado por indústrias químicas e refinarias de petróleo, entretanto, não constitui uma maneira ambientalmente limpa para obtenção desse combustível, já que o monóxido e o dióxido de carbono são os produtos secundários mais comuns [7,12].

Motivados pela idéia da fotossíntese, a geração de hidrogênio a partir da fotoeletrolise da água (fotossíntese artificial) tem despertado interesse da comunidade científica. As pesquisas têm focado o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas (PEC) compostas por materiais semicondutores capazes de

transformar eficientemente energia solar em energia química, que pode ser armazenada em moléculas, como o hidrogênio, por meio de reações eletroquímicas. O hidrogênio gerado pela fotoeletrolise da água poderá reduzir o consumo dos combustíveis fósseis e/ou também ser diretamente convertido em eletricidade utilizando células a combustível. Além disso, se trata da utilização de uma fonte de energia limpa e renovável, que após a queima gera apenas água como subproduto [1,7,13]. Por outro lado, o armazenamento e produção a baixo custo, por meio de fontes de energia limpa e renovável, são uns dos grandes desafios para utilização desse combustível de forma generalizada.

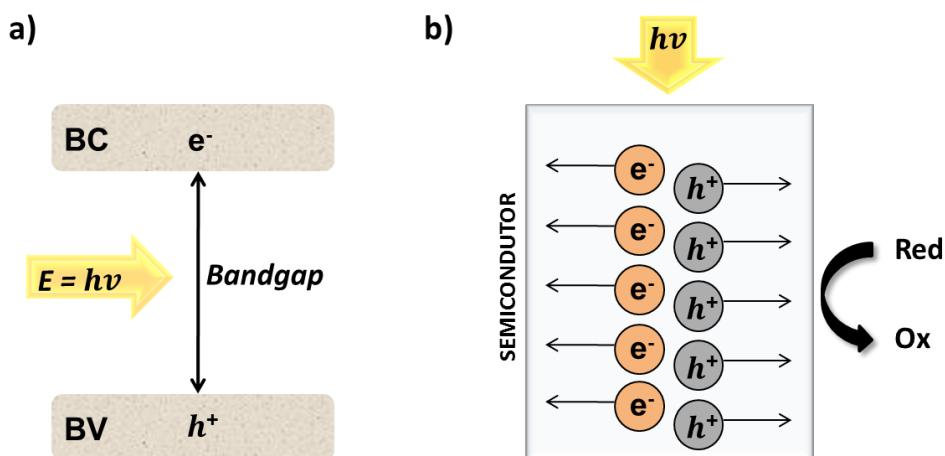
Nesse contexto, a utilização das células fotoeletroquímicas constitui uma saída ambientalmente viável para produção de hidrogênio, além de ser uma excelente solução para a crescente demanda energética mundial e escassez de recursos naturais não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis.

### **1.1. Células fotoeletroquímicas para geração de H<sub>2</sub>**

Impulsionado pela necessidade de se obter energia utilizando fontes renováveis, o campo da fotoeletroquímica tem se tornado bastante promissor para aplicação em sistemas destinados a conversão de energia solar. A produção de hidrogênio em uma célula fotoeletroquímica a partir da luz solar iniciou-se em 1972 com o trabalho realizado por Fujishima e Honda usando óxido de titânio como eletrodo. Entretanto, a investigação nesta área teve origem em 1839 quando Edmond Becquerel realizou o primeiro experimento fotoeletroquímico, demonstrando a produção de tensão e corrente elétrica pela iluminação de uma interface eletrodo/eletrólito constituída por um eletrodo de cloreto de prata. Desde esta descoberta, conhecida como "efeito de Becquerel", pesquisadores demonstraram interesse pela idéia de converter energia solar em energia elétrica ou obter combustíveis químicos como hidrogênio [6,14].

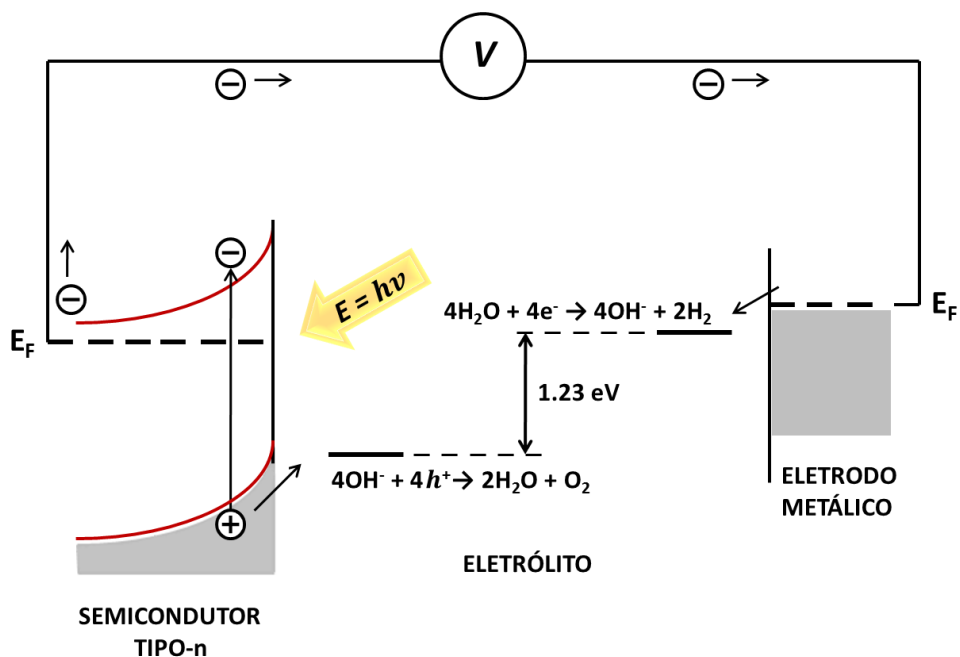
O processo fotoquímico se caracteriza pela geração de um par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ), devido à ativação de um semicondutor por fótons com energia equivalente ou superior a do seu gap, como representado na Figura 2a. O elétron promovido para banda de condução (BC) e o buraco criado na banda de valência (BV) são responsáveis pela reação redox que podem ocorrer no sistema. No caso de sistemas fotoeletroquímicos, o fotocatalisador é depositado sobre a superfície de um

material condutor, o que permite a coleta de elétrons fotogerados. Esta separação de cargas no eletrodo maximiza o tempo de vida dos buracos, favorecendo a oxidação da molécula de água, Figura 2b [15].



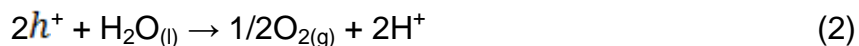
**Figura 2.** Representação esquemática dos processos envolvidos em sistemas: a) Fotoquímicos b) Fotoeletroquímicos.

O princípio de funcionamento das células fotoeletroquímicas (PEC's) está representado na Figura 3, e se baseia na atividade fotocatalítica de materiais semicondutores sensíveis a luz, também conhecidos como fotoanodos.



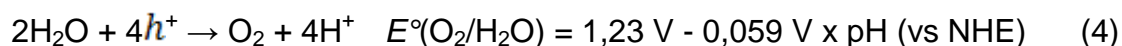
**Figura 3.** Esquema de funcionamento de uma célula PEC constituída por um semicondutor tipo-n como fotoanodo. Adaptada da referência [3].

Partindo do princípio da fotoquímica (Figura 2a), quando um material fotossensível é iluminado por fótons com energia maior ou igual ao seu gap, os elétrons são excitados para banda de condução, criando portadores de carga positiva na banda de valência (Equação 1), chamados de buracos ( $h^+$ ). Em um semiconductor tipo-n (Figura 3), como por exemplo, o óxido de titânio, os elétrons fotogerados são transportados para o contra-eletródo metálico, onde reduzem a molécula de água para gerar gás hidrogênio (Equação 3). Os buracos presentes na banda de valência migram para a superfície do semiconductor e promovem a oxidação da molécula de água formando oxigênio molecular (Equação 2) [16,17].



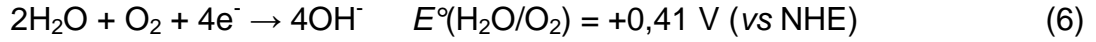
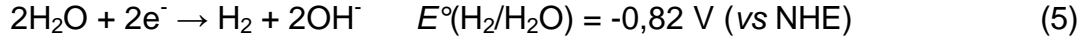
Como representado na Figura 3, uma célula para fotoeletrolise da água é composta pelo eletrólito e principalmente pelos eletrodos (cátodo e ânodo), esses componentes possibilitam a ocorrência das reações químicas de transferência de elétrons. Nesse tipo de sistema fotoeletroquímico um eletrodo semiconductor é geralmente utilizado como fotoanodo ou fotocátodo [18,19]. O processo de decomposição da molécula de água requer um potencial termodinâmico mínimo de 1,23 eV em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) [3,18,20].

Os eletrodos semicondutores em contato com a água podem adsorver grupos hidroxila em sua superfície e à medida que o pH é variado, esses grupos protonados ou desprotonados, resultam num dipolo de superfície dependente das mudanças nos valores de pH. Dessa forma, os potenciais redox para oxidação e redução da água são dependentes do pH e podem ser relacionados por meio da Equação 4 [16]:



Nesse contexto, o potencial correspondente ao  $E^\circ$  da reação global pode ser obtido em função das reações de oxidação e redução da molécula água

considerando um equilíbrio em meio básico, que é dado em relação do eletrodo normal de hidrogênio (NHE), Equações 5, 6 e 7 [16,17]:



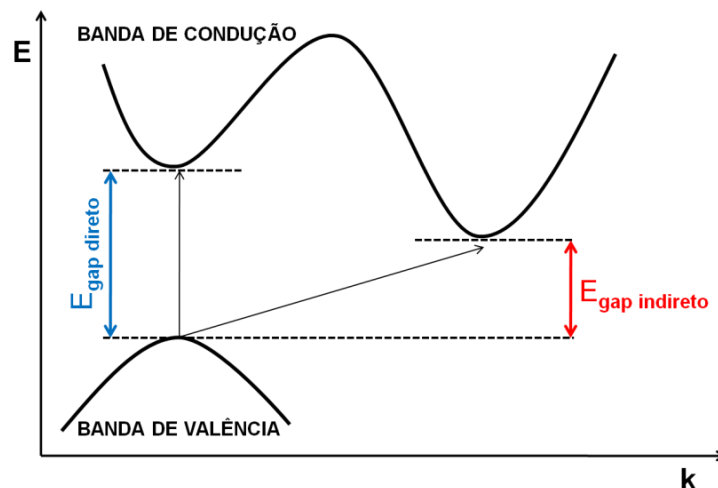
$$E^\circ_{\text{global}} = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) - E^\circ(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad (7)$$

Entretanto, levando em consideração a recombinação de pares elétron-buraco fotoexcitados e as imperfeições dos dispositivos, tais como o contato e as resistências dos eletrodos, o sobrepotencial aplicado deve ser cerca de 2 V [18]. Considerando um sistema ideal, onde todas as correntes que fluem através do circuito externo são oriundas da reação de decomposição da água, a eficiência de conversão de um sistema PEC pode ser calculada utilizando a seguinte expressão [3,16].

$$\eta_{\text{STH}} = j (V_{\text{redox}} - V_{\text{B}}) / P_{\text{luz}} \quad (8)$$

Onde  $j$  corresponde à densidade de fotocorrente gerada pelo sistema,  $P_{\text{luz}}$  é a intensidade de luz incidente,  $V_{\text{redox}}$  é o potencial necessário para decomposição da água e  $V_{\text{B}}$  é a voltagem que pode ser adicionada em série com dois eletrodos para auxiliar a fotoeletrolise [3,16].

Conforme abordado anteriormente, a absorção de luz por um semicondutor resulta na geração de pares elétrons-buraco. Esse processo envolve a absorção óptica de um fóton de energia pelo gap do material, e pode ser descrito em termos de um coeficiente de absorção ( $\alpha$ ), que é função do comprimento de onda da luz. A transferência de elétrons da banda de valência para de condução pode ocorrer por meio de transições diretas e indiretas (Figura 4), dependendo da estrutura cristalina do material [17].



**Figura 4.** Gráfico da energia ( $E$ ) em função do vetor de onda  $K$  com a representação esquemática das transições: direta e indireta.

Considerando o gráfico da energia em função de um vetor de onda  $k$  (Figura 4), a transição direta ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão localizados no mesmo vetor de onda  $k$ . Essa transição é representada verticalmente, pois o elétron é transferido para banda de condução com conservação do seu momento angular. Por outro lado, se o mínimo da banda de condução não está diretamente acima do máximo da banda de valência, a transição é chamada de indireta. Nesse caso, a transferência de um elétron é associada a uma mudança no seu momento angular e a transição pode ser descrita por uma direção oblíqua, já que as extremidades das bandas de valência e condução não coincidem. Essa mudança na direção do vetor  $k$  está associada à excitação de um fônon que provoca uma perda de energia. Por conta disso, a transição indireta, também conhecida como transição proibida, tem sempre menor energia que a transição direta [17,21].

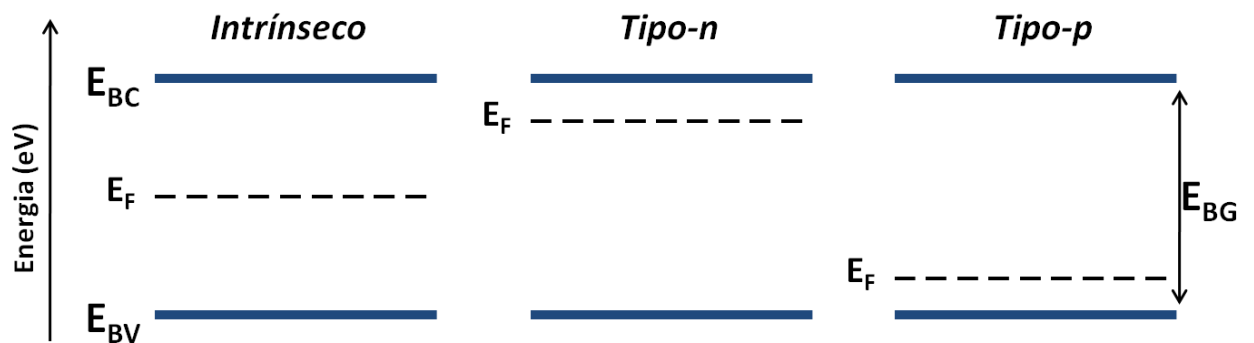
## 1.2. Semicondutores

No caso dos semicondutores, a estrutura de bandas é composta por uma banda de valência completamente preenchida por elétrons e uma banda de condução vazia, entre elas existe um espaçamento que envolve uma diferença de energia, chamada de energia da banda gap. Essa diferença corresponde a



quantidade de energia que o elétron necessita para ser transferido da banda de valência para de condução e se tornar livre. O nível de Fermi para estrutura de banda desses materiais está situado na região central do espaçamento entre as bandas [22].

A condutividade elétrica dos semicondutores é intermediária entre a dos condutores e a dos isolantes, variando entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4} (\Omega.m)^{-1}$  a  $25^{\circ}C$ . Entretanto, as propriedades elétricas desses materiais são fortemente sensíveis à presença de impurezas, mesmo que em concentrações muito reduzidas. Nesse contexto, alguns semicondutores possuem um comportamento elétrico associado à estrutura eletrônica do material puro, chamado de semicondutor intrínseco. Em outros casos o semicondutor é extrínseco (Tipo-n e Tipo-p), pois esse comportamento está associado à presença de impurezas, conhecidas como dopantes [22,23]. A Figura 4 ilustra uma representação esquemática da estrutura de bandas de energia para materiais que exibem semicondução intrínseca e extrínseca.



**Figura 5.** Representação esquemática dos níveis de energia das bandas de um semicondutor intrínseco e extrínseco (Tipo-n e Tipo-p).

Nos semicondutores intrínsecos, cada elétron que é excitado para banda de condução ( $E_{BC}$ ) resulta em um estado eletrônico vazio na banda de valência ( $E_{BV}$ ) que pode ser tratado como uma partícula carregada positivamente, chamada de buraco. Nesse caso o número de portadores de carga negativa (elétrons) é igual ao número de portadores de carga positiva (buracos) e o nível de Fermi fica na região central entre as bandas (Figura 5). Em um semicondutor extrínseco Tipo-n, uma impureza doadora é introduzida e nenhum buraco correspondente à excitação eletrônica proveniente desse nível doador é criado na banda de valência. A energia

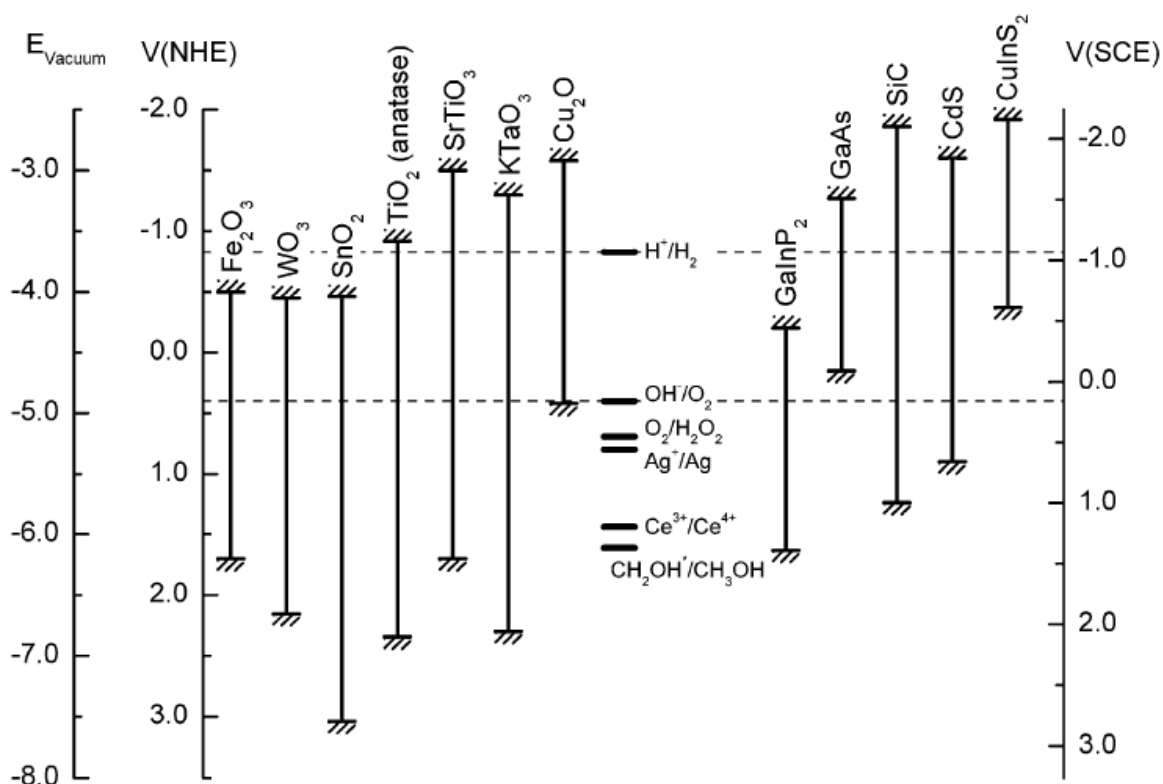
térmica disponível à temperatura ambiente é suficiente para excitar um grande número de elétrons a partir dos estados doadores. As transições intrínsecas também ocorrem, mas não são determinantes para condução, já que o número de elétrons é superior ao número de buracos. Por conta do estado doador criado no semicondutor Tipo-n, o nível de Fermi ( $E_F$ ) é deslocado para próximo da banda de condução (Figura 5). No caso dos semicondutores do Tipo-p uma impureza aceptora é introduzida no espaçamento entre as bandas próximo a banda de valência. Como consequência, o nível de Fermi ( $E_F$ ) é posicionado próximo a banda de valência (Figura 5) e nesse caso os buracos são os portadores de carga majoritários [22,23].

Desde o estudo pioneiro com o óxido de titânio para aplicação em sistemas fotoeletroquímicos do tipo PEC [20,24-26], vários materiais têm sido investigados para esta finalidade. Dentre estes, os óxidos semicondutores têm despertado grande interesse da comunidade científica, pois representam uma das classes mais abundante e diversificada de materiais, principalmente em termos de estrutura eletrônica e de propriedades físicas, químicas e estruturais [27]. O ZnO [28-31], WO<sub>3</sub> [32], SnO<sub>2</sub> [33], e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19,24,25,34,35] são exemplos dos semicondutores dispositivos voltados para conversão de energia solar em hidrogênio, como PEC's.

Um semicondutor ideal para fotoeletrólise da água deve atender alguns requisitos, tais como: eletroquimicamente estável com resistência a corrosão em solução aquosa, banda de condução a um nível de energia acima do potencial de desprendimento de H<sub>2</sub> e de valência com energia inferior ao potencial de formação de O<sub>2</sub>, transporte de carga eficiente, o material deve apresentar o mínimo de defeitos para diminuir a recombinação do elétron-buraco, baixo custo e precisa de uma forte absorção da luz solar na região do visível [1,3,18,36-38].

A resistência à corrosão em solução aquosa é um dos requisitos que limita a utilização de muitos materiais como fotoanodos. Grande parte dos semicondutores como o Si, GaAs, CdS, entre outros, tendem a dissolver-se em solução aquosa formando uma fina camada de óxido que impede a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito [3]. No entanto, se as reações de transferência de carga que ocorrem nessa interface são mais rápidas que a decomposição do fotoanodo, a fotocorrosão é impedida. Isso acontece, por exemplo, com o TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que são muito estáveis em uma ampla faixa de valores de pH, possibilitando a oxidação da molécula de água a partir dos buracos fotogerados [39,40]. Outro requisito

importante é a posição das bandas de valência e condução em relação aos potenciais de oxidação e redução da molécula de água. Considerando o eletrodo reversível de hidrogênio como referência, a Figura 6 mostra que a maioria dos semicondutores de óxidos metálicos é capaz de promover a oxidação, mas não à redução da molécula de água [20]. Nesse caso, é necessária a aplicação de uma tensão externa para auxiliar a reação de redução e gerar  $H_2$ . Entre os materiais contidos na Figura 6, o  $SrTiO_3$  mostrou-se capaz de evoluir oxigênio e hidrogênio na ausência de uma voltagem externa, mas com baixa eficiência devido a sua grande banda gap [3,41].



**Figura 6.** Posição das bandas de energia em relação aos potenciais de oxidação e redução da água para diversos semicondutores a pH 14 [3].

Muitos materiais apresentam transporte de carga eficiente na interface eletrodo/eletrólito. Porém, em alguns casos, a ausência desse requisito é responsável pela baixa eficiência na conversão de energia. Um dos principais aspectos associados a essa questão é a presença de defeitos na estrutura do material que podem atuar como centros de recombinação. Dentre os diversos semicondutores

estudados até o momento, nenhum preenche todos os requisitos simultaneamente para que uma eficiência de conversão satisfatória seja atingida.

Alguns progressos na produção de hidrogênio têm sido alcançados com a utilização de materiais nanoestruturados, principalmente por conta de suas propriedades físicas e químicas únicas em comparação com materiais bulk. Essas propriedades podem ser melhoradas ou até mesmo adquiridas quando um material é reduzido para nanoescala [1,18]. Vários fatores estão associados ao interesse nesses materiais, como por exemplo, a grande área superficial presente nas nanoestruturas facilita a ocorrência das reações redox, isso pode ajudar a elevar significativamente a eficiência [42]. Suas pequenas dimensões reduzem a distância para difusão dos buracos até o eletrólito diminuindo as recombinações entre os pares elétrons-buraco [18]. As propriedades ópticas e eletrônicas dos nanomateriais podem ser manipuladas pela variação controlada de sua estrutura (o gap de nanocristais semicondutores pode ser ajustado variando seu tamanho para aumentar a absorção de luz no espectro solar) [27]. Algumas estratégias sintéticas possibilitam o crescimento de nanomateriais de um único cristal em diferentes substratos conferindo alta qualidade ao material, podendo minimizar a recombinação [18,34,43]. Com essas vantagens potenciais, fotoanodos nanoestruturados poderiam alterar radicalmente o design das PEC's e melhorar a eficiência de conversão de energia solar de hidrogênio [18].

Além da recombinação de elétrons fotogerados com os buracos, a eficiência dos dispositivos PEC tem sido limitada pela absorção ineficiente da luz solar por parte de alguns semicondutores. A maior parte da radiação solar corresponde a região do visível. Nesse sentido, a busca por um material semicondutor que combine estabilidade, absorva nessa região e apresente banda gap adequada despontou [25,44]. O óxido de ferro tem se mostrado uma excelente alternativa desde o trabalho inicial usando  $\text{TiO}_2$ .

### **1.3. Óxido de ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hematita)**

O ferro é um componente do grupo de elementos dos metais de transição. Na natureza, esse elemento é encontrado na forma de diversos compostos químicos, pois se apresenta como um cátion bi ou trivalente que pode combinar-se facilmente com o oxigênio, originando diferentes óxidos. Entre estes, o óxido de ferro mais

comumente formado corresponde à forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , existente na forma amorfa e nas fases polimórficas alfa, beta, épsilon e gama. Embora muitas espécies sejam classificadas como óxidos de ferro, apenas a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são de fato óxidos, correspondendo às principais formas encontradas na natureza. No entanto, hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) e óxi-hidróxido ( $\text{FeOOH}$ ) também são amplamente utilizados, principalmente como precursores de óxidos puros ou complexos [45].

Dentre as várias fases do óxido de ferro, a fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) apresenta algumas propriedades que favorecem a conversão de energia solar. Por apresentar boa estabilidade eletroquímica em solução aquosa, estreita banda gap (2,0 - 2,2 eV) capaz de absorver intensamente na região do visível em comprimentos de onda inferiores a 600 nm e por ser abundante, esse material tem sido amplamente utilizado como fotoanodo para fotoeletrólise da molécula de água de maneira promissora em relação à demanda mundial [24,25,37,44,46,47]. Como desvantagem, esse óxido possui uma banda de condução em um nível abaixo dos potenciais de redução do hidrogênio e necessita de uma polarização elétrica externa para auxiliar a reação de redução, essa tensão pode ser fornecida por uma célula de estrutura tandem [3,25,26,48]. Esse tipo de célula corresponde à junção de duas células, onde uma é capaz de transformar diretamente a energia solar em energia elétrica para auxiliar a outra destinada produção de hidrogênio. Estima-se que a capacidade teórica de conversão desse tipo de célula é cerca de 20 % [44].

O valor teórico máximo de eficiência de conversão de energia solar em energia química utilizando a hematita como fotoanodo é próximo de 13 %, porém na prática esse valor é muito menor [24,48]. Essa discordância entre o valor teórico e prático está relacionada a vários aspectos, tais como: uma reação superficial de baixa velocidade, o pequeno coeficiente de elétrons fotoexcitados, além da captura deles por defeitos presentes na estrutura cristalina do material (sítios deficientes de oxigênio) e a rápida recombinação do par elétron-buraco, devido ao curto comprimento de difusão da carga positiva (2 a 4 nm) [49]. Por conta da baixa mobilidade do buraco e da cinética de reação, uma das soluções para melhorar a eficiência de conversão de energia de fotoanodos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é a fabricação de filmes nanoestruturados [26,34,44].

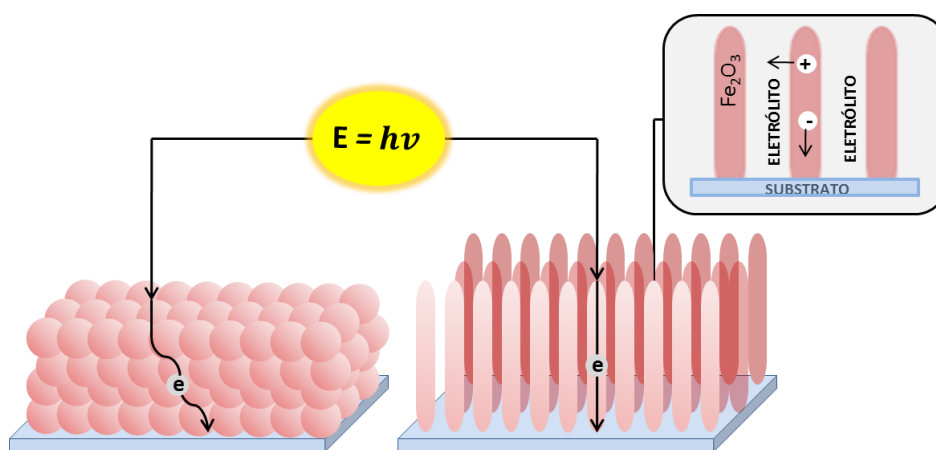
Muitos trabalhos reportam que os filmes ultrafinos podem melhorar a cinética da reação, devido ao aumento da área de reação interfacial e evitar a recombinação do elétron com o buraco, por conta da redução do percurso de difusão do buraco até a superfície do material nanoestruturado [6,24,26].

Souza e colaboradores, em um trabalho utilizando filmes nanoestruturados de hematita com diferentes espessuras, mostraram que as propriedades ópticas e fotoeletroquímicas desses filmes são altamente influenciadas pela espessura [24]. Segundo os autores, quanto menor a espessura do filme maior o coeficiente de absorção óptica independentemente do comprimento de onda em questão. Como os filmes mais finos apresentam elevado coeficiente de absorção, esperar-se-ia que estes apresentassem maior densidade de fotocorrente. No entanto, a fotocorrente aumenta à medida a espessura é aumentada, pois o filme mais fino engloba processos de recombinação elétron-buraco mais acentuados que o filme mais espesso, isso ocorre provavelmente pela forte interação entre o filme e o substrato. Esse estresse induzido ocasiona defeitos na estrutura cristalina do filme de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , acentuando os processos de recombinação. Esse aspecto pode explicar o aumento na densidade de fotocorrente quando se introduz uma fina camada entre o filme e o substrato para diminuir o estresse gerado entre eles, reduzindo a quantidade de defeitos [24,44]. Em outro trabalho, realizado por Le Formal e colaboradores, foi comprovado que o coeficiente de absorção óptica e a densidade de fotocorrente podem ser melhorados com a utilização de filmes com espessura reduzida, desde que o estresse induzido entre o filme e o substrato seja controlado.

Recentemente, algumas estratégias têm sido desenvolvidas para obtenção de nanoestruturas de hematita que sejam eficientes para conversão de energia. Dentre estas, podemos destacar as várias rotas sintéticas que estão sendo utilizadas. A síntese de filmes finos nanoestruturados de hematita foi primeiramente relatada por Bard e Hardee por meio do método de deposição química de vapor (CVD) [50,51]. No entanto, outros métodos têm sido empregados para fabricação desse material, tais como sputtering [52], spray pirólise ultra-sônica (USP) e spray pirólise convencional (SP) [26,48], deposição química de vapor a pressão atmosférica (APCVD) [6,44], oxidação térmica [53], sol-gel [25] e hidrotermal [34,49].

Uma metodologia promissora é a hidrotermal, pois possibilita a obtenção de filmes de hematita na forma de nanobastões (nanorods) em uma única etapa,

utilizando um sistema sem muita complexidade e que envolve baixa temperatura. Visando a melhoria da fotoconversão de filmes de hematita, Niclas Beermann e colaboradores [42] utilizaram essa técnica para demonstrar que filmes finos com orientação controlada em comparação com nanopartículas esféricas permitem um transporte mais eficiente de elétrons e reduzem as perdas por recombinação no contorno do grão, Figura 7.



**Figura 7.** Esquema do transporte de elétrons em um filme composto por nanopartículas esféricas e outro com uma nanoestrutura orientada (nanobastões) perpendicularmente ao substrato condutor.

Como já foi abordado, o curto percurso de difusão dos buracos é um dos principais fatores que ocasionam uma baixa fotoresposta para filmes de hematita utilizados como fotoanodos. Esse problema pode ser contornado pela utilização de eletrodos formados por nanoestruturas 1D orientadas perpendicularmente em relação ao substrato, Figura 7. Quando os nanorods possuem um raio menor que o comprimento de difusão do buraco na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a fotoresposta pode ser consideravelmente melhorada, já que o contato da carga positiva com o eletrólito é facilitado e conseqüentemente, a recombinação é minimizada [18,24,42]. Além disso, esse tipo de estrutura melhora a cinética da reação, devido ao aumento da área de reação interfacial. Em resumo, filmes finos com orientação controlada em comparação com nanopartículas esféricas permitem um transporte mais eficiente de elétrons e reduzem as perdas por recombinação no contorno do grão [42]. É

importante ressaltar que os nanorods também oferecem vantagens para outros semicondutores, como por exemplo, a titânia [54] e o óxido de zinco [31].

Outra estratégia para melhorar a atividade da fotocorrente consiste na dopagem de nanoestruturas. O dopante pode produzir níveis eletrônicos no gap dos semicondutores, intensificando a absorção da luz visível. A combinação de semicondutores de óxidos metálicos com outros elementos ou compostos melhora o desempenho desses materiais na fotoeletrolise da água. As propriedades dos nanomateriais podem ser aprimoradas pela adição de íons metálicos como platina [55], ferro [56] e prata [57] ou de espécies não metálicas como carbono [58], enxofre [59] e silício [25,60]. Fotoanodos de óxido de ferro dopadas com silício tiveram sua eficiência de conversão melhorada, pois esse íon não metálico atua como um dopante tipo n elevando a condutividade elétrica e levando a formação de nanoestruturas de hematita com ramificações dendríticas que aumentam a área de superfície reacional do fotoanodo e minimiza a recombinação de elétrons e buracos [18,25].

Os semicondutores nanoestruturados são muito promissores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos destinados a conversão de energia. No entanto, muitos progressos ainda são necessários para que se consiga uma conversão eficiente e correspondente à demanda mundial. A estratégia empregada nesse trabalho baseia-se no método PBM (Vayssieres e colaboradores) [34,43], uma técnica relativamente simples que permite o crescimento orientado de nanobastões de óxido de ferro monodisperso. Esse processo em que o material é diretamente depositado sobre o substrato permite controlar a forma e orientação dos cristalitos, a partir do controle termodinâmico e da cinética de nucleação e crescimento dos materiais. Além disso, aspectos como morfologia e fase cristalográfica podem ser manipulados [34].



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Sintetizar e caracterizar nanoestruturas 1D de óxido de ferro crescidas em substratos condutores de FTO ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

### **2.2. Específicos**

- Sintetizar filmes nanoestruturados orientados de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) pelo método hidrotermal;
- Avaliar as propriedades ópticas das nanoestruturas a partir do espectro na região do UV- visível;
- Identificar a estrutura dos filmes por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção de raios X (XANES);
- Avaliar os aspectos morfológicos por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM);
- Estudar as propriedades fotoeletrocatalíticas dos filmes utilizando técnicas eletroquímicas;
- Quantificar a geração de fotocorrente sob iluminação usando um simulador de luz solar com filtro AM 1.5 Global.

### 3. METODOLOGIA

A parte experimental do trabalho foi dividida em duas etapas, a primeira envolveu a síntese dos filmes nanoestruturados orientados de óxido de ferro sobre os substratos de FTO (óxido de estanho dopado com flúor  $R_{\Omega} = 10-15 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , Flexitec). A segunda etapa correspondeu à caracterização dos filmes por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção de raios X (XANES), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e técnicas eletroquímicas, como a voltametria cíclica (CV) e linear (LV). Essas caracterizações foram realizadas utilizando a infraestrutura do Grupo de Materiais e Métodos Avançados (GM<sub>2</sub>Av), da Central Multiusuários (CEM) da Universidade Federal do ABC e do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas, Brasil). Os resultados de HRTEM foram obtidos com o apoio de colaboradores da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC).

#### 3.1. Síntese

##### 3.1.1. Tratamento dos substratos

Para os filmes sintetizados apresentarem homogeneidade e aderência sobre o substrato de FTO, este foi submetido a um tratamento térmico a 500 °C por uma hora. Esse procedimento reduz o estresse entre o filme e o substrato, garantindo a estabilidade das nanoestruturas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Após este procedimento, os substratos passaram por um processo de limpeza em acetona fervente para eliminar quaisquer impurezas que pudessem comprometer a qualidade dos filmes produzidos.

##### 3.1.2. Síntese dos filmes nanoestruturados orientados de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Os filmes nanoestruturados orientados de óxido de ferro foram preparados com base no método PBM (*"purpose built materials"*) [43]. Neste trabalho foram sintetizados filmes, tanto seguindo a metodologia original, como também alterando alguns parâmetros. As principais diferenças em relação ao trabalho pioneiro foram o tempo de permanência dos substratos nas condições hidrotermais e a temperatura de tratamento térmico dos filmes. Além disso, o processo de limpeza e tratamento

térmico do substrato de FTO discutido na seção anterior foi fundamental para obtenção de filmes com boa qualidade. O método PBM consiste na preparação de uma solução aquosa  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto de ferro III (Mallinckrodt 97 - 102%) e  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrato de sódio (Merk 99,5 %) com pH 1,5 controlado pela adição de ácido clorídrico (Nuclear 36,5 - 40%). Substratos condutores de FTO foram presos em um suporte de teflon e imersos na solução contida em um frasco de alta pressão de 100 mL. Esse sistema foi submetido à síntese hidrotermal em uma estufa (Nova Ética, série 400) a  $100^\circ\text{C}$  durante seis horas. Posteriormente, os filmes obtidos são limpos com água para remoção de resíduos excedentes dos sais presentes na solução. Essas nanoestruturas provenientes do tratamento hidrotermal correspondem a uma mistura de fase óxi-hidróxido de ferro identificada pela técnica de DRX, e foram tratadas termicamente a diferentes temperaturas com auxílio de uma mufla (EDG 1800). A Figura 8 ilustra o procedimento empregado para obtenção dos filmes.



**Figura 8.** Procedimento realizado para obtenção dos filmes de óxido de ferro com imagens do substrato de FTO, autoclave contendo a solução precursora para síntese, estufa e mufla.

A Tabela 1 ilustra os filmes de óxido de ferro obtidos após seis horas de síntese hidrotermal e tratados a diferentes temperaturas por uma hora com uma taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C}$  por minuto.

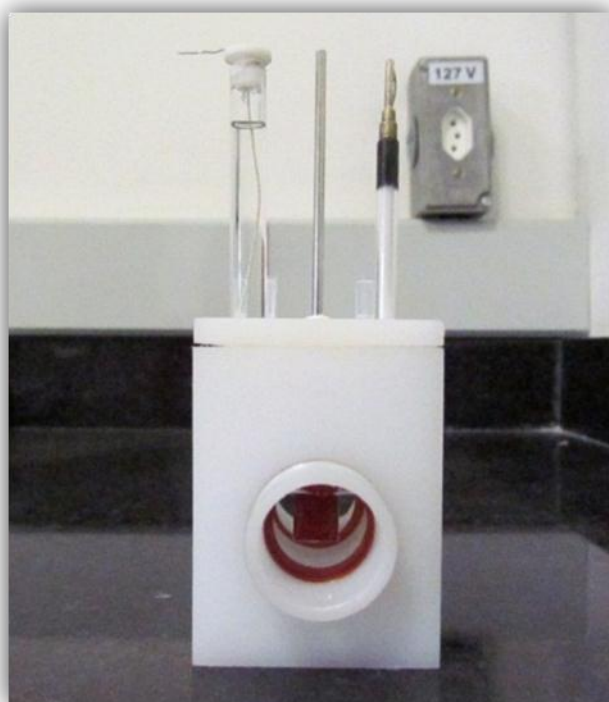
**Tabela 1.** Filmes de óxido de ferro obtidos via tratamento hidrotermal por 6 horas e térmico a diferentes temperaturas.

<b>Eletrodos</b>	<b>Temperatura de tratamento térmico</b>
FTO-FeOOH	-
FTO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A	390 °C
FTO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B	450 °C
FTO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	530 °C

### 3.2. Caracterização

As fases cristalinas das nanoestruturas de óxido de ferro foram identificadas por difração de raios X (Rigaku D-Max 200, utilizando radiação  $K\alpha$  do Cu) em um intervalo  $2\theta$  variando entre 20° e 70° com passos de 0,02° medidos a cada 12 s. As características estruturais também foram avaliadas por XANES no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas, Brasil) utilizando a linha XAFS2 na faixa de 7100 a 7600 eV com passos de 0,2 eV. Os espectros dos filmes foram obtidos na borda do Fe-K no modo fluorescência. A morfologia e espessura dos filmes de óxido de ferro foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, Zeiss, Supra 35). A fim de ter imagens dos nanocristais formados foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM). Os nanocristais foram cuidadosamente raspados do substrato com uma pinça de silicone, e o material coletado foi disperso em álcool. Após esse procedimento, duas gotas da suspensão foram colocadas em uma grade de carbono revestido com cobre. Para isso foi utilizado um microscópio TECNAI F20 (Hillsboro, OR) operando com um feixe de elétrons com 200 kV. A caracterização óptica dos filmes foi realizada utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 50 em um intervalo de 200 a 800 nm. Para caracterização eletroquímica dos filmes foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica (CV) e linear (LV). Esse estudo foi realizado em uma cela eletroquímica convencional com três eletrodos (Figura 9) acoplada a um potenciostato/galvanostato  $\mu$ Autolab III. Para obter os voltamogramas, os filmes de

FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram utilizados como eletrodos de trabalho (1,0 cm<sup>2</sup> de área), Ag/AgCl em solução saturada de KCl como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra eletrodo (0,25 cm<sup>2</sup> de área). Soluções aquosas de NaOH (Vetec 99%) e KCl (Vetec 99 - 100,5%) foram utilizadas como eletrólito, pH 13,6 e 7,0 respectivamente. Antes de realizar as medidas eletroquímicas, o oxigênio contido no interior da cela foi removido pela passagem de gás nitrogênio. Para medir a densidade de fotocorrente gerada realizou-se uma voltametria linear na região de potencial entre -0,4 e 0,8 V a uma velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>. A fonte de luz foi uma lâmpada de xenônio de 450 W (Osram, livre de ozônio) com filtro AM 1.5 e a intensidade de luz fixada em 100 mW.cm<sup>-2</sup>. A cela eletroquímica ilustrada na Figura 9 é adequada para caracterização fotoeletroquímica, pois possui janelas de quartzo que não interferem na passagem da luz.

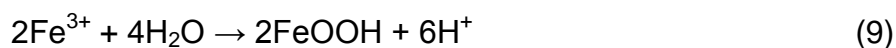


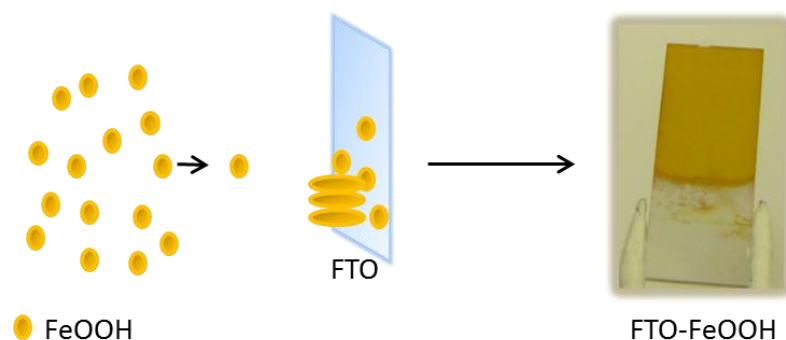
**Figura 9.** Cella eletroquímica convencional com três eletrodos, janelas em quartzo e orifícios para entrada e saída de gás. Desenvolvido pelo GM<sub>2</sub>Av com apoio da CEM.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Formação dos nanobastões sobre o substrato de FTO

A metodologia PBM foi escolhida neste trabalho por proporcionar o crescimento de nanoestruturas 1D (nanobastões) de óxidos metálicos em diferentes substratos [34,43,61]. O método permite o crescimento orientado de nanobastões de óxido de ferro em substratos condutores de FTO. No caso particular deste óxido, a energia interfacial entre os cristais e a solução é geralmente maior do que a energia entre os cristais e o substrato. Essa diferença de energia do sistema não favorece a deposição do material sobre o FTO. Entretanto, as condições hidrotermais aliadas a uma concentração adequada dos precursores garantem a formação de núcleos no substrato com direções preferenciais de cristalização, permitindo assim o crescimento de monocristais na forma de bastões perpendiculares ao substrato. Alguns parâmetros, como o controle da força iônica e do pH do meio, são extremamente importantes para formação dos nanobastões no FTO. O nitrato de sódio presente na solução precursora é utilizado para aumentar a força iônica, já que a concentração analítica do sal de ferro precursor é baixa. O ácido clorídrico garante o controle do pH, evitando a precipitação das partículas antes que ocorra nucleação no substrato e garantindo a formação do filme. Dessa maneira, a redução do pH em um meio com força iônica elevada favorecerá a formação de nanopartículas e uma nucleação heterogênea na superfície do substrato. Entretanto, devido a maior tensão interfacial entre os cristais e a solução, a nucleação no substrato poderá ocorrer em menor proporção [34]. A Figura 10 ilustra um esquema de formação dos nanobastões de óxido de ferro, considerando um sistema em condições hidrotermais. O filme de coloração amarela (FTO-FeOOH) ilustrado na Figura 10 corresponde à fase óxi-hidróxido de ferro, obtida após seis horas de tratamento hidrotermal, Equação 9:



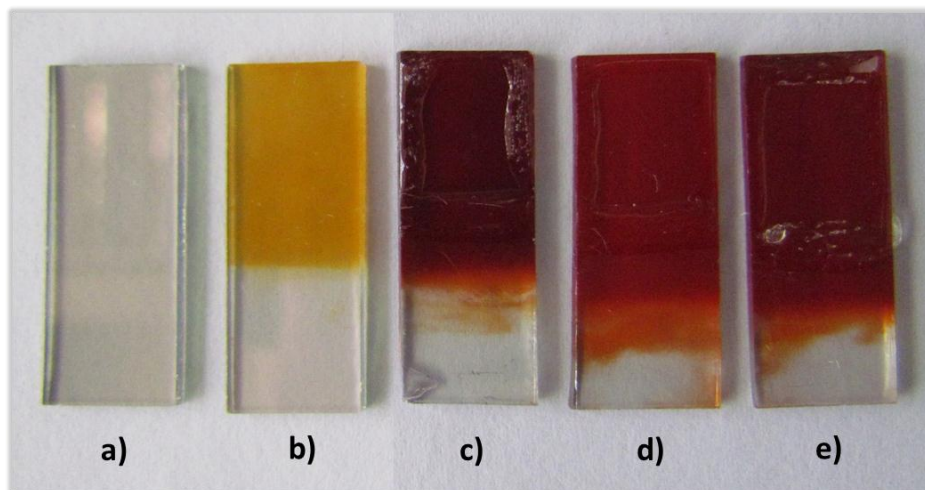


**Figura 10.** Formação dos nanobastões de óxido de ferro no substrato de FTO em condições hidrotermais.

Seguindo o esquema acima ilustrado (Figura 10), foram sintetizadas diversas amostras de FTO-FeOOH. Essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico por uma hora em diferentes temperaturas, com o intuito de se obter a fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) do óxido de ferro. A Figura 11 ilustra o substrato de FTO e os filmes de óxido de ferro obtidos antes e após o tratamento térmico a diferentes temperaturas. A formação da fase hematita ocorre através da eliminação de água devido ao aquecimento, Equação 10:



É interessante ressaltar que o tratamento térmico é um processo utilizado apenas para obtenção da fase desejada, promovendo somente a eliminação de água e não interferindo na formação dos nanobastões. Este aspecto será discutido na próxima seção por meio do estudo morfológico utilizando HRTEM. Na Figura 11, comparando com o substrato de FTO (Figura 11a) com os filmes formados sobre o mesmo (Figura 11b, 11c, 11d, 11e) é evidente a formação de filmes com boa homogeneidade sobre este substrato. Isso confirma que o processo de limpeza e tratamento térmico realizado no substrato antes da síntese garante a aderência das nanoestruturas, possivelmente pela redução da energia na interface entre as camadas de FTO e de óxido de ferro nucleado (substrato/filme).

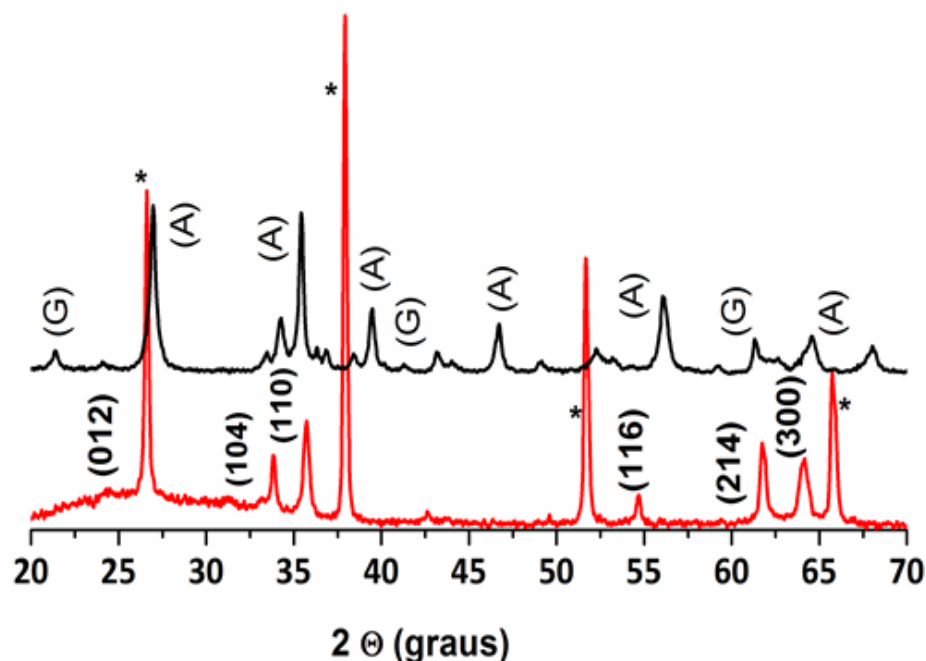


**Figura 11.** Imagem do substrato de FTO e dos filmes de óxido de ferro: **a)** FTO **b)** FTO-FeOOH **c)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **d)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B **e)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C.

#### **4.2. Estudo estrutural e morfológico**

As informações a respeito da fase cristalográfica dos filmes foram obtidas por difração de raios X. A Figura 12 ilustra os difratogramas dos filmes de óxido de ferro na forma de filmes finos sintetizados pelo método hidrotermal, antes e após o tratamento térmico a 390 °C. Pela técnica de DRX não foram observadas mudanças significativas no perfil cristalográfico e nem a presença de fases adicionais para os filmes tratados termicamente a diferentes temperaturas.





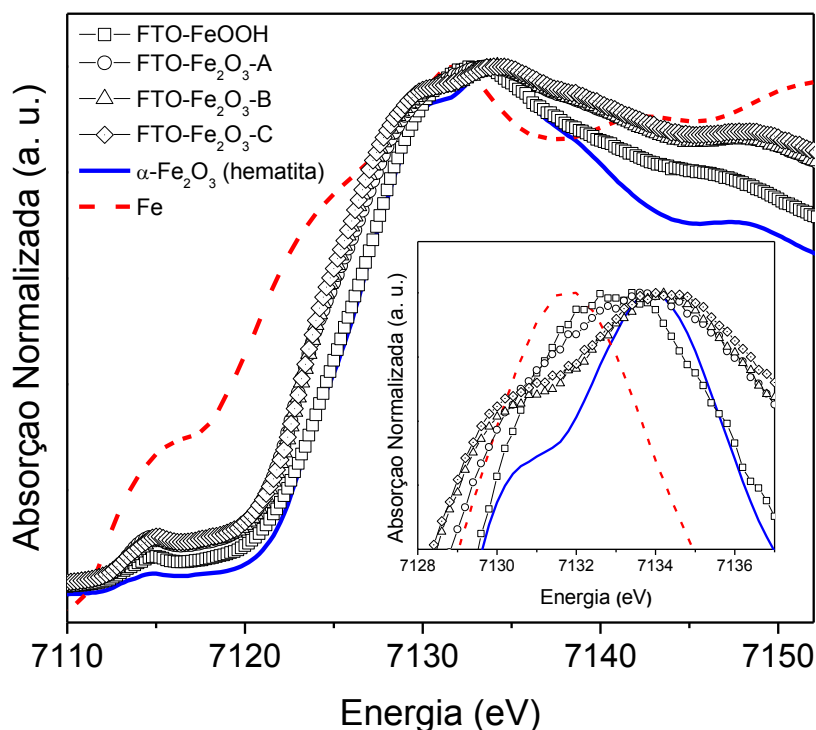
**Figura 12.** Difratomogramas dos filmes de óxido de ferro em substratos condutores de FTO. Filme FTO-FeOOH (Difratograma preto). Filme de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (Difratograma vermelho).

De acordo com a Figura 12, o difratograma representado pela linha preta corresponde a uma mistura de fases de óxido de ferro hidratado (óxi-hidróxidos), onde os picos indicados pelas letras G e A são das fases goetita e acaganeíta, respectivamente. Pelo difratograma representado em vermelho, não foi possível identificar a presença de outras fases, além da fase hematita do óxido de ferro obtida após o tratamento térmico. Os picos característicos da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram identificados utilizando a ficha JCPDS como referência e correspondem aos planos cristalinos (012), (104), (110), (116), (018), (214) e (300). Os picos identificados por um asterisco na Figura 10, são atribuídos ao óxido de estanho (fase cassiterita, SnO<sub>2</sub>), pois as amostras analisadas foram obtidas sobre o substrato condutor de FTO (SnO<sub>2</sub>:F).

A difração de raios X indicou a predominância da reflexão (110), também observada para filmes de hematita obtidos por outras metodologias [24,62]. Essa reflexão indica uma forte tendência de orientação na direção [110], eixo vertical ao substrato. Como já é bem estabelecido na literatura, a hematita apresenta uma condutividade fortemente anisotrópica no plano basal (001) [62]. É também bastante

conhecido que o fato dos nanobastões apresentarem orientação preferencial nesse plano poderá facilitar a coleta de elétrons no substrato, diminuindo as taxas de recombinação e favorecendo a fotooxidação.

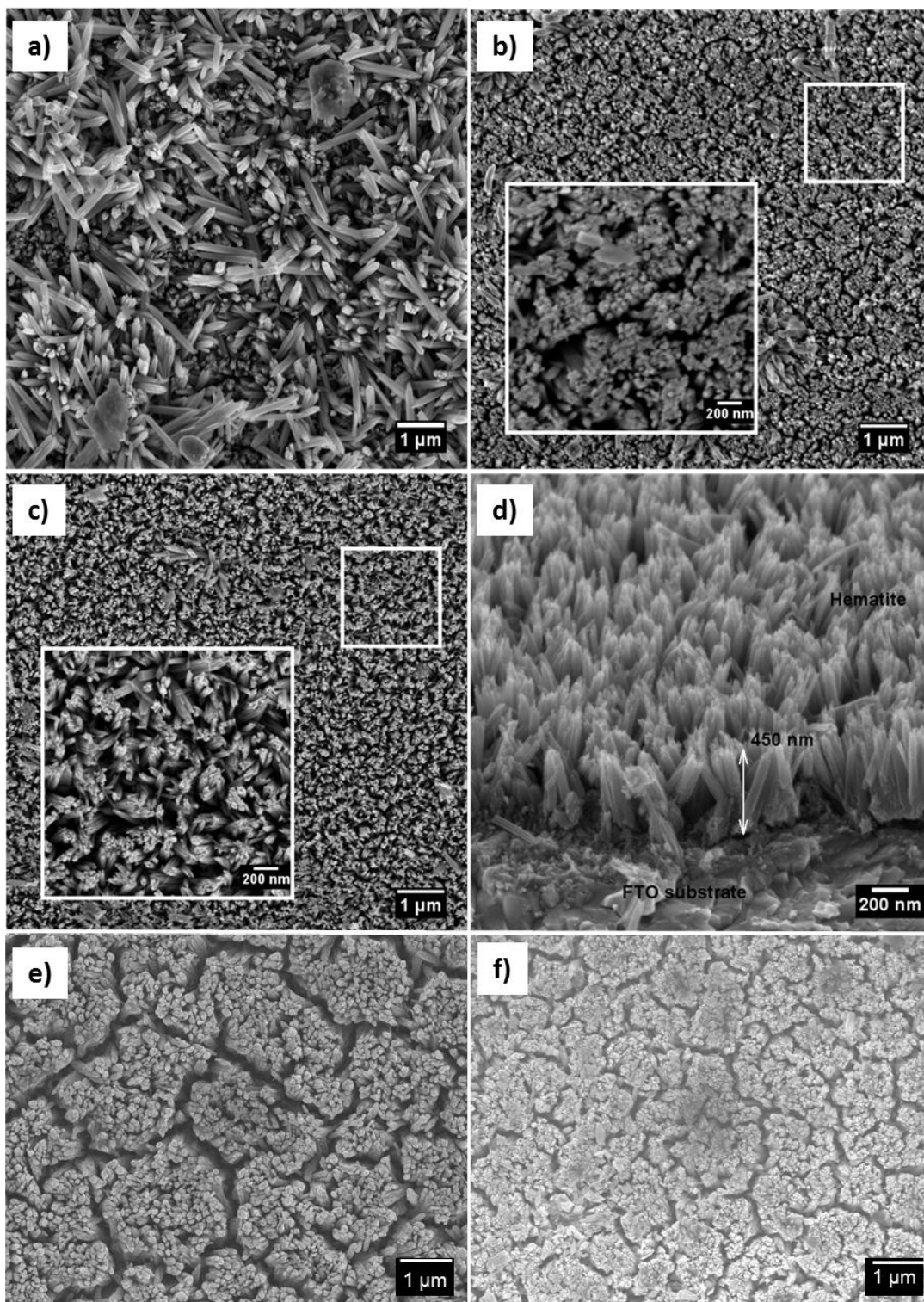
Um dos aspectos relevantes neste trabalho é o interesse na obtenção da fase hematita, já que essa fase do óxido de ferro apresenta boa propriedade catalítica, podendo favorecer a fotoeletrolise da água. Pela técnica de DRX o perfil do difratograma dos filmes de óxido de ferro tratados em diferentes temperaturas foi mantido e nenhum pico adicional foi observado no intervalo de  $2\theta$  estudado. Com intuito de confirmar os resultados de DRX, a evolução das transições de fase dos filmes de óxido de ferro na fase oxí-hidróxido para fase hematita em função do aumento da temperatura de tratamento térmico foi monitorada utilizando a técnica de XANES no LNLS. A Figura 13 ilustra os espectros de XANES na borda K-Fe dos filmes obtidos antes e após tratamento térmico (modo fluorescência), para efeito de comparação foram incluídos espectros das amostras de Fe metálico e pós de óxido de ferro na fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  feitos no modo de transmissão.



**Figura 13.** XANES na borda K-Fe dos filmes de óxido de ferro obtidos antes e após tratamento térmico a diferentes temperaturas (modo de fluorescência). Os espectros do Fe e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (modo de transmissão) foram incluídos para melhor comparação.

De acordo com a Figura 13, todas as amostras apresentaram uma pequena pré-borda em torno de 7115 eV, com exceção para o ferro metálico que apresentou uma pré-borda muito maior. A inserção no gráfico da Figura 13 destaca presença de um pico máximo em regiões de mais alta energia para as amostras de óxido de ferro em comparação com o pico que aparece para a amostra de ferro metálico. As amostras na forma de filme apresentam um pico com absorção máxima situado na região entre as energias das amostras do Fe metálico e da hematita utilizada como referência ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Conforme os espectros das amostras dos filmes de FTO-FeOOH e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (Figura 13), esse pico de absorção máxima é deslocado para uma energia mais baixa (~7133 eV) em relação ao pico observado para amostra de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  utilizada como referência (~7135 eV). Considerando este aspecto, nota-se que o perfil do espectro do filme tratado a menor temperatura (FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A) se assemelha mais ao espectro do filme como preparado (FTO-FeOOH) do que ao espectro da amostra de hematita utilizada como referência. Dessa forma, a amostra tratada a 390 °C corresponde a uma mistura de fases, ou seja, essa temperatura de tratamento não é suficiente para obtenção da fase hematita pura e a presença da fase hidratada do óxido de ferro (FeOOH) não pode ser descartada. As amostras de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C possuem um espectro muito semelhante ao da amostra  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de referência, nos levando a conclusão que para se obter fase hematita pura nos filmes sintetizados pelo método PBM, a temperatura de tratamento térmico deve ser superior a 450 °C. Nesse caso, nos filmes submetidos a temperaturas de 450 e 530 °C, a estrutura cristalina é basicamente formada pela fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Além da obtenção da fase hematita pura, os aspectos morfológicos dos filmes são extremamente importantes para utilização destes como fotoanodos para fotoeletrolise da água. Neste trabalho, a morfologia dos filmes foi analisada pela técnica de FEG-SEM. A Figura 14 ilustra as imagens de topo de filmes preparados seguindo o método PBM original com 24 horas de tratamento hidrotermal (Figura 14a, 14b) e dos filmes FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A, FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B, FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (Figura 14c, 14e, 14f) obtidos pelo PBM modificado.



**Figura 14.** Imagens FEG-SEM dos filmes de óxido de ferro **a)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido após 24 horas de tratamento hidrotermal, sem nenhum processo de limpeza e tratamento do FTO **b)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido após 24 horas em FTO cuidadosamente limpo **c)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **d)** Vista da seção transversal do filme FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **e)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B **f)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. Os filmes c, d, e, f foram preparados em 6 horas.

Os filmes representados na Figura 14a e 14b foram sintetizados reproduzindo a estratégia do método PBM original, pois foram submetidos a um tratamento hidrotermal por um período de 24 horas e posteriormente tratados a 390 °C. Estes filmes só foram reproduzidos para efeito de comparação com os obtidos pelo PBM modificado. Observando as imagens FEG-SEM dos filmes obtidos pelo PBM original e comparando com o filme obtido em seis horas de síntese e tratado termicamente sob as mesmas condições (Figura 14c), é possível constatar que o processo utilizado para limpeza e tratamento térmico da superfície do FTO possibilita a obtenção de nanobastões distribuídos de forma mais homogênea no substrato.

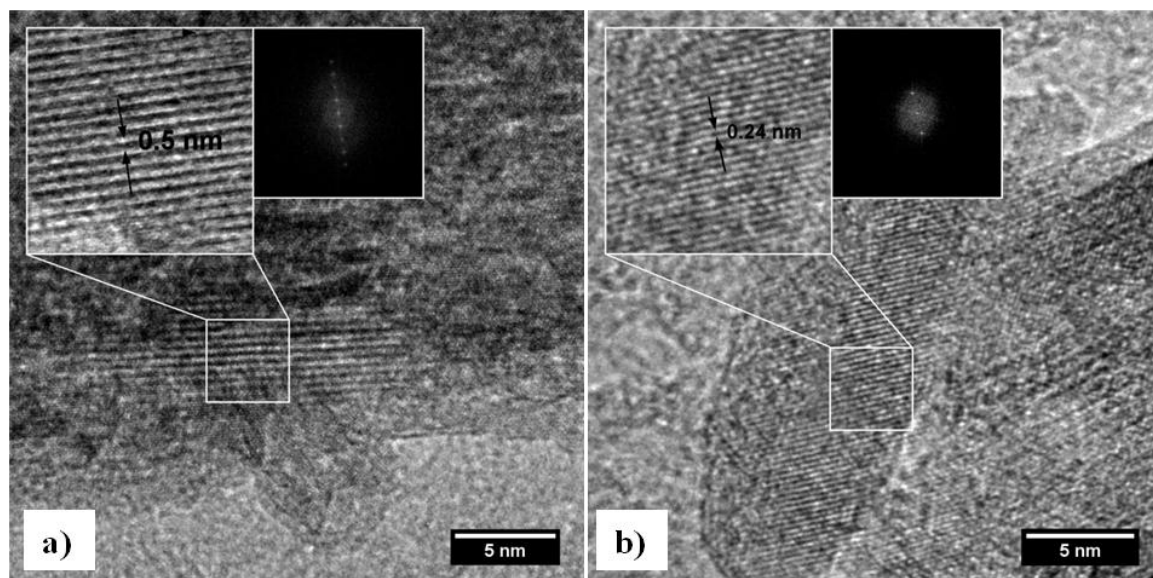
Além da distribuição homogênea, outros aspectos como a orientação perpendicular em relação ao substrato (Figura 14d) e a presença de uma área de reação interfacial maior, ilustrada na região do zoom da Figura 14c, são extremamente relevantes para utilização desses eletrodos como fotoanodo, pois esse tipo de estrutura melhora a cinética das reações, devido ao aumento da área de reação interfacial e facilita o transporte do buraco para superfície do semiconductor, reduzindo processos de recombinação elétron-buraco.

Por outro lado, comparando as imagens dos filmes FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (Figura 14c), FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (Figura 14e) FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (Figura 14f) verifica-se que a medida que a temperatura de tratamento térmico é aumentada os filmes adquirem um aspecto mais compactado, pois como observado nas imagens de topo, a distância entre os nanobastões é muito menor para o filme tratado a 530 °C. Além disso, nota-se a formação de blocos subdivididos por contornos de grãos nos filmes tratados a temperaturas de 450 e 530°C, resultando em uma distribuição de menor homogeneidade. Esses defeitos podem ser responsáveis pelo aprisionamento dos elétrons e/ou buracos e atuarem como sítios de recombinação, que juntamente com a redução da área superficial do filme poderão comprometer a eficiência do fotoanodo. Levando em consideração esses aspectos, o filme tratado a 390 °C poderá apresentar um melhor desempenho na fotooxidação da molécula de água.

Ainda utilizando a técnica de FEG-SEM, foi estimada a espessura de todos os filmes de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submetidos a síntese hidrotermal de seis horas e tratados termicamente em diferentes temperaturas. Os nanobastões possuem um comprimento de aproximadamente 450 nm, isso pode ser confirmado pela imagem da seção transversal do FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A, como ilustrado na Figura 14d. A espessura

de todos esses filmes foi estimada e o valor permanece praticamente inalterado, evidenciando que a temperatura de tratamento térmico não influencia neste aspecto. Esse resultado já era esperado, pois o tempo de tratamento hidrotermal é que está relacionado com a quantidade de material depositado durante a síntese, podendo influenciar na espessura do filme.

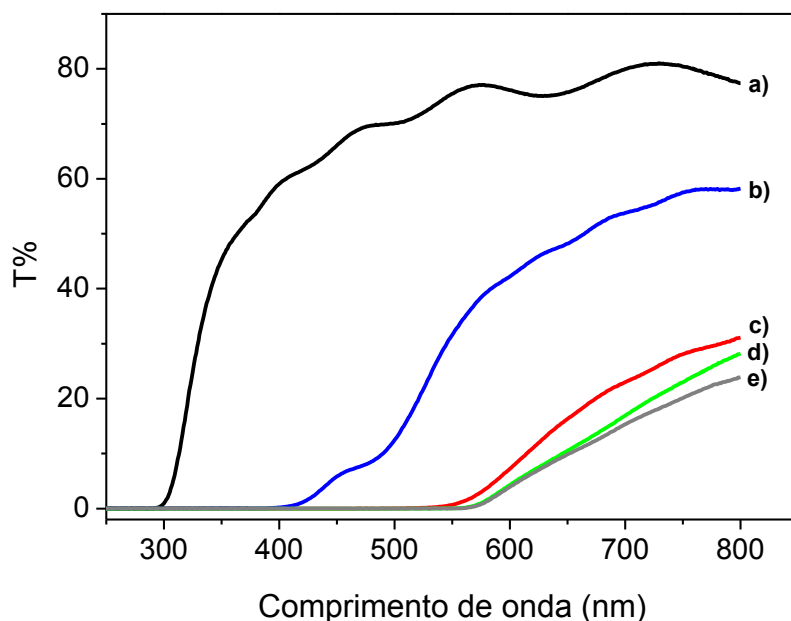
Outro resultado bastante interessante em relação à influência do tratamento térmico na morfologia dos filmes foi observado pela técnica de HRTEM. A Figura 15 ilustra as imagens de nanocristais de óxido de ferro obtidos a partir dos filmes de FTO-FeOOH e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A. Os nanobastões de óxido de ferro são formados durante o tratamento hidrotermal e o tratamento térmico só é utilizado para obtenção da fase desejada. Conforme o zoom da Figura 15a, em um dos nanobastões de FeOOH é possível estimar que os planos cristalinos estão a uma distância de 0,5 nm. Após o tratamento a 390 °C não são observadas mudanças significativas na morfologia dos bastões, mas há uma redução da distância entre os planos. O zoom da Figura 15b evidencia essa redução, pois a distância entre os planos passa a ser de 0,24 nm.



**Figura 15.** Imagens de HRTEM dos nanocristais de óxido de ferro obtidos por meio de uma raspagem dos substratos dos filmes de FTO-FeOOH **(a)** e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **(b)**.

### 4.3. Caracterização óptica

As propriedades ópticas dos filmes obtidos foram estudadas com auxílio da espectroscopia eletrônica na região do UV-visível. A Figura 16 ilustra o espectro de UV-Vis no modo transmitância para o substrato de FTO e para os filmes de óxido de ferro obtidos antes e após o tratamento térmico (FTO-FeOOH e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Figura 16.** Espectros de UV-Vis no modo transmitância do substrato de FTO **(a)** e dos filmes de FTO-FeOOH **(b)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A **(c)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B **(d)** FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C **(e)**.

De acordo com a Figura 16, as taxas de transmitância observadas para o substrato de FTO comercial (espectro a) são muito maiores que as dos filmes (espectros b, c, d, e), indicando que a transmitância diminui quando o filme de óxido de ferro é incorporado sobre substrato, principalmente na região do visível. O substrato de FTO utilizado possui uma transmitância inferior a 80% (espectro a). Este aspecto poderá ocasionar problemas para aplicação em fotoeletroquímica, pois o substrato interfere na absorção da luz. Para esse tipo de aplicação a transmitância ideal deveria ser superior a 90%. Considerando esse mesmo gráfico (Figura 16) e sabendo que a absorbância é o inverso da transmitância, verifica-se um aumento significativo na absorção da luz visível na região entre 400 e 550 nm para os filmes de óxido de ferro obtidos após o tratamento térmico (espectros c, d, e) em relação

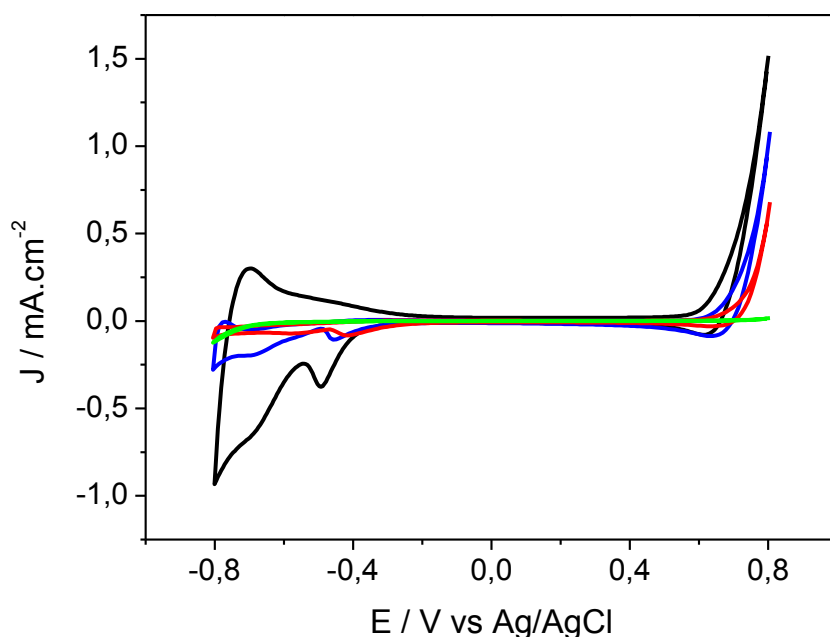
ao filme de FTO-FeOOH (espectro b). A absorção também aumenta entre os filmes tratados em diferentes temperaturas, FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A, FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, ou seja, a medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada a taxa de transmitância diminui. Entretanto, essa variação entre os filmes tratados a 390 °C, 450 °C e 530 °C não é muito grande, podendo está relacionada a uma variação na tonalidade dos mesmos (Figura 11), em função da temperatura de tratamento. Os filmes nanoestruturados na fase hematita apresentam uma transmitância praticamente nula entre 400 e 550 nm, indicando que o material possui absorção máxima nessa região.

Essa característica constitui um dos requisitos mais importantes para um semicondutor ser utilizado para conversão de energia solar. Conforme os resultados de caracterização óptica, as nanoestruturas de hematita absorvem em uma ampla faixa da região do visível, aspecto extremamente relevante para utilização da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na fotoeletrolise da água, ou seja, isso torna esse material promissor para aplicações em dispositivos fotoeletroquímicos.

#### **4.4. Propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas**

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica (interface eletrodo/eletrólito). A Figura 17 ilustra o perfil eletroquímico do substrato de FTO e dos filmes de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em solução eletrolítica de NaOH (pH 13,6).





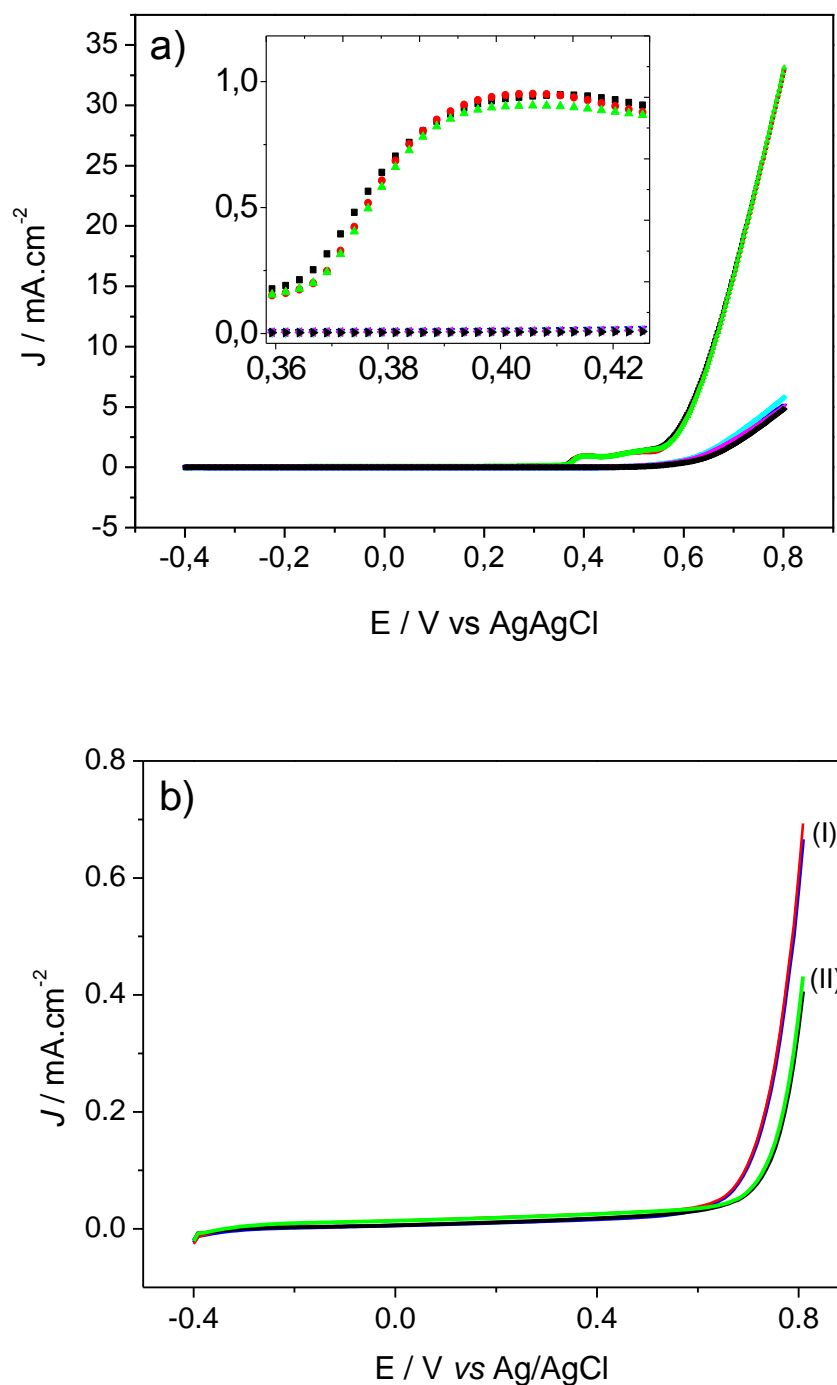
**Figura 17.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FTO (voltamograma verde), FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (voltamograma preto), FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B (voltamograma azul) e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (voltamograma vermelho) registrados na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V. Velocidade de varredura: 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: NaOH pH 13,6.

De acordo com a Figura 17, o eletrodo de FTO não apresenta nenhuma resposta eletroquímica na faixa de potencial trabalhada e duas importantes diferenças no perfil eletroquímico são observadas quando se utilizam os eletrodos modificados de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essas diferenças ocorrem em potenciais tanto anódico quanto catódico, evidenciando um aumento significativo nas correntes de oxidação da água acima de 0,4 V e de redução da mesma abaixo de -0,2 V. Além disso, para estes eletrodos modificados, observa-se um pico de redução irreversível na região entre -0,5 e -0,4 V.

Outro aspecto interessante, verificado nos voltamogramas dos filmes de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é a diminuição na variação das correntes faradaicas em função do aumento da temperatura de tratamento térmico. Dessa forma, o eletrodo de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (tratado a 390 °C) possui melhor propriedade catalítica entre os analisados. Esse resultado indica que a área superficial dos eletrodos é um parâmetro importante para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos, pois como

ilustrado nas imagens de FEG-SEM (Figura 14), o aumento da temperatura de tratamento térmico levou a formação de estruturas mais compactadas e consequentemente com menor área de reação interfacial.

Para avaliar o comportamento dos eletrodos de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob iluminação e medir a densidade de fotocorrente gerada, foi realizada uma voltametria linear na região de potencial entre -0,4 e 0,8 V utilizando um simulador de luz solar, com uma potência fixada em 100 mW.cm<sup>-2</sup>, durante a realização da medida. A Figura 18 ilustra a fotocorrente obtida apartir dos eletrodos de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para confirmar a sensibilidade dos eletrodos frente à luz, a corrente foi medida na presença e na ausência da mesma.



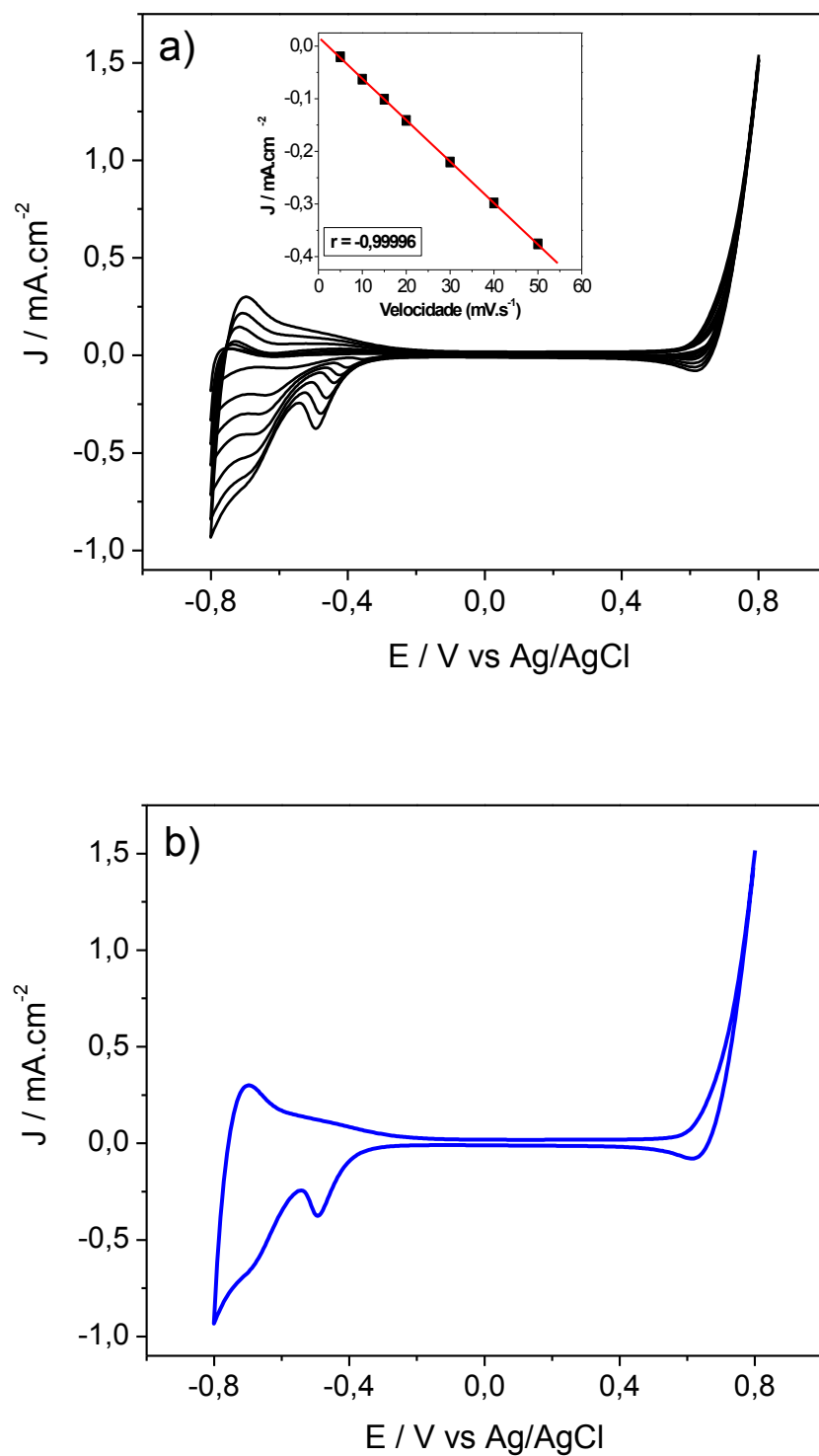
**Figura 18.** Densidade de fotocorrente: **a)** FTO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -A, medida no escuro (curva preta e azul claro) e sob iluminação (pontos verdes e vermelhos, *inset*) **b)** FTO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -B (I), medida no escuro (curva preta) e sob iluminação (curva verde) e FTO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -C (II), medida no escuro (curva azul) e sob iluminação (curva vermelha). A inserção destaca o início do desprendimento de  $\text{O}_2$  no fotoanodo de FTO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -A. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Eletrólito:  $\text{NaOH}$  pH 13,6.

Analisando-se os resultados apresentados nos gráficos da Figura 18, observou-se que os eletrodos de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B e FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (Figura 18b, I e II respectivamente) não possuem sensibilidade frente a luz, já que praticante não há variação entre o perfil dos voltamogramas no escuro e sob iluminação, ou seja, foi constatada uma baixa corrente catalítica na região anódica tanto na ausência quanto na presença de luz. Comparando os dois voltamogramas obtidos sob iluminação para os filmes tratados a 450 e 530 °C é possível constatar que o eletrodo de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B apresenta uma fotossensibilidade pouco maior do que o FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. De acordo com a Figura 18a, quando se utilizou o eletrodo de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A na ausência de iluminação também foi verificada uma baixa corrente catalítica na região anódica. Entretanto, quando esse sistema foi iluminado, a corrente foi significativamente elevada destacando o início do desprendimento de O<sub>2</sub> (*inset*), com um valor de 0,9 mA.cm<sup>-2</sup> em 0,37 V e valor máximo de 3,0 mA.cm<sup>-2</sup> em 0,6 V, valores obtidos em eletrólito de NaOH (pH 13,6). Esse valor máximo é bastante significativo em comparação com outros trabalhos reportados na literatura estudando nanoestruturas orientadas sintetizadas por métodos similares. Por exemplo, Vayssieres e colaboradores, observaram para seus sistemas nas mesmas condições de trabalho uma fotocorrente de 2,0 e 11,0 µA.cm<sup>-2</sup> em 0,37 e 0,6 V vs Ag/AgCl, respectivamente [42,63].

Diante desses resultados, decidimos fazer um estudo mais detalhado para entender qual o mecanismo eletroquímico envolvido no processo de desprendimento de O<sub>2</sub> quando se utiliza o fotoanodo de hematita, FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A.

#### 4.5. Mecanismo envolvido no desprendimento de O<sub>2</sub>

Para compreender melhor como ocorre o desprendimento de oxigênio molecular quando se utiliza o fotoanodo de hematita, fizemos um estudo do comportamento do filme FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A (eletrodo FTO-hematita) em soluções eletrolíticas de NaOH e KCl pela técnica de voltametria cíclica na ausência de iluminação. Esse estudo eletroquímico foi feito em função do aumento das velocidades de varredura (5 a 50 mV.s<sup>-1</sup>) e do pH do meio, com janela de potencial entre -0,8 e 0,8 V. A Figura 19 ilustra os voltamogramas do eletrodo de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A registrados em diferentes velocidades.

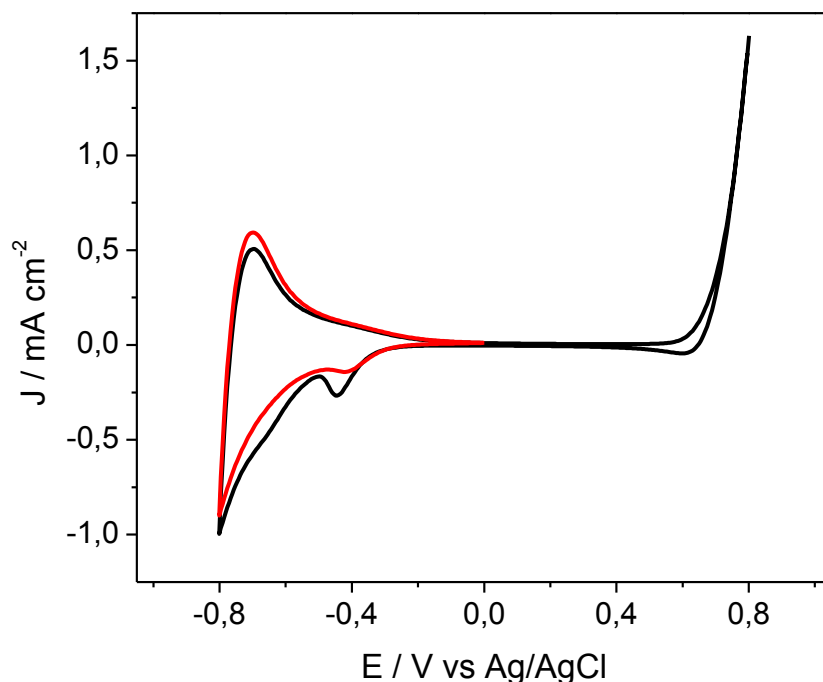


**Figura 19.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A registrados na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V: **a)** Velocidade de varredura variando de 5 a 50 mV.s<sup>-1</sup> (*Inset:* Ajuste linear da densidade de corrente em função da velocidade) **b)** Velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: NaOH pH 13,6.

Através da variação da velocidade de varredura, verifica-se que as correntes aumentam em função da elevação da mesma, Figura 19a. O ajuste linear da densidade de corrente ( $J$ ) em função da velocidade de varredura para valores relacionados ao processo redox que ocorre na região entre -0,5 e -0,3 V (*inset* da Figura 19a) indicam que a reação eletroquímica é limitada por transferência de carga, evidenciando que durante os processos eletroquímicos ocorre a adsorção de espécies na superfície do filme formado por nanobastões.

Considerando o voltamograma do eletrodo FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A a 50 mV.s<sup>-1</sup>, ilustrado na Figura 19b, observa-se um pico de redução irreversível em -0,5 V. Baseado no diagrama de Pourbaix para eletrodos em macroescala (“bulk”) [64], a formação de hidróxido de ferro pode ocorrer juntamente com a redução do íon Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>. É bastante intrigante que este processo só aparece quando a eletroquímica segue uma via anódica, sendo importante ressaltar que se a varredura for realizada somente em potenciais negativos esse processo desaparece (Figura 20), evidenciando o consumo dessas espécies na superfície do eletrodo. Este aspecto evidencia que o processo electrocatalítico relacionado ao desprendimento de oxigênio molecular na região anódica envolve uma etapa de rearranjo estrutural, em que algumas espécies de Fe<sup>3+</sup> na estrutura cristalina da hematita possuem energia diferente dos nanorods. Este efeito só deverá ocorrer em meio básico, uma vez que os íons OH<sup>-</sup> estão diretamente relacionados com o mecanismo de reação. Para confirmar isso, uma voltametria cíclica em solução eletrolítica de KCl (pH 7,0) foi realizada seguindo as mesmas condições empregadas para o estudo em meio básico, Figura 21.

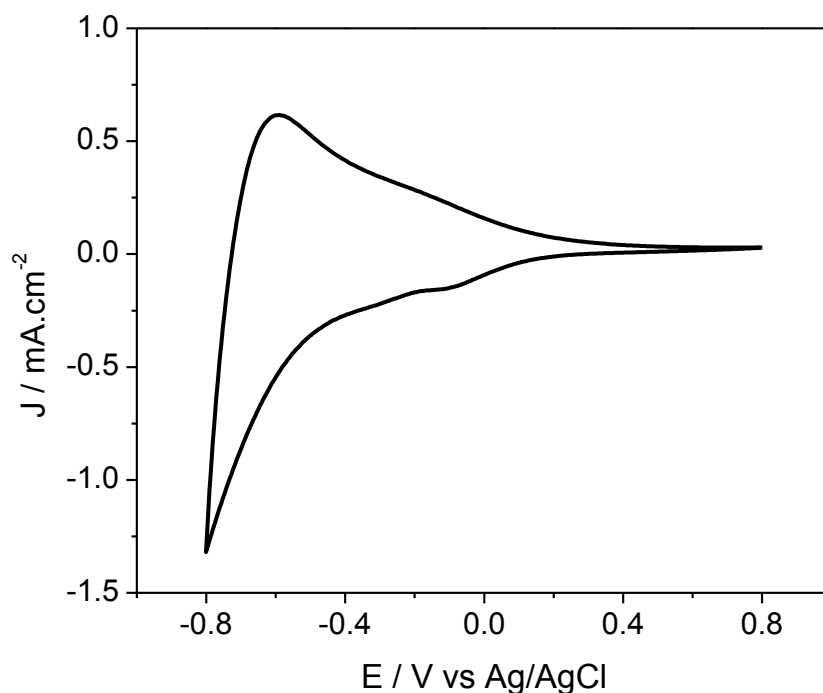
Conforme ilustrado na Figura 21, o voltamograma obtido em meio neutro não apresentou nenhum processo que evidencie a formação de oxigênio molecular, confirmando que os íons OH<sup>-</sup> provenientes do meio básico estão relacionadas ao mecanismo de reação. Um estudo da variação do pH em meio básico realizado recentemente no grupo mostrou que à medida que o pH vai sendo diminuído, o processo em -0,5 V é atenuado, indicando que um número cada vez menor de íons OH<sup>-</sup> estão participando da reação.



**Figura 20.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A. (voltamograma preto) corresponde a varredura somente na região de potenciais negativos (voltamograma vermelho), a verde na região positiva e a preta nas duas regiões. Velocidade de varredura = 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: NaOH pH 13,6.

O processo redox evidenciado na Figura 20, observado somente quando a eletroquímica segue uma via anódica, tem sido muito estudado para compreender o que de fato acontece na região do cátodo [65-67]. Um pico catódico semelhante, foi observado para eletrodos nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> (utilizados em células solares sensibilizadas por corante), que pode ser atribuído a presença de cargas na superfície do semiconductor, como consequência muitos autores acreditam na contribuição de uma capacitância química e de uma capacitância de carga espacial que também podem estar envolvidas nesse processo [67]. Nesse trabalho, Bisquert e colaboradores reportaram as características gerais da resposta capacitiva de filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>, que podem ser aplicadas para outros óxidos metálicos em escala nanométrica. A principal característica da capacitância é a densidade exponencial de estados (DOS) em potenciais negativos próximos ao potencial da banda de condução. Outra característica muito comum é a presença de um pico simétrico de menor intensidade em potencial menos negativo. Na

voltametria cíclica, estes picos são relativamente simétricos em relação ao eixo da voltagem nos eletrodos de boa qualidade, embora às vezes apareça deslocado devido à queda de IR.



**Figura 21.** Voltamograma cíclico do eletrodo FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A registrado na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V. Velocidade de varredura: 50 mV.s<sup>-1</sup>. Eletrólito: KCl pH 7,0.

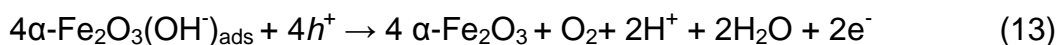
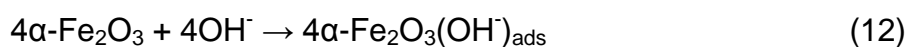
Com o estudo eletroquímico realizado em meio básico e neutro, podemos constatar que a adsorção de grupos OH<sup>-</sup> na superfície dos nanobastões de hematita é governada por um equilíbrio Nernstiano, semelhante ao equilíbrio Nernstiano relatado para filmes nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> [68, 69]. Esta é uma forte indicação de que o processo eletrocatalítico para o desprendimento de oxigênio molecular passa por uma etapa de rearranjo estrutural.

Na literatura, o mecanismo para evolução de oxigênio molecular está baseado na reação entre os buracos, formados após a incidência de fótons que promovem elétrons para banda de condução, e a molécula de água (Equação 11) [3, 20].

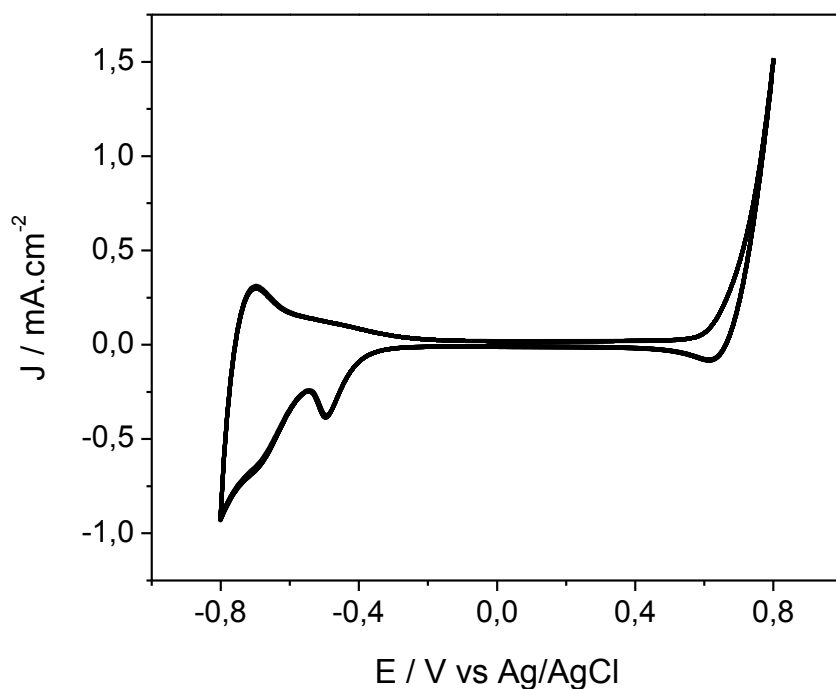




Esse princípio é absolutamente coerente, entretando, uma etapa intermediária deve ser considerada. Essa etapa envolve a formação de um intermediário óxido-hidróxido a partir da adsorção de espécies  $\text{OH}^-$  na superfície das nanoestruturas orientadas, antes da evolução de  $\text{O}_2$ . A descrição completa desse mecanismo é parte de vários mecanismos encontrados na literatura para descrever o que ocorre com diferentes materiais quando submetidos a medidas de voltametria cíclica em condições semelhantes. O mecanismo proposto com base nos resultados das medidas eletroquímicas é representado pelas Equações 12 e 13.



Para avaliar a estabilidade do eletrodo FTO-hematita, o sistema foi submetido a vinte ciclos voltamétricos numa velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Os voltamogramas mostrados na Figura 22 confirmam a estabilidade eletroquímica do filme de hematita em meio básico, uma vez que não foi observada variação significativa das correntes faradaicas após vinte ciclos terem sido registrados.



**Figura 22.** Voltamogramas cíclicos para o filme de FTO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -A com 20 ciclos registrados na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V. Velocidade de varredura: 50  $\text{mV.s}^{-1}$ . Eletrólito: NaOH pH 13,6.

Com esses estudos preliminares se pode observar que a metodologia empregada neste trabalho é bastante promissora para fabricação de filmes nanoestruturados de óxido de ferro para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos. Estudos relacionados à inserção de dopantes tais como nanopartículas metálicas e mesmo de outros óxidos podem ser realizados com intuito de melhoria na eficiência dos dispositivos. Por fim, este trabalho de mestrado abre caminhos para outros projetos de mestrado e também de doutorado visando uma consolidação das pesquisas na área.

## 5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados estruturais e morfológicos mostraram que a metodologia empregada é eficaz para obtenção de nanoestruturas orientadas (1D) de óxido de ferro, pois proporciona o recobrimento uniforme dos substratos de FTO. É importante ressaltar que o processo de limpeza e tratamento térmico das superfícies do FTO garante a aderência e homogeneidade dos filmes. As imagens de FEG-SEM ilustram a presença de nanobastões distribuídos de forma homogênea e verticalmente orientados no substrato, aspecto que poderá melhorar o transporte eletrônico nas nanoestruturas. A fase hematita, conhecida por ter propriedade catalítica, foi identificada pela difração de raios X. Entretanto, essa técnica não possibilitou a identificação de fases adicionais no filme tratado termicamente a 390 °C. Por XANES, verificou-se que a fase hematita pura só é obtida quando as temperaturas de tratamento são superiores a 450 °C. Através da espectroscopia eletrônica na região do UV-visível verificou-se que os filmes de FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> absorvem na região do visível, essa característica é de grande importância para aplicações em dispositivos fotoeletroquímicos.

Por voltametria cíclica, considerando o voltamograma do filme FTO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-A, verificou-se o aparecimento de um processo de redução irreversível em -0,5 V, evidenciando que o desprendimento de oxigênio molecular envolve uma etapa intermediária e não está exclusivamente relacionado à promoção do par elétron-buraco através da incidência de luz. Esse processo só aparece em meio básico, pois quando a voltametria foi realizada em meio neutro nas mesmas condições, ele não foi observado. Essa etapa intermediária que ocorre antes do desprendimento de O<sub>2</sub>, corresponde à formação de óxido-hidróxido através da adsorção de OH<sup>-</sup> na superfície dos nanobastões de hematita. A densidade de fotocorrente medida quando o sistema foi submetido a uma voltametria linear sob iluminação, apresentou um valor máximo de 3,0 mA.cm<sup>-2</sup> em 0,6 V.

Os resultados obtidos mostram que a morfologia é um aspecto extremamente relevante para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos, já que os fotoanodos obtidos após tratamento térmico a 390 °C não correspondem a fase hematita pura, mas por possuírem uma morfologia mais adequada constituída por nanobastões não compactados apresentaram melhores resultados, sendo promissores para conversão de energia através da fotoeletrólise da água.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell, *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, 27, 991.
- [2] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, 103, 15729.
- [3] R. Krol, Y. Liang, J. Schoonman, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 2311.
- [4] K. Hanjalic, R. van de Krol, A. Leki, *Sustainable energy technologies: options and prospects*, Springer Verlag, **2008**.
- [5] D. G. Sonoda, *MATERIAIS ELÉTRICOS: COMPÊNDIO DE TRABALHOS VOLUME 3*, 3, 233.
- [6] M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
- [7] W. P. Siripala, "Hydrogen Energy and Photoelectrolysis of Water", presented at *Proceedings of the Technical Sessions*, Institute of Physics – Sri Lanka, **2004**.
- [8] S. Dutta, *International Journal of Hydrogen Energy* **1990**, 15, 379.
- [9] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, K. Sumathy, *Fuel Processing Technology* **2006**, 87, 461.
- [10] C. L. McIntosh, F. Germer, R. Schulz, J. Appel, A. K. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 11308.
- [11] M. L. Ghirardi, A. Dubini, J. Yu, P. C. Maness, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 38, 52.
- [12] N. Shimizu, S. Hotta, T. Sekiya, O. Oda, *Journal of applied electrochemistry* **2006**, 36, 419.
- [13] J. M. Ogden, *Annual Review of Energy and the Environment* **1999**, 24, 227.
- [14] A. J. Nozik, *Annual review of physical chemistry* **1978**, 29, 189.

- [15] E. Tauchert, P. Peralta-Zamora, *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2004**, 9, 197.
- [16] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chemical reviews* **2010**, 110, 6446.
- [17] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*, Springer Verlag, **2008**.
- [18] Y. Li, J. Z. Zhang, *Laser & Photonics Reviews* **2010**, 4, 517.
- [19] J. S. Jang, K. Y. Yoon, X. Xiao, F. R. F. Fan, A. J. Bard, *Chem. Mater* **2009**, 21, 4803.
- [20] K. Honda, A. Fujishima, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [21] L. Vayssieres, *On solar hydrogen and nanotechnology*, Wiley, **2009**.
- [22] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, **1997**.
- [23] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, Wiley-Blackwell, **2007**.
- [24] F. L. Souza, K. P. Lopes, E. Longo, E. R. Leite, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2009**, 11, 1215.
- [25] F. L. Souza, K. P. Lopes, P. A. P. Nascente, E. R. Leite, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 362.
- [26] I. Cesar, A. Kay, J. A. G. Martinez, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc* **2006**, 128, 4582.
- [27] L. Vayssieres, *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9, 691.
- [28] K. S. Ahn, Y. Yan, S. H. Lee, T. Deutsch, J. Turner, C. E. Tracy, C. L. Perkins, M. Al-Jassim, *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, 154, B956.
- [29] K. S. Ahn, S. Shet, T. Deutsch, C. S. Jiang, Y. Yan, M. Al-Jassim, J. Turner, *Journal of Power Sources* **2008**, 176, 387.

- [30] A. Wolcott, W. A. Smith, T. R. Kuykendall, Y. Zhao, J. Z. Zhang, *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 1849.
- [31] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3350.
- [32] H. Wang, T. Lindgren, J. He, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5686.
- [33] A. J. Nozik, Google Patents, **1977**.
- [34] L. Vayssieres, N. Beermann, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Chem. Mater* **2001**, 13, 233.
- [35] U. Bjoerksten, J. Moser, M. Graetzel, *Chemistry of Materials* **1994**, 6, 858.
- [36] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler Jr, *Science* **2002**, 297, 2243.
- [37] O. Khaselev, J. A. Turner, *Science* **1998**, 280, 425.
- [38] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, *Journal of Semiconductors* **2011**, 32, 013001.
- [39] R. Shinar, J. H. Kennedy, *Solar Energy Materials* **1982**, 6, 323.
- [40] R. Shinar, J. H. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.:(United States)* **1983**, 130.
- [41] J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, D. F. Kolesar, *Applied Physics Letters* **1976**, 28, 241.
- [42] N. Beermann, L. Vayssieres, S. E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147, 2456.
- [43] L. Vayssieres, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Pure and applied chemistry* **2000**, 72, 47.
- [44] I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, M. Graetzel, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 113, 772.
- [45] M. Chirita, I. Grozescu, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.* **2009**, 54, 1.

- [46] F. Le Formal, N. Tétreault, M. Cornuz, T. Moehl, M. Grätzel, K. Sivula, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 737.
- [47] T. Hisatomi, F. Le Formal, M. Cornuz, J. Brillet, N. Tétreault, K. Sivula, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2512.
- [48] A. Duret, M. Gratzel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17184.
- [49] H. K. Mulmudi, N. Mathews, X. C. Dou, L. F. Xi, S. S. Pramana, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar, *Electrochemistry Communications* **2011**.
- [50] K. L. Hardee, A. J. Bard, *J. of the Electrochemical Society* **1976**, 123, 1024.
- [51] K. L. Hardee, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc* **1977**, 124, 215.
- [52] A. M. Redon, R. Vigneron, *Solar Cells* **1981**, 3, 179.
- [53] K. G. U. Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi, L. M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 5264.
- [54] S. U. M. Khan, T. Sultana, *Solar energy materials and solar cells* **2003**, 76, 211.
- [55] D. Eder, M. Motta, A. H. Windle, *Nanotechnology* **2009**, 20, 055602.
- [56] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 216, 35.
- [57] J. S. Jang, K. Y. Yoon, X. Xiao, F. R. F. Fan, A. J. Bard, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 4803.
- [58] X. Ding, D. Zeng, S. Zhang, C. Xie, *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- [59] T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, *Chemistry Letters* **2003**, 32, 364.
- [60] Y. Liang, C. S. Enache, R. van de Krol, *International Journal of Photoenergy* **2008**, 7.
- [61] V. A. N. Carvalho, R. A. S. Luz, B. Lima, L. E. R. C. F. N, F. L. Souza, *Journal of Power Sources* **2012**, 205, 525.

- [62] A. Kay, I. Cesar, M. Gratzel, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 15714.
- [63] T. Lindgren, H. Wang, N. Beermann, L. Vayssieres, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, 71, 231.
- [64] S. H. Drissi, P. Refait, M. Abdelmoula, J. M. R. Génin, *Corrosion science* **1995**, 37, 2025.
- [65] J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 49.
- [66] L. Kavan, K. Kratochvilova, M. Gratzel, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 394, 93.
- [67] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, E. M. Barea, E. Palomares, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, 684.
- [68] S. Levine, A. L. Smith, *Discuss. Faraday Soc.* **1971**, 52, 290.
- [69] T. W. Healy, L. R. White, *Advances in Colloid and Interface Science* **1978**, 9, 303.