



Universidade Federal do ABC



PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE ÓXIDO DE FERRO SINTETIZADOS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

WALDEMIR MOURA DE CARVALHO JUNIOR

SANTO ANDRÉ

2013



Universidade Federal do ABC



PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE ÓXIDO DE FERRO SINTETIZADOS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

WALDEMIR MOURA DE CARVALHO JUNIOR

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS.**

ORIENTADOR:

PROF. DR. FLAVIO LEANDRO DE SOUZA

SANTO ANDRÉ

2013

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desse trabalho só foi possível graças à ajuda, contribuição e apoio de várias pessoas e instituições.

À UFABC e ao CNPQ pelo auxílio financeiro prestado, sem o qual não seria possível o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Flavio Leandro de Souza, em vários aspectos; no aceite para minha orientação no mestrado, nos ensinamentos, estímulo ao trabalho, pela agradável convivência e claro, pela incansável paciência.

Aos membros do grupo de pesquisa do Laboratório de Energias Alternativas e Nanomateriais (LEAN), Nathalie e Fernanda.

Ao aluno de doutorado Marccus, pelo auxílio em algumas medidas e vários treinamentos, sempre com muita paciência para me ensinar e ajudar.

Aos meus amigos Eder e Flavio que me ajudaram nas correções e revisões.

Aos meus familiares que me incentivaram e apoiaram a alcançar esta nova etapa da minha vida.

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizadas nanoestruturas de óxido de ferro na fase hematita ancoradas em substratos condutores transparentes por via úmida em condições hidrotermais. O foco principal consistiu em produzir filmes de óxido de ferro fotoativos capazes de serem aplicados na produção de células fotoeletroquímicas. Sendo assim, o trabalho foi conduzido em três etapas. A primeira constituiu no teste de diferentes substratos condutores de FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) como suporte para os filmes de hematita sintetizados em condições hidrotermais a partir de soluções aquosas dos precursores de interesse. Na segunda etapa, o tipo de substrato foi fixado e alterado a estratégia de preparação da solução aquosa para obtenção dos filmes de hematita, reduzindo a concentração de cloreto no preparo das amostras. Na última etapa foi incorporado estanho nos filmes de óxido de ferro. Os resultados mostraram que os substratos investigados não são um fator limitante na fotoatividade dos filmes sintetizados pela metodologia utilizada. Sendo assim, a escolha do substrato a ser utilizado a partir desse estudo, ficou limitada ao custo e a temperatura de trabalho. A redução da concentração de cloreto na síntese durante a segunda etapa do trabalho mostrou-se eficaz na produção de filmes de hematita fotoativos, apresentando valores de fotocorrente da ordem de $1,42 \text{ mA.cm}^{-2}$ a $1,23 V_{\text{RHE}}$ (filmes obtidos após 2 horas em condições hidrotérmicas). Por fim, na terceira etapa, foi verificado que o tratamento térmico com solução de estanho promoveu o recobrimento dos filmes de hematita, formando apenas uma camada de SnO_2 sobre as nanoestruturas de hematita. Essa estratégia promoveu um significativo aumento na fotocorrente, de até duas vezes, nos filmes sintetizados em 10 e 24 horas.

Palavras-chave: Hematita, nanoestruturas, fotoeletroquímica.

ABSTRACT

In this work were synthesized nanostructures of iron oxide hematite phase anchored on transparent conductive substrates by wet hydrothermal conditions. The focus was to produce photoactive iron oxide films which can be applied in the production of photoelectrochemical cells (PECs). Thus the work was conducted in three stages. The first test consisted of FTO substrate ($\text{SnO}_2:\text{F}$) as support layer of iron oxide prepared in hydrothermal conditions from aqueous solutions of precursors of interest. In the second step, the type of substrate was fixed and changed the strategy for the preparation of the aqueous solutions to obtain iron oxide layer. Finally, was incorporated tin (Sn) in the films of iron oxide. Results showed that the substrates investigated were not identified as a limiting factor in the photoactivity of films. The choice of substrate to be used from this study were limited to the cost and the working temperature. The results obtained in the second stage of labor was reduced the concentration of chlorine in the sample preparation, this modification was effective in producing photoactive films of hematite and values photocurrent of approximately 1.42 mA.cm^{-2} (films obtained after 2 hours under hydrothermal conditions). Finally, in the third stage was verified that the heat treatment with a solution of Sn was not able to promote the doping of the films of hematite, forming only a thin layer covering the nanostructured SnO_2 hematite. This strategy has promoted a significant increase in photocurrent up to twice the films synthesized at 10 and 24 hours.

Keywords: Hematite, nanostructures, photoelectrochemical.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta total de energia primária mundial por ano. ²	13
Figura 2. Distribuição do consumo final de energia por fonte. ³	14
Figura 3. Mapa de irradiação solar direta anual global em kWh/m ² /ano.	15
Figura 4. Representação esquemática da produção fotoeletroquímica de hidrogênio.	18
Figura 5. Representação da energia (E) do elétron em função do momento (K), para as transições direta e indireta de um semiconductor.	23
Figura 6. Disposição relativa das bandas de condução (C _B) e de valência (V _B) e nível de Fermi (E _f) para um a) semiconductor intrínseco e extrínseco b) Tipo-n e c) Tipo-p.	24
Figura 7. Esquema da interface semiconductor/eletrólito e a a) formação da camada de depleção, b) potencial de banda plana e c) densidade de portadores de cargas.	27
Figura 8. Posições relativas das bandas de condução e valência de vários óxidos semicondutores em contato com um eletrólito aquoso pH 7. ⁸	28
Figura 9. Esquema resumido da rota de síntese para a obtenção dos filmes de hematita.	36
Figura 10. Resumo das amostras geradas em cada etapa para os testes dos substratos.	36
Figura 11. Resumo das amostras geradas em cada etapa para os testes de redução de cloro na síntese.	37
Figura 12. Resumo das amostras sintetizadas com redução de cloro para os testes de incorporação de SnO ₂	38
Figura 13. Cella eletroquímica convencional com três eletrodos, janelas de quartzo e orifícios para entrada e saída de gás.	40
Figura 14. Imagens 3D de AFM dos substratos puros: a) Soda-Cal Flextec (A1), b) Soda-Cal Solaronix (A2), c) Alumino-Borosilicato (A3) e d) Quartzo (A4).	42
Figura 15. Imagem dos filmes de hematita sintetizados para os diferentes substratos FTO: a) Soda-Cal Flextec (A1C), b) Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).	45
Figura 16. Difractogramas dos filmes de hematita suportados em diferentes substratos de FTO.	46

Figura 17. Estrutura cristalina da hematita visto pela direção [110], orientada verticalmente sobre o substrato, ilustrando a dupla camada de ferro alternada com as camadas de oxigênio, paralelas ao plano basal (001) (oxigênio = vermelho, ferro = amarelo; célula unitária hexagonal = azul). ⁷⁵	47
Figura 18. Imagens 3D de AFM da Fase α -Fe ₂ O ₃ depositados no substrato de a) Soda-Cal Flextec (A1C), b) Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).	49
Figura 19. Imagens de MEV da superfície dos filmes nanoestruturados de hematita depositado sobre os substratos de FTO: a) Soda-Cal Flextec (A1C), b) Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).	51
Figura 20. Espectro de UV-Vis no modo transmitância dos substratos puros (a), da fase FeOOH (b) e da Fase α -Fe ₂ O ₃ (c) para os diferentes substratos.	53
Figura 21. <i>Tauc plot</i> , Gap direto dos filmes de hematita depositados no substrato de FTO de a) vidro Soda-Cal Flextec (A1C), b) vidro Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).	54
Figura 22. <i>Tauc plot</i> , Gap indireto dos filmes de hematita depositados no substrato de FTO de a) vidro Soda-Cal Flextec (A1C), b) vidro Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).	55
Figura 23. Voltamogramas cíclicos de estabilidade dos filmes de hematita depositados no substrato de vidro a) Soda-Cal Flextec (A1C), b) vidro Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C) em pH 14 (NaOH, 50 mv.s ⁻¹).	56
Figura 24. Voltamogramas cíclicos do substrato Soda-Cal Flextec (a), Soda-Cal Solaronix (b), Alumino-Borosilicato (c) e Quartzo puros (d), com a fase FeOOH e a fase α -Fe ₂ O ₃ em pH 13 (NaOH, 50 mv.s ⁻¹).	57
Figura 25. Voltamogramas Lineares da fase α -Fe ₂ O ₃ para os substratos FTO Flextec (a), FTO Solaronix (b), Alumínio-Borosilicato Solaronix (c) e Quartzo Solaronix (d) em pH 14 no escuro e iluminado por um simulador de luz solar com um filtro AM1.5 (NaOH, 50 mv.s ⁻¹).	59
Figura 26. Representação do processo de obtenção dos gráficos de Mott-Schottky por meio dos gráficos de Nyquist.	60
Figura 27. Gráficos de Mott-Schottky para os filmes de hematita em diferentes substratos (Frequência de 1 kHz.)	61

Figura 28. Imagens de MEV dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2 (a), 10 (b) e 24 (c) horas tratados a 750° C.	65
Figura 29. Difrátogramas dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2, 10 e 24 horas tratados a 750° C.	66
Figura 30. Espectro de UV-Vis no modo transmitância dos filmes de óxido de ferro sintetizados em 2, 10 e 24 horas com uréia na fase FeOOH (a) e na fase α -Fe ₂ O ₃ tratado a 750° C (b).	68
Figura 31. Voltamogramas Lineares dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2 (a) 10 (b) e 24 (c) horas e tratado a 750 °C em pH 14 no escuro e iluminadas por um simulador de luz solar com um filtro AM1.5. (NaOH, 50 mv.s).	69
Figura 32. Imagens de MEV dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2 (a), 10 (b) e 24 (C) horas tratados a 750 °C com estanho (Esquerda = bordas, direita = centro).	72
Figura 33. Difrátogramas dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2, 10e 24horas tratados a 750° C com Sn.	73
Figura 34. Espectro de UV-Vis no modo transmitância dos filmes de óxido de ferro sintetizado em 2, 10 e 24 horas com uréia na fase FeOOH (a) e na fase α -Fe ₂ O ₃ tratados a 750 °C com estanho (b).	75
Figura 35. Voltamogramas Lineares dos filmes de hematita sintetizados uréia em 2 (a), 10 (b) e 24 (c) horas e tratados a 750 °C em pH 14 no escuro e iluminadas por um simulador de luz solar com um filtro AM1.5. (NaOH, 50 mv.s).	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de RMS dos diferentes substratos de FTO puros.	43
Tabela 2. Valores de parâmetros de rede calculados a partir dos dados de difração de Raio-X.	47
Tabela 3. Valores de RMS dos filmes de hematita depositados.	50
Tabela 4. Valores de potenciais de banda plana (V_{fb}), densidade de portadores de superfície (N_D) e espessura da camada de depleção (W) para os filmes de hematita para os diferentes substratos.	62
Tabela 5. Valores de parâmetros de rede calculados por análise de DRX.	67
Tabela 6. Valores de potenciais de banda plana (V_{fb}), densidade de portadores de superfície (N_D) e espessura da camada de depleção (W) para os filmes de hematita sintetizados com uréia em 2 (C1C), 10 (C2C) e 24 (C3C) horas tratados a 750° C.	70
Tabela 7. Valores de parâmetros de rede calculados a partir das análises de DRX.	74
Tabela 8. Valores de potenciais de banda plana (V_{fb}), densidade de portadores (N_D) e espessura da camada de depleção (W) para os filmes de hematita sintetizados com excesso de cloreto em 10 (D1C) e 24 (D2C) horas e com uréia em 2 (E1C), 10 (E2C) e 24 (E3C) horas tratados a 750° C.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - Microscopia de Força Atômica

CEM - Central Experimental Multiusuários

CV - Voltametria cíclica

DRX - Difração de raios X

FTO - Fluorine doped Tin Oxide

LEAN - Laboratório de Energias Alternativas e Nanomateriais

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

Mtoe - Milhões de toneladas equivalentes de petróleo

NHE - Eletrodo normal de hidrogênio

O.P. - Orientação preferida

PBM - *Purpose Built Material*

PEC(s) - Célula (s) fotoeletroquímica (s)

RHE - Eletrodo reversível de hidrogênio

RMS - *Root mean-squared roughness* ou rugosidade média quadrática

UV-Vis - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

γ - Energia do fóton

η_c - Perda de sobrepotencial no cátodo

η_{sys} - Perdas de equilíbrio de sistema

η_a - Perda de sobrepotencial no ânodo

η_Ω - Perdas de condutividade iônica em solução

ΔG^0 - Energia livre de Gibbs padrão

C_B - Banda de condução

e^- - Elétron

E_f - Nível de energia de Fermi

E_g - Banda Proibida (*Band gap*)

F - Constante de Faraday

F - Grau de orientação

h^+ - Buraco

I - Intensidade do pico do difratograma

n - Numero de mols de elétrons

N - número de pontos dentro da imagem de AFM

N_D - Densidade de portadores de superfície

P - Intensidade relativa dos picos obtidos experimentalmente

P_0 - Intensidade relativa dos picos da ficha JCPDS

R - Resistividade

$S.m^{-1}$ - Siemens por metro

V_{rev}^0 - Potencial reversível padrão

V_B - Banda de valência

V_{fb} - Potencial de banda plana

V_{op} - Voltagem de operação

W - Zona de depleção

z - Altura média dos N pontos

z_n - Altura dos pontos de AFM

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Energia, Desenvolvimento, Impacto Ambiental e Alternativa Sustentável	13
1.2. Energia Solar e Hidrogênio Combustível	15
1.3. Fotoeletroquímica	17
1.3.1. Células Fotoeletroquímicas.....	17
1.4. Semicondutores	22
1.4.1. Interface Semicondutor/Eletrólito	25
1.5. Semicondutores como fotoânodo	27
1.5.1. Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fotoânodo.....	29
1.6. Síntese de óxido de ferro em condições Hidrotermais.....	30
1.6.1. Papel dos íons na estrutura do óxido de ferro durante a síntese	32
2. OBJETIVOS	34
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1. Primeira Etapa: Testes de Substratos	34
3.2. Segunda Etapa: Redução da Concentração de Cloro na Síntese	36
3.3. Terceira Etapa: Incorporação de Estanho nos Filmes de Hematita.....	37
3.4. Caracterização.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1. Testes de Substratos	40
4.1.1. Estudo Morfológico e Estrutural	40
4.1.2. Análises das Propriedades Ópticas	52
4.1.3. Propriedades Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas.....	55
4.2. Redução da Concentração de Cloreto na Síntese.....	63

4.2.1. Estudo Morfológico	63
4.2.2. Análises das Propriedades Ópticas	67
4.2.3. Propriedades Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas.....	68
4.3. Incorporação de estanho.....	71
4.3.1. Estudo Morfológico	72
4.3.2. Análises das Propriedades Ópticas	74
4.3.3. Propriedades Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas.....	75
5. CONCLUSÕES	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
7. ANEXOS	86

1. INTRODUÇÃO

1.1. Energia, Desenvolvimento, Impacto Ambiental e Alternativa Sustentável

Nas últimas décadas, a demanda mundial por energia tem crescido devido às necessidades de consumo da sociedade atual, dando às fontes energéticas um papel primordial no desenvolvimento tecnológico.¹ Esse cenário é evidenciado na Figura 1, a qual apresenta os dados recentes do consumo energético mundial, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe), dos últimos 11 anos.²

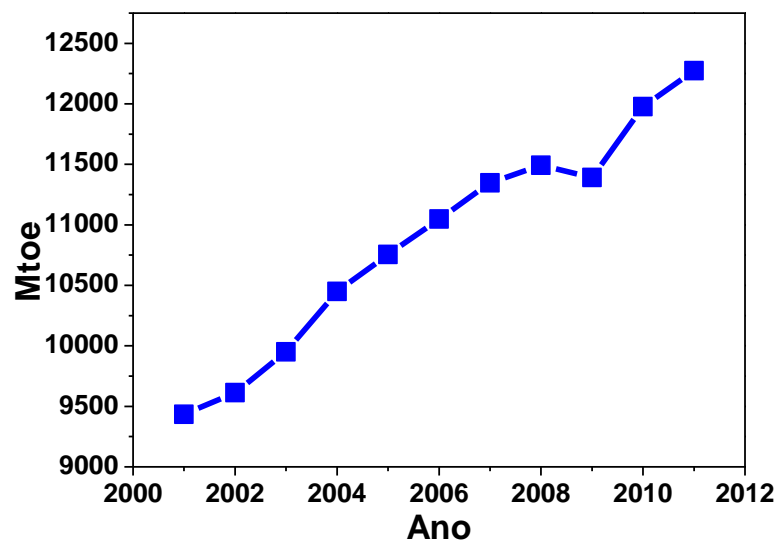


Figura 1. Oferta total de energia primária mundial por ano.²

O perfil de consumo de energia mostra um crescimento médio de 2,5% ao ano, sendo que em 2010 atingiu o valor histórico de 5,1%.² Se por um lado a expansão do consumo pode refletir a melhoria na qualidade de vida, por outro traz a possibilidade do esgotamento dos recursos para a produção de energia, como por exemplo, os combustíveis fósseis.¹

Atualmente, os combustíveis fósseis são as principais fontes de energéticas utilizadas em grande parte do planeta Terra, representando mais de 50% do consumo total dentre as diversas fontes de energia (Figura 2).³ Essa distribuição da rede energética não é a ideal, uma vez esses combustíveis são as principais fontes de emissão de gás carbônico (CO₂) na atmosfera. Sendo um fator determinante, quando comparamos o crescimento no consumo energético com a emissão de CO₂ atmosférico, onde ambos apresentam o mesmo crescimento.⁴ Esta dependência por fontes energéticas não renováveis e poluentes podem ser vista na Figura 2, mostrando a distribuição do consumo energético final de acordo com as principais fontes.

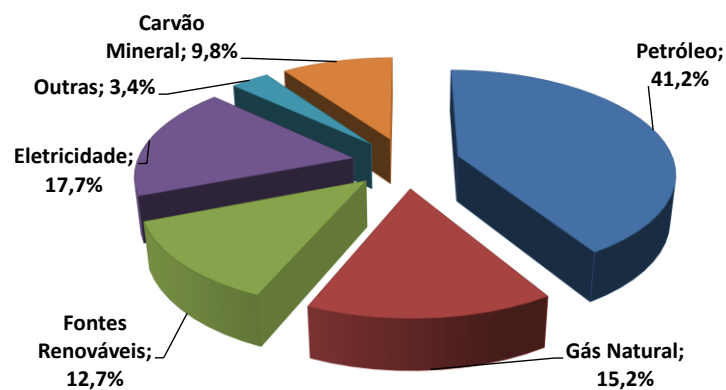


Figura 2. Distribuição do consumo final de energia por fonte.³

Nesse sentido, a procura por fontes de energia livres de carbono que possam competir com o preço dos combustíveis fósseis torna-se de grande importância, sendo um fator chave para sustentar o crescimento do consumo energético. Apesar da busca crescente por tecnologias para obtenção de fontes energéticas renováveis e não poluentes, as mesmas representam somente 12,7% do total das fontes energéticas efetivamente utilizadas.³

Dentre as diversas fontes de energia renováveis estudadas, a energia solar tem se mostrado muito atrativa,⁵ isso porque se eficientemente aproveitada pode facilmente fornecer energia suficiente para suprir a demanda energética. Neste contexto, diversas pesquisas vêm sendo realizadas na busca de dispositivos capazes de captar e converter a energia solar, dentre elas a mais conhecida é a célula solar.^{5; 6}

1.2. Energia Solar e Hidrogênio Combustível

Os principais atrativos das fontes de energia renováveis são sua abundância e ao fato de serem intrinsecamente limpas. Dentre as diversas fontes de energias renováveis a energia solar é considerada uma das mais promissoras, podendo fornecer uma fonte de energia abundante e limpa. Atualmente a energia solar é utilizada em absorventes negros para a conversão de energia solar em térmica ou em células solares na conversão em eletricidade e calor.

Uma grande vantagem do aproveitamento da energia solar para produção de energia limpa é que além de abundante está presente nas mais diversas regiões do nosso planeta (Figura 3). Possibilitando assim a produção de pequenas quantidades de eletricidade mesmo quando está nublado, devido a conversão da luz difusa. A Figura 3 exibe a média anual da irradiação direta global, ilustrando assim a sua vasta distribuição e abundância.⁷

Se assumirmos o valor médio anual de radiação solar de 2.350 KWh/m², seriam necessários cobrir somente 0.1% do território da terrestre com coletores solares operando com eficiência de 20% para suprir a demanda energética atual.⁷ No momento, a tecnologia para o aproveitamento da energia solar contribui com apenas 0,02% das fontes de energia totais.⁷

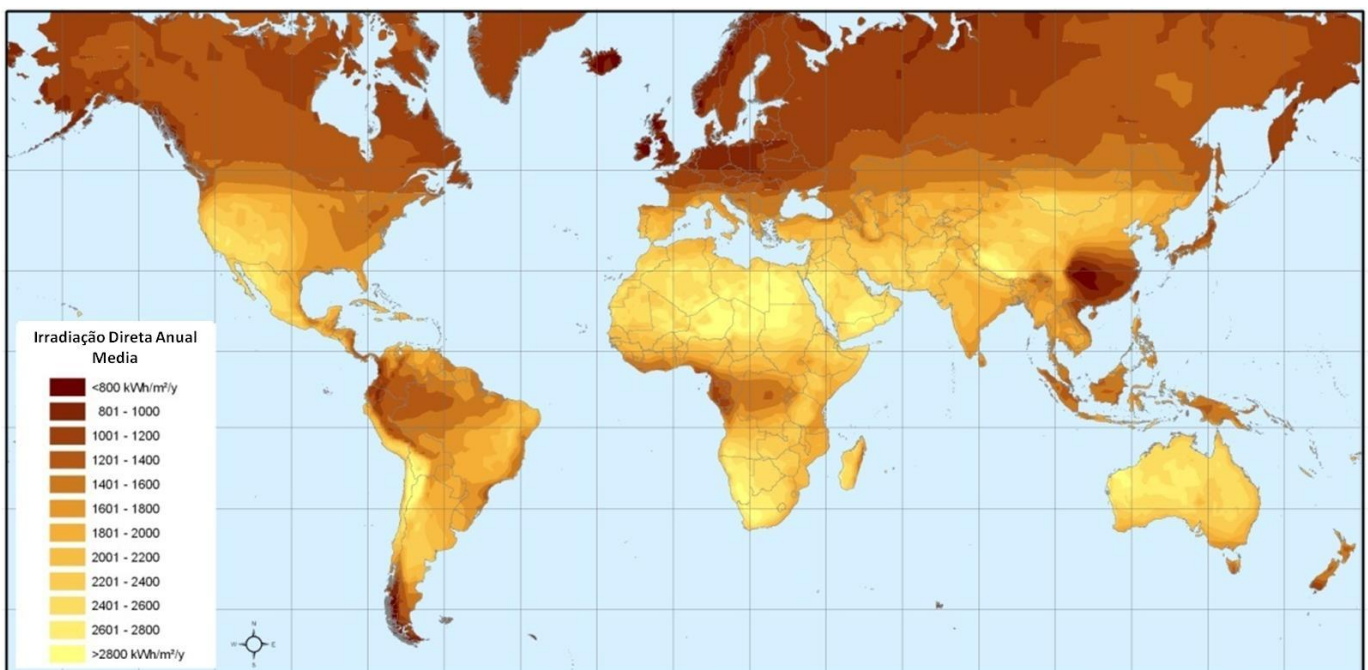


Figura 3. Mapa de irradiação solar direta anual global em kWh/m²/ano.

A energia luminosa convertida pelas células solares pode ser utilizada de forma imediata ou armazenada em um dispositivo secundário, tal como uma bateria. Estes dispositivos podem ser fabricados a partir de diferentes materiais semicondutores, sendo o mais conhecido o de silício. A restrita utilização na produção de eletricidade se deve ao fato de ainda apresentar custos relativamente elevados.⁸

Um grande desafio a ser superado pela maioria das fontes de energia renováveis é a sua sazonalidade, como no caso das células solares que só produzem energia durante o dia. Sendo assim, o uso em larga escala da energia solar requer uma solução eficaz de armazenamento de energia. Uma das maneiras mais elegantes, prática e potencialmente mais eficiente para armazenar a energia solar é a sua conversão direta em energia química por meio de células fotoeletroquímicas (PECs).⁵

Esses dispositivos fotoeletroquímicos possibilitam a produção de H_2 combustível por meio da quebra da molécula de água, fornecendo assim um vetor energético que pode ser armazenado e transportado, possibilitando assim, sua utilização de forma contínua, sustentável e livre de carbono.^{9; 10; 11; 12} Deste modo, a produção de hidrogênio molecular (H_2) por sistemas fotovoltaicos é apresentada como uma alternativa inteligente e ambientalmente viável devido as suas características, tais como:^{7; 8}

- Em sistemas fotovoltaicos o H_2 pode ser produzido utilizando a água como a sua única matéria-prima;
- Quando obtido utilizando a água como a sua única matéria-prima, o H_2 pode ser considerado um combustível inteiramente renovável;
- O mesmo pode ser armazenado no estado líquido, gasoso ou por meio de hidretos metálicos, adsorvido em material carbonoso, materiais metalorgânicos (MOFs), entre outros;
- Também pode ser convertido em outros meios energéticos de forma mais eficiente do que qualquer outro combustível;
- E por último o H_2 não gera impactos ambientais já que seu uso, produção, armazenamento e transporte não produzem poluentes, gases de efeito estufa ou quaisquer outros efeitos nocivos ao meio ambiente.

1.3. Fotoeletroquímica

A fotoeletroquímica é um campo científico complexo e extremamente rico de conceitos fundamentais de química, física, ótica, eletrônica e termodinâmica. Em contraste com os processos químicos convencionais envolvendo a interação entre as espécies químicas iônicas, os processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos podem também envolver interações interfaciais entre condutores iônicos, tais como as soluções de eletrólito e condutores eletrônicos de estado sólido, tais como os semicondutores. Os processos fotoeletroquímicos que ocorrem em uma PEC se resumem a sistemas eletroquímicos expostos à luz, onde fótons interagem com o sistema promovendo ou auxiliando as reações químicas na interface (sólido-líquido). Na fotoeletroquímica de semicondutores, os fótons normalmente criam um par de elétrons/buraco dentro do semicondutor que podem reagir na interface semicondutor/eletrólito.⁸

Embora um conjunto complicado de conceitos fundamentais de eletroquímica e princípios optoeletrônicos de estado sólido governem o comportamento de tais sistemas, algumas simplificações serão tratadas nos tópicos posteriores para fornecer uma visão geral do processo de quebra da molécula da água em uma PEC.

1.3.1. Células Fotoeletroquímicas

O primeiro experimento utilizando o efeito fotoeletroquímico foi relatado em 1839 por Edmond Becquerel, onde demonstrou-se a produção de tensão e corrente elétrica pela iluminação de uma interface eletrodo/eletrólito, ficando conhecido como "efeito de Becquerel".¹³ Anos mais tarde, com o aparecimento da mecânica quântica e, em particular, da teoria de bandas e da física dos semicondutores tornou-se possível a construção de PECs com melhor eficiência.¹⁴

A partir desta teoria, Fujishima e Honda foram os primeiros a reportarem o uso de uma PEC utilizando óxido de titânio (TiO_2) como eletrodo para a obtenção de H_2 .¹⁵ Desde então, diversos trabalhos têm sido publicados na busca de diferentes materiais para essa aplicação.^{7; 8; 14; 16; 17; 18}

Para que um material seja usado na produção de uma PEC, o mesmo deve atender alguns requisitos, como apresentar propriedade óptica necessária para uma ampla absorção do espectro solar e a atividade fotocatalítica necessária para a decomposição da molécula de água.^{8; 19}

Uma PEC convencional é essencialmente constituída por três partes: (i) O cátodo, eletrodo onde as reações de redução ocorrem, neste caso, a redução de íons de hidrogênio (H^+) para H_2 ; (ii) O ânodo, eletrodo onde as reações de oxidação ocorrem, neste caso, a oxidação da água ou íons hidroxilas (OH^-) para o oxigênio molecular (O_2) e H^+ . Em uma PEC a oxidação é promovida pelas propriedades fotocatalíticas do ânodo, portanto, o mesmo é geralmente chamado "Fotoânodo"; (iii) O eletrólito, sua composição e concentração são responsáveis pelo pH e a condutividade do sistema. O regime de produção de hidrogênio fotoeletroquímico e um esquema simplificado de uma PEC estão representados na Figura 4.

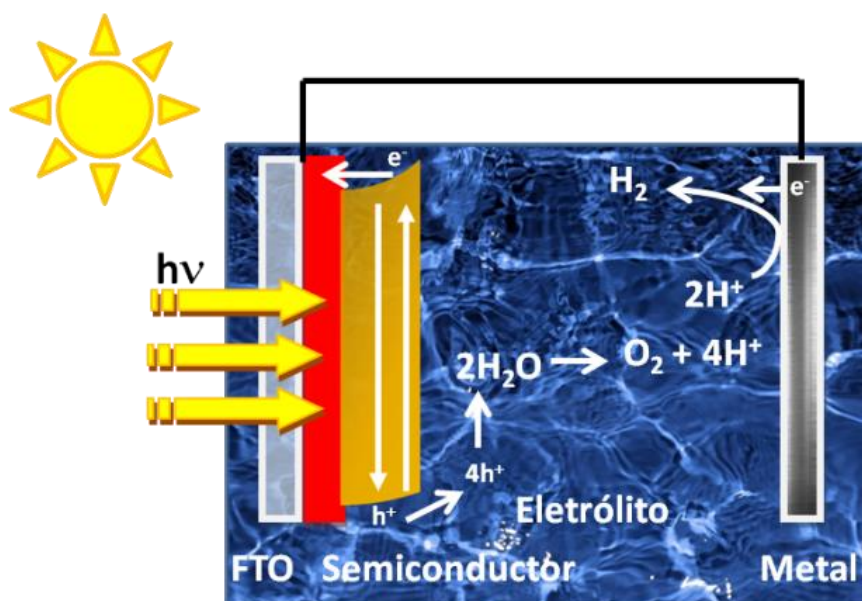


Figura 4. Representação esquemática da produção fotoeletroquímica de hidrogênio.

Como ilustrado na Figura 4, a reação fotoeletroquímica da quebra da água é caracterizada pela geração de um par de elétrons (e^-) buraco (h^+) (Equação 1). Este processo ocorre devido à ativação do semicondutor por fótons de uma energia ($h\nu$) igual ou maior do que o seu intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução, também conhecido como banda proibida ou *bandgap*.

Os buracos fotogerados nesse processo são responsáveis pela oxidação da espécie da água, seja diretamente ou por radicais intermediários, gerando assim O_2 e H^+ (Equação 2 - OER).⁹ Esses íons de hidrogênio (H^+) são reduzidos no cátodo pelos elétrons fotogerados, produzindo assim H_2 (Equação 3 - HER). Essas equações discutidas acima podem ser simplificadas de acordo com o conjunto equações abaixo:^{20; 21}



Há vários pontos cruciais adicionais que devem ser enfatizados em relação aos parâmetros termodinâmicos desses sistemas de acordo com o conjunto de equações acima apresentados. Primeiramente, cabe ressaltar que as semi-reações descritas nas Equações 2 e 3 são simplificações de várias etapas de reações eletroquímicas mais complexas envolvidas no processo de quebra da molécula de água.^{8; 19}

Em condições padrões de temperatura e pressão (25 °C e 1 atm), a mudança na energia livre de Gibbs (ΔG) para a reação de decomposição da água (Equação 2 e 3) é positiva e, portanto, a reação não é espontânea. Sendo assim, para que essa reação ocorra deve ser fornecido um potencial externo equivalente à mudança na energia livre Gibbs. Numa célula fotoeletroquímica, essa energia é fornecida pelo fotoanodo e pela aplicação de uma diferença de potencial entre os dois eletrodos colocados num eletrólito. A conversão energia fotogerada no fotoanodo em energia química ocorre na interface eletrodo-solução por meio de reações de transferência de carga. A diferença de potencial (V) entre os eletrodos necessária para que essa reação ocorra pode ser calculada de acordo com as Equações 4 e 5.

$$\Delta G^\circ = nFV = +237,18 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4)$$

$$V^\circ_{\text{rev}} = \Delta G^\circ / nF = 1,23 \text{ V} \quad (5)$$

A Equação 4 representa a mudança de energia livre de Gibbs padrão, que exhibe a energia termodinâmica mínima para a separação da água nos gases constituintes (H_2 e O_2). V_{rev} igual a 1,23 V na Equação 5 é o potencial reversível correspondente, indicando o potencial elétrico mínimo necessário para sustentar a reversibilidade da reação de fotoeletrólise da água. No entanto, as perdas de energia, associados a cinética da reação, bem como transporte de carga por meio de cabos elétricos e de eletrólitos, necessitam ser considerados na operação de uma célula fotoeletroquímica. No caso de dispositivos práticos, a tensão de operação (V_{op}) pode ser expressa como:

$$V_{op} = V_{rev}^{\circ} + \eta_{\alpha} + \eta_c + \eta_{\Omega} + \eta_{sys} \quad (6)$$

V_{op} é a voltagem de operação, η_{α} a perda de sobrepotencial no ânodo, η_c a perda de sobrepotencial no cátodo, η_{Ω} a perdas de condutividade iônica em solução e η_{sys} outras perdas de equilíbrio de sistema exibidos na Equação 6.^{20 8; 19} Nesse item, as perdas de sobrepotencial dos eletrodos estão relacionadas às várias etapas envolvidas no sistema, incluindo os efeitos da energia de ativação, cinética da reação e o transporte de massa, cuja soma pode ser relevante e variarem algumas dezenas de volts.

Outro fator muito importante é a perda de sobrepotencial devido à condutividade iônica da solução do sistema. Estas perdas dependem das propriedades da solução utilizada, bem como a geometria dos eletrodos e da célula eletroquímica. Este é um dos fatores que tornam a quebra da molécula da água pura particularmente difícil, isso porque a sua condutividade iônica é tipicamente inferior a 0,05 Siemens por metro ($S.m^{-1}$). Sendo assim, nesses sistemas são normalmente utilizadas soluções ácidas ou alcalinas com condutividade superior a $10 S.m^{-1}$ para compensar esse fator, embora isso crie um ambiente mais corrosivo para os eletrodos.²⁰

Sendo assim V_{op} , a tensão de operação para a separação da água, deve ultrapassar os valores de V_{rev} para compensar todas as perdas, conforme indicado na Equação 6. As perdas que afetam a eficiência da conversão da energia solar em energia química são inerentes aos processos que ocorrem no estado sólido, em solução e, muitas vezes, o mais importante, na interface. Dentre as diversas perdas envolvidas três delas são de grande relevância para este trabalho:²⁰

- A primeira está relacionada ao processo de absorção de fótons e geração de cargas (estado sólido). Nesta etapa os fótons solares são absorvidos no semicondutor, criando transportadores de carga excitados na forma de pares de elétrons/buracos. As perdas relacionadas ao processo de absorção estão relacionadas às propriedades *bulk* do material semicondutor.
- Em segundo a separação e transporte de carga (estado sólido e interface). Nesta etapa, o par elétron/buraco fotoexcitado deve ser separado, necessariamente, antes da sua recombinação em estados de energia mais baixos. Os mesmos devem ser transportados para superfícies de contato opostas para que ocorra a sua extração. Os mecanismos de separação dos pares elétron/buraco estão interligados, garantindo assim o equilíbrio de cargas no material, tanto na interface quando na distribuição do estado sólido. As perdas de transporte das cargas nesta etapa estão relacionadas com defeitos dos semicondutores e outros efeitos limitativos de mobilidade.
- Em terceiro, a extração de cargas e reações eletroquímicas (interface). Nesta etapa, estão envolvidas as perdas do transporte das cargas fotogeradas dentro do semicondutor, bem como na sua extração à superfície dos eletrodos para que ocorra a reação de oxidação da água (ânodo) e a redução do hidrogênio (cátodo). As perdas na interface são muitas, incluindo os níveis de energia mal alinhados, sobrepotenciais de reação e cinética de reação lenta.

Em um sistema composto por um fotoeletrodo de semicondutor, a capacidade de absorver fótons, a separação das cargas fotogeradas (elétron/buraco), a sua extração e transporte são provenientes das propriedades do semicondutor constituinte e da sua junção semicondutor/eletrólito. Não surpreendentemente, o desempenho das PECs é fortemente influenciado tanto pelas propriedades dos materiais semicondutores como pelas características da sua junção.

1.4. Semicondutores

Semicondutores são materiais cujas propriedades elétricas são intermediárias entre os condutores elétricos e os isolantes. De forma geral podemos definir um material semicondutor devido à diferença da magnitude da sua banda proibida (*bandgap*). A estrutura eletrônica dos semicondutores é geralmente descrita em termos de bandas de energia, de forma a serem considerados contínuos em termos de níveis energéticos devido à pequena diferença energética entre orbitais moleculares adjacentes na estrutura do semicondutor.

A banda de energia mais elevada composta de orbitais moleculares ocupados é chamada de banda de valência, onde o seu nível de energia superior é denominado V_B .²⁰ A menor banda de energia composta por orbitais moleculares desocupados, ou estados de energia vazios, é chamada de banda de condução com sua borda inferior denominada C_B .²⁰

A diferença de energia entre a borda superior da banda de valência e da borda inferior da banda de condução é a banda proibida (E_g). Esse intervalo de energia corresponde a quantidade de energia que o elétron necessita para ser transferido da banda de valência para a banda de condução e se tornar livre. Se este intervalo for menor ou até 3 eV podemos classificá-lo como semicondutor, enquanto se for maior que este valor o classificamos como isolante.

Essa transição eletrônica entre a banda de condução e valência pode ser classificada em dois tipos diferentes, a transição direta da banda proibida e a transição indireta. De maneira simplificada, estes dois tipos de transição podem ser diferenciados pela variação ou não do momento angular do spin do elétron quando é excitado à banda de condução.

Na transição direta, o elétron quando excitado da banda de valência para a de condução pela energia de um fóton, o mesmo preserva o seu momento angular de spin (K) sem que seja necessária a participação de nenhum outro fator (Figura 5). No entanto a transição da banda de valência máxima com a banda de condução mínima é possível pela alteração do seu momento (K), sendo ocasionado pela emissão ou absorção de um quantum de vibração de rede (fônons) (Figura 5).

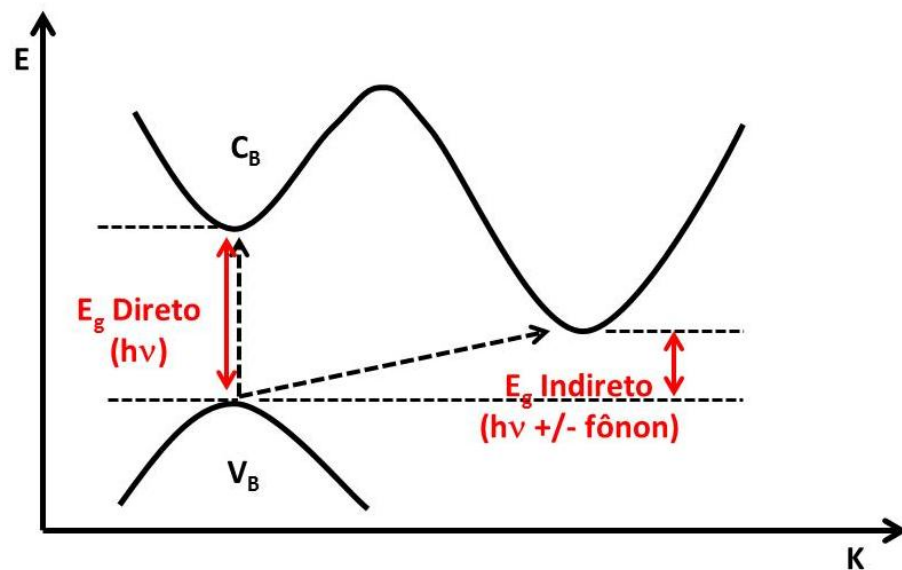


Figura 5. Representação da energia (E) do elétron em função do momento (K), para as transições direta e indireta de um semicondutor.

Como podemos ver na Figura 5, é devido a absorção ou a emissão de fônons que acompanha a transição dos elétrons na absorção de fótons que as energias de transições indiretas de um semicondutor é menor do que das transições diretas.

Outra propriedade muito importante para os semicondutores é a sua condutividade. Os semicondutores são os únicos materiais cuja condutividade pode ser significativamente alterada de várias maneiras diferentes. Devidas as características elétricas destes materiais serem extremamente sensíveis à presença de diminutas concentrações de impurezas, cujas concentrações podem ser controladas ao longo pequenas regiões.²⁰

Sendo assim, pode-se classificar os semicondutores cujo comportamento elétrico está associado unicamente à estrutura eletrônica do material puro, como semicondutor intrínseco (Figura 6a). No caso em que o comportamento elétrico do semicondutor depende da presença de impurezas, também conhecidas como dopantes, o mesmo é definido como semicondutor extrínseco, podendo também ser dividido em Tipo-n e Tipo-p de acordo com efeito das impurezas (Figura 6b e c).

Em um semicondutor, os elétrons podem ser termicamente ou fotoquimicamente excitados da banda de valência para a banda de condução, promovendo assim a formação do par elétron/buraco. Por último, tem-se o conceito de nível de Fermi (E_f), que é definido como o nível de energia em um semicondutor, cuja probabilidade de se encontrar um elétron é a metade em um semicondutor intrínseco. Este nível de energia E_f pode ser deslocado quando se tem a presença de impurezas, variando assim a sua posição para semicondutores Tipo-n ou Tipo-p. A disposição relativa da C_B e V_B para um sólido semicondutor, bem como o seu respectivo E_f estão representadas na Figura 6.

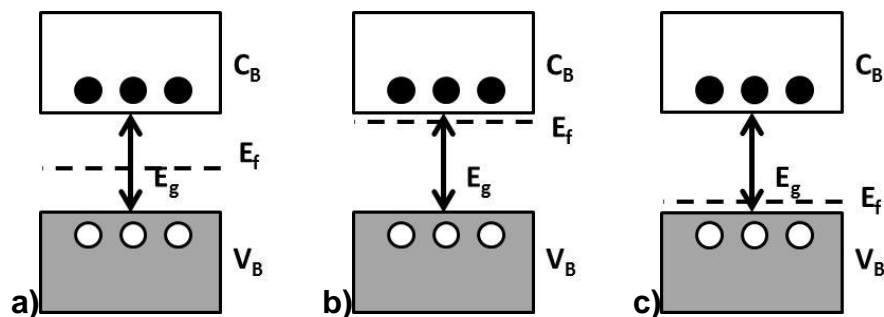


Figura 6. Disposição relativa das bandas de condução (C_B) e de valência (V_B) e nível de Fermi (E_f) para um a) semicondutor intrínseco e extrínseco b) Tipo-n e c) Tipo-p.

1.4.1. Interface Semicondutor/Eletrólito

Em uma PEC constituída por semicondutores, devido a diferença de potencial entre o semicondutor e a solução, a interface semicondutor/eletrólito promove a curvatura das bandas de condução e valência do semicondutor. Processo semelhante às junções de estado sólido do Tipo-pn ou junções do tipo *Schottky*, presentes em diodos utilizados em células solares. Tais flexões exibem um campo elétrico embutido referente a diferença de potencial entre os meios (semicondutor/eletrólito assim como semicondutor Tipo-p/Tipo-n), capazes de separar portadores de carga excitados (e^-/h^+) criados pela absorção de fótons solares ($h\nu$) (Figura 7).²²

Em células solares de estado sólido, este mecanismo de separação é responsável pela fotocorrente no material, produzindo assim eletricidade, enquanto no caso de uma PEC, a separação de cargas possibilita que ocorram as semi-reações de OER e HER, resultando na quebra da molécula da água. Em ambos os casos, a iluminação cria pares de elétrons/buracos fotoexcitados, que precisam ser separados e extraídos antes de se recombinar.²²

Em um semicondutor a junção tipo Schottky é formada quando em contato com o eletrólito aquoso. Esta junção ocorre para equilibrar os diferentes potenciais químicos do sistema, onde potencial químico do semicondutor pode ser definido como o nível de Fermi, enquanto o potencial do eletrólito é definido pelos potenciais de oxidação/redução.¹⁹ A diferença entre estes potenciais resulta na curvatura das C_B e V_B , também chamada de zona de depleção, cuja espessura (W) pode variar de acordo com o sistema.¹⁹ O campo elétrico característico da zona de depleção promove assim a separação dos pares elétron/buraco fotogerados. A Figura 7a ilustra um esquema resumido da interface semicondutor/eletrólito para um semicondutor tipo-n, bem com a formação da camada de depleção e a separação de cargas.¹⁹

No entanto, para melhor compreender este fenômeno e o processo de separação de cargas, é necessário compreender outros dois parâmetros envolvidos por trás dos estudos da camada de depleção, o potencial de banda plana (V_{fb}) e a densidade de portadores de superfície (N_D). Onde o N_D é a quantidade de carga acumulada na superfície do eletrodo para compensar a diferença de potencial (Figura 7b) e o V_{fb} é o potencial aplicado onde a C_B e V_B tornassem novamente planas (Figura 7c).

Para semicondutores do tipo-n, uma camada de depleção se forma quando o excesso de cargas negativas (elétrons) se acumula na interface, o que é compensado por íons positivos de um eletrólito (Figura 7b). Da mesma forma, a camada de acumulação é formada por uma região que contém carga positiva, isso porque a mesma está empobrecida de elétrons e, portanto, contra-íons positivos do eletrólito compensa a carga na interface. Estes portadores de cargas na superfície do eletrodo podem ser determinados pela densidade de portadores de superfície (N_D).^{8; 23}

Para compreender o V_{fb} , primeiramente é necessário entender que a curvatura das bandas no interior do semicondutor varia de acordo com o potencial nele aplicado. No entanto, as energias das bandas no interior não são afetadas pelas mudanças no potencial aplicado. No V_{fb} , não há corrente, quer no escuro ou sob irradiação, uma vez que não há nenhum campo elétrico para separar quaisquer portadores de carga gerados (Figura 7c). Para potenciais mais negativos do que o V_{fb} , uma camada de acumulação é formada, e o eletrodo pode funcionar como um cátodo, tanto no escuro e após irradiação. Para potenciais mais positivos do que o V_{fb} , uma camada de depleção será formada, portanto, não pode haver nenhuma corrente oxidativa no escuro. No entanto, após a irradiação, uma fotocorrente pode ser observada em potenciais mais negativos que o potencial redox da substância oxidada, uma vez que uma parte da energia necessária para a oxidação é fornecida pela radiação.²³

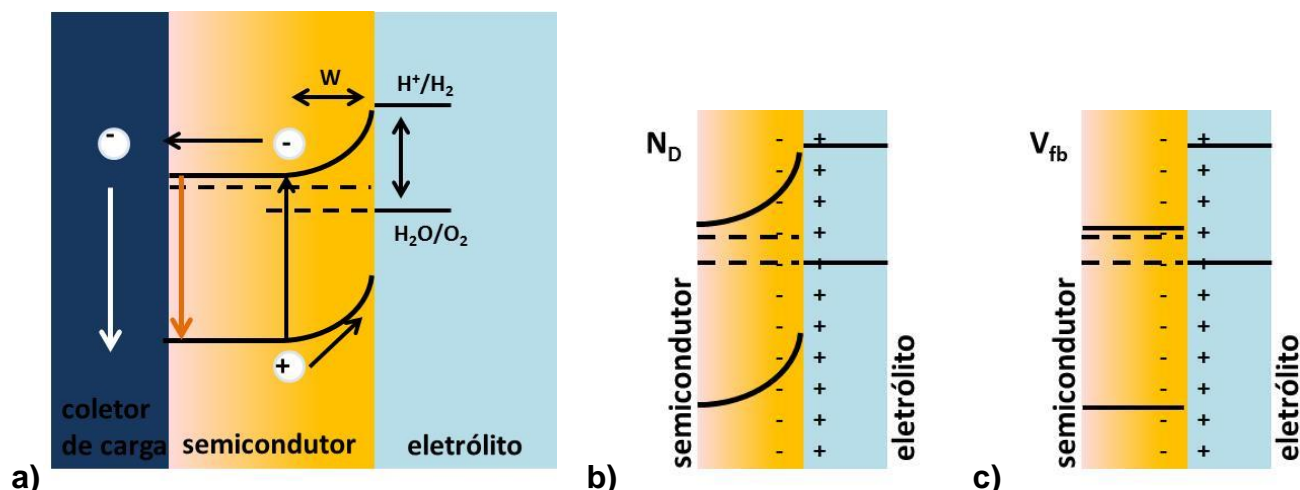


Figura 7. Esquema da interface semicondutor/eletrólito e a a) formação da camada de depleção, b) potencial de banda plana e c) densidade de portadores de cargas.

1.5. Semicondutores como fotoânodo

A principal vertente das pesquisas na fotólise da água é desenvolver um sistema fotoeletroquímico robusto, estável e de baixo custo para a quebra da molécula de água usando apenas a luz solar como fonte de energia. Neste sentido, diversos óxidos metálicos (TiO_2 ^{17; 18; 24; 25; 26}, WO_3 ^{27; 28; 29}, ZnO ⁶, CuO ³⁰ e $\alpha-Fe_2O_3$ ^{31; 32; 33; 34}) e compostos intermetálicos ($GaAs$ ^{21; 35; 36} e InP ^{36; 37}) semicondutores têm sido empregados como fotoânodos em células fotoeletroquímicas.

No entanto, uma condição necessária para que um material seja aplicado na decomposição da água em uma PEC é que o limite da banda de condução do semicondutor esteja em potenciais mais negativos (Eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência) em relação ao potencial de redução de água, enquanto o limite da banda de valência deve estar em potenciais mais positivos em relação ao potencial de oxidação da água. No entanto, conforme visto na Figura 8 em muitos sistemas a banda de condução está localizada em uma faixa próxima ou mais positiva em relação ao potencial de redução de água.⁸

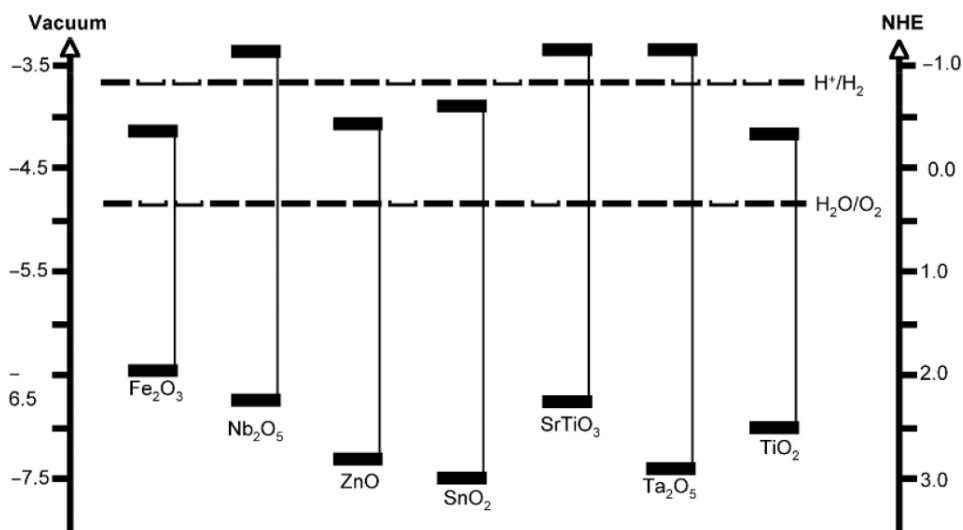


Figura 8. Posições relativas das bandas de condução e valência de vários óxidos semicondutores em contato com um eletrólito aquoso pH 7.⁸

Porém, este não é o único parâmetro a ser considerado na escolha de um material para esta aplicação, a estabilidade do eletrodo, a resistência à fotocorrosão, a resposta em determinados comprimentos de onda e as suas propriedades fotocatalíticas (comportamento tensão-corrente) são fatores fundamentais para aplicação em dispositivos fotoeletroquímicos eficazes.

No entanto, até a presente data, nenhum material investigado apresentou-se totalmente favorável a produção de uma PEC. Por exemplo, materiais que possuam uma banda proibida menor absorvem grande parte do espectro de luz visível, no entanto são menos estáveis, ou seja, mais propensos à corrosão sob operação numa célula fotoeletroquímica quando comparados a materiais que apresentem uma banda proibida mais elevada.³⁶ Apesar de materiais de banda proibida elevada serem bastante estáveis sob operação numa célula fotoeletroquímica, os mesmos absorvem apenas uma pequena fração do espectro solar.³⁶

1.5.1. Hematita (α -Fe₂O₃) como fotoânodo

A hematita (α -Fe₂O₃) é um material semiconductor com uma banda proibida favorável a promover a reação de quebra da água (2,2 eV), além de possuir uma banda proibida indireta de 1,9 eV e ser capaz de absorver luz com comprimento de onda maior que 400 nm.^{9; 12; 38} Além disso, esse material apresenta outras vantagens como baixo custo, baixa toxicidade e ótima estabilidade química em ambientes aquosos.^{31; 32; 33; 34}

No entanto, a hematita possui uma banda de condução em um nível de energia inferior ao potencial de evolução de hidrogênio, exigindo assim uma pequena polarização elétrica externa. Outra desvantagem está relacionada ao curto tempo de vida das cargas fotogeradas (10^{-12} s) e sua baixa condutividade elétrica, onde ambos resultam num curto caminho de difusão (2-4 nm) a ser percorrido pelo portador de carga antes que ocorra o processo de recombinação (elétron-buraco).^{5; 10; 11; 39; 40; 41; 42; 43}

Desta forma, estudos têm sido direcionados a compreender e superar essas limitações. Como, por exemplo, a inserção de alguns elementos dopantes, sendo que os mais utilizados para essa finalidade são Alumínio,^{44; 45} Silício,³⁴ Estanho,^{46; 47; 48; 49} Titânio^{34; 44; 45; 46; 50} e Zinco^{34; 45; 50}. Contudo, apesar de estudos utilizando dopante mostrarem melhoras nas respostas dos filmes de hematita, os valores de eficiência estão muito distantes do valor possível para o material puro, que é próximo a 13%.¹¹ Até o momento, a maior eficiência reportada na literatura para filmes de hematita, puros ou dopados, não ultrapassam 3%.¹²

Essa discrepância entre o valor teórico e prático está relacionada a alguns fatores ligados à metodologia de síntese e as estruturas dos materiais produzidos. Outro fator é o baixo número de elétrons coletados, que ocorre devido ao aprisionamento dos mesmos por defeitos presentes na estrutura cristalina do material e a rápida recombinação do par elétron-buraco, devido ao curto comprimento de difusão da carga positiva.^{5; 10; 11; 13; 39; 40; 41; 42; 43}

Neste sentido, diferentes estratégias de fabricação de nanoestruturas têm sido estudadas para superar esses fatores e outros como: (i) absorção de luz e separação de carga, (ii) transferência e transporte de carga (condução), (iii) as reações químicas de superfície, entre outras. Dentre elas, a sínteses de estruturas com tamanho e morfologia controlados ganhou grande destaque, onde diversas estruturas têm sido relatadas na literatura. Dentre elas as estruturas unidimensionais (1D) têm chamado a atenção.

As vantagens de nanoestruturas 1D, tais como nanobastões,^{9; 12; 31; 32; 38} nanotubos,^{33; 34} e nanofios,^{33; 51} incluem: alta razão superfície/volume, o bom transporte de carga, facilitando assim coleta de cargas pelo substrato e a absorção de luz potencialmente reforçada. Várias rotas sintéticas têm sido relatadas para produzir as nanoestruturas de hematita que podem melhorar a cinética da reação, algumas delas incluem sol-gel,^{50; 51; 52; 53} deposição de fase vapor,^{17; 34; 54; 55; 56} pirólise térmica^{44; 57; 58; 59; 60; 61; 62} e hidrotérmica^{9; 12; 38; 42; 48; 63; 64}. Dentre os diversos métodos, o hidrotérmico mostra-se muito atraente por possuir um baixo custo e viabilizar a elaboração de materiais de forma facilmente escalonada.⁶⁵ O método também possibilita produzir nanoestruturas com diferentes morfologias e tamanhos, de forma a motivar esforços contínuos para melhoria e aperfeiçoamento do método.⁶⁵

1.6. Síntese de óxido de ferro em condições Hidrotermais

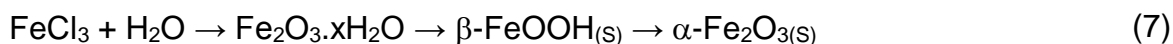
Segundo GRAFF et. al,⁶⁴ as rotas úmidas de síntese em condições hidrotermais podem ser definidas como uma reação heterogênea, ou mineralização, de um sal de um metal realizada na presença de solventes aquosos, gerando óxidos por meio de reações químicas sob pressão e temperatura controladas.

De uma forma geral, a síntese hidrotérmica do óxido de ferro é extremamente dependente do pH do meio e da temperatura ao qual o meio aquoso é submetido. Esses fatores influenciam no processo de hidrólise do sistema, cujo equilíbrio determina a formação de complexos pelo sistema, podendo ser considerado um fator-chave.⁶⁴

O aumento da temperatura do sistema altera o equilíbrio hidrolítico ocasionando, frequentemente, a formação de complexos adicionais, algumas vezes indesejados. Para a síntese da fase hematita, o aumento da temperatura altera a entalpia de hidrólise do meio de forma termodinamicamente positiva, favorecendo a formação da hematita,⁶⁶ fato que indica que o processo é promovido à temperatura mais elevada.

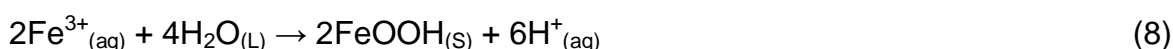
Como mencionado anteriormente, o pH do sistema desempenha um fator importante para a síntese hidrotérmica da hematita. Considerando o caráter ácido-base da superfície dos óxidos a serem obtidos, o aumento ou redução do pH pode promover a estabilização de diferentes núcleos de óxidos. Por exemplo, estudos utilizando temperaturas maiores que 100 °C, no intervalo de pH entre 0,8 e 2,6 foram obtidos como produto a fase hematita, enquanto em soluções neutras ou fracamente alcalinas foram observado a formação de goetita (α -FeOOH) e hematita.^{66; 67; 68} No mesmo estudo, para os mesmos valores de temperatura, em um intervalo de pH entre 8,0 e 10,0, formaram-se as fases goetita e hematita, enquanto no intervalo de pH entre 10,5 a 10,8 somente a fase goetita foi formada.^{66; 67; 68}

A formação da fase hematita para as sínteses em temperatura acima de 100 °C, é relativamente simples, refletindo apenas na nucleação de cada fase e a transformação de akaganeita em hematita.⁶⁸ A Equação 7 apresenta a sequência de nucleação por íons de ferro em meio aquoso e as mudanças de fases até a obtenção da fase hematita:



No entanto, os métodos hidrotermais mais comumente utilizados consistem em variações da rota proposta por Vayssieres *et al.*, chamada de *Purpose Built Materials (PBM)*.^{31; 69} Na literatura, é possível encontrar diversas modificações da metodologia proposta, geralmente alterações relacionando tempo e temperatura de síntese tem sido relatadas.^{31; 41; 48; 70; 71}

O método PBM consistiu em uma solução aquosa contendo 0,15 M de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 1 M de nitrato de sódio (NaNO_3) a um pH de 1,5 (ajustado com HCl) em uma autoclave ou frascos com tampas de rosca autoclaváveis. Esse método pode produzir diretamente filmes nanoestruturados de óxido de ferro em substratos condutores quando os imergimos na solução a temperatura média de 100 °C. O produto final da síntese é uma película com uma matriz de nanobastões da fase $\beta\text{-FeOOH}$ (akaganeita) verticalmente orientados. A reação de obtenção dos filmes de akaganeita por esse método pode ser expresso de acordo com a Equação 8:



Posteriormente, os filmes de $\beta\text{-FeOOH}$ obtidos pelo método PMB são tratados termicamente para obtenção da fase hematita. A formação da fase hematita pode ser representada como a eliminação de água ocasionada pelo aquecimento da amostra conforme a Equação 9:



Cabe ressaltar que o tratamento térmico não interfere no formato da estrutura dos filmes puros, mantendo a morfologia original, ocorrendo somente a eliminação da água e rearranjo estrutural, passando fase akaganeita, monoclinica, para a fase hematita, hexagonal.

1.6.1. Papel dos íons na estrutura do óxido de ferro durante a síntese

Outro fator importante a ser considerado no método de síntese mencionado anteriormente, é a influência dos íons presentes na síntese durante a formação do material. No caso dos íons cloreto (Cl^-), Blesa e colaboradores demonstraram que a sua concentração na síntese de óxidos de ferro favorece a formação da fase akaganeita.⁶⁸ Tendo em vista o método PBM acima mencionado, pode-se verificar que o mesmo além de empregar sais de cloreto de ferro (FeCl_3), o mesmo tem o seu pH ajustado com ácido clorídrico (HCl), devido a sua dependência com o pH, favorecendo assim fortemente a formação da fase akaganeita.

Nesse caso, o pH da solução também irá definir a capacidade de troca aniônica do sistema, de forma que os Cl^- possam ou não penetrar na estrutura do óxido de ferro hidratado.⁷² Podendo assim ficar aprisionado na estrutura da akaganeita.

Nesse sentido, com o intuito de compreender o papel desempenhado pelos ânions na estrutura e propriedades do FeOOH , Cai e colaboradores⁷² sintetizaram esse material por meio da rota hidrotérmica com sais de ferro (FeCl_3 ou FeF_3) e uréia. Neste estudo, foi investigado o aprisionamento de diferentes íons na estrutura do FeOOH e o seu processo de eliminação. Nas sínteses com o FeCl_3 constatou-se o aprisionamento de cloro na estrutura do FeOOH , que foi liberado quando submetido a tratamentos térmicos acima de 500 °C.

Os íons presentes no sistema também desempenham um papel importante em todo o curso do processo de hidrólise, podendo assim alterar o equilíbrio de fases durante a síntese.⁷² Apenas alguns íons são considerados inertes (principalmente nitrato (NO_3^-) e perclorato (ClO_4^-)) na formação de óxidos hidratados, embora ainda afetem a morfologia das partículas finais.

Os ânions podem também ser incorporados na fase sólida a fim de gerar sais básicos ou sais hidratados, em vez de óxidos hidratados. A natureza dos ânions também pode determinar a estrutura das partículas, mesmo que não estejam presentes em quantidades estequiométricas. Por exemplo, a formação de bastões de akaganeita pela presença de cloro pelo método hidrotérmico original PBM. Finalmente, a morfologia e o tamanho de partícula são altamente dependentes da natureza e da concentração de ânions presentes na solução.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo estudar a síntese de nanoestruturas de hematita aplicáveis na construção de uma PEC, testando assim o substrato de suporte, o meio reacional utilizado, bem como a incorporação de estanho nos filmes, buscando assim produzir eletrodos de hematita com melhores resultados de fotocatalise.

2. OBJETIVOS

- Avaliar substratos de FTO (Fluorine doped Tin Oxide / $\text{SnO}_2\text{:F}$) de diferentes fornecedores e especificações, utilizando-os como suporte para os filmes de hematita sintetizados por metodologia conhecida.
- Modificação da metodologia de síntese, reduzindo a concentração de cloro.
- Incorporação de SnO_2 nos filmes de hematita por meio do tratamento térmico com solução de Sn.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Primeira Etapa: Testes de Substratos

Como primeira etapa do projeto, foram testados quatro tipos de substratos de FTO na busca de identificar o substrato que promove melhor suporte para os filmes de hematita aqui estudados. Os substratos de FTO utilizados diferem pelo tipo de vidro empregado como suporte para a camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), fornecedor, bem como algumas de suas especificações (condutividade, espessura da camada de FTO, etc.). Os tipos de vidros de suporte para a camada de FTO e fornecedores dos substratos utilizados foram: quartzo, alumínio-borosilicato e soda-cal produzidos pela empresa Solaronix e em vidro soda-cal da empresa Flextec (Nacional).

Nesta etapa, a metodologia utilizada para a síntese e deposição dos filmes de hematita foi uma já bem estabelecida pelo Laboratório de Energias Alternativas e Nanomateriais (LEAN), variando assim somente os substratos de FTO utilizados.^{9; 12; 38} Apesar dos filmes não serem depositados diretamente nos vidros, e sim na camada condutora de FTO, as amostras são diferenciadas de acordo com o seu tipo de vidro e/ou fornecedores dos substratos de FTO no decorrer do trabalho.

O método de síntese dos filmes de hematita consistiu na preparação de uma solução aquosa $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de ferro III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Mallinckrodt, 97%) e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de sódio (NaNO_3 , Vetec, 99%), o pH da solução foi ajustado em 1,5 pela adição de ácido clorídrico (HCl , Nuclear, 36,5 - 40%) e homogeneizado até obter uma solução de coloração amarela translúcida. Vale ressaltar que essas condições foram investigadas pelo grupo em trabalhos anteriores para síntese de nanoestruturas de óxidos de Ferro.^{9; 12; 38}

A solução preparada foi transferida para um frasco Schott de 100 mL e os substratos condutores foram colocados em um suporte de teflon e imersos na solução contida no frasco e fechados. Esse sistema foi mantido em condições hidrotérmica por 6 horas em uma estufa (Nova Ética, série 400) a 100°C . Posteriormente, os filmes obtidos foram limpos com água deionizada ($R \approx 18 \Omega \text{ cm}^{-1}$) para remoção de resíduos excedentes dos sais presentes na solução.

Os filmes de óxido de ferro como obtidos correspondem à fase akaganeita do óxido de ferro, que não possui propriedades fotocatalíticas. Cabe ressaltar que a única fase do óxido ferro com propriedades fotocatalíticas é a fase hematita. Sendo assim, os filmes de akaganeita depositados nos diferentes substratos foram tratados termicamente em mufla (EDG Equipamentos, 3P-S – 3000) a 390°C por 1 hora, com rampa de aquecimento e resfriamento de 1°C por minuto.

O método de síntese acima descrito, pode ser expresso de forma resumida de acordo com a Figura 9, onde é possível visualizar o filme de coloração amarelada (akaganeita) obtido logo após a síntese e o filme de coloração avermelhada (hematita) obtido por meio do tratamento térmico. Para melhor compreensão, os materiais obtidos em todas as etapas do processo de síntese foram identificados de acordo com o fluxograma representado na Figura 10.

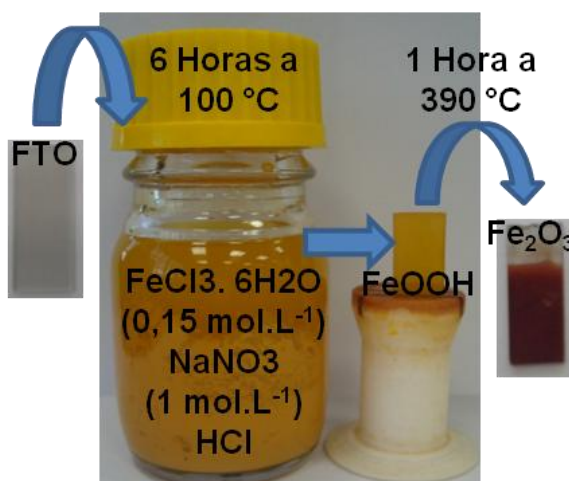


Figura 9. Esquema resumido da rota de síntese para a obtenção dos filmes de hematita.



Figura 10. Resumo das amostras geradas em cada etapa para os testes dos substratos.

3.2. Segunda Etapa: Redução da Concentração de Cloro na Síntese

Nessa etapa, a metodologia de síntese foi modificada com o intuito de reduzir a concentração de cloro na síntese das nanoestruturas de óxido de ferro. A metodologia utilizada é bem semelhante à descrita no tópico 3.1.1., modificando basicamente dois dos precursores, substituindo o HCl e NaNO₃ por uréia.

O método então consiste na preparação de uma solução aquosa $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol. L⁻¹ de cloreto de ferro III e $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol. L⁻¹ de uréia (NH₂CONH₂, Nuclear, 99,0%). A solução foi homogeneizada até obtenção de uma solução amarela translúcida e transferida para um frasco Schott de 100 mL. Os substratos condutores foram colocados em um suporte de teflon e imersos na solução contida no frasco. Esse sistema foi submetido a um tratamento hidrotérmico por 2, 10 e 24 horas em uma estufa a 100 °C.

Posteriormente, os filmes obtidos foram limpos com água para remoção de resíduos excedentes dos sais presentes na solução e secados naturalmente em dissecador. Logo após, os filmes foram tratados termicamente a 750 °C por 30 minutos, com rampa de aquecimento e resfriamento de 4 °C por minuto. Para melhor compreensão as amostras obtidas pela nova metodologia foram denominadas no decorrer do trabalho de acordo com o fluxograma representado na Figura 11:

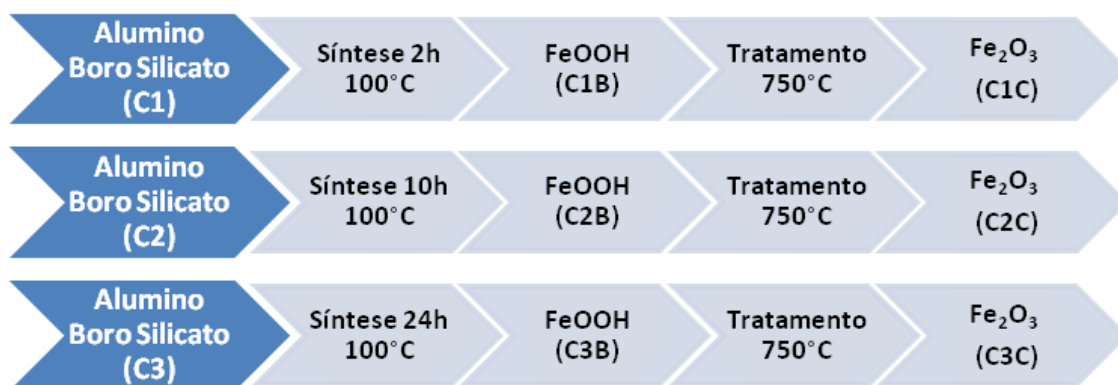


Figura 11. Resumo das amostras geradas em cada etapa para os testes de redução de cloro na síntese.

3.3. Terceira Etapa: Incorporação de Estanho nos Filmes de Hematita

Como última etapa do projeto testou-se a incorporação de estanho nos filmes de hematita obtidos pelo segundo método (tópico 3.2). Foram sintetizados filmes de akaganeita pela metodologia com redução de cloro e posteriormente tratados termicamente com uma solução aquosa de Sn (IV) para a obtenção da fase α -Fe₂O₃ recobertos com SnO₂.

No tratamento térmico foram utilizados 70 μL de solução aquosa 20 mM de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 98,0%) preparada na hora. Após depositar a solução de Sn (IV) aos filmes de akaganeita os mesmos permaneceram em repouso na posição horizontal por 5 minutos a temperatura ambiente e posteriormente tratada termicamente a 750 °C de acordo com o tópico 3.2. As amostras obtidas em cada etapa do processo de síntese foram denominadas de acordo com a Figura 12:



Figura 12. Resumo das amostras sintetizadas com redução de cloro para os testes de incorporação de SnO_2 .

3.4. Caracterização

A morfologia das amostras obtidas nas diferentes etapas do projeto foi verificada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). As imagens de MEV foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura convencional JSM-6010LA, JEOL e as imagens de AFM no microscópio Agilent 5500, operando no modo de contato intermitente (TappingMode).

As fases cristalinas dos filmes de hematita foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), varrendo um intervalo de 10 a 80 ° 2 θ , com um intervalo de aquisição de dados de 0,02 ° e 5 segundos por passo. As análises foram realizadas utilizando-se um difratômetro de Raios-X D8 Focus, Bruker AXS. Todas as análises mencionadas acima foram efetuadas em equipamentos disponíveis na Central Experimental Multiusuário (CEM) da UFABC.

As caracterizações ópticas dos filmes foram efetuadas por meio de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (espectrofotômetro Varian Cary 50) em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 1000 nm.

Para caracterização eletroquímica dos filmes de óxido de ferro utilizou-se técnicas de voltametria cíclica, impedância eletroquímica e voltametria linear para medidas de fotocorrente. Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma cela eletroquímica convencional com três eletrodos acoplada a um potenciostato/galvanostato μ Autolab III. Todas as análises mencionadas acima foram efetuadas em equipamentos disponíveis no Laboratório de Energias Alternativas e Nanomateriais (LEAN).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma cela eletroquímica de três eletrodos de teflon, com janelas em quartzo e orifícios para entrada e saída de gás (G). Esta cela eletroquímica foi confeccionada pelo grupo com auxílio da CEM UFABC e pode ser vista na Figura 13.

Acoplados a cela eletroquímica, foram utilizados os fotoânodos de hematita obtidos como eletrodo de trabalho (WE), o eletrodo de Ag/AgCl em solução saturada de KCl como eletrodo de referência (RE) e uma placa de platina como contra eletrodo (CE). Como eletrólitos, foram utilizadas soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) em diferentes concentrações de acordo com o pH desejado.

O oxigênio do sistema foi previamente removido purgando-se nitrogênio (N_2 , Air Products, 99,99%) durante 15 minutos na solução. As medidas de corrente foram efetuadas na ausência e na presença de luz com velocidade de varredura entre 50 mV.s^{-1} . A fonte de luz utilizada foi uma lâmpada de xenônio de 450 W com filtro AM 1.5 Global e a intensidade de luz fixada em 100 mW.cm^{-2} . A potência da lâmpada foi fixada com o auxílio de um medidor de potência óptica FieldMate laser power meter (Coherent) acoplado ao sensor PM150 disponível na CEM UFABC. As medidas de espectroscópicas de impedância (IS) foram efetuadas utilizando uma perturbação de amplitude de 10 mV entre 1Hz e 10.000Hz varrendo uma tensão DC entre -0,8 e 0,8 V vs $\text{Ag/AgCl}_{\text{sat}}$.

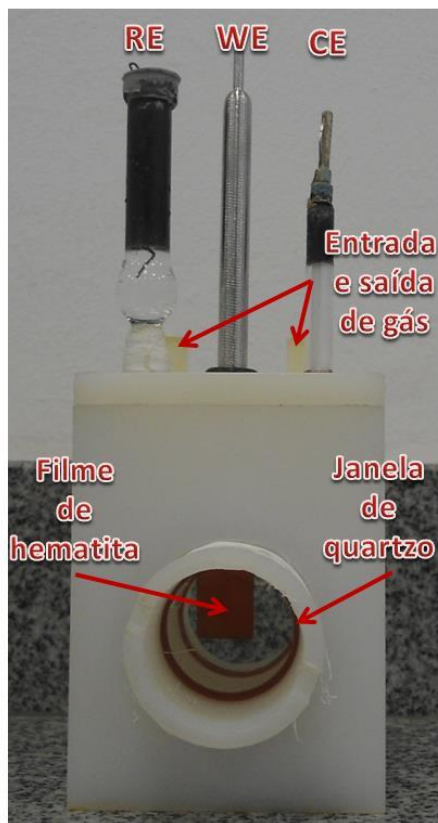


Figura 13. Cella eletroquímica convencional com três eletrodos, janelas de quartzo e orifícios para entrada e saída de gás.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Testes de Substratos

4.1.1. Estudo Morfológico e Estrutural

Com o objetivo de encontrar um substrato de FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) que forneça um melhor suporte para os filmes de hematita, foram testados quatro exemplares de substratos de FTO comerciais, de diferentes fornecedores e especificações (condutividade, espessura da camada de FTO, etc.), conforme descrito na seção experimental (Tópico 3.1).

Como primeira etapa, foi analisada a morfologia dos substratos de FTO puros por meio da técnica de AFM. A análise teve o intuito de diferenciar tanto a morfologia quanto a rugosidade superficial da camada condutora ($\text{SnO}_2\text{:F}$) dos substratos.

Sendo assim, as imagens de AFM foram realizadas no modo de contato intermitente em uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}$ para todos os substratos puros, efetuando repetidas análises em mais de uma região, objetivando representar um aspecto geral das amostras. As imagens obtidas para cada um dos substratos estão apresentadas na Figura 14.

As micrografias dos substratos mostram superfícies rugosas características da camada condutora de $\text{SnO}_2\text{:F}$ presente nos substratos (Figura 14). De forma geral, a morfologia dos substratos de FTO puros são semelhantes, sem a presença de vales (microvales) ou aglomerados. Aparentemente observa-se que, apesar das micrografias estarem em escalas diferentes (eixo Z), as camadas condutoras apresentam rugosidade aparente diferenciada um dos outros, como evidenciado também pelas imagens de AFM. Essa diferença de rugosidade pode estar relacionada com a diferença de espessura da camada condutora dos substratos, fator importante tendo em vista que a condutividade dos substratos pode variar de acordo com a sua espessura. No entanto, por se tratar de substratos FTO comerciais, este é um fator de difícil controle.

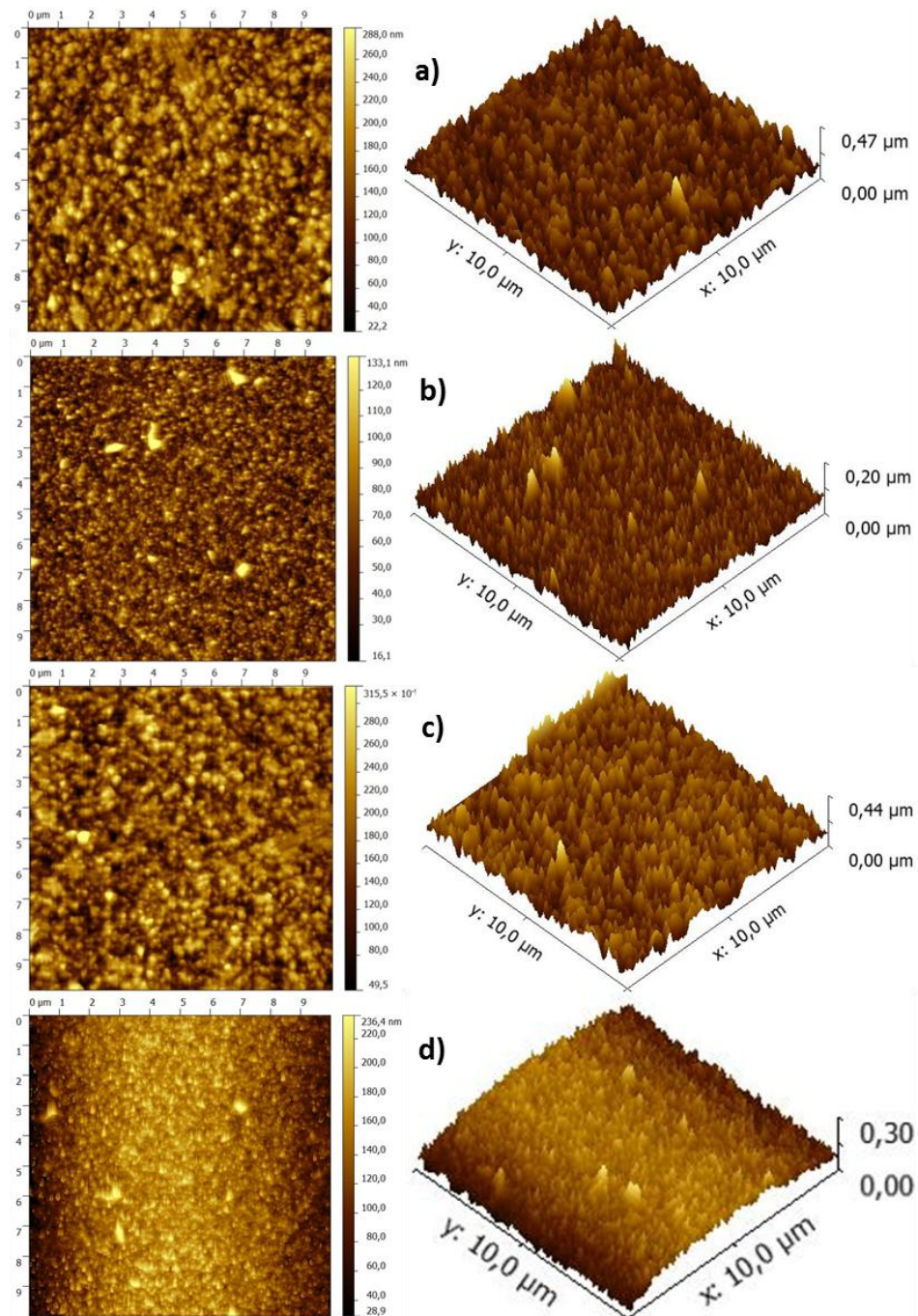


Figura 14. Imagens 3D de AFM dos substratos puros: a) Soda-Cal Flextec (A1), b) Soda-Cal Solaronix (A2), c) Alumino-Borosilicato (A3) e d) Quartzo (A4).

Dando continuidade à análise dos substratos de FTO puros, foram determinados os valores de rugosidade média quadrática (RMS) da camada condutora dos substratos por meio das imagens de AFM.

Os valores de RMS para os substratos puros foram determinados por meio do cálculo de desvio padrão da altura média ou pela rugosidade média quadrática, segundo a Equação 10:

$$RMS = \frac{\sqrt{\sum_{n=1}^N (z_n - z)^2}}{N - 1} \quad (10)$$

onde N é o número de pontos dentro da imagem de AFM, z_n é a altura de cada um desses pontos e z é a altura média dos N pontos. O cálculo foi realizado utilizando o programa Gwyddion. Os valores de RMS obtidos para os diferentes substratos FTO na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de RMS dos diferentes substratos de FTO puros.

Amostra	RMS (nm)
A1	47,3
A2	19,0
A3	48,6
A4	23,2

Os substratos de FTO apresentaram valores de RMS díspares, devido à diferença de espessura e uniformidade da camada condutora e como já mencionado, podendo influenciar diretamente na condutividade dos substratos.

Seguindo a metodologia descrita na seção experimental, após submeter os substratos de FTO analisados à síntese hidrotérmica obteve-se uma camada de coloração amarelada uniforme em todos os substratos, conforme representado na Figura 9 para o substrato A2. Em trabalhos anteriores realizados pelo grupo LEAN, foi comprovado que na síntese de óxido de ferro, nessas condições experimentais, é obtida preferencialmente na fase akaganeita do óxido de ferro.^{9; 12; 38}

O favorecimento da fase akaganeita do óxido de ferro ocorre, principalmente, devido às altas concentrações de Ferro e Cloro dissolvidos na solução precursora, bem como o seu pH, conforme descrito brevemente no tópico 1.6.^{24; 31} Segundo Vayssieres *et al.*,³¹ baixos valores de pH da síntese utilizada retardam o efeito de hidrólise e favorecem a formação fase akaganeita (β -FeOOH), resultando em uma estrutura cristalina da akaganeita mais definida.

Uma das razões da obtenção da fase akaganeita e não a obtenção direta da fase hematita é a sua morfologia e a possibilidade de se obter estruturas quase monocristalinas. Nesta fase o óxido de ferro apresenta a morfologia característica de nanobastões monocristalinos, que durante a síntese se alinham perpendiculares ao substrato. Essa capacidade de crescer e alinhar as nanopartículas anisotrópicas em grandes matrizes sobre um substrato requer algumas considerações como, por exemplo, a influência de fenômenos de nucleação homogênea (nucleação que ocorre somente na solução) e heterogênea (nucleação que ocorre na interface do substrato com a solução) envolvidos no processo de deposição de películas finas por meio de rotas químicas.⁶⁹

A nucleação homogênea das fases sólidas (óxidos de metais de transição em particular) exige uma maior energia de ativação para que a mesma ocorra. Por conseguinte, a heteronucleação (nucleação heterogênea) será preferencialmente promovida, tendo em vista que a mesma é energeticamente mais favorável. Isso ocorre pelo fato da energia interfacial entre o cristal e o substrato ser menor do que a energia interfacial entre o cristal e a solução. Sendo assim, a heteronucleação pode ser favorecida pela razão de saturação no substrato ser inferior do que na solução.⁶⁹ Decorrentes deste efeito, núcleos aparecem em todo o substrato, de forma que se a taxa crescimento das estruturas for controlada, mantida e limitada pelas condições de precipitação do sólido, o crescimento epitaxial dos cristais irão ocorrer a partir destes núcleos, ao longo da direção de cristalização favorável.

Após a síntese dos filmes de óxido de ferro na fase akaganeita, filmes de coloração amarelada (Figura 9), foram tratados termicamente para a obtenção da fase hematita, que possui a coloração avermelhada característica (Figura 15). Os filmes de hematita obtidos pelo método hidrotérmico após o tratamento térmico para os diferentes substratos testados nessa etapa do projeto estão representados na Figura 15, na qual é possível observar que os filmes depositaram-se de forma homogênea ao longo do substrato.

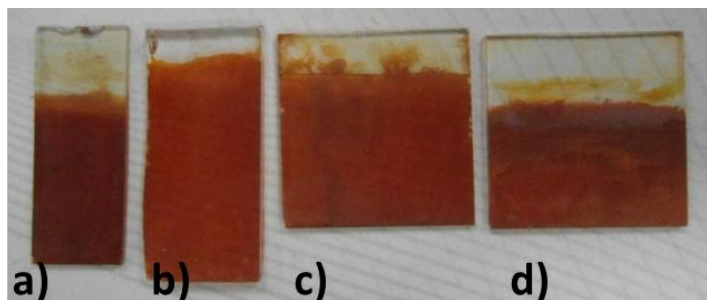


Figura 15. Imagem dos filmes de hematita sintetizados para os diferentes substratos FTO: a) Soda-Cal Flextec (A1C), b) Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).

Com relação às análises de difração de Raios-X dos filmes de óxido de ferro depositados nos diferentes substratos após tratamento térmico foi verificado que todos os filmes obtidos apresentaram a fase hematita. Os picos dos difratogramas apresentados na Figura 16 foram indexados aos picos característicos da fase hematita utilizando a ficha 34-1266 do banco de dados JCPDS como referência, os quais corresponderam aos planos cristalinos (102), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300) e (1010) da fase hematita. Outros picos presentes nos difratogramas ilustrados na Figura 16 foram atribuídos ao óxido de estanho (fase cassiterita, SnO_2 , ficha JCPDS 41-14445) proveniente da camada condutora do substrato de FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$).

A partir dos ângulos de difração e picos nos difratogramas obtidos (Figura 16) foram calculados os parâmetros de rede da estrutura hexagonal da hematita para todas as amostras. Os valores obtidos para os parâmetros de rede (**a** e **c**) e do volume da célula estão de acordo com a literatura⁴⁷ para nanoestruturas de hematita, apresentando valores de **a** e **c** bem próximos a ficha 34-1266 do banco de dados JCPDS e o volume ligeiramente menor. Esses valores de volume de célula inferiores a ficha JCPDS, que são referentes a hematita bulk, é comumente reportado para nanoestruturas sintetizadas por via úmida.⁴⁷ Os valores obtidos para os parâmetros de rede estão apresentados na Tabela 2.

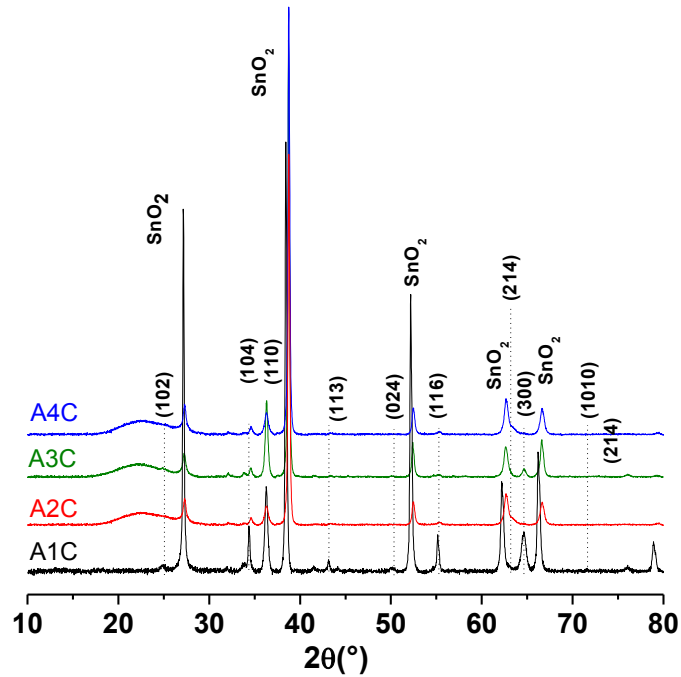


Figura 16. Difratomogramas dos filmes de hematita suportados em diferentes substratos de FTO.

Os parâmetros de rede mantiveram-se praticamente inalterados para os filmes crescidos em diferentes substratos; tal como pode ser observado na Tabela 2. Esse resultado era esperado uma vez que a fase hematita foi indexada para todas as amostras produzidas nesse estudo. A partir dos dados de DRX (Figura 16), o grau de orientação (F) foi calculado utilizando uma relação proposta por Lotgering:^{73; 74}

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (11)$$

onde $P = \sum I(h00)/\sum I(hkl)$, I é a intensidade do pico do difratograma obtido experimental, e P_0 é o valor de P calculado com os dados da JCPDS para uma amostra policristalina. Geralmente, o grau mais elevado de orientação (F) indica a orientação preferida (O.P.) da amostra. De acordo com os cálculos de O.P. todos os filmes obtidos nesta etapa do estudo apresentaram a orientação preferencial de crescimento no plano de difração (110).

A maior intensidade do pico de difração no plano (110) indica que os nanobastões de hematita estão altamente orientados na direção [110] sobre o substrato, o que ainda sugere que o eixo de crescimento dos nanobastões deve ser ao longo da mesma direção.

Tabela 2. Valores de parâmetros de rede calculados a partir dos dados de difração de Raio-X.

Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	Volume (Å ³)	O. P.
JCPDS	5,1	13,8	2,8	302	
A1C	5,0 ±0,1	13,3 ±0,2	2,7	285 ±3	110
A2C	5,0 ±0,1	13,4 ±0,2	2,7	287 ±4	110
A3C	5,0 ±0,1	13,3 ±0,2	2,7	287 ±4	110
A3C	5,0 ±0,1	13,3 ±0,3	2,7	286 ±7	110

De acordo com a literatura, a orientação da hematita na direção [110] favorece uma elevada condutividade anisotrópica, estimada em quatro ordens de grandeza em relação ao crescimento ortogonal ao substrato, sugerindo que os filmes obtidos nesse trabalho apresentam características semelhantes na condutividade, tendo em vista que o crescimento foi favorecido na mesma direção.^{48; 75}

A estrutura da hematita pode ser representada como uma alternância de camadas duplas de ferro e camadas de oxigênios paralelas ao plano (001) da base, conforme pode ser vista na Figura 17.

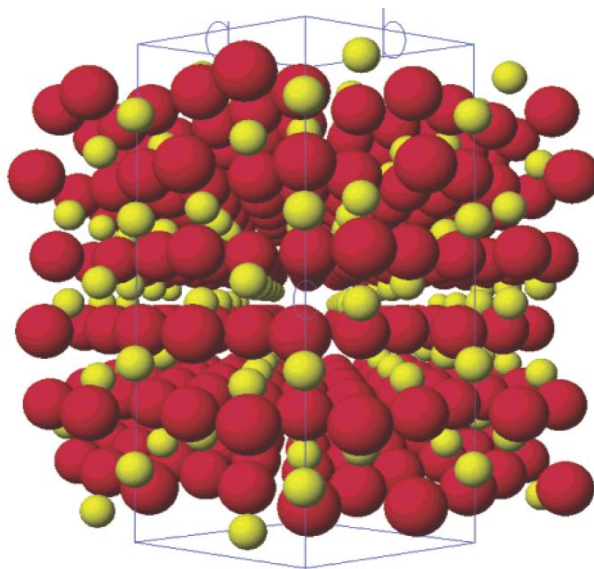


Figura 17. Estrutura cristalina da hematita visto pela direção [110], orientada verticalmente sobre o substrato, ilustrando a dupla camada de ferro alternada com as camadas de oxigênio, paralelas ao plano basal (001) (oxigênio = vermelho, ferro = amarelo; célula unitária hexagonal = azul).⁷⁵

Os átomos de Fe(III) dentro de cada bicamada têm rotações paralelas, enquanto os das bicamadas adjacentes têm rotações opostas. Esse arranjo possibilita que os elétrons possam se mover por meio de saltos entre os átomos de Fe dentro das bicamadas. Esse efeito ocorre devido a mudança da valência dos átomos de ferro entre Fe(II) e Fe(III), possibilitando assim a troca de elétrons entre as bicamadas vizinhas por meio de spins proibidos (regra de Hund).⁷⁵ Essa orientação preferencial facilita o transporte de elétrons, facilitando assim a coleta de elétrons fotoexcitados ao longo do eixo crescimento dos nanobastões.

De acordo com a literatura, alguns fatores como: o curto comprimento de difusão do buraco, ineficiência no transporte eletrônico e uma reação de superfície de baixa velocidade podem favorecer processos de recombinação elétron-buraco, limitando a fotoresposta da hematita.^{71; 76} Uma possível estratégia para se evitar alguns destes fatores é a produção de fotoânodos com orientação controlada, de forma a minimizar esses efeitos e melhorar eficiência de conversão de energia. Neste sentido, a morfologia dos substratos de FTO modificados com as camadas de óxido de ferro na fase hematita foram analisados por AFM.

As imagens de AFM foram realizadas do mesmo modo que as análises dos substratos puros, porém em uma área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ para os filmes de hematita. As micrografias dos filmes de hematita depositados nos substratos estão representadas na Figura 18.

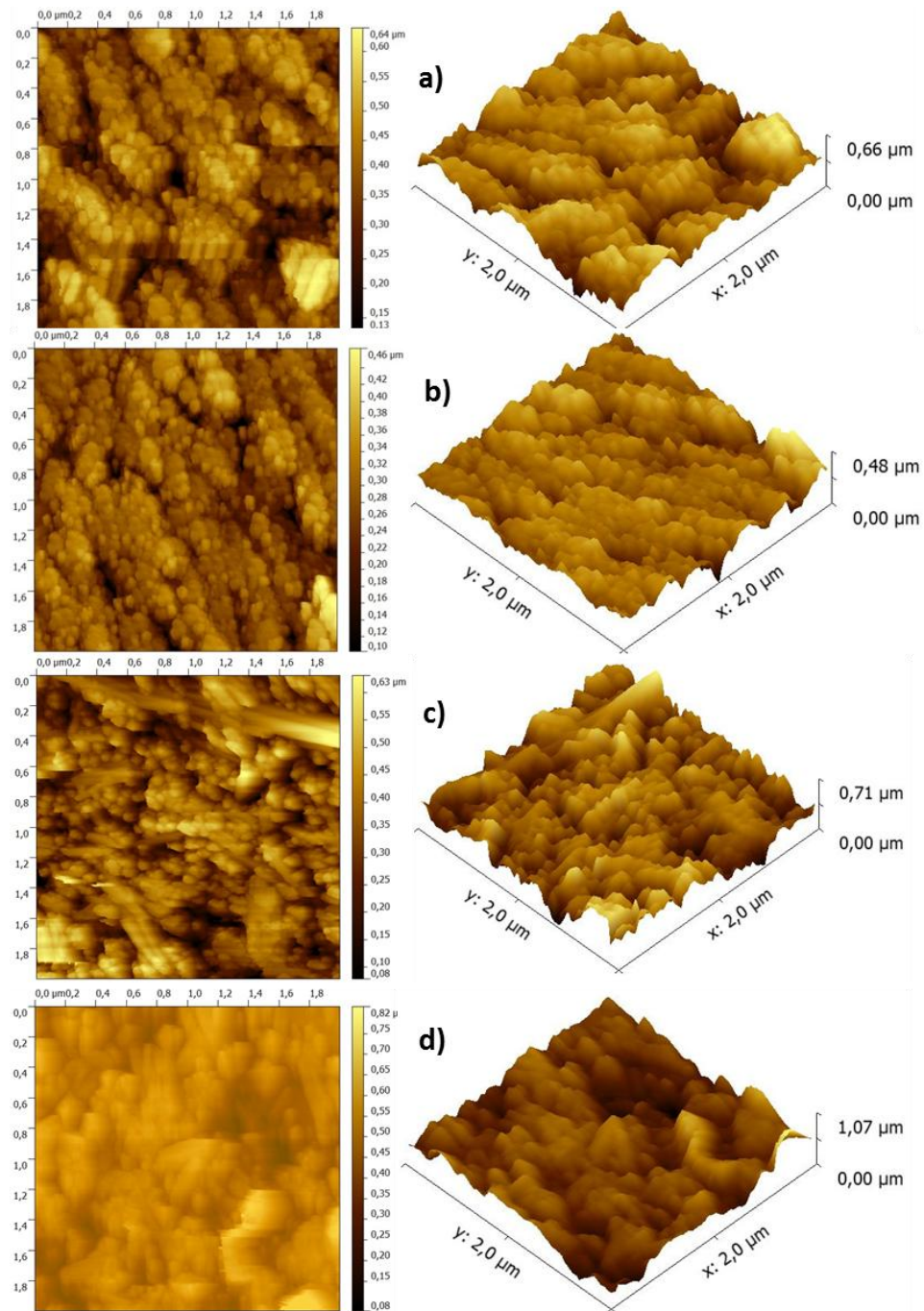


Figura 18. Imagens 3D de AFM da Fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depositados no substrato de a) Soda-Cal Flextec (A1C), b) Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartz (A4C).

De acordo com as imagens de AFM obtidas, os filmes de hematita depositados nos substratos de A1 e A2 (Figura 18a e b) são mais uniformes. No entanto, o filme depositado em A1 apresentou regiões de aglomerados isolados, conforme pode ser visto na área em destaque na Figura 18a. O filme depositado no substrato A3 (Figura 18c) apresentou uma morfologia razoavelmente constante, com estruturas semelhantes a bastões depositados horizontalmente sobre o filme (área em destaque na Figura 18c). Dentre os filmes obtidos, o depositado no substrato A4 apresentou-se mais irregular (Figura 18d), com regiões de pequenos aglomerados, não obedecendo a um padrão recorrente em todas as áreas analisadas.

De forma semelhante aos substratos FTO puros, os filmes de hematita tiveram a sua rugosidade determinada por meio de valores de RMS. Os valores obtidos de RMS para os filmes de hematita depositados estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de RMS dos filmes de hematita depositados.

Amostra	RMS (nm)
A1C	86,3
A2C	56,7
A3C	94,3
A4C	106,0

Como podem ser observados pelas imagens de AFM e pelos valores calculados de RMS, todos os filmes apresentaram um aumento na sua rugosidade quando comparados aos substratos de FTO puros (Tabela 2 e 3) decorrente da camada de óxido de ferro depositada. Nota-se também que os valores de RMS dos filmes de hematita mantiveram díspares, semelhantemente aos substratos puros, mantendo-se assim um padrão, exceto pelo filme A4C, que teve a sua rugosidade elevada devido a estruturas depositadas sob os filmes.

Para melhor compreensão das imagens de AFM e confirmar a morfologia de nanobastões orientados dos filmes obtidos, foram efetuadas análises de MEV. A Figura 19 exhibe as imagens de MEV obtidas para filmes de óxido de ferro na fase hematita. De forma geral, pode-se destacar que após o tratamento térmico a morfologia de nanobastões obtida durante a síntese foi mantida, obtendo-se assim nanobastões de hematita.

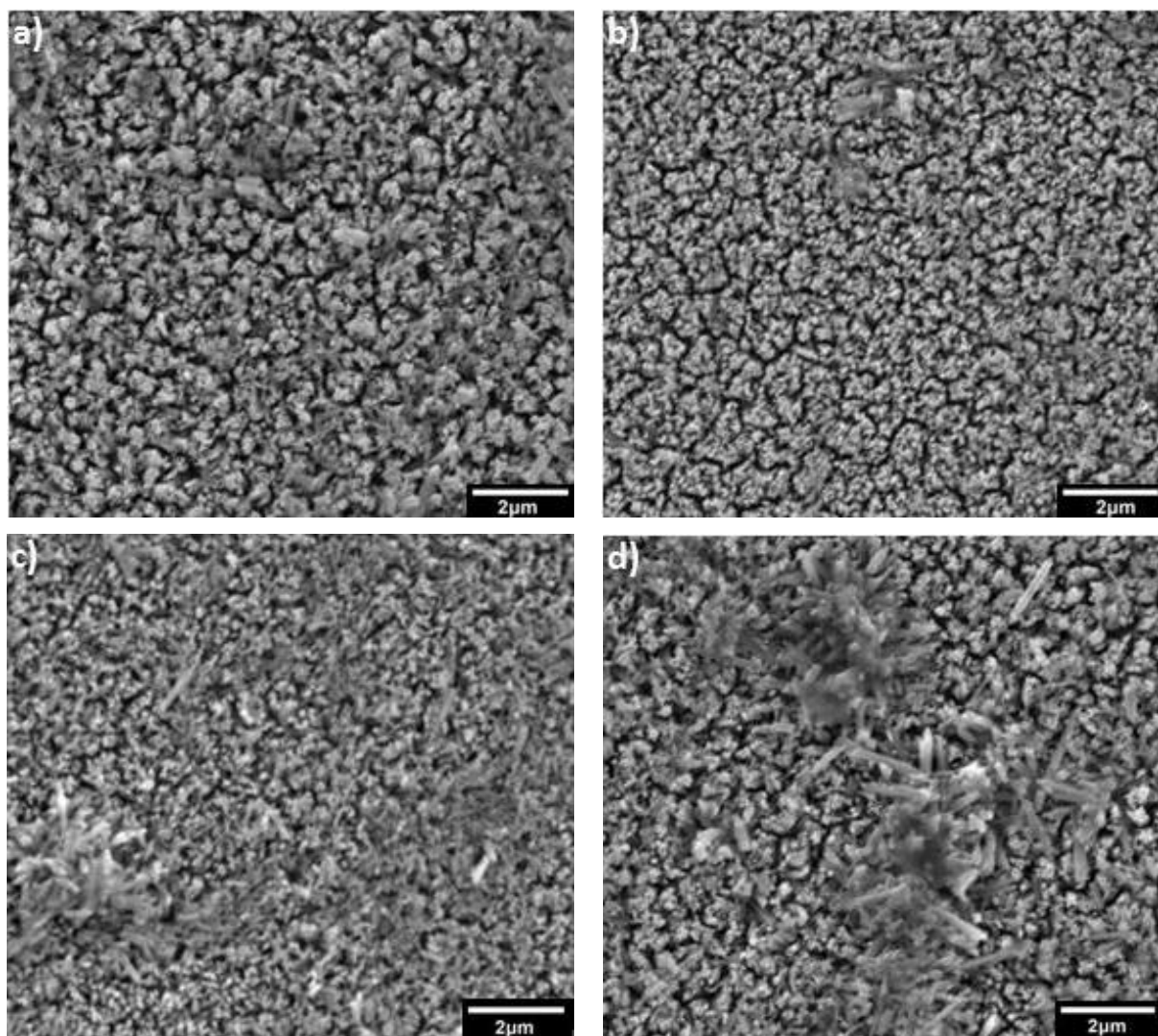


Figura 19. Imagens de MEV da superfície dos filmes nanoestruturados de hematita depositado sobre os substratos de FTO: a) Soda-Cal Flextec (A1C), b) Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).

As imagens de MEV obtidas para os filmes de hematita corroboram com as imagens de AFM, ilustrando assim a uniformidade dos A1C e A2C (Figura 19a e b). A partir das imagens de MEV confirmou-se também que as estruturas depositadas sobre o filme A3C correspondem a nanobastões não alinhados ao substrato (Figura 19c) e que a superfície irregular do filme A4C é decorrente da existência aglomerados depositados sobre os filmes (Figura 19d), provavelmente devido a ineficácia no processo de limpeza dos filmes.

4.1.2. Análises das Propriedades Ópticas

As análises das propriedades ópticas dos filmes de hematita em todas as suas etapas foram realizadas por meio de espectroscopia UV-Vis no modo transmissão. A Figura 20 ilustra os espectros de UV-Vis obtidos para as amostras em cada uma das etapas de síntese.

A partir dos espectros obtidos para os substratos FTO puros, é possível observar baixos valores de transmitância na região de radiação de comprimentos de onda abaixo de 300 nm (região ultravioleta), a partir deste ponto a transmitância aumenta consideravelmente entrando na região visível. Idealmente seria esperado utilizar substratos que transmitam acima de 90% na região do espectro visível, evitando que o substrato influencie na transmitância dos filmes de hematita, uma vez que o processo de iluminação dos filmes ocorre pela região do substrato. No entanto, todos os substratos utilizados apresentaram uma transmitância inferior.

Todos os substratos de FTO puros testados exibiram valores de transmitância entre 75% e 85%, exceto para o substrato A1 que mostrou uma transmitância ligeiramente inferior. Esse intervalo de transmitância obtida para os substratos puros testados é relativo à camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\cdot\text{F}$) presente nos mesmos (Figura 20a). Sendo assim, todos apresentaram transmitância inferior a 90%, podendo variar de acordo com a espessura da camada condutora presente no substrato.

Após a deposição da camada de óxido de ferro (FeOOH , akaganeita), comparando com os espectros dos substratos de FTO puros, observa-se uma redução de transmitância, que indica a absorção de luz visível pelos filmes de óxido de ferro depositados sobre o FTO (Figura 20b).

Posteriormente, os filmes como obtidos foram tratados termicamente a 390 °C durante 1 hora para obtenção para a fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As amostras tratadas apresentaram uma redução ainda maior da transmitância conforme esperado (Figura 20c). Essa redução está relacionada com a mudança de cor dos filmes, que antes do tratamento térmico era amarelo e após tratamento vermelho.

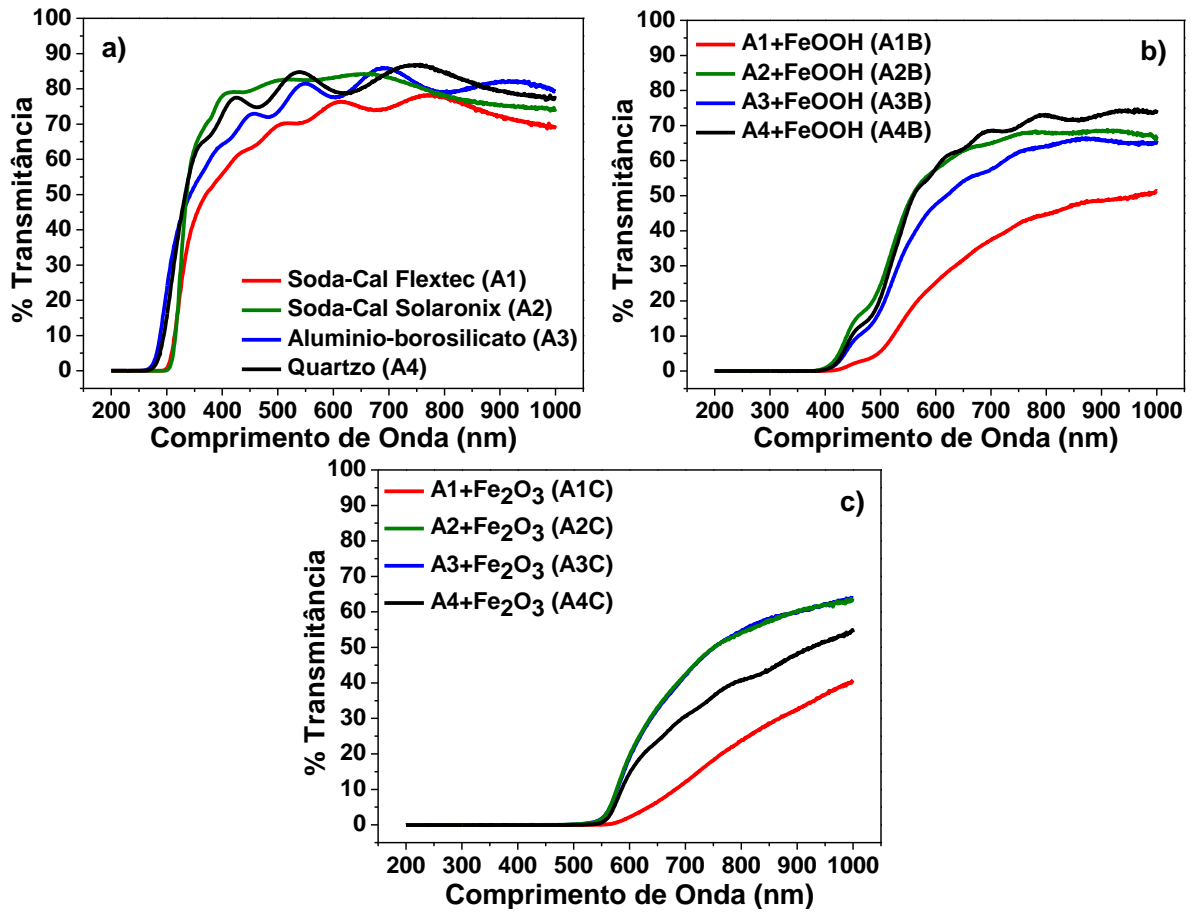


Figura 20. Espectro de UV-Vis no modo transmitância dos substratos puros (a), da fase FeOOH (b) e da Fase α -Fe₂O₃ (c) para os diferentes substratos.

A partir dos espectros de transmitância foram calculados os coeficientes de absorção α para as amostras e em sequência os valores de banda proibida (E_G) por meio da Equação 12:

$$(\alpha h\nu) = A_0(h\nu - E_G)^m \quad (12)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton (eV), E_G (banda proibida) é o intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução do material (eV) e A_0 e m são constantes, onde a m é igual à 1/2 para transições diretas na banda proibida e igual a 2 para transições indiretas na banda proibida. A energia da banda proibida pode ser calculada com o método gráfico conhecido por *Tauc plot*, $(\alpha h\nu)^{1/m}$ vs $h\nu$, projetando uma reta derivada da inclinação máxima da curva obtida na região de absorção mais intensa de luz até sua interseção com o eixo $h\nu$.¹²

Os gráficos de *Tauc* para a sua transição direta e indireta na banda proibida para os filmes de hematita depositados em diferentes substratos estão apresentados nas Figuras 21 e 22. A partir dos gráficos de *Tauc*, obtiveram-se os valores de banda proibida (E_g) média para as amostras de 2,13 V para a transição direta e 1,81 V para a transição indireta, valores semelhantes ao reportado na literatura.⁷⁷

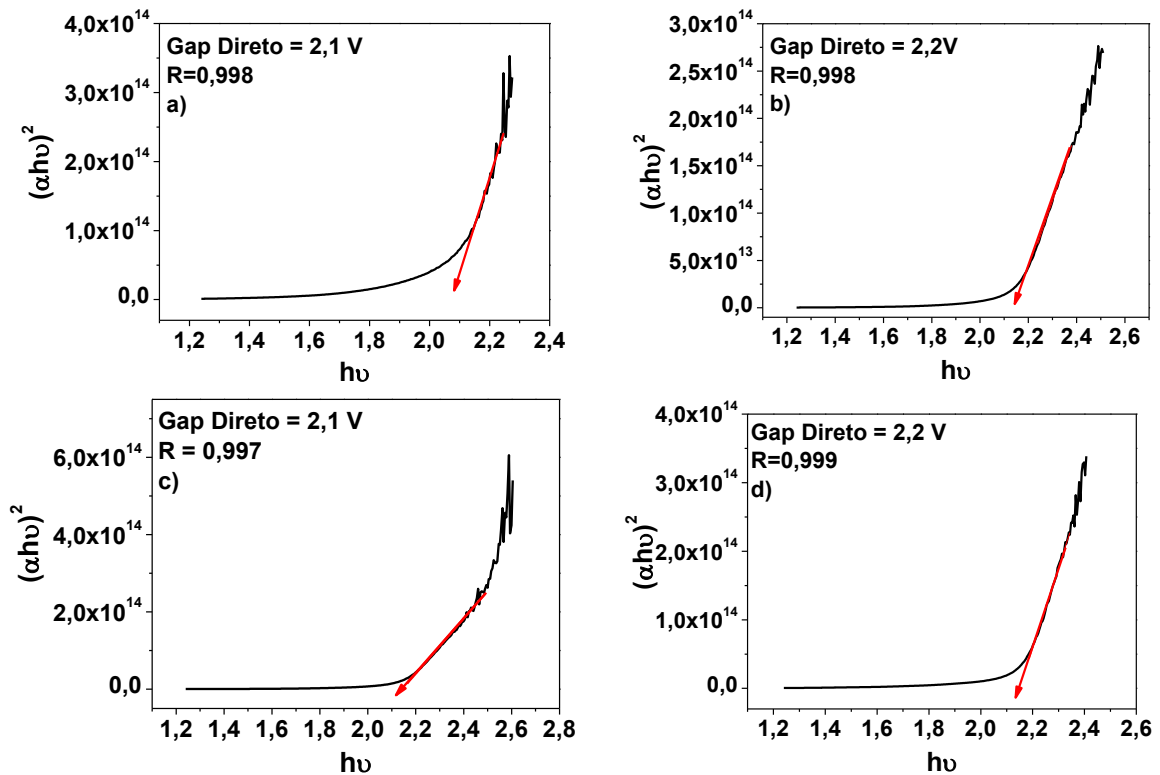


Figura 21. *Tauc plot*, Gap direto dos filmes de hematita depositados no substrato de FTO de a) vidro Soda-Cal Flextec (A1C), b) vidro Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).

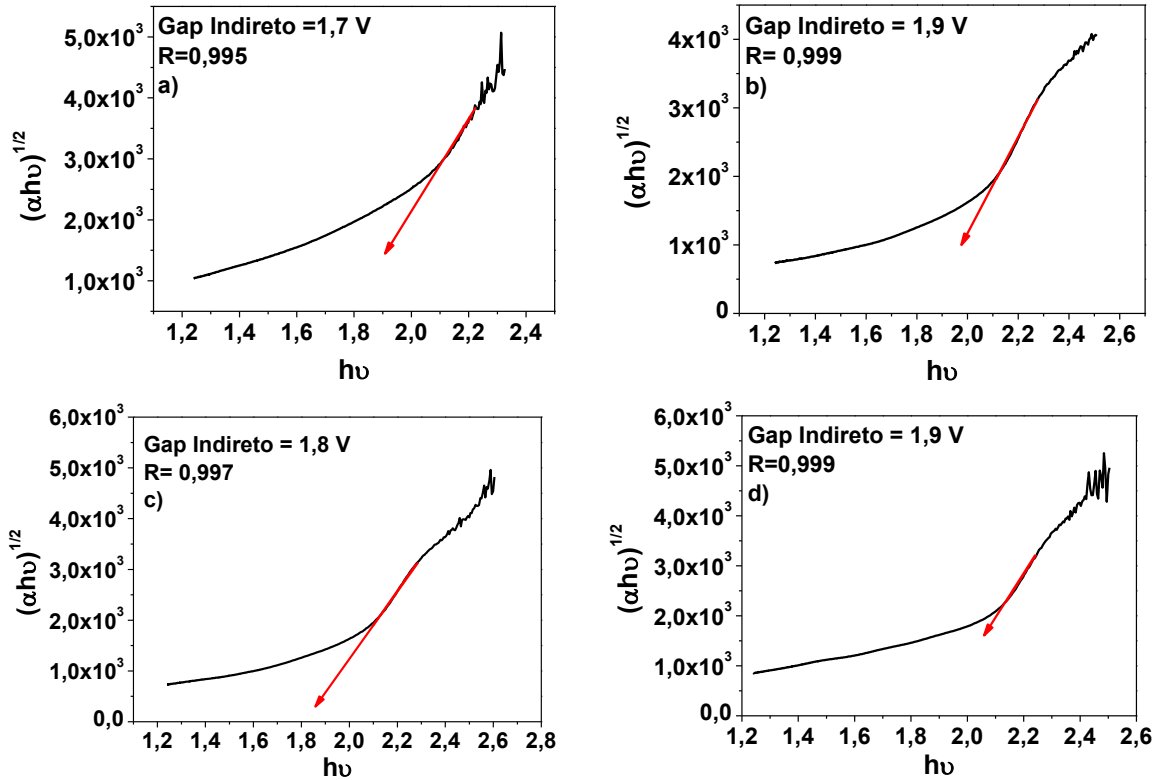


Figura 22. Tauc plot, Gap indireto dos filmes de hematita depositados no substrato de FTO de a) vidro Soda-Cal Flextec (A1C), b) vidro Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C).

4.1.3. Propriedades Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas.

Neste trabalho, a influência dos substratos de FTO testados sobre as propriedades eletroquímica dos filmes nanoestruturados de hematita foram avaliados por meio das técnicas de voltametria cíclica, voltametria linear e Impedância eletroquímica. Para que seja possível comparar os valores de fotocorrente e potencial de banda plana (V_{fb}) com os obtidos na literatura, os valores de potenciais medidos (vs Ag/AgCl) foram convertidos para a escala eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) de acordo com a equação de Nernst apresentados na Equação 13:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \cdot (\text{unidade de pH}) + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (13)$$

onde E_{RHE} é o potencial convertido vs RHE, $E^{\circ}_{Ag/AgCl} = 0,197$ V a 25°C e $E_{Ag/AgCl}$ é o potencial medido experimentalmente contra o eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Inicialmente foram averiguadas as estabilidades eletroquímicas dos filmes na fase hematita obtidas pelo método do tópico 3.1. no seu ambiente de aplicação. Sendo assim, os filmes foram submetidos à repetição progressiva de 200 ciclos em uma solução básica aquosa (1 M NaOH) de pH \approx 13,7 com um potencial variando entre -0,8 e 0,8 V a 50mV/s na ausência de luz. Os voltamogramas obtidos nas medidas de estabilidade eletroquímica dos filmes estão ilustrados na Figura 23.

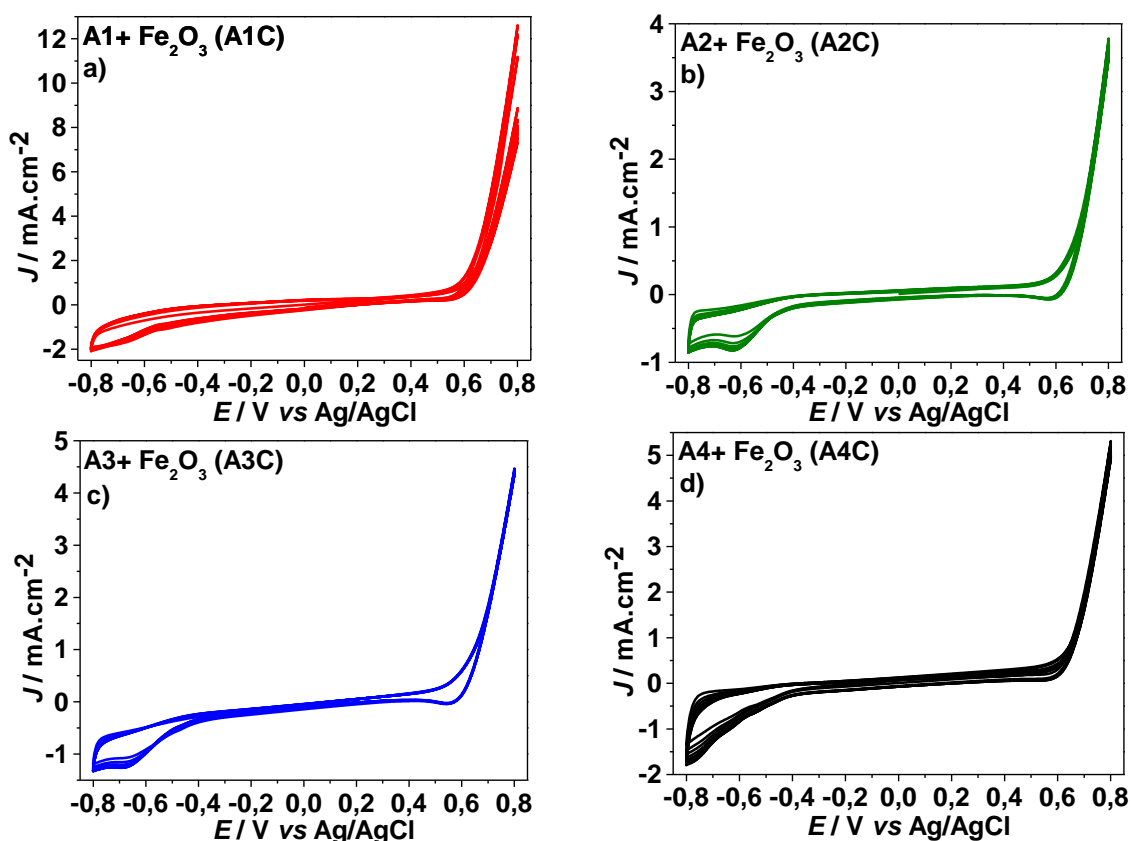


Figura 23. Voltamogramas cíclicos de estabilidade dos filmes de hematita depositados no substrato de vidro a) Soda-Cal Flextec (A1C), b) vidro Soda-Cal Solaronix (A2C), c) Alumino-Borosilicato (A3C) e d) Quartzo (A4C) em pH 14 (NaOH, 50 mv.s⁻¹).

Nos voltamogramas acima (Figura 23) pode-se observar a sobreposição de grande parte dos ciclos evidenciando a estabilidade dos filmes, apresentando apenas pequenos deslocamentos nos voltamogramas relacionados ao processo de estabilização inicial do eletrodo no meio.^{15; 27; 33; 34; 77; 78} No entanto, o fator mais importante nessa medida é a ausência de processos adicionais (picos de oxidação e redução) no decorrer das medidas, que poderiam ser decorrentes da decomposição dos filmes.

A Figura 24 mostra a comparação dos voltamogramas obtidos para os substratos puros (curva preta), a fase FeOOH (curva vermelha) e a fase α -Fe₂O₃ (curva azul) para os diferentes substratos FTO utilizados. É importante verificar que os substratos de FTO puros não fornecem resultados relevantes de corrente quando comparados com os substratos após a deposição do óxido de ferro.

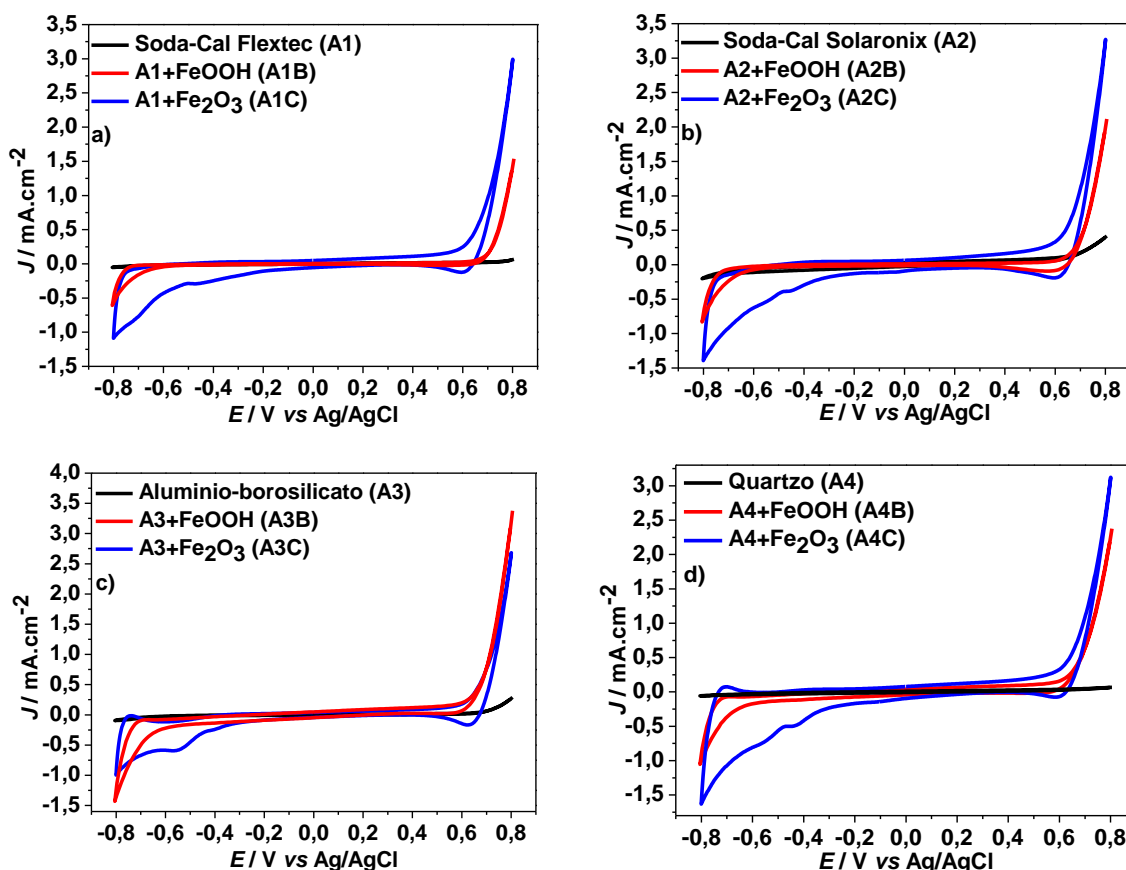


Figura 24. Voltamogramas cíclicos do substrato Soda-Cal Flextec (a), Soda-Cal Solaronix (b), Alumino-Borosilicato (c) e Quartzo puros (d), com a fase FeOOH e a fase α -Fe₂O₃ em pH 13 (NaOH, 50 $\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$).

Nos voltamogramas da hematita na Figura 24 (curva azul) pode-se observar a presença de três processos eletroquímicos importantes. O primeiro é o pico referente a eletrocatalise característica do material e início de desprendimento de oxigênio que ocorre aproximadamente a 0,6 V. O segundo é pico na região -0,8 V que, segundo a literatura, é referente a um efeito denominado capacitância química, decorrente do processo de adsorção de cargas no eletrodo.^{79; 80} Por último, temos um pico entre os potenciais de -0,4 V e -0,5 V para os filmes de hematita referente a adsorção de hidroxila.^{9; 12}

Em trabalhos anteriores, Carvalho *et al.*⁹ e Ferraz *et al.*¹² atribuíram este pico ao processo de adsorção de hidroxila na superfície do material, relacionando-o ao processo de evolução de oxigênio no fotoânodo. Essa relação é atribuída à dependência de excesso de hidroxila no sistema para favorecer evolução de oxigênio. A baixa intensidade ou a ausência do pico de adsorção pode estar relacionada aos baixos valores de fotocorrente obtidos pelo método hidrotérmico e apresentados no tópico 4.1.3.

Para avaliação do desempenho fotocatalítico dos filmes foram realizadas medidas de voltametria linear (densidade de corrente pelo potencial aplicado) varrendo a faixa de potencial de -0,8 a 0,8 V (vs Ag/AgCl) na ausência e na presença de luz (simulador de luz solar com filtro AM1.5 global) (Figura 25). É importante reforçar que a única fase do óxido de ferro que apresenta propriedades fotocatalíticas é a hematita.

Como pode ser visto na Figura 25 todos os filmes obtidos pelo método hidrotérmico, indiferentemente do substrato, não apresentaram valores significativos de densidade de corrente quando iluminados. De acordo com testes já efetuados pelo grupo, era esperado que nessas condições obtivéssemos valores mais representativos de atividade fotocatalítica.⁷⁷

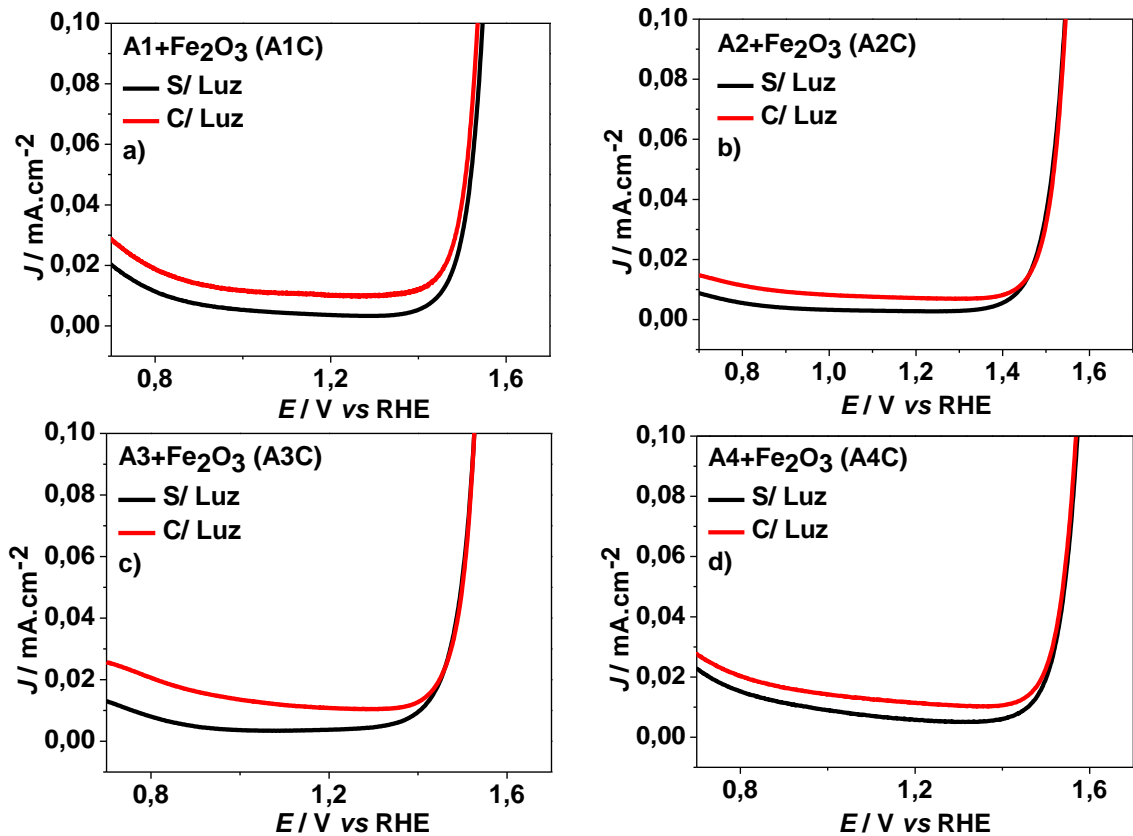


Figura 25. Voltamogramas Lineares da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para os substratos FTO Flextec (a), FTO Soloronix (b), Alumínio-Borosilicato Soloronix (c) e Quartzo Soloronix (d) em pH 14 no escuro e iluminado por um simulador de luz solar com um filtro AM1.5 (NaOH , 50 mv.s^{-1}).

Na busca de compreender a ausência de fotocorrente nos filmes, foram estudadas as propriedades eletrônicas dos materiais. As propriedades eletrônicas dos filmes de hematita crescida em diferentes substratos de FTO foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica e analisados por meio de gráficos de Mott-Schottky (C^{-2} vs V).

Os gráficos de Mott-Schottky foram criados a partir dos valores de capacitância calculados a partir dos gráficos de Nyquist (Z'' vs Z') (Figura 26) utilizando-se a Equação 14, por meio do programa NOVA. A Figura 26 ilustra resumidamente o processo de aquisição dos gráficos de Mott-Schottky.

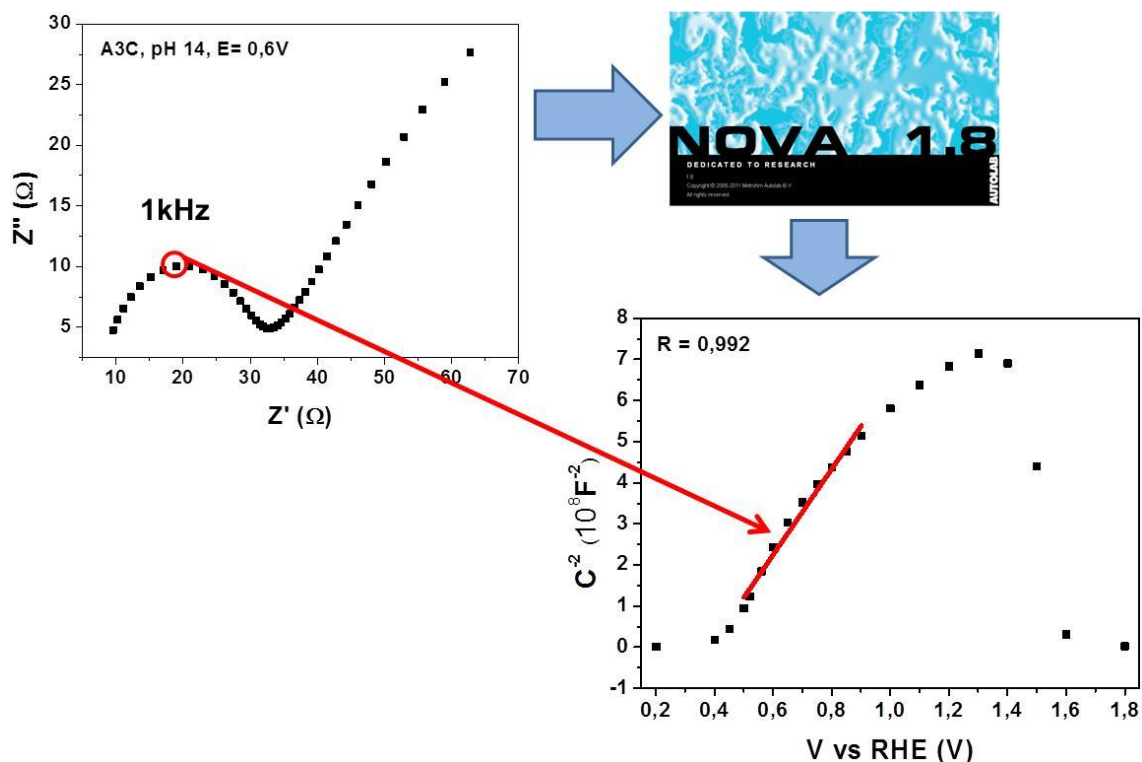


Figura 26. Representação do processo de obtenção dos gráficos de Mott-Schottky por meio dos gráficos de Nyquist.

$$Z'' = 1 / (2\pi fC) \quad (14)$$

A Figura 26 ilustra a região do ajuste linear nos gráficos de Mott-Schottky para os filmes de hematita depositados nos diferentes tipos de substratos FTO. Cabe ressaltar que os gráficos de Mott-Schottky de eletrodos compostos por uma matriz de nanobastões devem ser utilizados com cuidado. Isso porque o desenvolvimento das regiões do espaço de carga, decorrente da formação da camada de depleção em matrizes de nanobastões pode não ser o mesmo que para os eletrodos planares.

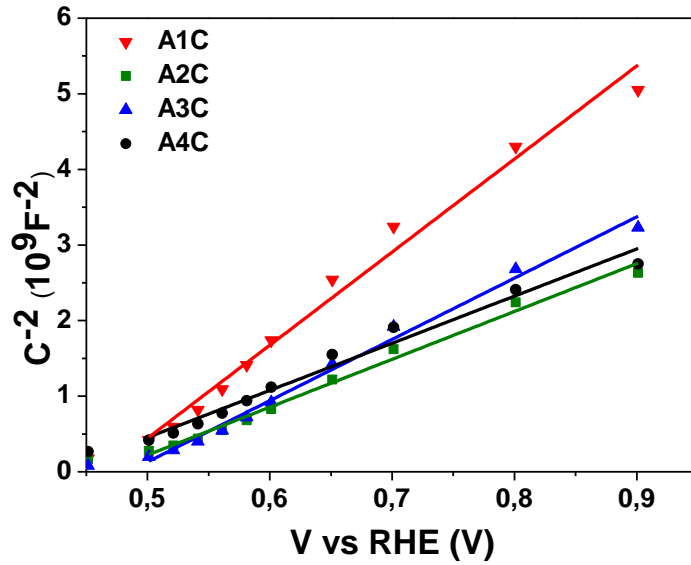


Figura 27. Gráficos de Mott-Schottky para os filmes de hematita em diferentes substratos (Frequência de 1 kHz.)

A partir dos gráficos de Mott-Schottky foram analisadas as suas regiões lineares (Figura 27) e calculados os valores de potencial de banda plana (V_{fb}) e densidade de portadores de superfície (N_D) e a partir destes valores foi calculada a largura da camada de depleção (W). Os valores de N_D , V_{fb} e W foram calculados a partir da equação das Equações 15 e 16 respectivamente:

$$\text{slope} = 2/(e\epsilon\epsilon_0 N_D) \quad (15)$$

$$V_0 = V_{fb} + (kT/e) \quad (16)$$

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(V - V_{fb})}{eN_D}} \quad (17)$$

onde na Equação 15 o *slope* é a inclinação do *fitting* da região linear do gráfico de Mott-Schottky, e é a carga elementar do elétron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ é a constante dielétrica do semiconductor (80 para a hematita³⁹), ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F m⁻¹). Na Equação 16 o V_0 é o ponto onde o ajuste da região linear tangencia o eixo V vs RHE, k é a constante de Boltzmann e T é temperatura e na Equação 17 V é o potencial aplicado. Os valores obtidos de V_{fb} , N_D e W para os filmes de hematita para os diferentes substratos estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de potenciais de banda plana (V_{fb}), densidade de portadores de superfície (N_D) e espessura da camada de depleção (W) para os filmes de hematita para os diferentes substratos.

Amostras	N_D (cm^{-3})	V_{fb} (V vs RHE)	W (nm)
A1C	$1,69 \cdot 10^{18}$	0,36	58
A2C	$1,05 \cdot 10^{18}$	0,37	72
A3C	$2,18 \cdot 10^{18}$	0,42	49
A4C	$1,79 \cdot 10^{18}$	0,39	55

Observando os valores de V_{fb} obtidos e listados na Tabela 4, os filmes de hematita apresentaram um valor médio de 0,385 V vs RHE, valor ligeiramente abaixo de valores teóricos esperados para o óxido de ferro na fase hematita e aos valores obtidos para fotoânodos de hematita sem dopagem reportada na literatura.^{42; 62; 81} Já os valores de N_D obtidos para os filmes estão na ordem de 10^{18} , também semelhante aos valores teóricos esperados para este tipo de material e aos valores reportados na literatura.^{39; 82}

Teoricamente a camada de depleção é responsável pela separação de cargas quando um semicondutor absorve luz, no entanto a Equação 17 negligencia um fator importante, a recombinação das cargas fotogeradas na camada de depleção e na superfície do eletrodo.^{8; 19; 20} Sendo assim, os valores de W obtidos para esse material bem como os valores de fotocorrente reduzidos sugerem que os níveis de recombinação das cargas fotogeradas são muito elevados, reduzindo assim os valores de fotocorrente, indiferentemente das espessuras da camada de depleção (W) obtidas.

Nesse sentido, a ausência de fotocorrente sugere que para a obtenção de valores significativos de fotocorrente seja necessário um controle cuidadoso das propriedades das nanoestruturas de óxido de ferro, como composição, morfologia, superfície de contato, entre outros fatores ainda não elucidados completamente para o método.

4.2. Redução da Concentração de Cloreto na Síntese.

Estudos mostram que o baixo desempenho de alguns fotoânodos de hematita pode ser atribuído principalmente ao baixo transporte de elétrons dentro da hematita e na interface de condução. Uma característica comum reportada para eletrodos hematita produzidos por meio do crescimento em solução tem sido a necessidade de uma etapa de tratamento térmico a alta temperatura ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) para ativação do material.^{34; 83; 84} Outro fator importante no desempenho das PECs é a morfologia dos fotoânodos, estudos mostram que o seu desempenho está altamente correlacionado com as suas alterações na morfologia, fator importante a ser controlado durante as sínteses desses materiais.^{34; 83; 84}

Nesse sentido, os filmes apresentados nesta etapa foram obtidos por uma alteração do método hidrotérmico e com tratamento térmico a temperaturas elevadas. Sendo assim foi fixado o substrato de alumínio-borosilicato por possibilitar o tratamento térmico dos filmes de óxido de ferro a temperatura mais elevadas quando comparado aos suportados em vidro Soda-cal e também por possuir um custo menor quando comparado ao suportado em Quartzo.

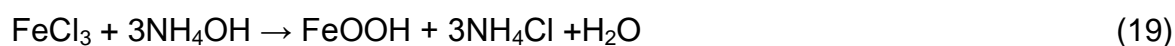
4.2.1. Estudo Morfológico

O método de síntese utilizado nesta etapa envolve a reação dos íons de ferro com os íons hidroxila (OH^-) liberados pela hidrólise da uréia, a qual uréia cumpre o papel da alta concentração de Ferro e Cloreto da metodologia com excesso de cloreto descrita no tópico 3.1. Isso porque a uréia apresenta uma hidrólise lenta em sistemas aquosos, controlando a morfologia do óxido de ferro, de modo semelhante à síntese com excesso de cloreto, já que não há surfactantes ou agentes de complexação presentes no meio reacional para controlar a morfologia. Outro fator que influencia a morfologia do óxido de ferro, é a afinidade entre o ligante do precursor dos íons de ferro, neste caso o cloro, que determina a concentração local de íons de ferro e, portanto, leva a formação das nanoestruturas de akaganeita na forma de bastões.

Zheng *et al.*⁵⁷ em um trabalho semelhante sintetizou nanobastões de óxido de ferro na presença e ausência da uréia, investigando o papel dessa substância como controlador de pH e morfológico das nanoestruturas. Em seu trabalho, justifica a escolha FeCl_3 e de uréia como matéria-prima por algumas razões básicas. Primeiramente, pela facilidade de hidrolisar o sal FeCl_3 em soluções aquosas fracamente ácidas, neutras, ou básicas, possibilitando assim trabalhar em diferentes meios reacionais, o que viabiliza a síntese de nanobastões de akaganeita por diversas rotas. Outro fator é que a uréia pode se decompor lentamente sob condições hidrotérmicas e assim agir como uma fonte estável de OH^- , que mantem o pH da solução constante durante a reação.⁵⁷

Em terceiro lugar, a temperatura de reação apropriada, o que acelera a hidrólise do FeCl_3 e consequentemente assegurar a decomposição contínua da uréia, contribuindo assim para a formação rápida e ininterrupta de nanobastões de akaganeita, sem que seja necessária a adição de altas concentrações de ácidos ou bases. Por último, os autores mencionam o papel da uréia em promover o equilíbrio entre as forças atrativas de van der Waals e as eletrostáticas repulsivas, fator importante para o crescimento de partículas em solução.

Sendo assim, nessa etapa do projeto foi conduzida a produção de filmes de nanobastões de hematita por meio da síntese com FeCl_3 e uréia como precursores em diferentes tempos (2, 10 e 24 horas) em condições hidrotérmicas. As reações químicas que conduzem à formação dos filmes de hematita sintetizada por este método podem ser representadas conforme a sequência de reações conforme descrito nas Equações 18 e 19, as quais representam, respectivamente a hidrólise da uréia e a reação que conduz à formação do óxido de ferro:



A Figura 28 exibe as imagens de MEV obtidas para os filmes de hematita após o tratamento térmico a 750 °C. O filme de hematita sintetizado por 2 horas em condições hidrotermicas apresentou estruturas aglomeradas (Figura 28a), semelhantes a nanobastões, enquanto em tempo maiores de síntese (10 e 24 horas) já se obtém estruturas de nanobastões bem definidos, semelhante aos obtidos na síntese com excesso de cloreto (Figura 28b e c).

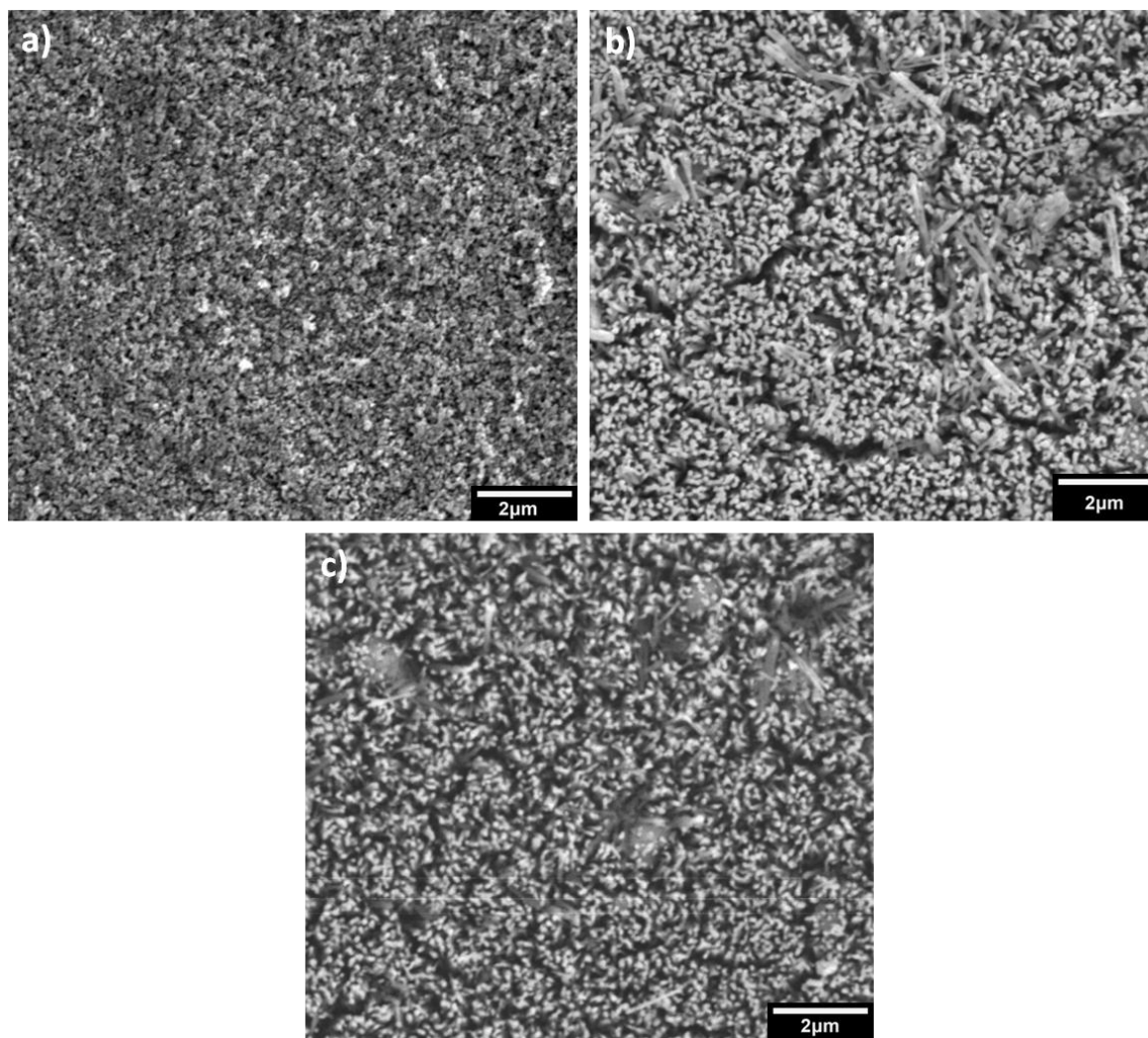


Figura 28. Imagens de MEV dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2 (a), 10 (b) e 24 (c) horas tratados a 750° C.

Estimava-se que fossem obtidas estruturas semelhantes em todos os tempos de síntese devido ao controle iônico da solução promovido pela uréia. No entanto, observou-se que em tempos curtos de síntese (2 horas) se obtém estruturas menos definidas e não orientadas, que se assemelham a bastões prematuros. Ainda com relação a Figura 28, em tempos maiores de síntese (10 e 24 horas), foram obtidos nanobastões orientados ao substrato, de forma semelhante ao obtido na metodologia com excesso de cloreto.

Como descrito anteriormente (Tópico 3.4), os filmes obtidos nesta etapa tiveram a sua fase cristalina identificada por difração de Raio-X (DRX) conforme exibido nos difratogramas da Figura 29.

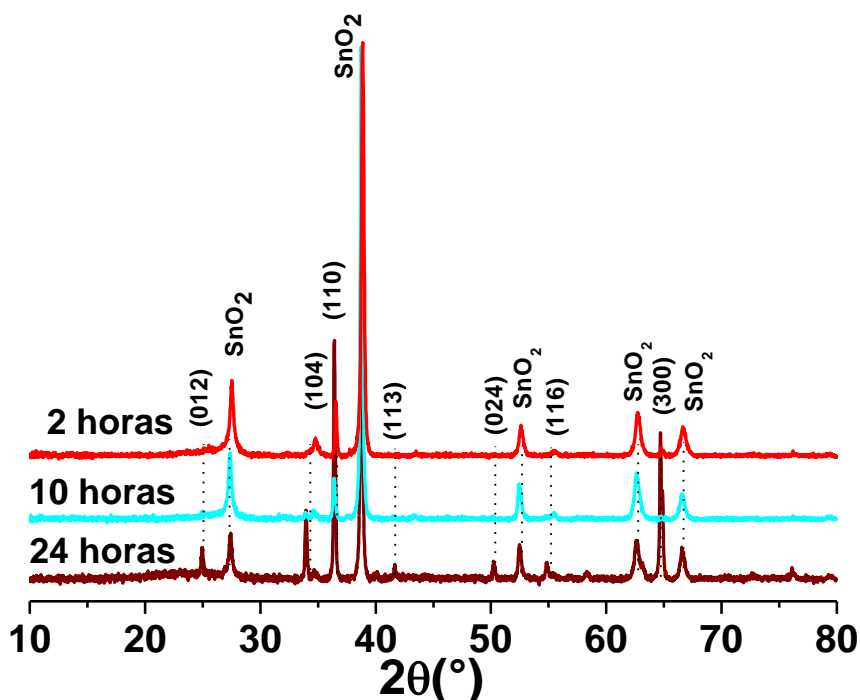


Figura 29. Difratogramas dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2, 10 e 24 horas tratados a 750° C.

Os difratogramas exibidos na Figura 29 foram todos identificados como pertencentes à fase hematita e os planos cristalográficos indexados de acordo com a ficha 34-1266 do banco de dados JCPDS. Outros picos adicionais presentes nos difratogramas foram identificados como pertencentes à camada de óxido de estranho dos substratos ao qual estão depositados. Os resultados de DRX também estão de acordo com os obtidos na síntese com excesso de cloreto, sugerindo que apesar da alteração do método a fase final de interesse é obtida em ambos os métodos.

A partir dos dados de DRX, foram calculados os parâmetros de rede do material e a sua orientação preferencial (O.P.) conforme efetuado para os filmes sintetizados com excesso de cloreto e descrito no tópico 4.1.1. Os parâmetros de redes calculados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de parâmetros de rede calculados por análise de DRX.

Amostras	Parâmetros de rede				
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i> (Å)	Volume (Å ³)	O.P.
JCPDS	5,1	13,8	2,8	302	
C1C	5,0 ±0,1	13,2 ±0,3	2,7	279 ±8	110
C2C	5,0 ±0,1	13,3 ±0,2	2,7	284 ±4	110
C3C	5,0 ±0,1	13,5 ±0,1	2,8	290 ±3	110

Os filmes obtidos pelo método de síntese com uréia apresentaram parâmetros estruturais semelhantes aos obtidos na metodologia com excesso de cloreto, isso porque em ambas as sínteses foi obtido primeiramente à fase akaganeita e posteriormente tratada para obtenção da fase hematita.

Esta semelhança no material pode ser confirmada pelos valores de parâmetro de rede similares aos obtidos na etapa anterior (tópico 4.1). Os resultados indicam que durante o processo de tratamento térmico, para ambas as sínteses (tratamento a 390 ou 750 °C), promovem apenas a perda de água e reorganização estrutural na mudança de fase, conforme observado experimentalmente nos resultados apresentados na Tabela 5.

4.2.2. Análises das Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas dos filmes obtidos na presente etapa foram analisadas pela técnica de espectroscopia de Uv-Vis seguindo o mesmo procedimento descrito no tópico 3.4. A Figura 30 exhibe os espectros de Uv-Vis obtidos para as amostras em diferentes tempos de síntese com uréia.

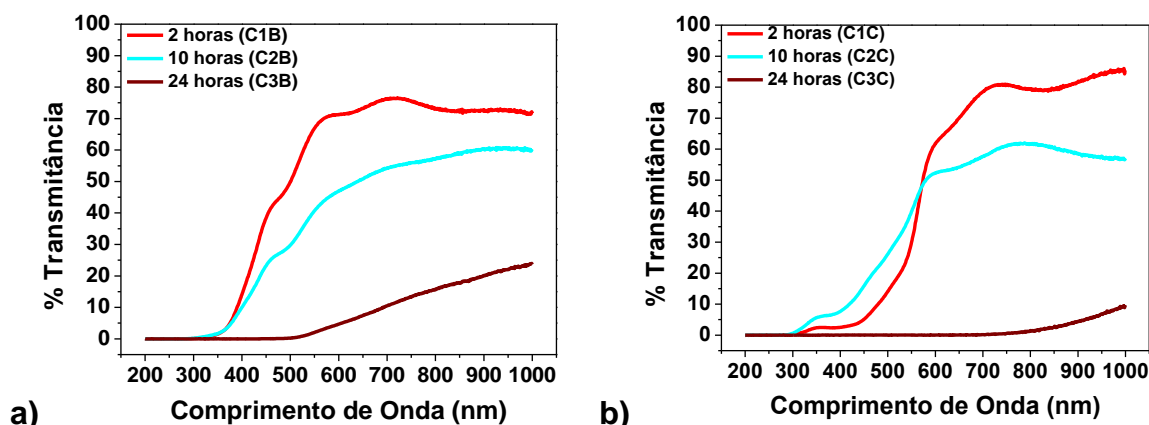


Figura 30. Espectro de UV-Vis no modo transmitância dos filmes de óxido de ferro sintetizados em 2, 10 e 24 horas com uréia na fase FeOOH (a) e na fase α -Fe₂O₃ tratado a 750° C (b).

Os espectros da fase akaganeita mostram claramente uma redução da transmitância decorrente do aumento da quantia de ferro depositada nos substratos (Figura 30a). No entanto, os filmes quando tratados apresentam um comportamento um pouco diferente, pois os filmes após o tratamento térmico apresentaram uma transmissão ligeiramente maior na região de comprimentos de onda do visível, quando comparado aos filmes obtidos na metodologia com excesso de cloreto (Tópico 4.1)(Figura 30b).

Essa redução pode ter ocorrido devido a diferenças na deposição e quantidade de óxido de ferro depositada nos substratos. O filme de hematita sintetizado a 24 horas também apresentou reduções na transmitância, no entanto, bem mais elevada que os sintetizados a 2 e 10 horas devido à quantidade de ferro depositada, não ocorrendo o aumento da transmitância dos filmes de 24 horas.

4.2.3. Propriedades Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas.

A atividade fotocatalítica dos filmes obtidos pelo método de síntese com uréia foi avaliada por medidas de voltametria linear, seguindo o procedimento utilizado descrito no Tópico 3.4. A Figura 31 exhibe as medidas de fotocorrente das amostras obtidas nessa etapa. Como esperado, os filmes de hematita sintetizados pela nova metodologia e tratados a temperaturas mais elevadas apresentaram valores de fotocorrente mais significativos.

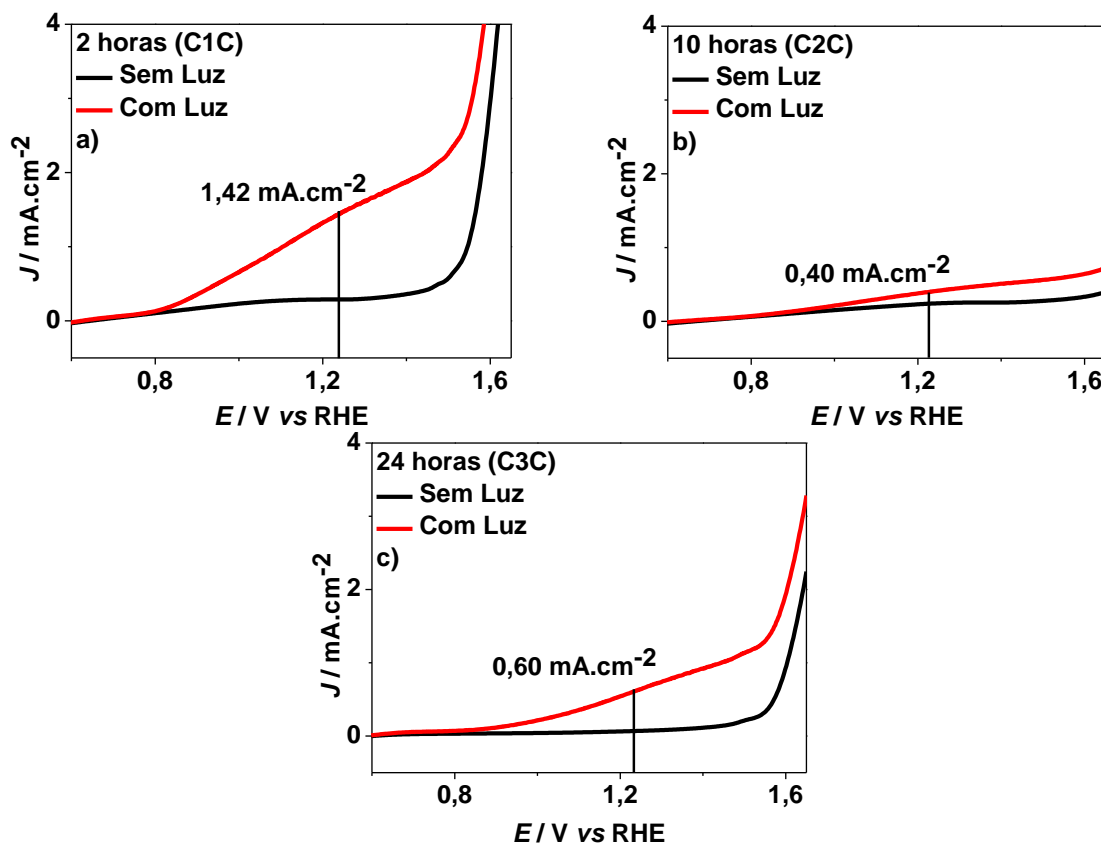


Figura 31. Voltamogramas Lineares dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2 (a) 10 (b) e 24 (c) horas e tratado a 750 °C em pH 14 no escuro e iluminadas por um simulador de luz solar com um filtro AM1.5. (NaOH, 50 mv.s).

No entanto, a compreensão do mecanismo de aprimoramento da fotoatividade é importante para a fabricação de fotoânodos de hematita de modo reproduzível. Ao compararmos a morfologia e estrutura das amostras obtidas nessa etapa com a metodologia com excesso de cloreto, não se obteve diferenças significativas, ambas as amostras apresentaram morfologia composta por nanobastões e parâmetros de rede semelhantes, não apresentando diferenças significativas.

Sugere-se que a melhoria da fotocorrente nos filmes de hematita (comparada com as tratadas a temperaturas reduzidas) seja devido o aumento na condutividade no material, resultante da criação de defeitos pelo tratamento térmico da amostra em temperatura mais elevadas. Esse resultado pode estar relacionado a alguns tipos de defeitos, como vacâncias, que são relatados por aumentar o número de portadores de superfície em filmes de hematita.⁴²

Esperava-se que as amostras com a morfologia mais definida apresentassem maiores valores de fotocorrente, no entanto o mesmo não é observado. O que se observa é que o filme sintetizado por 2 horas, que apresentou a morfologia semelhante a bastões prematuros fundidos pelo tratamento térmico (Figura 28a), exibe um valor maior de fotocorrente (Figura 31a). Esta diferença pode ter origem no surgimento de trincas nos filmes de hematita com maior quantia de ferro depositado decorrente do tempo maior de síntese.

Para investigar a quantidade de carga disponível na superfície das amostras de hematita, foram analisados os resultados de impedância eletroquímica no escuro, a uma frequência de 1kHz.

Os gráficos de Mott-Schottky foram gerados com base nas capacitâncias derivadas da impedância eletroquímica obtidas em cada potencial, no qual o potencial de banda plana (V_{fb}) e a densidade de portadores de superfície (N_D) foram estimados e consecutivamente determinaram-se as espessuras das camadas de depleção (w). A Tabela 6 exibe resumidamente os valores de N_D , V_{fb} , W obtidos para as amostras estudadas nessa etapa. Os valores de V_{fb} para o filme de hematita sintetizado a 2, 10 e 24 horas foram determinados como sendo 0,12, 0,54 e 0,24 V vs RHE (Tabela 6), respectivamente.

Tabela 6. Valores de potenciais de banda plana (V_{fb}), densidade de portadores de superfície (N_D) e espessura da camada de depleção (W) para os filmes de hematita sintetizados com uréia em 2 (C1C), 10 (C2C) e 24 (C3C) horas tratados a 750° C.

Amostras	N_D (cm ⁻³)	V_{fb} (V vs RHE)	W (nm)
C1C	$4,4 \cdot 10^{18}$	0,12	42
C2C	$7,0 \cdot 10^{17}$	0,54	66
C3C	$4,2 \cdot 10^{18}$	0,24	40

No entanto, a avaliação quantitativa da densidade de portadores de superfície é complicada pela natureza mesoporosa destes fotoânodos pelo fato de a área eletroquimicamente ativa diferir significativamente de acordo com a área geométrica do mesmo.

Na verdade, as variações na morfologia podem explicar as pequenas diferenças observadas. Assumindo uma configuração plana, a densidade de doadores para as amostras de 2, 10 e 24 horas foram estimadas a serem da ordem de $4,4 \cdot 10^{18}$; $7,0 \cdot 10^{17}$ e $4,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.

Os valores de fotocorrentes são proporcionais à taxa de extração de carga do fotoeletrodo pela camada de depleção (W), desta forma quando a largura da camada de depleção (W) ajustar-se de modo a facilitar a coleta de elétrons, esses materiais apresentarão valores de fotocorrente mais significativos.

Nesse sentido a redução nos valores de W justifica os resultados de fotocorrente obtidos para as amostras C1C e C3C, que apresentaram valores de fotocorrente de 1,42 e 0,60 mA cm^{-2} , respectivamente, enquanto a amostra com maior valor de W (C2C) apresentou um valor de 0,40 mA cm^{-2} .

O aumento significativo principalmente observado para a amostra sintetizada por 2 horas, pode estar relacionada a redução de sítios de recombinação, trapeamento de carga e pela coleta mais eficiente de cargas junto à camada de depleção. Esse tipo de “ativação” da superfície do óxido de ferro tem sido bastante reportado na literatura e relacionada ao uso de tratamentos térmicos a altas temperaturas ($> 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$) por curtos períodos.^{83; 84} Isso porque uma interface hematita/FTO com grande número de defeitos atua como barreira para os elétrons, aprisionando-os nesta junção, servindo como centros de recombinação que impeçam a extração de elétrons para o cátodo comprometendo a eficiência de transferência de carga dos filmes.

4.3. Incorporação de estanho.

Nesta última etapa do projeto, foi testada a incorporação de estanho (Sn) nos filmes de hematita com o objetivo de aperfeiçoar sua atividade fotocatalítica. A incorporação e dopagem de metais e óxidos metálicos têm sido vastamente estudada na busca de aumentar a condutividade elétrica e a atividade fotocatalítica de fotoânodos de hematita. Sendo assim foram incorporado estanho nos filmes de hematita sintetizados pelo método de redução de cloreto.

4.3.1. Estudo Morfológico

A morfologia dos filmes de hematita obtidos nesta etapa foi analisada pela técnica de MEV em condições idênticas as dos filmes obtidos nas etapas anteriores do trabalho (Tópicos 4.1 e 4.2). A Figura 32 ilustra as imagens de topo dos filmes preparados em 2, 10 e 24 horas condições hidrotérmicas respectivamente, sendo a imagem da esquerda a região mais próxima das bordas dos filmes e a imagem da direita a região do centro.

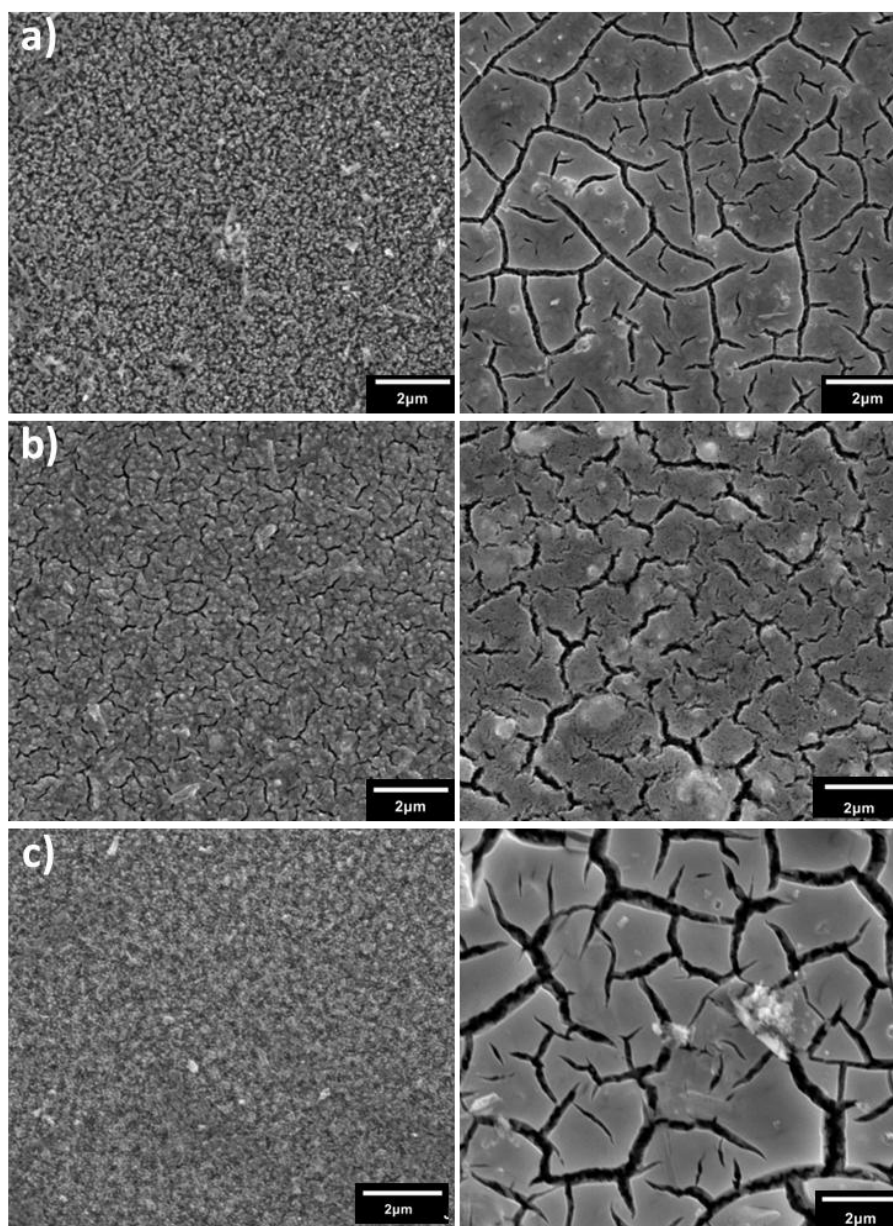


Figura 32. Imagens de MEV dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2 (a), 10 (b) e 24 (C) horas tratados a 750 °C com estanho (Esquerda = bordas, direita = centro).

A diferenciação entre a região de borda e centro nas microscopias dos filmes de hematita nessa etapa ocorreu no intuito de avaliar a uniformidade do processo de incorporação de estanho, que como pode ser visto a mesma mostrou-se diferente ao longo dos filmes.

Como pode ser visto na Figura 32, a incorporação de estanho concentra-se no centro dos filmes, provocando assim grande alteração na morfologia no centro dos filmes. Este efeito é decorrente da solução de Sn(IV) ser aquosa e, devido à sua tensão superficial, tende a concentrar-se no centro que durante o tratamento térmico. Exceto pelo filme sintetizado em 10 horas (Figura 32b) que apresentou sinais de SnO₂ nas bordas, os demais filmes aparentemente a incorporação de estanho foi concentrada no centro (Figura 32a e c).

Com o intuito de confirmar a obtenção da fase cristalina dos filmes de hematita com estanho, bem como verificar a presença de novos picos decorrentes do tratamento com solução de Sn, todos os filmes obtidos nessa etapa foram analisados pela técnica de DRX seguindo as mesmas especificações dos filmes das etapas anteriores deste trabalho (Tópicos 4.1 e 4.2). Na Figura 33 estão exibidos os difratogramas dos filmes obtidos pelo método de síntese com uréia e tratados a 750 °C com solução de Sn.

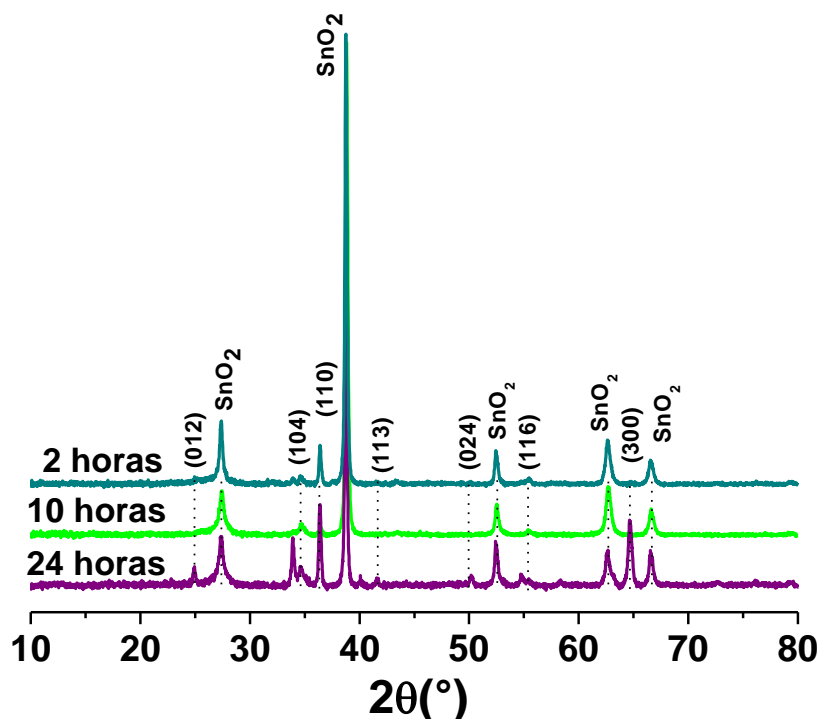


Figura 33. Difratogramas dos filmes de hematita sintetizados com uréia em 2, 10e 24horas tratados a 750° C com Sn.

Os picos indexados no difratogramas dos filmes tratados com Sn foram identificados como a fase hematita do óxido de ferro de acordo com a ficha 34-1266 do bando de dados JCPDS, mostrando assim que o tratamento térmico com a solução de Sn não prejudica a conversão da fase akaganeita em hematita.⁴⁷

A partir das posições dos picos nos difratogramas (Figura 33) foram calculados os parâmetros de rede para a estrutura hexagonal da hematita para todas as amostras. Os valores obtidos para os parâmetros de rede (**a** e **c**) e do volume da célula estão próximo aos valores estabelecidos pelo banco de dados JCPDS e com os dados encontrados na literatura, como resumido na Tabela 7.

Os resultados obtidos mostraram-se bem semelhantes aos obtidos para os filmes sem incorporação de estanho, mostrando assim que a matriz de hematita e o estanho incorporado não formaram uma solução sólida. Sendo assim, o estanho incorporado deve ter segregado na superfície dos grãos, apenas os recobrindo, conforme pode ser visto na Figura 32 e confirmado pelos parâmetros de rede (Tabela 7).

Tabela 7. Valores de parâmetros de rede calculados a partir das análises de DRX.

Amostras	Parâmetros de rede				
	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	Volume (Å³)	O.P.
JCPDS	5,1	13,8	2,8	302	
E1C	5,0 ±0,1	13,4 ±0,1	2,8	281 ±3	110
E2C	5,0 ±0,1	13,4 ±0,2	2,8	281 ±3	110
E3C	5,0 ±0,1	13,5 ±0,2	2,7	289 ±4	300

4.3.2. Análises das Propriedades Ópticas

Para comparação das propriedades ópticas dos filmes de hematita sintetizados com uréia puros ou tratados com Sn foram efetuadas novamente as caracterizações ópticas das amostras obtidas seguindo a mesma metodologia utilizada nas demais etapas. A Figura 34a exibe os espectros de Uv-Vis dos filmes de akaganeita antes do tratamento térmico e a Figura 34b exibe dos filmes de hematita após o tratamento com Sn.

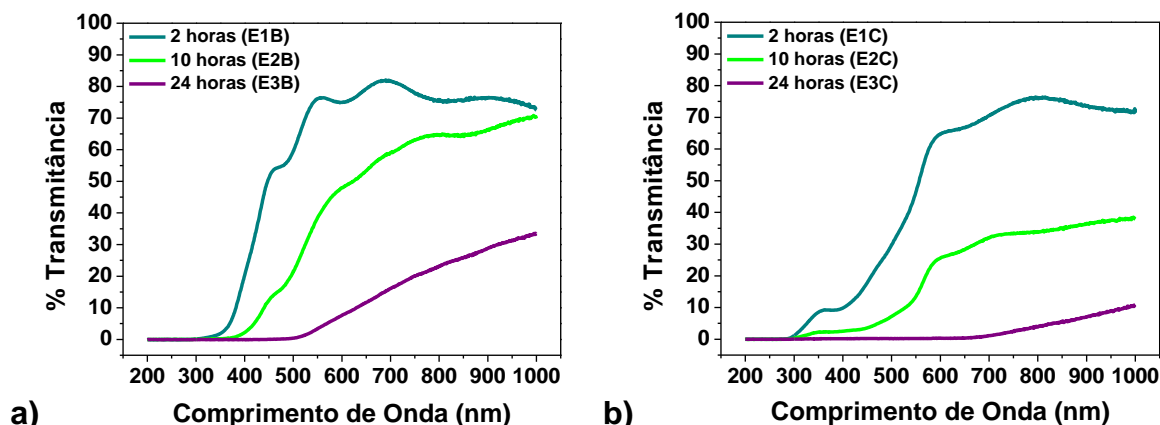


Figura 34. Espectro de UV-Vis no modo transmitância dos filmes de óxido de ferro sintetizado em 2, 10 e 24 horas com uréia na fase FeOOH (a) e na fase α -Fe₂O₃ tratados a 750 °C com estanho (b).

Como esperado, os filmes de akaganeita obtidos nessa etapa (Figura 34a) apresentaram valores de transmitância bem semelhantes aos filmes obtidos na etapa anterior (Tópico 4.2) (Figura 30a), fato importante que comprova a reprodutibilidade método de síntese. Após o tratamento térmico com solução de estanho obteve-se a redução da transmitância, no entanto era esperado um redução de até duas vezes na transmitância da hematita, conforme relatado na literatura,⁴⁸ porém o mesmo não é observado em todos os filmes. Este efeito pode ser decorrente da alteração da morfologia dos filmes de hematita após o tratamento com estanho decorrente da concentração do óxido de estanho no centro dos filmes.

4.3.3. Propriedades Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas.

Para estudar a influência da presença de SnO₂ na superfície dos fotoânodos de hematita em suas performances fotoeletroquímicas, foram realizadas medidas fotoeletroquímicas de acordo com o processo descrito no Tópico 3.4. Os resultados de fotocorrente obtidos para os filmes obtidos na síntese com uréia tratadas com Sn estão exibidos na Figura 35.

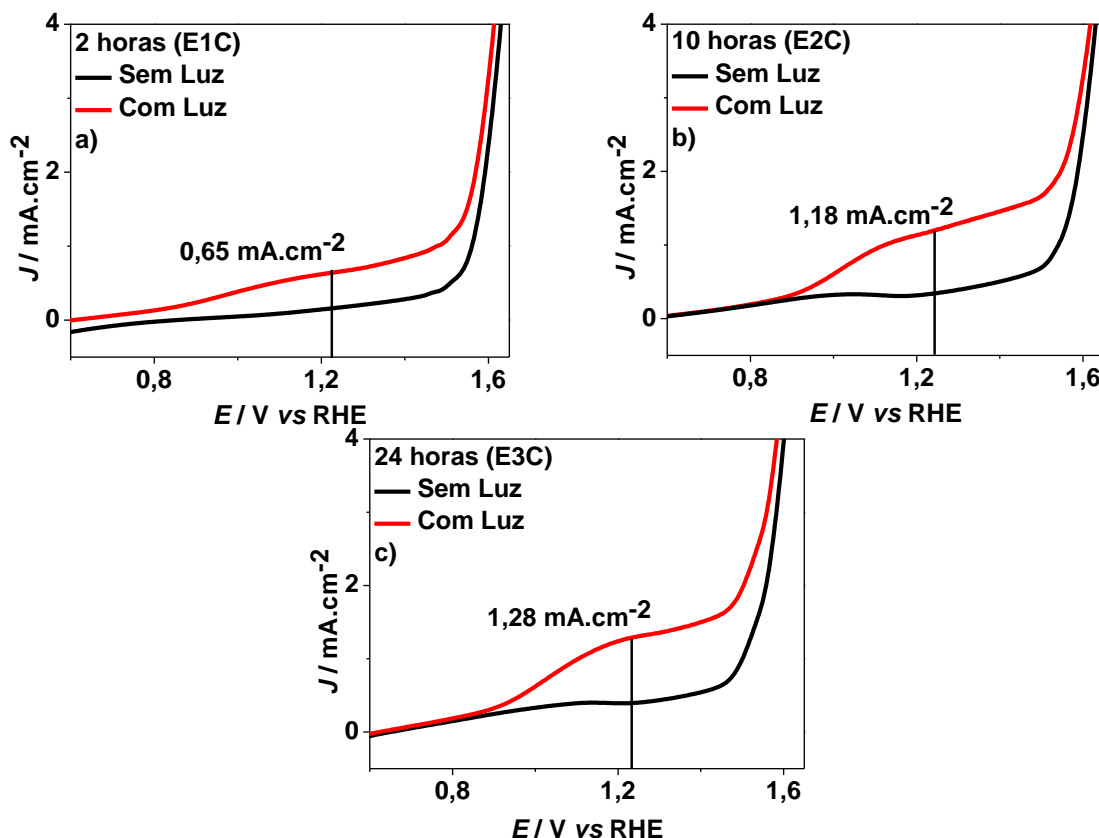


Figura 35. Voltamogramas Lineares dos filmes de hematita sintetizados uréia em 2 (a), 10 (b) e 24 (c) horas e tratados a 750 °C em pH 14 no escuro e iluminadas por um simulador de luz solar com um filtro AM1.5. (NaOH, 50 mv.s).

A presença de SnO_2 para o filme sintetizado a 2 horas apresentou um efeito adverso, obtendo assim uma redução da sua fotocorrente. Esse efeito pode ser decorrente da sua morfologia, como podemos perceber a morfologia dos filmes constitui em aglomerados de nanobastões prematuros, de forma a reduzir a área de contato dos filmes, consequentemente reduzindo a sua área de contato com Sn. Outro fator é o possível surgimento de regiões de recombinação devido a disposição irregular pelo SnO_2 nos filmes.

Nos filmes de hematita sintetizados à 10 e 24 horas a incorporação de Sn apresentou resultados de fotocorrente bem esclarecedores e condizentes com os resultados obtidos na amostra de tempo inferior. Como esperado os filmes que possuíam uma morfologia de nanobastões bem definidos a incorporação de Sn foi mais eficaz, alterando os valores de fotocorrente em até duas vezes.

No entanto, uma melhor compreensão do papel incorporação de estanho se faz necessária, nesse sentido, novamente as propriedades eletrônicas destes materiais foram determinadas utilizando os mesmos parâmetros das etapas anteriores. A Tabela 8 apresenta resumidamente os valores de potenciais de banda plana (V_{fb}) e densidade de carga (N_D) para as amostras sintetizadas nesta etapa do projeto.

Tabela 8. Valores de potenciais de banda plana (V_{fb}), densidade de portadores (N_D) e espessura da camada de depleção (W) para os filmes de hematita sintetizados com excesso de cloreto em 10 (D1C) e 24 (D2C) horas e com uréia em 2 (E1C), 10 (E2C) e 24 (E3C) horas tratados a 750° C.

Amostras	N_D (cm⁻³)	V_{fb} (V vs RHE)	W (nm V)
E1C	$3,4 \cdot 10^{18}$	0,30	43
E2C	$9,1 \cdot 10^{17}$	0,56	56
E3C	$2,5 \cdot 10^{18}$	0,60	38

Como discutido anteriormente nos resultados de morfologia (Tópico 4.3.1), os filmes que compostos por nanobastões prematuros (E1C) ilustraram resultados distintos. Quando recobertos com SnO₂, o valor de V_{fb} aumentou de 0,12 V_{RHE} (material puro) para 0,3 V_{RHE} , consequentemente a largura da camada de depleção (W), também aumentou. Esses aumentos comparados com o material puro justificam a redução na fotocorrente gerada, pois podem estar contribuindo para o aumento na taxa de recombinação.

No caso dos filmes produzidos durante longos períodos de síntese e com morfologia de nanobastões definidos, o recobrimento com SnO₂ foi benéfico. Comparativamente com a inserção de SnO₂ os valores de V_{fb} , W foram reduzidos até aumentar de maneira bastante significativa a fotocorrente das amostras. Isso corrobora com a ideia de que valores menores de V_{fb} , W e alta concentração de portadores de carga (N_D), são parâmetros chaves para obtenção de eletrodos eficientes. Por fim, esse estudo ilustra que essa harmoniosa combinação ocorre apenas quando os filmes são submetidos a altas temperaturas de tratamento térmico.

5. CONCLUSÕES

O trabalho aqui apresentado seguiu diversas etapas na busca de obter filmes de hematita com melhor atividade fotocatalítica. Primeiramente investigou-se quais substratos de FTO que melhor suportariam os filmes. Nessa etapa, os substratos não se mostraram um fator determinante na atividade fotocatalítica dos filmes de hematita, no qual indiferente do substrato, nenhum apresentou valores significativos de fotocorrente. Os valores de N_D ($\approx 10^{18}$) estão próximos do valor de referência para a hematita, e potencial de banda plana foi encontrado, V_{fb} ($\approx 0,38$), ligeiramente abaixo do valor normalmente esperado para esse material que é de 0.4. Com base nesses valores foi calculada a largura da camada de depleção (W) e encontrados valores entre 49-73 nm, esses valores são relativamente altos e sugerem uma alta taxa de recombinação elétron-buraco, comprometendo a eficiência na geração de fotocorrente.

Com intuito de contornar o problema de alta taxa de recombinação a síntese foi alterada, reduzindo a concentração de cloro na solução precursora mostrando-se eficaz para a obtenção de filmes de hematita sem alterações morfológicas significativas. Por meio dessa nova estratégia filmes sintetizados por um período de 2 horas apresentaram valores de aproximadamente $1,42 \text{ mA.cm}^{-2}$ quando iluminados. Esse aumento significativo na fotoresposta se deve a redução no potencial de banda plana consequentemente reduzindo o valor de W e a taxa de recombinação do par elétron–buraco.

Por último, foram efetuados testes de incorporação de SnO_2 nos filmes obtidos pelo método com uréia e tratamentos térmicos a altas temperaturas buscando aperfeiçoar ainda mais as atividades catalíticas dos fotoânodos de hematita. O que foi observado é que o SnO_2 quando depositado em estruturas com morfologia ainda em formação com os filmes de 2 horas a atividade fotocatalítica diminui, enquanto para os filmes produzidos por períodos mais longos essa atividade aumenta. Isso pode ser atribuído às alterações nos parâmetros eletrônicos, tais como potencial de banda plana, concentração de carga na superfície e largura da camada de depleção que flutua de acordo com as modificações realizadas. Enfim, nesse estudo foi possível concluir que a escolha da temperatura de tratamento térmico é o parâmetro mais importante no controle e obtenção de filmes com bons valores de fotocorrente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ REIS, L. B.; FADIGAS, E. A. F. A.; CARVALHO, C. E. **Energia, Recursos Naturais e a Prática do Desenvolvimento Sustentável**. 2 Ed. São Paulo: Manole, 2005. 415
- ² **BP Statistical Review of World Energy June 2012**. BP p.l.c. London. 2012
- ³ **Key World Energy Statistics 2012**. International Energy Agency (IEA) 2012.
- ⁴ VALDÉS, Á. et al. Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. **Physical chemistry chemical physics**, v. 14, p. 49-70, 2012.
- ⁵ KHASELEV, O. A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting. **Science**, v. 280, p. 425-427, 1998.
- ⁶ GONÇALVES, A. D. S.; DAVOLOS, M. R.; NOGUEIRA, A. F. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on the Combination of ZnO Nanorods and Microflowers. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 10, p. 6432-6438, 2010.
- ⁷ TRIEB, F. et al. **Global potential of concentrating solar power**. SolarPaces Conference Berlin. Germany, 2009 1-11 p.
- ⁸ CRAIG A. GRIMES, O. K. V., SUDHIR RANJAN. **Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis**. Boston, MA: Springer, 2008.
- ⁹ DE CARVALHO, V. A. N. et al. Highly oriented hematite nanorods arrays for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 205, p. 525-529, 2012.
- ¹⁰ SIVULA, K.; LE FORMAL, F.; GRÄTZEL, M. Solar water splitting: progress using hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photoelectrodes. **ChemSusChem**, v. 4, n. 4, p. 432-49, 2011.
- ¹¹ SIVULA, K. et al. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 132, n. 21, p. 7436-44, 2010.
- ¹² FERRAZ, L. C. C. et al. Vertically oriented iron oxide films produced by hydrothermal process: effect of thermal treatment on the physical chemical properties. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 4, p. 5515-23, 2012.

- 13 BECQUEREL, E. On electric effects under influence of solar radiation. **C. R. Hebd. Seances Academy of Science**, v. 9, p. 561-566, 1839.
- 14 ALEXANDER, B. D. et al. Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 20, p. 2298-2303, 2008.
- 15 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
- 16 BAK, T. et al. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 991-1022, 2002.
- 17 LIN, Y. et al. $\text{TiO}_2/\text{TiSi}_2$ heterostructures for high-efficiency photoelectrochemical H_2O splitting. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 131, n. 8, p. 2772-3, 2009.
- 18 KAVAN, L.; KRATOCHVILOVA, K.; GRATZEL, M. Study of Nanocrystalline TiO_2 (Anatase) Electrode in the Accumulation Regime. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 394, n. 1-2, p. 93-102, 1995.
- 19 GOETZBERGER, A.; HOFFMANN, V. U. **Photovoltaic Solar Energy Generation**. Germany: Springer, 2005.
- 20 VAYSSIERES, L. **On Solar Hydrogen & Nanotechnology**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2009.
- 21 LICHT, S. Solar water splitting to generate hydrogen fuel: Photothermal electrochemical analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 5, p. 459-470, 2005.
- 22 SIVULA, K. Metal Oxide Photoelectrodes for Solar Fuel Production, Surface Traps, and Catalysis. **The Journal of Physical Chemistry Letters** v. 4, n. 10, p. 1624 – 1633, 2013.
- 23 BOTT, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. **Current Separations**, v. 17, n. 3, p. 87-91, 1998.
- 24 LENG, W. H. et al. Investigation of the kinetics of a TiO_2 photoelectrocatalytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy. **The journal of physical chemistry B**, v. 109, n. 31, p. 15008-23, 2005.
- 25 COWAN, A. J. et al. Water Splitting by Nanocrystalline TiO_2 in a Complete Photoelectrochemical Cell Exhibits Efficiencies Limited by Charge Recombination. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 9, p. 4208-4214, 2010.

- 26 NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.
- 27 SRINIVASAN, A.; MIYAUCHI, M. Chemically Stable WO_3 Based Thin-Film for Visible-Light Induced Oxidation and Superhydrophilicity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 15421-15426, 2012.
- 28 WANG, H.; DEUTSCH, T.; TURNER, J. A. Direct Water Splitting under Visible Light with Nanostructured Hematite and WO_3 Photoanodes and a GaInP_2 Photocathode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 5, p. F91-F96, 2008.
- 29 GONÇALVES, R. H.; LEITE, L. D. T.; LEITE, E. R. Colloidal WO_3 nanowires as a versatile route to prepare a photoanode for solar water splitting. **ChemSusChem**, v. 5, n. 12, p. 2341-7, 2012.
- 30 LIN, Y.-G. et al. Microwave-activated CuO nanotip/ ZnO nanorod nanoarchitectures for efficient hydrogen production. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 324, 2011.
- 31 VAYSSIERES, L. et al. Controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional crystalline nanorod arrays: Application to iron(III) oxides. **Chem. Mater.**, v. 13, n. 2, p. 233-235, 2001.
- 32 INGLER, W. B.; BALTRUS, J. P.; KHAN, S. U. M. Photoresponse of p-type zinc-doped iron(III) oxide thin films. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 126, p. 10238-9, 2004.
- 33 KLEIMAN-SHWARSSTEIN, A. et al. Electrodeposition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Doped with Mo or Cr as Photoanodes for Photocatalytic Water Splitting. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 40, p. 15900-15907, 2008.
- 34 GLASSCOCK, J. A. et al. Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production from Hematite Thin Films by the Introduction of Ti and Si. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 44, p. 16477-16488, 2007.
- 35 LICHT, S. et al. Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by RuO_2 -Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 38, p. 8920-8924, 2000.
- 36 LICHTA, S. et al. Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 7, p. 653-659, 2001.

- 37 WALTER, M. G. et al. Solar water splitting cells. **Chem. Rev.**, v. 110, n. 11, p. 6446-73, 2010.
- 38 CARVALHO, W. M. et al. Large-Area Plasmonic Substrate of Silver-Coated Iron Oxide Nanorod Arrays for Plasmon-Enhanced Spectroscopy. **Chemphyschem**, 2013.
- 39 KHAN, S. U. M.; AKIKUSA, J. Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin-Film Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 34, p. 7184-7189, 1999.
- 40 BJOERKSTEN, U.; MOSER, J.; GRAETZEL, M. Photoelectrochemical Studies on Nanocrystalline Hematite Films. **Chem. Mater.**, v. 6, n. 6, p. 858-863, 1994.
- 41 HU, Y.-S. et al. Pt-Doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin Films Active for Photoelectrochemical Water Splitting. **Chem. Mater.**, v. 20, n. 12, p. 3803-3805, 2008.
- 42 WANG, P. et al. Lattice defect-enhanced hydrogen production in nanostructured hematite-based photoelectrochemical device. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 4, n. 4, p. 2295-302, 2012.
- 43 CHEREPY, N. J. et al. Ultrafast Studies of Photoexcited Electron Dynamics in γ - and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Semiconductor Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 5, p. 770-776, 1998.
- 44 JORAND SARTORETTI, C. et al. Photoelectrochemical oxidation of water at transparent ferric oxide film electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 28, p. 13685-92, 2005.
- 45 JANG, J. S. et al. Rapid Screening of Effective Dopants for Fe_2O_3 Photocatalysts with Scanning Electrochemical Microscopy and Investigation of Their Photoelectrochemical Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6719-6724, 2009.
- 46 HAHN, N. T.; MULLINS, C. B. Photoelectrochemical Performance of Nanostructured Ti- and Sn-Doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Photoanodes. **Chem. Mater.**, v. 22, p. 6474-6482, 2010.
- 47 GAUDON, M. et al. Influence of Sn^{4+} and $\text{Sn}^{4+}/\text{Mg}^{2+}$ doping on structural features and visible absorption properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 9, p. 2101-2109, 2010.
- 48 LING, Y. et al. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting. **Nano Lett.**, v. 11, n. 5, p. 2119-25, 2011.

- 49 BRILLET, J.; GRÄTZEL, M.; SIVULA, K. Decoupling feature size and functionality in solution-processed, porous hematite electrodes for solar water splitting. **Nano letters**, v. 10, n. 10, p. 4155-60, 2010.
- 50 SATSANGI, V. R. et al. Nanostructured hematite for photoelectrochemical generation of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 1, p. 312-318, 2008.
- 51 ARMELAO, L. et al. Nanocrystalline α -Fe₂O₃ sol-gel thin films: a microstructural study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 192-193, p. 435-438, 1995.
- 52 KUMAR, P. et al. Electrodeposited zirconium-doped α -Fe₂O₃ thin film for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 4, p. 2777-2784, 2011.
- 53 WATANABE, A.; KOZUKA, H. Photoanodic Properties of Sol-Gel-Derived Fe₂O₃ Thin Films Containing Dispersed Gold and Silver Particles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 46, p. 12713-12720, 2003.
- 54 LI, Y. et al. Dopant-free GaN/AlN/AlGaIn radial nanowire heterostructures as high electron mobility transistors. **Nano letters**, v. 6, p. 1468-73, 2006.
- 55 QIAN, F. et al. Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes. **Nano letters**, v. 5, p. 2287-91, 2005.
- 56 LIN, Y. et al. Nanonet-based hematite heteronanostructures for efficient solar water splitting. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 133, p. 2398-401, 2011.
- 57 RAO, P. M.; ZHENG, X. L. Rapid catalyst-free flame synthesis of dense, aligned α -Fe₂O₃ nanoflake and CuO nanoneedle arrays. **Nano Letters**, v. 9, p. 3001-3006, 2009.
- 58 WANG, H.; TURNER, J. A. Characterization of Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting in a Dual Photoelectrode Device. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, p. F173, 2010.
- 59 SAREMI-YARAHMADI, S. et al. Nanostructured α -Fe₂O₃ Electrodes for Solar Driven Water Splitting: Effect of Doping Agents on Preparation and Performance. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 12, p. 4768-4778, 2009.
- 60 PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. **Journal of Electroceramics**, v. 14, p. 103-111, 2005.

- 61 INGLERJR, W.; KHAN, S. Photoresponse of spray pyrolytically synthesized copper-doped p- thin film electrodes in water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 821-827, 2005.
- 62 DURET, A.; GRÄTZEL, M. Visible light-induced water oxidation on mesoscopic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films made by ultrasonic spray pyrolysis. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 36, p. 17184-91, 2005.
- 63 LI, Z. et al. Direct hydrothermal synthesis of single-crystalline hematite nanorods assisted by 1,2-propanediamine. **Nanotechnology**, v. 20, p. 245603, 2009.
- 64 GOLDEN, D. C. et al. Hydrothermal synthesis of hematite spherules and jarosite: Implications for diagenesis and hematite spherule formation in sulfate outcrops at Meridiani Planum, Mars. **American Mineralogist**, v. 93, p. 1201–1214, 2008.
- 65 MOHAPATRA, S. K. et al. Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanotube Arrays. **Chem. Mater.**, v. 21, n. 14, p. 3048-3055, 2009.
- 66 ROBINS, R. G. Hydrothermal precipitation in solutions of thorium nitrate, ferric nitrate and aluminium nitrate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, p. 431-435, 1967.
- 67 CHRISTENSEN, A. N. et al. Nano size crystals of goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$: Synthesis and thermal transformation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 4, p. 1431-1435, 2007.
- 68 BLESA, M. A.; MATIJEVIĆ, E. Phase-Transformations of Iron-Oxides, Oxohydroxides, and Hydrous Oxides in Aqueous-Media. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 29, n. 3-4, p. 173-221, 1989.
- 69 VAYSSIÈRES, L.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S. E. Purpose-built metal oxide nanomaterials. The emergence of a new generation of smart materials. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 1-2, p. 47-52, 2000.
- 70 CESAR, I. et al. Translucent thin film Fe_2O_3 photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 128, n. 14, p. 4582-3, 2006.
- 71 SHEN, S. et al. Surface tuning for promoted charge transfer in hematite nanorod arrays as water-splitting photoanodes. **Nano Research**, v. 5, n. 5, p. 327-336, 2012.
- 72 CAI, J. et al. Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite. **Chem. Mater.**, p. 4595-4602, 2001.

- 73 CUNHA, D. M.; SOUZA, F. L. Facile synthetic route for producing one-dimensional zinc oxide nanoflowers and characterization of their optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. 158–164, 2013.
- 74 AMI, T.; SUZUKI, M. MOCVD growth of (100)-oriented CeO₂ thin films on hydrogen-terminated Si(100) substrates. **Materials Science and Engineering: B**, v. 54, n. 1-2, p. 84–91, 1998.
- 75 KAY, A.; CESAR, I.; GRATZEL, M. New benchmark for water photooxidation by nanostructured alpha-Fe₂O₃ films. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 128, n. 49, p. 15714-21, 2006.
- 76 SOUZA, F. L. et al. The influence of the film thickness of nanostructured a-Fe₂O₃ on water photooxidation. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v. 11, p. 1215-1219, 2009.
- 77 LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: the concept of the Photofuelcell: a review of a re-emerging research field. **Journal of hazardous materials**, v. 185, p. 575-90, 2011.
- 78 GONÇALVES, A. S. et al. Doping saturation in dye-sensitized solar cells based on ZnO:Ga nanostructured photoanodes. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 6503-6509, 2011.
- 79 BISQUERT, J. Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 24, p. 5360–5364, 2003.
- 80 KLAHR, B. et al. Water oxidation at hematite photoelectrodes: the role of surface states. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 134, p. 4294-4302, 2012.
- 81 HONG, Y. R. et al. Effect of oxygen evolution catalysts on hematite nanorods for solar water oxidation. **Chemical communications**, v. 47, n. 38, p. 10653-5, 2011.
- 82 GONÇALVES, R. H.; LIMA, B. H. R.; LEITE, E. R. Magnetite colloidal nanocrystals: a facile pathway to prepare mesoporous hematite thin films for photoelectrochemical water splitting. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 133, n. 15, p. 6012-9, 2011.
- 83 LING, Y. et al. The influence of oxygen content on the thermal activation of hematite nanowires. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 17, p. 4074-9, 2012.
- 84 MORRISH, R. et al. Activation of hematite nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting. **ChemSusChem**, v. 4, n. 4, p. 474-9, 2011.

7. ANEXOS

Anexo 1 - Relação de publicações

Artigos completos publicados em periódicos:

CARVALHO JR, W. M.; VOLPATI, D.; DE CARVALHO, V. A. N.; AROCA, R. F.; CONSTANTINO, C. J. L.; SOUZA, F. L. Large-area plasmonic substrate of silver coated iron oxide nanorod arrays for plasmon enhanced spectroscopy. *ChemPhysChem*, v. 14, p. 1871-1976, 2013.

FERRAZ, LUCAS C. C.; CARVALHO, WALDEMIR M.; CRIADO, DENISE; SOUZA, FLAVIO L. Vertically Oriented Iron Oxide Films Produced by Hydrothermal Process: Effect of Thermal Treatment on the Physical Chemical Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, p. 5515-5523, 2012.

Capítulos de livros publicados:

SOUZA, FLAVIO L.; XAVIER, ALLAN M.; CARVALHO, WALDEMIR M.; GONÇALVES, RICARDO H.; LEITE, EDSON R.. FACILE ROUTES TO PRODUCE HEMATITE FILM FOR HYDROGEN GENERATION FROM PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING. IN: SOUZA, FLAVIO L.; XAVIER, A. M. ; CARVALHO JR., W. M.; GONCALVES, R. H.; LEITE, EDSON R.. (Org.). *Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production*. Villed.Heidelberg-Germany: Springer-Verlag GmbH, p. 81-99, 2012.

Publicação de resumo:

CARVALHO, WALDEMIR M.; FERRAZ, LUCAS C. C.; SOUZA, FLAVIO L. Iron Oxide Nanostructures For Renewable Energy Generation. II USP Conference on Nanotechnology, 2012, Itirapina - SP.

CARVALHO JR, W. M.; FERRAZ., L. C. C.; SOUZA, F. L. Photoactive hematite nanorod arrays for hydrogen generation. In: *International Symposium on Electrocatalysis: New Concepts and Approaches*, 2012, Maragogi - Maceió.

CARVALHO JR, W. M.; FERRAZ., L. C. C.; SOUZA, F. L. Facile synthesis of active photocatalytic iron oxide-based film for water splitting. XI Encontro da SBPMat, 2012, Florianopolis, SC.

FERRAZ., L. C. C.; CARVALHO JR, W. M.; SOUZA, F. L. Study of oxygen evolution reaction (OER) on thermal treated hematite films. XI Encontro da SBPMat, 2012, Florianopolis - SC.

CARVALHO JR, W. M.; SOUZA, F. L.; FERRAZ., L. C. C.; CUNHA, D. M.. Facile synthesis to produce metal oxides nanostrutures. III Workshop da Rede NANOBIOMED, 2012, Luís Correa, Parnaíba, Piauí.