



Universidade Federal do ABC



## **ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS**

**NATHALIE MINAKO ITO**

**SANTO ANDRÉ**

**2013**



Universidade Federal do ABC



## **ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS**

**NATHALIE MINAKO ITO**

**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

Durante a realização desse trabalho me deparei com inúmeras frustrações, desafios e realizações, porém sempre contei com a colaboração e apoio de colegas, amigos e familiares, sem os quais esse trabalho não teria nem ao menos começado. Para essas pessoas que me acompanharam nessa jornada, expresso aqui meus singelos agradecimentos.

- Ao Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza, que me acompanhou durante quase toda minha jornada acadêmica, desde a iniciação científica até o mestrado. Obrigada por compreender a falta de tempo que eu tive durante as épocas de prova da graduação, por tentar me ensinar coisas que não entram na minha cabeça e por todas as oportunidades oferecidas.
- Aos meus amigos de grupo: Allan Moreira Xavier, Daniel Monteiro Cunha, Lucas Costa de Castro Ferraz, Waldemir Moura de Carvalho Junior, Enaira Ellen Beserra Damasceno, Vinicius de Souza, Fernanda de Jesus Gonçalves, Daniel Belchior Rocha, Vitor Alexandre Nunes Carvalho. Mesmo aqueles que já saíram do grupo ainda são amigos muito queridos, que me ajudaram tantas vezes nos experimentos, nas explicações e nos desabafos.
- Aos colegas de laboratório Aryane, Érica, Tatinha, Cíntia, César, Felipe, Carol, André, pelo apoio e pelas risadas.
- Aos Profs. Drs. Márcia Tsuyama Escote, Leticie Mendonça Ferreira, Fabio Furlan Ferreira e Fabio Henrique Barros de Lima pela participação e contribuições na avaliação deste trabalho.
- Aos Profs. Drs. Iseli Lourenço Nantes, Frank Nelson Crespilho, Edson Roberto Leite, à Central Multiusuário da UFABC, ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Laboratório de Nanocaracterização da UFSCar. Pelas colaborações nas caracterizações das amostras.
- À Universidade Federal do ABC e ao programa de pós-graduação em Nanociência e Materiais Avançados, pelo espaço físico, apoio financeiro e pela oportunidade.
- À CAPES, FAPESP e ao CNPq pela concessão de bolsa, projetos e apoio financeiro.
- Especialmente a minha família: minha mãe Rosangela e meu pai Morio, que sempre me apoiaram e incentivaram minha jornada acadêmica; aos meus irmãos, Guilherme e Eduardo, meu namorado Daniel, que me apoiou sempre que eu tive que virar a noite escrevendo essa dissertação. Vocês foram a base desse trabalho, obrigada por tudo.

## RESUMO

Nanoestruturas unidimensionais (1D) de óxido de ferro despertam grande interesse tecnológico devido a suas características fundamentais tais como excelente estabilidade em meio aquoso, abundância e baixo custo. Esse material já vem sendo utilizado para uma série de aplicações industriais como sensores, baterias de íons lítio, armazenagem e produção de energia. Neste trabalho foi estudado a formação e o crescimento das nanoestruturas 1D verticalmente alinhadas em relação ao substrato condutor transparente de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). As nanoestruturas foram sintetizadas a partir de uma solução aquosa contendo seus precursores e variando o tempo de permanência da solução em condições hidrotermais. Os filmes preparados foram tratados termicamente em duas temperaturas diferentes (390 °C/ 1 hora e 750 °C/ 30 min) para a obtenção da fase hematita. A formação das nanoestruturas foi monitorada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo possível observar logo nos primeiros 15 minutos de síntese a deposição dos primeiros núcleos de óxido de ferro. Pela técnica de voltametria linear foi investigado o desempenho eletroquímico, na presença e ausência de luz, dos substratos modificados com uma camada de óxido de ferro. Os filmes submetidos a tratamento térmico a 390 °C não mostraram resposta significativa de fotocorrente, enquanto os filmes tratados termicamente a 750 °C apresentaram uma resposta significativa de densidade de corrente ( $\sim 1,28 \text{ mA/cm}^2$ ). O arranjo cristalográfico e a fase dos materiais sintetizados foram avaliados pela técnica de difração de raios X. Apenas para os filmes tratados termicamente a altas temperaturas foi encontrada a fase hematita pura com o plano (110) como sendo a direção preferencial de crescimento dos nanobastões. A fase pura do óxido de ferro (hematita) e o crescimento dos bastões na direção (110) que são responsáveis por maiores valores de condutividade nesse material são apontados como as principais razões do desempenho diferenciado dos filmes tratados a altas temperaturas.

Palavras-chave: Hematita, nanoestruturas, crescimento, fotoeletroquímica.

## ABSTRACT

One-dimensional (1D) hematite nanostructures have stimulated great technological interest due to its fundamental characteristics such as excellent stability in aqueous medium, abundance and low cost. This material has been used for a variety of industrial applications such as sensors, lithium ion batteries, energy production and storage. This work describes the formation of vertically aligned 1D nanostructures of iron oxide on the transparent conductor substrate (fluorine doped tin oxide - FTO). The nanostructured iron oxide films were synthesized from an aqueous solution containing precursors and varying the period which the solution remains under hydrothermal conditions. The as-prepared films were subjected to an additional thermal treatment for two different temperatures (390 °C/ 1 h and 750 °C/ 30 min) in order to obtain the hematite phase of iron oxide. The nanostructures formation was monitored by scanning electron microscopy (SEM) and the first nuclei of iron oxide deposited on the FTO substrate were observed after a short time of synthesis (~15 minutes). The linear voltammetry of substrates modified with hematite layer were conducted in order to investigate the photoelectrochemistry performance in presence and absence of light. For films heat treated at 390 °C no significant value of photocurrent density was observed, while films thermal treated at 750 °C showed a very good photocurrent density response around 1,28 mA/cm<sup>2</sup>. The crystalline phase of iron oxide films were evaluated by X-ray diffraction technique. Pure hematite phase with nanorods vertically oriented on the substrate at (110) direction plane was obtained only for films thermal treated at high temperature (750 °C). Both characteristics are essential to obtain a very good photoelectrochemical performance and here were pointed as main reason for great photocurrent density compared with films heated treated at lower temperature.

Key-words: Hematite, nanostructures, growth, photoelectrochemistry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico do consumo energético mundial e da emissão de gás carbônico na atmosfera ao longo dos anos. <sup>[1-modificado]</sup> .....	12
Figura 2: Incidência média da radiação solar na Terra. <sup>[5]</sup> .....	13
Figura 3: Esquema do funcionamento de uma célula fotoeletroquímica, E representa a energia do fóton incidente, onde h é a constante de <i>Planck</i> e $\nu$ é a frequência da onda incidente. BV é a representação da banda de condução do semicondutor, enquanto BC é sua banda de condução e $E_F$ é a energia de Fermi. No sistema observa-se que o potencial de redução da água é de 1,23 V. ....	15
Figura 4: Representação esquemática das transições direta e indireta entre a banda de valência de um material semicondutor e sua banda de condução. ....	17
Figura 5: Gráfico da absorção do espectro da luz solar pelo $\text{TiO}_2$ . <sup>[13]</sup> .....	18
Figura 6: posições relativas das BC e BV de materiais semicondutores em eletrólito de pH 14 (modificada). <sup>[41]</sup> .....	18
Figura 7: Representação da condução de portadores de carga em diferentes nanoestruturas. <sup>[50]</sup> .....	19
Figura 8: Esquema do arranjo cristalino de uma célula unitária hexagonal de hematita na direção (110),, em vermelho estão representados os átomos de oxigênio e em amarelo estão representados o átomos de ferro. <sup>[51]</sup> .....	21
Figura 9: Imagem esquemática da metodologia hidrotérmica de síntese. ....	24
Figura 10: Fotografia dos filmes nanoestruturados de óxido de ferro na fase $\text{FeOOH}$ (acima) e hematita obtidos pelo tratamento térmico a 390 °C por uma hora (abaixo), preparados em diferentes tempos. O filme (a) correspondente ao substrato de FTO puro. Em seguida estão os filmes sintetizados por: (b) 15 minutos, (c) 30 min., (d) 45 min., (e) 1 hora, (f) 2 h, (g) 3 h, (h) 4 h, (i) 5 h, (j) 6 h, (l) 8 h, (m) 12 h, (n) 24 h. ....	26
Figura 11: Difratoograma de raios-X dos filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos de 390 °C por uma hora. Os picos indexados com os respectivos planos são em comparação com o pó de hematita puro padrão (ficha JCPDS 34-1266) e da fase cassiterita do $\text{SnO}_2$ (ficha JCPDS 41-14445). ....	28



Figura 12: Espectro de transmitância comparando os filmes (a) e (c) na fase hidratada, (b) e (d) na fase hematita (tratamento a 390 °C por uma hora), de acordo com os tempos de síntese. ....	31
Figura 13: Curvas relativas ao <i>band gap</i> direto (a) e indireto (b) para o filme fe-9. A linha vermelha corresponde ao o ajuste linear da parte reta da curva, para um <i>R</i> de 0,998. ....	32
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes (a) fe-1, (b) fe-3, (c) fe-4, (d) fe-9, (e) fe-11 e (f) fe-12.....	34
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos filme (a) fe-9 e (b) fe-11 e com foco nas nanopartículas paralelas ao substrato dos filmes (c) fe-11 e (d) fe-12. ....	35
Figura 16: Voltamogramas cíclicos dos filmes oh-1 a oh-4 (a) e dos filmes de oh-5 a oh-12 (b), registradas na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V para um eletrodo de Ag/AgCl como referência. ....	37
Figura 17: Voltamogramas cíclicos dos filmes oh-1 à oh-4 (a) e oh-5 à oh-12. Em (c) o pico de redução de (b) ampliado e em (d) o pico de (c) ampliado. (e) Picos que apresentam padrão de deslocamento semelhante para potencial negativo com aumento dos picos com o aumento do tempo de síntese. (f) Picos que apresentam padrão de deslocamento semelhante para potencial menos negativo com diminuição dos picos com o aumento do tempo de síntese. ....	38
Figura 18: Análise de Mott-Schottky para o filme de hematita obtido pela síntese de 6 h, para tratamento térmica de 390 °C por 1h. Em vermelho é mostrada ajuste linear com $R=0,998$ , que dá o valor de $V_0$ (para $x=0$ na reta do ajuste linear) e o valor do <i>slope</i> . ....	40
Figura 19: Gráfico da densidade de fotocorrente para o filme de hematita sintetizado por 6 horas produzido com tratamento de 390 °C por uma hora. Em preto é mostrada a fotocorrente medida na ausência de luz e em vermelho na presença de luz.....	41
Figura 20: Difratoograma de raios-X dos filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos de 750 °C por 30 minutos. Os picos indexados com os respectivos planos são em comparação com o pó de hematita puro padrão. ....	43

Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes (a) he-1, (b) he-2, (c) he-3, (d) he-4, e (e) he-5. ....44

Figura 22: Gráfico da densidade de fotocorrente para filmes de hematita para tratamento a 750 °C por 30 minutos, em (a) he-1, (b) he-2, (c) he-3, (d) he-4, (e) he-5. Em preto é mostrada a fotocorrente obtida pelo sistema com a ausência de luz e em vermelho com a presença de luz. ....46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Identificação dos filmes produzidos de acordo com o tempo de síntese e a fase do óxido de ferro. A fase hematita foi obtida a partir de tratamentos térmicos a 390 °C por uma hora. ....	24
Tabela 2: Identificação dos filmes produzidos de acordo com o tempo de síntese, na fase hematita, obtida a partir de tratamentos térmicos a 750 °C por 30 minutos. ....	25
Tabela 3: Parâmetros de rede calculados para os filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos a 390 °C por uma hora. A incerteza associada encontra-se entre parênteses ao lado do valor do parâmetro.....	29
Tabela 4: Valores calculados de $N_D$ e $V_{FB}$ para os filmes de hematita sintetizados em diferentes tempos e tratados termicamente a 390 °C por uma hora. ....	40
Tabela 5: Parâmetros de rede e orientação preferencial calculados para os filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos a 750 °C por 30 minutos, a incerteza associada encontra-se entre parênteses ao lado do valor do parâmetro. ....	42
Tabela 6: Valores calculados de $N_D$ e $V_{FB}$ para os filmes de hematita sintetizados em diferentes tempos e tratados termicamente a 750 °C por 30 minutos.....	45
Tabela 7: Densidade de corrente ( $J$ ) gerada para cada um dos filmes produzidos com tratamento térmico a 750 °C por 30 minutos, para o potencial de geração de hidrogênio ( $1,23 V_{RHE}$ ). ....	46

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BC – Banda de condução  
BTOE – Bilhões de toneladas  
BV – Banda de Valência  
CEM - Central Experimental Multiusuários  
CV - Voltametria cíclica  
DRX - Difração de raios X  
DSC – Dye sensitized cell  
FTO - Fluorine doped Tin Oxide  
LEAN - Laboratório de Energias Alternativas e Nanomateriais  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
NHE – Eletrodo normal de hidrogênio  
O.P. - Orientação preferencial  
PBM – Purpose Built Materials  
PEC(s) - Célula (s) fotoeletroquímica (s)  
RHE – Eletrodo referencial de hidrogênio  
UV-Vis - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	– Coeficiente de absorção
D	- Difusividade
$e^-$	- Elétron
E	- Energia do fóton
$E_f$	- Nível de energia de Fermi
$E_g$	– Energia de <i>band gap</i>
F	- Constante de Faraday
f	- Grau de orientação
$\Delta G$	– Energia de Gibbs
h	- Constante de Planck
$h^+$	- Buraco
$\Delta H$	- Entalpia
I	- Intensidade do pico do difratograma
J	– Densidade de corrente
K	– Momento angular
$L_D$	– Comprimento de difusão
n	- Numero de mols de elétrons
$N_D$	- Densidade de portadores de superfície
P	- Intensidade relativa dos picos obtidos experimentalmente
$P_0$	- Intensidade relativa dos picos da ficha JCPDS
R	- Resistividade
S	– Siemens
$\Delta S$	- Entropia
t	– espessura
T	– temperatura
$\tau$	- Tempo de vida
$V_{rev}^0$	- Potencial reversível padrão
$V_{fb}$	- Potencial de banda plana
$\nu$	- frequência

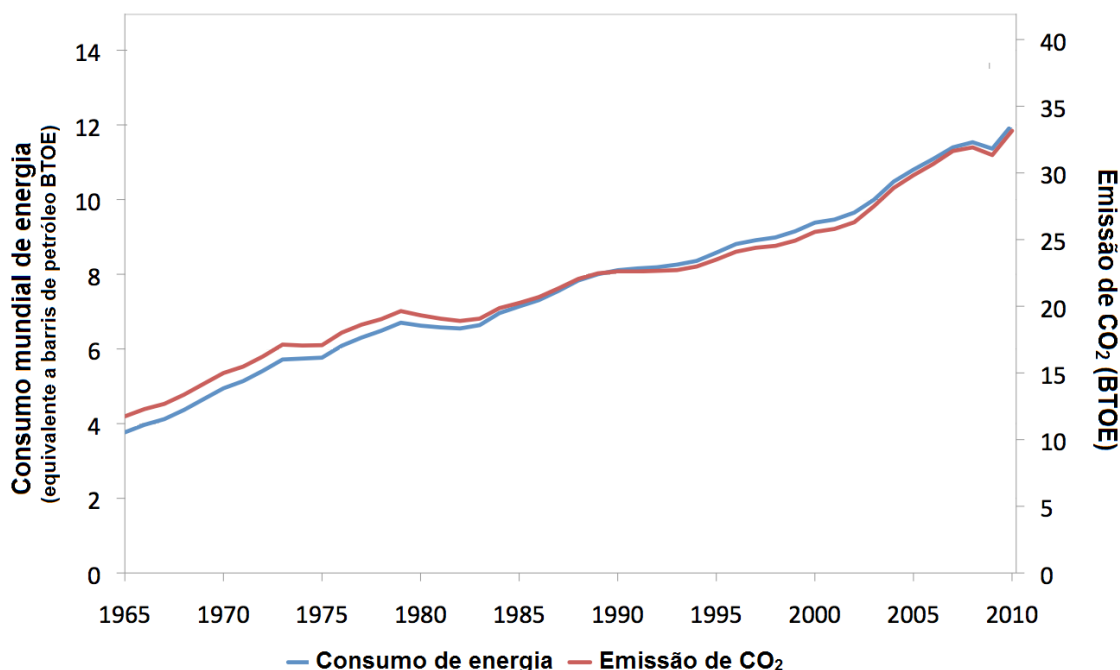
## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	12
1.1. MOTIVAÇÃO	12
1.2. CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS	13
1.3. SEMICONDUTORES	15
1.3.1. Fotoanodo: materiais semicondutores	15
1.3.2. Óxidos de metais de transição	17
1.4. ÓXIDO DE FERRO	19
1.5. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDO DE FERRO	21
<b>2. OBJETIVOS</b>	23
2.1. GERAL	23
2.2. ESPECÍFICOS	23
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	23
3.1. SÍNTESE DE FILMES DE ÓXIDO DE FERRO	23
3.2. TRATAMENTO TÉRMICO	24
3.3. CARACTERIZAÇÃO	25
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	26
4.1. TRATAMENTO TÉRMICO DE 390 °C	26
4.1.1. Análise estrutural	27
4.1.2. Análises ópticas	30
4.1.3. Análise morfológica	33
4.1.4. Análise eletroquímica	36
4.1.5. Análise eletrônica	39
4.1.6. Análise fotocatalítica	41
4.2. TRATAMENTO TÉRMICO DE 750 °C	42
4.2.1. Análise estrutural	42
4.2.2. Análise morfológica	44
4.2.3. Análise eletrônica	45
4.2.4. Análise fotocatalítica	45
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	47
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	49

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. MOTIVAÇÃO

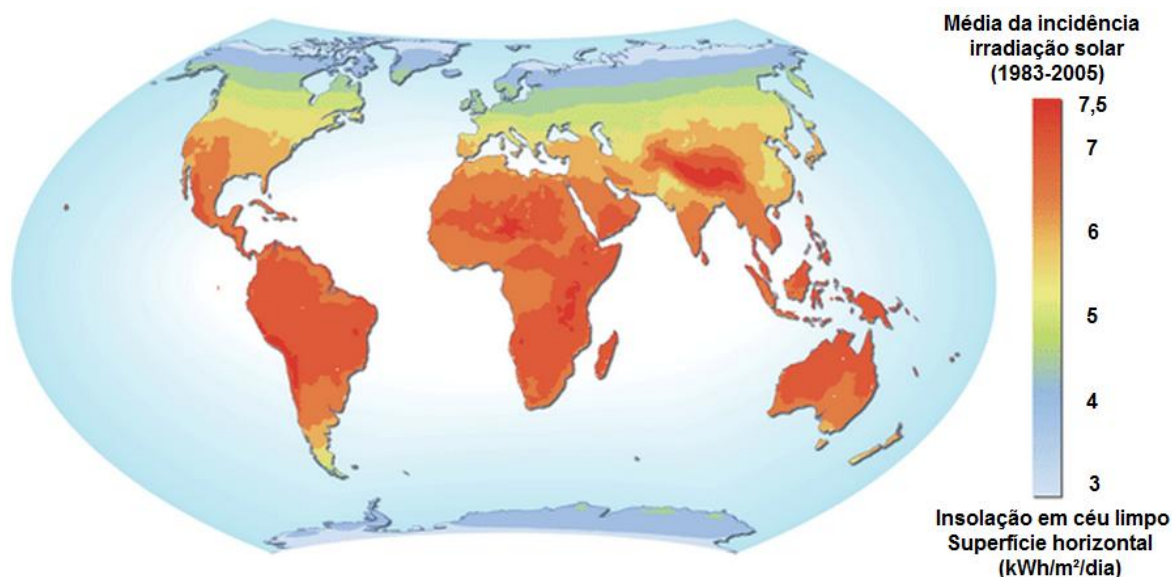
Devido ao crescimento contínuo da populacional e do avanço da tecnologia houve o aumento do consumo energético mundial ao longo dos anos, como pode ser visto no gráfico apresentado na Figura 1. Pode-se observar ainda que o perfil da quantidade de emissão de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera está intimamente ligado com o consumo energético, isso porque a maior parte da matriz energética atual está baseada em combustíveis poluentes, como o petróleo, carvão e gás natural. <sup>[1]</sup>



**Figura 1:** Gráfico do consumo energético mundial e da emissão de gás carbônico na atmosfera ao longo dos anos. <sup>[1-modificado]</sup>

Nesse contexto, encontrar fontes alternativas de energia tem sido um dos grandes desafios da atualidade, uma vez que dentre todas as fontes de energia disponíveis no planeta poucas delas são consideradas limpas e sustentáveis. A energia solar é uma fonte de energia natural, descentralizada e inesgotável, com capacidade de geração de aproximadamente sete  $\text{kWh/m}^2$  diários, em toda superfície terrestre, sendo que o Brasil está em uma posição privilegiada, como visto pela Figura 2. No entanto, até o presente momento, todas as tecnologias

utilizadas para o aproveitamento dessa energia apresentam problemas, como baixa eficiência, sazonalidade e grande dificuldade de armazenamento. [2–5]



**Figura 2:** Incidência média da radiação solar na Terra. [5]

Neste contexto, coletar e armazenar energia solar em forma de energia química, imitando a natureza por meio de uma “fotossíntese artificial”, é uma alternativa altamente desejável como solução para os problemas de fornecimento de energia que necessitam ser superados. A conversão de energia solar e armazenamento da energia produzida na forma de moléculas simples como hidrogênio utilizando semicondutores (fotoeletrolise da água) tem sido apontada como o Santo Graal da ciência. A produção eficiente de hidrogênio, com real possibilidade de uso e industrialmente viável do ponto de vista econômico, por meio da fotoeletrolise da água está intimamente relacionada ao desenvolvimento de novos materiais. [2–4]

## 1.2. CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

Uma célula fotoeletroquímica (*photoelectrochemistry cell* - PEC) é um sistema eletroquímico que, quando exposto a uma fonte luminosa, é capaz de promover reações químicas no sistema pela excitação dos elétrons de um



material. A PEC é considerada muito atrativa do ponto de vista econômico por envolver aparatos simples e de baixo custo, sendo composta basicamente de um sistema composto por um anodo, responsável pela promoção da oxidação no meio, ligado por um circuito externo a um catodo, onde ocorre a redução pelo elétron conduzido, estando imersos em um eletrólito aquoso. O anodo pode ser constituído de um material semiconductor depositado em um substrato condutor e em contato direto com o eletrólito líquido ácido, ligado a um contra-eletrodo de metal nobre, normalmente platina, como esquematizado na Figura 3.

O funcionamento de uma célula fotoeletroquímica depende da incidência e absorção de luz sobre o semiconductor. Os fótons incidentes, com energia equivalente ou superior para a promoção de um elétron fotoexcitado, excitam os elétrons da camada de valência do material, gerando um par elétron/buraco, representado na Figura 3 pelos operadores  $-/+$ . Assim os elétrons (-) que foram excitados passam da banda de valência para a banda de condução (BC) e são conduzidos para o substrato condutor e dele para o contra-eletrodo gerando uma corrente relativa à catálise do sistema. As cargas positivas (+) geradas são conduzidas até a interface semiconductor/eletrólito, ocorrendo reações de oxidação na água, gerando oxigênio molecular, como pode ser observado nas semi-reações apresentadas na Figura 3. Por sua vez, os elétrons que foram transportados para o contra eletrodo passam para a interface contra-eletrodo/eletrólito, promovendo a redução dos íons hidrogênio para hidrogênio molecular, sendo esta etapa a responsável pela geração do hidrogênio combustível. [6,7,8].

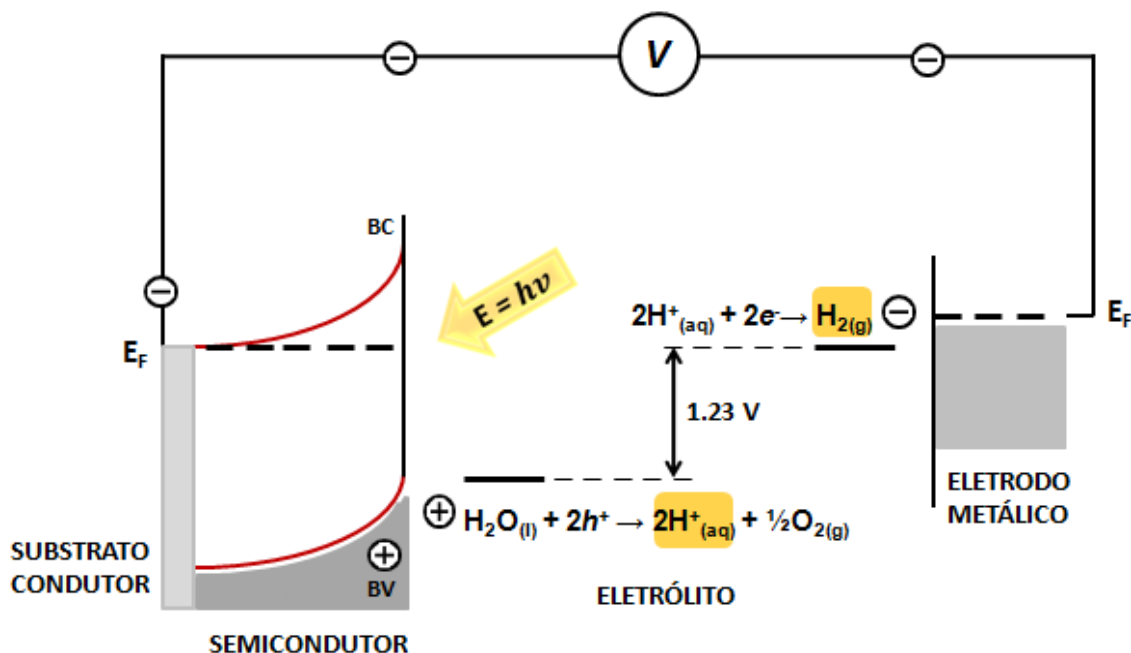
Em um eletrólito alcalino, os processos que ocorrem na interface do semiconductor e do eletrodo metálico são basicamente os mesmos, diferenciando-se somente que na primeira ocorre a oxidação dos íons  $\text{OH}^-$  fornecidos pela solução, e na segunda ocorre a redução da água, gerando assim íons  $\text{OH}^-$  e gás hidrogênio.

O potencial de redução da água é de 1,23 V, que corresponde a +237 kJ/mol, obtido pela energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que representa a diferença de energia termodinâmica entre os dois estados de oxidação/redução da água, dada pela Equação 1, onde  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são, respectivamente, a diferença da entalpia e da entropia durante o processo, e T é a temperatura em que a reação ocorre [7]:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S.T$$

Equação 1

Na Figura 3 podemos observar ainda a presença de uma tensão no circuito externo (representada por V), isso se dá por, muitas vezes, a reação de oxidação não ser espontânea, necessitando de energia externa para que ocorra.



**Figura 3:** Esquema do funcionamento de uma célula fotoeletroquímica, E representa a energia do fóton incidente, onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da onda incidente. BV é a representação da banda de condução do semicondutor, enquanto BC é sua banda de valência e  $E_F$  é a energia de Fermi. No sistema observa-se que o potencial de redução da água é de 1,23 V.

Desta forma, para esse sistema de conversão de energia solar em energia química, é importante que haja nenhuma, ou pouca, recombinação entre os elétrons/buracos gerados, aumentando a quebra de moléculas de água na célula.

### 1.3. SEMICONDUTORES

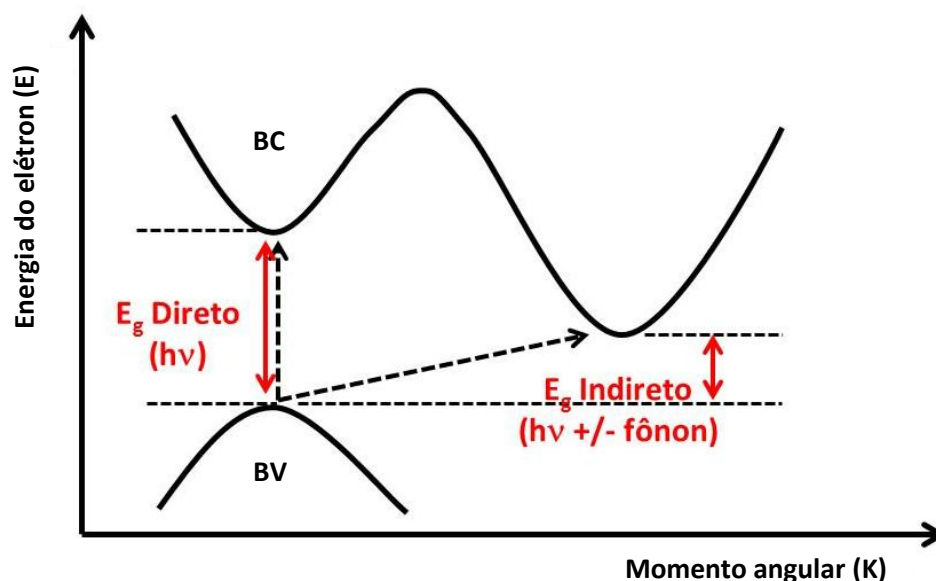
#### 1.3.1. Fotoanodo: materiais semicondutores

Os fotoanodos são materiais normalmente semicondutores que, quando há a incidência de luz, são capazes de promover reações de oxidação no sistema em que estão inseridos.

Em materiais semicondutores, as propriedades elétricas observadas são intermediárias as de materiais condutores e isolantes elétricos, separados por uma pequena diferença de energia entre sua banda de condução (BC) e de valência (BV), conhecida como banda proibida (*band gap*), abaixo de 3 eV. A BV desses materiais é aquela de maior energia, para orbitais moleculares ocupados por elétrons, enquanto a BC é referente aos orbitais moleculares desocupados. O *band gap*, então, representa a energia necessária para que um elétron seja promovido da BV para a BC. <sup>[9,10]</sup>

Existem ainda dois tipos de transições possíveis entre a banda de valência e a banda de condução, são elas a transição direta e a transição indireta. A transição direta da BV para a BC é caracterizada pela excitação direta de um elétron por um fóton incidente, sem alteração de seu momento angular de spin. No esquema da Figura 4, a transição direta está representada pelas BV e BC alinhadas. Na transição indireta, a BV e BC não estão alinhadas, necessitando não apenas da energia fornecida pelo fóton, mas também de um estímulo que altere seu momento angular de spin, gerado pelas vibrações da rede do material cristalino, os fônons <sup>[9]</sup>.

Um exemplo de material que apresenta esse comportamento é o óxido de ferro, que exibe o valor de *band gap* direto de 2,2 eV e indireto de 1,9 eV. Ainda para o óxido de ferro, o *band gap* direto desse material está ligado a sua transição eletrônica dos orbitais *3d* dos átomos de ferro de sua estrutura, conseguido com uma excitação direta de fótons, enquanto o *band gap* indireto está relacionado à transição eletrônica entre os orbitais *2p* do oxigênio e *3d* do ferro, em que se precisa de uma excitação tanto de fótons como de fônons. <sup>[7,8,11]</sup>

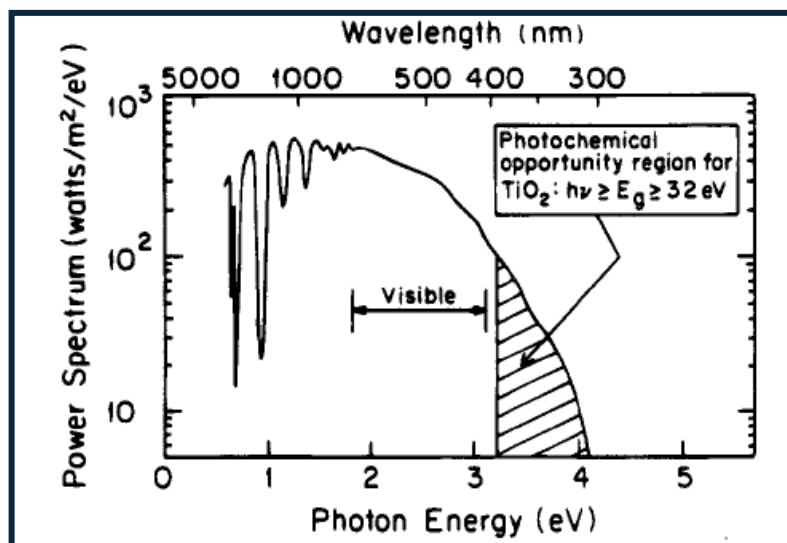


**Figura 4:** Representação esquemática das transições direta e indireta entre a banda de valência de um material semiconductor e sua banda de condução.

### 1.3.2. Óxidos de metais de transição

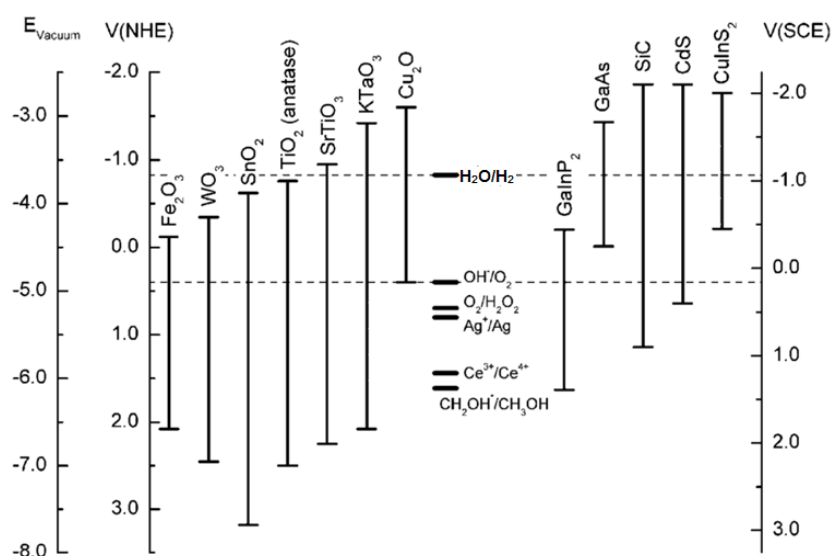
Os óxidos de metais de transição são aqueles formados por elementos com o orbital d incompleto, formando óxidos com número de oxidação igual a 3+ ou 4+. Esses materiais possuem propriedades intermediárias aos óxidos ácidos e os óxidos básicos, dependendo do caráter apresentado pelo metal ligado ao oxigênio <sup>[12]</sup>.

Dentre os materiais semicondutores, os óxidos de metais de transição como  $\text{TiO}_2$  <sup>[13, 14]</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  <sup>[7,11,15–28]</sup>,  $\text{ZnO}$  <sup>[29–33]</sup>,  $\text{Cu}_2\text{O}$  <sup>[34,35]</sup>, têm mostrado grande potencial para a aplicação em células solares fotovoltaicas e na produção de hidrogênio combustível <sup>[36]</sup>. O primeiro relato do uso de um semiconductor de óxido de metais de transição para aplicações em células para geração de hidrogênio ficou conhecido como a “fotossíntese artificial”, desenvolvida por Fujishima e Honda em 1972 utilizando  $\text{TiO}_2$  <sup>[13]</sup>. No entanto, como a maioria dos filmes de óxidos semicondutores é transparente ou branca, a absorção da luz é na maior parte no comprimento do ultravioleta, tendo pouca ou nenhuma absorção do espectro visível. Como visto na Figura 5, que ilustra o espectro de absorção de radiação de luz solar e a proporção absorvida pelo  $\text{TiO}_2$  (área hachurada), a maior parte desse espectro corresponde à faixa de luz visível, tornando a porcentagem de absorção para esses óxidos muito baixa, comprometendo a eficiência da célula. <sup>[36–40]</sup>



**Figura 5:** Gráfico da absorção do espectro da luz solar pelo  $\text{TiO}_2$ .<sup>[13]</sup>

Outra característica a ser considerada para o desenvolvimento de uma PEC utilizando óxidos metálicos é o desempenho para a quebra da molécula da água mostrado pelo material em seu ambiente de aplicação, o que limita a BC do semiconductor para potenciais mais negativos em relação a um eletrodo normal de hidrogênio (NHE), enquanto a BV é limitada a potenciais mais positivos. Figura 6 observa-se que em muitos sistemas a banda de condução está localizada em uma faixa próxima ou mais positiva em relação ao potencial de redução de água. Dentre os diversos materiais óxidos metálicos, o óxido de ferro tem ganhado destaque.<sup>[6]</sup>



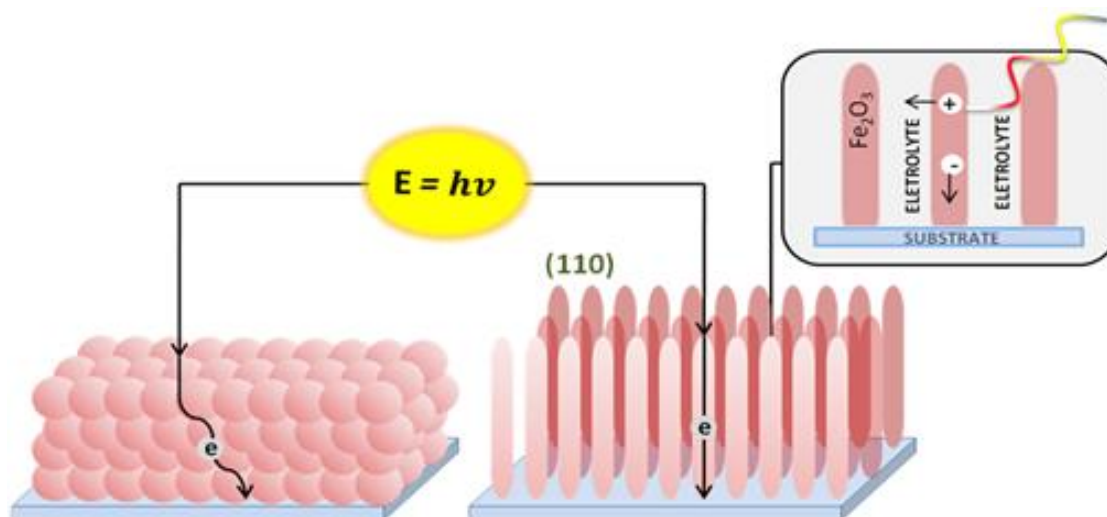
**Figura 6:** posições relativas das BC e BV de materiais semicondutores em eletrólito de pH 14 (modificada).<sup>[41]</sup>

#### 1.4. ÓXIDO DE FERRO

O óxido de ferro é um material semicondutor com potencial para aplicações em áreas tais como biomedicina, energia, pigmentos e catalisadores, devido as suas propriedades magnéticas, ópticas e eletrônicas [28,42–45]. As principais características desse material são seu *band gap* estreito (2,1 eV), baixa toxicidade, alta estabilidade eletroquímica, e baixo custo. Em especial, a fase hematita do óxido de ferro é a mais utilizada como fotoanodo na confecção de dispositivos fotoeletroquímicos [27,45–48].

Esse semicondutor pode alcançar uma eficiência teórica em torno de 15,5%, porém, na prática, apenas um quarto desse valor pode ser obtido [49]. Essa diferença na eficiência dos materiais pode ser atribuída a inúmeros fatores, uma vez que ela está intimamente ligada às nanoestruturas, à redução dos defeitos na rede e à orientação cristalográfica, fazendo-se necessário o estudo dos mecanismos de formação e crescimento do material para que seja possível o controle dessas variáveis.

Um dos fatores limitantes na aplicação desse material para a geração de hidrogênio está na necessidade de uma pequena quantidade de energia externa (polarização) para a evolução do hidrogênio, como visto na Seção 1.2. Isso se dá devido à posição de sua BC em um nível de energia inferior ao potencial de evolução do hidrogênio de 1,23 V, como é observado na Figura 7.



**Figura 7:** Representação da condução de portadores de carga em diferentes nanoestruturas. [50]

Além disso, as cargas positivas fotogeradas apresentam um curto tempo de vida, da ordem de pico segundos, resultando em um curto caminho de difusão do portador de carga (até 4 nm) o que aumenta a taxa de recombinação do par elétron/buraco. <sup>[6,10]</sup> O caminho de difusão da carga positiva é dado, simplificada, pela Equação 2:

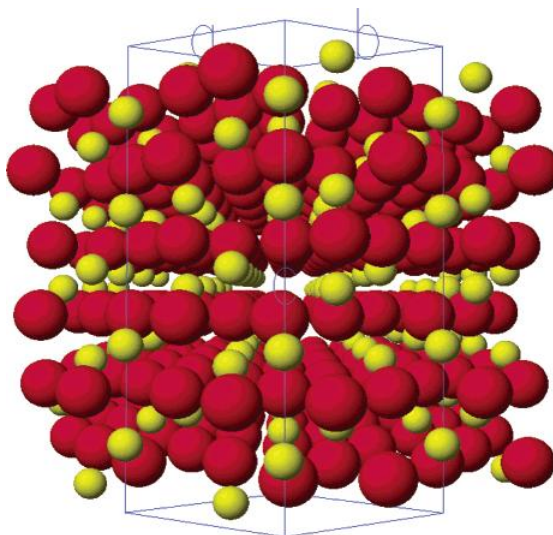
$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $L_D$  é o comprimento do caminho de difusão da carga positiva,  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\tau$  é o tempo de vida do portador.

Para diminuir a recombinação elétron/buraco, é necessário reduzir o número de defeitos e sítios de recombinação na estrutura do material, reduzir o tamanho das nanopartículas ou a quantidade de material depositado, diminuindo assim o caminho que o portador de carga positiva deve percorrer. No entanto, camadas muito finas diminuiriam a eficiência na absorção da energia solar, e um grande número de partículas depositadas em camadas aumentariam o trapeamento de elétrons no sistema. Assim, as nanoestruturas 1D, como os nanofios, nanotubos e nanobastões, têm se apresentado muito vantajosas para tais aplicações, por possuírem alta razão superfície/volume, uma das dimensões tão pequena quanto o caminho de difusão dos portadores (diâmetro) e outra grande o suficiente para permitir a absorção de grande parte do espectro de luz solar (comprimento), como pode ser observado na Figura 7. <sup>[6,50]</sup>

O óxido de ferro na fase hematita também apresenta uma característica distinta, apresentando um aumento em sua condutividade elétrica quando orientado na direção (110) ortogonalmente em relação ao substrato condutor, resultando em excelentes propriedades fotocatalíticas e aumentando a eficiência na condução dos portadores de carga. Essa propriedade é observada graças ao arranjo espacial dos átomos de ferro em sua estrutura cristalina, como pode ser visto na Figura 8, em que se observa a formação de camadas de átomos de ferro ao longo da estrutura. Cada uma dessas camadas possui os spins de seus átomos de ferro alinhados na mesma direção e a camada de ferro seguinte tem os spins alinhados na direção oposta da anterior, este comportamento facilita a

difusão do elétron excitado pelas camadas de ferro aumentando assim sua condutividade [7,8,18,20]



**Figura 8:** Esquema do arranjo cristalino de uma célula unitária hexagonal de hematita na direção (110), em vermelho estão representados os átomos de oxigênio e em amarelo estão representados os átomos de ferro. [51]

Para a obtenção do óxido de ferro na fase hematita com a nanoestrutura 1D, diferentes rotas de síntese têm sido estudadas, como sol-gel [28,52], deposição química de fase vapor [45,51] e hidrotérmica [7,23]. A síntese hidrotérmica tem se mostrado muito atraente pelo baixo custo e equipamentos simples requeridos, além de possibilitar a produção de diferentes nanoestruturas.

### 1.5. SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ÓXIDO DE FERRO.

Em uma síntese em condições hidrotérmicas, ocorre a formação dos óxidos de metais pela reação heterogênea de um sal metálico, em solventes aquosos, por condições de temperatura e pressão. Para o óxido de ferro, essa reação é diretamente dependente do pH do meio e da temperatura em que a síntese ocorre, alterando a morfologia do filme obtido, a fase do óxido de ferro e a estrutura das partículas [43,53,54].

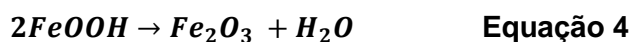
As sínteses realizadas em baixas temperaturas, as principais fases de óxido de ferro formadas são as fases hidratadas de akaganeita e goetita. Em temperaturas de síntese mais elevadas, a entalpia de hidrólise do meio é alterada,



favorecendo a formação da fase hematita. Essas mudanças ocorrem devido à modificação do processo de hidrólise, sendo que seu equilíbrio é determinante para a formação dos complexos durante a síntese <sup>[54]</sup>.

O pH do meio, para a obtenção de óxido de ferro também é um fator importante na determinação das fases do material formado, uma vez que, considerando o caráter ácido-base da superfície do óxido, o pH pode promover a estabilização de diferentes núcleos, formando diferentes estruturas de óxido de ferro. Para sínteses realizadas a altas temperaturas, meios de pH entre 0,8-2,6 favorecem a formação da fase hematita, meios neutros ou fracamente alcalinos favorecem as fases goetita e hematita, enquanto soluções com pH 10,5 - 10,8 somente a fase goetita é formada <sup>[54-56]</sup>.

A formação direta da fase hematita, obtida em sínteses a temperaturas acima de 100 °C reflete a nucleação de cada fase e a transformação de goetita em hematita durante o processo hidrotérmico. Dentre as estratégias aplicadas para obtenção do óxido de ferro, a rota proposta por Vayssieres *et al.*, chamada de *Purpose Built Materials (PBM)* <sup>[57]</sup> tem recebido bastante destaque. Nesse método a obtenção do óxido de ferro na fase hematita se dá inicialmente pela síntese de sua fase hidratada em uma solução de cloreto e nitrato de sódio, com pH de 1,5 (ajustado com HCl) a temperaturas relativamente baixas, em torno de 100 °C, podendo produzir nanopartículas ou filmes nanoestruturados de óxido de ferro hidratado diretamente em substrato. Como resultado da síntese, é obtido um filme de nanobastões na fase  $\beta$ -FeOOH (akaganita), como visto na Equação 3, verticalmente orientados. A sua transformação para a fase hematita é realizada por tratamentos térmicos posteriores, dada com eliminação de água de sua estrutura, de acordo com a Equação 4 <sup>[54]</sup>.



O tratamento térmico, ainda, não modifica a morfologia dos filmes puros, havendo apenas o rearranjo estrutural das nanoestruturas devido à eliminação da água.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. GERAL

Estudar as propriedades físico-químicas de nanoestruturas de óxido de ferro para aplicações fotocatalíticas.

### 2.2. ESPECÍFICOS

- Produzir filmes finos de óxido de ferro em diferentes tempos de síntese;
- Investigar sistematicamente o mecanismo de crescimento das nanoestruturas depositadas em condições hidrotérmicas;
- Estudar as propriedades ópticas, morfológicas, eletroquímicas e estruturais dos filmes produzidos;
- Investigar as propriedades fotocatalíticas dos filmes para aplicação em dispositivos fotovoltaicos na produção de hidrogênio.

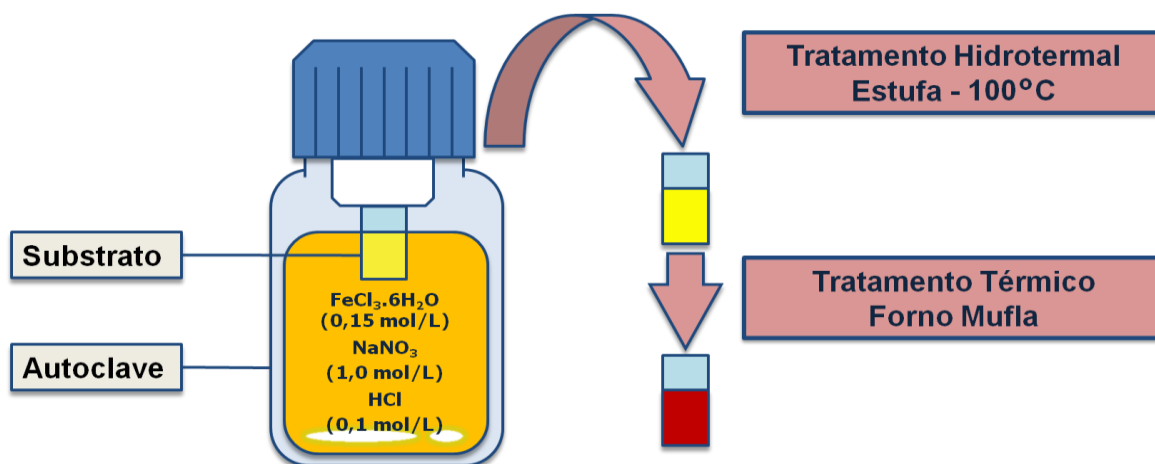
## 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho o procedimento experimental foi dividido em etapas, uma relacionada à obtenção dos filmes finos e outra relacionada à caracterização dos mesmos. As caracterizações foram realizadas, principalmente, utilizando a infraestrutura do Laboratório de Energias Alternativas e Nanomateriais (LEAN) e da Central Experimental Multiusuários (CEM), ambas da Universidade Federal do ABC.

### 3.1. SÍNTESE DE FILMES DE ÓXIDO DE FERRO

Os filmes de óxido de ferro foram sintetizados com base no método de solução aquosa, sob condições hidrotermais, recentemente reportado por nosso grupo, como ilustrado na Figura 9 <sup>[7,8]</sup>. Essa síntese baseia-se na utilização de uma solução aquosa 0,15 mol.L<sup>-1</sup> de cloreto de ferro III contendo 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de nitrato de sódio com pH 1,5 controlado pela adição de ácido clorídrico. Substratos condutores foram, então, colocados em um suporte de teflon e imersos na solução obtida pelo processo anterior transferida para um frasco do tipo autoclave, onde permanecem até o fim da síntese. O sistema foi submetido a um tratamento hidrotérmico em estufa a 100° C para diferentes tempos, sendo que, assim que retirados da estufa, foram imersos em recipiente com gelo para que a

reação fosse interrompida. Os filmes resultantes das sínteses foram lavados com  $\text{H}_2\text{O}$  para a remoção de resíduos excedentes provenientes da síntese e então levados para tratamento térmico. É importante observar que todos os filmes foram sintetizados em duplicata, mantendo-se um deles na fase hidratada, para a realização das caracterizações, e o outro levado a tratamento térmico.



**Figura 9:** Imagem esquemática da metodologia hidrotérmica de síntese.

### 3.2. TRATAMENTO TÉRMICO

Para a obtenção dos filmes de hematita, os filmes de  $\text{FeOOH}$  foram levados a uma mufla para tratamento térmico. Para avaliar a eficiência desse tratamento foram realizados tratamentos a duas temperaturas diferentes, a primeira temperatura de tratamento avaliada foi de 390 °C por uma hora. Na Tabela 1 estão representados os códigos referentes a cada filme produzido e tratados termicamente nessa temperatura.

**Tabela 1:** Identificação dos filmes produzidos de acordo com o tempo de síntese e a fase do óxido de ferro. A fase hematita foi obtida a partir de tratamentos térmicos a 390 °C por uma hora.

Tempo	15 min	30 min	45 min	1 h	2 h	3 h
<b>FeOOH</b>	oh-1	oh-2	oh-3	oh-4	oh-5	oh-6
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	fe-1	fe-2	fe-3	fe-4	fe-5	fe-6

Tempo	4 h	5 h	6 h	8 h	12 h	24 h
<b>FeOOH</b>	oh-7	oh-8	oh-9	oh-10	oh-11	oh-12
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	fe-7	fe-8	fe-9	fe-10	fe-11	fe-12

De posse dos resultados dos filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos a 390 °C foram realizadas novas sínteses, desta vez utilizando substratos de Al-B-Si (alumínio boro-silicato) que permitiram tratamentos térmicos mais elevados, sendo realizados a 750 °C por 30 minutos. Na Tabela 2 estão as identificações dos filmes tratados termicamente a essa temperatura. Nesta etapa somente a fase hematita foi caracterizada.

**Tabela 2:** Identificação dos filmes produzidos de acordo com o tempo de síntese, na fase hematita, obtida a partir de tratamentos térmicos a 750 °C por 30 minutos.

<b>Tempo</b>	<b>15 min</b>	<b>2 h</b>	<b>6 h</b>	<b>10 h</b>	<b>24 h</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	he-1	he-2	he-3	he-4	he-5

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO

Nesta etapa do trabalho, os filmes de óxido-hidróxido de ferro produzidos foram caracterizados por diferentes técnicas de modo a acumular uma quantidade de dados relevantes suficiente para a análise, principalmente das nanoestruturas e morfologia apresentadas pelos filmes obtidos. Foram realizados estudos ópticos de espectroscopia de UV-Visível (utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 50), eletroquímica (utilizando a técnica de voltametria cíclica) e microscopia eletrônica de varredura – MEV (FEG-SEM, Zeiss, Supra 35). Com base nos resultados obtidos, pode ser feito um estudo a fim de encontrar o ponto de equilíbrio entre as propriedades apresentadas pelos filmes de FeOOH e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de modo que sejam vantajosas para seu emprego na área energética, principalmente. A análise estrutural foi realizada por difração de raios-X (DRX), em 2 $\theta$  no intervalo de 20 a 80 ° com um passo de digitalização de 0,02 °, 5 segundos por passo, utilizando o Difratorômetro de Raios-X D8 Focus, Bruker AXS da CEM da UFABC. Para o cálculo dos parâmetros de rede foi utilizado o software livre *CellCalc*.

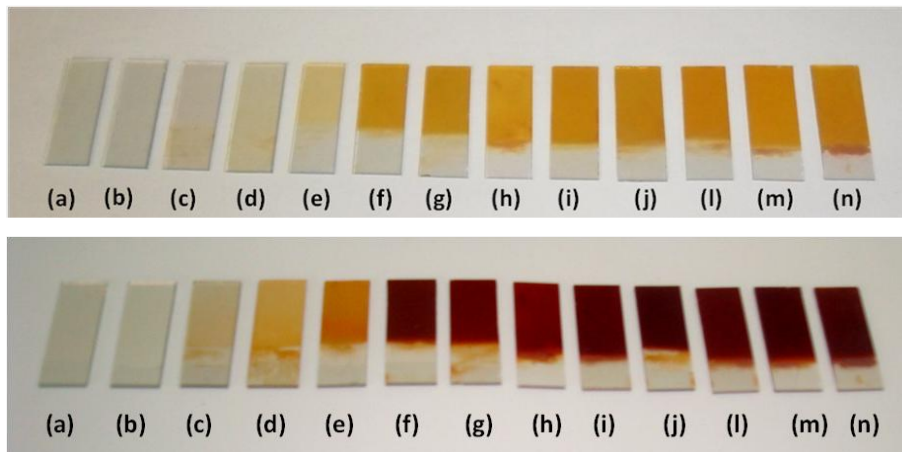
As análises eletroquímicas, como voltametria cíclica, impedância eletroquímica, Mott-Schottky e voltametria linear para medidas de fotocorrente, foram realizadas em uma cela eletroquímica convencional com três eletrodos, acoplada a um potenciostato/galvanostato  $\mu$ Autolab III, um eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução saturada de KCl, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho, se utilizado os filmes obtidos (com área delimitada de 1 cm<sup>2</sup>).

Soluções aquosas de NaOH (Vetec 99%) foram utilizadas como eletrólito com pH 13,6. Essas soluções foram borbulhadas com gás nitrogênio para retirar o oxigênio presente no meio. As medidas das correntes foram realizadas a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e na ausência de luz utilizando um simulador de luz solar com uma lâmpada de xenônio de 450 W (Osram, livre de ozônio) com filtro AM 1.5 e intensidade de luz fixada em  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. TRATAMENTO TÉRMICO DE $390^\circ\text{C}$

Foram produzidos diversos filmes nanoestruturados de FeOOH, em duplicata, com diferentes tempos de síntese de acordo com a Tabela 1 anteriormente apresentada, sendo que um de cada filme duplicado foi submetido a tratamento térmico a  $390^\circ\text{C}$  para a eliminação da água e obtenção da fase hematita. Os filmes obtidos na fase óxi-hidróxido de ferro e na fase hematita podem ser observados na Figura 10.



**Figura 10:** Fotografia dos filmes nanoestruturados de óxido de ferro na fase FeOOH (acima) e hematita obtidos pelo tratamento térmico a  $390^\circ\text{C}$  por uma hora (abaixo), preparados em diferentes tempos. O filme (a) correspondente ao substrato de FTO puro. Em seguida estão os filmes sintetizados por: (b) 15 minutos, (c) 30 min., (d) 45 min., (e) 1 hora, (f) 2 h, (g) 3 h, (h) 4 h, (i) 5 h, (j) 6 h, (l) 8 h, (m) 12 h, (n) 24 h.

Observa-se, qualitativamente, que a formação dos filmes de óxido de ferro se dá de forma gradual durante as primeiras horas de síntese até alcançar, a

partir da segunda hora de síntese, uma possível saturação, na qual não há grandes alterações de coloração ou aspectos para as horas subsequentes.

Nota-se, ainda, que o tratamento térmico realizado nos filmes de FeOOH para obter-se os filmes na fase hematita resulta num escurecimento substancial do filme, sendo um atrativo para as possíveis aplicações finais dos filmes em dispositivos fotovoltaicos, pois favorece a absorção de luz solar (região do visível).

Nos próximos itens, serão analisadas as propriedades dos filmes obtidos em substrato de FTO na fase akaganita (fase obtida imediatamente após a síntese) e hematita (obtida a partir do tratamento térmico a 390 °C por uma hora).

#### 4.1.1. Análise estrutural

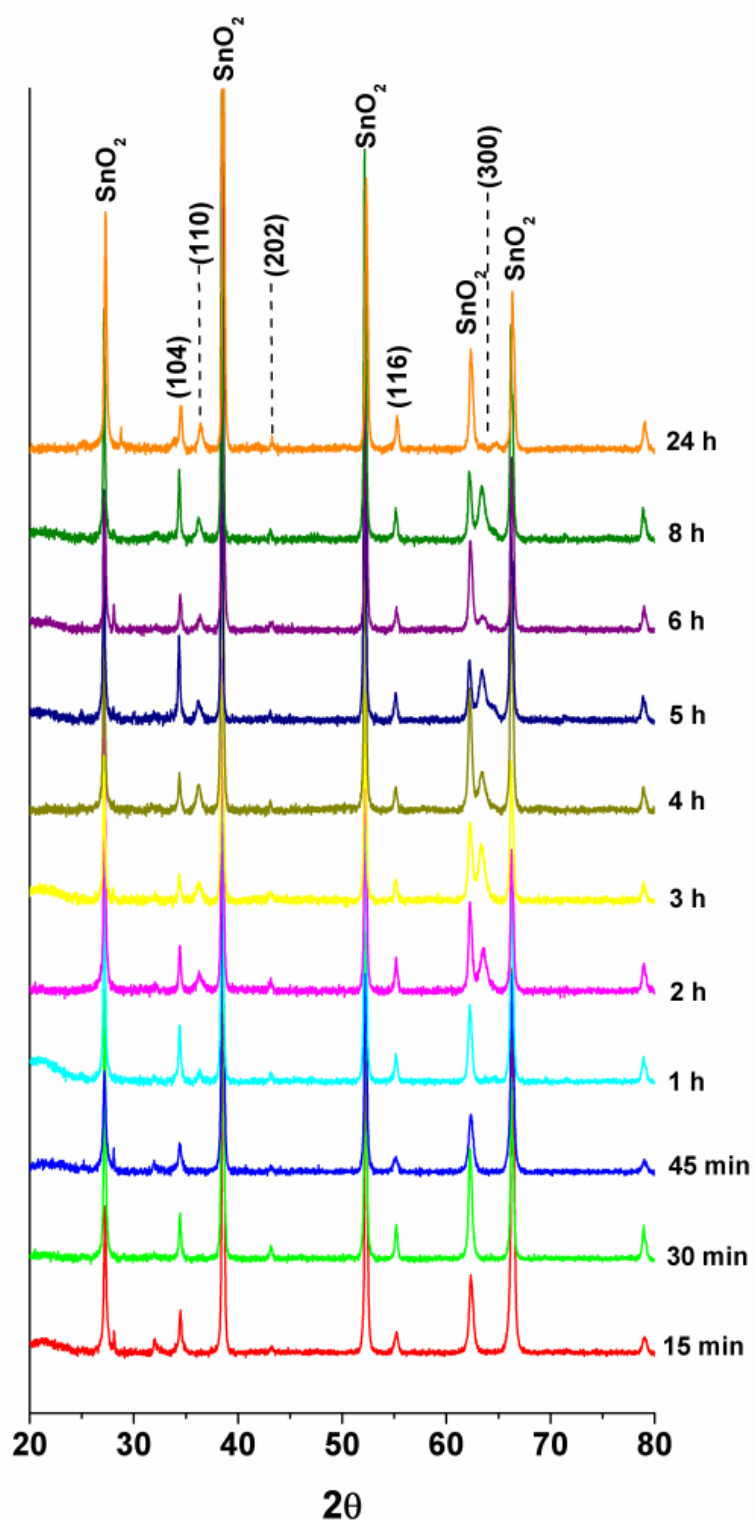
Para confirmar a fase dos materiais que compõem os filmes após o tratamento térmico a 390 °C foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Os difratogramas de cada amostra estão ilustrados na Figura 11.

A partir do difratograma obtido para cada amostra, foi possível calcular o parâmetro de rede do material que compõe os filmes e a orientação preferencial (O.P.) dos planos cristalinos das estruturas formadas. Os parâmetros de rede e a orientação preferencial para os filmes de hematita estimados para todos os tempos de síntese são ilustrados na Tabela 3. Esses parâmetros foram obtidos a partir do sistema hexagonal do óxido de ferro, utilizando como referência a posição dos picos característicos da amostra, observados no difratograma.

O cálculo dos parâmetros de rede foi realizado de acordo com a Lei de Bragg, utilizando o software livre *CellCalc*. O plano de orientação preferencial dos cristais foi obtido pela função de Lotgering, utilizando a Equação 5: <sup>[22]</sup>

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $P = \sum I(h00)/I(hkl)$ ,  $I$  é a intensidade obtida experimentalmente para o pico de difração para cada plano,  $P_0$  é o valor de  $P$  para uma amostra de JCPDS e  $f$  indica o plano preferencial cristalográfico (O.P.).



**Figura 11:** Difratoograma de raios-X dos filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos de 390 °C por uma hora. Os picos indexados com os respectivos planos são em comparação com o pó de hematita puro padrão (ficha JCPDS 34-1266) e da fase cassiterita do  $\text{SnO}_2$  (ficha JCPDS 41-14445).

Pode-se observar pelo difratograma de raios-X que o óxido de ferro presente nos filmes após o tratamento a 390 °C encontra-se na fase hematita, independentemente do tempo de síntese, devido aos picos característicos da fase presentes no difratograma (picos indexados na **Figura 11**). Os picos foram indexados com base na ficha JCPDS, obtida no banco de dados JCPDS, do pó de hematita pura como referência. Também é importante observar que outros picos apareceram durante a análise, sendo atribuídos ao óxido de estanho do substrato (fase cassiterita do  $\text{SnO}_2$  presente no substrato de FTO  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ).

**Tabela 3:** Parâmetros de rede calculados para os filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos a 390 °C por uma hora. A incerteza associada encontra-se entre parênteses ao lado do valor do parâmetro.

	Parâmetro de Rede			
	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	O.P.
<b>JCPDS</b>	5,04	13,7	302	104
<b>fe-1</b>	5,09 (±0,06)	13,1 (±0,2)	295 (±8)	104
<b>fe-2</b>	5,11 (±0,05)	13,1 (±0,2)	296 (±7)	116
<b>fe-3</b>	5,11 (±0,05)	13,1 (±0,2)	296 (±7)	116
<b>fe-4</b>	5,04 (±0,07)	13,3 (±0,3)	292 (±9)	104
<b>fe-5</b>	5,06 (±0,03)	13,2 (±0,2)	293 (±5)	300
<b>fe-6</b>	5,07 (±0,03)	13,2 (±0,2)	294 (±6)	300
<b>fe-7</b>	5,07 (±0,03)	13,2 (±0,2)	293 (±6)	300
<b>fe-8</b>	5,06 (±0,03)	13,2 (±0,2)	293 (±6)	104
<b>fe-9</b>	5,06 (±0,04)	13,2 (±0,2)	292 (±6)	104
<b>fe-10</b>	5,06 (±0,04)	13,2 (±0,2)	293 (±6)	300
<b>fe-12</b>	5,03 (±0,07)	13,2 (±0,3)	290 (±9)	116

Como visto pela Tabela 3, os parâmetros de rede se mantiveram constantes, sem variações significativas, induzindo a presença de uma única fase mesmo amostras obtidas em menores tempos de síntese, onde os valores são praticamente os mesmos observados para a Ficha JCPDS. No entanto, é sabido que o tratamento a 390 °C não permite a obtenção de filmes de hematita puros, como já estudado pelo grupo.<sup>[58]</sup>

Deve-se observar que as orientações preferencias dos planos cristalográficos não se mantiveram constantes, indicando a presença de outras fases do óxido de ferro além da hematita, como esperado. Essa variação também



pode ser explicada pela baixa reprodutibilidade do método hidrotérmico, devido ao difícil controle da rampa de temperatura e da pressão durante a síntese.

Como visto durante a introdução teórica deste trabalho, o plano ideal para que haja o aumento na condutividade elétrica da hematita é o (110), mostrando que esse material pode não ser o mais indicado para a aplicação em sistemas fotocatalíticos.

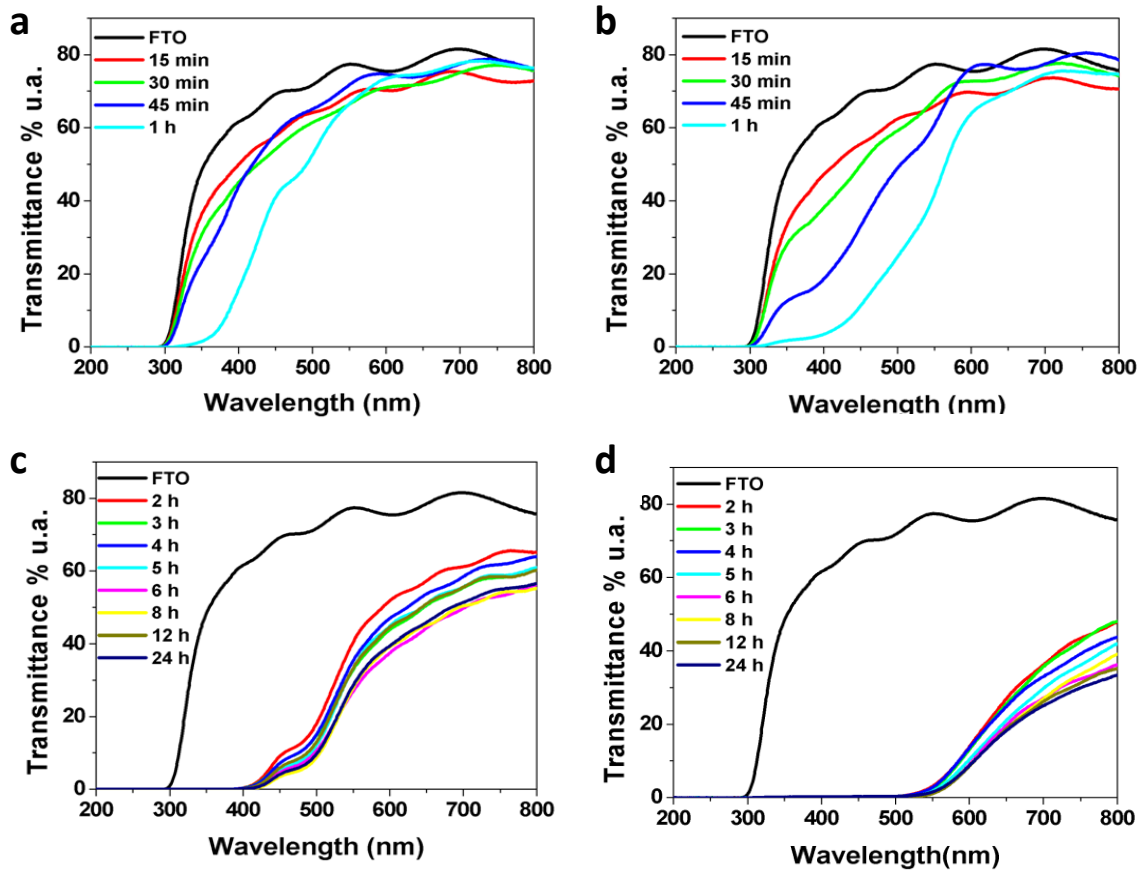
#### **4.1.2. Análises ópticas**

Foram realizadas análises de espectrometria de UV-visível de modo a observar em que comprimentos de luz os filmes apresentavam menor transmitância de luz, de acordo com a quantidade de óxido de ferro depositado e, conseqüentemente, a maior absorção de luz. Os espectros de transmitância referente aos filmes produzidos estão representados na Figura 12.

A Figura 12 (a) mostra que o crescimento do filme apresenta uma grande variação devido a fatores externos, como a diferença no tempo de estabilização da estufa durante a síntese, gradiente de temperatura no frasco e tempo de resfriamento no banho de gelo. Como houve curtos tempos de síntese nessa primeira análise, a influência desses fatores foi bastante significativa, causando instabilidade e a falta de um padrão mais claro no comportamento das curvas de transmitância. Ainda assim, é possível observar que houve uma redução na transmitância dos filmes de acordo com o aumento do tempo de síntese, a qual pode ser atribuída a uma maior quantidade de óxido de ferro sendo depositado, indicando o crescimento do filme.

O tratamento térmico dos filmes na fase hidratada obtendo-se os filmes de hematita resulta na redução da transmitância de maneira significativa, Figura 12 (b). Nota-se, ainda, que mesmo para esses filmes obtidos em tempos menores, o tratamento térmico aumenta, com bastante eficiência, a absorção da luz.

Para os filmes obtidos a partir da segunda hora de síntese, Figura 12 (c) e (d), o comportamento das curvas é mais fácil de ser observado devido ao grande intervalo entre os tempos. Na Figura 12 (c) se observa a redução da transmitância de acordo com o aumento do tempo de síntese, o que indica crescimento do filme. No entanto, a variação nas curvas não é tão grande como o observado para tempos menores, indicando o início da estabilização do sistema.



**Figura 12:** Espectro de transmitância comparando os filmes (a) e (c) na fase hidratada, (b) e (d) na fase hematita (tratamento a 390 °C por uma hora), de acordo com os tempos de síntese.

Esse comportamento corrobora a análise qualitativa realizada previamente, na qual os filmes atingem um ponto em que a variação de suas características é bem menor, porém, ao mesmo tempo, mostra que ainda há o crescimento do filme. Após tratamento térmico desses filmes, observa-se em (d) que, assim como para os tempos mais curtos, a fase hematita absorve muito mais no espectro da luz visível do que a fase FeOOH.

A fração de fótons efetivamente absorvidos ( $f$ ) pelo material pode ser calculada pela lei de Beers, descrita pela Equação 6, onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material e  $l$  é a espessura necessária para que essa fração seja absorvida.:

$$f = 1 - e^{-\alpha l}$$

**Equação 6**

A hematita tem  $\alpha = 8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , para comprimento de onda de 550 nm. Assim, para que se absorva 95% da luz nesse comprimento, é necessária uma

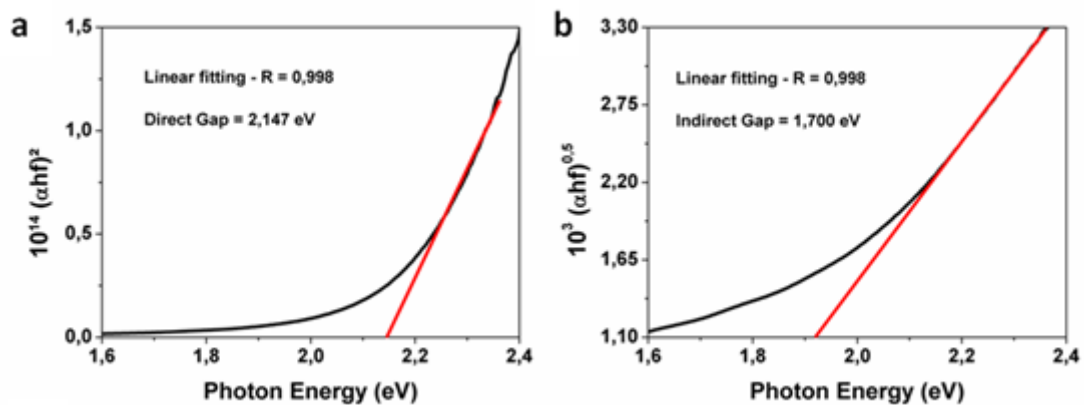
espessura de pelo menos 0,4  $\mu\text{m}$ . Como mostrado pela Figura 12 (d), esse desempenho já é observado a partir da segunda hora de síntese, onde a transmitância no comprimento de onda de 550 nm é praticamente zero, indicando uma alta absorbância. Esses resultados indicam que já para as primeiras horas de síntese se consegue uma camada espessa o suficiente para que haja uma absorção significativa de fótons, não necessitando de tempos de síntese tão longos.

A partir das curvas de transmitância, foi calculado o *band gap* para os filmes fe-9 e fe-11, utilizando uma espessura de 575 nm e 700 nm, respectivamente. O método do cálculo utilizado foi o mesmo que o reportado por Ferraz <sup>[7]</sup> em outros trabalhos do grupo. As curvas obtidas para o *band gap* direto e indireto estão representados na Figura 13.

A energia da banda proibida pode ser calculada com o método gráfico conhecido por *Tauc plot*, em um gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/m}$  vs  $h\nu$ , projeta-se a reta tangente à curva de inclinação máxima na região de absorção mais intensa de luz até sua interseção com o eixo horizontal. A curva foi obtida pela aplicação da Equação 7, onde  $h\nu$  é a energia do fóton (eV),  $E_G$  é a energia de *band gap* (eV) e  $A_0$  e  $m$  são constantes, sendo  $m$  igual a 0,5 para transições diretas e igual a 2 para transições indiretas na banda proibida: <sup>[7]</sup>

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

**Equação 7**



**Figura 13:** Curvas relativas ao *band gap* direto (a) e indireto (b) para o filme fe-9. A linha vermelha corresponde ao o ajuste linear da parte reta da curva, para um  $R$  de 0,998.

O valor do *band gap* de cada filme foi estimado de acordo com o ajuste linear, obtendo-se para fe-9 um *band gap* direto de 2,15 eV e indireto de 1,70 eV, enquanto para fe-11 o gap direto foi de 2,16 eV e indireto de 1,70 eV. Esses valores são muito próximos, não sendo significativamente diferentes. Observa-se ainda que os valores do *band gap* direto são próximos aos encontrados na literatura, como visto na introdução deste trabalho. [7,8]

Essas características são de extrema importância para o uso desses materiais em PECs, em que é condição primordial a absorção de grande parte do espectro de luz visível, maior parte da radiação solar que atinge a Terra.

#### 4.1.3. Análise morfológica

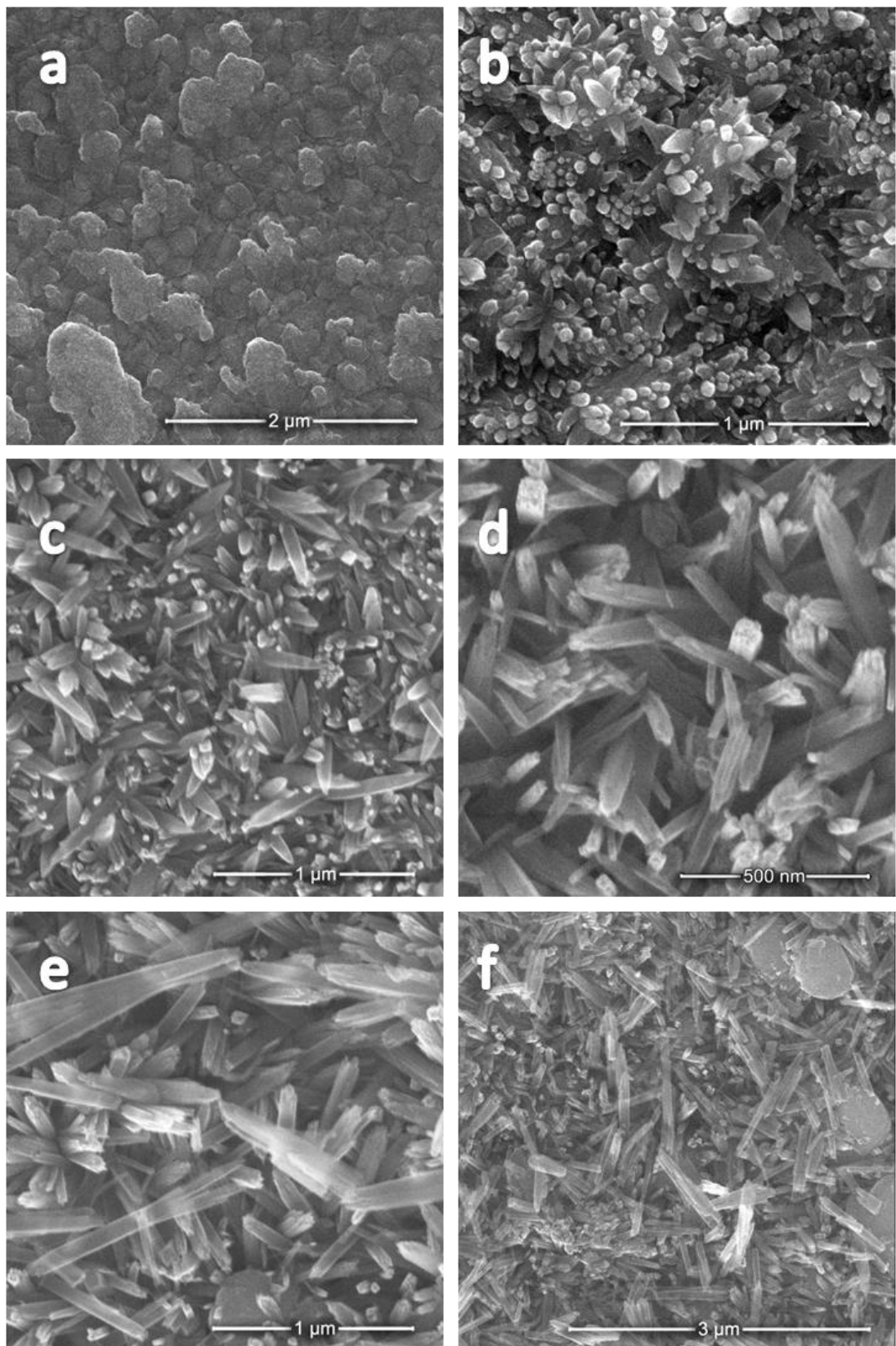
A morfologia das amostras de óxido de ferro também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, como ilustradas na Figura 14.

A Figura 14 a mostra o início do crescimento de nanoestruturas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  já nos primeiros 15 minutos de síntese. Nota-se que o crescimento não se dá de maneira uniforme, formando estruturas como estalactites de diferentes comprimentos ao longo do substrato.

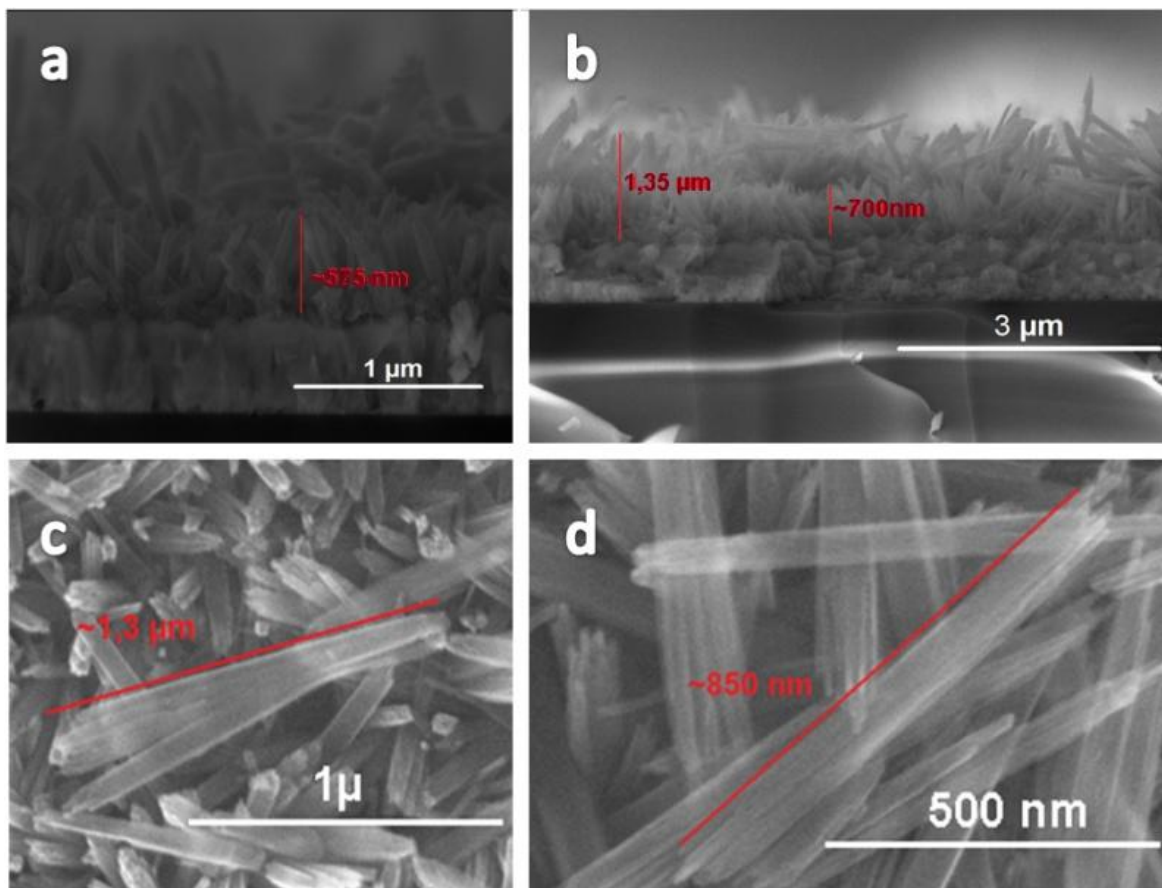
Após 45 minutos de síntese (Figura 14 b), o crescimento parece mais homogêneo e as estruturas formadas começam a tomar a forma de nanobastões de hematita obtidos em tempos de síntese maiores. Por exemplo, como visto para as amostras sintetizadas pelo período de uma hora (Figura 14 c), em que é possível observar a formação dos nanobastões.

Já em 6 horas de síntese, o filme formado é homogêneo tanto na distribuição dos nanobastões quanto em relação ao seu tamanho (Figura 14 d), enquanto para 12 horas (Figura 14 e) começa-se a observar a presença de estruturas horizontais sobre o filme vertical formado sobre o substrato, indicando uma saturação na quantidade de óxido de ferro para a formação do filme impossibilitando a formação de novas estruturas perpendiculares ao substrato.

Esse comportamento é acentuado na Figura 14 (f), do filme fe-12, onde se observa a maior quantidade desses nanobastões paralelos ao substrato sobre o filme previamente formado. Essas nanoestruturas encontradas sobre a camada vertical do filme pode ser atribuída às nanopartículas não removidas durante o processo de limpeza.



**Figura 14:** Microscopia eletrônica de varredura dos filmes (a) fe-1, (b) fe-3, (c) fe-4, (d) fe-9, (e) fe-11 e (f) fe-12.



**Figura 15:** Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos filme (a) fe-9 e (b) fe-11 e com foco nas nanopartículas paralelas ao substrato dos filmes (c) fe-11 e (d) fe-12.

Pelas Figura 15 (a) e (b), podemos observar que a espessura do filme tende a aumentar com o aumento do tempo de síntese, tendo o fe-9 uma espessura de, aproximadamente 575 nm, enquanto o fe-11 de aproximadamente 700 nm (valores utilizados para o cálculo anterior do *band gap*). Esses valores de espessura são maiores do que o valor mínimo para a absorção efetiva de 95% dos fótons incidentes, mostrando um bom potencial de utilização para a aplicação em dispositivos fotocatalíticos.

Ainda pela Figura 15, é possível identificar a presença de dois padrões diferentes na camada de filme depositado sobre o FTO; um deles mais organizado e perpendicular ao substrato e o outro mais aglomerado e sem um padrão rigoroso. Essa segunda camada pode estar relacionada tanto ao crescimento não homogêneo de cada um dos nanobastões como também à

deposição das nanoestruturas sobre o filme vertical formado, como já discutido anteriormente.

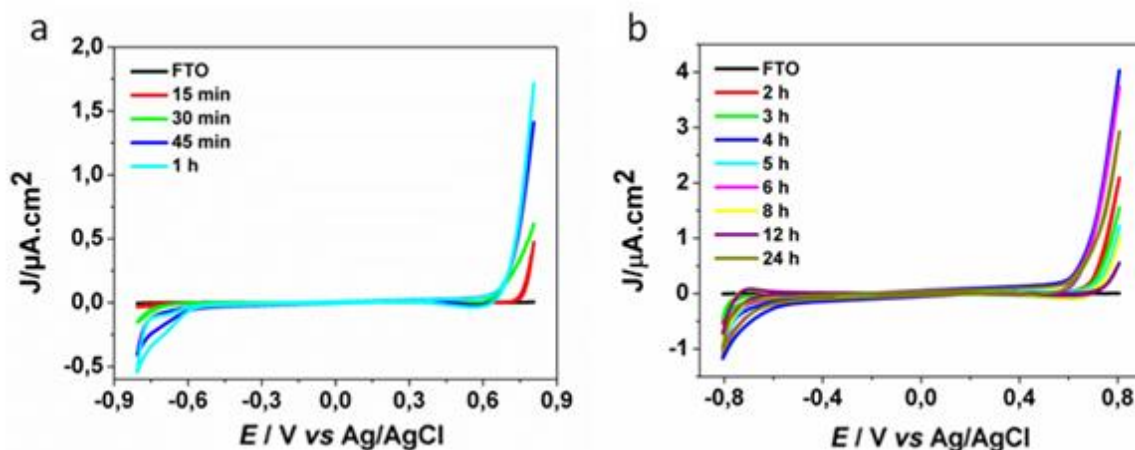
As Figura 15 (c) e (d) ilustram que os nanobastões são, na verdade, um aglomerado de bastões mais finos, de espessura muito pequena, ressaltado pela transparência dos aglomerados, indicando uma baixa densidade de átomos. Os bastões menores têm uma taxa de crescimento própria, o que é evidenciado pela ponta irregular do aglomerado. De maneira geral, é constatado que a síntese de 24 horas resulta em um aglomerado com menor espessura e comprimento quando comparado aos de 12 horas. Além disso, os bastões dos quais esses aglomerados são compostos, aparentemente, tornam-se mais finos após 24 horas de síntese do que 12 horas. Essas estruturas depositadas sobre o filme não são desejáveis, já que podem causar, eventualmente, problemas nas reações de superfícies realizadas pela presença de portadores de carga positiva, consequentemente, reduzindo a eficiência das PECs.

#### **4.1.4. Análise eletroquímica**

Os filmes foram analisados pela técnica de voltametria cíclica no ambiente de aplicação para avaliar seu desempenho Figura 16 e 17.

Inicialmente foi realizada a análise do substrato condutor FTO usado como suporte para deposição das camadas de óxido ferro e como esperado o perfil voltamétrico não apresenta resposta eletroquímica em toda faixa de potencial estudada (ver Figura 16 e 17). As curvas de voltametria cíclica para os substratos de FTO modificados com camadas de oxihidróxido do ferro apresentam resposta eletroquímica nos potenciais anódico e catódico no intervalo de potencial estudado. No entanto, processos de oxidação e redução de espécie de ferro (Fe(II) e Fe(III)) não são observadas apenas processos relacionados à eletrocatalise da água na superfície do material ( $\sim +0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ). Assim, o aumento da densidade de corrente nesses potenciais representa as etapas de oxidação e redução da água, respectivamente, como já visto em estudos anteriores do grupo <sup>[59]</sup>. Ainda na Figura 16, é possível notar que o aumento da densidade de corrente nos potenciais catódicos e anódicos está relacionado com o tempo síntese do material, ou seja, quantidade de material depositado na superfície do substrato condutor de FTO.



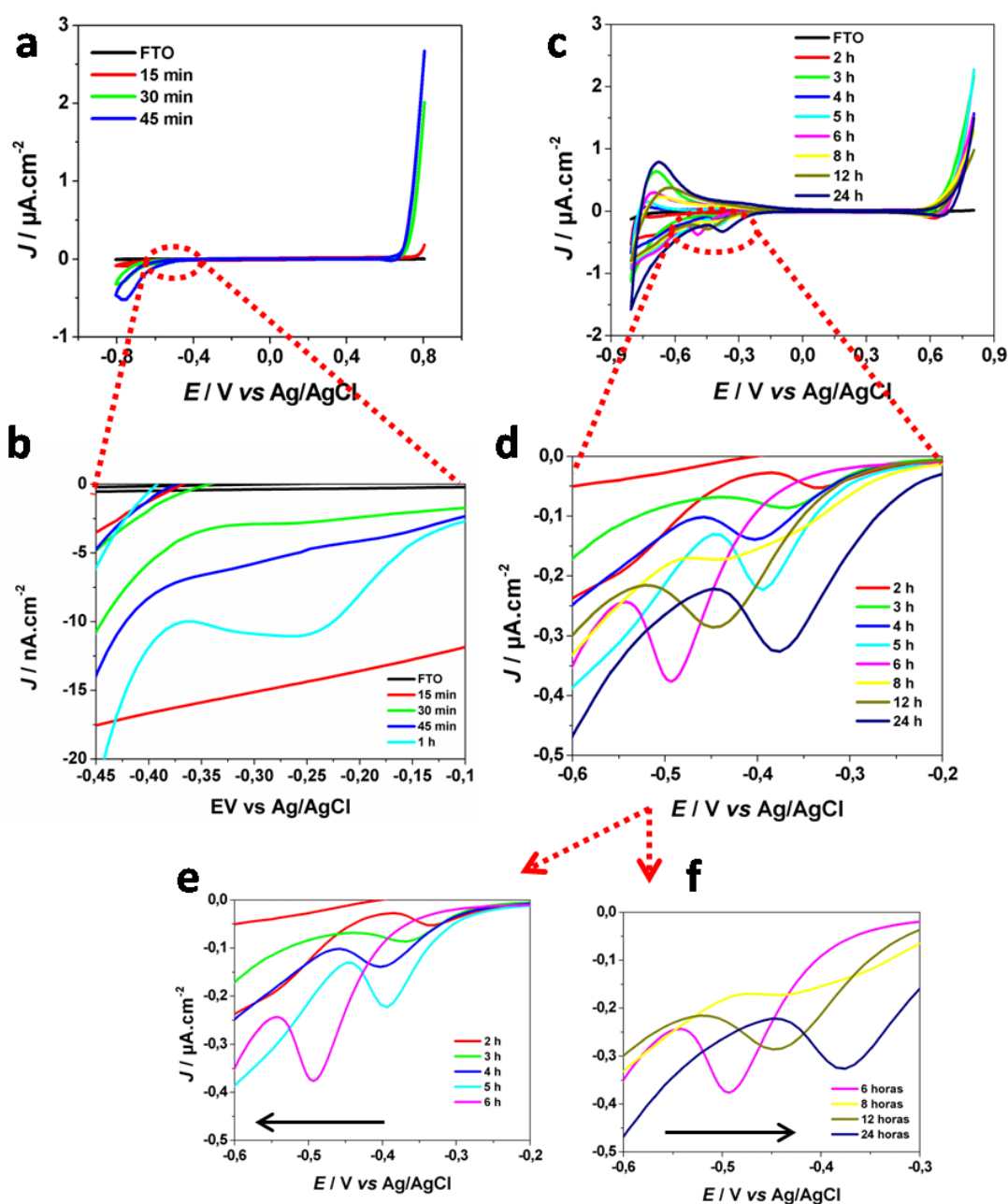


**Figura 16:** Voltamogramas cíclicos dos filmes oh-1 a oh-4 (a) e dos filmes de oh-5 a oh-12 (b), registradas na faixa de potencial entre -0,8 a 0,8 V para um eletrodo de Ag/AgCl como referência.

Figura 17 ilustra o perfil voltamétrico dos substratos modificados com camadas de oxihidróxido de ferro tratados termicamente a 390 °C por 1 hora, de acordo com as curvas de raios X após tratamento o material obtido é óxido de ferro puro (hematita). É possível observar nos voltamogramas da Figura 17 a formação de um pico na região anódica, entre -0,5 a -0,3 V, para todos os materiais preparados por períodos de no mínimo uma hora (Figura 17 b).

Em trabalhos anteriores no grupo <sup>[59]</sup> foi realizado o estudo desse pico em função da concentração de hidroxila na solução eletrolítica. Nele, a análise da resposta catalítica dos filmes de hematita em eletrólitos com diferentes concentrações de NaOH, controlados pela adição de KCl mostrou que a intensidade do pico varia de acordo com a concentração do NaOH, sendo mais aparente quanto maior sua concentração e desaparecendo para concentrações muito baixas ou sem a presença da hidroxila. Esse comportamento indica que o pico representa um processo de redução relacionado à adsorção de  $\text{OH}^-$  na superfície das nanoestruturas quando em contato com o eletrólito. Esse processo de redução só acontece quando a varredura é realizada primeiro em potenciais positivos seguindo para potenciais negativos, ou seja, caso o experimento seja realizado no caminho inverso não é observado o processo (pico em -0.5 V vs Ag/AgCl). Este comportamento pode estar relacionado ao consumo das espécies  $\text{OH}^-$  na superfície do eletrodo e promoção da eletrocatalise.





**Figura 17:** Voltamogramas cíclicos dos filmes oh-1 à oh-4 (a) e oh-5 à oh-12. Em (b) o pico de redução de (a) ampliado e em (d) o pico de (c) ampliado. (e) Picos que apresentam padrão de deslocamento semelhante para potencial negativo com aumento dos picos com o aumento do tempo de síntese. (f) Picos que apresentam padrão de deslocamento semelhante para potencial menos negativo com diminuição dos picos com o aumento do tempo de síntese.

É possível observar ainda, nas Figuras 17 c-f, que a adsorção de hidroxila está intimamente relacionada à quantidade de ferro depositada no substrato condutor (tempo de síntese). Os substratos modificados com camadas de óxido

de ferro sintetizados por tempos menores que 6 horas e tratados termicamente apresentam deslocamento do pico catódico para potenciais mais negativos (Figura 17e). Já para tempos maiores de síntese o pico na região catódica tende a se deslocar para potenciais mais positivos (Figura 17f). Esse comportamento ainda não foi completamente elucidado e uma investigação de maneira sistemática é necessária para se concluir o impacto desse resultado nas propriedades finais dos materiais produzidos nesse trabalho.

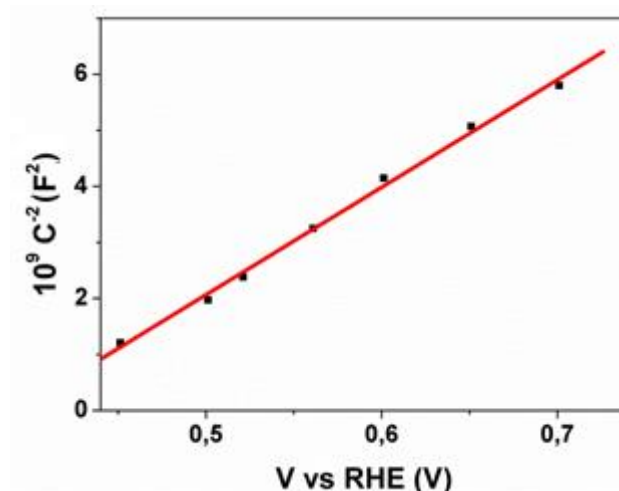
Em resumo, esse processo de adsorção de espécies  $\text{OH}^-$  parece ser essencial para que ocorra a eletrooxidação da água na superfície do material estudado. Com base nesse estudo as sessões seguintes estão dedicadas a analisar o comportamento do material no ambiente de aplicação, ou seja, estudo do desempenho fotoeletrocatalítico.

#### 4.1.5. Análise eletrônica

As propriedades eletrônicas dos filmes foram estudadas analisando os diagramas de impedância por meio de caracterizações de Mott-Schottky, como mostrado na Figura 18. A partir desses resultados foram calculados o potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ) e a concentração de portadores de carga na superfície ( $N_D$ ) dos filmes de hematita produzidos. Para o cálculo, foram utilizadas as Equações 8 e 9, onde  $e$  é a carga do elétron,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semicondutor (80 para a hematita<sup>[47]</sup>),  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Os valores obtidos para os filmes de hematita são como mostrados na Tabela 4.

$$slope = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \quad \text{Equação 8}$$

$$V_0 = V_{fb} + \frac{k_B}{T} \quad \text{Equação 9}$$



**Figura 18:** Análise de Mott-Schottky para o filme de hematita obtido pela síntese de 6 h, para tratamento térmico de 390 °C por 1h. Em vermelho é mostrada ajuste linear com  $R=0,998$ , que dá o valor de  $V_0$  (para  $x=0$  na reta do ajuste linear) e o valor do *slope*.

**Tabela 4:** Valores calculados de  $N_D$  e  $V_{FB}$  para os filmes de hematita sintetizados em diferentes tempos e tratados termicamente a 390 °C por uma hora.

Tempo	15 min	30 min	45 min	1 h	2 h	3 h
$V_{fb}$ (V vs RHE)	0,397	0,415	0,477	0,435	0,520	0,460
$N_D$ ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	3,41	1,89	2,05	2,78	4,69	2,49

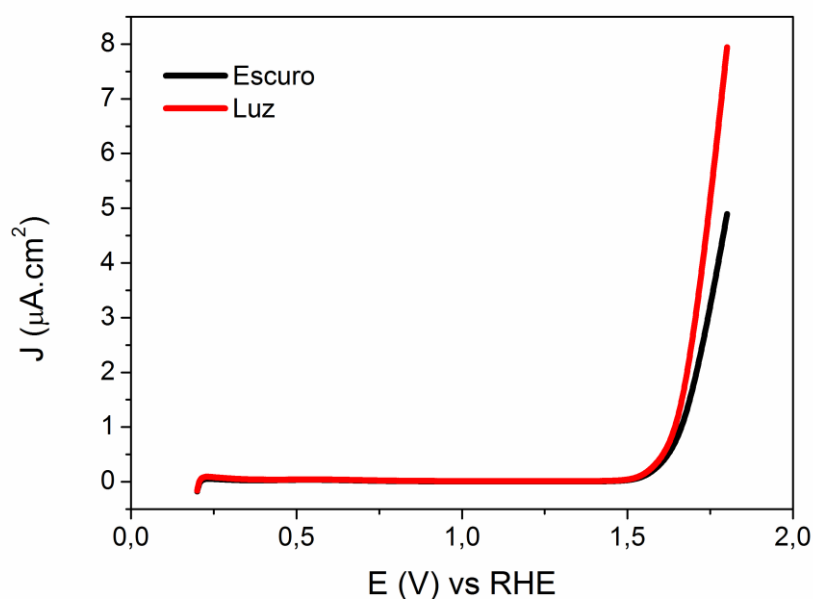
  

Tempo	4 h	5 h	6 h	8 h	12 h	24 h
$V_{fb}$ (V vs RHE)	0,440	0,435	0,366	0,420	0,279	0,510
$N_D$ ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	2,18	3,53	9,20	4,32	5,41	4,20

Como pode ser visto na tabela anterior, os valores de  $V_{fb}$  são relativamente pequenos para fotoanodos não dopados, quando comparados aos valores da literatura, e os valores de  $N_D$  são da ordem de  $10^{18}$ , semelhante aos reportados na literatura <sup>[60,61]</sup>. O baixo valor de  $V_{fb}$  pode comprometer o desempenho do material como fotocatalizador e, embora o valor de  $N_D$  não seja discrepante em relação aos valores esperados para esse material, acredita-se que uma maior quantidade de portadores de superfície também é desejada, para facilitar a geração de corrente e quebra da água em sistemas de geração de hidrogênio. Estudos ainda estão em andamento no grupo para verificar qual o real impacto do valor de  $N_D$  e do potencial de banda plana.

#### 4.1.6. Análise fotocatalítica

Por fim, os filmes de hematita obtidos em substrato de FTO tratados termicamente a 390 °C foram analisados quanto a sua resposta fotoeletroquímica, avaliando a densidade de corrente gerada pelo sistema eletroquímico de acordo com a ausência e presença de luz, como visto na Figura 19.



**Figura 19:** Gráfico da densidade de fotocorrente para o filme de hematita sintetizado por 6 horas produzido com tratamento de 390 °C por uma hora. Em preto é mostrada a fotocorrente medida na ausência de luz e em vermelho na presença de luz.

Para todos os filmes obtidos com tratamentos térmicos de 390 °C, as curvas de densidade de corrente na ausência e presença de luz não apresentaram diferença significativa, mostrando que o material não exibe boa resposta fotocatalítica, como o ilustrado na Figura 19. Existem muitos possíveis motivos para esse resultado, desde a presença de uma mistura de fases na composição dos filmes termicamente tratados, até a presença das nanoestruturas aderidas sobre o filme, que não foram retiradas com a lavagem.

#### 4.2. TRATAMENTO TÉRMICO DE 750 °C

Os filmes de óxido de ferro tratados a 390 °C não apresentaram curvas de fotocorrente geradas significativamente diferentes com e sem a presença de luz, indicando que o material tem alta taxa de recombinação do par elétron/buraco.

Como estratégia para conseguir um melhor comportamento fotocatalítico, optou-se por realizar tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas, permitindo a obtenção da fase hematita pura para os filmes tratados e diminuindo a adesão das impurezas sobre o filme produzido.

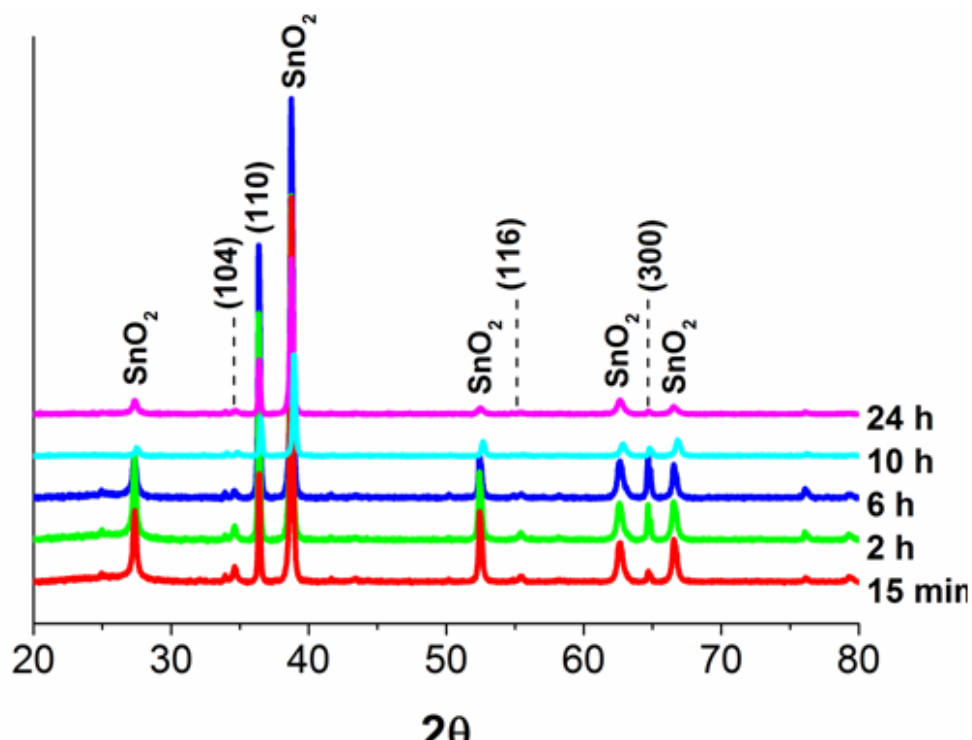
Foram produzidos filmes a partir de 15 minutos, 2, 6, 10 e 24 horas de síntese, com tratamento térmico para obtenção da fase hematita a 750 °C por 30 minutos, como visto anteriormente na Tabela 2. Nesta etapa só foram analisados os filmes na fase hematita, em particular, as suas propriedades de condução, eletrônicas e fotocatalíticas para a aplicação nas PECs.

##### 4.2.1. Análise estrutural

Para identificar o material produzido nesta nova estratégia, foi feita a análise de difração de raios-X dos filmes obtidos, como mostrado na Figura 20. Na figura, estão indexados os planos relativos a cada um dos picos registrados na análise, de acordo com o padrão da hematita e da cassiterita. Em seguida foram calculados os parâmetros de rede e a orientação preferencial do óxido de ferro, encontrado na Tabela 5, de acordo com o procedimento descrito no item 4.1.1.

**Tabela 5:** Parâmetros de rede e orientação preferencial calculados para os filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos a 750 °C por 30 minutos, a incerteza associada encontra-se entre parênteses ao lado do valor do parâmetro.

		Parâmetros de rede			
		a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	O.P.
Filme	JCPDS	5,04	13,7	302	104
	he-1	4,98 (±0,03)	13,2 (±0,2)	295 (±4)	110
	he-2	4,98 (±0,02)	13,2 (±0,2)	285 (±4)	110
	he-3	4,98 (±0,02)	13,2 (±0,2)	285 (±4)	110
	he-4	4,98 (±0,03)	13,2 (±0,2)	284 (±4)	110
	he-5	4,97 (±0,03)	13,1 (±0,2)	281 (±4)	110



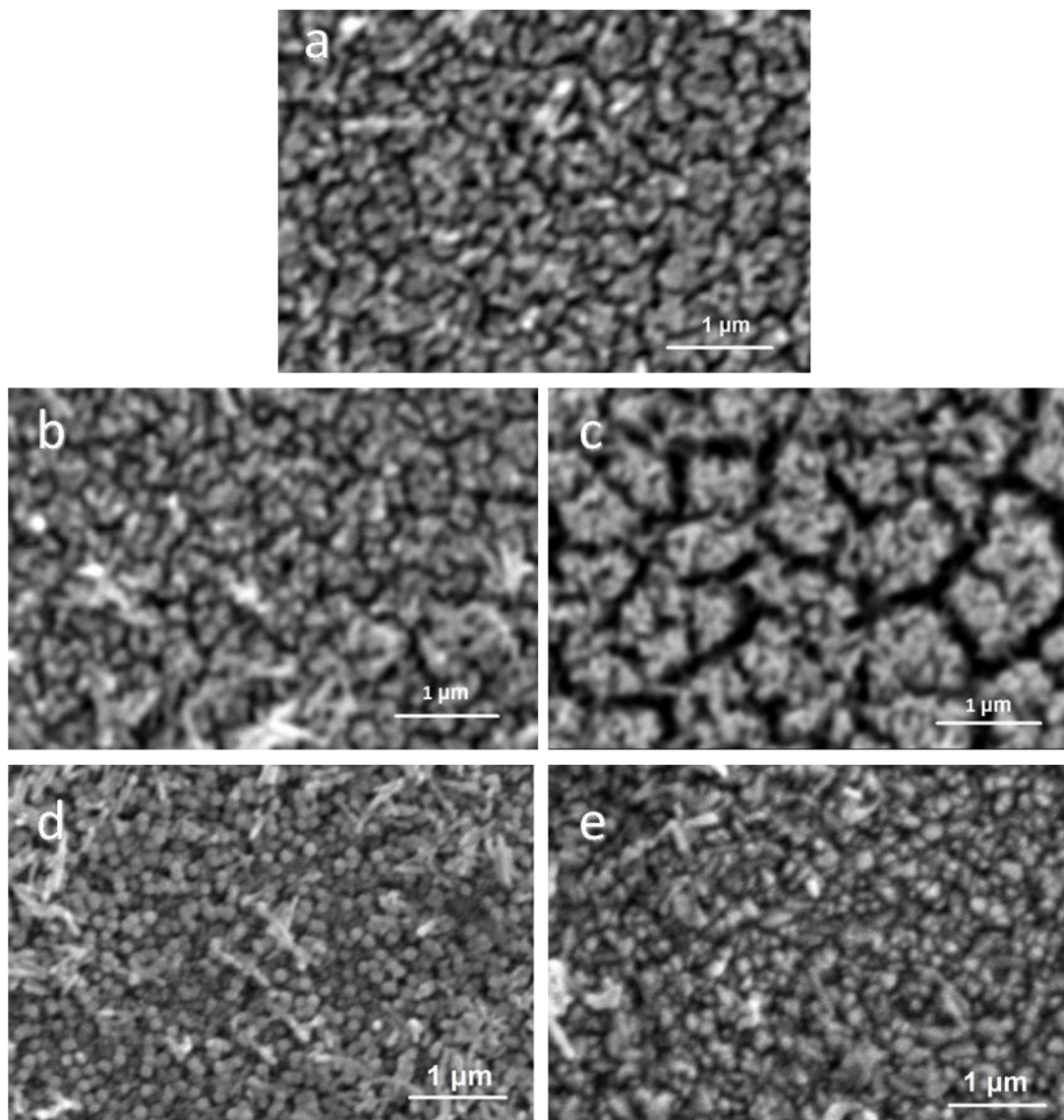
**Figura 20:** Difratoograma de raios-X dos filmes de hematita obtidos para tratamentos térmicos de 750 °C por 30 minutos. Os picos indexados com os respectivos planos são em comparação com o pó de hematita puro padrão.

Como pode ser observado pelos difratogramas da Figura 20, os picos identificados são referentes apenas ao padrão da hematita e da cassiterita, indicando que o filme final obtido tem apenas a presença da fase hematita, uma vez que a presença de cassiterita está relacionada à interferência do substrato. Pela Tabela 5, ainda, os parâmetros de rede calculados para a célula unitária de hematita apresentaram pouca variação em relação ao padrão, sendo mais um indício de que apenas a fase hematita está presente no filme fino formado.

Ainda na Tabela 5, observa-se que o plano preferencial de orientação dos filmes obtidos com temperaturas de tratamento térmico de 750 °C foi o plano (110), que, como visto anteriormente, é o plano de maior condução da hematita. Essa característica favorece a aplicação desse material como uma PEC.

#### 4.2.2. Análise morfológica

Foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura para analisar a superfície dos filmes produzidos, como pode ser observado na Figura 21.



**Figura 21:** Microscopia eletrônica de varredura dos filmes (a) he-1, (b) he-2, (c) he-3, (d) he-4, e (e) he-5.

Pelas micrografias obtidas, é possível observar uma queda significativa na quantidade de partículas depositadas sobre o filme de óxido de ferro produzido para todos os tempos de síntese, reduzindo a probabilidade de trapeamento de elétrons na superfície, aumentando a quantidade de portadores de carga e, assim, aumentando o potencial de geração de fotocorrente do material.

Também nota-se que, para esse substrato, a deposição do óxido de ferro em forma de nanobastões é mais efetiva, gerando filmes mais densos e com maior tamanho já para pequenos tempos de síntese, como 15 minutos se síntese (21 a).

#### 4.2.3. Análise eletrônica

A fim de verificar as propriedades eletrônicas apresentadas pelas estruturas de hematita obtidas, foram realizadas análises de Mott-schottky para todos os filmes produzidos, como descrito na Seção 4.1.5. Os valores de  $N_D$  e  $V_{fb}$  estão representados na Tabela 6, de acordo com o tempo de síntese utilizado.

**Tabela 6:** Valores calculados de  $N_D$  e  $V_{FB}$  para os filmes de hematita sintetizados em diferentes tempos e tratados termicamente a 750 °C por 30 minutos.

Filme	he-1	he-2	he-3	he-4	he-5
$V_{fb}$ (V vs RHE)	0,36	0,36	0,42	0,23	0,45
$N_D$ ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	6,5	4,4	5,9	278,3	45,1

Pela Tabela 6, observamos que o valor do potencial de banda plana não sofreu grandes alterações, enquanto o valor de  $N_D$  aumentou para todos os tempos de síntese, com a diminuição na quantidade das partículas depositadas sobre o filme e com o aumento da quantidade de material depositado. Esse aumento no número de portadores de superfície melhora o desempenho foto catalítico na célula, tornando-a mais propícia à aplicação nas PECs.

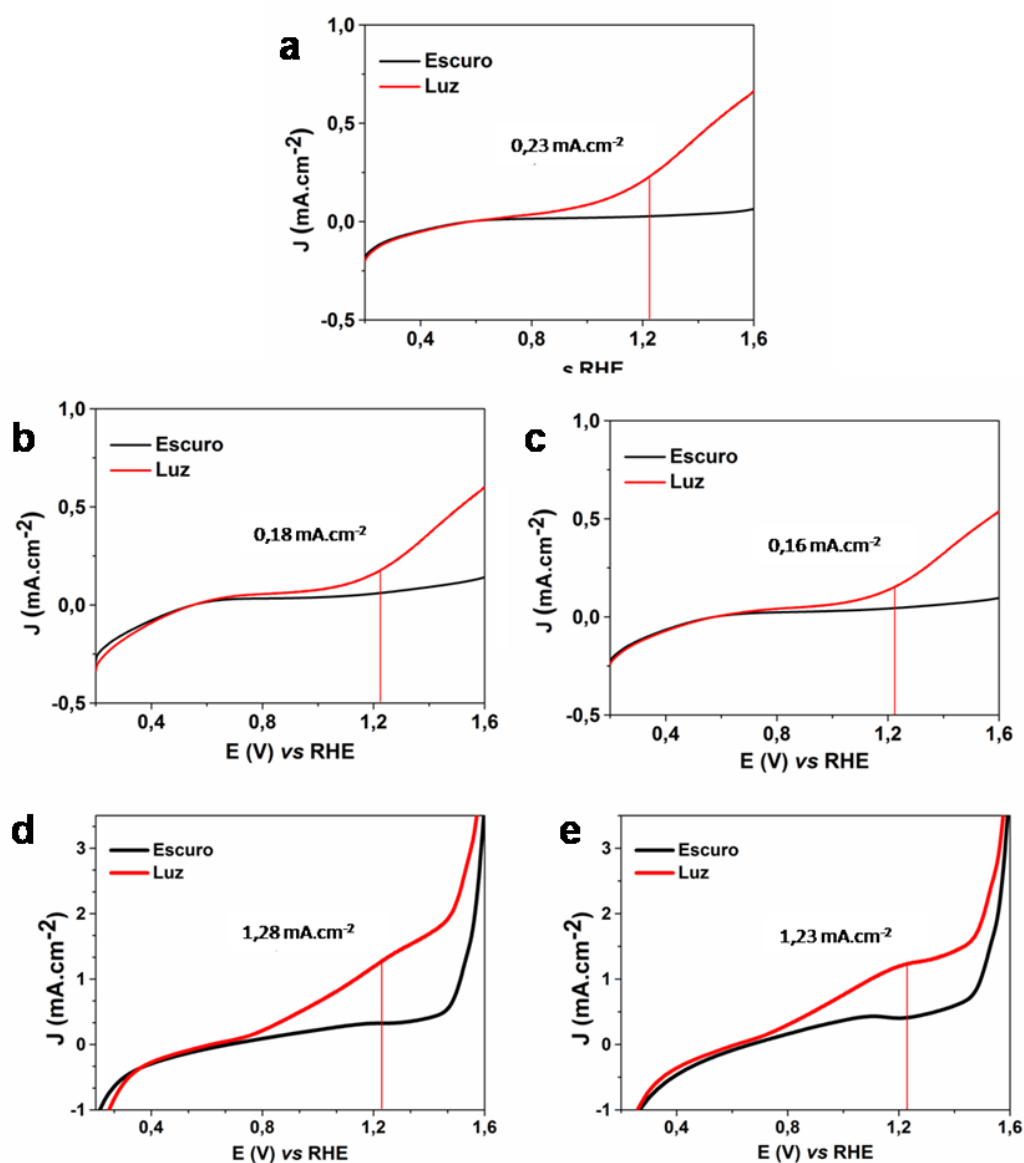
#### 4.2.4. Análise fotocatalítica

Todas as análises realizadas anteriormente para os filmes de hematita tratados a 750 °C demonstraram que o novo tratamento térmico tende a aumentar a densidade de fotocorrente gerada no material. Para analisar essa propriedade foram realizadas voltametrias lineares com e sem a presença de luz, como descrito no item 4.1.6.

Os resultados gráficos da densidade de corrente gerada para cada tempo de síntese estão representados na Figura 22. O valor da densidade de corrente gerada com a presença de luz no potencial de quebra da molécula da água e



geração de oxigênio e hidrogênio molecular (1,23 V) nos filmes produzidos está de acordo com o representado na Tabela 7.



**Figura 22:** Gráfico da densidade de fotocorrente para filmes de hematita para tratamento a 750 °C por 30 minutos, em (a) he-1, (b) he-2, (c) he-3, (d) he-4, (e) he-5. Em preto é mostrada a fotocorrente obtida pelo sistema com a ausência de luz e em vermelho com a presença de luz.

**Tabela 7:** Densidade de corrente ( $J$ ) gerada para cada um dos filmes produzidos com tratamento térmico a 750 °C por 30 minutos, para o potencial de geração de hidrogênio (1,23 V<sub>RHE</sub>).

Filme	he-1	he-2	he-3	he-4	he-5
$J$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	0,23	0,16	0,18	1,28	1,23

Os resultados apresentados pelos filmes de hematita tratados a 750 °C apresentaram boa atividade fotocatalítica, gerando uma densidade de corrente significativa para todos os tempos de síntese. Esses resultados mostram como o número de portadores, uma baixa concentração de partículas aderidas sobre o filme e a orientação preferencial cristalográfica no plano (110) é crucial para a obtenção de um filme homogêneo e que apresente as propriedades necessárias para o desenvolvimento de uma PEC.

Os resultados de densidade de fotocorrente para os filmes de hematita tratados a temperaturas de 750 °C mostram um aumento significativo na presença de luz, sendo as maiores densidades relativas aos filmes de 10 h (1,28 mA.cm<sup>2</sup>) e de 24 h (1,23 mA.cm<sup>2</sup>), para o potencial de geração de hidrogênio de 1,23 V.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi estudado o crescimento das nanoestruturas de óxido de ferro sintetizado a partir de uma solução aquosa submetida a condições controladas de pressão e temperatura. Logo nos primeiros 15 minutos de síntese foi observado o recobrimento do substrato condutor de FTO com uma fina camada de óxido de ferro. A morfologia dos filmes na forma nanobastões ficou mais evidente a partir da primeira hora de síntese. No entanto, com o aumento do tempo de síntese, foi observada a deposição de nanoestruturas de óxido de ferro horizontalmente sobre o filme vertical já formado.

A partir da análise do comportamento óptico dos filmes e dos valores estimados de espessura das camadas de óxido de ferro depositadas (imagens de MEV) foi observado que o material apresenta uma excelente absorção do espectro de luz na região próxima a 550 nm. A fração absorvida corresponde a cerca de 95% de absorção do espectro de luz (região visível) para filmes sintetizados por tempos superiores a duas horas. Esse resultado é muito importante para que os materiais sejam aplicados em células fotoeletroquímicas e que dependem necessariamente de uma eficiente absorção da luz do sol para funcionamento.

O tratamento térmico a 390 °C por uma hora analisados por difração de raios X ilustraram orientação preferencial nas direções (104) (116) e (300), em relação ao substrato. É conhecido na literatura que esse material é mais condutor quando os filmes estão orientados perpendicularmente ao substrato na direção (110), resultando em um desempenho fotoeletrocatalítico, para os filmes tratados termicamente a 390 °C, praticamente nulo. Analisando as propriedades eletrônicas do material foi possível confirmar que o número de portadores de carga na superfície está muito abaixo do valor ideal comparado aos melhores materiais na literatura.

Como alternativa o uso de temperaturas de tratamentos térmicos mais altas, 750 °C por 30 minutos, tornou possível obter a fase hematita pura, com os nanobastões orientados ortogonalmente em relação ao substrato na direção (110). Além disso, as propriedades eletrônicas do filme se mostraram superiores ( $\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), em até duas ordens de grandeza comparado aos filmes produzidos a 390 °C. Esta nova temperatura de tratamento térmico utilizada proporcionou um aumento significativo da densidade de fotocorrente gerada com valores para os filmes de 10 e 24 h próximos de 1,28 e 1,23 mA.cm<sup>2</sup>, respectivamente.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BP Statistical Review of World Energy. *BP* 48 (2013). at <bp.com/statisticalreview>
2. Van de Krol, R., Liang, Y. & Schoonman, J. Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides. *J. Mater. Chem.* **18**, 2311 (2008).
3. Walter, M. G. *et al.* Solar water splitting cells. *Chem. Rev.* **110**, 6446–73 (2010).
4. Siripala, W. P. Hydrogen Energy and Photoelectrolysis of Water. *Proc. Tech. Sess.* **20**, 67–73 (2004).
5. NASA Surface meteorology and Solar Energy (SSE). Clear Sky Insolation Incident On A Horizontal Surface. (2008). at <http://eosweb.larc.nasa.gov/sse/ >
6. Grätzel, M. & Krol, R. van de. *Photoelectrochemical Hydrogen Production.* **102**, 250 (Springer US, 2012).
7. Ferraz, L. C. C., Carvalho, W. M., Criado, D. & Souza, F. L. Vertically oriented iron oxide films produced by hydrothermal process: effect of thermal treatment on the physical chemical properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 5515–23 (2012).
8. De Carvalho, V. a. N. N. *et al.* Highly oriented hematite nanorods arrays for photoelectrochemical water splitting. *J. Power Sources* **205**, 525–529 (2012).
9. Kittel, C. *Introdução à física do estado sólido.* 598 (Ltc, 2006).
10. Vasilevskiy, M. I. & Isabel Calado Ferreira. *Física dos Semicondutores - Fundamentos, Aplicações e Nanoestruturas.* 338 (Almedina, 2006).
11. Brillet, J., Grätzel, M. & Sivula, K. Decoupling feature size and functionality in solution-processed, porous hematite electrodes for solar water splitting. *Nano Lett.* **10**, 4155–60 (2010).
12. Orgel, L. E. *Introdução à Química dos metais de transição.* 172 (LTc, 1970).
13. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
14. Hardee, K. L. Semiconductor Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1024 (1976).

15. Lin, K.-S., Wang, Z.-P., Chowdhury, S. & Adhikari, A. K. Preparation and characterization of aligned iron nanorod using aqueous chemical method. *Thin Solid Films* **517**, 5192–5196 (2009).
16. Quinn, R. K., Nasby, R. D. & Baughman, R. J. Photoassisted electrolysis of water using single crystal  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anodes. *Mater. Res. Bull.* **11**, 1011–1017 (1976).
17. Sanchez, C., Sieber, K. D. & Somorjai, G. A. The photoelectrochemistry of niobium doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **252**, 269–290 (1988).
18. Eggleston, C. M., Shankle, A. J. A., Moyer, A. J., Cesar, I. & Grätzel, M. Anisotropic photocatalytic properties of hematite. *Aquat. Sci.* **71**, 151–159 (2009).
19. Duret, A. & Grätzel, M. Visible light-induced water oxidation on mesoscopic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films made by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Phys. Chem. B* **109**, 17184–91 (2005).
20. Beermann, N., Vayssieres, L., Lindquist, S. & Hagfeldt, A. Photoelectrochemical Studies of Oriented Nanorod Thin Films of Hematite. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2456 (2000).
21. Deki, S. *et al.* Preparation and characterization of iron oxyhydroxide and iron oxide thin films by liquid-phase deposition. *J. Mater. Chem.* **7**, 1769–1772 (1997).
22. Souza, F. L., Lopes, K. P., Nascente, P. a. P. & Leite, E. R. Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 362–368 (2009).
23. Almeida, T. P., Fay, M., Zhu, Y. & Brown, P. D. Process Map for the Hydrothermal Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18689–18698 (2009).
24. Mulmudi, H. K. K. *et al.* Controlled growth of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorod array on fluorine doped tin oxide: Synthesis and photoelectrochemical properties. *Electrochem. commun.* **13**, 951–954 (2011).
25. Ling, Y., Wang, G., Wheeler, D. A., Zhang, J. Z. & Li, Y. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett.* **11**, 2119–25 (2011).
26. Hisatomi, T. *et al.* Cathodic shift in onset potential of solar oxygen evolution on hematite by 13-group oxide overlayers. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2512 (2011).
27. Le Formal, F. *et al.* Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers. *Chem. Sci.* **2**, 737 (2011).

28. Miyake, H. & Kozuka, H. Photoelectrochemical properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  films prepared by sol-gel method. *J. Phys. Chem. B* **109**, 17951–6 (2005).
29. Yodyingyong, S. *et al.* ZnO nanoparticles and nanowire array hybrid photoanodes for dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 073115 (2010).
30. Gonçalves, A. S. *et al.* Doping saturation in dye-sensitized solar cells based on ZnO:Ga nanostructured photoanodes. *Electrochim. Acta* **56**, 6503–6509 (2011).
31. Jiang, C. Y., Sun, X. W., Lo, G. Q., Kwong, D. L. & Wang, J. X. Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 263501 (2007).
32. De Souza Gonçalves, A., Davolos, M. R. & Nogueira, A. F. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on the Combination of ZnO Nanorods and Microflowers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 6432–6438 (2010).
33. Keis, K. *et al.* Nanostructured ZnO electrodes for dye-sensitized solar cell applications. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **148**, 57–64 (2002).
34. Fernando, C. A. N., Silva, L. A. A. De, Mehra, R. M. & Takahashi, K. Junction effects of p- $\text{Cu}_2\text{O}$  photocathode with layers of hole transfer sites (Au) and electron transfer sites (NiO) at the electrolyte interface. *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 433–439 (2001).
35. Paracchino, A., Laporte, V., Sivula, K., Grätzel, M. & Thimsen, E. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nat. Mater.* **10**, 456–61 (2011).
36. Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338–44 (2001).
37. Bisquert, J., Cahen, D., Hodes, G., Rühle, S. & Zaban, A. Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8106–8118 (2004).
38. Kroon, J. M. *et al.* Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **15**, 1–18 (2007).
39. Longo, C. & De Paoli, M.-A. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. *J. Braz. Chem. Soc.* **14**, (2003).
40. Martinson, A. B. F., Hamann, T. W., Pellin, M. J. & Hupp, J. T. New architectures for dye-sensitized solar cells. *Chemistry (Easton)*. **14**, 4458–67 (2008).
41. Craig A. Grimes Sudhir Ranjan, O. K. V. *Light, Water, Hydrogen*. (Springer US, 2008). doi:10.1007/978-0-387-68238-9

42. Gupta, A. K. & Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* **26**, 3995–4021 (2005).
43. Fang, X.-L. *et al.* pH-induced simultaneous synthesis and self-assembly of 3D layered beta-FeOOH nanorods. *Langmuir* **26**, 2745–50 (2010).
44. Dghoughi, L. *et al.* Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1823–1829 (2006).
45. Cesar, I., Kay, A., Gonzalez Martinez, J. A. & Grätzel, M. Translucent thin film Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4582–3 (2006).
46. Lindgren, T. *et al.* Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**, 231–243 (2002).
47. Khan, S. U. M. & Akikusa, J. Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline n-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin-Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7184–7189 (1999).
48. Saremi-Yarahmadi, S., Wijayantha, K. G. U., Tahir, A. A. & Vaidhyanathan, B. Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrodes for Solar Driven Water Splitting: Effect of Doping Agents on Preparation and Performance. *J. Phys. Chem. C* **113**, 4768–4778 (2009).
49. Dotan, H., Sivula, K., Grätzel, M., Rothschild, A. & Warren, S. C. Probing the photoelectrochemical properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger. *Energy Environ. Sci.* **4**, 958 (2011).
50. *Nanoenergy*. (Springer Berlin Heidelberg, 2013). doi:10.1007/978-3-642-31736-1
51. Kay, A., Cesar, I. & Grätzel, M. New benchmark for water photooxidation by nanostructured alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15714–21 (2006).
52. Herrmann-Geppert, I. *et al.* Surface aspects of sol-gel derived hematite films for the photoelectrochemical oxidation of water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 1389–98 (2013).
53. Rémazeilles, C. & Refait, P. On the formation of  $\beta$ -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments. *Corros. Sci.* **49**, 844–857 (2007).
54. Blesa, M. A., Matijević, E. & Matijević, E. Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. *Adv. Colloid Interface Sci.* **29**, 173–221 (1989).

55. Robins, R. G. Hydrothermal precipitation in solutions of thorium nitrate, ferric nitrate and aluminium nitrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 431–435 (1967).
56. Christensen, A. N., Jensen, T. R., Bahl, C. R. H. & DiMasi, E. Nano size crystals of goethite,  $\alpha$ -FeOOH: Synthesis and thermal transformation. *J. Solid State Chem.* **180**, 1431–1435 (2007).
57. Vayssieres, L., Beermann, N., Lindquist, S. & Hagfeldt, A. Controlled Aqueous Chemical Growth of Oriented Three-Dimensional Crystalline Nanorod Arrays: Application to Iron(III) Oxides. *Chem. Mater.* **13**, 233–235 (2001).
58. Xavier, A. M. Avaliação das propriedades morfológicas e estruturais de nanoestruturas de óxidos de ferro sintetizadas pelo método hidrotérmico. *UFABC, Nanociências e Materiais Avançados* - Dissertação de Mestrado, 74 (2012).
59. Carvalho, V. A. N. de. Estudo fotoeletroquímico de filmes finos nanoestruturados de óxidos metálicos : Aplicação na fotooxidação da água. *UFABC, Nanociências e Materiais Avançados* - Dissertação de Mestrado, 64 (2011).
60. Hong, Y.-R. *et al.* Effect of oxygen evolution catalysts on hematite nanorods for solar water oxidation. *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 10653–5 (2011).
61. 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. Am. Chem. Soc.* **133**, 6012–9 (2011).