



Universidade Federal do ABC



DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE HEMATITA PARA APLICAÇÃO EM PROTÓTIPO DE CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA

DANIEL NEGRÃO RODRIGUES

SANTO ANDRÉ

2016



Universidade Federal do ABC



DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE HEMATITA PARA APLICAÇÃO EM PROTÓTIPO DE CÉLULA FOTOELETROQUÍMICA

DANIEL NEGRÃO RODRIGUES

**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

2016

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Negrão Rodrigues, Daniel

Desenvolvimento de filmes de hematita para aplicação em
protótipo de célula fotoeletroquímica / Daniel Negrão
Rodrigues. — 2016.

49 fls. : il.

Orientador: Flavio Leandro de Souza

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa
de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo
André, 2016.

1. Nanomateriais. 2. Geração de energia. 3. Energia solar. I.
Leandro de Souza, Flavio. II. Programa de Pós-Graduação em
Nanociências e Materiais Avançados, 2016. III. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Daniel Negro Rodrigues, realizada em 29 de março de 2016:

Prof.(a) Dr.(a) **Flávio Leandro de Souza** (UFABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Sydney Ferreira Santos** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Jean Jacques Bonvent** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Márcia Tsuyama Escote** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Letícia Mendonça Ferreira** (UFABC) – Membro Suplente

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 24 de Maio de 2016.

Assinatura do autor: Daniel Negreiros Medeiros

Assinatura do orientador: Flávio L. Souza

AGRADECIMENTOS

Dedico essa dissertação de mestrado às pessoas que tornaram esse projeto possível:

- Ao Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza, que me deu a oportunidade de iniciar o curso e me apoiou em todas as etapas mesmo sabendo de minhas dificuldades. Obrigado por fazer parte dessa etapa de minha vida abrir novos horizontes.
- Aos companheiros de trabalho Aryane Tofanello, Waldemir Moura de Carvalho Junior, André Luiz Martins de Freitas, Daniel Angel Bellido Aguilar, Ivaldete da Silva Dupim e todos os membros que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Energia Alternativa e Nanomateriais (LEAN).
- Aos colegas de laboratório Érica, Juliana, Cíntia, César e André pelo apoio.
- Aos Profs. Drs. Iseli Lourenço Nantes, Alexandre José de Castro Lanfredi, Juliana Marchi, Sydney Ferreira Santos, Jean-Jacques Bonvent, Márcia Tsuyama Escote e Leticie Mendonça Ferreira pela ajuda ao longo do curso.
- À Universidade Federal do ABC e ao programa de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados pela oportunidade.
- À Central Multiusuário (CEM) pelos equipamentos fornecidos para a pesquisa.
- À CNPq, FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro.
- Aos meus familiares: Minha mãe Rosana, minha avó Iaci, minha bisavó Rosa e minha tia Regina por minha criação e à minha noiva Nathalie, por todo o carinho e a ajuda dès do ensino médio até hoje.

Muito obrigado por tudo!

RESUMO

Com a crescente demanda energética mundial e a necessidade de desenvolvimento nos métodos renováveis para obtenção de energia surge o interesse nas Células Fotoeletroquímicas, dispositivos que possibilitam a conversão da energia da radiação solar em energia química na forma de hidrogênio molecular. Grande parte da pesquisa na área das células fotoeletroquímicas é voltada para a eficiência de conversão energética e barateamento de custos de produção. Com base nisso o presente trabalho tem foco no desenvolvimento de eletrodos usados nesse dispositivo, sintetizados usando hematita em condição hidrotermal, buscando a melhoria dos métodos de síntese para redução de custos, impacto ambiental e eficiência energética. A síntese utilizada teve o intuito de reduzir ao máximo a quantidade de reagentes à base de cloro, que podem interferir negativamente no crescimento das estruturas e analisar a influência de alguns parâmetros alterados durante o processo: tempo de síntese, atmosfera de tratamento térmico e concentração de reagentes. Foi concluído, com base nas caracterizações morfológicas e eletroquímicas aplicadas nas amostras, que a síntese hidrotermal utilizada gerou eletrodos fotossensíveis sendo mais efetiva nos tempos de 1 hora, com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio e com uso de $0,076 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de sódio e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de ferro, contribuindo com a redução da quantidade de cloro utilizado. A melhor fotocorrente obtida para os eletrodos foi por meio da amostra F1Ny chegando a $0,936 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Palavras-chave: Hematita. Energia solar. Nanomateriais.

ABSTRACT

The increase of global energy demand and the need for renewable sources results on the interest in devices know as photoelectrochemical cells. This device enables the conversion of solar radiation energy into chemical energy in the form of molecular hydrogen. Most of the research in the area of the photoelectrochemical cells is focused on the energy conversion efficiency and reduction of production costs. This work aimed the development of electrodes used in photoelectrochemical cells, synthesized using hematite in hydrothermal condition, seeking the improvement of synthesis methods to reduce costs, environmental impact and energy efficiency. The synthesis used was intended to reduce the amount of chlorine based reagents that can negatively impact the growth of structures and analyze the influence of some parameters changes during the process: synthesis time, atmosphere used in the heat treatment and reagents concentration. It was concluded through morphological and electrochemical characterization that the hydrothermal synthesis has generated photosensitive electrodes. The most promising electrode produced was synthesized for 1 hour, then treated in nitrogen atmosphere and using 0.076 mol.L^{-1} of sulfate sodium and 0.15 mol.L^{-1} of iron chloride, contributing to reduce the amount of chlorine used in relation to other methods generally discussed in the literature. The best photocurrent obtained was 0.936 mA.cm^{-2} .

Keywords: Hematite. Solar energy. Nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo energético global categorizado de acordo com a fonte extraída. [Adaptado da referência 1]	11
Figura 2: Diagrama de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica. BC demonstra a banda de condução, BV indica a banda de valência e E_F , o nível de Fermi. O potencial necessário para a quebra da água é de 1,23 V e deve ser fornecido pela energia E dos fótons transmitidos pelo Sol, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da onda. [Adaptado da referência 8]	14
Figura 3: Absorção de luz do TiO_2 em comparação com o total emitido pelo Sol. ³ ...	16
Figura 4: Posição das bandas para alguns semicondutores em pH 14 referenciados de acordo com um eletrodo normal de hidrogênio V(NHE). [Adaptado da referência 21]	17
Figura 5: Esquema ilustrado do processo de síntese dos filmes de óxido de ferro. ...	21
Figura 6: Filmes produzidos pelo método hidrotermal. Da esquerda para direita: F6Ax, F2Ax, F1Ax (tratados em ar), F2Nx e F1Nx (tratados em nitrogênio).	24
Figura 7: Difratoograma de raios-X dos filmes com picos indexados em comparação com o pó de hematita puro (ficha JCPDS 34-1266) e da fase cassiterita do SnO_2 (ficha JCPDS 41-14445).	26
Figura 8: Orientação dos planos (104) e (110) na estrutura cristalina do óxido de ferro. ⁴⁵	28
Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes F1Ax (A, B e C - 1 hora tratado em ar) e F1Nx (D, E e F - 1 hora tratado em N_2).....	29
Figura 10: A: Voltametria linear dos filmes demonstrando a densidade de corrente produzida na presença de luz em comparação com o escuro. B: Cronoamperometria obtida no potencial de 1,23 V_{RHE}	31
Figura 12: Filmes F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny produzidos pelo mesmo procedimento descrito em detalhes na seção experimental com concentrações menores de Na_2SO_4	32
Figura 13: Difratoograma de raios X dos filmes sintetizados sob nova concentração de Na_2SO_4	34
Figura 14: A: MEV dos filmes F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny organizados de acordo com a atmosfera (esquerda: ar, direita: N_2) e tempos 1h, 2h e 6h de cima para baixo.....	36

Figura 15: Seção transversal dos filmes. A: F1Ny (1 h com atmosfera de N ₂); B: F2Ny (2 h com atmosfera de N ₂); C: F6Ny (6 h com atmosfera de N ₂); D: F1Ay (1 h com atmosfera aberta); E: F2Ay (2 h com atmosfera aberta); F: F6Ay (6 h com atmosfera aberta).	38
Figura 16: Comparação da voltametria linear dos filmes F1Ny, F1Ay, F2Ny e F2Ay (1h tratado em N ₂ , 1h tratado em ar, 2h tratado em N ₂ e 2h tratado em ar respectivamente) com os filmes anteriores.	39
Figura 17: Voltametria linear e cronoamperometria de todos os filmes produzidos com a concentração reduzida de Na ₂ SO ₄ , A e B respectivamente.	40
Figura 18: Esquematização do protótipo de estação fotoeletroquímica.	42
Figura 19: Primeiros desenhos realizados em Solidworks para produção da PEC...46	
Figura 20: Representação da célula fotoeletroquímica projetada e seus elementos em corte.	47
Figura 21: Protótipo de célula fotoeletroquímica confeccionado e montado. Os dutos de saída estão fechados com tampas do mesmo material.	47
Figura 22: Comparação entre PECs utilizadas para aquisição das medidas. A - Medidas executadas na nova PEC construída. B - Comparação com a PEC convencional.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela1: Nomenclatura dos filmes produzidos em relação ao tempo de síntese, atmosfera e concentração de reagentes.	21
Tabela 2: Filmes classificados de acordo com tempo de síntese e atmosfera de tratamento	24
Tabela 3: Parâmetros de rede calculados em comparação com a ficha JCPDS do pó de hematita e suas respectivas incertezas.....	27
Tabela 4: Nomenclatura dos filmes produzidos por meio de uma nova concentração de reagentes em relação ao tempo de síntese e atmosfera.	32
Tabela 5: Parâmetros de rede calculados para os filmes F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny em comparação com a ficha JCPDS do pó de hematita e suas respectivas incertezas.....	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEC(s) – Célula (s) fotoeletroquímica (s)

BC – Banda de condução

BV – Banda de Valência

CEM – Central Experimental Multiusuários

DRX – Difração de raios X

FTO – Fluorinedoped Tin Oxide

LEAN – Laboratório de Energia Alternativa e Nanomateriais

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NHE – Eletrodo normal de hidrogênio

RHE – Eletrodo referencial de hidrogênio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. MOTIVAÇÃO.....	11
1.2. CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS	12
1.3. SEMICONDUTORES	15
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. GERAL	19
2.2. ESPECÍFICOS	19
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	19
3.1. FILMES DE ÓXIDO DE FERRO	20
3.1.1. SÍNTESE	20
3.1.2. CARACTERIZAÇÃO	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. EFEITO DO TEMPO DE SÍNTESE E ATMOSFERA DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	23
4.1.1. EFEITO DA MUDANÇA NA CONCENTRAÇÃO DE REAGENTE	31
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	41
6. TRABALHOS FUTUROS.....	42
7. REFERÊNCIAS	43
8. APÊNDICE	46
8.1. PROTÓTIPO DA PEC.....	46

1. INTRODUÇÃO

1.1.MOTIVAÇÃO

O crescimento populacional vinculado ao avanço tecnológico gerou um aumento efetivo no consumo de recursos energéticos fazendo com que a sociedade promova cada vez mais o investimento em pesquisa e mão de obra para garantir a obtenção dessa energia. A maior parte da matriz energética empregada no planeta provém de recursos fósseis como o petróleo ou gás natural e, embora esses recursos possam atender às necessidades atuais, seu uso excessivo pode resultar em danos ao meio ambiente, além de contribuir para o futuro decréscimo dessas fontes causando uma possível escassez global.¹

A Figura 1 demonstra o crescimento do consumo energético a partir de 1988 e a parcela que cada fonte representa. É possível observar também a presença excessiva dos combustíveis fósseis como carvão, gás natural e óleos diversos.

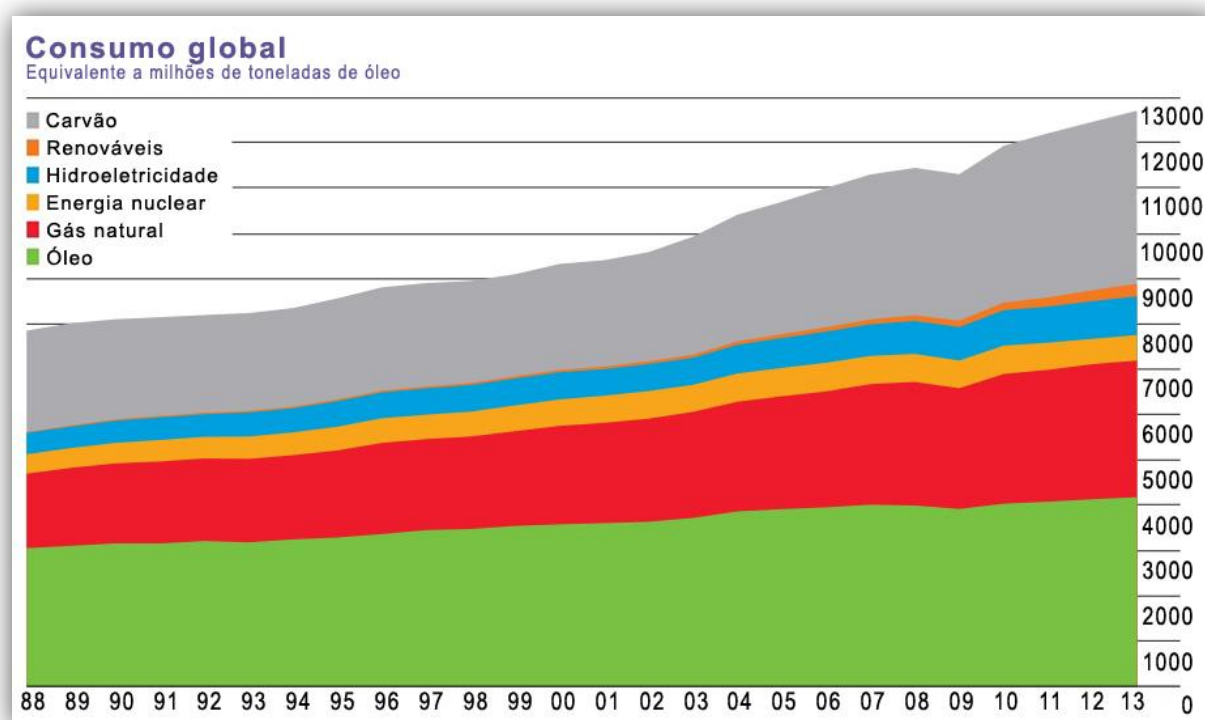


Figura 1: Consumo energético global categorizado de acordo com a fonte extraída. [Adaptado da referência 1]

A busca por uma alternativa eficiente e de baixo custo para a obtenção de energia se tornou uma necessidade para substituição dos combustíveis nocivos ao

meio ambiente. Fontes como vento, o movimento da água, a biomassa e a luz do Sol são o foco de muitos pesquisadores, pois embora demonstrem capacidade para suprir a demanda energética mundial, ainda não existem maneiras eficientes de aproveitá-las a ponto de concorrer com as fontes fósseis em escala global.

A radiação solar recebida pela Terra pode proporcionar uma potência de $6,12 \times 10^{17}$ kJ/h, o que supera o valor anual consumido no planeta, porém, as técnicas conhecidas para o aproveitamento dessa energia apresentam problemas como a variação da absorção devido à sazonalidade e a baixa eficiência na obtenção e armazenamento em comparação com a quantidade irradiada. Essa energia pode ser transformada em outros vetores energéticos como a corrente elétrica ou até mesmo energia química, o que facilitaria o armazenamento e o transporte.²

Embora a maneira mais comum de armazenamento de energia elétrica seja por meio de baterias chumbo-ácido ou à base de íons de lítio, a manutenção e o descarte de grande parte desses dispositivos agride o meio ambiente devido aos compostos químicos utilizados, por isso busca-se superar o desafio de obter a energia solar e armazená-la de forma ambientalmente responsável. Neste contexto, podemos nos basear na natureza, que utiliza a fotossíntese como método de conversão de energia solar em energia química. Esse processo da natureza tem inspirado pesquisadores no desenvolvimento de materiais e tecnologias que possam reproduzir esse efeito. Em 1972, Fujishima e Honda, utilizando eletrodos de óxido de metal de transição (TiO_2) na presença de luz e água, observaram que reações químicas ocorriam na superfície desses materiais gerando moléculas de gases (O_2 e H_2). O dispositivo que promove a reação de fotoeletrólise da água gerando hidrogênio e oxigênio molecular tem sido chamado de célula Fotoeletroquímica (Photoelectrochemical Cell ou PEC). Desde então a busca por materiais que realizem de maneira eficiente essa conversão de energia solar em química tem se intensificado.^[3,4]

1.2. CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

As PECs são dispositivos que aproveitam o potencial energético gerado pela radiação solar para gerar uma corrente elétrica capaz de quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio por meio de dois eletrodos (um cátodo e um anodo) imersos em um eletrólito aquoso. Esse sistema é interessante devido à sua

simplicidade e baixo custo de produção, gerando uma maneira econômica de se obter energia química na forma de hidrogênio gasoso. O hidrogênio pode ser utilizado posteriormente como combustível, no qual a combustão tem como únicos produtos a água e a energia liberada em forma de calor, realimentando o ciclo renovável e ambientalmente responsável.^[5,6]

As PECs podem apresentar várias configurações, entre elas, a mais usual se baseia em um sistema contendo dois eletrodos, um cátodo e um anodo, imersos em um eletrólito aquoso. O anodo, normalmente constituído de um material semiconductor depositado em um substrato condutor, deve apresentar uma fotossensibilidade, gerando corrente elétrica ao ser irradiado pela luz do Sol (fótons). Ao absorver esses fótons, uma excitação eletrônica é gerada, fazendo com que os elétrons sejam promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Essa transferência eletrônica da BC para BV é responsável pela criação de um par de cargas elétron/buraco, ou seja, o espaço deixado pelo elétron assume carga positiva. Ambas as cargas positiva e negativa devem percorrer caminhos diferentes nesse material para que promovam as reações químicas desejadas. O elétron deve ser injetado no substrato e percorrer o circuito externo até a superfície do contra eletrodo, promovendo a redução da água. Já a carga positiva (buraco) deve ser conduzida até a superfície do semiconductor, onde promoverá a reação de oxidação da água. Essas duas semi-reações em conjunto resultam na quebra da água em seus precursores oxigênio e hidrogênio, como demonstrado na Figura 2.^[6,7,8,9,10]

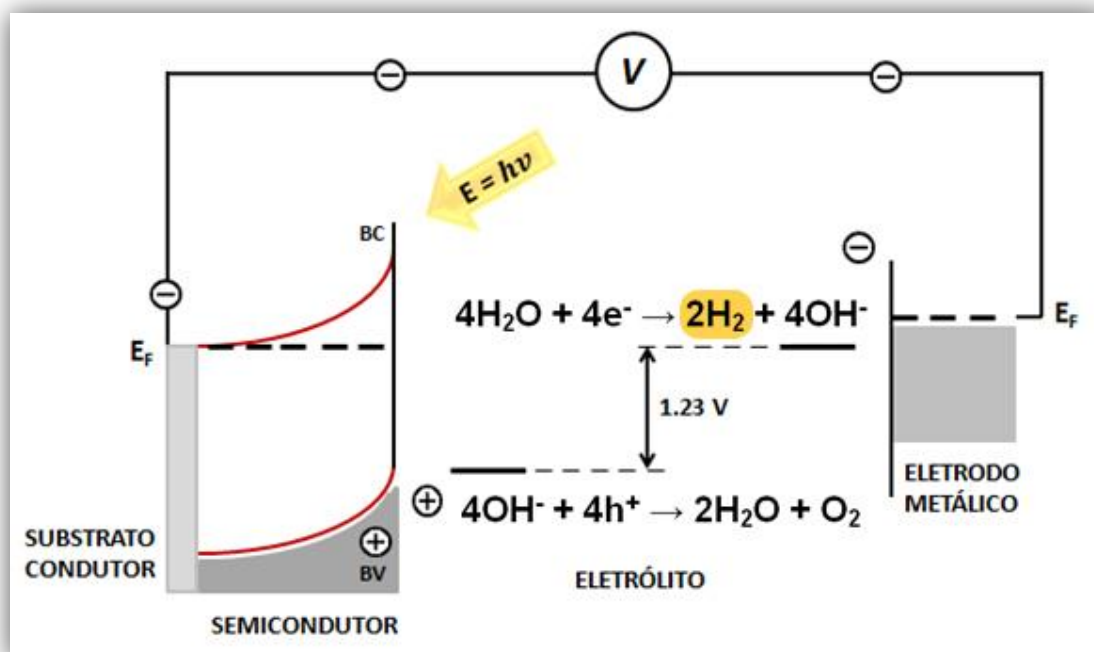


Figura 2: Diagrama de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica. BC demonstra a banda de condução, BV indica a banda de valência e E_F , o nível de Fermi. O potencial necessário para a quebra da água é de $1,23 \text{ V}$ e deve ser fornecido pela energia E dos fótons transmitidos pelo Sol, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da onda. ^[Adaptado da referência 8]

Essa permeação dos portadores de carga pode ser negativamente afetada pelo fenômeno da recombinação, onde os buracos são preenchidos por elétrons antes mesmo de chegar à interface. O potencial total necessário para promover as duas semi-reações (redução e oxidação) é de $1,23 \text{ V}$ ou 237 kJ/mol , entretanto, muitas vezes essa reação eletroquímica não é espontânea, isto é, o potencial necessário para que ocorra não é obtido apenas com a energia fornecida pela incidência dos fótons, por isso há a necessidade da existência de uma diferença de potencial externa em certos casos (representado por V na Figura 2). Para suprir essa demanda INICIAL de energia externa do sistema, a PEC pode ser acoplada a uma célula fotovoltaica que fornecerá um potencial inicial para o início da atividade fotocatalítica, mantendo o seu caráter sustentável.

A eficiência da PEC é em grande parte definida pelos materiais usados nos eletrodos, principalmente o anodo geralmente semicondutor, pois existem diversos

materiais com propriedades distintas e eficiência teórica interessante, o que gera a necessidade do estudo na área dos materiais semicondutores.^[7,8,9,10]

1.3. SEMICONDUTORES

Os materiais podem ser classificados em três categorias referentes à sua propriedade de condução: condutores, isolantes e semicondutores. Os condutores são materiais capazes de gerar corrente elétrica quando submetidos à uma diferença de potencial. Essa propriedade está relacionada à proximidade entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), muitas vezes havendo uma superposição entre elas.^[11,12]

Já os materiais considerados isolantes possuem uma banda proibida relativamente grande (maior do que 3 eV) entre a BV preenchida e a BC vazia, o que acaba dificultando a corrente elétrica. Por fim, os materiais semicondutores estão entre as duas categorias, possuindo um banda energeticamente proibida menor que 3 eV aproximadamente. Essa diferença é chamada de *band gap* ou banda proibida e tem grande influência na absorção de luz do material.¹²

A principal característica para o uso dos semicondutores como anodos é devido à propriedade de promover reações de oxidação em um meio aquoso na presença de luz. A literatura atual referente ao tema apresenta o uso de materiais como o TiO_2 , ZnO , CuO , WO_3 e Fe_2O_3 devido à eficiência em aplicações para a produção de hidrogênio, porém existem certas características específicas de cada material que comprometem sua aplicação.^[7,13,14,15,16] Além da abundância na natureza, uma das principais características que um bom fotoanodo deve apresentar é uma boa absorção do espectro da radiação solar, que possui aproximadamente 95% de sua energia localizada na região de comprimento de onda visível (de 380 até 740 nm). O TiO_2 é um material abundante na natureza, mas apresenta um largo *band gap*, próximo de 3,2 eV, o que o torna apto a absorver luz apenas na região do ultravioleta prejudicando seu potencial como fotoanodo em PEC para uso da energia solar como mostrado na Figura 3.

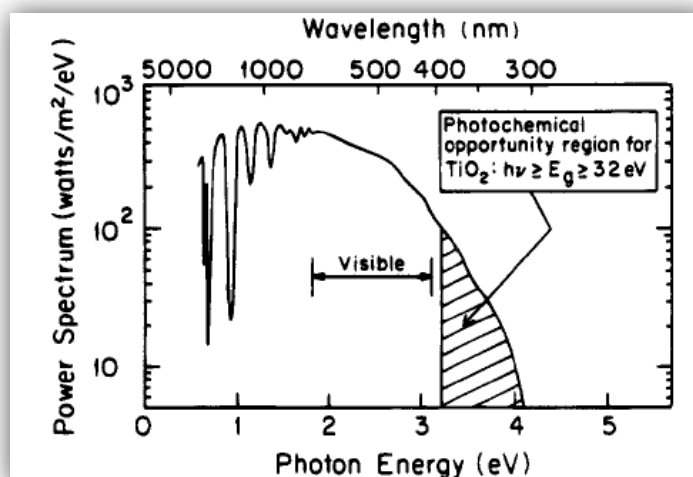


Figura 3: Absorção de luz do TiO_2 em comparação com o total emitido pelo Sol.³

Grande parte do potencial gerado pela luz solar se encontra no espectro visível. Esse fator desperta um grande interesse no uso do óxido de ferro na fase hematita, pois seu *band gap* garante uma boa absorção em comprimentos de onda desse espectro. Além disso, o fato de ser um material de baixo custo também influencia positivamente para a produção em larga escala do fotoanodo.

O óxido de ferro na fase hematita é estável em solução de pH básico, tanto na presença quanto na ausência de luz, além de possuir baixa toxicidade e baixo custo. Seu *band gap* é da ordem de 2,1 eV na transição direta e 1,9 eV na transição indireta.

Uma de suas desvantagens está relacionada com o nível de energia em que a banda de condução está situada, não alcançando o potencial suficiente para a evolução do hidrogênio, o que pode ser comparado na Figura 4 com outros materiais.^[18,19] Entretanto, essa desvantagem pode ser corrigida com uma pequena aplicação externa de potencial, utilizando uma célula fotovoltaica, por exemplo.²⁰

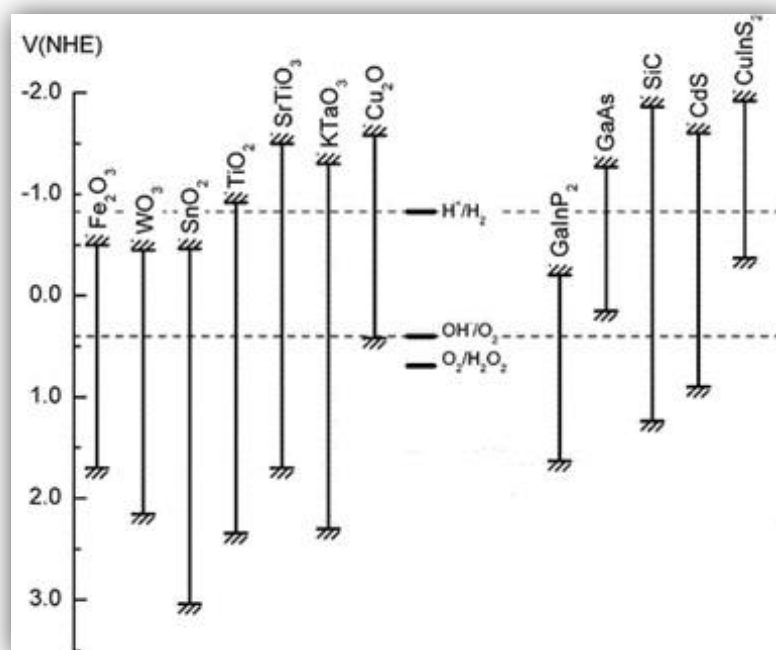


Figura 4: Posição das bandas para alguns semicondutores em pH 14 referenciados de acordo com um eletrodo normal de hidrogênio V(NHE). [Adaptado da referência 21]

Outro problema presente no óxido de ferro é a rápida taxa de recombinação dos portadores de carga positiva (buracos), o que implica na possível perda de cargas na interface com o eletrólito que se deseja oxidar, culminando para uma redução na eficiência da PEC. Isso ocorre porque os buracos são recombinados com elétrons em um tempo da ordem de pico segundos, mas isso pode ser evitado caso o caminho para a interface com o eletrólito seja reduzido, por isso a morfologia do material utilizado pode auxiliar a evitar essa recombinação.^[7,22]

Uma possível estratégia para evitar esse processo é o uso de estruturas 1D como nanobastões orientados, como já abordado por outros trabalhos do grupo de pesquisa^{43,46}, pois uma superfície coberta por nanobastões tem uma área de contato maior do que uma superfície lisa, além de facilitar o transporte dos buracos gerados impedindo que eles se recombinem em algum defeito presente no interior do material.^[7,23]

Embora outros materiais preencham grande parte dos requisitos necessários para aplicação em PECs, as características do ferro como a resistência à foto-corrosão, custo, aplicabilidade e absorção ainda o tornam o material com o custo-benefício mais promissor para aplicação comercial.

De acordo com a literatura, existem diversos métodos de crescimento de nanopartículas com morfologia controlada^{24,25,26,27,28,29,30,31}, entre eles, o método de síntese mais usual para o crescimento de óxido de ferro em um substrato é o hidrotermal^{32,33,34}, que pode ser resumido por meio do uso de um substrato, imerso em uma solução aquosa ácida contendo cloreto de ferro e algum controlador de força iônica em um frasco autoclavável. O conjunto é levado a uma síntese térmica de temperaturas próximas de 100 °C até o filme ser depositado. Esse método apresenta uma melhor eficiência no controle do tamanho das nanopartículas, produzindo filmes cristalinos uniformes, além de utilizar temperaturas e tempos menores de síntese quando comparados com outros métodos.^[35]

Inicialmente as soluções aquosas submetidas a condições hidrotermais discutidas na literatura para crescimento de filmes de hematita utilizavam tempos de síntese iguais ou superiores a 12 horas, entretanto alguns artigos recentemente produzidos pelo grupo demonstram que o crescimento ordenado da camada de óxido de ferro se dá até o tempo de 6 horas^{8,10,36}. A partir desse tempo, camadas de resíduos do próprio material podem ser depositadas desordenadamente, interferindo na topologia e consequentemente na eficiência fotocatalítica.

Outro aspecto característico das sínteses hidrotermais para produção de hematita é o uso de ácido clorídrico para controlar e reduzir o pH da solução antes do início da síntese, entretanto o excesso de íons cloro no processo pode interferir no crescimento das estruturas, pois quando o material é tratado termicamente o cloro escapa na forma de vapor, prejudicando o crescimento ordenado das estruturas de hematita. Uma boa maneira de evitar esse problema é buscar alternativas que evitem o uso de precursores de cloro para controlar o pH da solução. Uma das alternativas já abordadas pelo grupo é por meio do uso da uréia, entretanto o presente trabalho busca outra alternativa para tratar do problema: o uso do sulfato de sódio. A síntese hidrotermal utilizando cloreto de ferro e sulfato de sódio já é discutida na literatura para a fabricação de pó de hematita³⁷, entretanto a mesma metodologia pode ser aproveitada para a produção de filmes com possibilidade de aplicação em uma PEC, evitando o uso de ácido clorídrico para controlar o pH da solução.

Foi abordado, nesse trabalho, a produção e análise de filmes de óxido de ferro na fase hematita para testes de eficiência fotocatalítica em uma PEC, variando

alguns parâmetros de síntese com o intuito de obter informações referentes à influência na morfologia e qualidade dos filmes.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Produzir filmes de óxido de ferro para aplicação como anodos em uma PEC e determinar a influência dos parâmetros de síntese na morfologia e eficiência fotocatalítica dos mesmos.

2.2. ESPECÍFICOS

- Sintetizar filmes de óxido de ferro por meio de uma solução aquosa em condições hidrotermais reduzindo o uso de cloro nos reagentes.
- Estudar o efeito do tempo de síntese na eficiência fotocatalítica dos filmes.
- Estudar o efeito do uso de atmosfera de nitrogênio e ar na etapa de tratamento térmico do material.
- Estudar a influência da alteração na concentração de um dos reagentes precursores da síntese.

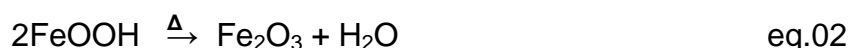
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental para execução do projeto foi dividido em duas etapas: (i) produção e análise de filmes de óxido de ferro em diferentes tempos de síntese e atmosfera de tratamento térmico e (ii) produção de filmes de óxido de ferro alterando a concentração dos reagentes precursores da síntese. Ambas as etapas foram executadas com o intuito de entender e melhorar a qualidade dos anodos de óxido de ferro para aplicação fotocatalítica em uma PEC. Todos os equipamentos utilizados nesse projeto foram concedidos pelo Laboratório de Energias Alternativas e Nanomateriais (LEAN) e a Central Multiusuário (CEM) da Universidade Federal do ABC.

3.1. FILMES DE ÓXIDO DE FERRO

3.1.1. SÍNTESE

Com base nos métodos de síntese aprimorados pelo grupo e o método desenvolvido por Song *et al.*³⁷ os filmes foram produzidos por um método que envolve a preparação de uma solução aquosa mantida em condições hidrotermais (temperatura constante de 120 °C).³⁷ As concentrações foram pré-determinadas com base em nos estudos acima mencionados em conjunto com as equações abaixo:
[6,37]



De forma simplificada, uma solução aquosa contendo 0,15 mol.L⁻¹ de cloreto de ferro III (fonte dos íons Fe³⁺) e 0,225 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio foi preparada e transferida para um frasco autoclavável. Na tampa do frasco autoclave foi anexado um suporte de teflon para suspender o substrato condutor na solução, tratando-se de um substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Além disso, cabe mencionar que o sulfato de sódio é utilizado como controlador de força iônica da solução, ou seja, ele é o responsável por manter os íons suspensos em solução por mais tempo antes que precipitem, facilitando o processo de deposição, onde os primeiros núcleos de oxihidróxido de ferro são formados, garantido que uma camada do material bombardeie o substrato antes da precipitação. Além disso, o interesse nessa síntese deu-se pela produção de filmes de hematita sem utilizar ácido clorídrico como controlador de pH, etapa normalmente encontrada em sínteses discutidas na literatura.^{8,9,10} Isso é possível pois os reagentes utilizados promovem a geração de ácido sulfúrico que diminui o pH durante o processo de síntese, o que torna a síntese mais simples e reduz a quantidade de reagentes a base de cloro descartados. Outra vantagem desse processo é a redução da interferência no crescimento das estruturas de Fe₂O₃ causada pela remoção dos íons de cloro no material durante o tratamento térmico.^{8,10,38} Em seguida, o conjunto foi conduzido a uma estufa a 120 °C por diferentes tempos (1, 2 e 6 horas), obtendo-se a fase hidratada FeOOH de cor amarelada. Esses parâmetros foram selecionados de acordo com as sínteses hidrotermais já utilizadas pelo grupo de pesquisa.^{8,9,10} Após

a síntese, os filmes foram retirados e lavados com água deionizada para a remoção de resíduos resultantes da síntese e levados para um forno do tipo mufla para tratamento térmico com patamar de 750°C por 30 minutos, com rampa de aquecimento de 3°C por minuto e resfriamento de 1°C por minuto, em atmosfera aberta (ar), obtendo-se a fase hematita Fe_2O_3 , de cor avermelhada (filmes F6Ax, F2Ax e F1Ax).⁴³ A Figura 5 ilustra o processo:

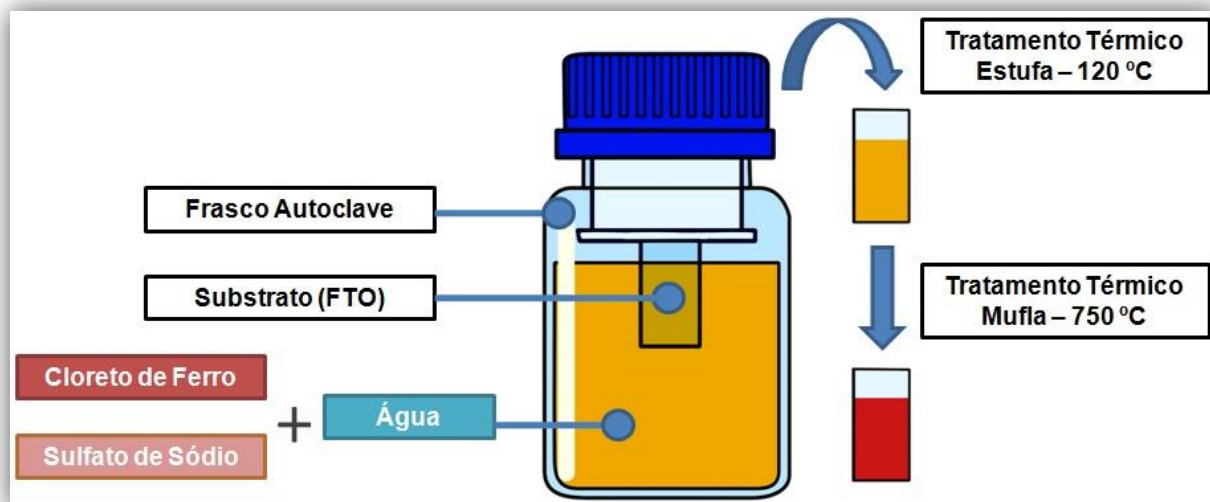


Figura 5: Esquema ilustrado do processo de síntese dos filmes de óxido de ferro.

Outros dois filmes foram sintetizados variando-se o tempo de síntese no frasco autoclave para duas e seis horas e, em seguida, a atmosfera de tratamento térmico para N_2 (F2Nx e F1Nx). Por fim, uma última bateria de 6 filmes foi produzida reduzindo a concentração do sal Na_2SO_4 de 0,225 mol.L⁻¹ para 0,076 mol.L⁻¹ (F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny), totalizando 11 filmes nomeados de acordo com a sequência: “F” - “tempo de síntese em horas” - “atmosfera de tratamento térmico” - “concentração em mol.L⁻¹ de Na_2SO_4 (x = 0,225; y = 0,076)”. A Tabela1 indica a organização dos filmes sintetizados.

Tabela1: Nomenclatura dos filmes produzidos em relação ao tempo de síntese, atmosfera e concentração de reagentes.

Nome	Tempo de síntese (h)	Atmosfera	Concentração de Na_2SO_4 (mol.L ⁻¹)
F6Ax	6	ar	0,225
F2Ax	2	ar	0,225
F1Ax	1	ar	0,225

F2Nx	2	N ₂	0,225
F1Nx	1	N ₂	0,225
F6Ay	6	ar	0,076
F6Ny	6	N ₂	0,076
F2Ay	2	ar	0,076
F2Ny	2	N ₂	0,076
F1Ay	1	ar	0,076
F1Ny	1	N ₂	0,076

3.1.2. CARACTERIZAÇÃO

Os filmes sintetizados foram caracterizados visando à aquisição de informação suficiente para a comparação da eficiência como anodo em uma célula fotoeletroquímica. Medidas de difração de raios-X foram feitas com um Difratorômetro de raios-X D8 *Focus* da *Bunker*, em um intervalo de 2θ de 20 a 70 ° com um passo de 0,02 ° a cada 5 segundos, usando *k-alpha* 1 do cobre, para o cálculo do parâmetro de rede e a confirmação da fase cristalina do material sintetizado. O software *CellCalc* auxiliou no cálculo desse parâmetro.

Foram feitas aquisições de imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo utilizando-se um MEV Compacto JSM-6010LA, JEOL dos primeiros filmes sintetizados e um FEG-SEM, FEI Inspect F50 para os últimos filmes sintetizados com a segunda concentração de Na₂SO₄. Além disso, análises fotoeletroquímicas de voltametria linear, cronoamperometria e voltametria cíclica foram feitas em uma célula eletroquímica de três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl em solução saturada de KCl, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho fixado ao filme, usando eletrólito aquoso com 1 mol.L⁻¹ de NaOH. A cela foi projetada de maneira a reduzir o caminho óptico percorrido pela luz através do eletrólito até incidir no eletrodo de trabalho (eletrodo fotossensível, neste caso hematita) conferindo uma distância de aproximadamente 2 mm de eletrólito antes de incidir na hematita. O intuito foi minimizar a perda de intensidade do feixe por espalhamento e absorção. Esses e outros detalhes a respeito do desenvolvimento da PEC estão no Apêndice. Na sequência, utilizando essa PEC foi aplicado um intervalo de potencial entre -0,6 e 0,8 V com velocidade de varredura de 50 mV/s por meio de um potenciostato μ Autolab III. Foi utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução de KCl para obtenção das medidas que, em seguida, foram convertidas para eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) através da equação de Nernst:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \cdot (\text{unidade de pH}) + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} \quad \text{eq.03}$$

No qual E_{RHE} é o potencial convertido para RHE, $E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$ a 25 °C é 0,197 V e o pH do eletrólito usado é de 13,7, tratando-se de uma solução aquosa de 1 M de NaOH. Para comparar os resultados obtidos na presença e ausência de luz, as medidas foram feitas parte no escuro e parte 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 mW.cm⁻². Após a confecção do protótipo da cela, todas as medidas feitas foram repetidas e os resultados comparados com a cela convencional desenvolvida e usada pelo grupo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa do projeto, cinco filmes de óxido de ferro foram sintetizados e dois parâmetros foram investigados: tempo de síntese e atmosfera de tratamento térmico. Os filmes foram identificados de acordo com esses parâmetros e chamados de F6Ax, F2Ax, F1Ax, F2Nx e F1Nx para facilitar a discussão (detalhes apresentados na Tabela 2). Na segunda etapa, foram preparados seis filmes reduzindo a concentração de Na₂SO₄ e mantendo os parâmetros de síntese anteriores (F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny).

4.1.EFEITO DO TEMPO DE SÍNTESE E ATMOSFERA DE TRATAMENTO TÉRMICO

Os filmes de óxido de ferro foram sintetizados segundo o método descrito no item 3.1.1 variando-se o tempo reacional em 1, 2 e 6 horas de permanência do substrato em solução sob condições hidrotermais, chamados de F6Ax, F2Ax e F1Ax, respectivamente. Uma estratégia utilizada para melhorar a atividade fotocatalítica dos filmes, já estudada pelo grupo, é o tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, que se resume em aplicar um fluxo de nitrogênio gasoso no filme durante todo o tratamento térmico de 750 °C, gerando vacâncias de oxigênio no material durante o descimento das estruturas e melhorando a interação sólido-sólido entre o filme de hematita e o substrato. Devido a esse efeito, outros dois filmes foram

sintetizados alterando-se o tempo reacional em 2 e 1 hora e o tratamento térmico usando atmosfera de nitrogênio, chamados de F2Nx e F1Nx respectivamente (Tabela 2).

Tabela 2: Filmes classificados de acordo com tempo de síntese e atmosfera de tratamento

Nome	Tempo de síntese	Atmosfera
F6Ax	6h	Aberta
F2Ax	2h	Aberta
F1Ax	1h	Aberta
F2Nx	2h	N ₂
F1Nx	1h	N ₂

Os aspectos visuais de cada filme após os diferentes tempos de tratamento podem ser visualizados na Figura 6.

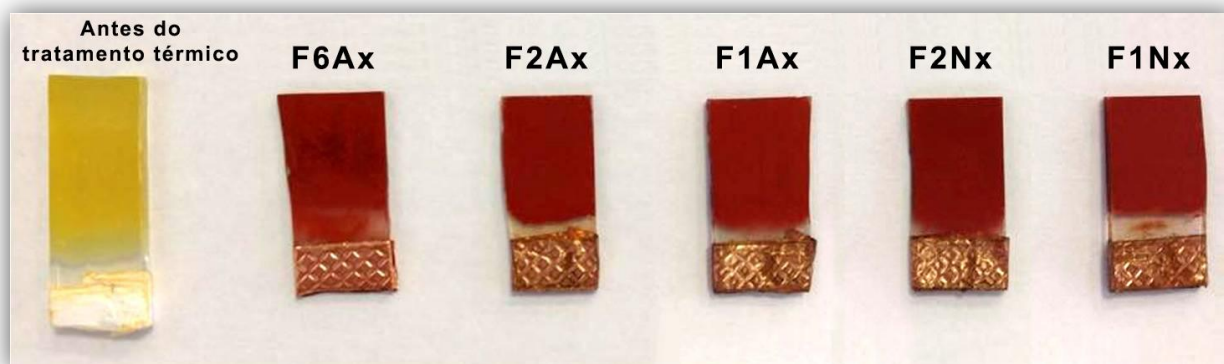


Figura 6: Filmes produzidos pelo método hidrotérmico. Da esquerda para direita: F6Ax, F2Ax, F1Ax (tratados em ar), F2Nx e F1Nx (tratados em nitrogênio).

Na Figura 6, o filme a esquerda de coloração amarelada trata-se do oxihidróxido de ferro (III) na fase acaganeíta (FeOOH), preferencialmente produzido em sínteses hidrotérmicas^{39,40}

A determinação da estrutura cristalina e a confirmação da formação da fase hematita (de acordo com a eq. 01 e 02) foram possíveis pela análise dos difratogramas de raios X, ilustrados na Figura 7.

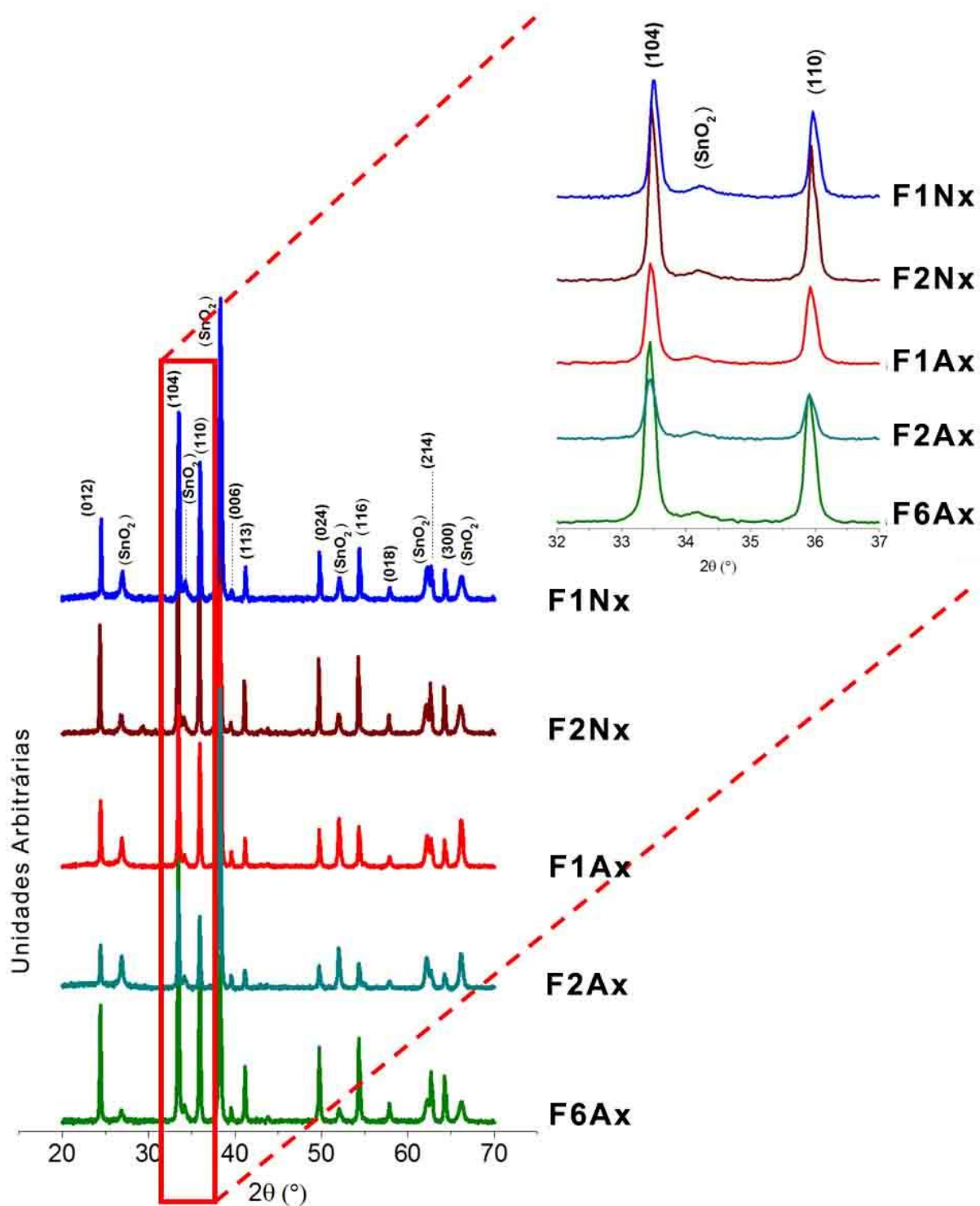


Figura 7: Difratoograma de raios-X dos filmes com picos indexados em comparação com o pó de hematita puro (ficha JCPDS 34-1266) e da fase cassiterita do SnO₂ (ficha JCPDS 41-14445).

Os picos obtidos pelas medidas foram comparados com a ficha JCPDS 34-1266 do pó de hematita puro e os picos que não pertencem a fase hematita foram indexados como pertencentes à fase cassiterita do SnO₂ presente no substrato de FTO pela ficha JCPDS 41-14445. Para a obtenção dos parâmetros de rede do material, foi usada a lei de Bragg (equação 4), onde d é a distância entre planos atômicos, Θ é o ângulo de incidência da radiação no plano, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação, no caso $k\text{-}\alpha$ 1 do Cobre, 0,154056 nm. Para simplificação dos cálculos, foi utilizado o software livre *CellCalc*.

$$2d \sin\Theta = n\lambda \quad \text{eq.04}$$

Para obtenção da orientação preferencial (O.P.) foi utilizada a relação proposta por Lotgering (equação 5), onde P é o valor da intensidade obtida para o pico relacionado ao plano de interesse, P_0 é a intensidade obtida do padrão descrito pela ficha JCPDS 34-1266 para o mesmo pico e F é grau de orientação para o pico calculado. O plano com maior valor de F em relação aos outros será o plano de orientação preferencial.

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad \text{eq.05}$$

Os dados calculados são exibidos na **Erro! Auto-referência de indicador não válida..**

Tabela 3: Parâmetros de rede calculados em comparação com a ficha JCPDS do pó de hematita e suas respectivas incertezas.

		Parâmetro de Rede			
		a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	O.P.
Filme	JCPDS	5,04	13,7	302	-
	F6Ax	5,04 ±0,01	13,65 ±0,04	300 ±2	104
	F2Ax	5,04 ±0,01	13,66 ±0,04	300 ±2	104
	F1Ax	5,04 ±0,01	13,66 ±0,04	300 ±2	104
	F2Nx	5,04 ±0,01	13,67 ±0,04	301 ±2	104
	F1Nx	5,03 ±0,01	13,67 ±0,04	300 ±2	104

Devido à relação próxima dos valores obtidos com os valores da ficha JCPDS34-1266, pode-se concluir que a fase em que o material é a hematita, independentemente do tempo de síntese e atmosfera de tratamento. Pode-se notar inclusive que a orientação preferencial encontrada é a (104) para todos os filmes. Investigações foram feitas a respeito da influência da orientação preferencial na qualidade dos filmes e, de acordo com a literatura e com trabalhos realizados pelo grupo, a orientação mais favorável para esse material em aplicação fotocatalítica é a [110] que, por ser uma orientação perpendicular ao plano basal do substrato, facilita a injeção de cargas no material, aumentando sua propriedade de condução eletrônica e podendo potencializar a fotocorrente em até quatro ordens de grandeza.^(8,10,41)

A Figura 8 ilustra os planos (104) obtidos em comparação ao plano (110) na estrutura cristalina do óxido de ferro. Embora os planos obtidos não estejam em sua configuração ótima, ainda é possível que os filmes produzam fotocorrente, o que será verificado posteriormente.

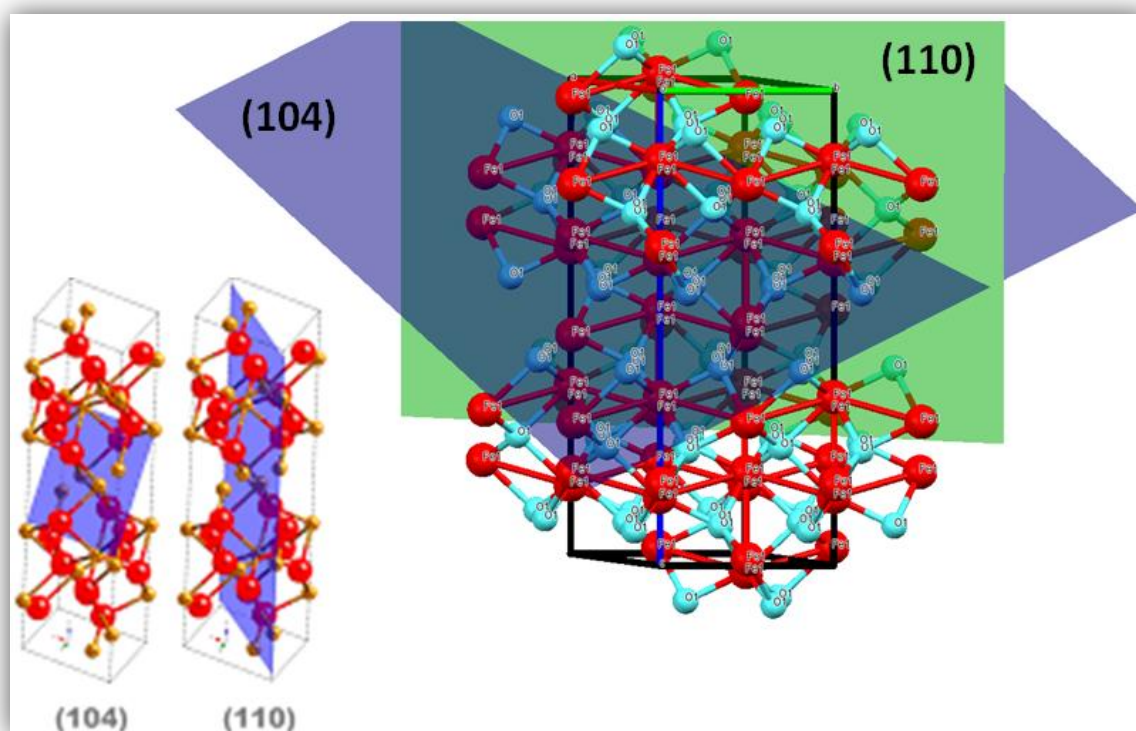


Figura 8: Orientação dos planos (104) e (110) na estrutura cristalina do óxido de ferro.⁴⁵

A morfologia dos filmes F1Ax e F1Nx foi avaliada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura, exibidas pela Figura 9. Nas imagens A, B e C é notada a presença de aglomerados de aproximadamente 290 nm formando uma superfície rugosa e uniforme. Além disso, também se formaram aglomerados maiores, de aproximadamente 6 μm , depositados por cima da camada uniforme. Esses aglomerados podem ser oriundos do excesso de filme depositado no substrato devido a um tempo muito longo de síntese ou excesso de reagentes utilizados no método. O filme tratado com nitrogênio apresentou uma superfície também irregular e uniforme, entretanto foi notada uma diferença na topologia em relação aos filmes tratados em ar. Microestruturas aglomeradas também se formaram heterogeneamente por cima do filme, entretanto, as estruturas formadas apresentam um tamanho muito maior do que as estruturas formadas nos filmes tratados em atmosfera aberta, além de um padrão de crescimento que se assemelha à estrutura *nanoflower*. Esses aglomerados prejudicam a fotocorrente gerada, pois afetam o transporte das cargas entre o eletrólito e o material, gerando sítios de recombinação.⁴²

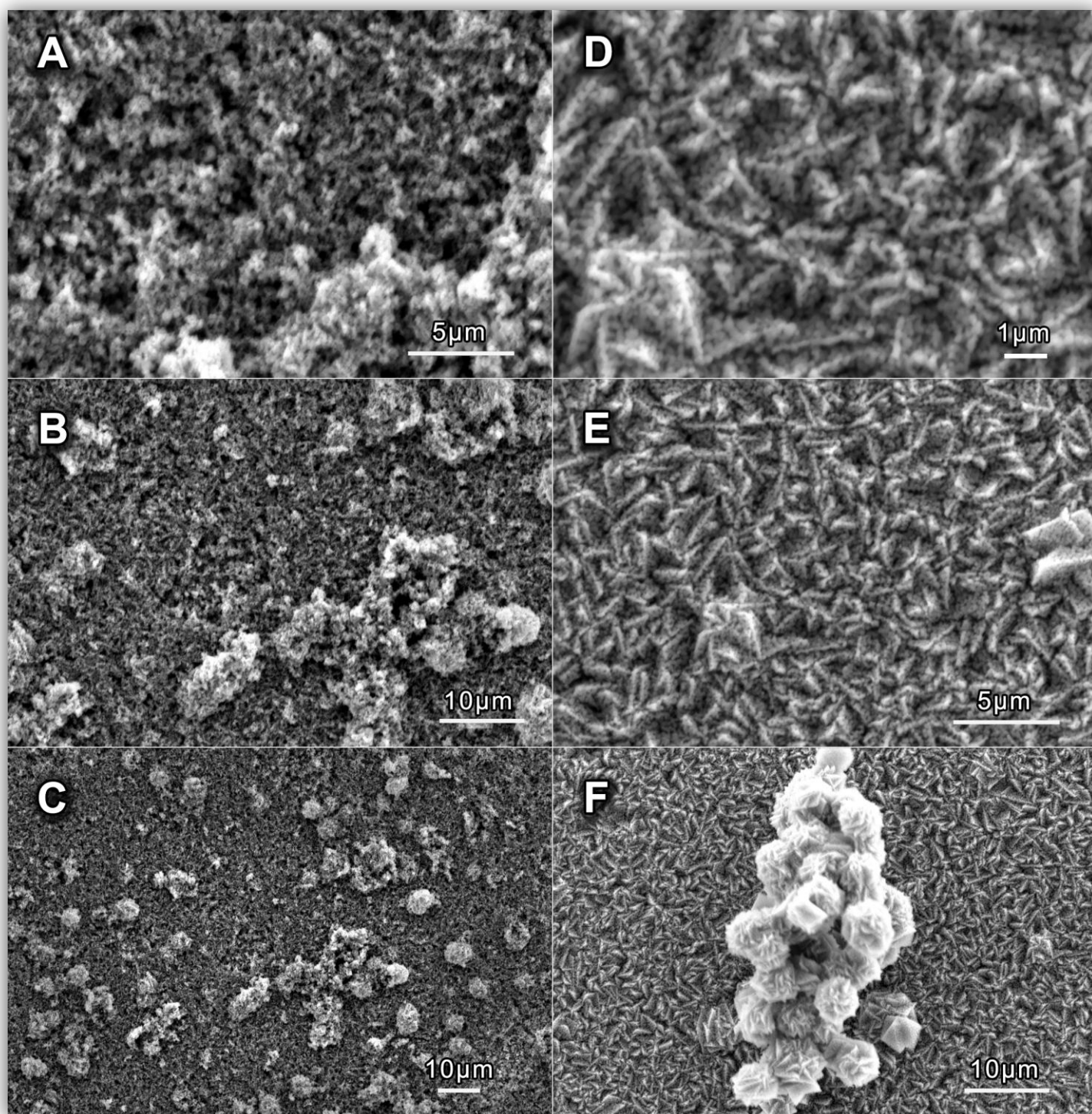


Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes F1Ax (A, B e C - 1 hora tratado em ar) e F1Nx (D, E e F - 1 hora tratado em N₂).

Medidas fotoeletroquímicas foram feitas seguindo o padrão descrito no capítulo 3.1.2 com o intuito de analisar a densidade de corrente gerada pelas

amostras na presença e ausência de luz. A Figura 10 mostra as curvas de densidade de corrente em função do potencial aplicado, comparada com a densidade gerada no escuro, indicada em preto, além das medidas de cronoamperometria obtidas. As fotocorrentes obtidas foram de: 0,102; 0,178; 0,199; 0,269 e 0,361 para os filmes F6Ax, F2Ax, F1Ax, F2Nx e F1Nx respectivamente. Foi observado que a densidade de corrente cresceu com a diminuição do tempo de síntese tanto em atmosfera aberta quanto em N_2 . Essa característica pode ser proveniente da quantidade de filme depositado no substrato, indicando uma maior densidade de fotocorrente em filmes mais finos. Além disso, foi observado que a atmosfera de nitrogênio amplificou a densidade de corrente dos filmes em 13,5% para o filme de 2 horas e 34,8% para o de 1 hora em 1,23 V_{RHE} (potencial necessário para a quebra da molécula da água). O aumento na fotocorrente também se deve à diminuição da quantidade de aglomerados depositados sobre o filme.

A estabilidade dos filmes no meio de aplicação (condições de pH ~13.6) foi avaliada por meio da técnica de cronoamperometria. A medida foi realizada mantendo-se o potencial fixo em 1,23 V_{RHE} e analisando a estabilidade da fotocorrente ao longo de uma hora. Como pôde ser observada, a fotocorrente gerada na análise apresentou um comportamento estável ao longo da medida para os três filmes, mostrando uma variação na fotocorrente obtida dentro do esperado. Essa variação está ligada aos erros relacionados à medida, como variação na concentração do eletrólito ao longo do tempo, tendo como tolerância até 10% de alteração. O comportamento constante da fotocorrente gerada está dentro da tolerância de 10%, conferindo uma boa estabilidade do filme de hematita produzido, mostrando que não há degradação do mesmo em um meio de trabalho alcalino.

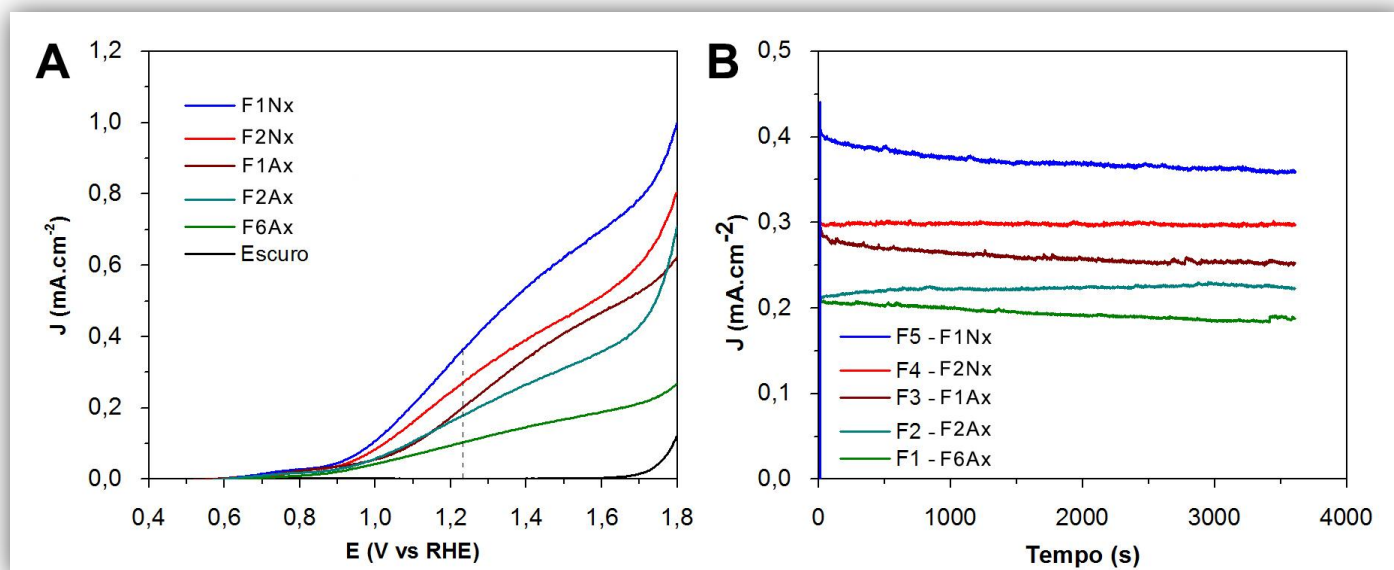


Figura 10: A: Voltametria linear dos filmes demonstrando a densidade de corrente produzida na presença de luz em comparação com o escuro. B: Cronoamperometria obtida no potencial de 1,23 V_{RHE} .

Embora os filmes tenham apresentado fotossensibilidade quando testados, as análises morfológicas e fotoeletroquímicas realizadas mostraram um excesso de material depositado no substrato, o que pode acarretar na interferência do fluxo dos portadores de carga, além de apresentarem uma orientação preferencial diferente da ideal [110]. Com base nisso, uma nova abordagem foi levada em consideração: a redução na concentração de um dos precursores da síntese visando a redução na deposição do material. O capítulo a seguir discorrerá a respeito dessa etapa (ii).

4.1.1. EFEITO DA MUDANÇA NA CONCENTRAÇÃO DE REAGENTE

Para corrigir o problema de excesso de filme sobre o substrato, uma nova abordagem na síntese foi proposta: além o método de síntese e concentrações propostas por de Song, et al.³⁷, foi determinada uma nova medida para os reagentes em questão mantendo-se 0,15 mol.L⁻¹ de FeCl₃ e reduzindo a concentração de Na₂SO₄ de 0,225 mol.L⁻¹ para 0,076 mol.L⁻¹, que atua como controlador de força iônica na solução, com o objetivo de diminuir a quantidade de material depositado no substrato.

Um novo conjunto de seis filmes foi sintetizado sob essa nova metodologia de síntese, demonstrado na Tabela 4e na Figura 11. Os filmes foram sintetizados em 1h, 2h e 6h, tratados termicamente em ar (F1Ay, F2Ay e F6Ay) e N₂ (F1Ny, F2Ny e F6Ny) por 30 minutos a 750°C. Foi observado que os filmes sintetizados nos tempos de 1 hora tiveram aspecto visual translúcido, avermelhado e homogêneo, o que pode indicar que houve uma diminuição na camada depositada. Já os filmes produzidos em tempos maiores demonstraram características visuais semelhantes aos filmes anteriores: opacidade e robustez, porém mantendo uma coloração mais escura com tempos maiores de síntese, o que sugere que camadas do material ainda são depositadas entre duas e seis horas de síntese.

Tabela 4: Nomenclatura dos filmes produzidos por meio de uma nova concentração de reagentes em relação ao tempo de síntese e atmosfera.

Nome	Tempo de síntese	Atmosfera
F6Ay	6h	Aberta
F6Ny	6h	N ₂
F2Ay	2h	Aberta
F2Ny	2h	N ₂
F1Ay	1h	Aberta
F1Ny	1h	N ₂

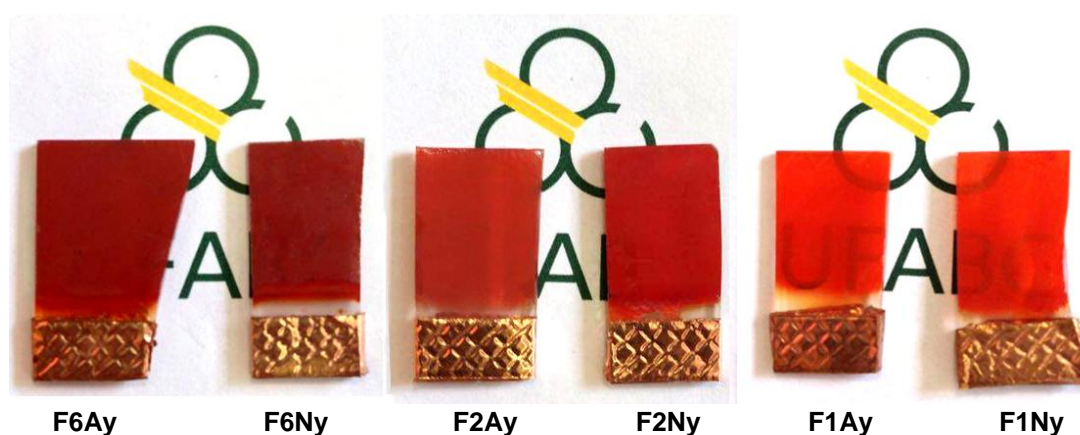


Figura 11: Filmes F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny produzidos pelo mesmo procedimento descrito em detalhes na seção experimental com concentrações menores de Na₂SO₄.

A partir dessa análise preliminar, as caracterizações de DRX foram adquiridas, como mostrado na Figura 12, bem como o parâmetro de rede e orientação preferencial, exibidos na Tabela 5.

Em primeira instância, foi observado que os picos relacionados ao substrato (SnO_2) tornam-se mais evidentes com a diminuição do tempo de síntese, indicando novamente que a quantidade de filme depositado nos filmes cresce de acordo com o tempo reacional entre 1 e 6 horas. Ademais, foi notado que os parâmetros obtidos se encaixam na descrição da hematita, além de caracterizar uma orientação preferencial no plano (110). Também foi observado que, à medida que o material é depositado, a intensidade do pico relacionado ao plano (110) cresce, o que confirma o fato de que esse é o plano preferencial de crescimento. Com isso, espera-se o aumento da fotocorrente obtida.

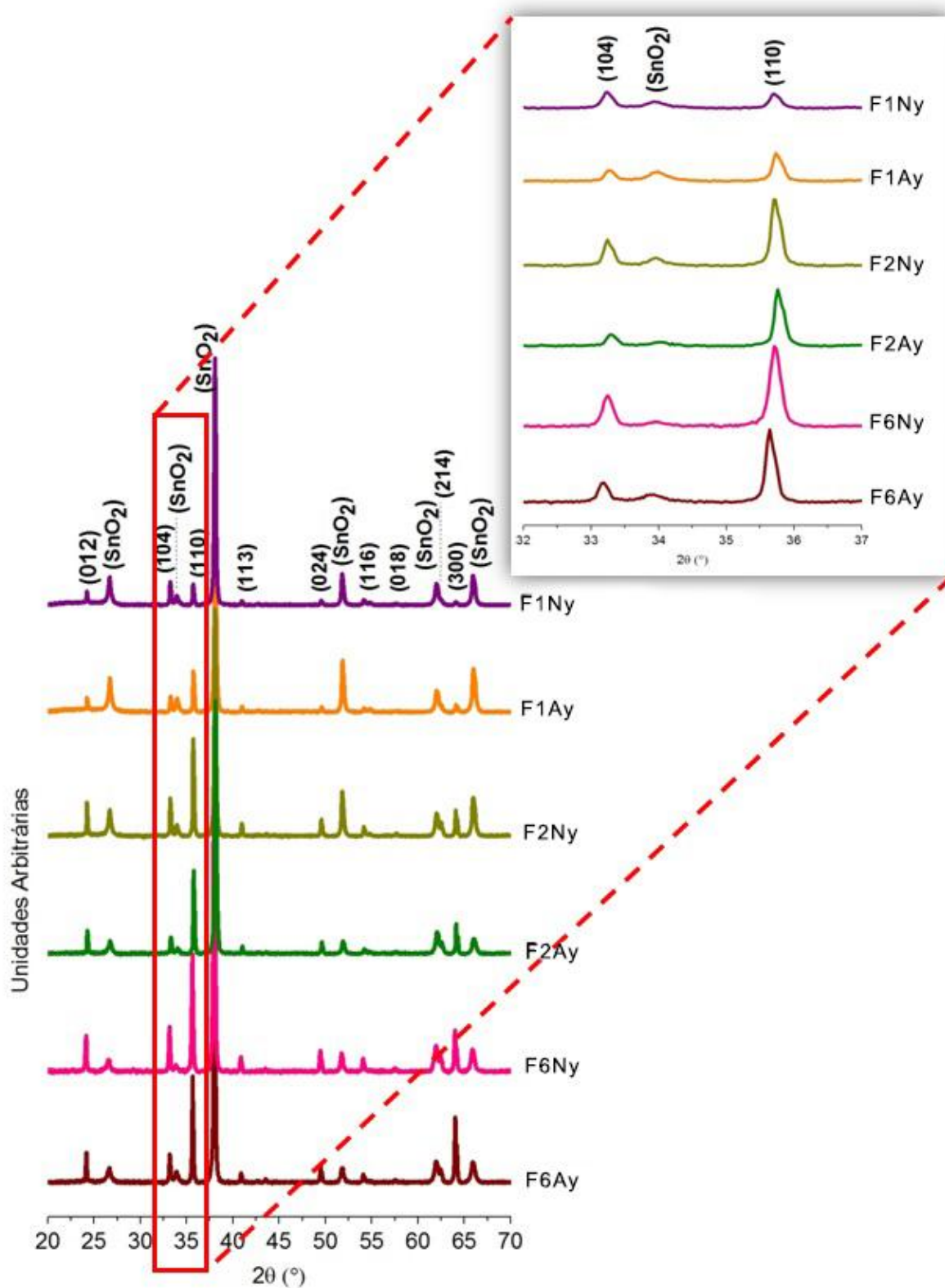


Figura 12: Difratoograma de raios X dos filmes sintetizados sob nova concentração de Na_2SO_4 .

Tabela 5: Parâmetros de rede calculados para os filmes F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny em comparação com a ficha JCPDS do pó de hematita e suas respectivas incertezas.

		Parâmetro de Rede			
		a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	O.P.
Filme	JCPDS	5,04	13,7	302	-
	F6Ay	5,03 ±0,01	13,76 ±0,04	301,9 ±0,1	110
	F6Ny	5,04 ±0,01	13,75 ±0,02	302,1 ±0,1	110
	F2Ay	5,02 ±0,02	13,74 ±0,01	300,1 ±0,5	110
	F2Ny	5,02 ±0,02	13,74 ±0,07	299 ±3	110
	F1Ay	5,03 ±0,01	13,72 ±0,01	300,6 ±0,4	110
	F1Ny	5,03 ±0,01	13,74 ±0,01	300,8 ±0,2	110

Seguindo a análise morfológica, imagens de MEV foram obtidas. Essas imagens são exibidas na Figura 13.

Foi observada, nos filmes de 1h, a presença de uma superfície formada por pequenos aglomerados de estruturas de aproximadamente 60 nanômetros de diâmetro crescidos no substrato desordenadamente (sem padrão). Com o aumento do tempo de síntese é possível observar o crescimento dessas estruturas, chegando a um diâmetro de aproximadamente 75 nm nos filmes de 2 horas e 90 nm nos de 6 horas. Além disso, esses aglomerados são depositados continuamente até a formação de fissuras que expõe as camadas inferiores. A partir dos filmes de 2 horas é possível notar a presença de algumas estruturas em forma de *nanoflowers* formadas por bastões dispersas sobre a superfície do material.

Analisando uma das imagens obtidas em detalhe da parte B na Figura 13 é possível identificar o formato hexagonal no perfil das estruturas, configuração esperada para a célula unitária do óxido de ferro na fase hematita.

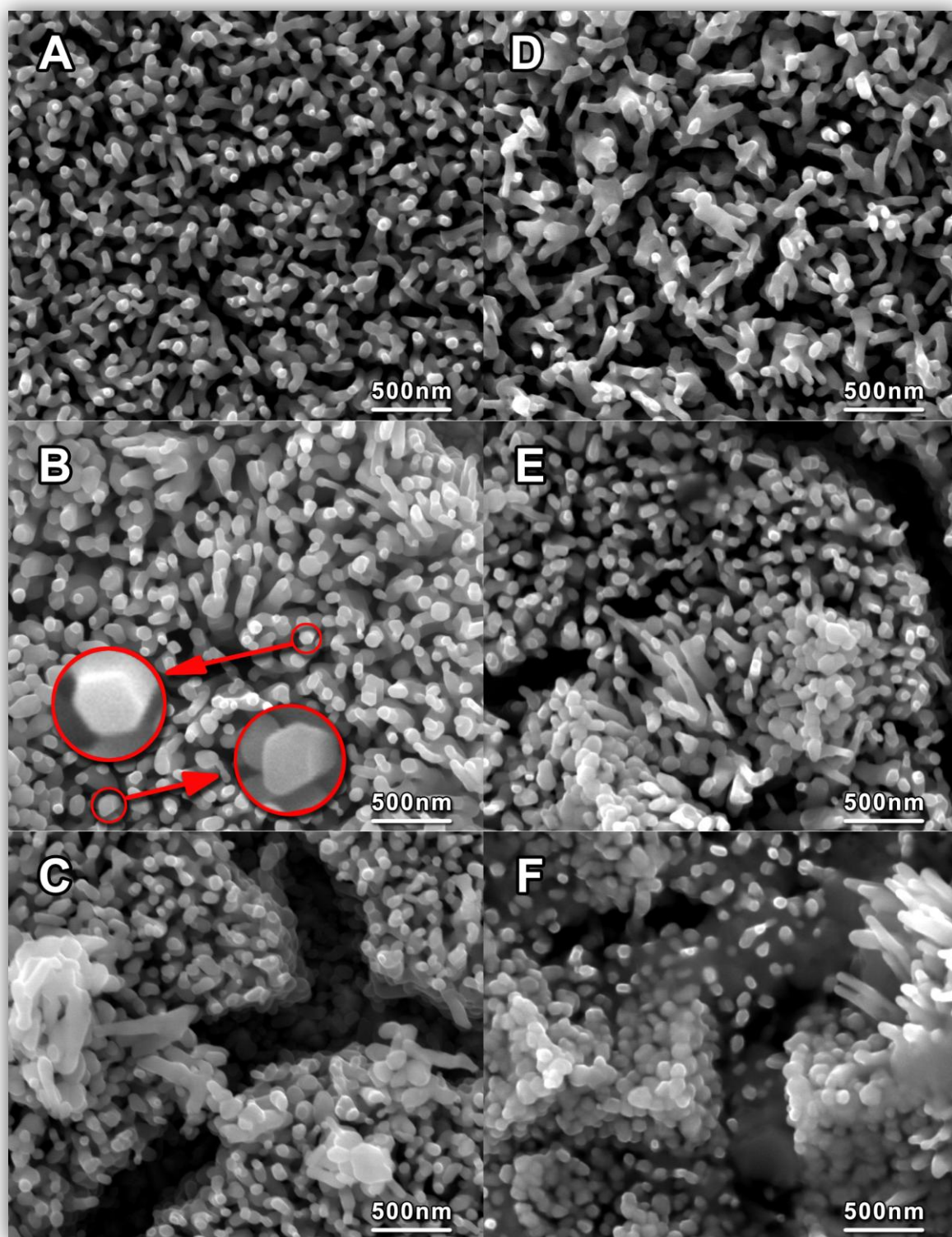


Figura 13: A: MEV dos filmes F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny organizados de acordo com a atmosfera (esquerda: ar, direita: N₂) e tempos 1h, 2h e 6h de cima para baixo.

Com o intuito de identificar a espessura do filme sintetizado e outras informações relevantes a respeito da morfologia, imagens da seção transversal foram feitas a partir dos novos filmes e são mostradas na Figura 14. Foi constatado que o filme é depositado formando estruturas desordenadas, compostas pelos elementos hexagonais em formato de grãos levemente alongados que coalescem com os vizinhos, acima da camada de FTO, apresentando uma espessura total que varia entre 470 nm (imagem D da Figura 14) e 1300 nm (imagem F da Figura 14). Como esperado, o aumento do tempo de permanência na síntese faz com que o material seja depositado de forma irregular e demasiada, como demonstrado na imagem F da Figura 14.

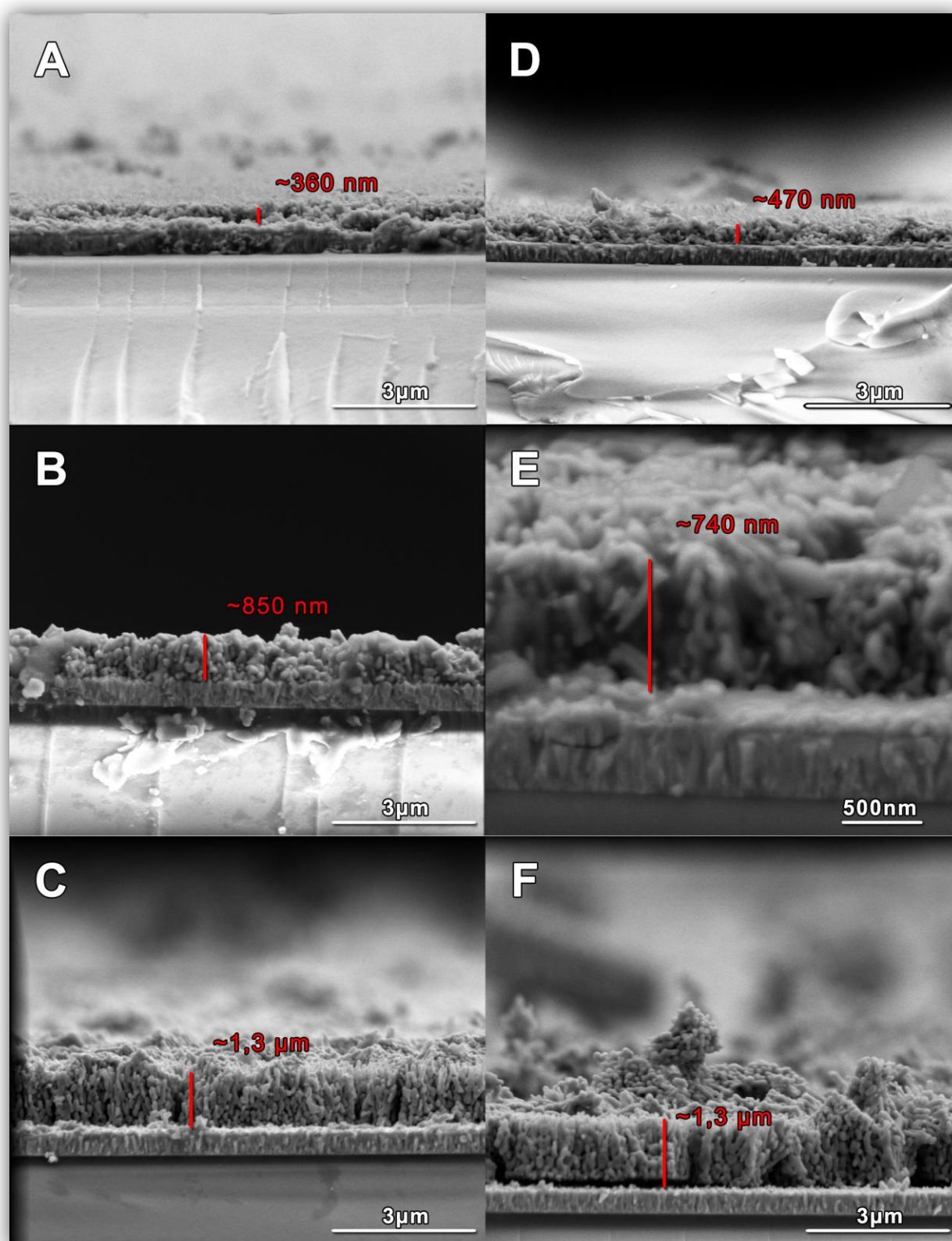


Figura 14: Seção transversal dos filmes. A: F1Ny (1 h com atmosfera de N_2); B: F2Ny (2 h com atmosfera de N_2); C: F6Ny (6 h com atmosfera de N_2); D: F1Ay (1 h com atmosfera aberta); E: F2Ay (2 h com atmosfera aberta); F: F6Ay (6 h com atmosfera aberta).

Em relação à eficiência fotocatalítica, medidas de voltametria linear foram feitas. As fotocorrentes obtidas no potencial de 1,23 V_{RHE} foram de: 0,350; 0,442; 0,877; 0,830; 0,927 e 0,936 para os filmes F6Ay, F6Ny, F2Ay, F2Ny, F1Ay e F1Ny respectivamente. Houve a verificação de que os filmes sintetizados sob a nova concentração exibem uma fotocorrente maior do que os filmes anteriores, chegando a um aumento de mais de 100% na densidade de corrente em todos os casos de síntese sob a nova concentração, como demonstrado na Figura 15. Esse aumento deve-se à quantidade reduzida de material depositado e da obtenção da orientação preferencial desejada no plano (110).^{8, 10, 41}

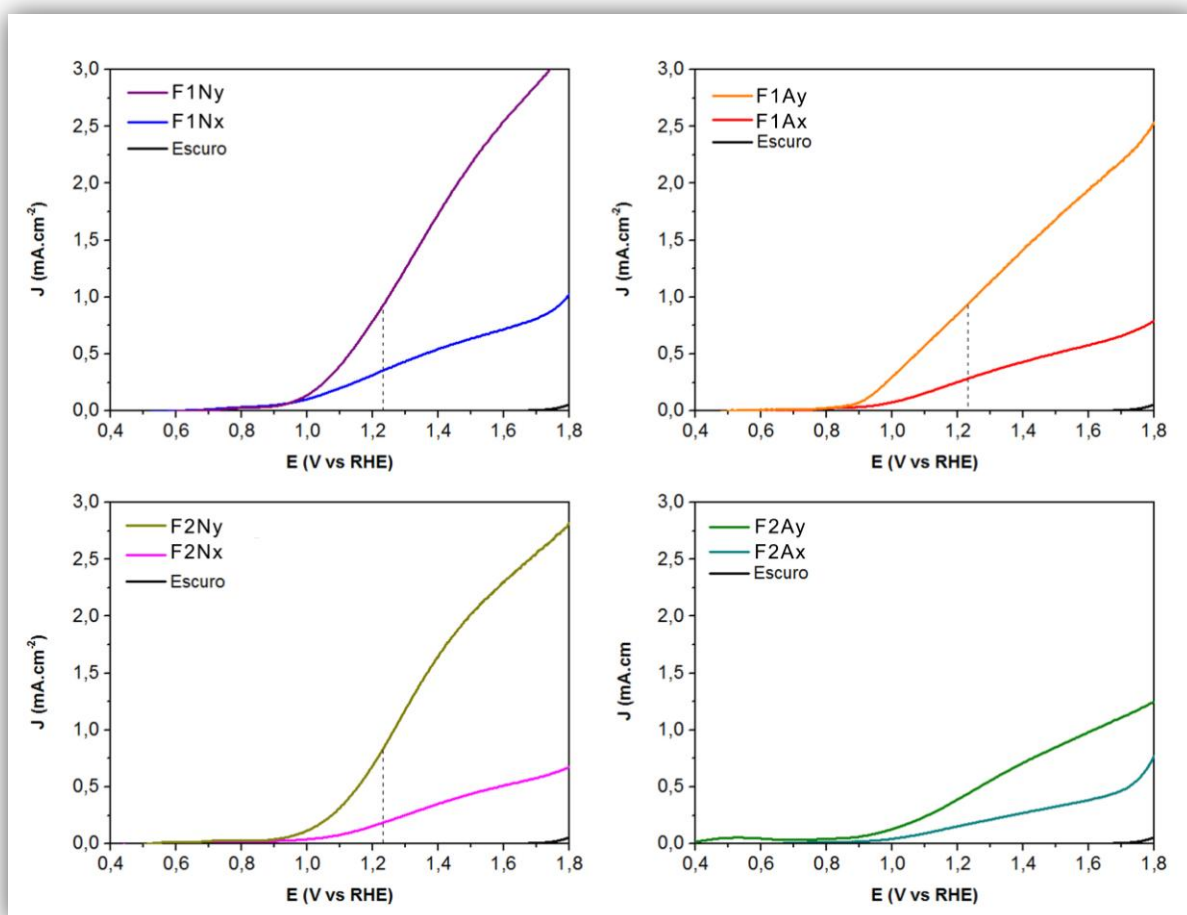


Figura 15: Comparação da voltametria linear dos filmes F1Ny, F1Ay, F2Ny e F2Ay (1h tratado em N₂, 1h tratado em ar, 2h tratado em N₂ e 2h tratado em ar respectivamente) com os filmes anteriores.

Com o intuito de comparar a eficiência e a estabilidade entre os filmes sintetizados sob a nova concentração de Na₂SO₄, a Figura 16 é demonstrada.

Como esperado, os usos de tempos de síntese menores amplificaram a fotocorrente gerada, assim como a atmosfera de nitrogênio em relação à atmosfera aberta, atingindo valores expressivos, de aproximadamente $0,93 \text{ mA.cm}^{-2}$, quando comparado com a literatura para filmes de hematita não dopados.^{43,46,47}

Assim como os anteriores, os novos filmes mantiveram uma estabilidade quando aplicados em testes fotoeletroquímicos, apresentando variações dentro do esperado, como mostrado na imagem B.

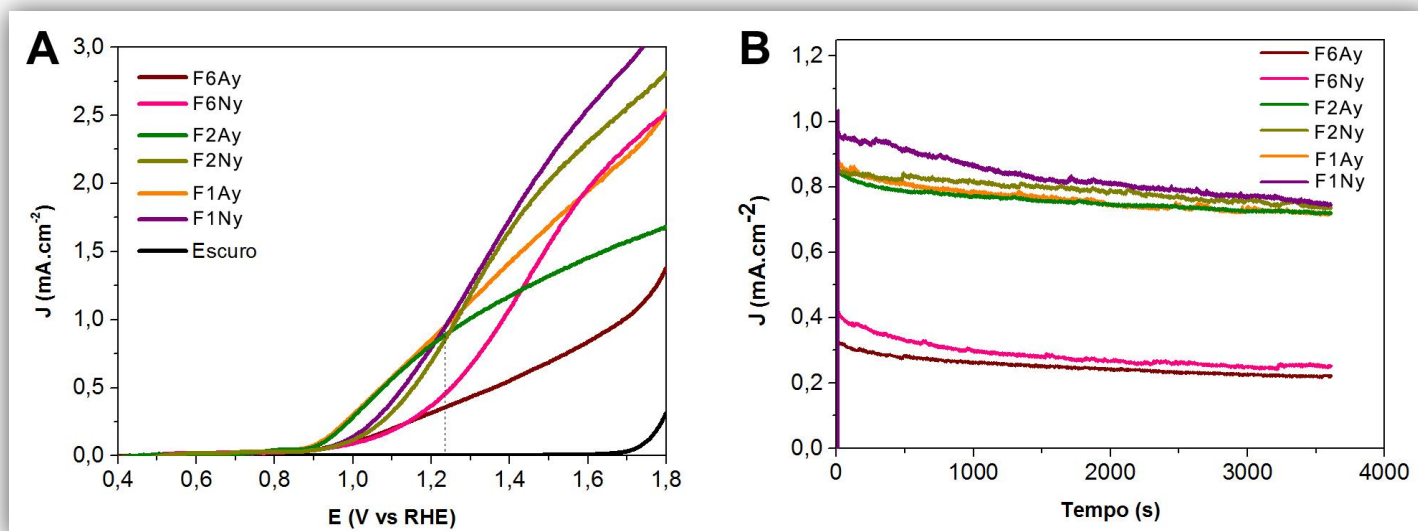


Figura 16: Voltametria linear e cronoamperometria de todos os filmes produzidos com a concentração reduzida de Na_2SO_4 , A e B respectivamente.

A partir desses resultados foi possível obter algumas conclusões a respeito da influência dos parâmetros de síntese no crescimento e qualidade fotoeletroquímica dos filmes de hematita.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em síntese, filmes de óxido de ferro na fase hematita foram sintetizados por meio de solução aquosa em condições hidrotermais utilizando $0,225 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de FeCl_3 . Embora esse método tenha produzido filmes muito espessos, foram obtidos filmes com considerável atividade fotocatalítica sendo mais eficientes os submetidos por tempos de síntese menores devido à diminuição dos aglomerados que geram sítios de recombinação.

O uso desse método descarta a necessidade de controle de pH com HCl, o que torna a síntese mais simples e reduz a quantidade de reagentes a base de cloro, característica positiva, pois o cloro em excesso pode interferir na estrutura ao evaporar na fase de tratamento térmico.

O tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio amplifica a eficiência fotocatalítica dos filmes de óxido de ferro devido à geração de vacâncias de oxigênio que potencializam a transferência de carga entre o eletrólito e o material, além de melhorar a interface com o substrato.

Reduzir a concentração de Na_2SO_4 para $0,076 \text{ mol.L}^{-1}$ (e manter o tempo de síntese) diminuirá a quantidade de filme depositado no substrato e possibilitará o crescimento na orientação preferencial (110), amplificando sua eficiência fotocatalítica. Essa metodologia gerou o filme F1Ny que obteve a melhor fotocorrente: $0,936 \text{ mA.cm}^{-2}$, valor expressivo quando comparado com a literatura atual sobre filmes de hematita não dopados sintetizados por rota hidrotermal.^{2,44,45}

O protótipo de cela fotoeletroquímica de três eletrodos construída permitiu que medidas fotoeletroquímicas fossem feitas sob um curto caminho óptico.

6. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesse projeto serviram para ampliar o conhecimento científico a respeito da hematita aplicada em dispositivos fotoeletroquímicos. Para continuação dessa pesquisa, novos parâmetros da síntese dos fotoanodos podem ser avaliados, como a concentração do sal cloreto de ferro, o uso de diferentes temperaturas durante a síntese hidrotermal, o uso de atmosferas alternativas no tratamento térmico como oxigênio e até mesmo a dopagem visando à melhoria da eficiência fotocatalítica.

Em relação ao dispositivo, foi dado início ao projeto de uma estação fotoeletroquímica onde os materiais possam ser testados como fotoanodos em uma aplicação real. A Figura 17 ilustra o projeto.

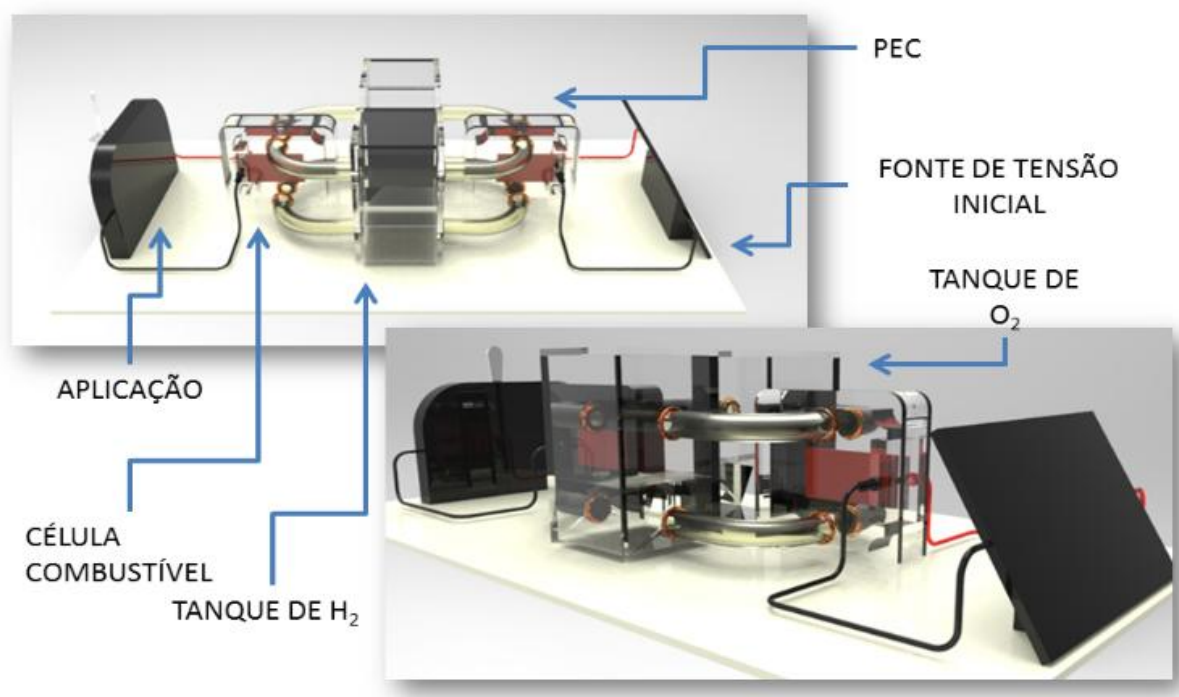


Figura 17: Esquematização do protótipo de estação fotoeletroquímica.

Essa estação promove a quebra da água e estocagem de seus precursores oxigênio e hidrogênio gasosos para aplicações futuras, inspirada em trabalhos anteriores realizados por outros grupos de pesquisa.^{44,6}

7. REFERÊNCIAS

1. BP Statistical Review of World Energy. (2015). at <bp.com/statisticalreview>
2. Gan, J., Lu, X. & Tong, Y. Towards highly efficient photoanodes: boosting sunlight-driven semiconductor nanomaterials for water oxidation. *Nanoscale***6**, 7142–7164 (2014).
3. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature***238**, 37–38 (1972).
4. Faunce, T. *et al.* Artificial photosynthesis as a frontier technology for energy sustainability. *Energy Environ. Sci.***6**, 1074 (2013).
5. Grimes, C. A., Varghese, O. K. & Ranjan, S. *Light, water, hydrogen: The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis. Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis* (2008). doi:10.1007/978-0-387-68238-9
6. Lopes, T., Dias, P., Andrade, L. & Mendes, A. An innovative photoelectrochemical lab device for solar water splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells***128**, 399–410 (2014).
7. Grätzel, M. & Krol, R. van de. *Photoelectrochemical Hydrogen Production. Photoelectrochemical Hydrogen Production***102**, (2012).
8. De Carvalho, V. A. N. *et al.* Highly oriented hematite nanorods arrays for photoelectrochemical water splitting. *J. Power Sources***205**, 525–529 (2012).
9. 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).
10. Ito, N. M. Estudo das Propriedades Físico-Químicas de Nanoestruturas de Óxido De Ferro para Aplicações Fotocatalíticas. (UFABC, 2013).
11. Kittel, C. *Introdução à física do estado sólido. Ltc* (2006).
12. Callister, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. (Grupo Gen-LTC, 2000).
13. Lin, Y., Zhou, S., Liu, X., Sheehan, S. & Wang, D. TiO₂/TiSi₂ heterostructures for high-efficiency photoelectrochemical H₂O splitting. *J. Am. Chem. Soc.***131**, 2772–2773 (2009).
14. de Gonçalves, A. S., 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).
15. Lin, Y.-G., Hsu, Y.-K., Chen, S.-Y., Chen, L.-C. & Chen, K.-H. Microwave-activated CuO nanotip/ZnO nanorod nanoarchitectures for efficient hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry***21**, 324 (2011).
16. Gonçalves, R. H., Leite, L. D. T. & Leite, E. R. Colloidal WO₃ nanowires as a versatile route to prepare a photoanode for solar water splitting. *ChemSusChem***5**, 2341–2347 (2012).
17. Vayssieres, L., Beermann, N., Lindquist, S. E. & Hagfeldt, A. Controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional crystalline nanorod

- arrays: Application to iron(III) oxides. *Chem. Mater.***13**, 233–235 (2001).
18. Lindgren, T. *et al.* Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells***71**, 231–243 (2002).
 19. Dotan, H., Sivula, K., Grätzel, M., Rothschild, A. & Warren, S. C. Probing the photoelectrochemical properties of hematite (α -Fe₂O₃) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger. *Energy & Environmental Science***4**, 958 (2011).
 20. Licht, S. *et al.* Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy***26**, 653–659 (2001).
 21. van de Krol, Roel, Yongqi Liang, and J. S. Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides. *J. Mater. Chem.***18**, 2311–2320 (2008).
 22. Vasilevskiy, M. I. & I. C. F. *Física dos Semicondutores - Fundamentos, Aplicações e Nanoestruturas*. (Almedina, 2006).
 23. *Nanoenergy*. (2013). doi:10.1007/978-3-642-31736-1
 24. Yu, S. & Chow, G. M. Carboxyl group (CO₂H) functionalized ferrimagnetic iron oxide nanoparticles for potential bio-applications. *J. Mater. Chem.***14**, 2781 (2004).
 25. Szabó, D. V. & Vollath, D. Nonocomposites from Coated Nanoparticles. *Adv. Mater.***11**, 1313–1316 (1999).
 26. Chatterjee, J., Haik, Y. & Chen, C.-J. Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.***257**, 113–118 (2003).
 27. Narasimhan, B. R. ., Prabhakar, S., Manohar, P. & Gnanam, F. . Synthesis of gamma ferric oxide by direct thermal decomposition of ferrous carbonate. *Mater. Lett.***52**, 295–300 (2002).
 28. Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y. & Na, H. Bin. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. *J. Am. Chem. Soc.***123**, 12798–12801 (2001).
 29. Nakanishi, T., Iida, H. & Osaka, T. Preparation of Iron Oxide Nanoparticles via Successive Reduction–Oxidation in Reverse Micelles. *Chem. Lett.***32**, 1166–1167 (2003).
 30. Rouanet, A. *et al.* Synthesis by vaporization-condensation and characterization of γ -Fe₂O₃, In₂O₃, SnO₂, ZnO and Zr_{1-x}Y_xO_{2- δ} nanophases. *Nanostructured Mater.***6**, 283–286 (1995).
 31. Cannas, C., Gatteschi, D., Musinu, A., Piccaluga, G. & Sangregorio, C. Structural and Magnetic Properties of Fe₂O₃ Nanoparticles Dispersed over a Silica Matrix. *J. Phys. Chem. B***102**, 7721–7726 (1998).
 32. Hao, H. *et al.* Hematite nanoplates: Controllable synthesis, gas sensing, photocatalytic and magnetic properties. *J. Colloid Interface Sci.***462**, 315–324 (2016).
 33. Zhu, M., Wang, Y., Meng, D., Qin, X. & Diao, G. Hydrothermal synthesis of hematite nanoparticles and their electrochemical properties. *J. Phys. Chem. C***116**, 16276–16285 (2012).
 34. Rajendran, R., Yaakob, Z., Pudukudy, M., Rahaman, M. S. A. & Sopian, K.

- Photoelectrochemical water splitting performance of vertically aligned hematite nanoflakes deposited on FTO by a hydrothermal method. *J. Alloys Compd.***608**, 207–212 (2014).
35. Xavier, A. M. Avaliação das propriedades morfológicas e estruturais de nanoestruturas de óxidos de ferro sintetizadas pelo método hidrotérmico. (Universidade Federal do ABC, 2012).
 36. Freitas, A. L. M., Carvalho, W. M. & Souza, F. L. Enhanced water oxidation efficiency of hematite thin films by oxygen-deficient atmosphere. *J. Mater. Res.***30**, 3595–3604 (2015).
 37. Song, Y., Qin, S., Zhang, Y., Gao, W. & Liu, J. Large-scale porous hematite nanorod arrays: Direct growth on titanium foil and reversible lithium storage. *J. Phys. Chem. C***114**, 21158–21164 (2010).
 38. Li, M. *et al.* Facile Hydrothermal Synthesis of Three Dimensional Hematite Nanostructures with Enhanced Water Splitting Performance. *Electrochim. Acta***186**, 95–100 (2015).
 39. Rémazeilles, C. & Refait, P. On the formation of β -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments. *Corros. Sci.***49**, 844–857 (2007).
 40. Asenath-Smith, E. & Estroff, L. A. Role of Akaganéite (β -FeOOH) in the Growth of Hematite (α -Fe₂O₃) in an Inorganic Silica Hydrogel. *Cryst. Growth Des.***15**, 3388–3398 (2015).
 41. Kay, A., Cesar, I. & Grätzel, M. New benchmark for water photooxidation by nanostructured α -Fe₂O₃ films. *J. Am. Chem. Soc.***128**, 15714–15721 (2006).
 42. Sun, Q., Leng, W., Li, Z. & Xu, Y. Effect of surface Fe₂O₃ clusters on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation in water. *J. Hazard. Mater.***229-230**, 224–232 (2012).
 43. Carvalho, W. M. De & Souza, F. L. Recent advances on solar water splitting using hematite nanorod film produced by purpose-built material methods. *J. Mater. Res.***29**, 16–28 (2013).
 44. Nocera, D. Solar Energy for the Poor? (2009). at <http://www.chemistryviews.org/details/video/836545/Solar_Energy_for_the_Poor_-_Part_I.html>
 45. KMENT, Stepan *et al.* Photoanodes with Fully Controllable Texture: The Enhanced Water Splitting Efficiency of Thin Hematite Films Exhibiting Solely (110) Crystal Orientation. *ACS nano***7**, 7113-7123 (2015)
 46. CARVALHO-JR, Waldemir M.; SOUZA, Flavio L. Thermal enhancement of water affinity on the surface of undoped hematite photoelectrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells***144**, 395-404 (2016).
 47. JIA, Lichao *et al.* Fe₂O₃ Porous Film with Single Grain Layer for Photoelectrochemical Water Oxidation: Reducing of Grain Boundary Effect. *Advanced Materials Interfaces***3**, (2016).

8. APÊNDICE

8.1. PROTÓTIPO DA PEC

Em paralelo à síntese e análise dos filmes, um protótipo de PEC foi projetado e construído visando à melhor configuração possível para execução de medidas fotoeletroquímicas de diferentes materiais fotocatalíticos. Os primeiros desenhos são ilustrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

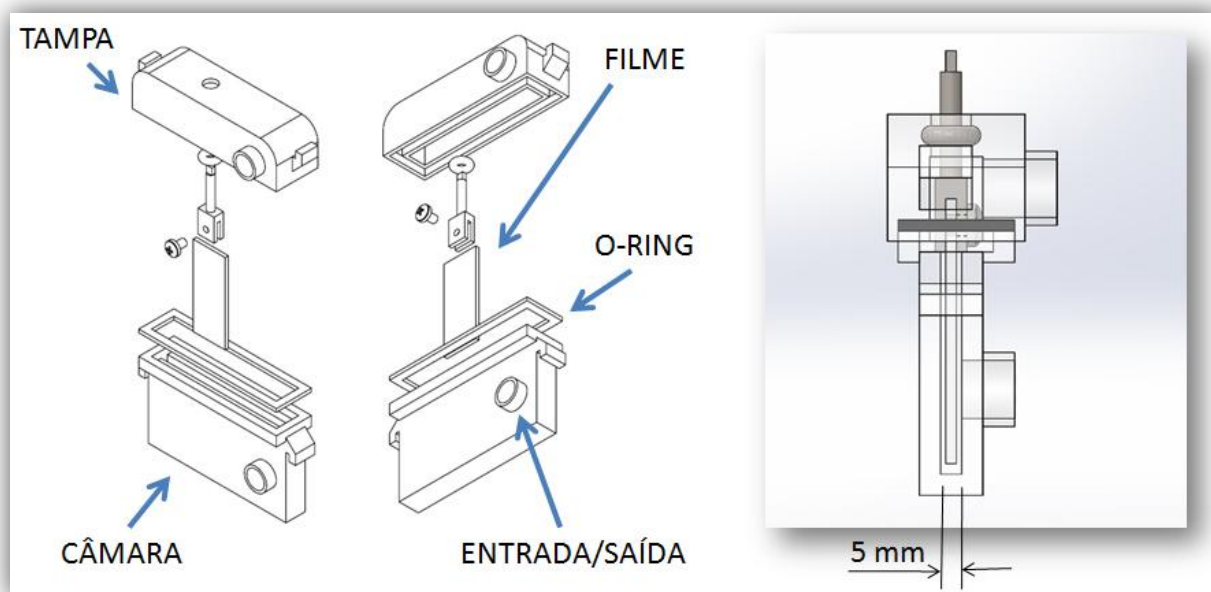


Figura 18: Primeiros desenhos realizados em Solidworks para produção da PEC.

A PEC foi projetada de maneira que o anodo fosse fixado e mergulhado no eletrólito para dar início à reação. O protótipo foi projetado com duas saídas tubulares: uma inferior para fluxo do eletrólito e uma superior para saída dos gases produzidos, assim duas celas idênticas poderiam ser anexadas através de tubos e conterem o cátodo e o anodo separadamente, produzindo hidrogênio e oxigênio em câmaras distintas. Como o protótipo seria usinado em Teflon[®], duas janelas de quartzo foram projetadas no corpo da PEC para permitir a passagem da luz e, para garantir que o caminho ótico através do eletrólito fosse reduzido, a PEC teve suas medidas encurtadas em relação às PECs convencionais (utilizadas anteriormente pelo grupo). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** exibem o projeto e o protótipo construído respectivamente.

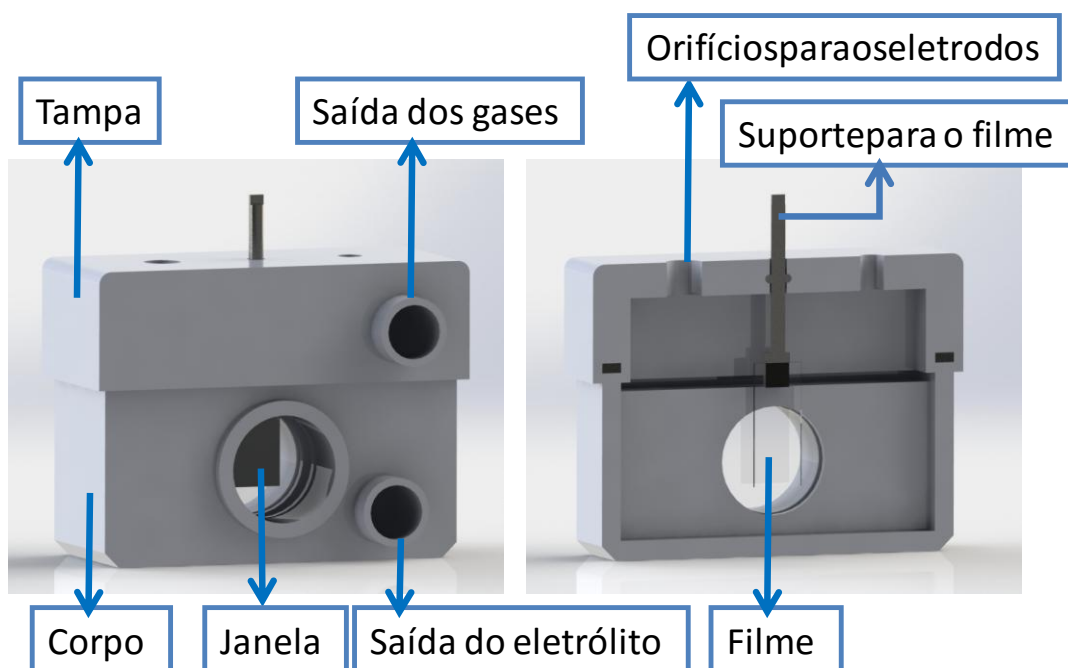


Figura 19: Representação da célula fotoeletroquímica projetada e seus elementos em corte.

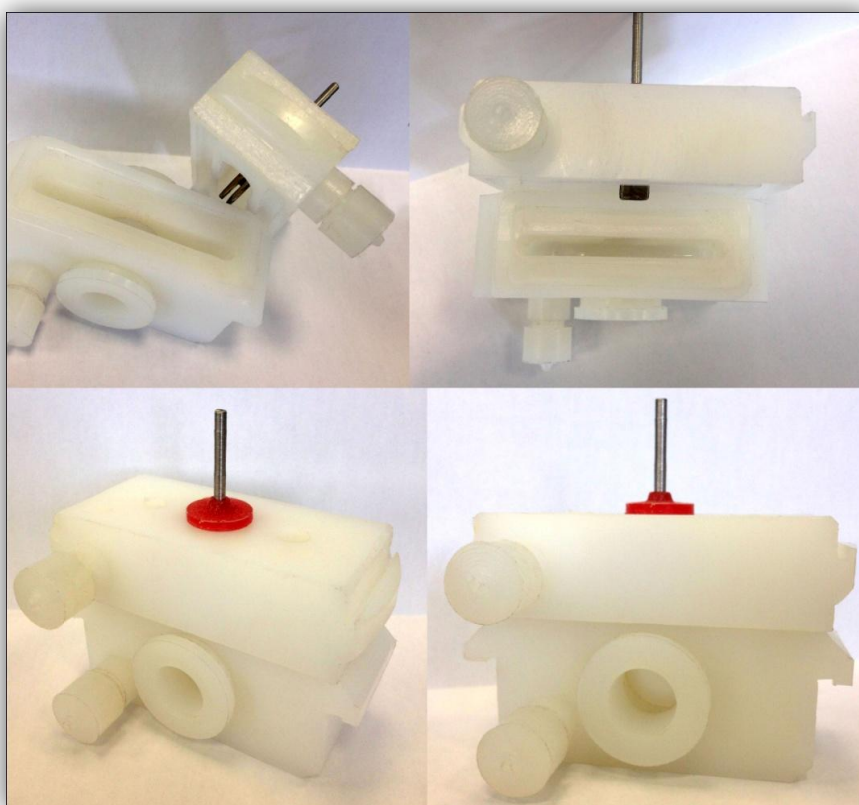


Figura 20: Protótipo de célula fotoeletroquímica confeccionado e montado. Os dutos de saída estão fechados com tampas do mesmo material.

Após finalizar a PEC, um estudo dos filmes de óxido de ferro foi realizado com o intuito de comparar a nova PEC com a convencional, avaliando a influência do caminho óptico percorrido pela Luz no desempenho fotoeletroquímico dos fotoanodos, exibidos na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

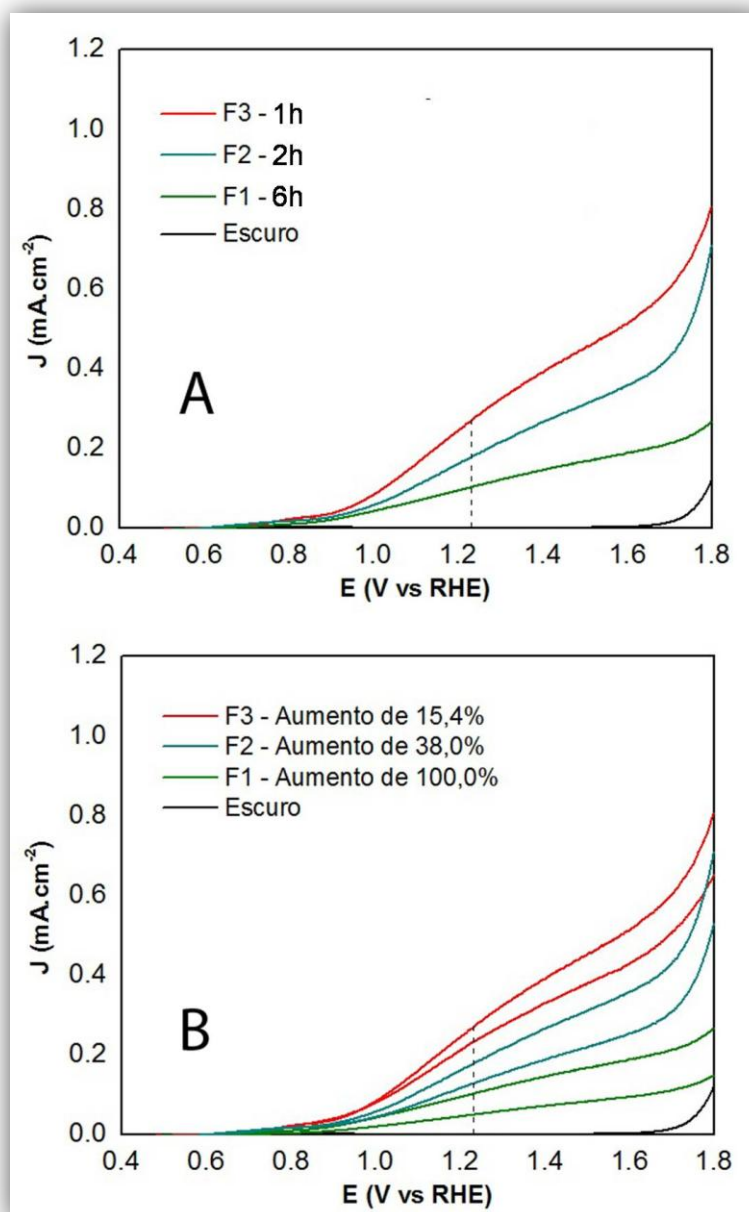


Figura 21: Comparação entre PECs utilizadas para aquisição das medidas. A - Medidas executadas na nova PEC construída. B - Comparação com a PEC convencional.

Notou-se um aumento na densidade de corrente dos filmes usando o novo protótipo de PEC em relação à PEC convencional, o que indica que as dimensões

da nova PEC podem favorecer o processo fotoeletroquímico. Esse fenômeno ocorre devido ao caminho ótico reduzido, o que reduz a quantidade de eletrólito que a luz deve permear para atingir o filme, reduzindo seu espalhamento.

Graças a esse efeito, todas as medidas deste trabalho foram feitas no novo protótipo com o intuito de reduzir ao máximo as perdas na intensidade da luz.

Nome	Tempo de síntese (h)	Atmosfera	Concentração de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{mol.L}^{-1})$	Fotocorrente em 1,23 V_{RHE}
F6Ax	6	ar	0,225	0,102 mA.cm^{-2}
F2Ax	2	ar	0,225	0,178 mA.cm^{-2}
F1Ax	1	ar	0,225	0,199 mA.cm^{-2}
F2Nx	2	N_2	0,225	0,269 mA.cm^{-2}
F1Nx	1	N_2	0,225	0,361 mA.cm^{-2}
F6Ay	6	ar	0,076	0,350 mA.cm^{-2}
F6Ny	6	N_2	0,076	0,442 mA.cm^{-2}
F2Ay	2	ar	0,076	0,877 mA.cm^{-2}
F2Ny	2	N_2	0,076	0,830 mA.cm^{-2}
F1Ay	1	ar	0,076	0,927 mA.cm^{-2}
F1Ny	1	N_2	0,076	0,936 mA.cm^{-2}