

Rafael Bento Serpa

**FILMES DE TiO_2 ELETROSSINTETIZADOS SOBRE ITO COM
APLICABILIDADE EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS E
FOTOVOLTAICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Luísa Sartorelli.

Co-orientadora: Profa. Dra. Françoise Toledo Reis

Florianópolis – SC
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Serpa, Rafael Bento

Filmes de TiO_2 eletrossintetizados sobre ITO com aplicabilidade em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas / Rafael Bento Serpa ; orientadora, Maria Luísa Sartorelli ; co-orientadora, Françoise Toledo Reis. - Florianópolis, SC, 2013.

130 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Fotoeletroquímica. 3. Eletrossíntese de Óxidos. 4. Dióxido de Titânio. I. Sartorelli, Maria Luísa. II. Reis, Françoise Toledo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

**Filmes de TiO₂ Eletrossintetizados sobre ITO com
Aplicabilidade em Células Fotoeletroquímicas e Fotovoltáicas**

Rafael Bento Serpa

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof^ª. Dr^ª. Maria Luisa Sartorelli
(UFSC - Orientadora)



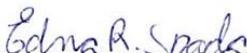
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



Prof^ª. Dr^ª. Maria Luisa Sartorelli
(UFSC - Presidente)



Prof. Dr. Thebano Emílio de Almeida Santos
(Membro externo) - CTI - Renato Archer



Dr^ª. Edna Regina Spada
(Membro externo) - USP



Prof. Dr. Antônio Nemer Kanaan Neto
(Membro titular) - FSC/UFSC

Prof^ª. Dr^ª. Marta Elisa Rosso Dotto
(Membro suplente) - FSC/UFSC

Dedico este trabalho a minha família.
Por eles, sinto que tudo que vivi até
hoje valeu muito a pena.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e à minha família, meu pai Bento Pedro Serpa, minha mãe Maria Lenir Serpa, meu irmão Roberto Bento Serpa e sua esposa Andresa Coelho Brum Serpa, à minha namorada Silvana de Souza Melo e aos meus sogros João e Rosi Melo. Com eles aprendi muito, não só no modo de ser, mas também nos conhecimentos que empreguei neste trabalho. Por eles faço o que for preciso para que sejam felizes.

Aos meus avós, por parte de pai, Pedro Teófilo Serpa e Carlota Maria Serpa, por parte de mãe, Waldir Vieira e Albertina Maria Vieira, por tornarem esse sonho possível.

A todos professores, que se dedicam realmente à profissão, principalmente, à minha orientadora Maria Luisa Sartorelli e minha co-orientadora Françoise Toledo Reis. Com elas aprendi coisas que nunca imaginei que pudesse entender e hoje esses conhecimentos fazem parte de minha vida.

Aos primos e amigos, que sempre estiveram comigo e quero que sempre estejam, alguns deles, Alex e Tiago Costa, Guilherme e Thiago Cristiano Vieira, Douglas Willian Alves, Robson e Rubson João de Oliveira, Marcos Correia e Vilson Domingos Martins, incluindo seus respectivos cônjuges. Confesso que em alguns momentos atrapalharam nos estudos, mas a paz de espírito que me proporcionaram me fazia voltar ao trabalho com força total.

Aos colegas (e amigos) de faculdade e de trabalho, alguns deles, Carlos Gentil Oro Lemos, Gabriella Lazai, Graziâni Candiotto, Jaqueline Feltz Alano, Luana Lacy Matos, Leandro Passos Figueiredo, Lucas Natálio Chavero, Nara Rubiano da Silva, Robson Lourenço Cavalcante, Vanessa Guarienti e Viviane Zurdo Costa, que tornaram os dias dentro da universidade, as viagens e os congressos mais interessantes e engraçados, com conversas e discussões sobre os mais variados temas.

Aos servidores que se encarregam das burocracias, tornando a pesquisa mais simplificada, especialmente ao Antonio Marcos Machado, Chefe de Expediente do Programa de Pós-graduação em Física.

Aos colegas que ajudaram com os equipamentos e medidas realizadas neste trabalho, Fabrício Luiz Fanta e Cristiani Silveira Campos, que sempre poderão contar comigo.

Ao INEO e à CAPES, pelo financiamento deste trabalho.

RESUMO

Desde a descoberta por Fujishima e Honda, em 1972, de que eletrodos de TiO_2 atuam como fotocatalisadores para a decomposição de água sob ação de luz ultravioleta, observa-se um enorme interesse da comunidade científica pela fotoatividade deste óxido semiconductor, levando a aplicações promissoras, tanto em dispositivos fotovoltaicos como fotocatalíticos. Este trabalho teve como objetivo principal a otimização da propriedade fotocatalítica de filmes de TiO_2 eletrossintetizados sobre substratos de ITO , variando os parâmetros de síntese. Os instantes iniciais do processo de eletrossíntese foram monitorados por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, análises de *EDS*, e perfilometria. Determinamos a eficiência do processo de eletrossíntese para vários potenciais e propusemos um modelo para explicá-lo. Com o intuito de caracterizar as propriedades fotocatalíticas do material produzido, construímos um sistema de medidas fotoeletroquímicas (*PEC*), que nos permitiu a otimização dos vários parâmetros de fabricação: potencial de eletrossíntese, espessura do depósito, temperatura de tratamento e taxa de resfriamento. A eficiência fotocatalítica para decomposição da água é proporcional à fotocorrente medida. As maiores densidades de fotocorrente foram obtidas para amostras eletrossintetizadas em potencial catódico de -1.05 V/SCE, com densidade nominal de carga de 640 mC/cm² e temperatura de tratamento a 600 °C, com as quais obtivemos $0,13$ % de eficiência total, num regime quase estacionário. Algumas medidas *PEC* foram realizadas com incidência de luz intermitente, de forma que os transientes de fotocorrente forneceram informações sobre o armadilhamento de cargas e a recombinação de pares elétron/buraco fotogerados. Para a obtenção de dados de fotocorrente espectral, montamos e automatizamos uma bancada para tais medidas ópticas. A eficiência espectral das amostras fabricadas se mostrou bastante suscetível aos parâmetros de síntese, revelando-se uma poderosa ferramenta para otimização de materiais fotovoltaicos e fotocatalíticos. Propusemos um modelo para explicar de forma integrada os resultados de absorvância óptica, fotocorrente, eficiência espectral, tratamento térmico e taxa de resfriamento. Pelo modelo proposto, a alta eficiência da amostra otimizada decorre de múltiplas transições eletrônicas, da banda de valência para níveis energéticos situados dentro do gap, e destes para a banda de condução, abrindo a possibilidade de realização de fotocatalise da água com luz visível.

Palavras-chave: eletrossíntese de óxidos, dióxido de titânio, *PEC*, fotocatalise, *DSSC*.

ABSTRACT

Since 1972, when Fujishima and Honda found out that TiO_2 electrodes are photocatalyzers for water decomposition under UV light incidence, the scientific community has witnessed an increased interest in the photoactivity of this oxide semiconductor, leading to promising applications in both photovoltaic and photocatalytic devices. The main goal of this work is to optimize TiO_2 films electrosynthesized on ITO substrates, regarding its photocatalytic properties, varying the synthesis parameters. The initial instants of the electrosynthesis process were monitored by both optical and scanning electron microscopy, *EDS* analysis and profilometry. We have determined the efficiency of the electrosynthesis process for different potentials and we have proposed a model to explain it. In order to characterize the photocatalytic properties of the produced material, we have assembled an experimental set-up for photoelectrochemical (*PEC*) measurements, which enabled us to optimize several fabrication parameters: electrosynthesis potential, thickness of the deposit, heating temperature and cooling rate. The photocatalytic efficiency for water decomposition is proportional to the measured photocurrent. The highest photocurrent density values were obtained for samples electrosynthesized at -1.05 V/SCE with a nominal charge density of 640 mC/cm² and thermally treated at 600 °C, which yielded 0.13 % total efficiency, in a quasi-stationary regime. *PEC* measurements conducted under chopped light gave us information about charge trapping and photogenerated electron/hole pair recombination. In order to obtain spectral photocurrent data, we have assembled and automated a bench for such optoelectronic measurements. The spectral efficiency of the produced samples was very sensitive to the synthesis parameters, revealing this to be a powerful tool for the optimization of photovoltaic and photocatalytic materials. We have proposed a model to explain in an integrated manner the results on the optical absorption and photocurrent measurements, spectral efficiency, heating treatment and cooling rate. In this model, the high efficiencies of the optimized sample is due to multiple electronic transitions from the valence band to energetic levels inside the gap, and from the last to the conduction band, opening the possibility of water photocatalysis with visible light.

Key-words: oxide electrosynthesis, titanium dioxide, *PEC*, photocatalysis, *DSSC*.

SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área
$B(H_2)$	Taxa de formação de hidrogênio
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
c	Velocidade da luz
CCD	Do inglês, <i>charge-coupled device</i>
$CdTe$	Telureto de cádmio
$CIGS$	Cobre-índio-gálio-selênio
DDD	Água bidestilada e deionizada
ddp	Diferença de potencial
$DSSC$	Do inglês, <i>dye-sensitized solar cell</i>
e^-	Elétrons
e^-/h^+	Par elétron/buraco
EDS	Do inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i>
E_F	Energia de Fermi
E_g	Energia de <i>gap</i>
EQE	Eficiência quântica externa
EQI	Eficiência quântica interna
f	Funcionalidade
F	Constante de Faraday
$f(E)$	Fator de Fermi
FTO	Do inglês, <i>fluorine-doped tin oxide</i>
$GaAs$	Arseneto de gálio
h	Constante de Planck
h^+	Buracos
H^+	Íon de hidrogênio
H_2	Hidrogênio molecular
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
$HOMO$	Do inglês, <i>highest occupied molecular orbital</i>
$h\nu$	Energia do fóton
$h\Omega$	Energia do fônon
I	Intensidade da radiação incidente
i	Corrente
ITO	Do inglês, <i>indium tin oxide</i>
J	Densidade de corrente
KNO_3	Nitrato de potássio

$LabSiN$	Laboratório de Sistemas Nanoestruturados
$LCME$	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
$LUMO$	Do inglês, <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
N_2	Nitrogênio molecular
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
O_2	Oxigênio molecular
OH^-	Íon hidroxila
Ox	Espécie oxidante
PEC	Fotoeletroquímica
PFC	Do inglês, <i>photofuel cell</i>
Q	Concentração
Re	Espécie redutora
S	Corante
S^*	Corante excitado
S^+	Corante carregado positivamente
SCE	Do inglês, <i>saturated calomel electrode</i>
SE	Do inglês, <i>secondary electron</i>
SHE	Do inglês, <i>standard hydrogen electrode</i>
T	Temperatura
Ti^{4+}	Íon de titânio
$TiO(OH)_2$	Oxi-hidróxido de titânio
TiO_2	Dióxido de titânio ou titânia
TiO^{2+}	Titanil
$TiOSO_4$	Oxisulfato de titânio
$UFSC$	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Luz ultravioleta
V	Potencial
V_B	Potencial devido ao entortamento das bandas de um semiconductor <i>built-in</i>
V_{bias}	Potencial aplicado
X	Substância fotodegradável
Z	Carga do íon metálico
$\alpha(\nu)$	Coefficiente de absorção
η_T e η_λ	Eficiência total e espectral
Φ	Função-trabalho
λ	Comprimento de onda

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades das fases bruquita, anatase e rutilo do TiO_2	36
Tabela 2 – Medidas da altura da LB (espessura) das amostras com densidade de carga nominal de 1280 mC/cm^2 ; os três valores são referentes à parte superior, central e inferior das amostras.	82

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Esquema simplificado dos níveis energéticos de átomos, moléculas, metais, semicondutores e isolantes. Na figura, são ilustrados os níveis BC e BV e o gap de energia. 32
- Figura 2 – À esquerda, a ilustração mostra uma transição eletrônica direta da BV para a BC , devido à absorção de um fóton com energia $h\nu$. À direita, a ilustração mostra uma transição eletrônica indireta da BV para a BC devido à absorção de um fóton incidente com energia $h\nu$ e de um fônon com energia $h\Omega$ (associado a um momento). Figura adaptada de [16]. 33
- Figura 3 – Estruturas cristalinas das fases anatase (a), rutilo (b), e bruquita (c). Os átomos de titânio se localizam no interior de cada octaedro, sendo rodeado por seis átomos de oxigênio, localizados nos vértices. Retirado de [14]. 35
- Figura 4 – Níveis energéticos do TiO_2 em diferentes pH 's em relação ao nível de vácuo e em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Fonte [22]. 37
- Figura 5 – Esquema de funcionamento de uma $DSSC$. A figura ilustra as BC e BV e E_F do sistema, as posições $HOMO$ e $LUMO$ do corante, o potencial redox do eletrólito e o potencial máximo que dispositivo pode fornecer. Os caminhos dos elétrons e dos buracos dentro do dispositivo são mostrados em linhas azuis e vermelhas, respectivamente. Adaptado de [3] e [26]. 40
- Figura 6 – Diagrama de carga do metal Z em função do pH da solução, indicando os domínios onde ocorre a formação de complexos aquo, hidroxido e oxo [33]. 46
- Figura 7 - Ilustração da variação do potencial em função do tempo (a) e da corrente em função do potencial (b) de uma voltametria cíclica. Em (b) é ilustrada uma voltametria cíclica de um processo reversível $Ox + ne \leftrightarrow Re$, caracterizada pelo pico de corrente catódica na ida do potencial e pelo pico de corrente anódica na volta do potencial. Figura adaptada de [28] para os nossos padrões. 49
- Figura 8 – Ilustração do processo da reação de quebra de uma molécula fotodegradável e criação de H_2 favorecidas pela atuação de um fotocatalisador (círculo cinza) agregado a um co-catalisador (círculo preto). X e X' representam a substância fotodegradável normal e oxidada respectivamente. Imagem adaptada de [6]. 50
- Figura 9 – Esquema de uma célula PEC . Adaptado de [22]. 51

Figura 10 – Diagramas de energia dos componentes da célula PEC (semicondutor ou ânodo, metal nobre ou cátodo e eletrólito) antes do contato galvânico (I), depois do contato galvânico (II), com incidência de luz no ânodo (c) e com um potencial anódico V aplicado no semicondutor. Figura adaptada de [22].	53
Figura 11 – Diagramas de energia dos componentes da célula PEC (semicondutor ou ânodo, metal nobre ou cátodo e eletrólito) com incidência de luz no ânodo (III) e com um potencial anódico V aplicado no semicondutor (IV). Figura adaptada de [22].	54
Figura 12 – Ilustração da montagem do eletrodo de trabalho	60
Figura 13 – Gráfico gerado no perfilômetro usado com um padrão de microscópio de força atômica com 100 nm de altura e período de 5 μm (em cima) e 100 nm de altura e período de 10 μm (em baixo). A linha vermelha tracejada indica uma referência na altura de 100 nm. ..	64
Figura 14 – Medidas de Absorbância das lâminas de ITO original (em preto) e tratadas termicamente a 400 (em vermelho) e 600 $^{\circ}\text{C}$ (em verde).	65
Figura 15 - Voltametrias cíclicas (20 mV/s) realizadas em diferentes eletrólitos: (I) 0,1 mol/L de KNO_3 deaerado (preto); (II) 0,1 mol/L de KNO_3 aerado (vermelho); (III) 0,1 mol/L de $\text{KNO}_3 + 0,03$ mol/L de H_2O_2 aerado (azul); (IV) 0,1 mol/L de $\text{KNO}_3 + 0,03$ mol/L de $\text{H}_2\text{O}_2 + 0,02$ mol/L de TiOSO_4 aerado (verde). Os pontos pretos indicam os potenciais onde as eletrossínteses dos filmes foram realizadas. As flechas curvas indicam o sentido da voltametria.	68
Figura 16 – Amperometrias (transientes de corrente) do eletrólito de KNO_3 (0,1 mol/L) aerado e do eletrólito de síntese. Os potenciais aplicados estão indicados na figura.	70
Figura 17 – Amperometrias referentes às eletrossínteses dos filmes nos diferentes potenciais As deposições foram interrompidas quando a densidade de carga registrada atingiu 1280 mC/cm^2 . As marcações indicam onde o estudo do início do processo de eletrossíntese foi feito e correspondem aos vales, aos picos e 25 segundos após o início do processo, para os três potenciais catódicos menores. A região demarcada com tracejado vermelho é mostrada na Figura 18.	71
Figura 18 – Amperometrias referentes às eletrossínteses dos filmes nos diferentes potenciais, destacando a evolução da corrente em tempos longos.	72

Figura 19 – Estimativa do <i>pH</i> instantâneo na superfície do eletrodo, decorrente do processo de redução.....	73
Figura 20 – Imagens de <i>MEV</i> dos instantes iniciais da eletrossíntese dos filmes de <i>TiO₂</i> . Nas colunas temos os potenciais de eletrossíntese e nas linhas o vale de corrente, o pico e 25 s após o início do processo. As numerações são referentes aos pontos marcados na Figura 17 e as densidades de carga nominal depositada encontram-se abaixo de cada imagem.	74
Figura 21 – Detalhe de uma região da imagem 1.1 da Figura 20, onde foram feitas duas medidas <i>EDS</i> , o ponto 1 de um <i>cluster</i> e o ponto 2 de uma região cinza escuro. Os dados evidenciam que os <i>clusters</i> contêm o elemento titânio em sua composição, ao contrário da região cinza escuro, onde este elemento não foi detectado.	75
Figura 22 – Imagens de microscopia óptica com ocular de 10 X e objetiva de 20 X de ampliação, das amostras eletrossintetizadas sob vários potenciais (colunas) e com cargas (linhas) de 80, 106, 320, 640 e 1280 mC/cm ² . As cores das bordas das figuras representam as cores utilizadas no gráfico de medidas de perfilometria apresentadas na Figura 23.....	76
Figura 23 – Perfilometria das amostras da Figura 22, onde o potencial de eletrossíntese está referenciado no canto superior direito de cada gráfico. As densidades de cargas nominais são: 1280 mC/cm ² (preto), 640 mC/cm ² (vermelho), 320 mC/cm ² (verde) e 160 mC/cm ² (azul). Os valores da legenda à esquerda indicam a linha de base estimada (<i>LB</i>) e a média calculada (<i>M</i>) da altura das amostras (valores em nm).	78
Figura 24 – Espessura, <i>LB</i> , das amostras em função da densidade de carga depositada, para diferentes potenciais de eletrossíntese.....	79
Figura 25 – Eficiência do processo de eletrossíntese do <i>TiO₂</i> (espessura experimental pela espessura teórica), para diferentes potenciais de eletrossíntese.	79
Figura 26 – Ilustração dos filmes de <i>TiO(OH)₂</i> eletrossintetizados sobre <i>ITO</i> em três tempos diferentes: inicialmente o filme cresce pelas bordas, num tempo intermediário cobre toda a área eletroativa e posteriormente começa a crescer um depósito espesso na parte inferior.	80
Figura 27 - Perfilometria da amostra eletrossintetizada no potencial de -1,05 V/SCE, com densidade de carga nominal 640 mC/cm ² . Em preto, a amostra normal assim produzida e em vermelho, após o teste da fita adesiva.	81

Figura 28 – pH em função da distância do eletrodo de trabalho. As linhas mostram três instantes após o início do processo de eletrossíntese.....	83
Figura 29 – Fotovoltamogramas dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais (colunas), com diferentes densidades de cargas nominais (linhas) e tratados termicamente nas temperaturas 400 °C (em vermelho) e 600 °C(em preto). Os fotovoltamogramas partiram de -0,7 V/SCE até 1,2 V/SCE (abscissas) na taxa de 2 mV/S, iluminadas com uma lâmpada de xenônio de 150 W chopeada na frequência de 0,05 Hz. Antes da primeira medida foi borbulhado N_2 por 30 min, entre as medidas, borbulhado N_2 por 5 min e durante as medidas o gás se manteve com fluxo constante na superfície do eletrólito.	86
Figura 30 – Primeira coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese -0,950 V/SCE.....	88
Figura 31 – Segunda coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese -0,975 V/SCE.....	89
Figura 32 – Terceira coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese -1,000 V/SCE.....	90
Figura 33 – Quarta coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese -1,050 V/SCE.	91
Figura 34 – Quinta coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese -1,100 V/SCE.	92
Figura 35 – Fotovoltamogramas das amostras tratadas termicamente em 400 °C (cima) e 600 °C (baixo) feitos com as amostras “otimizadas”. Os gráficos evidenciam as diferenças entre as temperaturas e a taxa de resfriamento dos tratamentos térmicos.	94
Figura 36 – Influência da temperatura do tratamento térmico na formação dos cristalitos e na estrutura de bandas do semicondutor.....	97
Figura 37 – Fotovoltamogramas de amostras tratadas a 600 °C. A medida de cima (preto) foi feita com o eletrólito a 29 °C e a medida de baixo (vermelho) foi feita com o eletrólito entre 6 e 11 °C.	98
Figura 38 – Detalhes dos dois fotovoltamogramas da Figura 37, em três intervalos diferentes de potenciais, correspondendo ao início (esquerda), meio e fim (direita).....	99
Figura 39 - Fotoamperometria feita sob potencial constante de 1,0 V/SCE.	100

Figura 40 – Dados de eficiência da célula produzida em função do potencial aplicado, relativo às amostras “otimizadas” tratadas a 600 °C (azul) e 400 °C (verde).....	101
Figura 41 – Dados de absorvância obtido dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados sobre <i>ITO</i> nos potenciais catódicos mostrados nos canto superiores de cada gráfico. As densidades de cargas nominais são mostradas no canto superior direito da figura. Os quatro gráficos estão em escala horizontal e vertical.	103
Figura 42 – Dados de absorvância de amostras com densidade de carga 640 mC/cm^2 , à esquerda tratadas termicamente a 400 °C e à direita amostras tratadas termicamente a 600 °C. A legenda indica a relação de potenciais de eletrossíntese e espessuras <i>LB</i>	104
Figura 43– Os gráficos à esquerda mostram medidas de eficiência espectral. Os gráficos à direita mostram dados de absorvância.	106
Figura 44 – Dados de eficiência espectral comparando potenciais de eletrossíntese (cores), temperatura de tratamento térmico (círculos cheios e vazios), e densidade de carga depositada nos filmes. Entre parêntesis estão os valores de espessura <i>LB</i>	107
Figura 45 – Acima, transientes de fotocorrente em função do tempo com potencial aplicado de 0,4 V/SCE medido entre o fotoânodo (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência. Essas medidas foram feitas com as amostras que apresentaram os melhores resultados nos cálculos de eficiência espectral e a nossa amostra “otimizada” (triângulos verdes cheios). Abaixo, medidas de eficiência espectral e de absorvância já apresentados anteriormente. A legenda do primeiro gráfico está em concordância com os outros dois.	108
Figura 46 – Imagem da célula fotoeletroquímica projetada neste trabalho, mostrando à esquerda o detalhe dos eletrodos e à direita a célula montada.	123
Figura 47 – Aparato experimental para medidas <i>PEC</i> , projetado neste trabalho.	124
Figura 48 – Imagens do sistema e das três faces programa de automação implementado deste trabalho, configuração e calibração, medida $i \times V$ e medida de eficiência espectral, respectivamente (de cima para baixo).....	128

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	31
2.1	SEMICONDUCTORES – TiO_2	31
2.1.1	Absorção óptica dos semicondutores	33
2.1.2	O óxido semiconductor TiO_2	34
2.2	CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.....	37
2.2.1	Células de Primeira e Segunda Geração	37
2.2.2	Células de terceira geração.....	38
2.2.2.1	As células solares orgânicas.....	39
2.2.2.2	As <i>DSSC</i>	39
2.3	CONCEITOS DE ELETROQUÍMICA	41
2.3.1	Síntese eletroquímica	41
2.3.2	Potencial de equilíbrio	43
2.3.3	Eletrogeração de base	43
2.3.4	Química de sol-gel: conceitos básicos [33].....	44
2.3.4.1	Hidrólise.....	45
2.3.5	A célula eletroquímica	46
2.3.6	Métodos Eletroquímicos	47
2.3.6.1	Voltametria linear	47
2.3.6.2	Voltametria Cíclica	48
2.3.6.3	Método de deposição potencioestática.....	49
2.4	CONCEITOS DE FOTOELETROQUÍMICA.....	49
2.4.1	Células fotoeletroquímicas	50
2.4.2	Representação do diagrama de energias da célula <i>PEC</i>	52
2.4.3	Produção de eletricidade com células <i>PEC</i>	55
2.4.4	Medida de eficiência das células <i>PEC</i>	56

2.4.4.1	Modelos para o calculo da eficiência de uma célula <i>PEC</i>	56
2.4.4.1.1	<i>Eficiência quântica externa</i>	57
2.4.4.1.2	<i>Eficiência quântica interna</i>	57
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	59
3.1	ELETROSSÍNTESE	59
3.2	TRATAMENTO TÉRMICO	60
3.3	MEDIDAS FOTOELETROQUÍMICAS	61
3.4	CÁLCULO DE EFICIÊNCIA ESPECTRAL	62
3.5	MICROSCOPIA ÓPTICA	62
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	63
3.7	PERFILOMETRIA	63
3.8	ABSORÇÃO ÓPTICA	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS	67
4.1.1	Eletrossíntese	67
4.1.1.1	Estudo do Processo Inicial de Eletrossíntese	69
4.1.1.2	Definição dos potenciais e das cargas a serem usadas nas amostras	75
4.1.2	Perfilometria	77
4.1.3	Modelo proposto para explicar o mecanismo de eletrossíntese dos filmes de TiO_2	82
4.1.4	Tratamento Térmico	84
4.2	CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DOS FILMES DE TITÂNIA	85
4.2.1	Medidas PEC	85
4.2.1.1	Medidas <i>PEC</i> para amostras otimizadas	94
4.2.1.2	Eficiência da Célula <i>PEC</i> – <i>EQE</i>	100
4.3	MEDIDAS ÓPTICAS E EFICIÊNCIA ESPECTRAL	103

4.3.1	Medidas de Absorção Óptica	103
4.3.2	Medidas de eficiência espectral	105
4.3.2.1	Modelo Alternativo	109
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE I – BANCADA DE MEDIDAS FOTOELETROQUÍMICAS	123
	APÊNDICE II – BANCADA DE MEDIDAS DE EFICIÊNCIA ESPECTRAL	127

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as principais formas de produção de energia ainda se baseiam na queima de derivados de petróleo ou de carvão e na produção de eletricidade com as usinas hidrelétricas, termoelétricas e nucleares. Todas essas fontes de energia, no entanto, são geradoras de grandes problemas ambientais. Por exemplo, para a construção de uma usina hidrelétrica é necessário inundar uma grande área de terra, resultando num importante impacto para a fauna e flora dos locais inundados. Com o crescente esgotamento dos campos petrolíferos existentes, têm-se intensificado a exploração de jazidas em águas profundas, que vez ou outra ocasionam vazamentos catastróficos, ou a extração de gás natural de campos de xisto betuminoso por fraturamento hidráulico, com danos ambientais ainda por serem devidamente avaliados. Além disso, as queimas de carvão e dos derivados de petróleo geram resíduos poluentes e gases geradores do efeito estufa, responsáveis pelo aumento da temperatura média atmosférica do planeta.

Os motivos elencados acima fomentam o interesse em novas fontes energéticas, as quais precisam ser renováveis e ambientalmente amigáveis. A produção de energia elétrica por células fotovoltaicas vem se destacando como alternativa viável para substituir em parte as fontes listadas acima, uma vez que gera poucos resíduos, originados somente no momento da produção e no posterior descarte dos dispositivos. Os painéis solares, onde as células são montadas, podem ser instalados nos mais variados locais, como telhados de casas e prédios, lugares onde não existe rede elétrica, etc. Além disso, a proximidade das fontes geradoras com sítios consumidores diminui as perdas causadas pela condução de eletricidade a grandes distâncias. Isso reduz o custo energético, sendo mais um atrativo às fontes de energia que podem ser implementadas em pequenas escalas, como é o caso dos painéis solares.

A história dos dispositivos fotovoltaicos iniciou-se em 1839, com o físico francês Alexandre Edmond Becquerel, que a partir de experimentos com eletrodos e eletrólitos observou o fenômeno de conversão de energia luminosa em eletricidade. Em 1883, Charles Fritts descreve as primeiras células solares feitas a partir de *wafers* de selênio. Já em 1905, Albert Einstein publica seus trabalhos teóricos sobre o efeito fotoelétrico. Quase cinquenta anos depois, em 1954, os laboratórios Bell apresentam a primeira célula solar de alta potência e pouco tempo depois as células fotovoltaicas passaram a ser comercializadas. Os dispositivos de primeira geração se baseiam principalmente na junção “*p-n*” de *wafers* de silício com alta

cristalinidade, que torna o custo de produção destas células muito alto. Cálculos teóricos termodinâmicos [1] mostram que essas células de junção “*p-n*” podem alcançar um máximo de eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica em torno de 30 %, embora experimentalmente tenha se alcançado em torno de 25 % de eficiência [2]. Os dispositivos de segunda geração se baseiam em filmes finos de silício amorfo ou policristalino, *CIGS*, *CIS*, *CdTe*. Dentre esses se destaca a célula à base de *GaAs*, que possui eficiência superior à do silício. Seu custo elevado, no entanto, restringe seu uso a aplicações especiais de pequena escala, onde o custo não é relevante, tais como no setor aeroespacial.

A terceira geração de células solares é baseada em células sensibilizadas por corante (*DSSC*, do inglês, *dye-sensitized solar cell*), nas células de heterojunção de camadas orgânicas e inorgânicas (os chamados sistemas híbridos) e nas células puramente orgânicas. Nessas células, há a possibilidade de se combinar diferentes tipos de materiais, que permitem um maior aproveitamento do espectro solar. Elas oferecem a perspectiva de fabricação de baixo custo e apresentam características atraentes que facilitam a sua entrada no mercado [3]. Um grande impulso surgiu com os trabalhos de O'Regan, *et al.*, 1991 [4], que produziram uma célula de heterojunção composta por um filme de dióxido de titânio (TiO_2) (semicondutor do tipo “*n*”), um corante a base de rutênio (responsável por absorver luz e injetar elétrons na banda de condução do TiO_2), e um eletrólito (responsável por regenerar o corante), dispostos nesta ordem entre eletrodos. Neste trabalho, as eficiências de conversão chegavam a 7,9 % [4], sendo que eficiências de 12,3 % [5] já foram reportadas para as *DSSC*.

Outra forma de produção de energia limpa e renovável é obtida com o hidrogênio molecular (H_2), que pode ser utilizado em células de combustível para geração de eletricidade, gerando, como resíduo da combustão, somente água. Para isto, a geração de H_2 também deve ser ambientalmente amigável. A princípio, o H_2 pode ser obtido a partir da eletrólise da água, que ocorre com potencial acima de 1,23 V [6] aplicado entre dois eletrodos imersos em um eletrólito aquoso. No entanto, este método não é muito atrativo, pois o custo da eletricidade utilizada neste processo torna a produção de H_2 inviável. Em 1972, porém, Fujishima *et al.* [7] descobrem a propriedade fotocatalítica do TiO_2 . Esse semicondutor, quando excitado com luz ultravioleta (*UV*), que pode ser obtida com a luz do sol, favorece condições para que a decomposição da água aconteça em potenciais muito abaixo dos 1,23 V

[6]. Isso reduz o gasto energético, tornando viável o método de produção de H_2 a partir da água.

A descoberta de Fujishima *et al.* [7] despertou um forte interesse na comunidade científica pela fotoatividade deste material. Desde então, a aplicação de TiO_2 em dispositivos se disseminou por diversas áreas, tanto por suas propriedades fotocatalíticas, exploradas no tratamento de poluentes, como em células solares de terceira geração [3] e ainda por apresentar atividade antimicrobiana [8]. Além disso, o TiO_2 também é usado como pigmento branco na indústria de tintas.

A maioria das células fotoeletroquímicas e dispositivos fotovoltaicos são baseados no óxido semicondutor TiO_2 . O interesse por esse material vem do fato deste ser estável na maioria dos ambientes químicos [6], além de ser facilmente sintetizado por várias rotas. Chen *et al.* (2007) [9] elencam 15 métodos de preparação do TiO_2 , entre as mais variadas técnicas, que vão desde o método de sol-gel até a deposição por vapor químico. Dentre elas destacamos a técnica de eletrossíntese [10] [11], por ser de baixo custo e fácil implementação, além de permitir o controle preciso dos parâmetros de fabricação e espessura do depósito formado. No caso específico do TiO_2 dados da literatura indicam que a técnica de eletrossíntese aquosa a partir de oxissulfato de titânio ($TiOSO_4$) gera depósitos amorfos de oxihidróxido de titânio ($TiO(OH)_2$), que após tratamento térmico resultam em titânia nanocristalina da fase anatase, com tamanhos de cristalitos da ordem de 25 nm [10].

Baseados no trabalho de Karuppuchamy *et al.* (2002) [10] e com vistas à produção de células solares híbridas nanoestruturadas, iniciamos, no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (*LabSiN*) a produção de filmes de TiO_2 a partir da eletrossíntese catódica sobre substratos de *ITO* (do inglês, *indium tin oxide*). Em contraposição aos trabalhos da literatura, que dão grande ênfase à produção de material nanocristalino, optou-se por trabalhar com tratamentos térmicos mais longos com o intuito de melhorar a cristalinidade do material [12]. Os resultados obtidos até então mostraram a presença de duas fases cristalinas, anatase e bruquita, com tamanho médio de cristalito em torno de 50 nm. Além disso, observou-se que a relação entre as fases se altera em função do potencial de eletrossíntese e temperatura de tratamento [12] [13].

A continuidade do trabalho exigia a caracterização optoeletrônica do material fabricado. Como se sabe, o fenômeno que confere as propriedades optoeletrônicas e fotocatalíticas da titânia consiste na criação de pares elétron/buraco (e^-/h^+) por absorção de fótons. Essa

energia pode ser utilizada eletricamente (em células solares) ou quimicamente (em fotocatalise) [14].

A investigação do processo fotoinduzido de transferência de carga utiliza, em geral, técnicas transientes, como, por exemplo, a espectroscopia ultrarrápida resolvida no tempo (que acompanha a absorção dos fótons pelo material) ou a fotoeletroquímica (que mede o quanto da energia luminosa se transformou em corrente elétrica). Esta última técnica se vale do mesmo arranjo experimental utilizado na síntese eletroquímica, ou seja, eletrodos e cuba eletrolítica, acrescidos, logicamente, de uma fonte de excitação luminosa.

Este trabalho de mestrado teve como primeiro objetivo a construção de um sistema de medidas fotoeletroquímicas, que permitisse a caracterização optoeletrônica dos materiais fabricados no laboratório. Além disso, em continuação ao trabalho desenvolvido previamente, tinha-se como meta obter uma compreensão maior dos estágios iniciais do processo da eletrossíntese de TiO_2 e sua influência nas propriedades optoeletrônicas do filme produzido.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo inicial a compreensão do processo de eletrossíntese de filmes de TiO_2 sobre substratos de ITO , que foram eletrossintetizados da mesma forma que os trabalhos anteriores citados acima, a partir da referência [10]. Com isso, podemos estudar a fotoatividade desses filmes numa célula fotoeletroquímica (construída também neste trabalho) a partir da propriedade de fotocatalise do TiO_2 . Medidas optoeletrônicas com incidência de comprimentos de onda monocromáticos também foram feitas, onde a montagem e automação do sistema de medidas também faz parte dos objetivos deste trabalho. Assim, podemos otimizar os filmes produzidos quanto a sua fotoatividade com relação aos parâmetros de síntese (potencial de eletrossíntese, carga depositada e temperatura de tratamento). De forma que buscamos correlacionar os dados obtidos com caracterizações morfológicas e estruturais das amostras.

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos. Na Introdução apresentam-se as motivações e objetivos do trabalho. O segundo capítulo aborda os fundamentos teóricos necessários para o entendimento do tema. Os procedimentos experimentais são descritos no terceiro capítulo. Segue-se um capítulo dedicado à apresentação dos resultados e sua interpretação. O último capítulo apresenta as conclusões e considerações finais, bem como as perspectivas futuras. Por fim, os apêndices descrevem as bancadas experimentais construídas neste trabalho responsáveis por grande parte dos dados apresentados.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nas seções deste capítulo, serão apresentados os conceitos fundamentais para a compreensão das medidas experimentais realizadas nesta dissertação.

2.1 SEMICONDUTORES – TiO_2

As propriedades optoeletrônicas de um material estão fortemente correlacionadas com o diagrama de energias que descreve o sistema. Num sistema constituído de um átomo, apesar de existirem infinitos níveis de energia possíveis, somente alguns níveis são ocupados. Quando alguns átomos se combinam formando moléculas, há o desdobramento dos níveis de energia, porém, a distribuição destes estados ainda pode ser considerada discreta. Neste caso, o nível energético mais baixo desocupado é chamado de *LUMO* (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*), já o nível energético mais alto ocupado é chamado de *HOMO* (do inglês, *highest occupied molecular orbital*). Num sólido, o sistema apresenta da ordem de 10^{23} átomos, o que faz seus níveis energéticos se superporem, resultando numa distribuição contínua de estados (bandas de energia) [15].

À temperatura do zero absoluto, o contínuo de níveis energéticos ocupados por elétrons é chamado banda de valência (*BV*). Assim, o nível mais alto ocupado é chamado de borda da *BV* e equivale ao *HOMO* das moléculas. Por outro lado, o contínuo de níveis energéticos desocupados é chamado de banda de condução (*BC*), de forma que o nível mais baixo da banda de condução é chamado de borda da *BC* e equivale ao *LUMO* das moléculas [16].

Quando a diferença de energia entre a borda da *BC* e a borda da *BV* de um material é infinitesimal ou inexistente, ele é considerado um metal, portanto, este deve apresentar boa condutividade elétrica (ver Figura 1). A diferença entre as bordas da *BC* e *BV* de um dado material, é chamada banda de energia proibida, ou *gap*, cujo valor é chamado de energia de *gap* (E_g). Se o material apresenta um *gap* pequeno, ele é considerado um semiconductor, de forma que sua resistividade à temperatura ambiente fica na faixa entre 10^{-2} e $10^9 \Omega\text{cm}$ [16]. Neste caso, a resistividade cai acentuadamente com a temperatura, pois, com a energia térmica absorvida, os elétrons podem elevar seus níveis energéticos para a *BC* e, assim, contribuir para a condutividade elétrica [16]. Além disso, tanto os elétrons excitados como os buracos deixados por eles na *BV*, podem contribuir para a condução. Os portadores de carga gerados desta forma são chamados de intrínsecos [16]. Quando o

gap do material é muito grande, ele é considerado um isolante. À temperatura do zero absoluto, a maioria dos semicondutores é isolante [16].

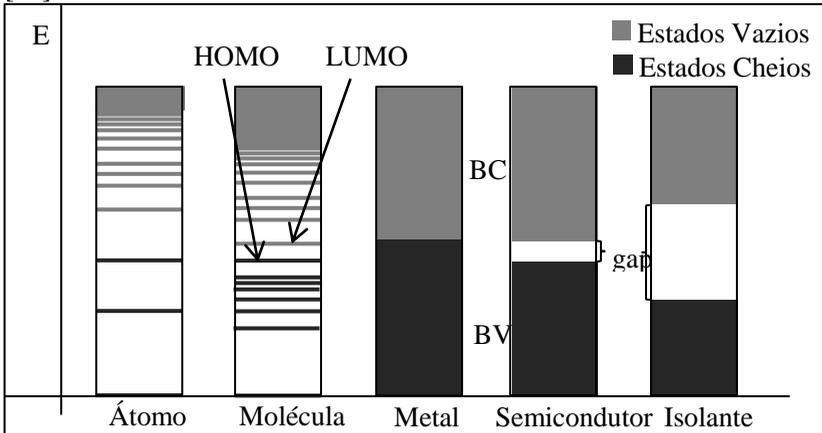


Figura 1 – Esquema simplificado dos níveis energéticos de átomos, moléculas, metais, semicondutores e isolantes. Na figura, são ilustrados os níveis BC e BV e o gap de energia.

Um semicondutor de alta pureza apresenta condutividade intrínseca. Por outro lado, os semicondutores de menor grau de pureza apresentam condutividade extrínseca associada a tais impurezas [16]. Tanto impurezas como imperfeições da rede alteram drasticamente as propriedades elétricas dos semicondutores. Nos semicondutores compostos, como o TiO_2 , as deficiências estequiométricas dos componentes se comportam como impurezas. Os semicondutores que apresentam essas deficiências são conhecidos como semicondutores deficitários [16].

Tais impurezas e imperfeições podem criar níveis energéticos dentro da banda de energia proibida [16]. Quando esses níveis energéticos são criados próximos à BC , os elétrons que ocupam esses níveis apresentam maior probabilidade de serem excitados. No entanto, os buracos deixados ficam aprisionados e não contribuem para a condução. Sendo assim, o semicondutor conduzirá preferencialmente elétrons, de forma que é chamado de semicondutor do tipo “ n ”. Por outro lado, se os níveis energéticos são criados próximos à BV , o semicondutor conduzirá preferencialmente buracos, de forma que é chamado de semicondutor do tipo “ p ” [16].

Um conceito importante é o do nível de Fermi. A probabilidade de um estado de energia estar ocupado é chamada de fator de Fermi ($f(E)$). À temperatura do zero absoluto, todos os estados com energias abaixo da energia de Fermi (E_F) estão ocupados. Para temperaturas maiores que 0 K, alguns elétrons serão excitados até níveis energéticos acima do nível de Fermi, devido à energia térmica recebida do meio. O fator de Fermi $f(E)$ obedece à estatística de Fermi-Dirac, portanto, a definição de E_F a uma temperatura qualquer, é dada por aquela correspondente à probabilidade de ocupação igual a $1/2$ [16]. No caso dos semicondutores, a E_F encontra-se entre a BC e a BV . Quando um dado semiconductor é do tipo “ n ”, a E_F está localizada mais próxima de sua BC . Em contrapartida, se o semiconductor é do tipo “ p ”, a E_F está localizada mais próxima de sua BV .

2.1.1 Absorção óptica dos semicondutores

Um feixe de luz monocromático incidindo num material pode ser transmitido, refletido ou absorvido. Esses fenômenos podem nos revelar informações sobre a estrutura de bandas de um semiconductor. Quando incidimos fótons com energias próximas à E_g num material semiconductor, elétrons podem ser excitados da BV para a BC , resultando em transições, nos quais o fóton incidente é absorvido pela rede. Essas transições podem ocorrer de duas formas distintas, direta ou indiretamente [16], conforme ilustrado na Figura 2.

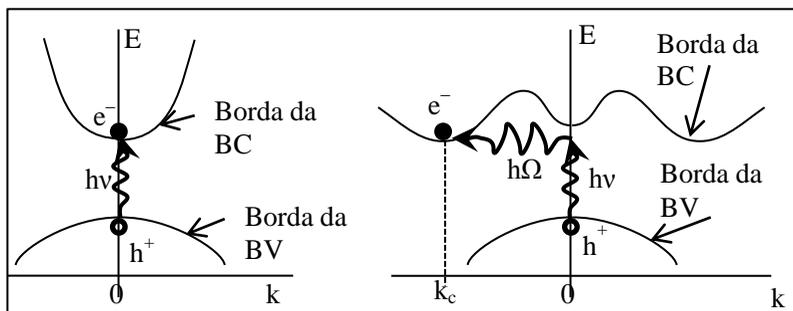


Figura 2 – À esquerda, a ilustração mostra uma transição eletrônica direta da BV para a BC , devido à absorção de um fóton com energia $h\nu$. À direita, a ilustração mostra uma transição eletrônica indireta da BV para a BC devido à absorção de um fóton incidente com energia $h\nu$ e de um fônon com energia $h\Omega$ (associado a um momento). Figura adaptada de [16].

Se houver uma transição direta em um semiconductor, um fóton é absorvido criando pares e^-/h^+ . Neste caso, o valor do limite inferior de $h\nu$ que pode produzir transições diretas é a largura do *gap* do material, ou seja, $h\nu = E_g$ [16]. Quando há uma transição indireta, um fônon com frequência Ω , ativado pela energia térmica do semiconductor, pode ser absorvido juntamente com o fóton incidente. Este fônon transfere momento ao elétron, necessário para satisfazer a conservação de momento no caso da borda da *BC* e a borda da *BV* estarem separadas por um vetor de onda k_c , possibilitando assim, tais transições. Também pode haver a possibilidade do fóton absorvido criar um fônon com vetor de onda $-k_c$ e frequência Ω . Desta forma, a conservação de momento também é satisfeita, porém agora, o limiar inferior de energia do fóton que possibilita transições indiretas é $h\nu = E_g + h\Omega$ [16].

Para obter uma estimativa da E_g de um semiconductor, um método muito utilizado é o proposto por Tauc [17]:

$$\alpha(\nu) = C \frac{(h\nu - E_g)^\gamma}{h\nu} \quad (1)$$

onde $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção em função da frequência da onda incidente, C é uma constante, h é a constante de Planck e E_g é a energia do *gap*. Para transições diretas, $\gamma = 1/2$ e para transições indiretas $\gamma = 2$. Ao construir o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ em função de $h\nu$, observa-se um regime linear na região *UV* do espectro eletromagnético, que indica o início da absorção óptica do material. A extrapolação desse regime linear para o eixo das abscissas fornece uma estimativa do valor de E_g de um semiconductor. No entanto, quando o material estudado apresenta mais de uma fase cristalina, provavelmente não haverá somente uma única borda de absorção, dificultando a estimativa de E_g .

2.1.2 O óxido semiconductor TiO_2

O TiO_2 cristalino (titânia) é um óxido semiconductor de *gap* grande, que se apresenta na natureza em três fases cristalinas mais frequentes: bruquita (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutilo (tetragonal) [18]. A estrutura dessas fases pode ser descrita em função de octaedros [14], em cujo centro estão situados os átomos de titânio e nos vértices os átomos de oxigênio. Ou seja, cada átomo de titânio é rodeado por seis átomos de oxigênio. As fases cristalinas mencionadas acima diferem entre si pelas distorções e pelos padrões de empacotamento desses octaedros, como pode ser observado na Figura 3.

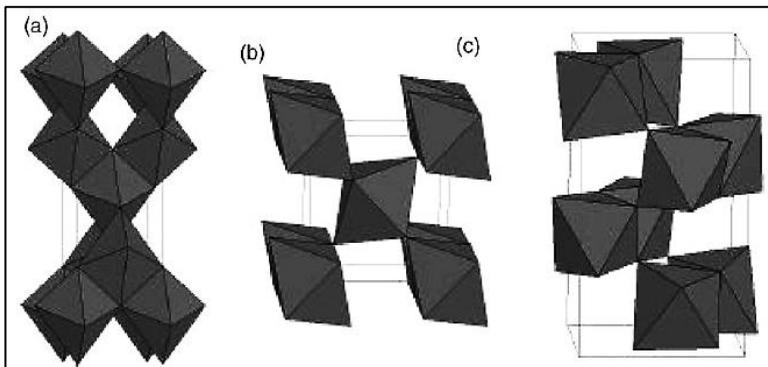


Figura 3 – Estruturas cristalinas das fases anatase (a), rutilo (b), e bruquita (c). Os átomos de titânio se localizam no interior de cada octaedro, sendo rodeado por seis átomos de oxigênio, localizados nos vértices. Retirado de [14].

Cada uma destas fases apresenta propriedades físicas e químicas diferentes, devido às diferenças nas células unitárias e, portanto, no grau de empacotamento em cada caso. A fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, no entanto os métodos de preparação em solução geralmente favorecem a fase anatase. Estas observações são atribuídas basicamente a dois efeitos: energia da superfície e química de solução. Relata-se na literatura que, em dimensões muito reduzidas (nanoescala), a sequência de transformação entre as três fases do TiO_2 depende tanto do tamanho das partículas como do pH , pois as energias livres destas fases estão suficientemente próximas entre si, de modo que possam ser revertidas por pequenas diferenças na energia de superfície [19]. A maioria dos métodos de preparação de titânia produzem anatase, rutilo, ou uma mistura delas, e por isso estas fases são as mais utilizadas em aplicações e estudadas em processos fotocatalíticos. Já a fase bruquita tem sido mais raramente estudada, principalmente devido à dificuldade de sua obtenção na forma pura. No entanto, existem trabalhos que mostram que a sua atividade fotocatalítica é alta em comparação com a das outras duas fases [20]. Para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, a fase anatase é geralmente a mais desejada do que a fase rutilo, porque apresenta mobilidade eletrônica maior, constante dielétrica mais baixa, menor densidade volumétrica e temperatura de cristalização menor [14] [21] (ver Tabela 1).

Em relação às suas propriedades ópticas, nas fases rutilo e anatase, as excitações eletrônicas são devidas principalmente a transições indiretas. Em contrapartida, quanto à fase bruquita, não há um

consenso se a resposta óptica é dominada por transições diretas ou indiretas. Reyes-Coronado, *et al.*, 2008 [18] citam alguns valores de E_g relativos às transições diretas e indiretas destas três fases cristalinas, que também estão apresentadas na Tabela 1. Na Figura 4, são mostrados os diagramas de energia próximos ao *gap* do TiO_2 sob diferentes pH 's, em relação ao nível de vácuo e em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio [22].

Tabela 1 Propriedades das fases bruquita, anatase e rutilo do TiO_2 .

	BRUQUITA	ANATASE	RUTILO
Estrutura e Parâmetros da rede cristalina (nm) [14]			
Estrutura	Romboédrica	Tetragonal	Tetragonal
a	0,5436	0,3733	0,4584
b	0,9166	-	-
c	-	0,937	0,2953
c/a	0,944	2,51	0,644
Densidade (kg/m^3) [14]			
	4170	3830	4240
Constante dielétrica [14]			
	-	55	-
Mobilidade eletrônica μ ($cm^2/(Vs)$) [23]			
	-	10	1
Energia de gap (E_g) (eV) [18]			
Gap Direto	3,56	3,53	3,37
Gap Indireto	3,13	3,20	3,01

A deficiência de átomos de oxigênio na rede cristalina do TiO_2 afeta a sua estequiometria, que deve ser 1:2 ($Ti:O$) [14] [24]. Essa deficiência estequiométrica se comporta como uma espécie de dopagem, caracterizando este material como um semiconductor deficitário. Neste caso, níveis energéticos são criados próximos à banda de condução, resultando num semiconductor do tipo “n” [14], ou seja, ele transporta preferencialmente elétrons.

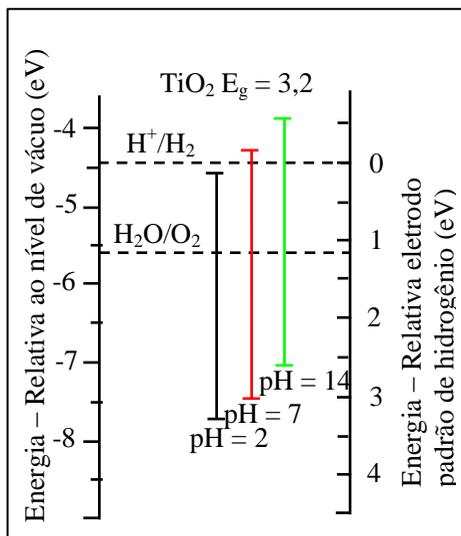


Figura 4 – Níveis energéticos do TiO_2 em diferentes pH 's em relação ao nível de vácuo e em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Fonte [22]

2.2 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

As células fotovoltaicas são dispositivos projetados para produzir energia elétrica a partir da energia dos fótons provenientes da luz solar. Existem diversas arquiteturas possíveis, no entanto, todas as células fotovoltaicas são baseadas em semicondutores [14]. No efeito fotovoltaico, fótons incidentes na superfície do semicondutor são absorvidos e geram nas BC e BV pares e^-/h^+ , os fotoportadores. Com a presença de um campo elétrico intrínseco, estes fotoportadores são dissociados, transportados e coletados pelos eletrodos. Os fenômenos que envolvem o funcionamento das células solares incluem a absorção de luz, criação de pares e^-/h^+ , injeção e transporte de fotoportadores, recombinação radiativa e não radiativa dos pares criados, tudo em uma dinâmica complexa.

2.2.1 Células de Primeira e Segunda Geração

As células de primeira e segunda geração baseiam-se em junções “ p - n ” de semicondutores, ou seja, um semicondutor do tipo “ p ” (que possui E_F próximo à BV) é conectado a um semicondutor do tipo “ n ” (que possui E_F próxima à BC). Devido à maior mobilidade das cargas extrínsecas desses semicondutores, cargas negativas (e^-) do

semicondutor do tipo “*n*” se deslocam em direção ao semicondutor do tipo “*p*” e, da mesma forma, cargas positivas (h^+) se deslocam do semicondutor do tipo “*p*” em direção ao semicondutor do tipo “*n*”, de modo que se recombinam na interface entre eles, gerando a chamada camada de depleção. O sistema como um todo permanece com carga nula, porém, cada semicondutor fica carregado, gerando um campo elétrico intrínseco entre os dois semicondutores, que faz cessar o deslocamento das cargas (quando as E_F se igualam). A equalização das energias de Fermi dos semicondutores resulta no encurvamento das suas bandas na camada de depleção. Quando a luz incide no dispositivo, ela é absorvida próxima a essa camada e promove elétrons da BV para a BC , criando pares e^-/h^+ . Devido ao campo elétrico presente na interface da junção, os pares e^-/h^+ são dissociados, de modo que os buracos são desviados para o semicondutor do tipo “*p*” e os elétrons são desviados para o semicondutor do tipo “*n*”, gerando corrente.

As células de primeira geração são baseadas principalmente em *wafers* de silício monocristalino de alta pureza. Apesar de apresentarem eficiências totais¹ (η_T) altas, sendo 25% o valor mais alto reportado [2], os custos de produção são elevados, o que limita sua utilização em larga escala.

As células fotovoltaicas de segunda geração são baseadas no uso de filmes finos de materiais como o silício amorfo ($\eta_{Tmax} = 10\%$), silício policristalino ou microcristalino ($\eta_{Tmax} = 10\%$), $CdTe$ (telureto de cádmio) ($\eta_{Tmax} = 18\%$), $CIGS$ (cobre-índio-gálio-selênio) ($\eta_{Tmax} = 20\%$) e $GaAs$ (arseneto de gálio) ($\eta_{Tmax} = 29\%$) [25]. A vantagem em utilizar filmes finos é a redução da quantidade de material necessário para a produção, e consequentemente, dos custos. Apesar disto, as eficiências das células de segunda geração são mais baixas que as de células de primeira geração. Uma exceção são as células de $GaAs$, que são muito eficientes, porém apresentam altíssimo custo de produção e, por isso, são utilizadas principalmente em satélites e outras aplicações espaciais.

2.2.2 Células de terceira geração

As células solares de terceira geração são compostas pelas células totalmente orgânicas e pelas células híbridas (compostos orgânicos e

¹ Dados de eficiências de dispositivos fotovoltaicos de diferentes tecnologias atualizados podem ser visualizados através do site <http://www.nrel.gov/ncpv/> ou através da referência [25].

inorgânicos). Conforme já mencionado na introdução desta dissertação, há a possibilidade de combinar diferentes tipos de materiais nestes dispositivos, o que pode permitir um maior aproveitamento do espectro solar, além do baixo custo de produção que facilita a sua entrada no mercado [3].

2.2.2.1 As células solares orgânicas

As células solares puramente orgânicas são baseadas em pequenas moléculas semicondutoras ou polímeros conjugados, de caráter doador ou aceitador de elétrons. Uma estratégia é utilizar bicamadas destes semicondutores, uma do tipo “*p*” e outra do tipo “*n*”, porém a eficiência destes sistemas é muito baixa, principalmente porque o comprimento de difusão dos fotoportadores é muito pequeno, da ordem de poucos nanômetros. Outra estratégia que se revelou mais eficiente é a utilização de compósitos contendo semicondutores doadores e aceptores, em sistemas conhecidos como heterojunções de volume ou redes interpenetradas, onde a junção “*p-n*” se dá a nível molecular, o que facilita a difusão dos fotoportadores no material.

A principal vantagem das células solares orgânicas é a facilidade de processamento em solução, que possibilita usar impressão por jato de tinta, ou técnicas *roll-to-roll*, que barateiam o custo de produção. Além disso, os semicondutores apresentam coeficientes de absorção muito altos, que permitem a utilização de filmes muito finos. O maior valor de eficiência já reportado para este tipo de célula solar é de 10 % [25].

2.2.2.2 As DSSC

As células solares híbridas com as maiores eficiências já reportadas são baseadas na estrutura DSSC. Essas células foram desenvolvidas primeiramente por O'Regan *et al.* (1991) [4] e estão ilustradas na Figura 5. Diferentemente do que ocorre num dispositivo fotovoltaico de primeira ou segunda geração, onde o semicondutor é responsável pela absorção da luz, este papel cabe principalmente a uma camada de corante (*S*) adsorvida quimicamente na superfície do semicondutor (*TiO₂*) (1). O corante, geralmente à base de um complexo metálico de rutênio, é excitado pelos fótons incidentes (S^*), e transfere um elétron para o semicondutor (injeção) (2). O campo elétrico dentro do material permite a extração deste elétron (3). Esta separação de cargas ocorre numa escala de tempo extremamente rápida. Cargas positivas são transferidas do corante (S^+) para um mediador redox presente no eletrólito, e posteriormente para o cátodo (4). O mediador

então retorna a seu estado reduzido, fechando o circuito (5). O potencial teórico máximo fornecido por este tipo de dispositivo corresponde à diferença entre o potencial redox do mediador e o nível de Fermi do semiconductor.

A camada de óxido semiconductor também pode ser excitada criando pares e^-/h^+ (6), porém em quantidade inferior à densidade de fotoportadores gerada no corante, pois a titânia apresenta *gap* em torno de 3 eV, enquanto os corantes apresentam *gap* em torno de 2 eV. Neste caso, o elétron excitado para a *BC* do TiO_2 segue o mesmo caminho que os elétrons injetados pelo corante no óxido semiconductor. Já o buraco deixado na *BV* é injetado no nível *HOMO* do corante (7), o qual é reduzido pelo eletrólito. Alguns trabalhos comentam sobre a importância dos fotoportadores gerados pela camada inorgânica, que contribuem para as altas eficiências alcançadas [26] [27].

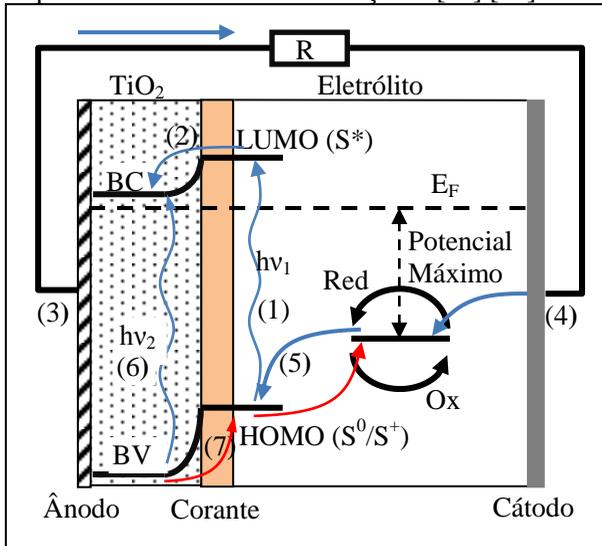


Figura 5 – Esquema de funcionamento de uma DSSC. A figura ilustra as *BC* e *BV* e E_F do sistema, as posições *HOMO* e *LUMO* do corante, o potencial redox do eletrólito e o potencial máximo que dispositivo pode fornecer. Os caminhos dos elétrons e dos buracos dentro do dispositivo são mostrados em linhas azuis e vermelhas, respectivamente. Adaptado de [3] e [26].

O modelo de DSSC apresenta uma limitação técnica devido ao uso de eletrólito líquido, podendo haver vazamentos caso o dispositivo não esteja montado adequadamente, além da possibilidade de degradação do eletrólito. Na tentativa de obter DSSC's totalmente

sólidas, uma abordagem consiste em substituir o corante por um semicondutor polimérico doador de elétrons, que absorve na mesma região do corante e que, adicionalmente, elimina o papel do eletrólito ao transportar buracos até o cátodo. Outra abordagem consiste em utilizar géis poliméricos ou sais fundidos como eletrólitos. No entanto, as eficiências obtidas são mais baixas do que as obtidas com a estrutura clássica.

Recentemente, Yella *et al.* (2011) [5], reportaram uma eficiência de 12.3 % em *DSSC's*, utilizando um corante à base de porfirina e um eletrólito à base de cobalto.

2.3 CONCEITOS DE ELETROQUÍMICA

Tanto os processos de síntese, como a caracterização dos filmes utilizados nesta dissertação, são baseados em métodos eletroquímicos.

A eletroquímica focaliza-se no estudo de reações químicas heterogêneas, isto é, que ocorrem numa interface, induzidas por correntes elétricas e na produção de energia elétrica por meio de reações químicas [28]. Trata-se de uma área muito ampla que envolve o estudo de fenômenos de interface (por exemplo, eletrodeposição e corrosão), desenvolvimento de dispositivos (displays eletrocromáticos, sensores eletroanalíticos, baterias e células de combustível) e de tecnologias industriais (galvanoplastia de metais e produção em grande escala de alumínio e cloro) [28].

Primeiramente, é necessário estabelecer algumas convenções. Quando uma dada substância perde elétrons dizemos que ela está **oxidando**, por sua vez, quando tal substância ganha elétrons, dizemos que ela está **reduzindo**. Em vista disso, chamaremos o eletrodo onde ocorre o processo de oxidação de **ânodo** e o eletrodo onde ocorre o processo de redução de **cátodo**.

2.3.1 Síntese eletroquímica

A síntese eletroquímica envolve a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos separados por um eletrólito. Por definição, a síntese ocorre na interface entre o eletrodo e o eletrólito. As características que distinguem a síntese eletroquímica de outros métodos sintéticos são as seguintes [29]:

- a. A síntese eletroquímica ocorre dentro da dupla camada elétrica, sob um alto gradiente de potencial elétrico da ordem de 10^5 V/cm, que permite a obtenção de produtos que não podem ser obtidos por outros métodos de síntese química.

- b. O produto é depositado no eletrodo na forma de filmes finos. A interface líquido/sólido permite, inclusive, o recobrimento de superfícies curvas, desde que a forma do contra eletrodo permita uma polarização uniforme.
- c. A síntese pode ser realizada a temperatura ambiente.
- d. O controle da reação pode ser cinético, através do controle da corrente, ou termodinâmico, através da escolha do potencial de síntese.
- e. A síntese eletroquímica envolve reações de redução ou de oxidação. A velocidade dessas reações pode ser variada e controlada continuamente pelo valor do potencial aplicado.
- f. A composição do filme pode ser controlada através da composição do eletrólito.

O sucesso da reação depende da escolha apropriada dos seguintes parâmetros de reação:

1. Escolha do eletrodo, que pode ser inerte ou reativo.
2. Escolha do eletrólito.
3. Definição da temperatura, *pH*, concentração e composição da solução eletrolítica.
4. Escolha do tipo de célula eletrolítica, que pode ser simples ou dividida.
5. Modo de deposição, que pode ser galvanostático (corrente constante), potenciostático (potencial constante) ou pulsado.

Numa síntese típica, o reagente que está dissolvido no eletrólito se deposita como fase sólida. Como consequência, a atividade do reagente diminui à medida que a reação prossegue [29]. Os dois parâmetros importantes que determinam o curso da reação são a corrente de deposição e o potencial da célula, sendo que qualquer um dos dois pode ser controlado durante a reação.

Na síntese galvanostática, o controle da taxa de reação garante depósitos de boa aderência e morfologia controlada. No entanto, à medida que a atividade dos reagentes diminui, ocorre um deslocamento do potencial da célula que pode dar origem a múltiplos produtos. Na síntese potenciostática, que deve ser conduzida numa configuração de três eletrodos (ver Seção 2.3.5), o potencial medido em relação a um eletrodo de referência é mantido constante. Nesse caso, observa-se um rápido decaimento da corrente à medida que a reação prossegue, causado por baixas taxas de difusão dos reagentes, do volume da solução até a interface, e também pela diminuição da atividade dos

reagentes. Por outro lado, a composição do depósito tende a ser mais uniforme.

2.3.2 Potencial de equilíbrio

Assim como todos os eventos na natureza, os processos eletroquímicos são regidos pela termodinâmica. A Equação de Nernst (3), que é deduzida a partir de leis termodinâmicas, determina como o potencial de equilíbrio de uma reação de redução:



(sendo Ox é a espécie a ser reduzida; Re é o seu estado oxidado e n é o número de elétrons envolvidos na reação de redução), varia em função da concentração dos reagentes e produtos e da temperatura (T):

$$V = V^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (3)$$

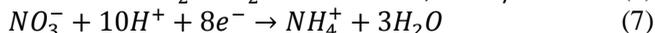
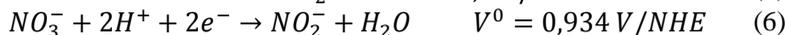
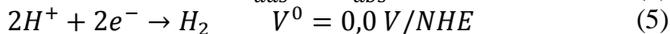
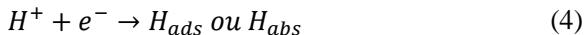
Q representa a razão entre as concentrações dos produtos e reagentes; o potencial (V^0) é o potencial de equilíbrio em condições padrão.

Se um sistema obedece à Equação de Nernst, então a reação é considerada termodinamicamente ou eletroquimicamente reversível (ou nerstiana) [28]. Em potenciais mais negativos que V (potenciais catódicos), a reação de redução é favorecida. Em potenciais mais positivos que V (potenciais anódicos), a reação de oxidação é favorecida.

2.3.3 Eletrogeração de base

Sabe-se que quando uma corrente elétrica atravessa uma solução de sal metálico, o metal se deposita sobre o cátodo, num processo chamado eletrodeposição. Mas dependendo do potencial de deposição, escolha do ânion e do pH da solução, outras reações catódicas podem ser favorecidas. Elas incluem [29]:

1. Reações que consomem íons H^+ :

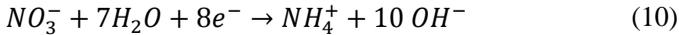


2. Eletrólise da água:



3. Reações de redução de ânions (nitrito, por exemplo):

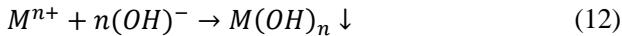




Todas essas reações de redução provocam um aumento do *pH* do eletrólito, seja pelo consumo de íons H^+ , ou pela geração de íons OH^- . Essas reações competem com a reação de redução do íon metálico:



De acordo com as leis da termodinâmica, a reação com o potencial de equilíbrio V^0 mais positivo deve ser favorecida frente às demais. Reações do tipo (9) e (10) têm um valor de V^0 mais positivo quando comparadas à maioria das reações de redução de íons metálicos (exceção feita aos íons de Cu^{2+} , Ag^+ e Bi^{3+}). Como resultado, a deposição de metais não ocorre em eletrólitos contendo sais de nitrato. Por outro lado, os íons metálicos se depositam no cátodo na forma de hidróxidos:



O melhor exemplo dessa técnica é a síntese de hidróxido de níquel por eletrorredução de soluções de nitrato de níquel para a fabricação de cátodos para baterias de *Ni-Cd*, *Ni-Fe*, *Ni-Zn* e *Ni-MH* (hidretos metálicos).

A eletrossíntese catódica também tem sido utilizada na fabricação de óxidos de *Ni*, *Co*, *La* e *Cr*, a partir de um eletrólito ácido contendo o respectivo sal de nitrato, que se reduz de acordo com a Equação (10) acima [30]. A produção de OH^- aumenta o *pH* local, resultando na precipitação do hidróxido que, após tratamento térmico, se transforma no óxido respectivo. Esse método permite a preparação de pós e revestimentos aderentes.

Não é possível depositar TiO_2 a partir de uma solução de nitrato, pois o íon Ti^{4+} é hidrolisado muito rapidamente em soluções aquosas com *pH* > 1. Por outro lado, o íon TiO^{2+} (titanil) é relativamente estável em *pH* ácido e pode ser precipitado na forma de um gel óxido-hidróxido quando o *pH* aumenta [10] [30] [31] [32]. Após um tratamento térmico a 300 - 400 °C, o gel se transforma em dióxido de titânio.

A eletrossíntese catódica pode ser considerada uma reação sol-gel localizada, controlada por potencial. Na próxima seção vamos definir alguns conceitos relacionados à química de sol-gel.

2.3.4 Química de sol-gel: conceitos básicos [33]

Um coloide é uma suspensão cuja fase dispersa é composta de partículas muito pequenas, dominadas por interações de curto alcance, como forças de atração de van der Waals e cargas superficiais. As forças gravitacionais são desprezíveis e a fase dispersa exhibe movimento

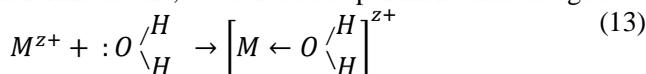
browniano. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido.

No processo sol-gel, os precursores (componentes iniciais) de um coloide consistem de um metal ou elemento metaloide rodeado de vários ligantes, que podem ser orgânicos ou inorgânicos. Esses precursores reagem com água, numa reação chamada hidrólise, que resulta em íons OH ligados ao íon metálico. Dependendo das condições experimentais, a hidrólise pode ser completa, quando todos os ligantes são substituídos por OH , ou apenas parcial. Em seguida, numa reação de condensação, duas moléculas hidrolisadas se ligam, liberando uma molécula de água. Esse tipo de reação pode continuar indefinidamente, num processo de polimerização, formando uma macromolécula com centenas ou milhares de pequenas unidades, chamadas monômeros, capazes de formar pelo menos duas ligações. O número de ligações que um monômero consegue formar é chamado de funcionalidade f . Monômeros de óxidos podem ser bifuncionais ($f = 2$), trifuncionais ($f = 3$) ou tetrafuncionais ($f = 4$). A condensação de monômeros bifuncionais origina polímeros na forma de cadeias lineares ou anéis. Se $f > 2$ o processo de condensação dá origem a ligações cruzadas, formando uma estrutura tridimensional. Gel é o resultado final de um processo de condensação tridimensional, formando um esqueleto sólido contínuo que permeia uma fase líquida contínua. O gel também pode ser formado a partir de um sol particulado, aglomerado na forma de um retículo.

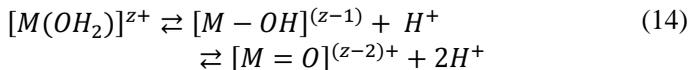
As propriedades de um gel e sua resposta a tratamentos térmicos são influenciadas pela estrutura criada na fase sol. Portanto, a formação do agregado coloidal acaba por determinar as propriedades do sólido resultante.

2.3.4.1 Hidrólise

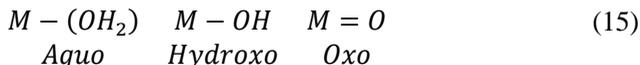
Quando dissolvido em água pura, cátions metálicos M^{z+} , introduzidos na forma de sais, são solvatados por moléculas de água:



Para cátions de metais de transição a transferência de carga ocorre do orbital ligante da molécula de água para um orbital d vazio do metal de transição. O que, por sua vez, faz aumentar a carga parcial no hidrogênio, tornando a molécula de água mais ácida. Dependendo do grau de acidez e da magnitude da transferência de carga, os seguintes estados de equilíbrio são estabelecidos, num processo que se denomina hidrólise:



A equação acima define três tipos de ligantes presentes em meio aquoso:



A natureza precisa do complexo formado depende da carga z , do número de coordenação e eletronegatividade do metal e do pH da solução aquosa. Os efeitos típicos da carga e pH são mostrados esquematicamente na Figura 6, onde os três domínios correspondentes aos íons aquo, hidroxio e oxo são definidos.

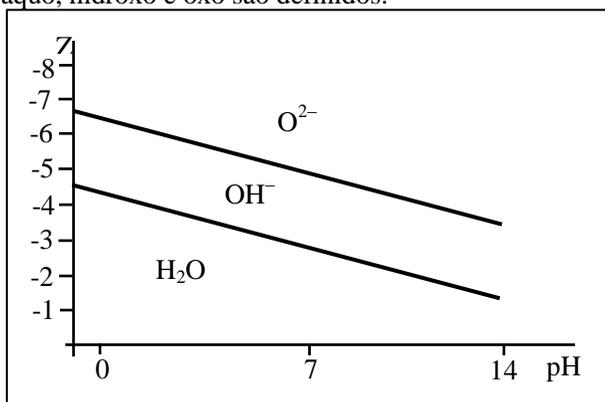


Figura 6 – Diagrama de carga do metal Z em função do pH da solução, indicando os domínios onde ocorre a formação de complexos aquo, hidroxio e oxo [33].

No caso de metais tetravalentes, como o titânio, qualquer tipo de complexo pode ser formado, dependendo do pH .

2.3.5 A célula eletroquímica

Uma célula eletroquímica se constitui de um eletrólito (condutor iônico), onde são imersos os eletrodos (condutores elétricos), de forma que os processos eletroquímicos se baseiam nos eventos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito quando há transferência de carga, devido a um potencial elétrico [28]. Esse potencial elétrico entre os eletrodos pode ser gerado por um agente externo (uma fonte) ou pelas próprias reações que ocorrem nas interfaces dos eletrodos com o eletrólito [6].

O potencial é praticamente constante no interior das fases de uma célula eletroquímica (eletrólito e eletrodos). Mas esse potencial é

drasticamente alterado nas interfaces entre as fases. Por isso, é possível introduzir o conceito de meia-célula [28], onde podemos tratar separadamente as reações que ocorrem na interface do cátodo e do ânodo com o eletrólito. Por esse motivo é interessante introduzir um eletrodo de referência em relação ao qual se mede o potencial da reação de interesse. O eletrodo de referência deve ter um potencial conhecido e que se mantenha constante no intervalo de potencial varrido durante a síntese.

A célula eletroquímica de três eletrodos é constituída de:

1. O eletrodo de trabalho, que é onde a reação de interesse ocorre;
2. O contra-eletrodo, responsável por transferir cargas elétricas ao eletrólito. Este deve ser inerte na região de potencial utilizado para que não interfira nas reações de interesse [28]. Por isso, geralmente é utilizado um metal nobre (*Au, Pt*), pois estes têm um potencial de redução eletroquímico bem positivo. Também deve apresentar grande área, para que este não seja um fator limitante na corrente;
3. O eletrodo de referência, que já foi comentado anteriormente.

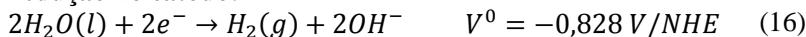
Então, quando uma diferença de potencial (*ddp*) é aplicada por uma fonte entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, uma corrente elétrica os atravessa. O potencial é controlado pela *ddp* entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência [28].

2.3.6 Métodos Eletroquímicos

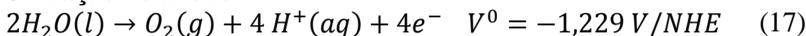
2.3.6.1 Voltametria linear

Em geral, a fim de se conhecer o comportamento eletroquímico de um sistema, realiza-se uma voltametria linear, que consiste em varrer o potencial da célula desde um valor inicial V_i até um valor final V_f . Os limites de varredura são dados pelos potenciais em que o eletrólito sofre eletrólise. No caso de um eletrólito aquoso, esses são os potenciais de evolução de hidrogênio e de evolução de oxigênio [28]:

Redução no cátodo:



Oxidação no ânodo:



Picos de corrente podem aparecer, os quais são controlados pelos coeficientes de difusão e pelas concentrações das espécies eletroativas [34]. Em nossos resultados, usaremos a voltametria de varredura linear nos dados de fotoeletroquímica, que denominaremos de fotovoltametrias ou fotovoltamogramas.

2.3.6.2 Voltametria Cíclica

Neste método, o potencial é variado linearmente de V_1 até V_2 (ida) e de V_2 até V_1 (volta), num ciclo triangular de potencial (Figura 7 a). A Figura 7 b mostra um voltamograma cíclico típico de um processo reversível $Ox + ne^- \leftrightarrow Re$, onde o eletrólito contém inicialmente apenas espécies Ox . No intervalo de ida, estas espécies ganham elétrons vindos do eletrodo que as reduzem, transformando-as em espécies Re ; isto é assinalado pelo pico catódico no voltamograma. Na varredura de volta ou anódica, as espécies Re tornam a se oxidar, perdendo elétrons para o eletrodo, o que se reflete no aparecimento de um pico anódico no voltamograma [34]. Quando não há presença do pico de volta na região mensurável de potencial, dizemos que o processo é irreversível [28].

Na varredura catódica, as espécies Ox passam a reduzir próximo de seu potencial característico, resultando no aumento da corrente catódica medida. Por outro lado, o consumo destas espécies na interface do eletrodo resulta numa diminuição da concentração local, resultando numa queda da corrente, assinalando um pico catódico. A partir daí, os íons precisam difundir através do eletrólito até o eletrodo. Na varredura anódica, as espécies reduzidas começam a se reoxidar em seu potencial característico, aumentando a corrente anódica medida. Quando esses íons no eletrodo começam a ficar escassos, a corrente volta a diminuir, resultando num pico anódico [28]. Portanto, este método nos traz informações sobre os potenciais característicos nos quais as reações ocorrem e se há reversibilidade no sistema eletroquímico em questão.

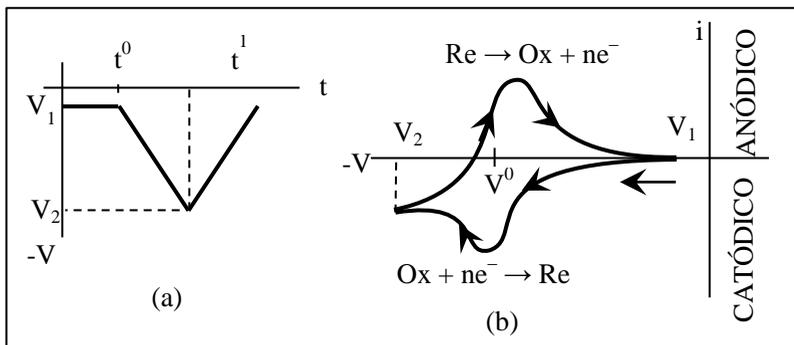


Figura 7 - Ilustração da variação do potencial em função do tempo (a) e da corrente em função do potencial (b) de uma voltametria cíclica. Em (b) é ilustrada uma voltametria cíclica de um processo reversível $Ox + ne \leftrightarrow Re$, caracterizada pelo pico de corrente catódica na ida do potencial e pelo pico de corrente anódica na volta do potencial. Figura adaptada de [28] para os nossos padrões.

2.3.6.3 Método de deposição potenciostática.

Consiste em se aplicar um potencial fixo que favoreça a reação desejada e medir a corrente resultante em função do tempo [28]. Desta forma, utilizando um eletrólito contendo íons precursores, são crescidos filmes ou depósitos de forma controlada. Esta técnica foi usada para produção e caracterização fotoeletroquímica (fotoamperometria) das nossas amostras.

De maneira similar aos métodos descritos acima, no início do processo potenciostático, os íons próximos ao eletrodo começam a reduzir (ou oxidar), resultando no aumento da corrente. Com o consumo desses íons, há um decréscimo da concentração local e o aparecimento de um gradiente de concentração nas proximidades do eletrodo. Consequentemente, a corrente medida diminui até que se atinja um regime estacionário, quando a taxa de difusão dos íons se iguala à taxa de consumo dos mesmos no eletrodo.

2.4 CONCEITOS DE FOTOELETROQUÍMICA

Nesta seção, abordaremos os efeitos da incidência de luz durante as medidas eletroquímicas. Primeiramente, vamos falar da propriedade de fotocatalise que um dado material semiconductor pode apresentar, em seguida, introduziremos o conceito de célula fotoeletroquímica.

Um material é dito fotocatalisador quando este, absorvendo fótons, favorece condições para se realizar uma dada reação. Este é o caso do TiO_2 , ao ser imerso em um eletrólito contendo uma substância fotodegradável (água, por exemplo) e iluminado com comprimentos de onda com energia suficiente para excitá-lo, elétrons são elevados da banda de valência para a banda de condução, gerando pares e^-/h^+ . Os buracos são capazes de oxidar substâncias fotodegradáveis e o elétron restante pode ser capturado por um co-catalisador agregado ao fotocatalisador (geralmente um metal nobre, por ter grande afinidade eletrônica, devido a sua alta função-trabalho (Φ) e, dali, reduzir íons H^+ , vindos da reação anterior, produzindo H_2 , conforme ilustrado na Figura 8. Como podemos perceber, os locais de oxidação e redução são muito próximos, assim, quando a substância fotodegradável é a água, os produtos de sua oxidação podem interagir entre si, regenerando-a, o que torna esta forma de produção de H_2 ineficiente [6].

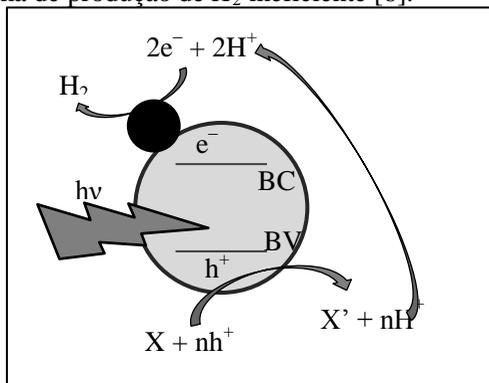


Figura 8 – Ilustração do processo da reação de quebra de uma molécula fotodegradável e criação de H_2 favorecidas pela atuação de um fotocatalisador (círculo cinza) agregado a um co-catalisador (círculo preto). X e X' representam a substância fotodegradável normal e oxidada respectivamente. Imagem adaptada de [6].

2.4.1 Células fotoeletroquímicas

O desenvolvimento das células fotoeletroquímicas (*PEC*) (Figura 9) tornou a produção de H_2 por meios eletroquímicos uma técnica mais eficiente. De acordo com Lianos (2011) [6], as células *PEC* devem conter três elementos fundamentais:

- I. O ânodo, que contém o material fotocatalisador, por isso é geralmente chamado de fotoânodo;

- II. O cátodo, que contém o material eletrocatalisador, que por sua vez deve facilitar a transferência de elétrons para a solução;
- III. O eletrólito, que é adicionado ao banho eletroquímico para aumentar sua condutividade e definir o pH .

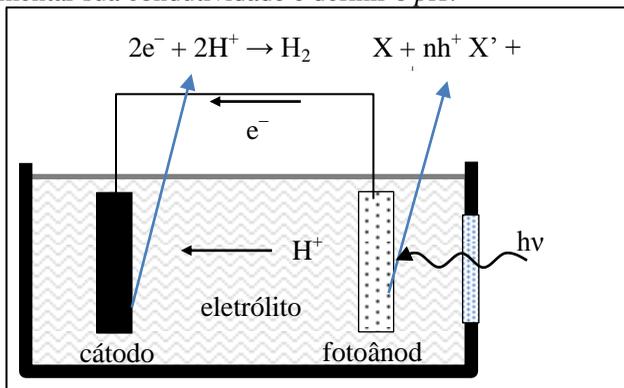
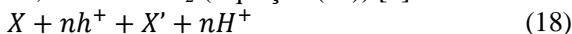


Figura 9 – Esquema de uma célula PEC. Adaptado de [22]

Nas células PEC, os fótons, que apresentam energia suficiente, incidem no material fotocatalisador, elevando elétrons para a banda de condução e deixando buracos na banda de valência, ou seja, produzindo pares e^-/h^+ . Os buracos são capazes de oxidar as substâncias fotodegradáveis, liberando íons de hidrogênio que difundem na solução (Equação (18)). Os elétrons são canalizados pelo circuito externo até o cátodo, reduzindo íons de hidrogênio gerados no fotoânodo que difundiram até o cátodo, formando H_2 (Equação (19)) [6].

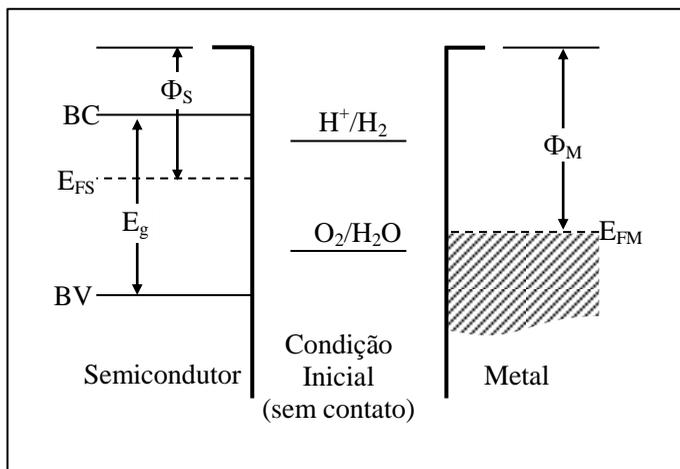


Em outras palavras, quando a superfície do fotoânodo é irradiada, uma corrente flui do cátodo para o ânodo (sentido convencional de corrente) através do circuito externo. A direção da corrente revela que a reação de oxidação ocorre no fotoânodo e a reação de redução ocorre no cátodo [7]. Neste caso, o sítio de oxidação é separado espacialmente do sítio de redução onde o H_2 é produzido, assim, pode ser facilmente coletado, o que dificulta a regeneração no caso da substância fotodegradável ser a água. Isso torna a célula PEC um dispositivo eficiente para a produção de H_2 . Ainda mais, nas células PEC, a produção de gás pode ser monitorada de duas formas diferentes, pela corrente que passa pelo circuito externo e pelo fluxo de gás saindo do eletrólito, onde o cátodo está localizado.

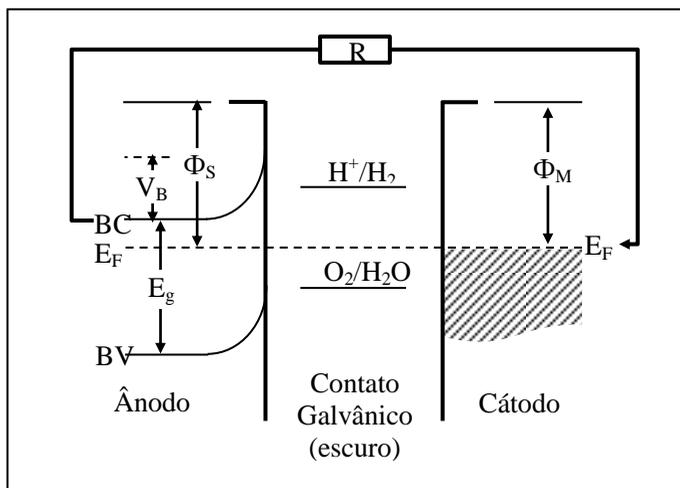
2.4.2 Representação do diagrama de energias da célula PEC

As figuras abaixo comparam os potenciais correspondentes aos pares redox H^+/H_2 e O_2/H_2O com o diagrama de energias do fotoânodo (que contém um semiconductor do tipo “n”, por exemplo, o TiO_2) e do cátodo metálico. As figuras ilustram vários parâmetros, tais como Φ , níveis BC e BV do semiconductor e E_F dos eletrodos, em quatro estágios diferentes:

- I. **Antes do contato galvânico entre o ânodo e o cátodo** (Figura 10 I). Note as diferenças entre as funções-trabalho dos eletrodos;
- II. **Depois do contato galvânico** (Figura 10 II). Isso resulta na transferência de carga do eletrodo com E_F menor (semiconductor) para o eletrodo com E_F maior (metal) até a estabilização, que ocorre quando as funções-trabalho dos dois eletrodos se tornam iguais. Ocorre um entortamento das bandas, devido à variação do potencial elétrico na superfície do semiconductor, por um valor V_B ;
- III. **Após o contato galvânico e incidência de luz no fotoânodo** (Figura 11 III). Agora os elétrons são elevados da banda de valência para a banda de condução pela energia dos fótons incidentes no fotoânodo, criando pares e^-/h^+ , o que resulta no rebaixamento da superfície de potencial do fotoânodo e do potencial dos pares redox H^+/H_2 e O_2/H_2O . No entanto, o potencial de H^+/H_2 ainda pode estar acima do nível de energia de Fermi do cátodo, podendo ser necessário uma polarização extra para o início do processo de decomposição da água. De acordo com Lianos (2011) [6], na ausência de O_2 dissolvido na solução, o cátodo se comporta como um eletrodo de hidrogênio, que por convenção exibe potencial de 0 V [6]. Então, considerando algumas flutuações, esse potencial pode ser muito baixo para fazer a célula PEC funcionar espontaneamente, por isso pode ser necessária uma polarização extra entre os eletrodos, o que aumenta a força eletronegativa dos elétrons fotogerados no ânodo em direção ao cátodo;
- IV. **Com uma *ddp* aplicada entre o ânodo e o cátodo, e incidência de luz no fotoânodo** (Figura 11 IV). A *ddp* aplicada eleva a E_F do cátodo acima do potencial de H^+/H_2 , necessário para que o processo de decomposição da água seja possível, iniciando-o.

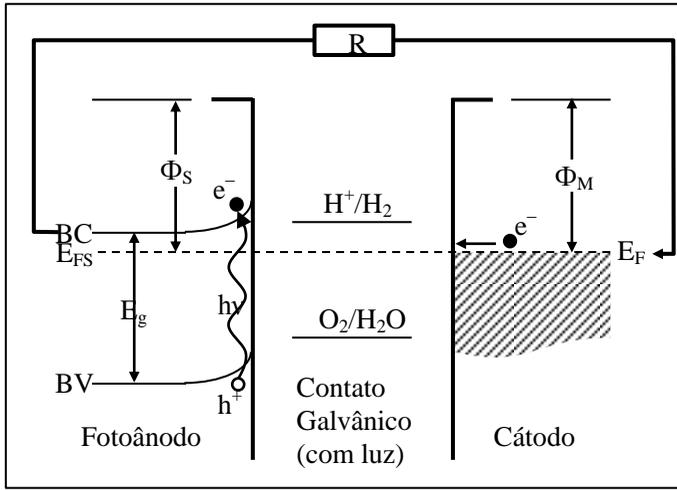


I

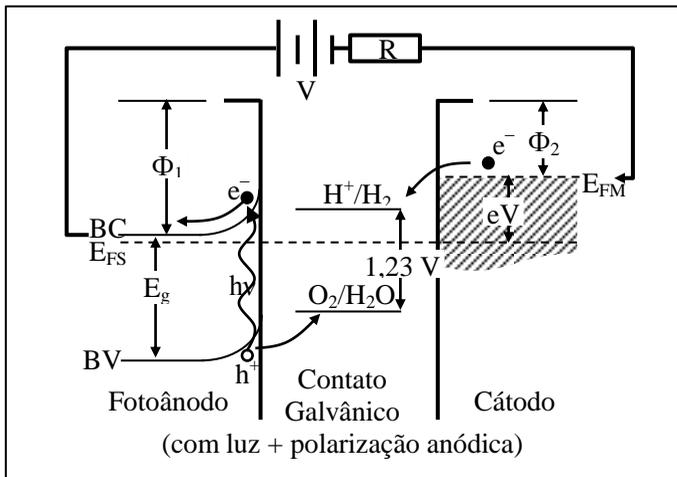


II

Figura 10 – Diagramas de energia dos componentes da célula PEC (semicondutor ou ânodo, metal nobre ou cátodo e eletrólito) antes do contato galvânico (I), depois do contato galvânico (II), com incidência de luz no ânodo (c) e com um potencial anódico V aplicado no semicondutor. Figura adaptada de [22].



III

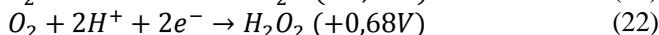
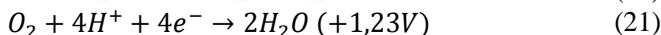


IV

Figura 11 – Diagramas de energia dos componentes da célula PEC (semicondutor ou ânodo, metal nobre ou cátodo e eletrólito) com incidência de luz no ânodo (III) e com um potencial anódico V aplicado no semicondutor (IV). Figura adaptada de [22].

2.4.3 Produção de eletricidade com células PEC

De acordo com Lianos (2011) [6], há duas formas de fazer a célula PEC funcionar espontaneamente, a fim de produzir eletricidade utilizável: (i) Quando O_2 está presente na solução eletrolítica (solução aerada), não há detecção de fluxo de H_2 saindo da solução, porém, ainda é medida corrente atravessando o circuito externo. Os elétrons que chegam ao cátodo reagem com o H^+ (produto da oxidação da substância fotodegradável no ânodo, em geral uma substância orgânica que atua como agente de sacrifício) e o O_2 (dissolvido na solução), gerando H_2O e H_2O_2 , de acordo com as equações abaixo, onde X e X' representam os agentes de sacrifício normal e oxidado, respectivamente:



O potencial do ânodo depende do nível de Fermi do semiconductor. Em pH zero, o nível de Fermi do TiO_2 é levemente positivo e quando excitado é levemente negativo [6]. O potencial do cátodo, na presença de oxigênio, fica entre os valores mostrados nas Equações (21) e (22), resultado das reações presentes nas mesmas equações. Assim, a célula apresenta uma ddp intrínseca, que a faz funcionar espontaneamente, como uma fotocélula a combustível (*PFC*, do inglês, *photofuel cell*), para produzir eletricidade [6]. Há muitos trabalhos que estudam a utilização de rejeitos químicos ou poluentes (que são fonte de grandes problemas ambientais) como combustível para as *PFC* [6] [35] [36] [37], gerando eletricidade.

ii) Outra forma de produzir eletricidade com as células PEC, é criando um gradiente de pH entre os eletrodos. Isso gera uma diferença de potencial entre eles, a qual é necessária para que a célula PEC funcione espontaneamente [22]:

$$\Delta V(V) = \frac{2,303RT}{F} \Delta pH = -0,059 \cdot (\Delta pH) \quad (23)$$

Para isto, é necessário que os eletrodos se encontrem em compartimentos diferentes, comunicando-se por uma membrana de transporte de íons, tal como o Nafion², que é uma membrana transportadora de prótons. Também é necessária a sucessiva adição de

² Nafion é um fluoropolímero-copolímero baseado em tetrafluoroetileno sulfonado descoberto no final dos anos 1960 por Walther Grot de DuPont, a membrana apresenta grande condutividade de prótons [60].

substâncias químicas para manter a diferença de pH entre os compartimentos, que é continuamente reduzida pela passagem de íons através da membrana.

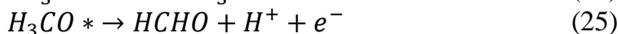
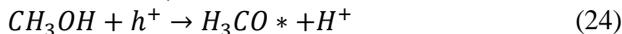
2.4.4 Medida de eficiência das células PEC

Neste trabalho, usamos estruturas PEC para medir a eficiência relativa dos filmes de TiO_2 produzidos no *LabSiN*, fazendo-os trabalhar como fotoânodo nessas células. Alguns trabalhos já utilizam este método para comparar amostras com propriedades fotocatalíticas [38] [39] [40] [41] [42] [43]. Para isso, utiliza-se uma célula PEC básica, onde geralmente é empregada a água como substância fotodegradável, o eletrólito é composto de um sal ou uma base e a medida é feita com o método de três eletrodos descrito anteriormente. Neste procedimento, uma voltametria de varredura linear é iniciada, com a incidência de luz no fotoânodo. Em alguns casos, a luz incidente é ligada e desligada intermitentemente, gerando uma onda quadrada de intensidade incidindo no fotoânodo, de forma que a resposta da célula PEC contenha informações sobre a corrente no escuro (enquanto a luz está desligada), sobre a fotocorrente (quando a luz está ligada, caracterizada pelo sinal estacionário) e sobre os transientes de corrente que aparecem logo que a luz é ligada ou desligada. Estes últimos podem trazer informações sobre a recombinação de pares e^-/h^+ e até sobre o armadilhamento de cargas nas amostras [38]. Esse assunto será discutido com maior detalhamento na Seção 0.

2.4.4.1 Modelos para o cálculo da eficiência de uma célula PEC

O cálculo da eficiência de um dispositivo fotovoltaico pode ser feito simplesmente dividindo a potência de saída do dispositivo, pela potência da luz incidente. No entanto, no caso das células PEC isso pode ser mais complicado, pois devemos contabilizar a quantidade efetiva de combustível gerado (H_2) ou consumido (agente de sacrifício) e também a energia gasta para gerar o potencial que é eventualmente aplicado entre os eletrodos [6]. Além disso, Lianos (2011) [6] alerta para o efeito da duplicação da corrente, que faz a célula atingir eficiências anormalmente altas. Este efeito se deve à adição de certas substâncias orgânicas ao eletrólito. O fotoânodo excitado oxida estas substâncias, formando radicais instáveis, que injetam elétrons adicionais na banda de condução do semicondutor, aumentando a corrente medida e, por consequência, o valor de eficiência. Esse é o caso da adição de metanol

ao eletrólito: quando o semiconductor é excitado, cria pares e^-/h^+ , o buraco interage com o metanol, criando um radical metoxi instável:



O elétron gerado na Equação (25) é injetado na banda de condução do semiconductor. Portanto, para um fóton absorvido no fotoânodo, dois elétrons são contabilizados na corrente, resultando na duplicação do valor de eficiência. Todos estes fatores dificultam a comparação entre os valores de eficiência relatados na literatura.

2.4.4.1.1 Eficiência quântica externa

A eficiência quântica externa (*EQE*) é a razão entre o número de portadores de carga produzidos pela célula e o número de fótons incidentes.

A eficiência total (η_T) de uma célula *PEC* foi definida por Parkinson, 1984 [44] de acordo com a equação:

$$\eta_T = \frac{\Delta G^0(H_2O)B(H_2) - V_{bias}i}{I_T A} \quad (26)$$

onde $\Delta G^0(H_2O)$ é a energia livre de Gibbs de formação de 1 mol de $H_2O_{liquido}=237.141$ KJ/mol [22], $B(H_2)$ é a taxa de formação de hidrogênio (mol/s), V_{bias} é o potencial aplicado na célula (V), i é a corrente atravessando o circuito externo (A), I_T é a incidência total (policromática) de radiação solar (W/m^2) e A é a área da célula (m^2). Com o valor de $\Delta G^0(H_2O)$ e sabendo que $R(H_2) = I_T/F$, onde F é a constante de Faraday, a Equação (26) resulta na equação:

$$\eta_c = \frac{(1,23 - V_{bias})i}{I_T A} \quad (27)$$

O valor 1,23 V é o potencial de hidrólise da água na ausência de um fotocatalisador.

Podemos calcular a eficiência espectral (η_λ) substituindo, na Equação (27), I_T pela intensidade da luz incidente em cada comprimento de onda, I_λ .

2.4.4.1.2 Eficiência quântica interna

A eficiência quântica interna (*EQI*) é a razão entre os portadores de carga produzidos e o número de fótons absorvidos pela célula. Nem todos os fótons incidentes são absorvidos, grande parte deles atravessa a amostra ou são refletidos antes de serem absorvidos [6], por exemplo, pela superfície externa e interna da janela de entrada de luz, pela solução

eletrolítica (onde também pode haver absorção) e até pela superfície do fotoânodo. Portanto, o valor de E_{QI} deve ser muito maior do que E_{QE} , mas também varia entre 0 e 1.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 ELETROSSÍNTESE

O equipamento utilizado para controlar os processos eletroquímicos descritos neste trabalho foi o potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT320N, da Ecochemie. Os filmes foram eletrossintetizados numa célula eletroquímica com três eletrodos, onde o contra-eletródo é constituído por uma folha de platina, com área suficientemente grande para que este não fosse um fator limitante na corrente. O eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (*SCE*, do inglês, *saturated calomel electrode*), que possui potencial de +0,244 V em relação ao *SHE*, sendo que todos os potenciais anunciados neste trabalho são referenciados ao *SCE*. Como eletrodo de trabalho, usamos o *ITO*, que é uma lâmina de vidro recoberta com um filme de óxido de índio e estanho. Este material possui duas características importantes: é um bom condutor elétrico e transparente na região do espectro visível, essencial para aplicações em células solares. Testes também foram feitos sobre eletrodos de *FTO* (do inglês, *fluorine-doped tin oxide*), que possui características semelhantes às do *ITO*, com os quais também obtivemos bons resultados, porém, para dar continuidade a trabalhos anteriores, resolvemos nos ater somente ao substrato de *ITO*. Testes em substratos de silício (100) dopados do tipo “*n*” e “*p*” não deram bons resultados, as voltametrias cíclicas indicaram ausência de picos de redução, sendo que os filmes não eram formados.

As lâminas de *ITO* foram cortadas em quadrados de 12,5 mm de lado. A limpeza das lâminas seguiu um método padrão, que consiste em realizar uma pré-lavagem em detergente neutro, enxaguar em água destilada, seguido por 15 minutos no ultrassom, mergulhadas em acetona e mais 15 minutos no ultrassom, mergulhadas em etanol. Em seguida, as lâminas foram novamente enxaguadas em água destilada e secas com jatos de gás N_2 .

A montagem do eletrodo de trabalho, ilustrada na Figura 12, foi feita colando-se a lâmina de *ITO* cortada anteriormente numa haste de aço inox com fita dupla-face, o contato elétrico foi feito com um pingo de cola prata entre a borda superficial do *ITO* e a haste. Este sistema foi isolado eletricamente com fita dupla-face com uma abertura circular previamente feita a fim de que delimitasse a área eletroativa do eletrodo de *ITO*.

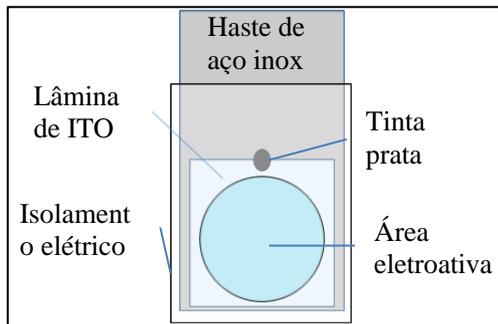


Figura 12 – Ilustração da montagem do eletrodo de trabalho

Seguimos o método desenvolvido por Karuppuchamy *et al.* (2002) [10] para preparação do eletrólito de síntese dos filmes de TiO_2 constituído por uma solução aquosa contendo 0,1 mol/L nitrato de potássio (KNO_3), 0,02 mol/L oxissulfato de titânio ($TiOSO_4$) e 0,03 mol/L peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Todos os reagentes que compõem o banho eletrolítico são de grau analítico. A preparação do banho foi feita adicionando-se em água bidestilada e deionizada (*DDD*) (≈ 70 mL) os respectivos reagentes citados acima. Em seguida, adicionou-se mais água *DDD*, resultando em 100 mL de solução. O banho foi agitado magneticamente durante 40 minutos. Em todas as soluções foi observado um pó insolúvel que decantava após algum tempo, por isso deixamos a solução descansar durante 48 h sob refrigeração, obtendo uma solução translúcida. Utilizando uma pipeta, retiramos cuidadosamente do béquer tal solução, esta apresenta cor alaranjada e *pH* natural em torno de $1,9 \pm 0,2$ e utilizada como banho eletroquímico na eletrossíntese dos filmes. As eletrossínteses foram feitas em temperatura ambiente (≈ 23 °C). O pó decantado, que exhibe uma cor amarelada, foi lavado três vezes, a fim de retirar qualquer parte solúvel, secado e guardado para futuras análises. Um pó semelhante foi relatado por Natarajan e Nogami (1996) [30], identificado como oxi-hidróxido de titânio ($TiO(OH)_2$).

3.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Neste trabalho utilizamos duas temperaturas de tratamento, 400 e 600 °C. O tempo de tratamento foi de 2 h em ar, sendo que a rampa de aquecimento partiu da temperatura ambiente até a temperatura de tratamento, com uma taxa de 10 °C/min. Utilizamos duas taxas de resfriamento para as amostras: No **resfriamento lento**, as amostras

resfriaram naturalmente dentro do forno fechado e desligado por 24 h ($\approx 0,3$ °C/min); no **resfriamento rápido**, as amostras resfriaram com o aberto e desligado durante 2 h (≈ 4 °C/min). Não usamos temperaturas acima de 600 °C, pois esta é a temperatura máxima que o substrato de vidro suporta sem sofrer grandes alterações. Mesmo a 600 °C a lâmina de vidro/*ITO* sofre um pequeno encurvamento. Além disso, é observado um aumento da resistência elétrica do *ITO* com o tratamento térmico.

3.3 MEDIDAS FOTOELETROQUÍMICAS

O aparato experimental utilizado para a realização das medidas fotoeletroquímicas foi projetado e executado durante este trabalho (ver Apêndice I – Bancada de medidas fotoeletroquímicas). A frequência usada no *chopper* foi de 0,05 Hz, ou seja, pulsos de 10 s de incidência de luz seguidos por 10 s no escuro. Esta frequência, já citada na literatura para amostras semelhantes [41] [38] [45] [46] [39], mostrou-se também adequada para nossas amostras.

Novamente utilizamos uma célula eletroquímica com três eletrodos para as medidas fotoeletroquímicas. Como eletrodo de trabalho (fotoânodo), utilizamos os filmes eletrossintetizados de *TiO₂*. Como contra-eletrodo (cátodo), utilizamos uma folha de platina de grande área. Devido à necessidade do fotoânodo ficar paralelo ao cátodo, de forma que as linhas de campo elétrico sejam uniformes, posicionamos o fotoânodo a 45° em relação à luz incidente. Isso diminui a intensidade que chega à amostra em cerca de 30 %, reduzindo, também, a eficiência da célula. Usamos como eletrodo de referência o *SCE*.

O eletrólito utilizado é uma solução aquosa contendo 0,1 M de sulfato de sódio (*Na₂SO₄*) com *pH* natural em 5,72. Este mesmo banho também já foi relatado na literatura [41] [47] [6]. A temperatura do eletrólito ficou em (29 ± 1) °C e foi monitorada durante todas as medidas. Essa temperatura, acima da temperatura ambiente, se deve à alta intensidade na região do infravermelho, gerada pela lâmpada de xenônio.

As medidas *PEC* realizadas durante este trabalho consistiram de voltametrias de varredura linear entre os potenciais -0,7 e 1,2 V/SCE, à taxa de 2 mV/s (essa taxa reduzida é necessária para nos mantermos em estado quase estacionário), com incidência de luz intermitente, que chamaremos de fotovoltamogramas. A fim de eliminar o *O₂* dissolvido no eletrólito, a solução foi borbulhada com gás *N₂* por 30 minutos, antes da primeira medida. Entre uma medida e outra, borbulhamos *N₂* durante

5 minutos, o que também contribuiu para o controle da temperatura do eletrólito. Durante as medidas, o fluxo de gás N_2 foi mantido continuamente na região entre a superfície da solução e a tampa da célula eletroquímica, de modo a proteger o eletrólito do oxigênio.

Para o cálculo de eficiência total (η_T) (Equação (27)) da célula *PEC* projetada, medimos a intensidade da luz que atinge a amostra com o medidor de potência *Hand-held Optical Power Meter Newport Model 1916-C*. Este equipamento necessita que se insira o comprimento de onda a ser medido, para que, internamente, ele considere a eficiência do seu fotodetector para tal comprimento de onda. Portanto, posicionamos o fotodetector em frente à lâmpada, a uma pequena distância do porta-amostras, ajustando o medidor em vários comprimentos de onda. O valor médio obtido para a intensidade total da luz (policromática) foi de 100 mW/cm^2 . Esse é só um valor aproximado e foi utilizado nos cálculos de eficiência da nossa célula. Lembramos que no cálculo da eficiência total da célula *PEC* não é necessário levar em conta as perdas devidas à absorção e reflexão do feixe de luz pela janela de quartzo e pelo eletrólito.

3.4 CÁLCULO DE EFICIÊNCIA ESPECTRAL

Para calcular a eficiência espectral das estruturas *PEC* (ver Apêndice II – Bancada de medidas de eficiência espectral), medimos a fotocorrente espectral num banho eletroquímico (0,1 M de Na_2SO_4), utilizando a mesma célula eletroquímica já descrita na Seção 3.3. Utilizamos um eletrômetro Keithley modelo 2400, no modo de 4-pontas, para aplicar uma *ddp* constante de 0,4 V/SCE entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A excitação do fotoânodo foi feita com comprimentos de onda monocromáticos, gerados por um monocromador Oriel[®] 260 ¼ m, combinado à lâmpada de xenônio de 150 W (Oriol[®] Apex Sources modelo 66453). A intensidade espectral da lâmpada foi medida previamente às medidas de fotocorrente com o fotodetector Newport modelo 818-UV. Foi feita uma varredura num intervalo de comprimentos de onda entre 500 e 280 nm, em intervalos de 1 nm.

3.5 MICROSCOPIA ÓPTICA

As imagens da amostras foram feitas com o microscópio óptico multiusuário do Departamento de Física da *UFSC* da marca Leica modelo DM4500 P, que possui lentes objetivas de 5x, 10x, 20x e 100x, lente ocular de 10x e uma câmera *CCD* (do inglês, *charge-coupled*

device) utilizada para digitalizar as imagens junto a um programa de aquisição, o IM50-Leica. O software de digitalização possui um recurso que ajusta automaticamente o padrão de cores da imagem para otimizá-la. No entanto, a coloração observada em cada amostra dá uma medida da espessura do depósito. A fim de não perder essa informação, as configurações da câmera *CCD* do microscópio foram travadas e somente o tempo de aquisição pode ser ajustado manualmente, de modo que a imagem registrada pela *CCD* correspondesse à imagem observada pela ocular do microscópio.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Neste trabalho, utilizamos o microscópio eletrônico de varredura (*MEV*) JEOL JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (*LCME*) da *UFSC*, equipado com um sistema de análise de raios-X por espectroscopia de energia dispersiva (*EDS*, do inglês, *energy dispersive spectroscopy*). A ampliação deste equipamento fica entre 25 a 300000 vezes chegando a 3 nm de resolução. O operador do *MEV* foi a Dra. Cristiani Silveira Campos.

As imagens de *MEV* foram feitas no modo de elétrons secundários (*SE*, do inglês, *secondary electron*) e as análises de composição química foram feitas com o *EDS*. Pelo fato de serem semicondutoras, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para as análises de *MEV*. Por isso, as medidas de *EDS* apresentam traços de tal elemento químico.

3.7 PERFILOMETRIA

As medidas de perfilometria das amostras foram feitas com o perfilômetro Dektak XT da Bruker, que é um equipamento multiusuário do Departamento de Física da *UFSC*. Uma agulha é arrastada sobre a superfície da amostra, enquanto o deslocamento vertical da agulha é capturado por um sensor de força com sensibilidade entre 1 e 15 mg. Para nossas medidas, o equipamento foi configurado como força máxima de 3 mg e o intervalo de medidas foi de 150 μm , com um passo de 8,33 nm entre cada amostragem. A calibração do equipamento foi realizada com padrões usados na calibração de microscópios de força atômica. Os dados são apresentados na Figura 13.

Na realização da medida a amostra deve estar bem fixada ao substrato, para não ser arrastada pela agulha do perfilômetro durante a medida. Para se realizar uma medida de espessura, a amostra é primeiramente riscada com uma ponta fina de forma a remover

completamente o depósito sem riscar ou deformar o substrato. A varredura da agulha do perfilômetro é realizada na direção perpendicular à risca.

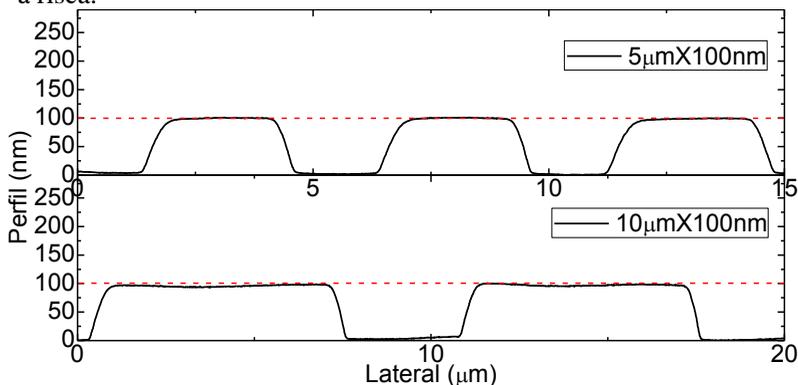


Figura 13 – Gráfico gerado no perfilômetro usado com um padrão de microscópio de força atômica com 100 nm de altura e período de 5 μm (em cima) e 100 nm de altura e período de 10 μm (em baixo). A linha vermelha tracejada indica uma referência na altura de 100 nm.

3.8 ABSORÇÃO ÓPTICA

Os dados de absorção óptica exibidos neste trabalho foram feitos com a ajuda do doutorando Fabricio Luiz Faita utilizando o espectrofotômetro Ocean Optics USB4000 do laboratório de Cristais Líquidos e Micelas da *UFSC*. Neste equipamento, a luz incidente caminha através de uma fibra óptica até a amostra, que fica perpendicularmente posicionada em relação ao feixe incidente. O feixe transmitido é coletado por outra fibra óptica, seguindo até uma grade de difração que o separa em comprimentos de onda monocromáticos os quais incidem numa *CCD* transformando-os em sinal elétrico. Assim, o espectro transmitido é observado por completo através do monitor/computador ao qual o espectrofotômetro está conectado. Antes das medidas, obtém-se o espectro escuro (com luz desligada) e o espectro branco (com luz ligada) usados na calibração do equipamento. Para descontar o efeito do substrato nas medidas, o espectro branco foi obtido com uma lâmina de *ITO* colocada no porta-amostras, tratada termicamente nas respectivas temperaturas de tratamento dos filmes.

Para simples ilustração, as medidas de absorção realizadas com as lâminas de *ITO* original e tratadas termicamente nas temperaturas de 400 °C e 600 °C são mostradas na Figura 14. Em tais medidas, o

espectro branco foi obtido com o porta-amostras vazio. Percebemos da Figura 14 a alta absorção do espectro *UV* pelas lâminas de *ITO*.

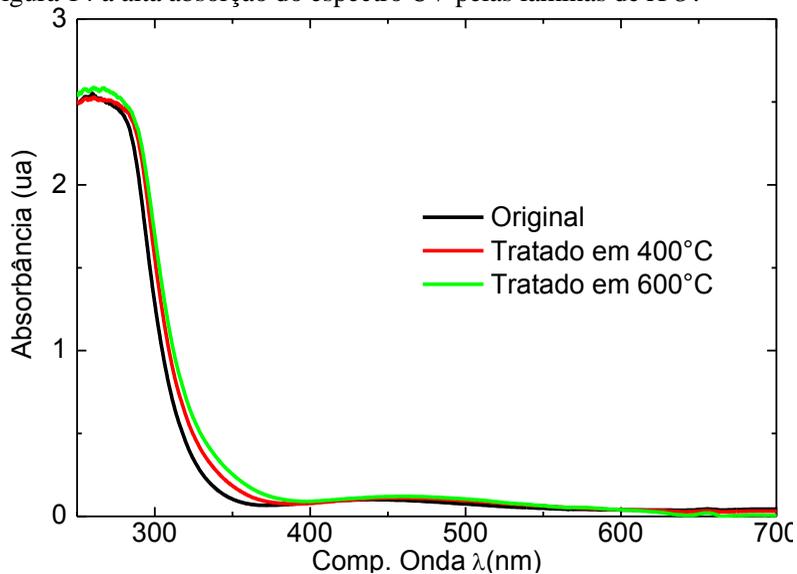


Figura 14 – Medidas de Absorbância das lâminas de *ITO* original (em preto) e tratadas termicamente a 400 (em vermelho) e 600 °C (em verde).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

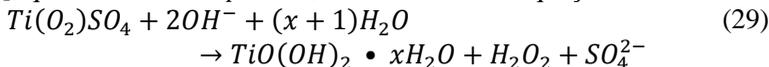
Produzimos filmes de TiO_2 a partir do processo de eletrossíntese, que rendeu filmes de $TiO(OH)_2$ amorfo, que após tratamento térmico, se transformam em TiO_2 cristalino. Nas próximas seções apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos na preparação dos filmes.

4.1.1 Eletrossíntese

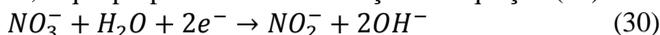
Karuppuchamy *et al.* (2002) [10] descrevem que o $TiOSO_4$ reage com o H_2O_2 obedecendo à reação da seguinte equação:



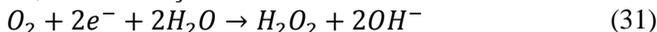
Este complexo peróxido é o que torna a solução alaranjada [10] [30], que é instável em pH alto, de acordo com a equação:



A fim de induzir a reação acima de modo controlado, adiciona-se KNO_3 ao banho eletrolítico. Os íons de nitrato (NO_3^-) reduzem sob potencial catódico, em torno de -1,0 V/SCE, aumentando o pH interfacial na superfície do eletrodo de trabalho, de acordo com a equação abaixo, o que propicia o início da reação da Equação (29).



O procedimento de adicionar íons de nitrato ao banho eletrolítico como forma de aumentar o pH interfacial para depositar óxidos metálicos, é melhor descrito na referência [48]: o O_2 dissolvido na água também se reduz sob potencial catódico, aumentando o pH interfacial, em dois passos, nos potenciais -0,5 V/SCE e -0,9 V/SCE, seguindo, respectivamente, as duas reações abaixo:



A água também se reduz, formando OH^- na interface do eletrodo, em potenciais catódicos acima de -1,25 V/SCE [48].



Portanto, as reações das Equações (31), (32) e (33) contribuem para formação do filme, porém, observou-se que a redução do nitrato é a mais eficiente para precipitar óxidos/hidróxidos metálicos, tais como $TiO(OH)_2$, ZnO , WO , na superfície do eletrodo [48].

A fim de verificar a influência das reações das Equações (31), (32) e (33) realizamos voltametrias cíclicas em três eletrólitos:

- I. Eletrólito de KNO_3 deaerado: Produzimos um banho eletrolítico contendo 0,1 mol/L de KNO_3 , onde o pH foi ajustado em 1,9 com H_2SO_4 . Borbulhamos N_2 durante 30 minutos no banho eletroquímico de modo a remover o O_2 dissolvido na solução (deaeração). Em seguida, a fim de manter a solução livre de oxigênio durante o experimento, mantivemos um fluxo de nitrogênio sobre a superfície do eletrólito, criando um colchão de atmosfera inerte entre a solução e a tampa da cuba eletrolítica.
- II. Eletrólito de KNO_3 sem deaeração: Idêntico ao anterior, mas sem remoção do O_2 dissolvido.
- III. Eletrólito de $KNO_3 + H_2O_2$ sem deaeração: Eletrólito idêntico ao segundo, com a adição 0,03 mol/L de H_2O_2 .

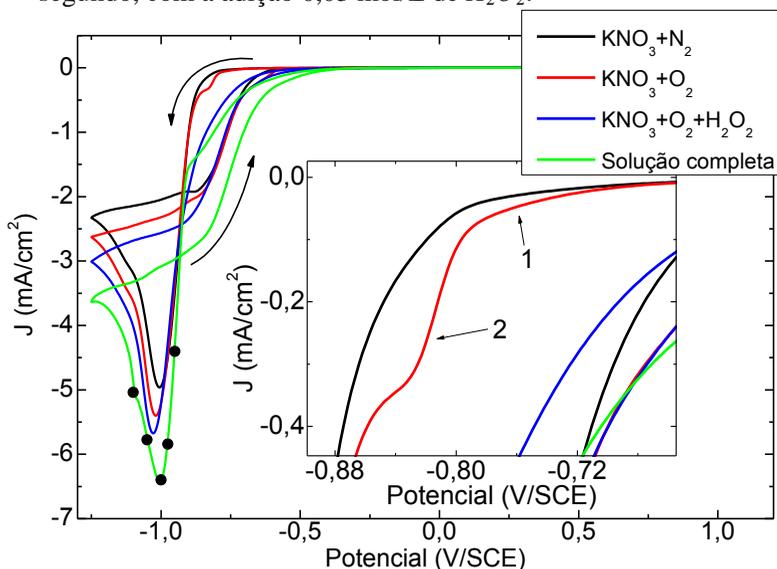


Figura 15 - Voltametrias cíclicas (20 mV/s) realizadas em diferentes eletrólitos: (I) 0,1 mol/L de KNO_3 deaerado (preto); (II) 0,1 mol/L de KNO_3 aerado (vermelho); (III) 0,1 mol/L de $KNO_3 + 0,03$ mol/L de H_2O_2 aerado (azul); (IV) 0,1 mol/L de $KNO_3 + 0,03$ mol/L de $H_2O_2 + 0,02$ mol/L de $TiOSO_4$ aerado (verde). Os pontos pretos indicam os potenciais onde as eletrossínteses dos filmes foram realizadas. As flechas curvas indicam o sentido da voltametria.

Em todos os casos a voltametria cíclica foi iniciada em 0 V/SCE, com vértices em -1,2 V/SCE e 1,2 V/SCE antes do retorno a 0 V/SCE. As três voltametrias são apresentadas na Figura 15. A mesma figura traz também a voltametria realizada no eletrólito completo, usado para

síntese (0,1 mol/L KNO_3 + 0,03 mol/L H_2O_2 + 0,02 mol/L $TiOSO_4$, $pH = 1,9$).

Podemos perceber, na Figura 15, que a voltametria cíclica em preto se diferencia da voltametria cíclica em vermelho por dois picos, assinalados no gráfico interno por “1” e “2”, que se referem às reações mostradas nas Equações (31) (redução do O_2) e (32) (redução do H_2O_2), respectivamente [48]. Há um grande aumento de corrente quando se adiciona H_2O_2 na solução (curva azul), nos potenciais entre -0,5 e -0,9 V/SCE, devido à própria redução do H_2O_2 e pela liberação de ainda mais O_2 na solução pela redução do peróxido. No eletrólito de síntese (curva verde), há um aumento considerável da corrente medida em todos os pontos, que se deve à reação da Equação (29): o consumo de OH^- na precipitação do hidróxido aumenta a taxa das reações das Equações (30), (31) e (32), que favorecem a produção de mais íons de hidroxila.

Os potenciais escolhidos neste trabalho para síntese dos filmes de TiO_2 são: -0,950 V/SCE, -0,975 V/SCE, -1,000 V/SCE, -1,050 V/SCE e -1,100 V/SCE, conforme destacado com pontos pretos na Figura 15. Em estudos anteriores no *LabSiN* [13], esses potenciais foram utilizados e renderam bons filmes.

4.1.1.1 Estudo do Processo Inicial de Eletrossíntese

As curvas preta e vermelha da Figura 16 mostram os transientes de corrente obtidos para dois potenciais distintos (-0,90 V/SCE e -1,0 V/SCE), a partir de um eletrólito aerado de 0,1 mol/L de KNO_3 . Os transientes apresentam a forma típica de um processo limitado por difusão, ou seja, nos instantes iniciais a corrente, em módulo, cresce rapidamente, para cair em seguida, devido ao consumo dos íons reagentes localizados próximos a superfície do eletrodo, estabilizando num valor de corrente menor, quando a taxa de íons consumidos na reação de redução se iguala à taxa de difusão dos mesmos a partir do volume da solução. Com o aumento em módulo do potencial de redução, o pico de corrente aumenta e se desloca para tempos menores. Observa-se na curva preta um pequeno decréscimo de corrente nos primeiros instantes, que pode ser atribuído a efeitos capacitivos transientes de reorganização da dupla camada, provocados pelo súbito aumento de potencial em $t = 0$ s. Na mesma figura, observa-se também um transiente de corrente obtido com um potencial aplicado de -1,0 V/SCE, a partir do eletrólito completo. Sua comparação com a curva vermelha permite-nos compreender como a adição do tiosulfato

de titânio afeta o processo de redução. Em acordo com os voltamogramas da Figura 15, observa-se que tanto o valor de pico, como o valor de patamar da corrente, fica maior. Ou seja, o tirossulfato de titânio, ao consumir os íons OH^- das proximidades do eletrodo, favorecem uma maior taxa de redução do nitrato. Pelo mesmo motivo, a curva verde atinge mais rapidamente o regime de corrente limitado por difusão.

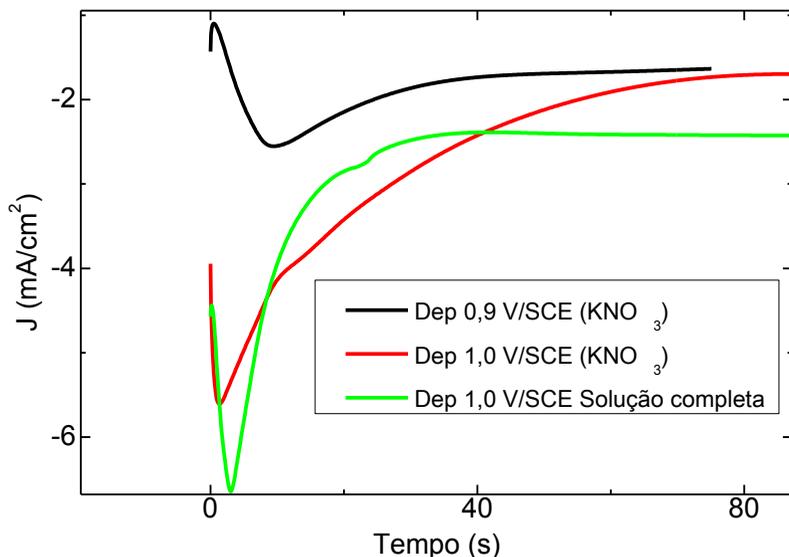


Figura 16 – Amperometrias (transientes de corrente) do eletrólito de KNO_3 (0,1 mol/L) aerado e do eletrólito de síntese. Os potenciais aplicados estão indicados na figura.

Na Figura 17 são apresentadas as amperometrias referentes ao processo potenciostático de síntese, ou seja, obtidos a partir do eletrólito completo. As curvas mostradas referem-se às eletrossínteses mais longas, com 1280 mC/cm^2 . No detalhe da figura observa-se, nos primeiros instantes, o comportamento esperado para um processo controlado por difusão, ou seja, com o aumento do potencial aplicado, em módulo, os picos de corrente aumentam e se deslocam para tempos mais curtos.

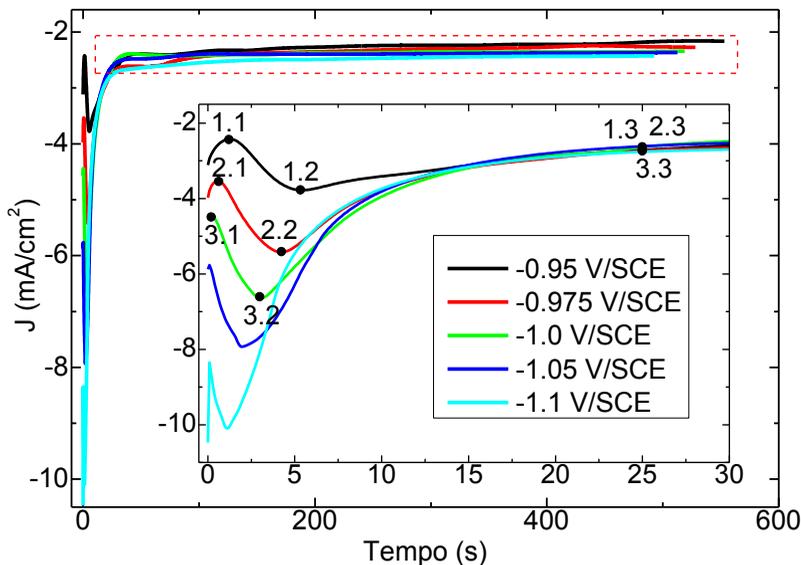


Figura 17 – Amperometrias referentes às eletrossínteses dos filmes nos diferentes potenciais. As deposições foram interrompidas quando a densidade de carga registrada atingiu 1280 mC/cm^2 . As marcações indicam onde o estudo do início do processo de eletrossíntese foi feito e correspondem aos vales, aos picos e 25 segundos após o início do processo, para os três potenciais catódicos menores. A região demarcada com tracejado vermelho é mostrada na Figura 18.

A Figura 18 mostra o comportamento da corrente para tempos longos. Observam-se algumas oscilações da corrente em torno de um valor médio, sendo que este último aumenta com o módulo do potencial aplicado.

Durante o processo de síntese o eletrólito não foi deareado. A corrente registrada corresponde a processos de redução que podem ser referentes ao nitrato (Equação (30)), ao oxigênio dissolvido na água (Equação (31)), ao peróxido de hidrogênio (Equação (32)) ou à própria água (Equação (33)). Em todos esses processos de redução, existe uma relação 1:1 entre o número de elétrons envolvidos no processo e o número de hidroxilas formado.

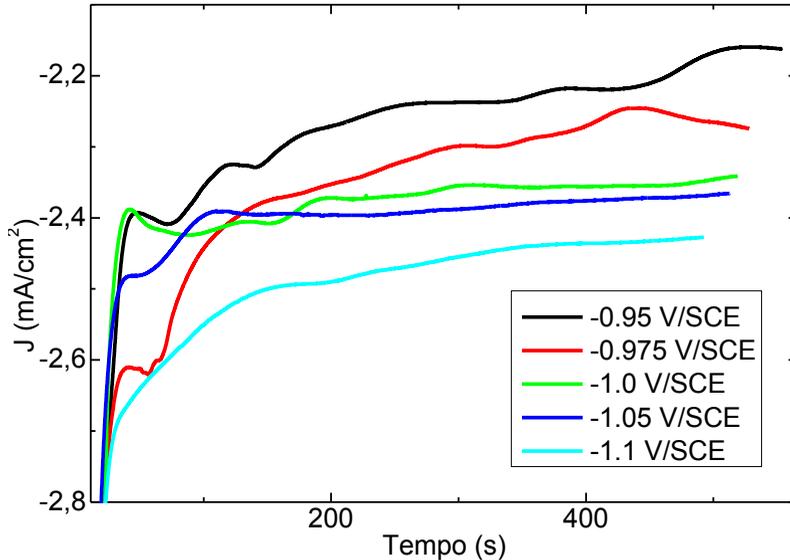


Figura 18 – Amperometrias referentes às eletrossínteses dos filmes nos diferentes potenciais, destacando a evolução da corrente em tempos longos.

Assumindo que a constante de ionização da água K_w , definida como:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (34)$$

mantenha-se constante e igual a $1,0 \times 10^{-14}$ durante a reação, e lembrando que:

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (35)$$

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (36)$$

onde $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ referem-se às concentrações molares de H^+ e OH^- , podemos realizar um cálculo estimativo da variação instantânea do pH na superfície do eletrólito, devido ao processo de redução, antes de eventualmente se difundir para o eletrólito ou ser consumido no processo de precipitação do oxi-hidróxido de titânio. A concentração inicial de hidroxilas na solução com $pH = 1,9$ é desprezível.

A Figura 19 mostra o valor estimado do pH instantâneo na superfície do eletrodo, decorrente do processo de redução catódica. Observa-se que o valor do pH varia drasticamente nos instantes iniciais do processo, devido aos elevados valores de corrente registrados. Observa-se que o pH fica mais básico quando a eletrossíntese é realizada em potenciais mais negativos.

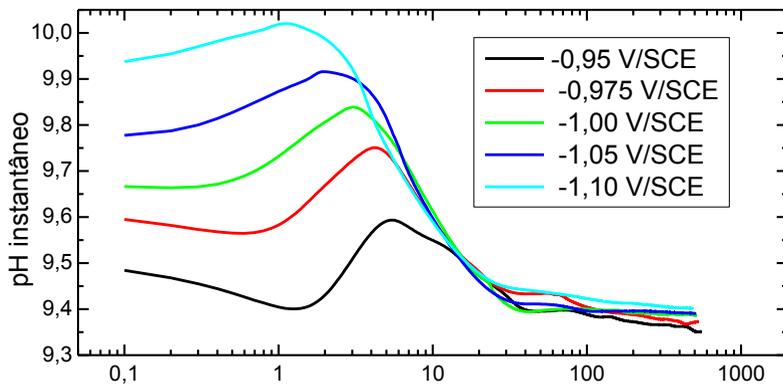


Figura 19 – Estimativa do *pH* instantâneo na superfície do eletrodo, decorrente do processo de redução.

	-0,95 V/SCE	-0,975 V/SCE	-1,0 V/SCE
vale	 15kV X1,500 10µm 15 50 SEI 1.1 – 3,04 mC/cm²	 15kV X1,500 10µm 15 50 SEI 2.1 – 2,18 mC/cm²	 15kV X1,500 10µm 15 46 SEI 3.1 – 1,65 mC/cm²
pic o	 15kV X1,500 10µm 15 50 SEI 1.2 – 19,9 mC/cm²	 15kV X1,500 10µm 16 50 SEI 2.2 – 19,4 mC/cm²	 15kV X1,500 10µm 16 46 SEI 3.2 – 18,8 mC/cm²
25s	 15kV X1,500 10µm 14 44 SEI 1.3 – 76,2 mC/cm²	 15kV X1,500 10µm 16 50 SEI 2.3 – 90,2 mC/cm²	 15kV X1,500 10µm 16 45 SEI 3.3 – 96,9 mC/cm²

Figura 20 – Imagens de MEV dos instantes iniciais da eletrossíntese dos filmes de TiO_2 . Nas colunas temos os potenciais de eletrossíntese e nas linhas o vale de corrente, o pico e 25 s após o início do processo. As numerações são referentes aos pontos marcados na Figura 17 e as densidades de carga nominal depositada encontram-se abaixo de cada imagem.

Para verificar o que acontece com o eletrodo de trabalho no início da eletrossíntese, realizamos algumas eletrossínteses por tempos curtos, conforme indicado pelos pontos pretos no detalhe da Figura 17. Imagens de MEV foram obtidas em cada uma delas e são mostradas na Figura 20.

Observa-se que nos vales de corrente, somente alguns pontos brancos aparecem nas imagens; a quantidade de pontos não muda muito nas imagens seguintes (correspondentes aos picos de corrente). Neste estágio notamos que a densidade de carga depositada é muito próxima para os três potenciais ($\approx 19 \text{ mC/cm}^2$). Após 25 s do início do processo, já se observa uma grande quantidade de pontos.

Análises de EDS desses pontos brancos e do fundo cinza escuro, mostradas na Figura 21, evidenciam a presença de titânio na composição dos pontos brancos. No entanto, não há vestígios deste elemento no fundo cinza. Assim, no início do processo formam-se aglomerados de depósitos, ou *clusters*, do material precipitado, sem a formação de um filme fechado. Vale lembrar que a densidade de carga reduzida (Q/A), no caso de uma eletrodeposição, é uma medida indireta da espessura do depósito. Supondo que o mesmo formasse uma camada fechada e de espessura homogênea, a espessura h do depósito seria dada por:

$$h = \frac{(Q/A) M}{2 e N_A \rho} \quad (37)$$

onde M é a massa molar, e é a carga elementar do elétron, ρ é a densidade do material e N_A é o número de Avogadro. Mesmo assumindo a maior densidade possível ($\rho = 4,23 \text{ g/cm}^3$, para TiO_2), a altura de um depósito de 100 mC/cm^2 deveria corresponder a 98 nm , que já é uma espessura considerável. No caso de um depósito de oxi-hidróxido, a espessura deve ser cerca de quatro vezes maior [49].

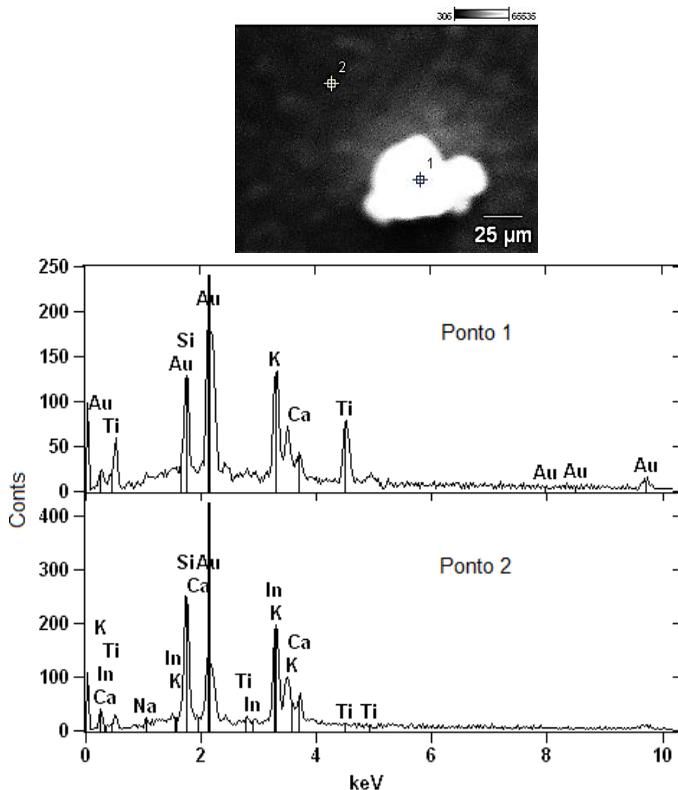


Figura 21 – Detalhe de uma região da imagem 1.1 da Figura 20, onde foram feitas duas medidas EDS, o ponto 1 de um *cluster* e o ponto 2 de uma região cinza escuro. Os dados evidenciam que os *clusters* contêm o elemento titânio em sua composição, ao contrário da região cinza escuro, onde este elemento não foi detectado.

4.1.1.2 Definição dos potenciais e das cargas a serem usadas nas amostras

Uma vez que não houve formação de um depósito fechado para densidades nominais de carga abaixo de 80 mC/cm^2 , fabricamos amostras com maior densidade de carga nominal. Os valores escolhidos foram 80, 160, 320, 640 e 1280 mC/cm^2 . Os potenciais de eletrossíntese escolhidos

foram $-0,95 \text{ V/SCE}$, $-0,975 \text{ V/SCE}$, $-1,0 \text{ V/SCE}$, $-1,05 \text{ V/SCE}$ e $-1,1 \text{ V/SCE}$. Visualmente, nota-se que, com o aumento de carga, os depósitos, inicialmente transparentes, adquirem uma coloração mais

intensa e vão se tornando mais opacos. A variação na coloração da amostra reflete o aumento de espessura da mesma.

Utilizamos microscopia óptica para caracterizar de forma qualitativa (pela variação da cor da amostra) o aumento do depósito formado. As imagens de microscopia óptica são mostradas na Figura 22, com uma ampliação de 200 X.

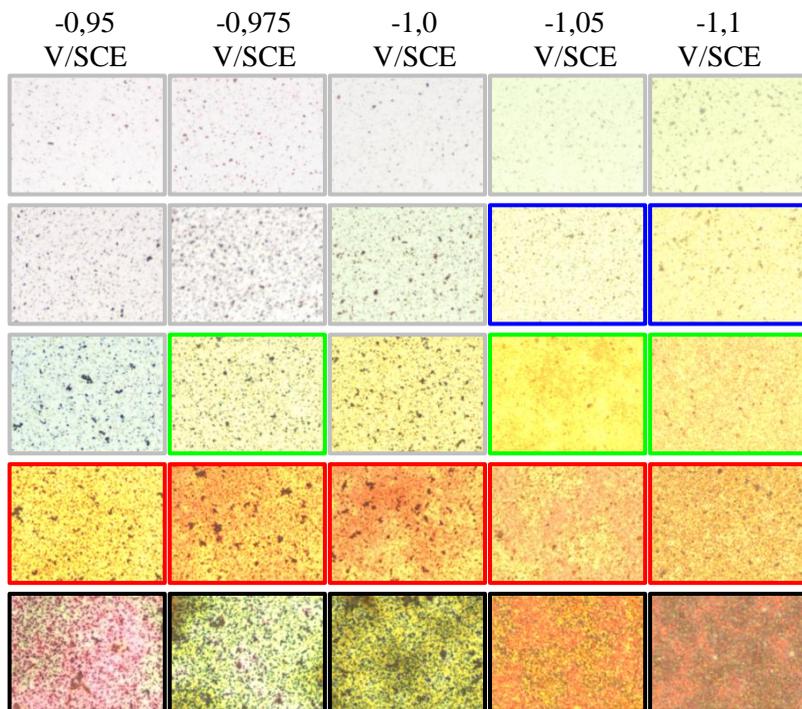


Figura 22 – Imagens de microscopia óptica com ocular de 10 X e objetiva de 20 X de ampliação, das amostras eletrossintetizadas sob vários potenciais (colunas) e com cargas (linhas) de 80, 106, 320, 640 e 1280 mC/cm². As cores das bordas das figuras representam as cores utilizadas no gráfico de medidas de perfilometria apresentadas na Figura 23.

No processo de fabricação das amostras observamos que, ao depositar grandes cargas, parte do depósito se solta ao retirá-las do eletrólito. Também é visível que, após várias seções de eletrossíntese, o banho eletroquímico se torna mais opaco, decantando um pó amarelado com as mesmas características do pó retirado do banho assim que produzido (ver Seção 3.1). A fim de garantir uma composição de

eletrólito aproximadamente constante, diminuímos o número de seções de eletrossíntese realizadas em cada banho (em torno de 8 amostras).

O substrato de *ITO* tem uma coloração azul clara uniforme, em tom similar à imagem superior do canto esquerdo. Para todos os potenciais, observa-se que, com o aumento da carga nominal, a tonalidade muda para amarelos mais intensos, culminando, em alguns casos, em tons avermelhados. Pontos escuros representam aglomerados de depósito, similares ao que se observa na Figura 20. Para potenciais menos negativos os aglomerados são maiores. A granularidade dos aglomerados fica mais fina e uniforme em potenciais mais negativos. A evolução geral da tonalidade das amostras indica claramente que, para potenciais menos negativos, a espessura do depósito evolui mais lentamente, apesar da carga nominal depositada ser a mesma. Ou seja, quanto maior o potencial catódico de eletrossíntese, mais efetivo é o processo, pois mais material é depositado no eletrodo.

4.1.2 Perfilometria

As amostras marcadas com bordas azuis, verdes, vermelhas e pretas na Figura 22, foram submetidas a medidas de perfilometria (Figura 23), de forma a obtermos um suporte quantitativo às conclusões tiradas das imagens da Figura 22. As amostras restantes, recobertas por aglomerados esparsos, apresentaram perfis de espessura insignificantes, que não serão apresentados.

Ao riscar as amostras com uma pinça, a fim de estabelecer um degrau de altura, percebemos que as amostras de menor espessura estavam bem compactas e aderidas ao substrato. Os depósitos mais espessos, por outro lado (acima de 1280 mC/cm^2), se soltavam com facilidade. Esse fato impossibilitou, inclusive, a realização das medidas em amostras mais espessas, com 2000 mC/cm^2 , pois a força exercida pela agulha do perfilômetro ($\approx 3 \text{ mg}$) já era suficiente para arrastar o material eletrossintetizado. Por este motivo, os dados para espessuras maiores não são mostrados.

A Figura 23 apresenta os perfis de espessura medidos, separados por potencial de eletrossíntese. As curvas de cor preta, vermelha, verde e azul representam amostras com carga nominal depositada de 1280, 640, 320 e 160 mC/cm^2 , respectivamente. Em cada potencial de deposição, observa-se que a rugosidade aumenta com o aumento da carga depositada. Para potenciais mais positivos que $-1,0 \text{ V/SCE}$, a rugosidade se manifesta na forma de protuberâncias esparsas e altas. Este tipo de perfil permite delimitar uma linha de base (*LB*) com relativa precisão,

que mede a altura do depósito na base das protuberâncias. Para potenciais mais negativos que $-1,0$ V/SCE as protuberâncias são mais suaves e numerosas e, à medida que a espessura cresce, a definição da linha de base fica mais imprecisa. A medida do perfil de espessura permite também que se calcule a altura média do depósito (M).

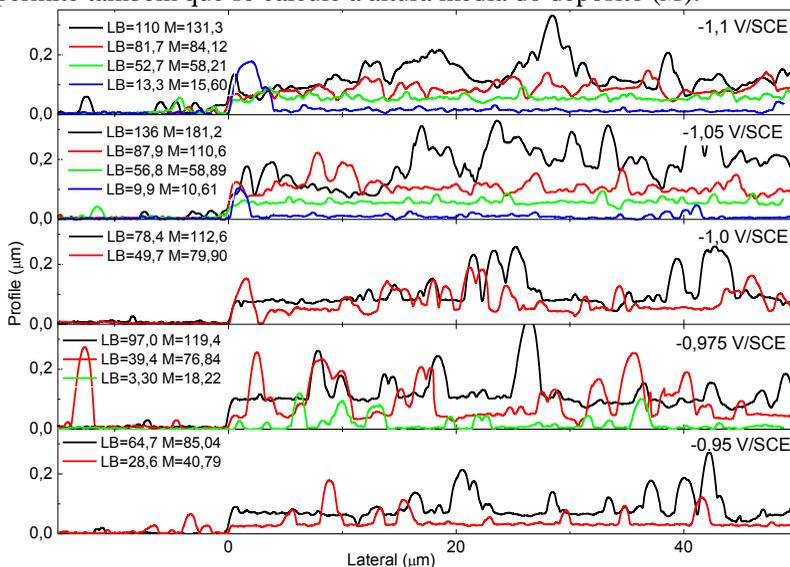


Figura 23 – Perfilometria das amostras da Figura 22, onde o potencial de eletrossíntese está referenciado no canto superior direito de cada gráfico. As densidades de cargas nominais são: 1280 mC/cm² (preto), 640 mC/cm² (vermelho), 320 mC/cm² (verde) e 160 mC/cm² (azul). Os valores da legenda à esquerda indicam a linha de base estimada (LB) e a média calculada (M) da altura das amostras (valores em nm).

A Figura 24 exhibe os valores de espessura medidos na linha de base dos depósitos, para os diversos potenciais de eletrossíntese. As linhas cheias servem de guia para os olhos. Observa-se que a altura do depósito e, portanto, a eficiência do processo de eletrossíntese, aumenta com o potencial, atingindo um máximo no potencial de $-1,05$ V/SCE. Para o potencial de $-1,10$ V/SCE a eficiência do processo volta a diminuir.

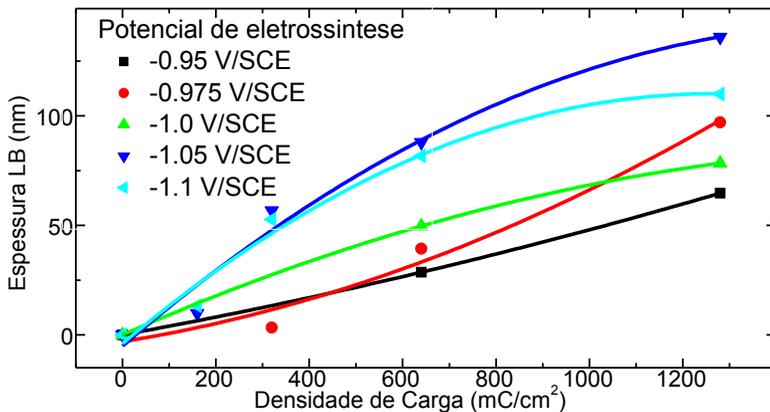


Figura 24 – Espessura, LB, das amostras em função da densidade de carga depositada, para diferentes potenciais de eletrossíntese.

Tomando a espessura média do depósito e assumindo as considerações levantadas ao fim da Seção 4.1.1.1, pode-se fazer uma estimativa grosseira da eficiência do processo de eletrossíntese, conforme mostrado na Figura 25.

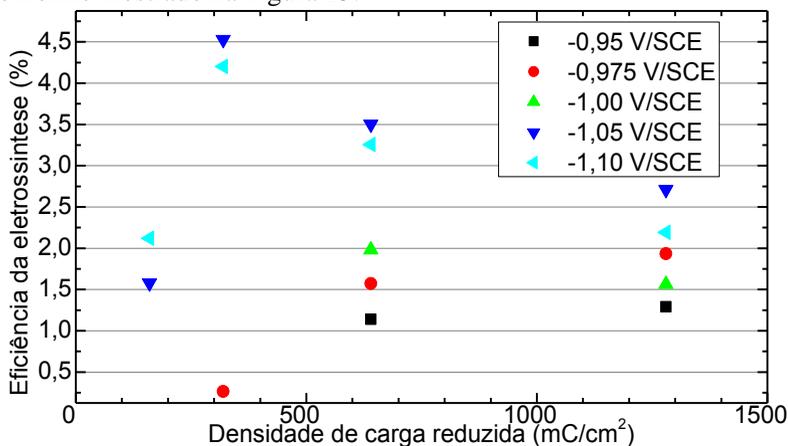


Figura 25 – Eficiência do processo de eletrossíntese do TiO_2 (espessura experimental pela espessura teórica), para diferentes potenciais de eletrossíntese.

A Figura 25 mostra que o potencial de $-1,05$ V/SCE apresenta a maior eficiência, em torno de $4,5\%$, para uma densidade de carga reduzida de 320 mC/cm². Na continuação, a eficiência do processo vai diminuindo progressivamente. Esse resultado contrasta vivamente com a

eletrodeposição de depósitos metálicos, onde eficiências próximas de 100 % e, em geral, em torno de 60 a 80 %, são encontradas. A razão da baixa eficiência resulta de pelo menos dois fatores: (i) a formação do depósito é um processo dinâmico que depende da simultaneidade de dois processos, a elevação local do pH e a presença concomitante de íons titanil para serem precipitados; no entanto, os íons hidroxila e titanil estão submetidos a processos de difusão em sentidos contrários: as hidroxilas são formadas no eletrodo e se difundem para o eletrólito e os íons de titanil, ao serem consumidos próximo ao eletrodo, produzem um fluxo difusivo do eletrólito para o eletrodo; (ii) se o encontro dos íons hidroxila e titanil se dá na interface eletrodo/eletrólito, o produto da hidrólise se precipita no substrato. Caso contrário, o precipitado vai para o fundo da cuba eletrolítica.

A inspeção visual de todas as amostras fabricadas e dispostas num arranjo matricial semelhante ao da Figura 22 revela outras peculiaridades. Para potenciais menos negativos e espessuras menores, observa-se que o material depositado é mais espesso nas bordas que no centro da área eletroativa. Em geral esse tipo de crescimento está associado à não homogeneidade das linhas de campo elétrico durante a fabricação, que tendem a se concentrar nas bordas e protuberâncias do eletrodo quando o eletrólito não é suficientemente condutivo. Para os potenciais mais negativos (-1,05 e -1,10 V/SCE) esse efeito não é visível. Por outro lado, observa-se que para todos os potenciais, à medida que a espessura aumenta, as amostras adquirem um aspecto esbranquiçado e opaco; conforme observado anteriormente, esse material esbranquiçado se solta do substrato com facilidade. Uma ilustração do crescimento dos filmes é apresentada na figura Figura 26, inicialmente o crescimento do filme parte das bordas e posteriormente um depósito espesso passa a crescer na parte inferior.

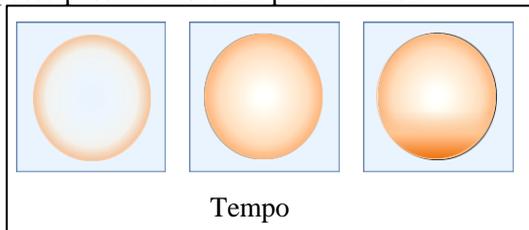


Figura 26 – Ilustração dos filmes de $TiO(OH)_2$ eletrossintetizados sobre ITO em três tempos diferentes: inicialmente o filme cresce pelas bordas, num tempo intermediário cobre toda a área eletroativa e posteriormente começa a crescer um depósito espesso na parte inferior.

A fim de verificar a rigidez mecânica do depósito, aplicamos o “teste da fita adesiva” (*scotch tape test*) a uma amostra eletrossintetizada em $-1,05$ V/SCE com 640 mC/cm². Esse teste consiste em fixar uma fita isolante adesiva (marca 3M) sobre a superfície do depósito, para em seguida removê-la. Após o teste a amostra ficou bem menos esbranquiçada. Medidas de perfilometria realizadas na amostra, antes e depois do teste, são apresentadas na Figura 27.

Observa-se que o material retirado corresponde àquelas protuberâncias previamente descritas. A retirada desses grãos deixa lacunas na camada inferior, mas esta última permanece aderida ao substrato, de forma que a altura da linha de base praticamente não se altera. Essa camada dura corresponde visualmente ao depósito amarelado.

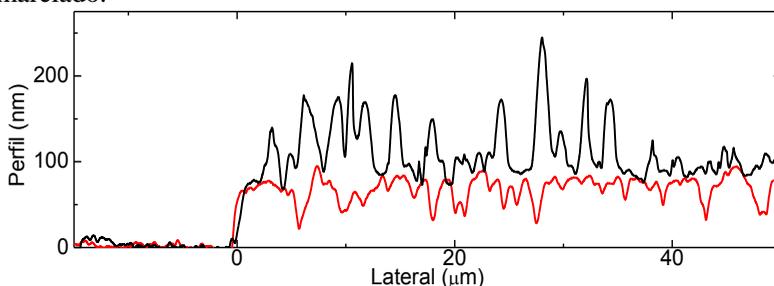


Figura 27 - Perfilometria da amostra eletrossintetizada no potencial de $-1,05$ V/SCE, com densidade de carga nominal 640 mC/cm². Em preto, a amostra normal assim produzida e em vermelho, após o teste da fita adesiva.

Para as amostras de maior densidade de carga nominal (1280 mC/cm²), foram realizadas medidas de perfilometria nos extremos superior e inferior da área eletroativa (referentes à posição em que são eletrossintetizadas) (ver Tabela 2), a fim de avaliar a homogeneidade do depósito em diferentes potenciais de eletrossíntese. Os resultados mostram que as amostras apresentam maior espessura na parte inferior do substrato, o que pode ser explicado pela ação da força da gravidade que age durante a hidrólise. Esse efeito, no entanto, só se manifesta nos filmes de maior espessura e aspecto esbranquiçado.

Tabela 2 – Medidas da altura da *LB* (espessura) das amostras com densidade de carga nominal de 1280 mC/cm²; os três valores são referentes à parte superior, central e inferior das amostras.

Potenciais de Eletrossíntese	<i>LB</i> Superior (nm)	<i>LB</i> Central (nm)	<i>LB</i> Inferior (nm)
-0,975 V/SCE	88,4	97,0	138
-1,00 V/SCE	83,0	81,8	136
-1,05 V/SCE	131	136	142
-1,10 V/SCE	79,0	110	119

4.1.3 Modelo proposto para explicar o mecanismo de eletrossíntese dos filmes de *TiO₂*

Vamos propor um modelo para explicar o que é observado na eletrossíntese dos filmes de *TiO₂*. Como visto na Seção 4.1.1, com um potencial catódico aplicado no eletrodo de trabalho, os íons de NO_3^- , presentes no eletrólito, passam a ser reduzidos do acordo com a reação da Equação (30), produzindo íons OH^- , o que aumenta a *pH* na interface do eletrodo com o eletrólito. Esses íons reagem com as moléculas de $Ti(O_2)SO_4$, de acordo com a Equação (29), resultando na produção de moléculas de $TiO(OH)_2$.

No início do processo, o gradiente de *pH* gerado a partir da superfície do eletrodo é muito alto, como é ilustrado na linha preta da Figura 28, ou seja, os íons OH^- ainda estão adsorvidos ou estão muito próximos ao eletrodo, sendo que o produto da reação da Equação (29), $TiO(OH)_2$, cresce de forma empacotada na sua superfície, resultando num filme mais rígido e aderido ao substrato. Com o decorrer do processo de eletrossíntese, as moléculas de $Ti(O_2)SO_4$ próximas ao eletrodo já foram consumidas, assim os íons OH^- têm mais liberdade para difundir através do eletrólito antes de reagirem com os íons titanil. Como consequência, o gradiente de *pH* fica menor (como é ilustrado na linha verde da Figura 28). Desta forma, os íons OH^- reagem num plano mais afastado do eletrodo, assim, o $TiO(OH)_2$ é gerado num local não tão próximo ao substrato, resultando num depósito menos compacto e de menor adesão, ou ainda precipitado no fundo da cuba eletrolítica, conforme comentado anteriormente.

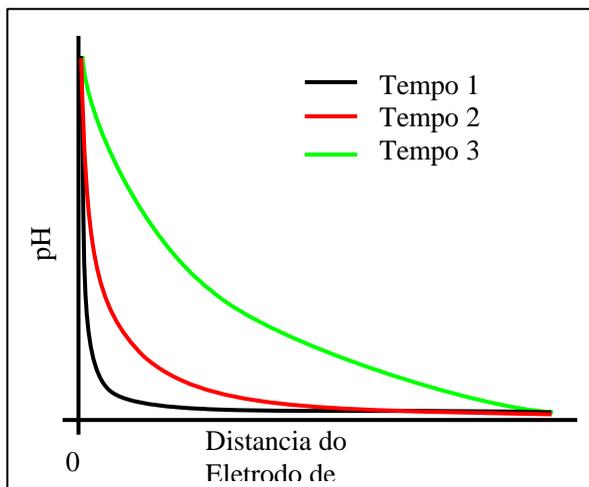


Figura 28 – pH em função da distância do eletrodo de trabalho. As linhas mostram três instantes após o início do processo de eletrossíntese.

O depósito resultante consiste, assim, de dois tipos de estruturas: (i) uma camada compacta de forte adesão ao substrato, que cresce no início do processo de eletrossíntese; (ii) uma camada menos rígida e menos aderida ao substrato, que passa a crescer depois de algum tempo decorrido do início do processo. Essa camada menos rígida é mais propensa a sentir a influência do campo gravitacional, gerando depósitos mais espessos na borda inferior da amostra.

A dependência da morfologia com o potencial de eletrossíntese se processa da seguinte maneira: em um potencial catódico menor, a geração de OH^- também é menor, de forma que estes íons são consumidos antes de poderem difundir através do eletrólito, resultando num gradiente de pH alto e por consequência, no crescimento de um filme mais compacto e rígido. No entanto, o consumo dos íons deixa o eletrólito, na região próxima do eletrodo, mais resistiva, favorecendo a distribuição inhomogênea das linhas de campo elétrico, o que gera depósitos mais espessos nas bordas e protuberâncias do eletrodo. Em potenciais catódicos maiores, a geração de íons de OH^- é mais intensa, de forma que nem todos os íons hidroxila são consumidos na hidrólise do titanil. O excesso de hidroxilas mantém o eletrólito na região de interface condutivo, blindando os efeitos de borda, de forma que o precipitado se deposita homogeneamente por toda a superfície. Por outro lado, as hidroxilas em excesso também se difundem, resultando na redução do gradiente de pH e gerando um filme menos compacto e de

fraca adesão ao substrato. Os fatos experimentais relatados acima corroboram com o modelo proposto.

4.1.4 Tratamento Térmico

Campos *et al.* (2011) [12] produziram amostras de TiO_2 partindo também do procedimento relatado por Karuppuchamy *et al.* (2002) [10]. De forma que demonstram por análises de espectroscopia *XRD* e Raman³ que há coexistência das fases bruquita e anatase nos filmes de TiO_2 e que a relação das quantidades de cada fase nos filmes é fortemente dependente da temperatura de tratamento. Utilizando temperaturas de tratamento de 100, 150, 200, 400, 600, 700 e 800 °C durante 2 h, identificaram a coexistência das fases bruquita e anatase para temperaturas de tratamento acima de 200 °C. Demonstram também que na mistura amorfo/bruquita/anatase, a quantidade da fase bruquita é máxima no tratamento a 400 °C e que a fase anatase é privilegiada em temperaturas mais altas.

³ A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva aplicada em várias áreas, uma delas é a investigação de fases e orientações cristalinas em amostras.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DOS FILMES DE TITÂNIA

Este trabalho marca a implementação de uma nova ferramenta de análise no *LabSiN*, que é a caracterização fotoeletroquímica (*PEC*, do inglês, *photoelectrochemical*). O arranjo experimental que montamos (Seção 3.3) foi utilizado para caracterizar as amostras eletrossintetizadas. Os resultados obtidos, embora preliminares, demonstram a importância da técnica no estudo da fotoatividade dos filmes produzidos. Esse tipo de caracterização foi o primeiro a fornecer medidas fotoelétricas de nossas amostras, a fim de medir sua eficiência, permitindo a otimização dos filmes produzidos.

A atividade de fotocatalise de um semiconductor nos permite observar características muito semelhantes às de um dispositivo fotovoltaico. Assim, com os resultados das medidas *PEC*, esperamos aperfeiçoar ao máximo nossas amostras, sem a necessidade de construir um dispositivo completo. Esse estudo abriu um novo horizonte para as pesquisas no laboratório, a produção de hidrogênio com as células *PEC* e produção de eletricidade com as *PFC*, que são de grande interesse na atualidade [22] [50] [14] [51] [36] [52] [53].

4.2.1 Medidas PEC

Foram eletrossintetizados dois grupos de amostras em cinco potenciais catódicos (-0,95; -0,975; -1,00; -1,05 e -1,1 V/SCE) com cinco densidades de cargas (80, 160, 320, 640 e 1280 mC/cm²), iguais às amostras da Seção 4.1.1.2 (Figura 22). Cada grupo foi tratado termicamente em temperaturas diferentes, 400 °C e 600 °C. Para essas amostras utilizamos o resfriamento rápido (ver seção 3.2).

Medidas *PEC* foram realizadas em todas as amostras sendo que os resultados são apresentados na Figura 29, de forma qualitativa, a fim de se ter uma visão geral do comportamento fotoeletroquímico das amostras tratadas. A medida *PEC* consiste de uma varredura lenta do potencial aplicado na amostra (2 mV/s), enquanto a amostra é iluminada de forma intermitente numa frequência de 0,05 Hz. Portanto, a cada ciclo de luz *on/off* a voltagem aplicada avança de 40 mV. A corrente resultante do processo de iluminação intermitente assume a forma de uma onda aproximadamente quadrada em função do potencial aplicado. Também adicionamos as imagens de microscopia óptica de cada amostra, já mostradas na Figura 22, para referência.

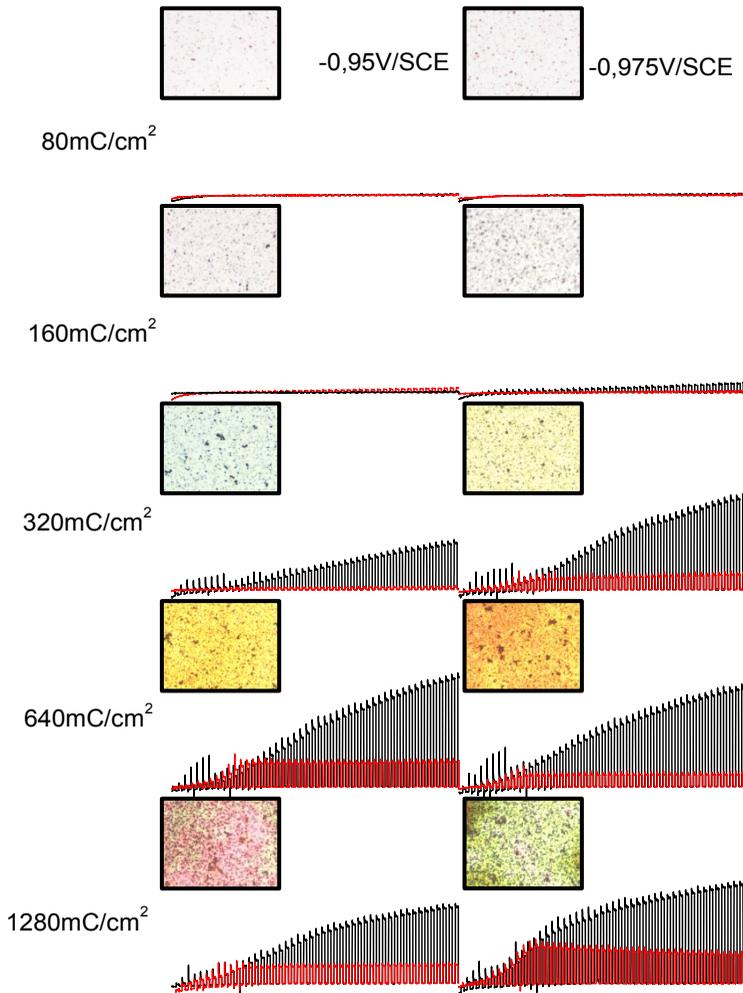
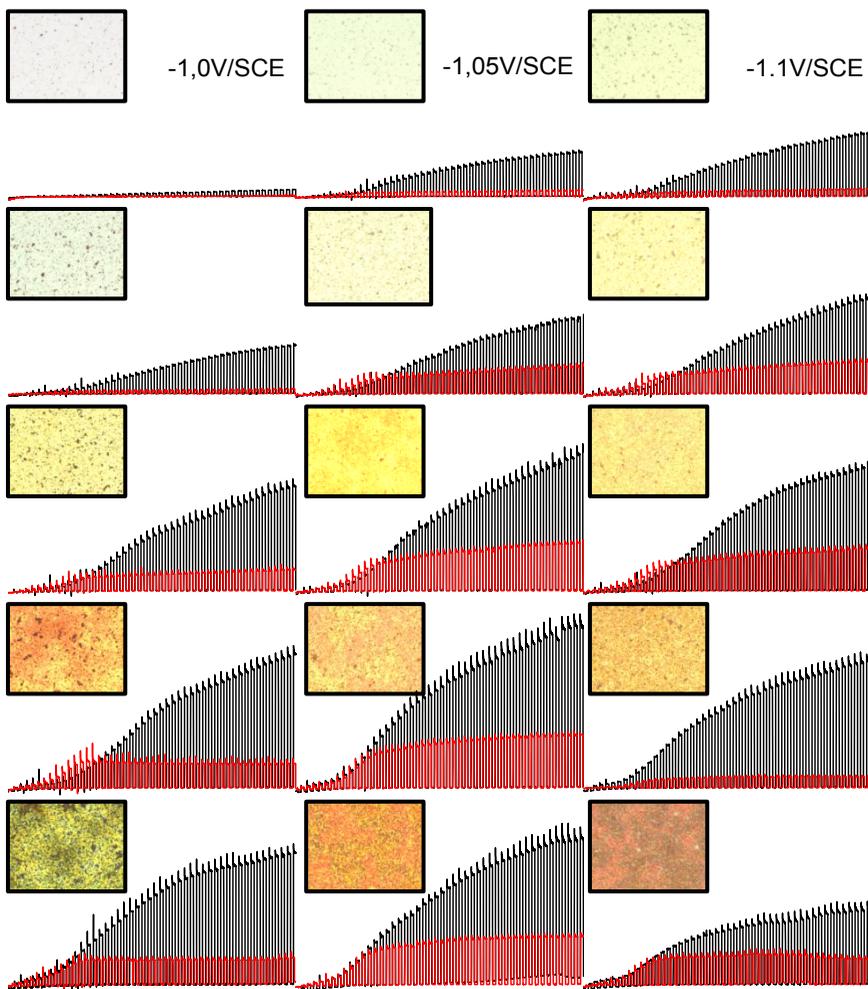


Figura 29 – Fotovoltamogramas dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados em diferentes potenciais (colunas), com diferentes densidades de cargas nominais (linhas) e tratados termicamente nas temperaturas $400\text{ }^\circ\text{C}$ (em vermelho) e $600\text{ }^\circ\text{C}$ (em preto). Os fotovoltamogramas partiram de $-0,7\text{ V/SCE}$ até $1,2\text{ V/SCE}$ (abscissas) na taxa de 2 mV/S , iluminadas com uma lâmpada de xenônio de 150 W chopeada na frequência de $0,05\text{ Hz}$. Antes da primeira medida foi borbulhado N_2 por 30 min , entre as medidas, borbulhado N_2 por 5 min e durante as medidas o gás se manteve com fluxo constante na superfície do eletrólito.



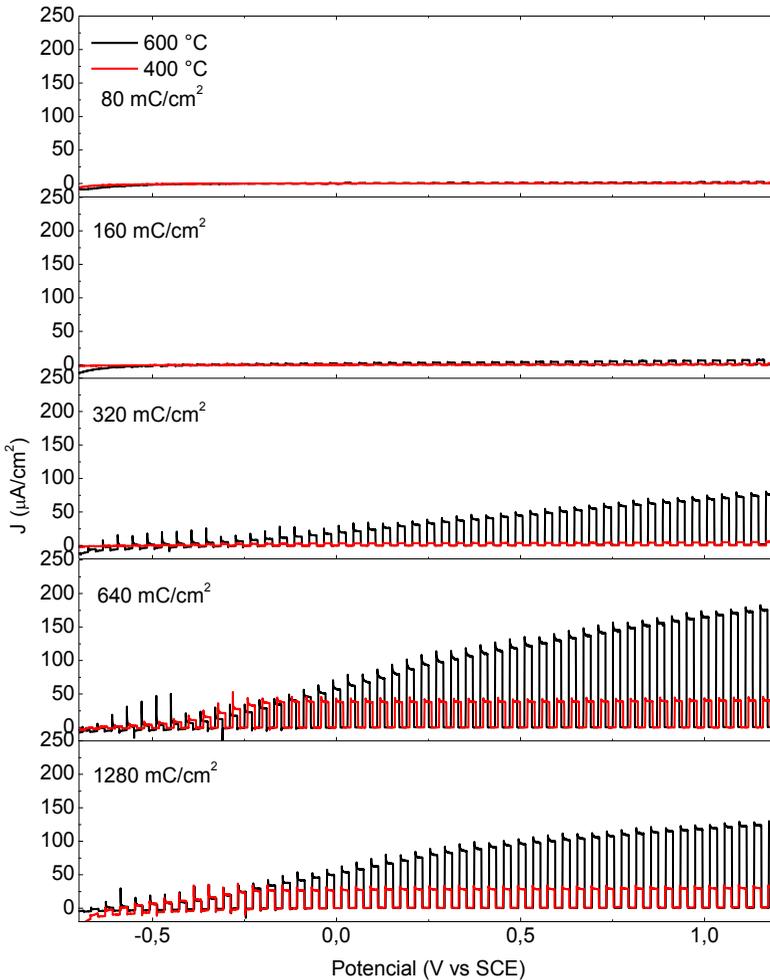


Figura 30 – Primeira coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese -0,950 V/SCE.

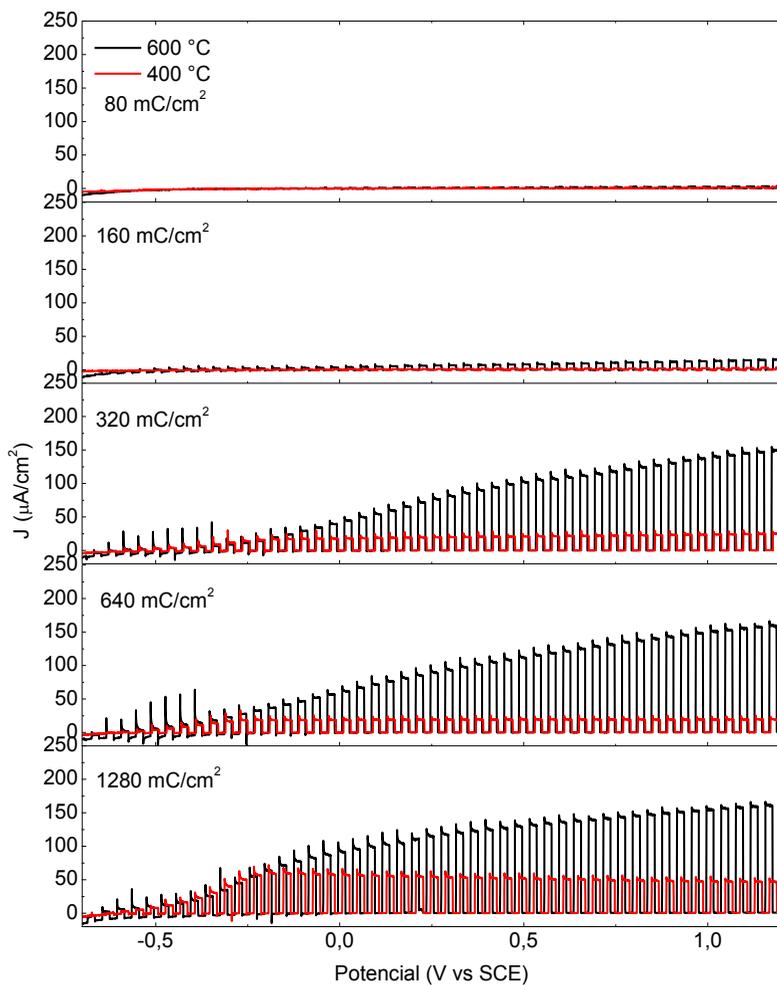


Figura 31 – Segunda coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese -0,975 V/SCE.

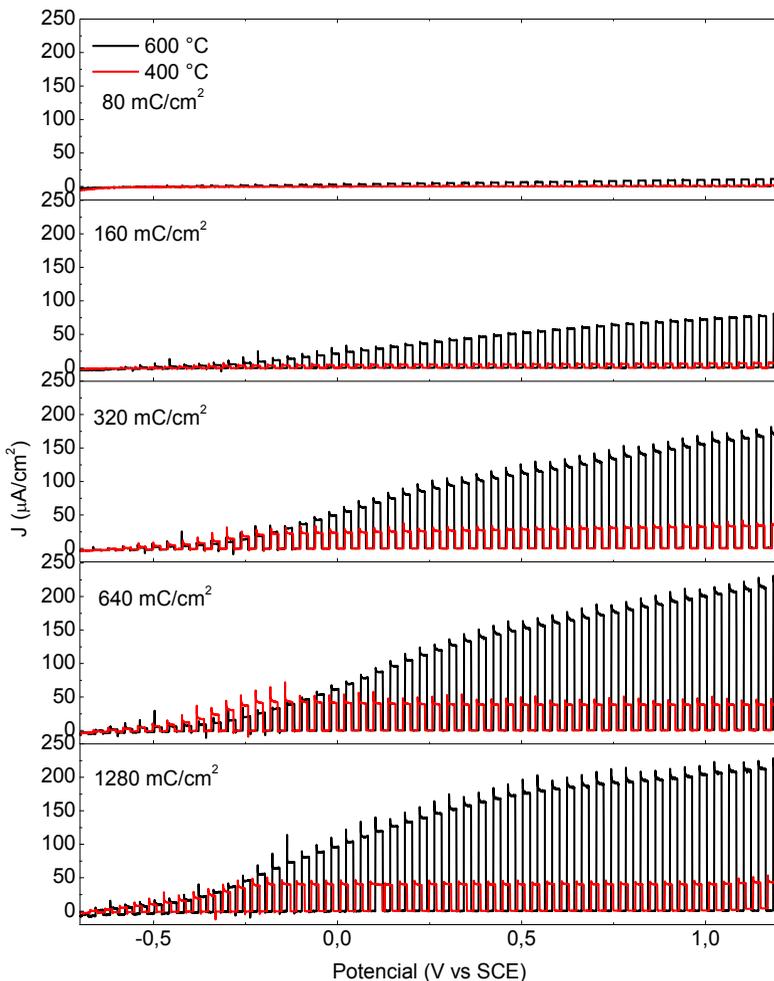


Figura 32 – Terceira coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese $-1,000 \text{ V/SCE}$.

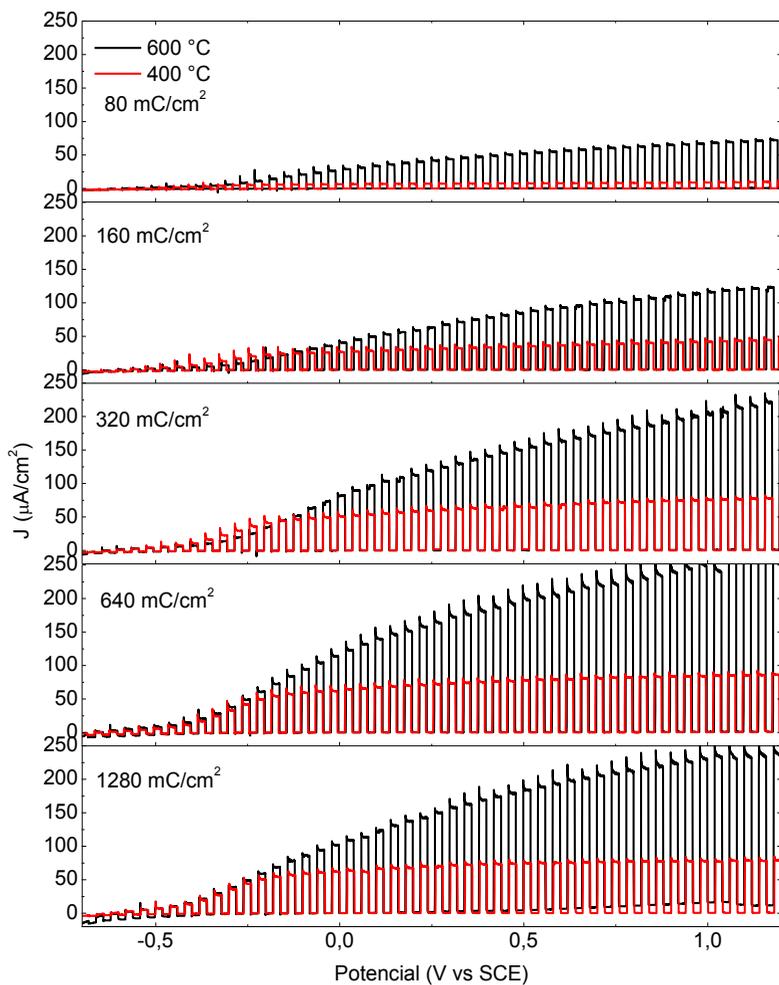


Figura 33 – Quarta coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese $-1,050\text{ V}/\text{SCE}$.

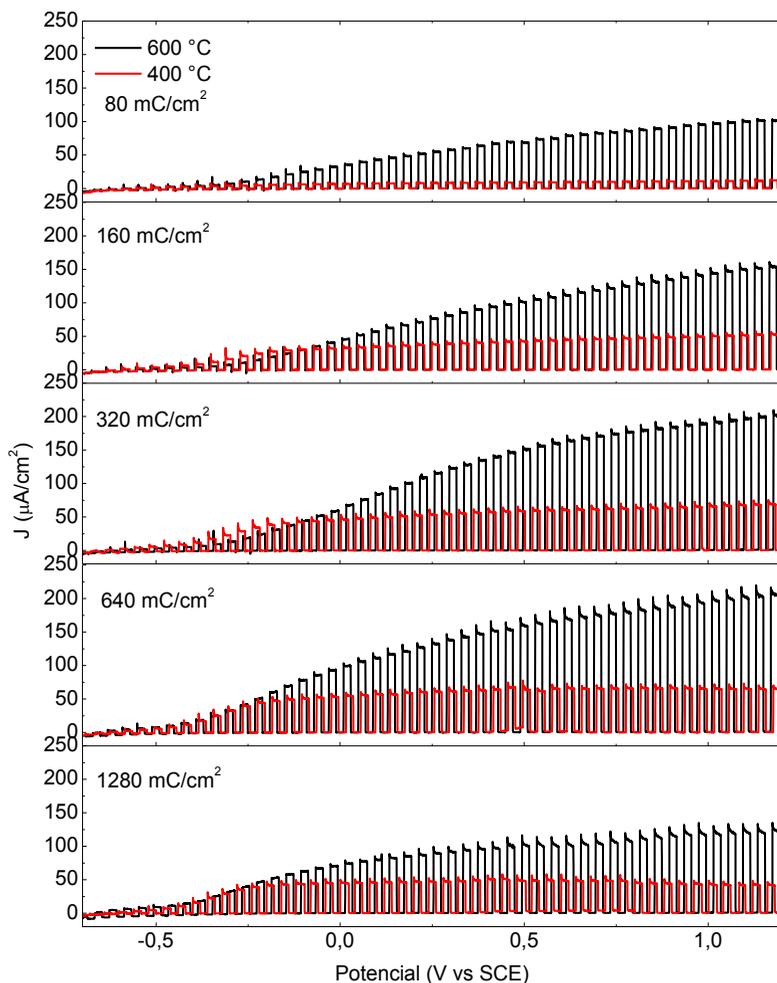


Figura 34 – Quinta coluna da Figura 29, referente ao potencial de eletrossíntese -1,100 V/SCE.

As curvas de medida *PEC* referentes às amostras tratadas a 400 °C (curva vermelha) e a 600 °C (curva preta) estão superpostas. As mesmas medidas são também apresentadas, em maior detalhe e ampliação da Figura 30 a Figura 34.

Observa-se primeiramente que as amostras que haviam apresentado somente clusters de material depositado, e que foram sintetizadas em potenciais menores (em módulo) e com menor carga apresentaram um sinal *PEC* irrisório ou nenhum. Observa-se também que a intensidade do sinal *PEC* aumentou gradativamente com a espessura do depósito, acompanhando a variação da tonalidade das amostras detectada por microscopia óptica.

O fato mais notável, no entanto, é a forte dependência do sinal *PEC* com a temperatura de tratamento térmico. Os valores de fotocorrente aumentam drasticamente para amostras tratadas a 600 °C. O comportamento com o potencial aplicado também difere muito entre os dois tratamentos térmicos: nas amostras tratadas a 400 °C, a amplitude do sinal *PEC* satura em potenciais próximos de zero, enquanto nas amostras tratadas a 600 °C não há sinal de saturação mesmo nos potenciais mais elevados.

Com relação à forma dos transientes de corrente, observa-se que nos períodos em que a luz incide sobre a amostra, a corrente apresenta um pico inicial que decai para um valor estacionário. Esse detalhe pode ser melhor visualizado da Figura 30 a Figura 34. A amplitude do pico de corrente e seu decaimento variam caso a caso, mas é possível identificar a seguinte tendência: picos de corrente intensos ocorrem em potenciais próximos de zero, que é a região de potencial de *flat-band* (em nossos resultados, localizados no início de cada gráfico, na região onde o sinal *PEC* começa a crescer) e nos dão informações sobre sítios de armadilhamento rasos de cargas (*shallow traps*), ou seja, na região abaixo da banda de condução [38].

As condições de síntese que resultaram nas maiores intensidades de fotocorrente correspondem a um potencial de eletrossíntese de -1,05 V/SCE com densidade nominal de carga depositada de 640 mC/cm². Utilizaremos esses parâmetros de síntese para as próximas amostras, fazendo um estudo mais aprofundado dos sinais *PEC*.

4.2.1.1 Medidas *PEC* para amostras otimizadas

Produzimos filmes com potencial de eletrossíntese $-1,05$ V/SCE e com a densidade de carga nominal 640 mC/cm², que são as configurações otimizadas que obtivemos anteriormente, e as tratamos termicamente a temperaturas de 400 °C e 600 °C. Para estas amostras utilizamos o resfriamento lento (ver seção 3.2).

A Figura 35 compara as medidas *PEC* em amostras idênticas e com mesmo tratamento térmico, mas submetidos a diferentes taxas de resfriamento.

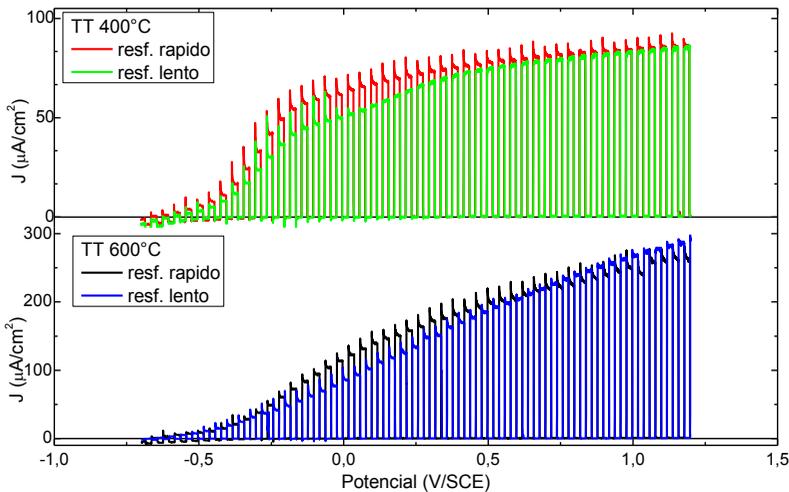


Figura 35 – Fotovoltamogramas das amostras tratadas termicamente em 400 °C (cima) e 600 °C (baixo) feitos com as amostras “otimizadas”. Os gráficos evidenciam as diferenças entre as temperaturas e a taxa de resfriamento dos tratamentos térmicos.

Para compreender a influência da temperatura nas medidas de *PEC* é preciso lembrar que a condutividade σ de um semiconductor depende da densidade de elétrons n e de buracos p , assim como de suas respectivas mobilidades, μ_n e μ_p :

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (38)$$

A mobilidade dos portadores depende do grau de cristalinidade do material. Na presença de defeitos, o portador de carga (elétron ou buraco) pode ficar temporariamente armadilhado num estado localizado, quando deixa de participar da condução, antes de ser novamente

injetado, por agitação térmica, num estado estendido, quando volta a conduzir [54]. O processo de armadilhamento e re-emissão pode ocorrer inúmeras vezes (*multiple trapping*). O tempo de armadilhamento τ_{trap} depende do nível de energia do estado localizado em relação à borda de condução e da temperatura do material. Quanto menor a diferença de energia entre o estado localizado e a borda de condução, menor é o tempo de armadilhamento. Por outro lado, quanto mais profunda a armadilha, maior a chance de o portador sofrer recombinação, quando então, dois portadores são aniquilados.

Devido ao processo de armadilhamento múltiplo a mobilidade efetiva μ_D é menor que a mobilidade μ_0 dos portadores de carga em estados estendidos da banda de condução ou de valência [54].

$$\mu_D = \mu_0 \frac{\tau_{livre}}{\tau_{livre} + \tau_{trap}} \quad (39)$$

Sob iluminação, aumenta-se a densidade de portadores. Os portadores em excesso passam a sofrer inúmeros processos de armadilhamento e recombinação até atingirem um estado de equilíbrio, onde a taxa de criação de pares e^-/h^+ se iguala à taxa de recombinação. Sob iluminação intermitente, observam-se então picos de corrente transiente, que refletem esse processo de acomodação do excesso de portadores ao novo estado de equilíbrio. Quanto mais alta a temperatura, mais rapidamente atinge-se a corrente de equilíbrio.

Na ausência de campo externo, o processo de armadilhamento/re-emissão de portadores ocorre preferencialmente nas armadilhas mais rasas, próximas à banda de condução ou valência, gerando correntes transientes na região próxima de zero do fotovoltamograma. Com a aplicação de um campo elétrico externo, o processo de armadilhamento/re-emissão passa a ocorrer também nas armadilhas mais profundas, quando transientes de corrente passam a ser observados em potenciais mais altos.

Em materiais policristalinos existe em geral uma densidade muito grande de armadilhas rasas, situadas energeticamente logo abaixo da banda de condução e uma densidade menor de armadilhas mais profundas. Inicialmente o depósito eletrossintetizado é uma matriz amorfa, que com o tratamento térmico, se cristaliza no dióxido de titânio. Quanto maior a temperatura de tratamento, maior é o grau de cristalinidade do material, que se manifesta, por exemplo, em picos de

difração bem definidos e estreitos em medidas de raios-x, conforme já foi observado em trabalhos anteriores [12] [13].

A Figura 35 mostra que o maior grau de cristalinidade das amostras se reflete também em um drástico aumento da fotocorrente, que triplicou de intensidade, quando a temperatura de tratamento mudou de 400 °C para 600 °C. Aliás, o drástico aumento da fotocorrente com o aumento da temperatura de tratamento térmico foi observado em todas as condições de síntese mostradas na Figura 29. Esse aumento da fotocorrente decorre, por um lado, do aumento da mobilidade dos portadores, e por outro, de uma diminuição da taxa de recombinação. Há relatos na literatura indicando que as zonas de contorno de grão entre os cristalitos atuam como zonas que facilitam a recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados [22]. Logo, filmes com menor quantidade de defeitos e contornos de grão geram fotocorrentes mais intensas. A forma como a fotocorrente varia em função do potencial aplicado também corrobora essa interpretação. Pode-se dizer que no material tratado a 400 °C existe uma maior ocorrência de processos irreversíveis de armadilhamento e recombinação, de forma que a aplicação de um campo elétrico não é suficiente para “resgatar” portadores armadilhados. Como se observa em todas as amostras tratadas a 400 °C, a amplitude da fotocorrente estabiliza a partir de -0,25 V/SCE. Em alguns casos observa-se, inclusive, um leve decaimento temporal da fotocorrente, cuja origem será interpretada mais adiante. No material tratado a 600 °C, por outro lado, o processo de armadilhamento é reversível, de forma que o aumento do campo elétrico resgata um número crescente de portadores, que passam a contribuir para a fotocorrente.

A Figura 35 mostra, também, que a taxa de resfriamento influencia os picos transientes: no resfriamento lento os picos transientes desapareceram para potenciais acima de 0,05 V/SCE (400 °C) e 0,60 V/SCE (600 °C), enquanto que, no resfriamento rápido, transientes de corrente são observados em todo o intervalo de potencial. De onde se pode concluir que o relaxamento de tensões internas do material, que ocorre nos processos de resfriamento lento, está relacionado com o desaparecimento de armadilhas mais reversíveis.

Conclui-se também que o relaxamento das tensões na fração cristalina do material tratado a 400 °C é mais eficiente, pois a fotocorrente deixa de exibir picos transientes a partir de baixos potenciais (0,05 V/SCE). No material tratado a 600 °C o resfriamento lento não é suficiente para relaxar completamente as tensões, de forma

que picos transientes são observados até potenciais mais positivos (0,60 V/SCE).

A partir dessas observações e amparados também em resultados prévios de raios-X e espectroscopia Raman [12] [13], podemos formular um modelo para o processo de cristalização da matriz amorfa para as temperaturas de tratamento de 400 °C e 600 °C, que é explicado no diagrama da Figura 36. Após o tratamento térmico a 400 °C o depósito é composto de cristalitos de TiO_2 envolvidos por uma matriz amorfa (a presença da matriz amorfa se manifesta num background difuso nas medidas Raman [12]). Esta é responsável por uma alta taxa de recombinação de pares e^-/h^+ , que resulta em baixos valores de fotocorrente. Contribuem também para isso os poucos caminhos de percolação entre os cristalitos que conduzem os elétrons foto gerados na titânia até o contato metálico. Por outro lado, a matriz amorfa é capaz de acomodar as tensões do material, de forma que, sob resfriamento apropriado, os cristalitos ficam livres de tensões, que atuam como centros de armadilhamento de portadores. Portanto, a densidade de estados localizados entre a BV e a BC é desprezível.

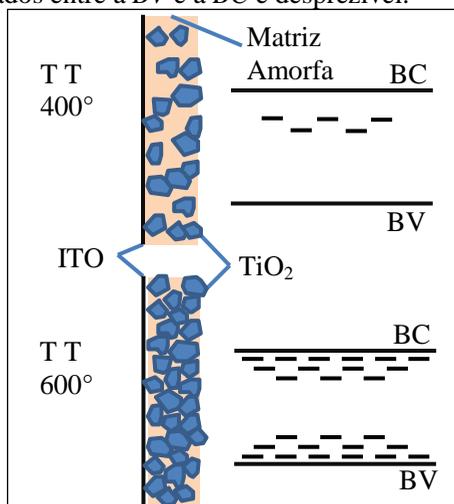


Figura 36 – Influência da temperatura do tratamento térmico na formação dos cristalitos e na estrutura de bandas do semicondutor.

O tratamento térmico a 600 °C induz uma taxa maior de nucleação de cristalitos. Medidas de raios-X em depósitos espessos

mostraram que não há crescimento expressivo no tamanho de cristalitas entre 400 e 600 °C, que ficam em torno de 50 nm [12]. Por consequência, a fotocorrente aumenta significativamente. A menor fração de matriz amorfa não consegue, no entanto, acomodar as tensões do material, de forma que, mesmo sob resfriamento lento, resta ainda uma alta densidade de estados localizados entre a *BV* e *BC*, que vão atuar como centros de armadilhamento reversível de portadores.

A fim de verificar o efeito da temperatura de medida, realizamos uma fotovoltametria da amostra tratada a 600 °C em banho resfriado. No início da medida, a temperatura do banho era de 6 °C e no final, o banho estava a 11 °C (esse aumento na temperatura é devido à falta de refrigeração durante o experimento). Os dados são apresentados na Figura 37, juntamente com o fotovoltamograma da Figura 35, para comparação.

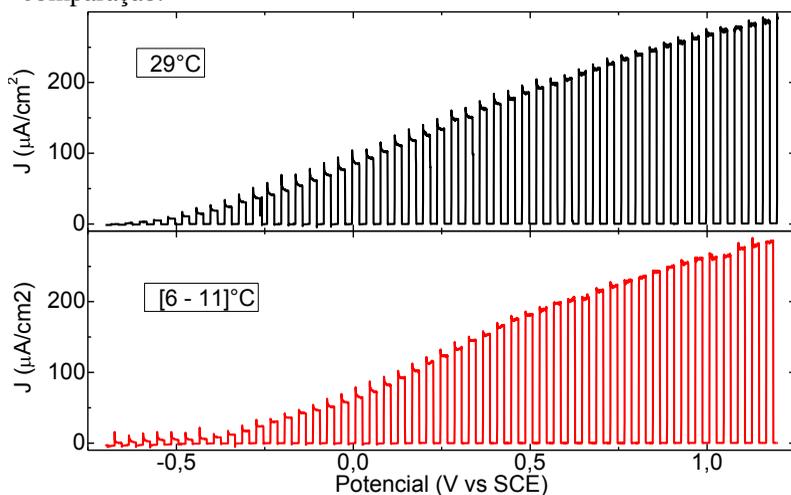


Figura 37 – Fotovoltamogramas de amostras tratadas a 600 °C. A medida de cima (preto) foi feita com o eletrólito a 29 °C e a medida de baixo (vermelho) foi feita com o eletrólito entre 6 e 11 °C.

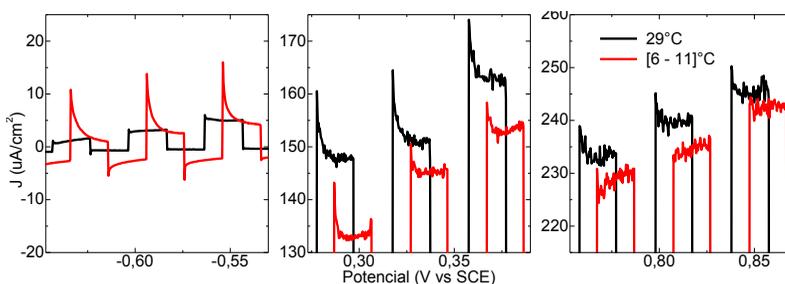


Figura 38 – Detalhes dos dois fotovoltamogramas da Figura 37, em três intervalos diferentes de potenciais, correspondendo ao início (esquerda), meio e fim (direita).

Diminuir a temperatura do banho corresponde a acessar processos de relaxação de menor energia. Com efeito, observa-se na Figura 38 que, com a diminuição da temperatura do banho, aumentou a amplitude de relaxação de processos relacionados a armadilhas rasas, isto é, localizados na região de potencial de *flat-band* [38]. Por outro lado, os processos de relaxação relacionados a armadilhas mais profundas foram bloqueados.

A literatura mostra que sítios rasos de armadilhamento podem servir como mediadores de transferência de cargas para receptores em solução [38] [55]. Este comportamento foi observado na referência [43], onde houve um grande aumento do sinal *PEC* ao se adicionar espécies aceitadoras de buracos, como, por exemplo, o formato de sódio (*HCOONa*). Eles mostram que esses transientes se transformam em sinal estacionário com a adição deste formato. Portanto, pode haver um aumento na eficiência de células *PEC* e *PFC* pela presença desses sítios de armadilhamento de cargas, o que deve ser estudado com mais cuidado. Porém, no caso das células solares, podemos ter uma redução em sua eficiência devido a essas armadilhas, pois diminuem a quantidade de cargas disponíveis para produzir corrente elétrica.

A Figura 39 mostra uma fotoamperometria em função do tempo realizada sob as mesmas condições dos fotovoltamogramas das figuras anteriores, porém, aplicando-se um potencial constante de 1,0 V/SCE entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A escala logarítmica e uma quebra no eixo de corrente buscam ressaltar o comportamento distinto da fotocorrente e da corrente de escuro. Observam-se dois processos simultâneos de decaimento da fotocorrente:

um processo rápido que é reativado a cada ciclo de luz *on/off* e um processo mais lento, que ao cabo de 1000 s reduz a corrente a 80 % do seu valor inicial. A corrente de escuro, por outro lado, não apresenta tendência definida, o que nos leva a descartar a possibilidade do decaimento constante da fotocorrente estar relacionado a um processo de estabilização do gradiente de concentração iônico dentro do eletrólito. Longos tempos de relaxação para portadores de carga em TiO_2 têm sido observados, da ordem de centenas de minutos, que são atribuídos ao processo de armadilhamento múltiplo de portadores [56], conforme mencionado acima.

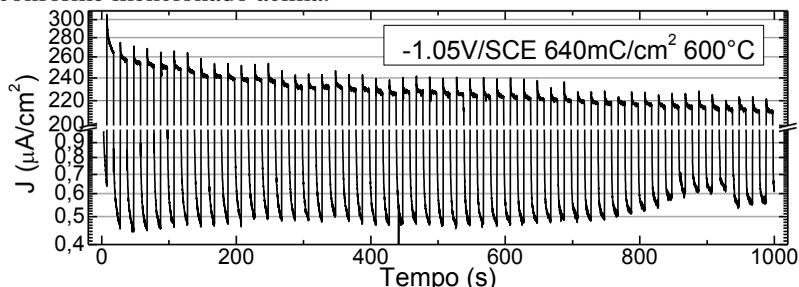


Figura 39 - Fotoamperometria feita sob potencial constante de 1,0 V/SCE.

4.2.1.2 Eficiência da Célula PEC – EQE

De acordo com o que foi visto na Seção 2.4.4.1, podemos medir a eficiência da célula projetada neste trabalho.

Foi considerado o valor de intensidade total da lâmpada de xenônio ($100 mW/cm^2$), ao contrário da maioria dos trabalhos da literatura que usam filtros de banda a fim de desconsiderar parte do espectro incapaz de excitar o fotoânodo, o que diminui o valor de intensidade utilizada nos cálculos, aumentando o percentual de eficiência. Portanto, medimos a eficiência quântica externa (EQE) que é a taxa do número de portadores de carga produzidos pela célula sobre o número de fótons incidentes [6]. Também não utilizamos nenhuma substância orgânica no eletrólito, de modo que não há efeito de duplicação de corrente em nossos resultados. Além do mais, o fotovoltamograma foi obtido com uma taxa de 2 mV/s, que podemos considerar um regime quase estacionário.

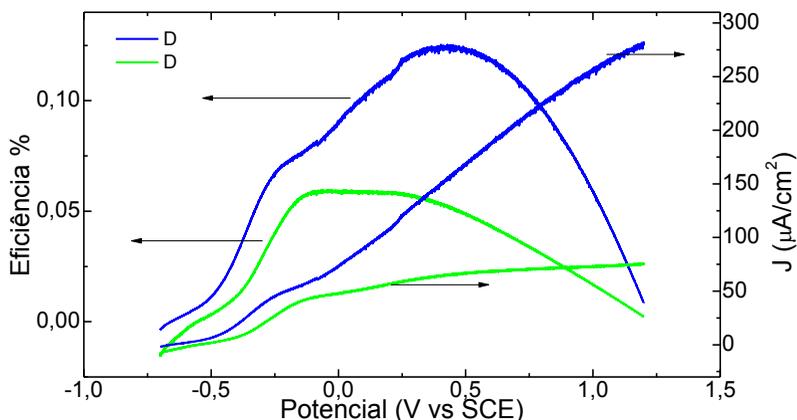


Figura 40 – Dados de eficiência da célula produzida em função do potencial aplicado, relativo às amostras “otimizadas” tratadas a 600 °C (azul) e 400 °C (verde).

A Figura 40 nos traz dados de eficiência da célula produzida no *LabSiN* em função do potencial aplicado entre o fotoânodo e o cátodo medido em relação ao eletrodo de referência, e se referem às amostras “otimizadas” tratadas a 600 °C (azul) e 400 °C (verde). Observa-se que há uma mudança no perfil das curvas entre as duas temperaturas de tratamento. Enquanto que a amostra tratada a 400 °C apresenta um maior rendimento próximo a 0 V/SCE, a amostra tratada a 600 °C apresenta melhor rendimento próximo a 0,5 V/SCE de potencial aplicado. Também se observa a superior eficiência da amostra tratada a 600 °C em todos os potenciais, comparando com a amostra tratada a 400 °C.

Bak *et al.* (2002) [22] produziram uma tabela para comparar os valores de eficiência relatados na literatura que, utilizando a Equação (27), ficaram entre 0,0068 % [57] (excitado com uma lâmpada de xenônio de 500 W) e 25 % [58] (excitado com luz monocromática, $\lambda = 325$ nm), sendo que esse grande intervalo indica o quanto é complicado comparar os dados presentes na literatura. Os próprios autores referenciam um de seus trabalhos nesta tabela que parece ser comparável com o nosso e chegam a uma eficiência de 0,4 % [50] usando um simulador solar como fonte de excitação (aqui uma lâmpada de xenônio de 150 W); uma camada oxidada (TiO_2) sobre *Ti* metálico como fotoânodo; e um eletrólito salino com 0,5 M de Na_2SO_4 (o nosso

com 0,1M Na_2SO_4). Outro trabalho, bastante atual (2011), que pode ser comparável ao nosso, usa um simulador solar como fonte de luz, nanofios de TiO_2 no fotoânodo e o eletrólito com 1 M de hidróxido de sódio ($NaOH$), assim, chegam a eficiências que, utilizando a Equação (27), ficam entre 0,24 % e 1,63 % [53] para nanofios de TiO_2 e para nanofios de TiO_2 dopados com H_2 , respectivamente. No entanto, neste trabalho, a taxa utilizada no voltamograma apresentado foi de 50 mV/s, o qual não pode ser considerado como um regime estacionário, de forma que as eficiências encontradas parecem estar superestimadas. Então, considerando que nenhum trabalho de otimização foi feito em nossa célula *PEC* e também que nossa amostra ficou a 45° em relação à incidência da luz, o valor de 0,13 %, para nossa amostra tratada a 600 °C, não está tão longe dos relatados acima.

4.3 MEDIDAS ÓPTICAS E EFICIÊNCIA ESPECTRAL

4.3.1 Medidas de Absorção Óptica

Foram produzidos dois novos grupos de amostras nos potenciais de eletrossíntese -0,975; -1,00; -1,05 e -1,10 V/SCE com as densidades de cargas nominais 640 e 1280 mC/cm². Cada grupo foi tratado termicamente em temperaturas diferentes, 400 °C e 600 °C com resfriamento lento, de acordo com o que foi exposto na Seção 4.1.4. As medidas de absorção óptica realizadas são apresentadas em forma de absorbância na Figura 41.

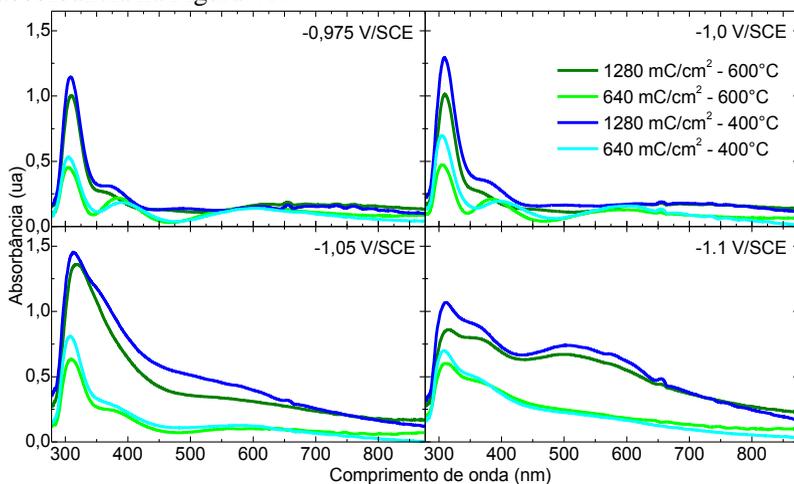


Figura 41 – Dados de absorbância obtido dos filmes de TiO_2 eletrossintetizados sobre ITO nos potenciais catódicos mostrados nos canto superiores de cada gráfico. As densidades de cargas nominais são mostradas no canto superior direito da figura. Os quatro gráficos estão em escala horizontal e vertical.

Podemos observar da Figura 41 que todas as amostras absorvem preferencialmente em torno do espectro UV próximo, como era de se esperar para os filmes de TiO_2 , devido às transições eletrônicas da BV para a BC impulsionadas pelas absorções de fótons com energia maior ou igual ao valor de gap deste semiconductor. Também, em todos os casos, as amostras tratadas termicamente a 400 °C absorvem mais do que as amostras tratadas a 600 °C. A absorção mais intensa pode ser atribuída à maior fração amorfa no material tratado a 400 °C, conforme

o modelo proposto na Figura 36. Para filmes mais espessos observa-se um aumento generalizado na absorvância para longos comprimentos de onda, que pode estar associado ao aumento da rugosidade da amostra, o que impede uma análise mais detalhada. Por isso, centraremos a análise na série de 640 mC/cm^2 . A Figura 42 traz as absorvâncias dessa série agrupadas por temperatura de tratamento. A legenda da figura indica o potencial de síntese e a espessura medida por perfilometria apresentada na Figura 23.

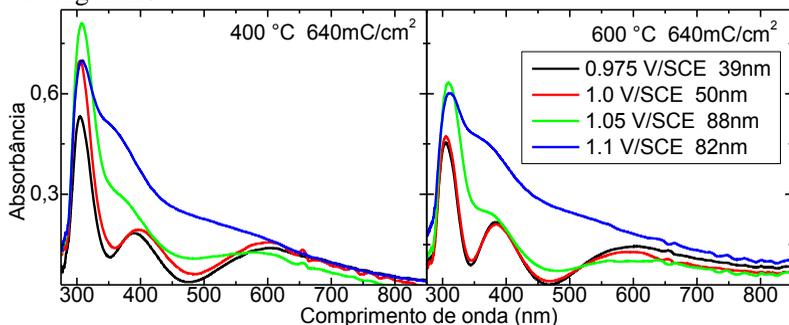


Figura 42 – Dados de absorvância de amostras com densidade de carga 640 mC/cm^2 , à esquerda tratadas termicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e à direita amostras tratadas termicamente a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. A legenda indica a relação de potenciais de eletrossíntese e espessuras *LB*.

Na Figura 42, além do pico principal, notam-se dois picos de absorção em comprimentos de onda maiores, em torno de 400 nm e em torno de 600 nm. Esses picos aumentam ou se alargam com o crescimento do potencial de eletrossíntese. Para os potenciais mais altos o pico de absorvância em 400 nm se alarga tanto que chega a se unir com o pico de absorção principal na região *UV*. Com o aumento da temperatura de tratamento, o pico principal praticamente não se desloca, enquanto que o pico intermediário fica mais definido e seu máximo sofre um leve *blue-shift* (Figura 41).

Essas absorções em comprimentos de onda maiores são causadas por transições eletrônicas para níveis energéticos criados entre as *BC* e *BV* do semiconductor, causados por defeitos cristalinos ou tensões. Vale lembrar que nesta medida de absorvância, a amostra é iluminada com luz branca, e a análise espectral é realizada somente no feixe transmitido. Portanto, podemos estar observando transições eletrônicas da *BV* para esses níveis energéticos dentro do *gap*, e transições desses

níveis para a BC do TiO_2 , de forma que além de transições eletrônicas diretas ou indiretas da BV para a BC , também observamos transições em forma de escada.

A presença de múltiplas transições somada à possível mistura de matriz amorfa, anatase e bruquita inviabilizam a determinação dos gaps diretos e indiretos pelo método de Tauc, que não será, portanto, apresentado.

4.3.2 Medidas de eficiência espectral

Medidas de eficiência espectral (η_λ) foram realizadas nas mesmas amostras, conforme apresentado na Figura 43. As medidas foram realizadas com as amostras dentro da célula PEC em solução eletroquímica (0,1 M de Na_2SO_4), sob potencial anódico de 0,4 V/SCE. Os potenciais de eletrossíntese são mostrados nos cantos superiores à esquerda, as densidades de cargas depositadas e as temperaturas de tratamento das amostras estão evidenciadas no topo da figura. A título de comparação, os gráficos à direita mostram dados de absorvância já apresentados na Figura 41. Vale ressaltar que, na obtenção da eficiência espectral, a amostra é iluminada com luz monocromática. Avalia-se, portanto, a eficiência de cada tipo de fóton em gerar corrente. Estados localizados situados dentro do gap não participam do processo. Daí advém uma diferença importante em relação às medidas de absorvância, onde a amostra é iluminada com luz branca: na medida η_λ somente fótons da região do UV contribuem para o sinal, conforme se nota nos gráficos à esquerda.

Observa-se que os maiores valores de eficiência espectral na região do UV ficaram entre 5 e 10 %, comparáveis, portanto, aos dados da literatura atual [53]. São resultados promissores, visto que ainda não realizamos um processo deliberado de otimização do material. Nota-se também que o aumento da espessura do filme pouco ou em nada contribuiu para o aumento da eficiência espectral. Pode-se inferir que a alta resistividade de depósitos espessos ou sua baixa aderência ao substrato inviabiliza a passagem de fotocorrente.

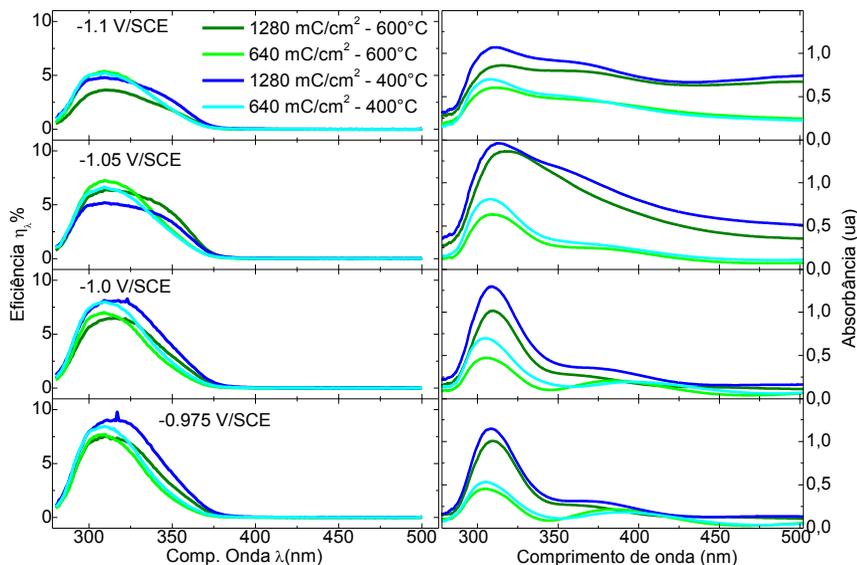


Figura 43– Os gráficos à esquerda mostram medidas de eficiência espectral. Os gráficos à direita mostram dados de absorbância.

Na Figura 40 os dados de eficiência espectral são reagrupados de forma que se possa verificar como a eficiência é afetada pelo potencial de síntese e temperatura de tratamento.

A princípio, podemos concluir desses dados que o processo de decomposição da água caracterizado pelo aumento da corrente medida e por consequência, o aumento da eficiência, ocorre com a absorção de fótons do espectro *UV* próximo, os quais possuem energia suficiente para excitar o fotoânodo. A absorção desse espectro pelas amostras pode ser confirmada pelos dados de absorbância.

Considerando a espessura dos depósitos, percebe-se que, na prática, as melhores eficiências ocorrem quando o filme fica em torno de 80 – 100 nm.

Ademais, como regra geral, observa-se que, com o aumento em módulo do potencial de síntese, a eficiência cai e de maneira bastante perceptível. Por outro lado, o tratamento térmico a 400 °C resulta em maior eficiência para as amostras eletrossintetizadas nos potenciais de -0.975 e -1.00 V/SCE. Para a síntese em -1,05 V/SCE o tratamento a 600 °C é melhor.

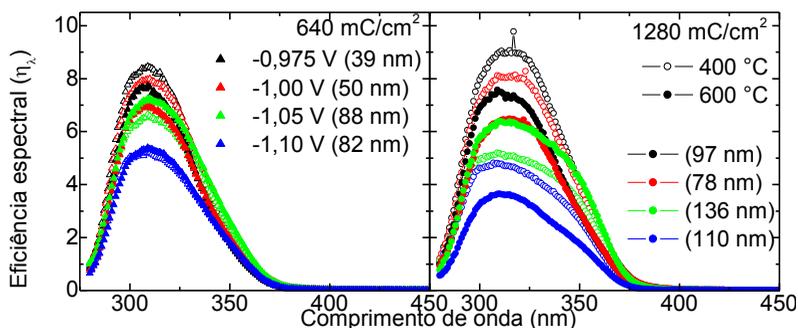


Figura 44 – Dados de eficiência espectral comparando potenciais de eletrossíntese (cores), temperatura de tratamento térmico (círculos cheios e vazios), e densidade de carga depositada nos filmes. Entre parêntesis estão os valores de espessura LB .

Os trabalhos anteriores [12] [13] haviam mostrado que a fração de bruquita é maior na síntese a -0.975 V/SCE e quando tratada a 400 °C. O aumento da temperatura de tratamento ou do potencial de síntese (em módulo) resulta na diminuição da fração de bruquita na mistura anatase/bruquita. Em vista disso, pode-se afirmar que a maior eficiência espectral está relacionada a uma maior quantidade de bruquita. Este resultado está de acordo com dados recentes da literatura [59], que mostram que na titânia polimórfica o contato entre cristaltos de fases distintas facilita o transporte eletrônico, o que aumenta a separação dos pares e^-/h^+ e previne a sua recombinação.

Este resultado também mostra que a eficiência espectral é muito sensível a variações de composição do material, constituindo-se, portanto, numa poderosa ferramenta de caracterização de materiais com propriedades fotovoltaicas ou fotocatalíticas.

Os resultados mostrados acima, apesar de coerentes com os trabalhos anteriores, parecem contradizer as medidas de fotovoltametria da Seção 4.2, que mostraram o melhor resultado para a amostra sintetizada a $-1,05$ V/SCE e tratada a 600 °C. A fim de esclarecer a aparente contradição, as amostras com melhor eficiência espectral da Figura 44 foram submetidas a medidas de fotocorrente em função do tempo no mesmo potencial aplicado anteriormente ($0,4$ V/SCE), porém usando iluminação branca. Os resultados são mostrados na Figura 45.

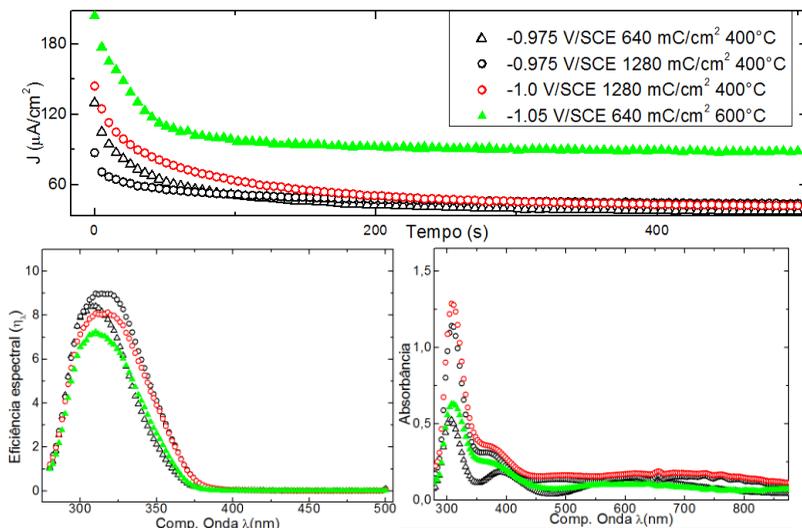


Figura 45 – Acima, transientes de fotocorrente em função do tempo com potencial aplicado de 0,4 V/SCE medido entre o fotoânodo (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência. Essas medidas foram feitas com as amostras que apresentaram os melhores resultados nos cálculos de eficiência espectral e a nossa amostra “otimizada” (triângulos verdes cheios). Abaixo, medidas de eficiência espectral e de absorbância já apresentados anteriormente. A legenda do primeiro gráfico está em concordância com os outros dois.

Corroborando os resultados da Seção 4.2, a Figura 45 apresenta níveis maiores de fotocorrente para a amostra “otimizada”. No entanto, isto só se verifica quando se incide luz branca (lâmpada de xenônio) na célula *PEC*. Quando a amostra é iluminada com luz monocromática, como ocorre na medida de eficiência espectral, o desempenho da mesma fica abaixo das demais.

O excelente desempenho da amostra “otimizada”, quando iluminada com luz branca, decorre da presença de níveis energéticos dentro do *gap*, conforme o diagrama de bandas da Figura 36. As transições dos elétrons da *BV* até esses níveis de energia podem ocorrer pela absorção de fótons com energia menor do que sua E_g . Por si só, estas não são suficientes para provocar a decomposição da água [53]. Por outro lado, com a absorção de um segundo fóton, também de menor

energia, esses elétrons podem ser novamente excitados, agora até a BC do semicondutor, sendo capazes de provocar a hidrólise da água.

4.3.2.1 Modelo Alternativo

O grau de dopagem de um semicondutor pode criar subníveis energéticos na banda de energia proibida [16]. Wang *et al.* (2011) [53] relatam que o tratamento térmico de filmes de TiO_2 cristalino sob atmosfera de H_2 cria vacâncias de oxigênio na rede cristalina do TiO_2 , devido ao alto poder redutor deste gás. Essas vacâncias são conhecidas por criarem níveis energéticos dentro do *gap* desse semicondutor, resultando numa densidade de doadores de carga. Eles comentam ainda que os filmes de TiO_2 sem dopagem são brancos, mas após o tratamento térmico sob atmosfera de H_2 , eles se tornam amarelados e com o aumento da temperatura de tratamento, ficam negros [53]. A mudança de cor desses filmes indica que eles devem estar absorvendo fótons em diferentes comprimentos de onda dentro do espectro visível. Isso é um indício, no caso de um semicondutor, que estão sendo criados novos níveis energéticos [53]. Os melhores resultados alcançados por esses autores se deram quando os filmes tinham uma aparência amarelada, após tratamento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de H_2 .

Neste trabalho o tratamento térmico foi realizado em ar, por isso não se pode descartar a possibilidade de uma dopagem involuntária, que levaria à mesma estrutura de níveis energéticos dentro do *gap*, conforme esquematizado na Figura 36.

Resta, assim, para trabalhos futuros, esclarecer qual o mecanismo que dá origem aos resultados obtidos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção técnica deste trabalho consistiu na montagem e automação, em plataforma *LabVIEW*, de um sistema de medidas optoeletrônicas e a montagem de um sistema de medidas fotoeletroquímicas com incidência de luz intermitente. As bancadas de medida construídas mostraram-se ferramentas valiosas na caracterização de filmes de $TiO(OH)_2$ eletrossintetizados sobre *ITO*, que após tratamento térmico, são cristalizados na forma de TiO_2 . O restante do trabalho foi devotado à fabricação e caracterização morfológica e optoeletrônica desses filmes.

Primeiramente investigou-se os instantes iniciais do processo de eletrossíntese por *MEV* e a variação do *pH* instantâneo em função do potencial aplicado. Definimos cinco densidades de carga (80, 160, 320, 640 e 1280 mC/cm^2) e cinco potenciais de eletrossíntese (-0.95, -0.975, -1.0, -1.05 e -1.1 V/SCE), para fabricar uma primeira de série de 25 amostras a serem investigadas morfológica e optoeletronicamente. Imagens de microscopia óptica e medidas de perfilometria permitiram determinar a espessura e rugosidade dos filmes. Estimamos a eficiência do processo de eletrossíntese, que ficou abaixo de 5 % para todos os potenciais investigados. Nas amostras com maior densidade de carga medidas de perfilometria em vários pontos da superfície revelaram dados sobre a homogeneidade dos filmes para cada potencial de eletrossíntese. Concluímos que o potencial -1.05 V/SCE produz filmes com um grau de homogeneidade maior, sendo que potenciais catódicos abaixo deste produzem filmes mais espessos nas bordas e mais finos no centro, enquanto potenciais acima deste produzem filmes mais espessos na borda inferior e mais finos na borda superior.

Notamos nos filmes eletrossintetizados o desenvolvimento de dois tipos de estruturas, uma mais compacta aderida ao substrato e outra, que surge posteriormente, de menor adesão. Propusemos um modelo para explicar essas características, onde apontamos o gradiente de *pH* da solução, no momento da eletrossíntese, como responsável por produzir as duas estruturas presentes nos filmes.

Em filmes, eletrossintetizados nos cinco potenciais catódicos (-0.95, -0.975, -1.0, -1.05 e -1.1 V/SCE) com as cinco densidades de carga (80, 160, 320, 640 e 1280 mC/cm^2), fizemos medidas *PEC*, onde a densidade de fotocorrente medida é proporcional à eficiência da amostra

na propriedade de fotocatalise. As maiores intensidades *PEC* correspondem à amostra eletrossintetizada em -1.05 V/SCE com 640 mC/cm^2 de densidade de carga nominal, que passou a ser chamada de amostra otimizada.

Medidas *PEC*, com incidência de luz intermitente forneceram informações sobre o armadilhamento de cargas e a recombinação de pares e^-/h^+ fotogerados, demonstrando a utilidade do método no processo de otimização dos parâmetros de síntese dos filmes.

Com as intensidades *PEC* em função do potencial aplicado no fotoânodo, medimos a eficiência em fotocatalise de amostras “otimizadas”, em duas temperaturas de tratamento, 400 e 600 °C. A amostra tratada a 600 °C alcançou uma eficiência de 0,13 %. Importante ressaltar que este valor foi atingido em estado quase estacionário, numa voltametria feita com uma taxa de 2 mV/s e com incidência total do espectro da lâmpada de xenônio. Esse valor é comparável com dados da literatura atual, onde valores de eficiência entre 0.24 % e 1.63 % foram alcançados em condições não exatamente estacionárias [53].

Propusemos um modelo para explicar a influência da temperatura de tratamento no processo de cristalização: a presença de uma maior fração de matriz amorfa leva a uma maior taxa de recombinação de portadores, que comprometem a intensidade da fotocorrente. A presença de defeitos cristalinos introduz níveis energéticos no interior do *gap*, que levam ao armadilhamento de portadores.

Um estudo mais aprofundado, feito com incidência de luz monocromática (medidas de eficiência espectral), revelou que algumas amostras tratadas a 400 °C apresentavam eficiências maiores em comparação às amostras “otimizadas”. No entanto, quando incidíamos o espectro total da lâmpada de xenônio, as amostras “otimizadas” voltavam a exibir as maiores intensidades *PEC*. Esse fato pode ser explicado pela presença dos níveis energéticos criados dentro do *gap* do semiconductor, conforme proposto no modelo. Esses níveis energéticos possibilitam transições eletrônicas da *BV* para a *BC* em forma de escada. Essas excitações podem ocorrer com absorção de fótons com energias menores do que a E_g do semiconductor.

As medidas de eficiência espectral mostraram excelente correlação com resultados de difração de raios-X e espectroscopia Raman realizadas em amostras similares, o que nos permitiu inferir que a presença da mistura bruquita/anatase é benéfica na obtenção de altas intensidades de fotocorrente.

Na continuidade deste trabalho pretendemos:

- Verificar a validade do modelo proposto através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X com incidência rasante.
- Realizar tratamentos térmicos em atmosfera controlada e/ou maiores tempos de tratamento, buscando minimizar a matriz amorfa.
- Produzir filmes com potencial pulsado, a fim de manter o gradiente de pH constante ao longo de todo o processo de síntese. Espera-se com isso eliminar ou minimizar a formação da camada menos compacta e pouco aderida.
- Otimizar a célula *PEC* construída neste trabalho. Assim, poderemos verificar a eficiência real que as amostras podem alcançar.

REFERÊNCIAS

1. SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. **J. Appl. Phys.**, 32, 1961. 510-519.
2. ZHAO, J. et al. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. **Appl. Phys. Lett.**, 73, 1998. 1991 - 1993.
3. GRÄTZEL, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 164, 2004. 3–14.
4. O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, 353, 1991. 737-740.
5. YELLA, A. et al. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. **Science**, 334, 2011. 629-634.
6. LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. **Journal of Hazardous Materials**, 185, 2011. 575–590.
7. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, 238, 1972. 37-38.

8. LIU, Y. et al. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. **Microporous and Mesoporous Materials**, 114, 2008. 431–439.
9. CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chem. Rev.**, 107, 2007. 2891-2959.
10. KARUPPUCHAMY, S. et al. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. **Solid State Ionics**, 151, 2002. 19-27.
11. MIAO, Z. et al. Electrochemically Induced Sol-Gel Preparation of Single-Crystalline TiO₂ Nanowires. **Nano Lett.**, 2, n. 7, 2002. 717-720.
12. CAMPOS, C. S. et al. Raman and XRD study on brookite-anatase coexistence in cathodic electrosynthesized titania. **Journal of Raman Spectroscopy**, 43, n. 3, 2011.
13. DA SILVA, N. R. **Estudo Das Propriedades Estruturais, Morfológicas E Ópticas De Filmes De TiO₂ Eletrossintetizados Catodicamente Em Função Dos Parâmetros De Síntese**. [S.l.]: [s.n.], 2012.
14. CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, 32, 2004. 33–177.
15. SZE, S. M. **Physics of semiconductor devices**. 2. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1981.

16. KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.
17. TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, 15, 1966. 627-637.
18. REYES-CORONADO, D. et al. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, 19, 2008. 145605-145615.
19. KANDIEL, T. A. et al. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. **Chem. Mater.**, 22, 2010. 2050–2060.
20. OHTANI, B. et al. Highly active semiconductor photocatalyst: Extra-fine crystallite of brookite TiO₂ for redox reaction in aqueous propan-2-ol and/or silver sulfate solution. **Chemical Physics Letters**, 120, 1985. 292–294.
21. PARK, N. G.; LAGEMAAT, J. V. D.; FRANK, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. **J. Phys. Chem. B**, 104, 2000. 8989–8994.
22. BAK, T. et al. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, 27, 2002. 991–1022.
23. KAVAN, L. et al. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 1996. 6716-6723.

24. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, 48, 2003. 53-229.
25. GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 41). **Prog. Photovolt: Res. Appl.**, 21, 2013. 1-11.
26. WRIGHT, M.; UDDIN, A. Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 107, 2012. 87-111.
27. DAYAL, S. et al. Photovoltaic Devices with a Low Band Gap Polymer and CdSe Nanostructures Exceeding 3% Efficiency. **Nano Lett.**, 10, 2010. 239–242.
28. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
29. THERESE, G. H. A.; KAMATH, P. V. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. **Chem. Mater.**, 12, 2000. 1195-1204.
30. NATARAJAN, C.; NOGAMI, G. Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films. **J. Electrochem. Soc.**, 143, n. 5, 1996. 1547-1550.
31. ZHITOMIRSKY, I.; GAL - OR, L.; KOHN, A. Electrodeposition of ceramic films from non-aqueous and mixed solutions. **Journal of Materials Science**, 30, 1995. 5307-5312.
32. ZHITOMIRSKY, I.; GAL-OR, L.; KLEIN, S. Electrolytic deposition of ZrTiO₄ films. **Journal of Materials Science Letters**,

- 14, 1995. 60-62.
33. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. [S.l.]: Academic Press, 1990.
34. IZUTSU, K. **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions**. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH D-69469 Weinheim, 2002.
35. ANTONIADOU, M.; LIANOS, P. Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell. **Catalysis Today**, 144, 2009. 166–171.
36. HIROHITO, U. et al. Photoelectrochemical reaction of biomass-related compounds in a biophotochemical cell comprising a nanoporous TiO₂ film photoanode and an O₂-reducing cathode. **Journal of Applied Electrochemistry**, 39, 2009. 1897-1905.
37. KANEKO, M. et al. Photoelectrochemical reaction of biomass and bio-related compounds with nanoporous TiO₂ film photoanode and O₂-reducing cathode. **Electrochemistry Communications**, 8, 2006. 336–340.
38. CHENTHAMARAKSHAN, C. R. et al. Immobilizing semiconductor particles by occlusion electrosynthesis in an oxide film matrix: the titania model case. **Electrochemistry Communications**, 4, 2002. 871–876.
39. SOMASUNDARAM, S. et al. Photoelectrochemical behavior of composite metal oxide semiconductor films with a WO₃ matrix and occluded Degussa P 25 TiO₂ particles. **Journal of**

Electroanalytical Chemistry, 577, 2005. 167–177.

40. DE TACCONI, N. R.; BOYLES, C. A.; RAJESHWAR, K. Surface Morphology/Composition and Photoelectrochemical Behavior of Metal-Semiconductor Composite Films. **Langmuir**, 16, 2000. 5665-5672.
41. DE TACCONI, N. R. et al. Pulsed electrodeposition of WO₃-TiO₂ composite films. **Electrochemistry Communications**, 5, 2003. 220–224.
42. DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Preparation, photoelectrochemical characterization, and photoelectrochromic behavior of metal hexacyanoferrate-titanium dioxide composite films. **Electrochimica Acta**, 45, 2000. 3403–3411.
43. DE TACCONI, N. R. et al. Photoelectrochemical Oxidation of Formate Ions on Nickel-Titanium Dioxide Nanocomposite Electrodes: Unusually High “Current Doubling” Yields and Manifestation of a Site Proximity Effect. **Langmuir**, 14, 1998. 2933-2935.
44. PARKINSON, B. On the efficiency and stability of photoelectrochemical devices. **Acc. Chem. Res.**, 17, 1984. 431–437.
45. ZHOU, M.; DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K. Preparation and characterization of nanocrystalline composite (nanocomposite) films of titanium dioxide and nickel by occlusion electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 421, 1997. 111-120.

46. ZHOU, M. et al. Metal/semiconductor electrocomposite photoelectrodes: behavior of Ni/TiO₂ photoanodes and comparison of photoactivity of anatase and rutile modifications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 402, 1996. 221 - 224.
47. PARACCHINO, A. et al. Synthesis and Characterization of High-Photoactivity Electrodeposited Cu₂O Solar Absorber by Photoelectrochemistry and Ultrafast Spectroscopy. **J. Phys. Chem. C**, 116, 2012. 7341–7350.
48. NOBIAL, M. et al. The nitrate reduction process: A way for increasing interfacial pH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 600, 2007. 87–94.
49. HIXSON, A. W.; PLECHNER, W. W. Hydrated Titanium Oxide - Thermal Precipitation from Titanium Sulfate Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry**, 25, 1933. 262-274.
50. BAK, T. et al. Photo-electrochemical properties of the TiO₂-Pt system in aqueous solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, 27, 2002. 19–26.
51. COWAN, A. J. et al. Water Splitting by Nanocrystalline TiO₂ in a Complete Photoelectrochemical Cell Exhibits Efficiencies Limited by Charge Recombination. **J. Phys. Chem. C**, 114, 2010. 4208–4214.
52. PARACCHINO, A. et al. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Nature Materials**, 10, 2011. 456-461.

53. WANG, G. et al. Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. **Nano Letters**, 11, 2011. 3026–3033.
54. REIS, F. T. **Fotocondutividade dependente da temperatura em filmes finos de germânio amorfo hidrogenado dopados com gálio e arsênio.** [S.l.]: [s.n.], 2001. Tese de doutorado - UNICAMP.
55. JAISWAL, R. et al. Improved visible light photocatalytic activity of TiO₂ co-doped with Vanadium and Nitrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, 126, 2012. 47– 54.
56. SZCZEPANKIEWICZ, S. H.; MOSS, J. A.; HOFFMANN, M. R. Slow Surface Charge Trapping Kinetics on Irradiated TiO₂. **J. Phys. Chem. B**, 106, 2002. 2922-2927.
57. LASER, D.; BARD, A. J. Semiconductor Electrodes: VI. A Photoelectrochemical Solar Cell Employing a TiO₂ Anode and Oxygen Cathode. **J. Electrochem. Soc.**, 123(7), 1976. 1027-1030.
58. MAVROIDES, J. G.; KAFALAS, J. A.; KOLESAR, D. F. Photoelectrolysis of water in cells with SrTiO₃ anodes. **Appl. Phys. Lett.**, 28, 1976. 241-243.
59. LI, H. -Q.; XU, B.; FAN, Y. Dramatic activity of mixed-phase TiO₂ photocatalyst synthesized by hydrothermal method. **Chemical Physics Letters**, 558, 2013. 66–71.
60. **Wikipedia**, Junho 2012. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Geode>>.

APÊNDICE I – BANCADA DE MEDIDAS FOTOELETRQUÍMICAS

O aparato experimental utilizado para a realização das medidas fotoeletroquímicas foi projetado e executado durante este trabalho. Consiste de uma lâmpada de xenônio de 150 W (Oriel® Apex Sources modelo 66453), com abertura total direcionada para um recipiente de medidas fotoeletroquímicas fabricado em teflon (polímero estável na maioria dos ambientes químicos), com capacidade para 60 mL de solução. Este recipiente (mostrado na Figura 46) apresenta uma janela de quartzo (material que não absorve luz na faixa do ultravioleta) com 4 cm de diâmetro e 3 mm de espessura.

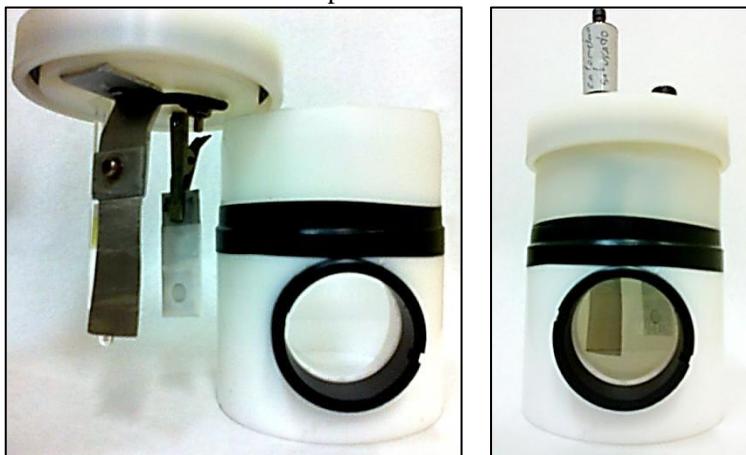


Figura 46 – Imagem da célula fotoeletroquímica projetada neste trabalho, mostrando à esquerda o detalhe dos eletrodos e à direita a célula montada.

Entre a saída de luz e a janela de quartzo adaptou-se um *chopper*⁴, fabricado com peças eletromecânicas, que controla a passagem de luz. Este sistema é conectado a um gerador de funções digital, no modo de onda quadrada, com o qual podemos controlar com facilidade e precisão a frequência de incidência. O resultado é a incidência de luz intermitente sobre as amostras. A velocidade com que o *chopper* abre e fecha é suficientemente rápida (da ordem de

⁴ Do inglês *chopper*, que significa cutelo, faca. Aqui, cutelo que obstrui intermitentemente a passagem de luz a fim de produzir uma onda quadrada de intensidades.

milissegundos) para não interferir nas medidas, de modo que podemos considerar pulsos de luz de forma quadrada. O aparato experimental montado para as medidas *PEC* pode ser visto na Figura 47.



Figura 47 – Aparato experimental para medidas *PEC*, projetado neste trabalho.

O motivo para usarmos luz intermitente, como já mencionamos na Seção 2.4.4, é que podemos obter informações tanto sobre a corrente no escuro, como sobre a fotocorrente, caracterizada pelo sinal estacionário, bem como sobre os transientes de corrente. Estes últimos estão diretamente relacionados com a recombinação de pares e^-/h^+ e com o armadilhamento de cargas nas amostras [38].

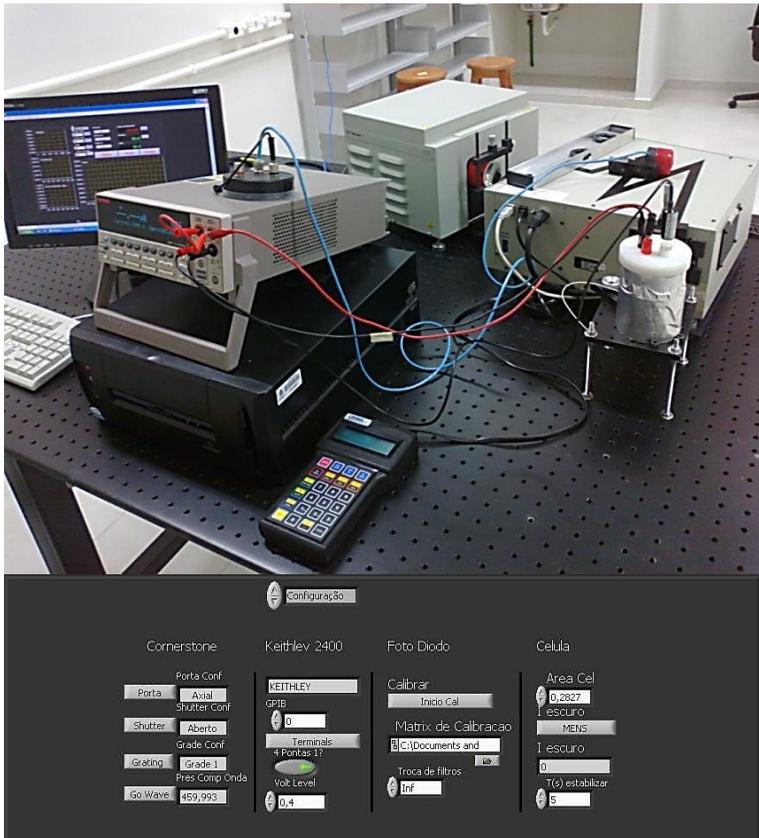
Para as medidas fotoeletroquímicas utilizamos uma célula eletroquímica com três eletrodos. Como eletrodo de trabalho (fotoânodo), utilizamos os filmes eletrossintetizados de TiO_2 . Como contra-eletrodo (cátodo), utilizamos uma folha de platina de grande área. Devido à necessidade do fotoânodo ficar paralelo ao cátodo, de forma que as linhas de campo elétrico sejam uniformes, posicionamos o fotoânodo a 45° em relação à luz incidente. Isso diminui a intensidade que chega à amostra em cerca de 30 %, reduzindo, também, a eficiência da célula. Usamos como eletrodo de referência o *SCE*. A imagem da

célula fotoeletroquímica com detalhe dos eletrodos é apresentada na Figura 46.

A temperatura do eletrólito foi monitorada durante todas as medidas com um termopar (conectado a um multímetro) encapado com fita de teflon e imerso no eletrólito. Essa temperatura, acima da temperatura ambiente, se deve à alta intensidade na região do infravermelho, gerada pela lâmpada de xenônio.

APÊNDICE II – BANCADA DE MEDIDAS DE EFICIÊNCIA ESPECTRAL

Neste trabalho, montamos e automatizamos um sistema de medidas de eficiência espectral, que opera tanto em estado sólido (utilizado para medidas em células fotovoltaicas) quanto em fase eletroquímica (utilizada para medidas *PEC* espectrais). As imagens do sistema de medidas e das janelas gráficas do programa controlador são mostrados na Figura 48.



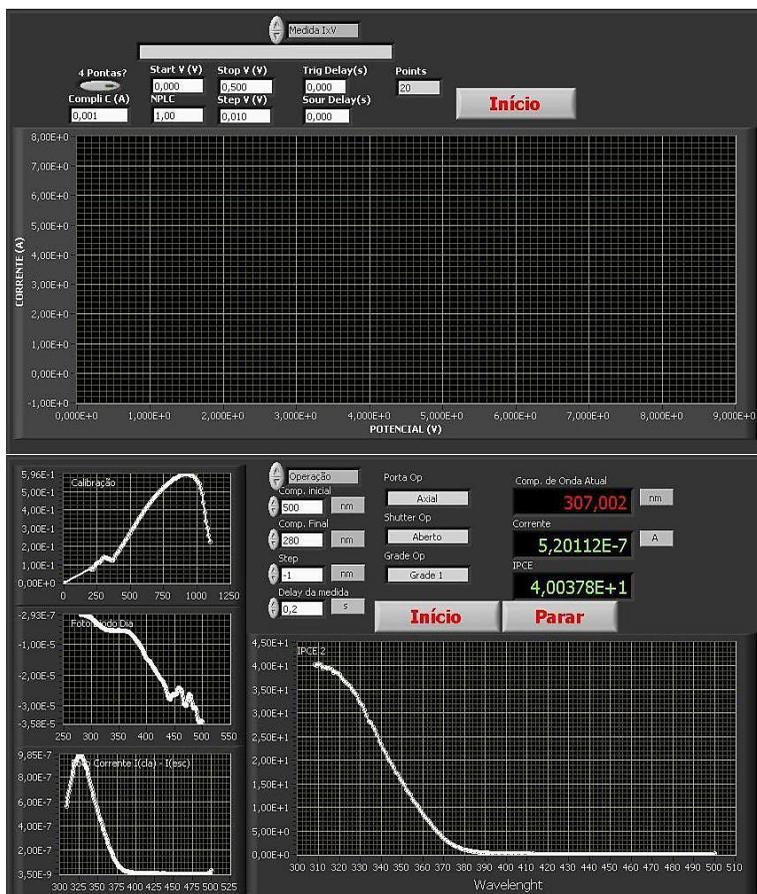


Figura 48 – Imagens do sistema e das três faces programa de automação implementado deste trabalho, configuração e calibração, medida $i \times V$ e medida de eficiência espectral, respectivamente (de cima para baixo).

O sistema consiste de um monocromador Oriel[®] 260 ¼ m, combinado a uma lâmpada de xenônio de 150 W (Oriel[®] Apex Sources modelo 66453). A saída do monocromador é direcionada para o local em que o porta-amostras é posicionado. Esse porta-amostras pode ser de estado sólido, que se utiliza de contatos metálicos de pressão, usado em medidas de eficiência de dispositivos fotovoltaicos. Outra opção para o porta-amostras, que foi utilizada neste trabalho, é a medida de eficiência espectral em célula PEC utilizando a célula mostrada na Figura 46 como porta-amostras. Neste caso, os contatos elétricos são feitos com

eletrodos imersos em solução eletrolítica dentro de uma cuba adaptada com uma janela de quartzo para entrada do feixe de luz monocromática vindo do monocromador. Os eletrodos são conectados com um eletrômetro Keithley (modelo 2400) que pode operar no modo de duas ou quatro pontas. No modo de duas pontas, o eletrômetro aplica um potencial (ou corrente) constante e mede a corrente (ou potencial) entre dois eletrodos. No modo de quatro pontas, o eletrômetro aplica um potencial (ou corrente) constante entre dois eletrodos e mede a corrente (ou potencial) entre outros dois eletrodos.

Para as medidas de eficiência espectral *PEC* utilizamos o método de três eletrodos, feito com o eletrômetro no modo de quatro pontas, onde a entrada alta e a saída alta do eletrômetro são curto-circuitadas e conectadas ao eletrodo de trabalho. A saída baixa é conectada com o contra-eletrodo e a entrada baixa é conectada com o eletrodo de referência. Neste caso, uma *ddp* é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, onde a corrente flui e é medida, de forma que o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência seja constante.

O programa controlador implementado neste trabalho é composto por três janelas gráficas:

- De configuração – Dividida em campos, no campo do monocromador pode-se escolher a porta de saída do (dianteira ou lateral), a grade de difração a ser utilizada, abrir ou fechar o *shutter*, escolher um comprimento de onda incidente que possibilita testar os posicionamentos. No campo do eletrômetro pode-se escolher o endereço da porta de comunicação *GPIB*, os terminais (dianteiro ou traseiro), o modo de operação (2 ou 4 pontas) e o potencial a ser aplicado durante a medida. Na parte de calibração, escolhemos o intervalo de comprimentos de onda e o passo de varredura, onde fizemos uma varredura com o fotodiodo posicionado no lugar do porta-amostras. Esse vetor de correntes medidas em conjunto com um vetor de calibração do fotodiodo em função do comprimento de onda é utilizado para se obter as intensidades dos comprimentos de onda incidentes. Neste campo também é possível escolher um comprimento de onda em que o programa faz uma pausa, que possibilita adicionar ou retirar um filtro de banda, desta forma podemos evitar segundos harmônicos indesejáveis para as medidas. Também podemos ajustar a área eletroativa da amostra, medir a corrente de escuro e ajustar um tempo de estabilização antes de cada medida.

- Medidas $i \times V$, nesta janela podemos fazer medidas corrente em função do potencial aplicado, no modo de duas ou quatro pontas. Este método é utilizado para medidas de condutividade ou para cálculos de fator de forma em dispositivos fotovoltaicos. Esta janela não foi usada neste trabalho.
- Medidas de eficiência espectral (η_λ) ou Eficiência de conversão de fóton em corrente (*IPCE*, do inglês, *incident photon-to-current conversion efficiency*). Nesta janela, após ter feito os passos de calibração do equipamento na janela de configuração, fizemos medidas de corrente em função do comprimento de onda incidente, onde o vetor de corrente espectral obtido com a medida é utilizado para se obter a eficiência espectral (através da equação (27)) e de *IPCE* através da equação abaixo:

$$\begin{aligned}
 IPCE\% &= \frac{(hc/e) \times J_{SC}(mA/cm^2)}{\lambda(nm \times P(mW/cm^2))} \times 100 & (40) \\
 &= \frac{1240 \times J_{SC}(mA/cm^2)}{\lambda(nm) \times I(mW/cm^2)} \times 100
 \end{aligned}$$

onde J_{SC} é a densidade de corrente de curto circuito, I é a intensidade da radiação incidente pelo comprimento de onda λ , h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e e é a carga elementar, portanto, $hc/e = 1240 \text{ Wnm/A}$.