

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE E APLICAÇÃO DO SrTiO<sub>3</sub> NA FOTODECOMPOSIÇÃO DA  
ÁGUA PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO”**

**Antônio Narcisio Pinheiro**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite**

**Bolsista: CAPES**

São Carlos – SP  
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P654sa Pinheiro, Antônio Narcisio.  
Síntese e aplicação do SrTiO<sub>3</sub> na fotodecomposição da  
água para a geração de hidrogênio / Antônio Narcisio  
Pinheiro. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
95 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2014.

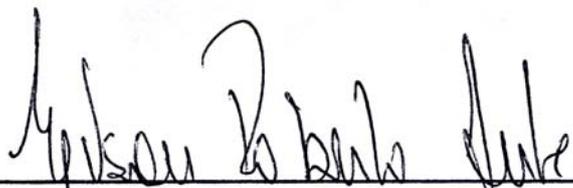
1. Fotocatálise. 2. Titanato de estrôncio. 3.  
Fotodecomposição. 4. Fotoanodos. 5. Filmes finos. 6.  
Hidrogênio. I. Título.

CDD: 541.395 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

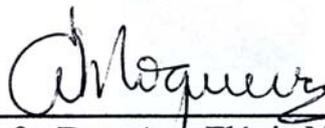
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutorado do candidato Antônio Narcisio Pinheiro, realizada em 11 de julho de 2014:*



---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite



---

Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira



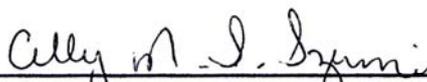
---

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



---

Prof. Dr. Daniel Zanetti de Florio



---

Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi

Dedico esta tese aos meus pais, Tarcisio e Edvaneide, aos meus irmãos, Celso, Nascelio, Tarcio, Valcelio e Paulo Vitor, a minha noiva, Rafaela, pelo amor, compreensão e cumplicidade.

## **AGRADECIMENTOS**

**Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite** pela orientação, discussão, participação e sugestões que possibilitaram a realização deste trabalho e também pela amizade.

**Aos meus amigos:** Edney, Cleocir, Bruno, Ricardo, Evandro, Lucas, Roman, Marcos, Barbosa, Tiago e Mario.

Agradeço a todos pela amizade, incentivo, colaboração e momentos descontraídos durante esses quatro anos de convívio;

A todos os amigos do LIEC e da UFScar, que não citei.

A **CAPES**, pela bolsa fornecida;

A FAPESP / CEPID, pelo auxílio financeiro na manutenção e implementação dos laboratórios;

A todos que puderam contribuir para que este trabalho fosse realizado.

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

BV	Banda de valência;
BC	Banda de condução;
SCLJ	Junção líquido-semicondutor;
$\Phi$	Potencial eletrostático;
$X_H$	Distância de maior aproximação das cargas;
$\epsilon_r$	Permissividade relativa;
$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo;
$n_i^0$	Concentração numérica dos íons no interior da solução;
$i$	Íons;
$\rho(x)$	Densidade de carga;
$Z_i$	Carga do íon;
$e$	Carga do elétron;
$K_B$	Constante de Boltzman;
OHP	Plano externo de Hemholtz;
IHP	Plano interno de Hemholtz;
$E_{f,r}$	Potencial eletroquímico do eletrólito;
$E_f$	Nível de Fermi no semicondutor;
$E_{CB}$	Energia da banda de condução;
$E_{VB}$	Energia da banda de valência;
SCL	Região de carga espacial;
HL	Camada de Helmholtz;
DL	Camada de difusão;
$[n]$	Concentração de elétrons;

[p]	Concentração de buracos;
$N_C$	Densidade efetiva da borda da banda de condução;
$N_V$	Densidade efetiva da borda da banda de valência;
Q	é a carga eletrônica;
$V_{fb}$	Potencial de banda plana;
$C_{sc}$	Capacitância na região de carga espacial;
$C_H$	Capacitância na região de dupla camada de Helmohtz;
A	Área;
$N_D$	Número de doadores;
V	Voltagem aplicada;
PEC	Células fotoeletroquímicas;
IPCE	Índice de eficiência de conversão de luz incidente em fotocorrente;
APCE	Eficiência de absorção dos fótons para a fotocorrente;
$\eta_{ox}$	Pseudo-sobrepotencial para a oxidação da água;
$V_{on}$	Tensão de início para a fotocorrente;
OCT	Óxido condutor transparente;
STO	Titanato de estrôncio não dopado;
Nb -STO	Titanato de estrôncio dopado com nióbio;
TGA	Análise Termogravimétrica;
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho;
DRX	Difração de Raio - X;
UV - Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
EIE	Ensaio de Impedância Eletroquímica;

$L_p$	Comprimento da camada de difusão;
$W_{sc}$	Camada de depleção;
$V_{sc}$	Potencial na superfície da camada da carga espacial;
$n$	Número de grãos em séries;
$G$	Diâmetro do grão do titanato;
$V_{appl}$	Potencial aplicado;
$V_{GB}$	Potencial de contorno do grão;
$J_{PH}$	Densidade de fotocorrente;

## Lista de Tabelas

Tabela 10. 1: Condições experimentais otimizadas na obtenção dos filmes. ....	45
Tabela 11. 8: Medidas dos parâmetros de rede e análise química realizada por TEM/EDX para os materiais dopados e não dopados.....	59
Tabela 11. 9: Os valores de $N_d$ , $V_{fb}$ , $W_o$ e $W_o/G$ para ambos os filmes.....	72
Tabela 15. 1: Condições experimentais para a dopagem do $SrTiO_3$ com ródio.....	92

## Lista de Figuras

Figura 1. 1: Oferta primária de energia no mundo (2011). .....	1
Figura 1. 2: Oferta primaria de energia no Brasil (2011). .....	2
Figura 2. 1: Espectro de energia solar (AM 1,5) em termos de energia de radiação versus comprimento de ondas dos fótons. ....	4
Figura 3. 1: Estrutura das bandas de energia dos sólidos. ....	5
Figura 3. 2: Esquema dos níveis de energia dos semicondutores do tipo n. ....	7
Figura 3. 3: Esquema dos níveis de energia dos semicondutores do tipo p. ....	8
Figura 4. 1: Mecanismo de fotodecomposição da água sobre a superfície de um fotocatalisador. ....	9
Figura 4. 2: Esquema de uma célula PEC <sup>11</sup> .....	11
Figura 4. 3: Diagrama mostrando as energias das bandas de diferentes óxidos relativas ao nível do vácuo e relativo ao eletrodo norma de hidrogênio em pH = 2 <sup>2</sup> . ....	12
Figura 5. 1: A formação de uma junção entre um semicondutor do tipo n e uma solução contendo um par redox O / R. a) semicondutor tipo n e b) semicondutor tipo p. Junção sob irradiação. ....	14
Figura 5. 2: Energias de Fermi nos semicondutores. a) semicondutores intrínsecos, b) semicondutor tipo n e c) semicondutor tipo p. ....	15
Figura 5. 3: Ilustração esquemática da interface eletrodo-solução <sup>13</sup> . ....	16
Figura 5. 4: Modelos de dupla camada elétrica: a) modelo de Helmholtz; b) modelo de Gouy e Chapman; c) modelo de Stern e d) modelo de Grahame <sup>13</sup> . ....	19
Figura 5. 5: Distribuição dos níveis de energia potencial sobre a interface n-Si/ eletrólito. O $E_{f,r}$ é o potencial eletroquímico do eletrólito, $E_f$ é o nível de Fermi no semicondutor, $E_{BC}$ e $E_{BV}$ são as energias da banda de condução e da banda de valência nas bordas e $E_b$ é a banda de flexão. Os SCL, HL e DL referem-se à região de carga espacial, a camada de Helmholtz e a camada de difusão. Os comprimentos destas regiões não estão desenhados com as escalas. A Figura 5.6 mostra como é a distribuição do potencial entre a interface. ....	20

Figura 5. 6: Diferentes tipos de dobras da banda podem ser observadas em um eletrodo de Si (tipo n) em equilíbrio com uma solução redox. (a) potencial de banda plana; (b) inversão; (c) acumulação e (d) pinagem do nível de Fermi pelos estados de superfície.....	23
Figura 5. 7: Gráfico das medidas de $1/C^2$ versus o potencial aplicado <sup>19</sup> .....	26
Figura 5. 8: Diagrama esquemático da energia de um elétron para um semiconductor em um eletrólito aquoso.....	27
Figura 7. 1: Deposição coloidal de filmes finos de hematita <sup>45</sup> .....	36
Figura 8. 1: a) Célula unitária de uma estrutura perovskita; b) Estrutura visualizada a partir dos octaedros $BO_6$ .....	38
Figura 10. 1: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “Dip-Coating”.....	44
Figura 11. 1: Resultados de TGA para as nanopartículas dopadas e não dopada após a síntese.....	52
Figura 11. 2: Resultados de FTIR para as nanopartículas após a síntese.....	53
Figura 11. 3: Soluções coloidais das nanopartículas em tolueno. a) STO, b) Nb STO - 0.05, c) Nb STO - 0.10 e d) Nb STO - 0.15.....	54
Figura 11. 4: Resultados de DRX para as nanopartículas após o processo de síntese.....	56
Figura 11. 5: Imagens de TEM e HRTEM para as nanopartículas após a síntese. a) TEM da amostra STO, b) HRTEM das amostras STO, c) TEM da amostra Nb STO-0.15 e d) HRTEM da amostra Nb STO-0.15.....	57
Figura 11. 6: Resultados das amostras STO e Nb-STO 0,1 calcinadas a 800 °C por um período de 1h.....	58
Figura 11. 7: Amostras calcinadas a 800°C por um período de 1 hora. a) TEM referente à amostra STO e b) TEM referente à amostra de Nb STO 0,1.....	60
Figura 11. 8: Resultados de Raman para as amostras STO e Nb STO-0.10 calcinadas a 800 °C por 1 hora.....	61
Figura 11. 9: a) Densidade de fotocorrente em função da concentração de Nb para o $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ sinterizado a 600 °C. b) Densidade de fotocorrente em função da	

temperatura de sinterização para o material dopado ( $X= 0.10$ ) e não dopado ( $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ).....	64
Figura 11. 10: Medidas de DRX para as amostras dopadas e não dopada após os processos de sinterização dos filmes.....	65
Figura 11. 11: Análise de FE-SEM da amostra STO: a) Imagem de elétrons retroespalhadas da secção transversal; b) imagem da superfície; c) imagem da secção transversal pelo detector de elétrons secundários. ....	66
Figura 11. 12: Análise de FE-SEM da amostra Nb-STO: a) Imagem de elétrons retroespalhada da secção transversal; b) imagem da superfície; c) imagem da secção transversal pelo detector de elétrons secundários. ....	67
Figura 11. 13: Curvas de densidade de corrente sob iluminação frontal e escura para a amostra STO e amostra Nb-STO.....	68
Figura 11. 14: a) medidas de IPCE para as amostras de STO e Nb-STO em 1,23 V (RHE); b) medidas de APCE dos fotoânodos STO e Nb-STO sobre iluminação frontal. ....	69
Figura 11. 15: Fotocorrente solar integrada para os dados de IPCE com o espectro solar padrão ( $\text{AM } 1.5/ 100 \text{ mW. cm}^{-2}$ ) para as amostras de STO e Nb-STO. ....	71
Figura 11. 16: Gráficos com os resultados de Mott-Schottky para os filmes finos de $\text{SrTiO}_3$ dopados e não dopados na ausência de luz. ....	72
Figura 11. 17: Curvas potenciais (choopped) de Nb em diferentes eletrólitos (com e sem metanol). ....	74
Figura 11. 18: Resultado da atividade catalítica da oxidação da água ( $\eta_{\text{cat}}$ ) para o filme de Nb - STO.....	75
Figura 11. 19: Medidas de espectroscopia de absorção do UV-Vis para a amostra de STO e a amostra de Nb STO.....	77
Figura 11. 20: Gráfico de eficiência de separação das cargas em função da aplicação do potencial para as amostras STO e Nb-STO.....	77
Figura 11. 21: Representação esquemática para as amostras de STO (não dopado $\text{SrTiO}_3$ ) e Nb-STO ( $\text{Nb-SrTiO}_3$ ) levando em conta os parâmetros eletrônicos e característicos da morfologia. ....	79
Figura 15. 1: Resultados de DRX para as amostras dopadas com ródio.....	93

- Figura 15. 2: Resultado para a amostra Rh STO – 1 calcinada a 800 °C por 1 hora.... 94
- Figura 15. 3: Resultado de densidade de corrente para a amostra de Rh STO-01. .... 95

## Resumo

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO SrTiO<sub>3</sub> NA FOTODECOMPOSIÇÃO DA ÁGUA PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO: O titanato de estrôncio é um semicondutor do tipo n com elevada estabilidade química e fotoquímica. Este óxido possui um “band gap” em torno de 3,2 eV, bem como uma energia favorável para fotocatalise. No presente estudo, nós demonstramos um método alternativo e superior para produzir fotoânodos de filmes finos de SrTiO<sub>3</sub>, dopados e não dopado com nióbio, com base em um processo de deposição coloidal que possui uma boa atividade em condições normais de iluminação solar. O metanol foi utilizado como “eliminador de buracos” e os resultados mostram que a acumulação de cargas na junção líquido-semicondutor (SCLJ) não é um mecanismo importante para controlar a densidade de fotocorrente e o sobrepotencial. Além disso, os resultados sugerem que o domínio da densidade de fotocorrente é controlada pelo potencial na camada da carga espacial da superfície para o SrTiO<sub>3</sub> dopado com Nb e por recombinação na camada de depleção para o óxido não dopado.

## Abstract

SYNTHESIS AND APPLICATION OF SrTiO<sub>3</sub> PHOTODECOMPOSITION IN WATER FOR HYDROGEN GENERATION: Strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) is an n-type semiconductor with high chemical and photochemical stability. This wide band gap oxide has a band gap energy of about 3.2 eV as well as a favorable energy for photocatalysis. In this study, we demonstrate an alternative and superior method to produce Nb-doped and undoped SrTiO<sub>3</sub> photoanode thin films based on a colloidal deposition process which possess good activity under standard solar illumination conditions. Methanol was used as “hole scavenger” and the results showed that the semiconductor–liquid junction (SCLJ) charge accumulation is not an important mechanism to control the photocurrent density and overpotential. In addition, experimental results suggest that the dominance of photocurrent density is controlled by the potential at the surface space charge layer for the Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> and by recombination at the depletion layer for the undoped oxide.

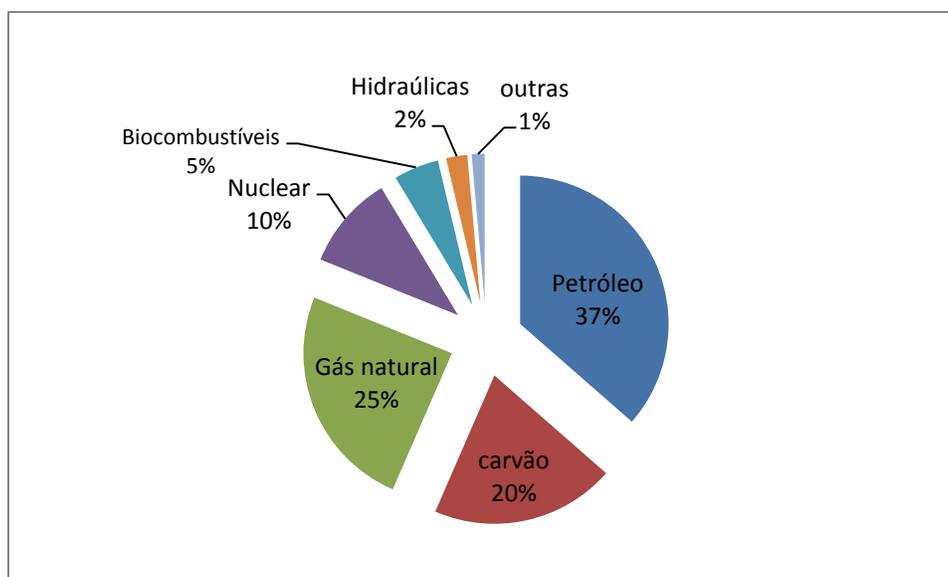
## Sumário

1– Produção de energia mundial .....	1
2 – A fotodecomposição da água para geração de hidrogênio .....	3
3 – A estrutura eletrônica nos sólidos .....	5
4 – Propriedades fotoeletroquímicas do semicondutor .....	8
4.1 - Fotocatalisador .....	8
4.2 – Célula fotoeletroquímica .....	10
4.3 - Fotoânodos.....	11
5 – Interface do fotoânodo / eletrólito .....	13
5.1 – O nível de Fermi .....	14
5.2 – A Região da dupla camada eletrolítica (eletrólito).....	16
5.3 – A região de carga espacial na superfície do semicondutor.....	20
5.3 – Propriedades eletrônicas na interface eletrodo/eletrólito .....	24
6 - Semicondutores estudados (fotoânodos).....	29
7 - Métodos de síntese do SrTiO <sub>3</sub> .....	31
7.1 – Método dos precursores poliméricos .....	31
7.2 - Método Hidrotérmico e solvotérmico .....	32
7.3 - Método sol-gel .....	33
7.3.1 - Método sol-gel hidrolítico.....	33
7.3.2 - Método sol-gel não hidrolítico.....	35
8 – Estrutura e propriedades do titanato de estrôncio.....	37
9 - Objetivos.....	42
9.1 - Objetivo geral.....	42
9.2 - Objetivos específicos .....	42

10 - Materiais e Métodos.....	43
10.1 Materiais .....	43
10.2 Síntese das nanopartículas.....	43
10.3 Preparação dos fotoânodos.....	44
10.4 Caracterizações dos materiais.....	45
10.4.1 – Análise Termogravimétrica (TGA) .....	45
10.4.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)...	45
10.4.3 – Difração de Raios - X (DRX).....	46
10.4.4 – Microscopia Raman .....	47
10.4.5 - Espectroscopia ultravioleta - visível (UV-Vis) .....	47
10.4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
10.4.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	48
10.4.8 – Medidas eletroquímicas.....	49
10.4.9 – Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	49
11 - Resultados e Discussões.....	51
12 - Conclusões .....	82
13 - Trabalhos Publicados no Doutorado.....	83
13.1 - Trabalho referente à tese.....	83
13.2 - Trabalhos em colaboração .....	83
14 - Referências Bibliográficas.....	84
15 - Anexo: Resultados para a dopagem com ródio .....	92

## 1– Produção de energia mundial

Os combustíveis fósseis são, até hoje, a matriz energética que movimenta o mundo. O petróleo, carvão e gás natural são os maiores constituintes desta matriz energética. Durante muitas décadas, o petróleo foi o grande propulsor da economia internacional, chegando a representar, no início dos anos 70, quase 50% do consumo mundial de energia primária. Embora declinante ao longo do tempo, sua participação nesse consumo ainda representa cerca de 37%, segundo a Agência Internacional de Energia (2011), e deverá manter-se expressiva por várias décadas (Figura 1.1). Além de predominante no setor de transportes, o petróleo ainda é o principal responsável pela geração de energia elétrica em diversos países do mundo<sup>1</sup>.

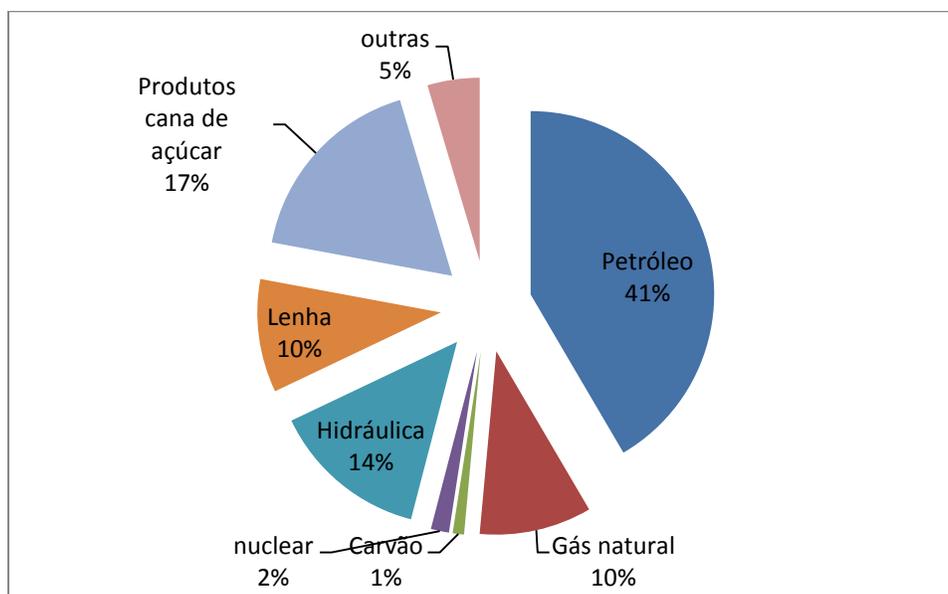


**Figura 1. 1:** Oferta primária de energia no mundo (2011).

A geração de energia elétrica a partir de derivados do petróleo ocorre por meio da queima desses combustíveis em caldeiras, turbinas e motores de combustão interna. A utilização de caldeiras e turbinas é similar aos demais processos térmicos de geração e se aplica ao atendimento de cargas de ponta e/ou aproveitamento de resíduos do refino de petróleo. Os grupos geradores a diesel são mais adequados ao suprimento de comunidades e de sistemas isolados da rede elétrica convencional<sup>2</sup>.

Boa parte da energia que utilizamos vem do carvão, do petróleo, do gás natural ou de elementos radioativos. Eles são considerados fontes não renováveis, pois uma vez que são retirados do solo e utilizados não são imediatamente repostos. De fato, os depósitos mundiais de gás, petróleo e carvão precisaram de milhões de anos para se formar. Outro problema está relacionado com a poluição do meio ambiente pela liberação dos gases, devido às reações de combustão destas fontes de energias<sup>3</sup>. Com os vários estudos publicados sobre a influência das emissões de gases poluentes nas mudanças climáticas do planeta é grande a pressão pela diminuição das suas emissões pelos órgãos internacionais. Esses problemas são os principais responsáveis pela busca de uma nova fonte de energia que no futuro venha a substituir o petróleo.

No Brasil a produção de energia primária é composta aproximadamente de 46% de fontes renováveis e 54% de energias não renováveis, sendo que dos 54% desta energia primária é composta de petróleo e gás natural, com base nos dados divulgados pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) sobre o Balanço Energético Nacional de 2011. Como apresentado na Figura 1.2



**Figura 1. 2:** Oferta primária de energia no Brasil (2011).

Em comparação com a produção mundial o Brasil apresenta uma menor dependência de fontes não renováveis de energia, principalmente em relação ao carvão mineral. Essa menor dependência está relacionada à maior produção de energia pelas hidrelétricas, cana de açúcar e a utilização de lenha nas termoelétricas<sup>2</sup>.

Outras fontes de energias resultam do fluxo natural da luz do sol, dos ventos ou da água. Com a ajuda de uma tecnologia adequada nós podemos capturar parte desta energia e utilizá-la em nossos lares e outras instalações<sup>3</sup>. Podemos listar os processos de energias renováveis em: solar; eólica; biomassa; hidráulica; geotérmica e células a combustível. Neste contexto, a fotodecomposição da molécula de água para a geração de hidrogênio surge como uma promissora rota para a produção de hidrogênio.

## **2 – A fotodecomposição da água para geração de hidrogênio**

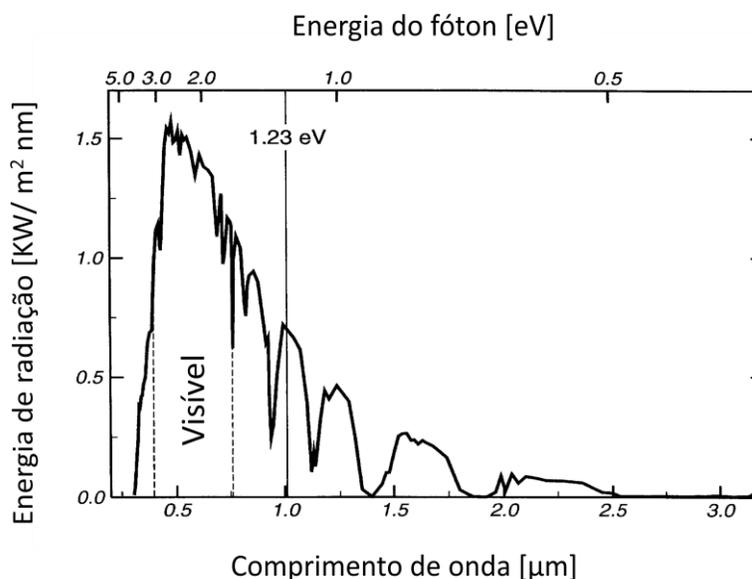
O hidrogênio é considerado o vetor energético do futuro por ser uma fonte de energia renovável, inesgotável e não poluente, que trará benefícios para o meio ambiente. No estado natural e sob condições normais, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido, quando é queimado com oxigênio puro, o único produto é a água<sup>4</sup>.

Um exemplo natural de fotodecomposição da água é a fotossíntese. O sensibilizador, neste caso, a clorofila, absorve a luz solar e catalisa a decomposição da água. O oxigênio da decomposição é liberado para a atmosfera, enquanto o hidrogênio é usado para reduzir o dióxido de carbono para os hidratos de carbono (carboidratos)<sup>5</sup>. A energia necessária para fotoexcitar a água diretamente para o estado tripleto (que por sua vez irá decompor em hidrogênio e oxigênio) está na região de 190 - 310 nm (6,5 - 4,0 eV)<sup>5-7</sup>. Esta faixa está fora da maior parte do espectro de energia solar disponível na Terra (350 - 1100 nm ou 3,5 - 1,1 eV), no entanto, a água pode ser decomposta em hidrogênio e oxigênio eletroquimicamente (heterogeneamente), com uma diferença de potencial de 1,23 eV, como apresentado na Figura 2.1.

A elevada energia para fotólise direta da água é o resultado da formação dos radicais intermediários  $H^+$  e  $OH^-$ . Para que ocorra a reação é necessário superar uma

elevada barreira de potencial, mas a diferença de energia entre o estado inicial ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e o estado final ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) é de 1,23 eV. Esta é uma excelente situação para a catálise. A eletrólise convencional é um processo catalítico que envolve a adsorção das espécies iônicas  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  sobre eletrodos metálicos, mas o custo elevado da energia elétrica faz com que este processo seja inadequado para a geração de hidrogênio em grande escala<sup>5</sup>. No entanto, se a luz solar pudesse ser utilizada para fornecer a energia para a eletrólise, em seguida, um sistema economicamente viável poderia ser desenvolvido.

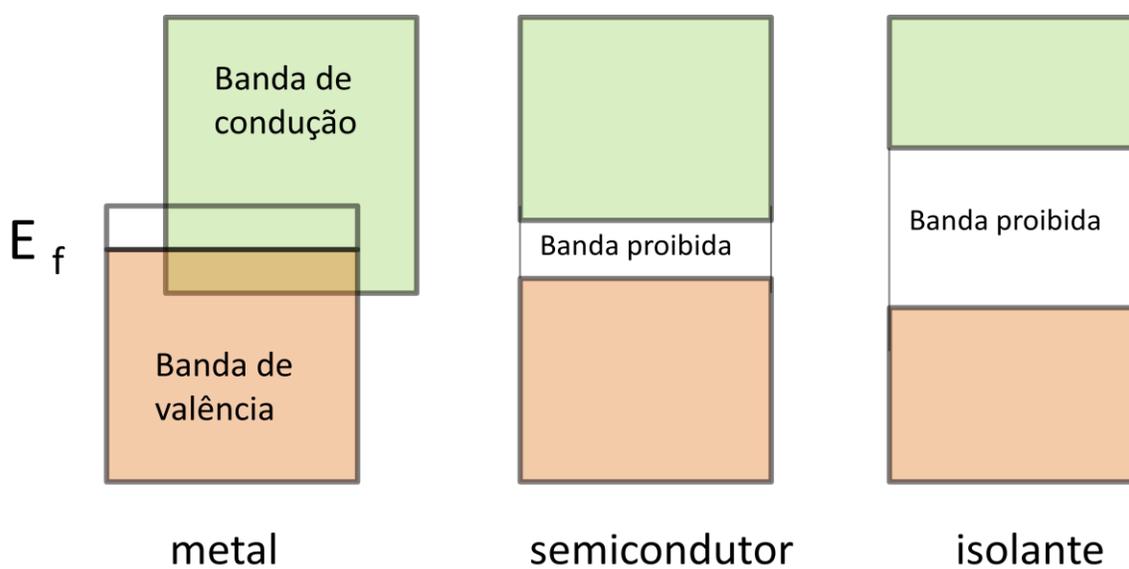
Para realizar a fotoeletrólise de uma forma simples e barata é necessário um material que possa absorver diretamente a luz solar incidente e utilizar esta energia para conduzir a reação de decomposição da água. Uma excelente possibilidade parece ser um eletrodo de semicondutor devido a sua estrutura eletrônica.



**Figura 2. 1:** Espectro de energia solar (AM 1,5) em termos de energia de radiação versus comprimento de ondas dos fótons.

### 3 – A estrutura eletrônica nos sólidos

As propriedades elétricas de um material sólido são consequência de sua estrutura de banda eletrônica. Os materiais possuem uma banda de valência que é o nível de energia ocupado pelos elétrons, uma banda de condução que possui os níveis eletrônicos de energia desocupados, e no caso dos semicondutores e isolantes uma energia de banda proibida, este é o nível de energia que separa as bandas de valência e condução (Figura 3.1) <sup>8</sup>.



**Figura 3. 1:** Estrutura das bandas de energia dos sólidos.

Como podemos observar na Figura 3.1 para que ocorra a transferência de elétrons entre a banda de condução e a banda de valência precisam superar a energia de banda proibida em direção aos estados vazios. O número de elétrons excitados vai depender da intensidade da energia, luz irradiada ou temperatura, fornecida para o material. Quanto maior for a largura da banda proibida menor será a condutividade elétrica em uma dada temperatura. Dessa maneira, a distinção entre semicondutores e

isolantes está na largura da banda proibida. Para semicondutores ela é pequena, enquanto para isolantes ela é relativamente grande.

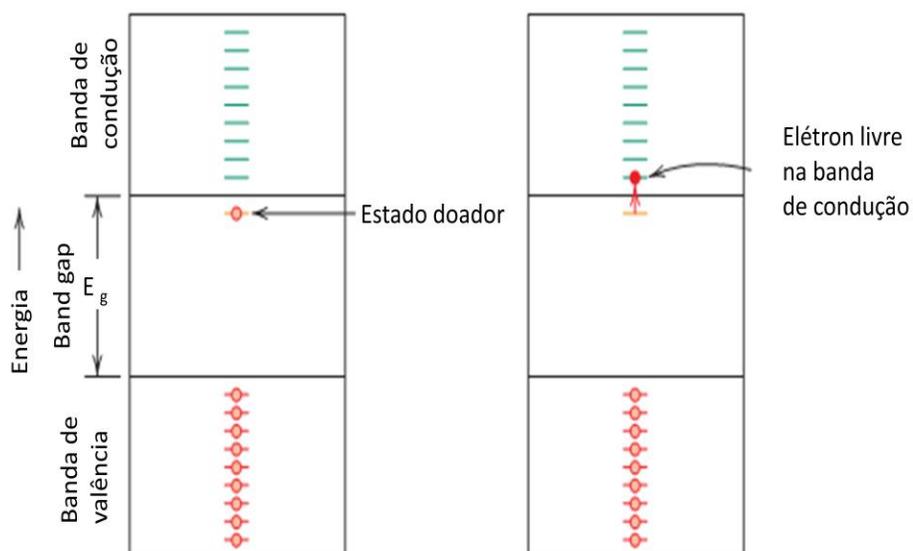
Os semicondutores apresentam uma condutividade elétrica menor que a dos metais, entretanto, as suas características eletrônicas são favoráveis às reações fotocatalíticas; sendo estes materiais sensíveis à presença de dopantes (impurezas).

Podemos classificar os semicondutores em dois tipos:

- **Semicondutores intrínsecos:** o comportamento elétrico é baseado na estrutura eletrônica relacionada ao material puro.
- **Semicondutores extrínsecos:** nesse caso as características elétricas são influenciadas pelos átomos de impurezas.

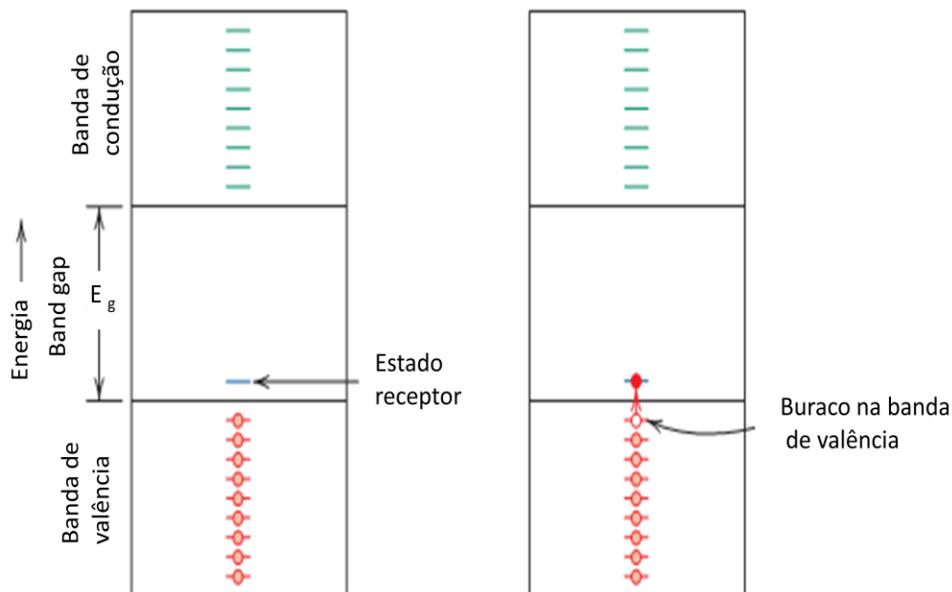
Os semicondutores intrínsecos são caracterizados por terem a estrutura de banda de valência completamente preenchida e separada da banda de condução pela banda proibida. Os dois semicondutores intrínsecos mais importantes são o silício (Si) e o germânio (Ge) com uma energia proibida de 1,1 eV e 0,7 eV respectivamente.

Os semicondutores extrínsecos são os mais comercializados, pois a melhora de suas propriedades é determinada pelas impurezas. Podemos dividir esses semicondutores em tipo n e tipo p. O comportamento referente ao semicondutor do tipo n pode ser observado na Figura 3.2.



**Figura 3. 2:** Esquema dos níveis de energia dos semicondutores do tipo n.

Para um semicondutor do tipo n a impureza doa o elétron para a banda de condução, esta pode ser denominada de doadora de cargas (Figura 3.2). O elétron é originado do átomo de impureza e nenhuma lacuna é criada na camada de valência. Esse tipo de material é denominado “tipo n” e os elétrons são os portadores de carga majoritários em função de sua densidade ou concentração. As lacunas nesse tipo de material são os portadores de carga minoritários. No caso da Figura 3.3, para o semicondutor do tipo p observa-se que cada átomo de impureza introduz um nível de energia na banda proibida. Uma lacuna pode ser imaginada como sendo criada na banda de valência pela energia térmica de um elétron da banda de valência para ocupar o estado energético da impureza. Dessa forma, somente um portador é produzido. Esse tipo de impureza é denominado de receptora. Portanto, podemos concluir que nos semicondutores extrínsecos um grande número de portadores de carga (elétrons ou lacunas) são criados pelo controle de doadores e receptores adicionados. Esse processo é conhecido como dopagem.



**Figura 3. 3:** Esquema dos níveis de energia dos semicondutores do tipo p.

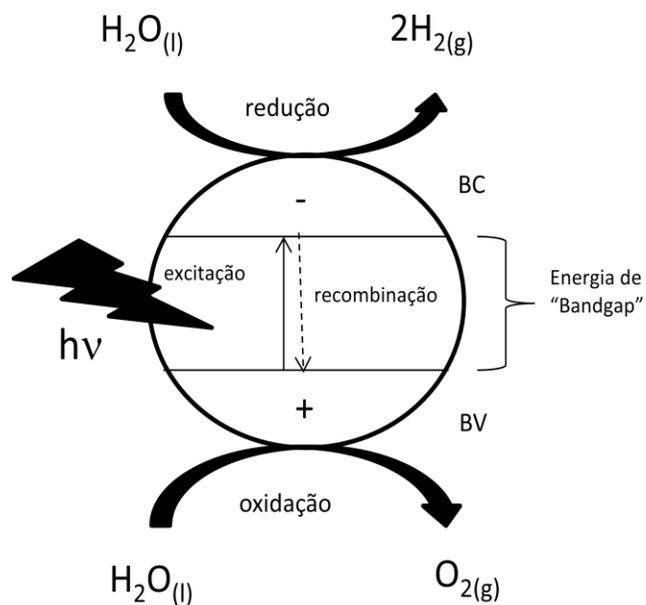
## 4 – Propriedades fotoeletroquímicas do semicondutor

### 4.1 - Fotocatalisador

Um material é dito fotocatalisador quando este, absorvendo fótons, favorece condições para se realizar uma dada reação. Este é o caso do  $\text{SrTiO}_3$ , ao ser imerso em água, na presença de um eletrólito, 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 elétrons ( $e^-$ ) – buracos ( $h^+$ )<sup>9</sup>. Como apresentado na Figura 4.1.

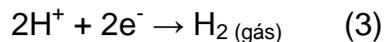
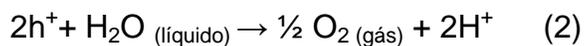
O resultado da incidência de luz, com energia superior à energia da banda proibida, sobre os materiais semicondutores do tipo n leva a formação de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência (Equação 1).



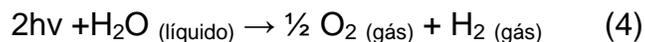


**Figura 4. 1:** Mecanismo de fotodecomposição da água sobre a superfície de um fotocatalisador.

Os pares de cargas fotogeradas podem reagir com as moléculas de água adsorvidas sobre a superfície, produzindo oxigênio e hidrogênio, ou se recombinar. Esta indução de cargas na superfície do semicondutor pela luz resulta na fotodecomposição da molécula de água<sup>10</sup> (Equações 2 e 3).



Por conseguinte, a reação global pode ser expressa na forma (Equação 4):



## 4.2 – Célula fotoeletroquímica

Neste caso, o hidrogênio é produzido numa célula de PEC. Na Figura 4.2a encontra-se representado os três principais componentes de uma célula PEC<sup>11</sup>:

- A. O eletrodo do ânodo, o que transporta o fotocatalisador, é usualmente chamado de “fotoânodo”. Quando o fotocatalisador é um semicondutor do tipo n o fotoânodo produz elétrons, ou seja, é o eletrodo negativo. Neste caso ocorrerão as reações de oxidação;
- B. O eletrodo do cátodo, o que leva o eletrocatalisador, ou seja, o material que facilita a transferência de elétrons do cátodo para a fase líquida. As interações redutivas ocorrem no cátodo (escuro), por exemplo, a redução de íons de hidrogênio a hidrogênio molecular;
- C. O eletrólito que é adicionado a fim de aumentar a condutividade e definir o pH.

A fotoeletroquímica da produção de hidrogênio esta ilustrada na Figura 4.2b. 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 <sup>9,11</sup>. Neste caso, o sítio de oxidação é separado espacialmente do sítio de redução onde o H<sub>2</sub> é produzido, assim, pode ser facilmente coletado, o que evita uma etapa de separação dos produtos. Isso torna a célula PEC um dispositivo eficiente para a produção de H<sub>2</sub>. 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.

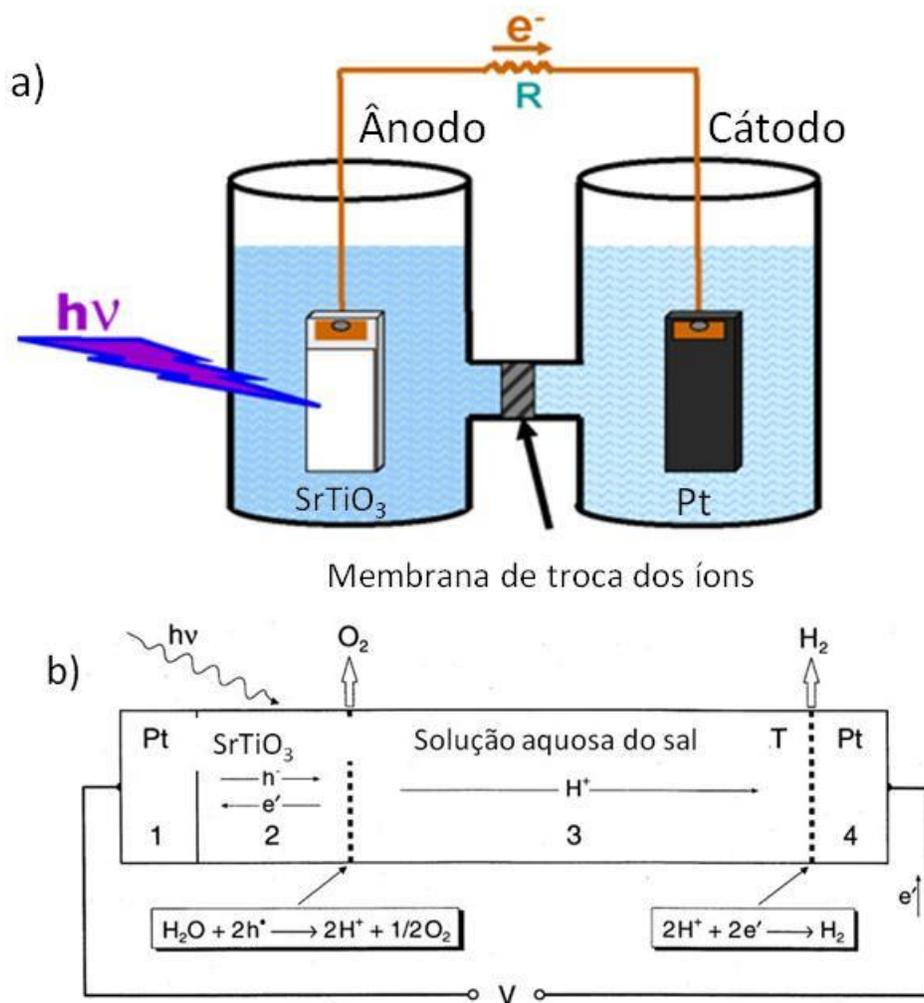
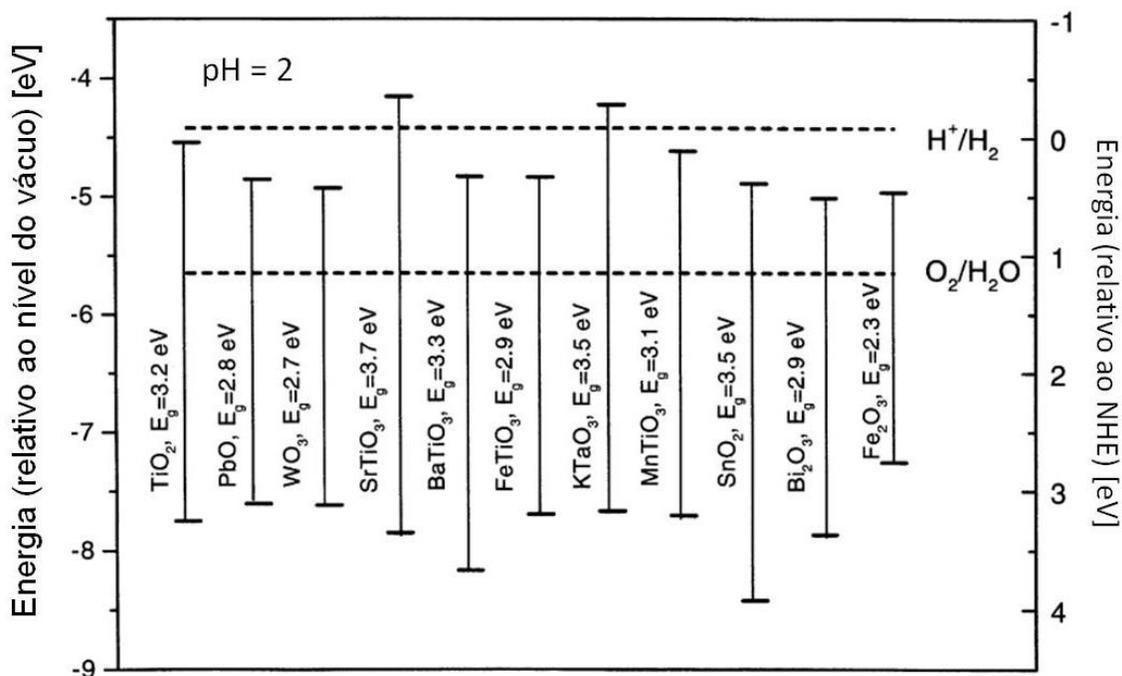


Figura 4. 2: Esquema de uma célula PEC<sup>11</sup>.

### 4.3 - Fotoânodos

Os principais componentes da PEC é o fotoânodo, o cátodo (escuro) e o eletrólito. Um fotoânodo é tipicamente feito de um eletrodo no qual um filme semiconductor nanocristalino foi depositado sobre a superfície de um filme condutor<sup>10</sup>. A Figura 4.3 mostra a faixa da energia proibida dos candidatos a fotoeletrodos.



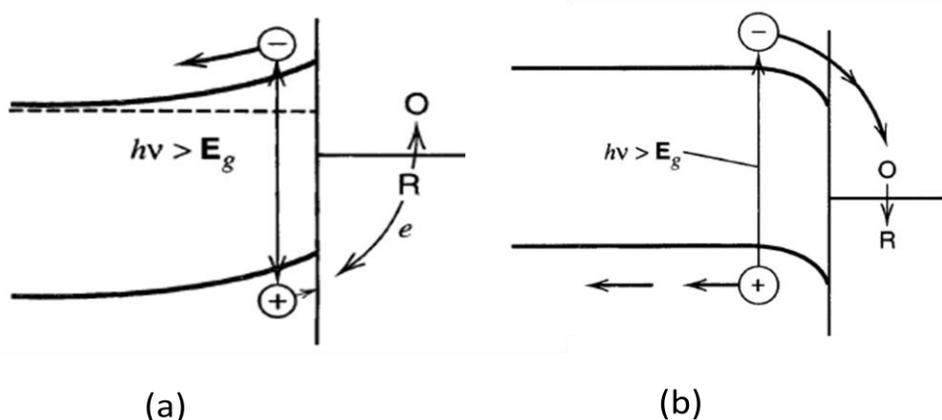
**Figura 4. 3:** Diagrama mostrando as energias das bandas de diferentes óxidos relativas ao nível do vácuo e relativo ao eletrodo norma de hidrogênio em pH = 2<sup>10</sup>.

Os dados estão apresentados em termo das suas energias comparadas para o nível de vácuo e o eletrodo normal de hidrogênio, em solução de pH = 2. Infelizmente, os materiais mais promissores do ponto de vista da largura da banda proibida são o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E<sub>g</sub> = 2.3 eV) e GaAs (E<sub>g</sub> = 1.4 eV). No entanto, a falta de estabilidade em ambientes químicos, corrosão, o pequeno comprimento de difusão das cargas fotogeradas e outros fatores afetam o desempenho destes materiais na fotodecomposição da água. Os materiais de TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub> são resistentes a corrosão, no entanto, esses óxidos absorvem apenas radiação UV que corresponde a uma pequena porcentagem da radiação solar<sup>10</sup>. Para a fotólise da água a estrutura de bandas do SrTiO<sub>3</sub> cumpre com as características mínimas. A banda de condução e a banda de valência apresentam potenciais mais negativos e mais positivos respectivamente comparados aos potenciais necessários para a redução do H<sup>+</sup> e oxidação da água. Essa é uma das condições favoráveis para a utilização do SrTiO<sub>3</sub> na produção de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

## 5 – Interface do fotoânodo / eletrólito

Vamos considerar a formação da junção entre um semicondutor do tipo n e uma solução contendo um par redox O/R. Quando o semicondutor e a solução são postos em contato, se o equilíbrio eletrostático é atingido, o potencial químico dos elétrons ( $\mu_e$ ) em ambas as fases tem de tornar-se iguais (ou equivalente os níveis de Fermi deve torna-se iguais), e isto pode ocorrer por transferência de carga entre as fases<sup>12,13</sup>.

No caso ilustrado na Figura 5.1a, onde  $E_F$  do semicondutor encontra-se acima do potencial redox da solução, os elétrons vão fluir para o volume (bulk) do semicondutor (que fica carregado positivamente) e a fase da solução torna-se carregada negativamente. O excesso de carga no semicondutor não reside na superfície, como seria em um metal, mas em vez disso é distribuída na região de carga espacial. O campo elétrico resultante na região de carga espacial afeta a energia local (potencial eletroquímico) dos elétrons. Assim, as energias de banda nesta região são diferentes daquelas no volume (bulk) do semicondutor. A carga positiva na região de carga espacial faz com que as energias das bandas BV e BC tornem-se mais negativas com o aumento da distância da interface do semicondutor, e então continuam planas na maior parte livre do campo. Este efeito é chamado de camada de depleção. Neste caso, quando a carga do semicondutor é positiva em relação à solução, as bandas estão dobradas para cima (em relação ao nível de energia do “bulk” do semicondutor). Um excesso de elétrons na região de carga espacial move-se na direção do volume do semicondutor de acordo com o campo elétrico existente. Um excesso de buracos move-se em direção à interface (Figura 5.1a)<sup>12,13</sup>. Quando tratar-se de um material semicondutor do tipo p (fotocátodo) ocorre o processo inverso ao processo sobre a superfície do fotoânodo (Figura 5.1b).



**Figura 5. 1:** A formação de uma junção entre um semicondutor do tipo n e uma solução contendo um par redox O / R. a) semicondutor tipo n e b) semicondutor tipo p. Junção sob irradiação.

Nos subcapítulos 5.2 e 5.3 abordaremos o estudo referente às regiões da interface: a região da dupla camada eletrolítica e a região de carga espacial. Regiões onde ocorrem as trocas de carga entre a superfície e a solução.

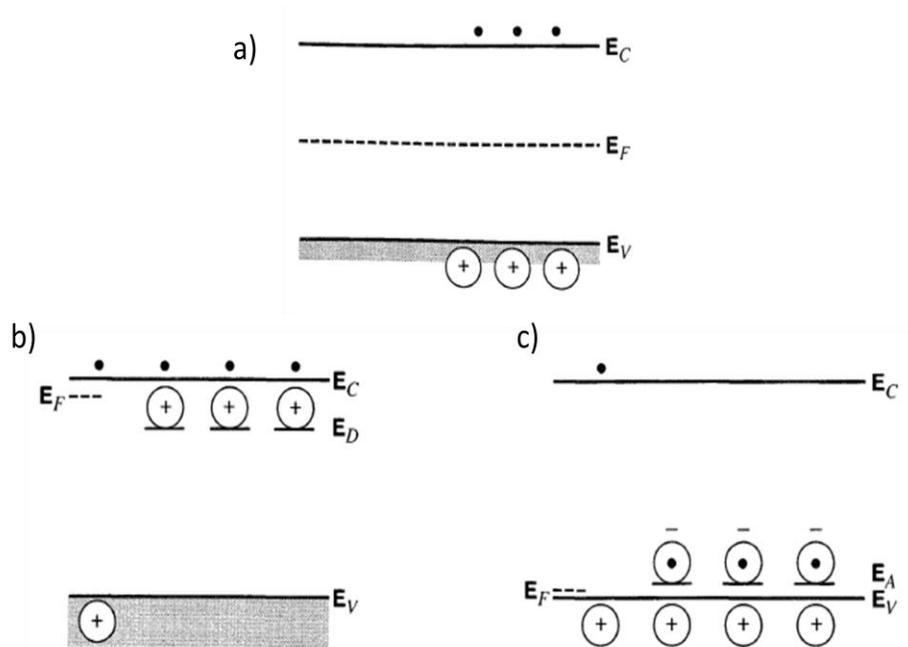
### 5.1 – O nível de Fermi

O nível de Fermi é um parâmetro extremamente importante em medidas eletroquímicas, porque é uma propriedade controlada pelo potencial externo aplicado. Termodinamicamente, o Nível de Fermi é o potencial químico dos elétrons no sólido<sup>14</sup>. Uma definição equivalente surge da distribuição dos elétrons entre níveis de energia dos sólidos: o nível de Fermi é a energia onde a probabilidade de um nível de energia esta ocupado por um elétron e exatamente  $\frac{1}{2}$ . A probabilidade de ocupação aumenta com energias abaixo do nível de Fermi e diminui com as energias acima do nível de Fermi, de acordo com a função de distribuição de Fermi – Dirac (Equação 5):

$$f(E) = (1 + \exp[(E - E_F)/kT])^{-1} \quad (5)$$

onde  $E_F$  é a energia de Fermi,  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura.

Em metais, o nível de Fermi marca a divisão entre os níveis de energia ocupados e os desocupados. Em semicondutores, o nível de Fermi reside na região de energia de banda proibida, o qual depende do estado do dopante. Para um semicondutor intrínseco, o nível de Fermi é aproximadamente meio caminho entre  $E_{BC}$  e  $E_{BV}$ . Essa posição é requerida pela equação 5, desde que a banda de valência esteja ocupada ( $f(E) \rightarrow 1$  se  $E_V \ll E_F$ ) e a banda de condução aproximadamente vazia ( $f(E) \rightarrow 0$   $E_C \gg E_F$ ). Em um semicondutor do tipo n, o nível de Fermi muda em direção a banda de condução, enquanto que um semicondutor do tipo p muda em direção a banda de valência (Figura 5.2).



**Figura 5. 2:** Energias de Fermi nos semicondutores. a) semicondutores intrínsecos, b) semicondutor tipo n e c) semicondutor tipo p.

A posição do nível de Fermi está relacionada com a concentração dos portadores de carga pelas equações 6 e 7:

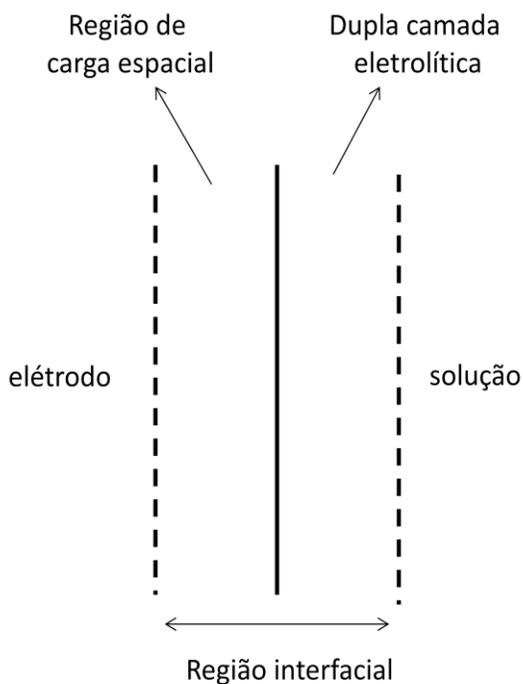
$$[n] = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \quad (6)$$

$$[p] = N_V \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{kT}\right] \quad (7)$$

onde  $[n]$  e  $[p]$  são as concentrações de elétrons e buracos, respectivamente; e  $N_C$  e  $N_V$  são as densidades efetivas dos níveis de energias da borda da banda de condução e da banda de valência.

## 5.2 – A Região da dupla camada eletrolítica (eletrólito)

A força motriz termodinâmica e o modo como ocorrem às reações dependem da natureza da região interfacial. A região interfacial na solução é conhecida como região da dupla camada eletrolítica; a região interfacial no sólido é chamada de região de carga espacial (Figura 5.3). Nos metais, esta última é muito fina.



**Figura 5. 3:** Ilustração esquemática da interface eletrodo-solução <sup>13</sup>.

A região interfacial em solução é a região onde o valor do potencial eletrostático,  $\Phi$ , difere do interior da solução. O conceito básico consistia em um ordenamento de cargas positivas ou negativas na superfície do eletrodo e em um ordenamento em quantidades iguais de cargas opostas na solução para neutralizar o eletrodo. A função do eletrodo destinava-se apenas a fornecer ou remover elétrons para a interface dos eletrodos, dependendo da carga gerada na interface pela diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e referência<sup>13</sup>. Muitos modelos foram desenvolvidos com o intuito de descrever o comportamento da dupla camada eletrolítica.

Helmholtz considerou o ordenamento de cargas positivas e negativas de forma rígida nos dois lados da interface, dando origem à designação de dupla camada, não se estendendo as interações mais além no interior das soluções. Este modelo de interface é comparável ao problema clássico de um capacitor de placas paralelas. Uma placa estaria na superfície de contato metal/solução. Outra formada pelos íons de cargas opostas da solução rigidamente ligada ao eletrodo, passaria através dos centros destes íons. Assim,  $X_H$  será à distância de maior aproximação das cargas, e os raios iônicos, os quais, tendo em vistas os cálculos, foram tratados como cargas pontuais. Por analogia com um capacitor, a capacidade seria (Equação 8):

$$C_{d,H} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{X_H} \quad (8)$$

onde  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa e  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo.

Este modelo possui dois problemas: a negligência das interações que ocorrem além da primeira camada de íons adsorvidos e também não leva em consideração a concentração do eletrólito. Outra limitação é a não dependência do acúmulo de cargas na interface, com o potencial aplicado, pois para um capacitor de placas paralelas a capacitância depende exclusivamente de fatores geométricos. A Figura 5.4a mostra a disposição espacial das cargas segundo o modelo de Helmholtz<sup>12-15</sup>.

Após a proposta feita por Helmholtz surgiu de maneira independente o modelo proposto por Gouy e Chapman (modelo da camada difusa). Este modelo tem seu foco principal justamente nos problemas do modelo de Helmholtz, pois Gouy e Chapman

consideram a influência do eletrólito e do potencial aplicado na capacitância da dupla camada. Desta forma, a dupla camada não seria compacta, mas teria espessura variável, sendo que os íons podem se mover livremente. Esta é chamada de dupla camada difusa. Os resultados experimentais obtidos se ajustam melhor a este modelo, mas não totalmente. A Figura 5.4b mostra a disposição espacial das cargas segundo o modelo da camada difusa. Neste modelo, a distribuição das espécies com a distância do eletrodo obedece à lei de Boltzmann (Equação 9)

$$n_i = n_i^0 \exp\left[\frac{-Z_i e \Phi_\Delta}{K_B T}\right] \quad (9)$$

onde  $\Phi_\Delta = \Phi - \Phi_s$  e  $n_i^0$  é a concentração numérica dos íons no interior da solução. Dividindo a solução em porções de  $dx$ , à distancia  $x$  do eletrodo, a densidade de carga é (Equações 10 e 11)

$$\rho(x) = \sum_i n_i Z_i e \quad (10)$$

$$\rho(x) = \sum_i n_i^0 Z_i e \exp\left[\frac{-Z_i e \Phi_\Delta}{K_B T}\right] \quad (11)$$

Para todos os íons  $i$ .

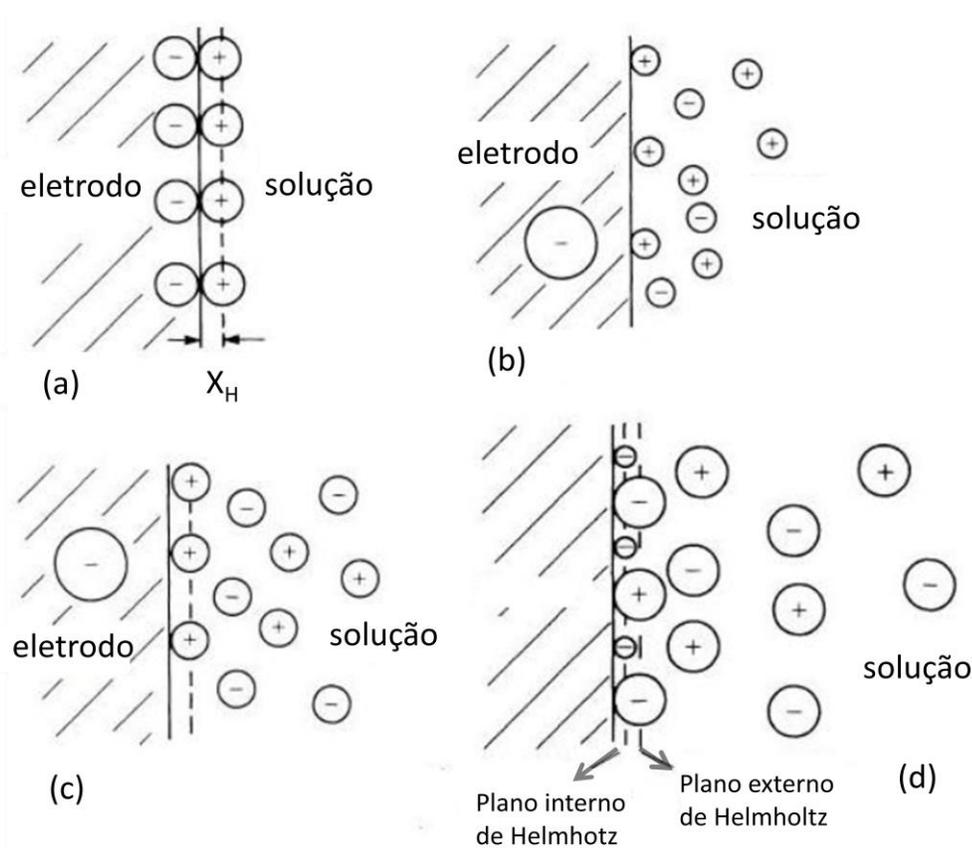
A equação de Poisson relaciona o potencial químico com a distribuição de cargas (Equação 12)

$$\partial^2 \Phi_\Delta(x) / \partial x^2 = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (12)$$

Outro modelo surgiu com Stern, que combinou o modelo de Helmholtz e Gouy-Chapman. Neste modelo Stern considerou que a dupla camada era formada por uma camada compacta próxima ao eletrodo e uma camada difusa que se estendia até o interior da solução. À distância  $x_H$  do eletrodo é onde ocorre a transição entre as duas zonas (compacta e a difusa). Neste modelo o plano que está a essa distância é denominado plano externo de Helmholtz (OHP). Fisicamente isto equivale a dois capacitores associados em série, um formado pela camada difusa e outro formado pela

camada compacta. A Figura 5.4c mostra a dupla camada elétrica segundo o modelo de Stern. Mesmo Stern distinguindo os íons adsorvidos no eletrodo e os da dupla camada foi Grahame que desenvolveu o modelo que é constituído por três regiões: a região dos íons especificamente adsorvidos (íons mais próximos ao eletrodo - IHP), a região dos íons solvatados e não-especificamente adsorvidos (OHP) e a região difusa que está fora do OHP. A Figura 5.4d mostra a dupla camada elétrica segundo o modelo de Grahame.

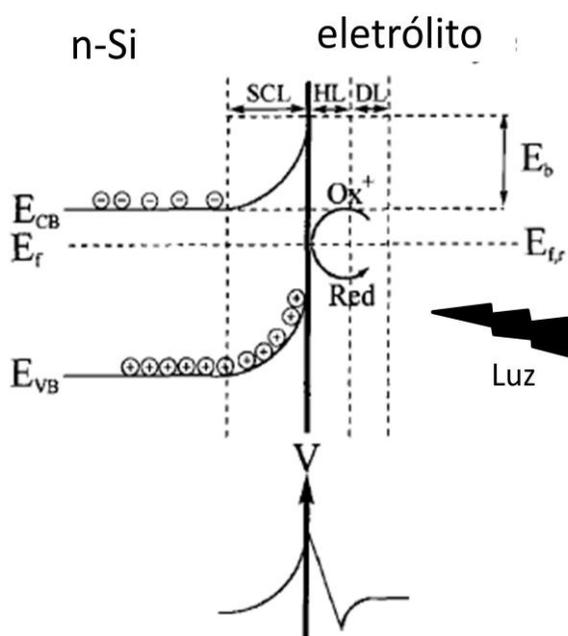
Até agora, relatamos como ocorre à transferência de cargas na interface eletrodo - eletrólito para que haja a redução de um determinado íon sobre a superfície do eletrodo, bem como, os modelos que tratam do comportamento dupla camada eletrolítica na solução. Agora, vamos descrever o comportamento da carga eletrônica sobre a superfície do eletrodo.



**Figura 5. 4:** Modelos de dupla camada elétrica: a) modelo de Helmholtz; b) modelo de Gouy e Chapman; c) modelo de Stern e d) modelo de Grahame<sup>13</sup>.

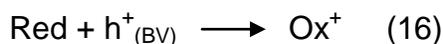
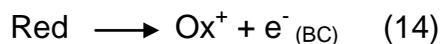
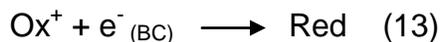
### 5.3 – A região de carga espacial na superfície do semiconductor

Quando um semiconductor é posto em contato com um eletrólito e a interface atinge o equilíbrio a energia de Fermi nas duas fases torna-se igual. Termodinamicamente, o nível de Fermi é a energia média dos portadores de carga móveis no sólido e é análogo em definição para o potencial de Nernst de um par redox em solução. O mecanismo pelo qual o equilíbrio é estabelecido envolve a transferência de carga entre as bandas dos semicondutores e a espécie redox na solução<sup>16</sup>. Este processo está representado na Figura 5.5 de um eletrodo de Si (tipo n) em contato com uma solução contendo um par redox reversível.



**Figura 5. 5:** Distribuição dos níveis de energia potencial sobre a interface n-Si/eletrólito. O  $E_{f,r}$  é o potencial eletroquímico do eletrólito,  $E_f$  é o nível de Fermi no semiconductor,  $E_{BC}$  e  $E_{BV}$  são as energias da banda de condução e da banda de valência nas bordas e  $E_b$  é a banda de flexão. Os SCL, HL e DL referem-se à região de carga espacial, a camada de Helmholtz e a camada de difusão. Os comprimentos destas regiões não estão desenhados com as escalas. A Figura 5.6 mostra como é a distribuição do potencial entre a interface.

A transferência de carga em um eletrodo de semicondutor pode ocorrer por meio da banda de condução (transferência de elétrons) ou através da banda de valência (transferência de buracos), dependendo da posição do nível de Fermi em relação ao potencial do par redox (Equações 13 - 16):



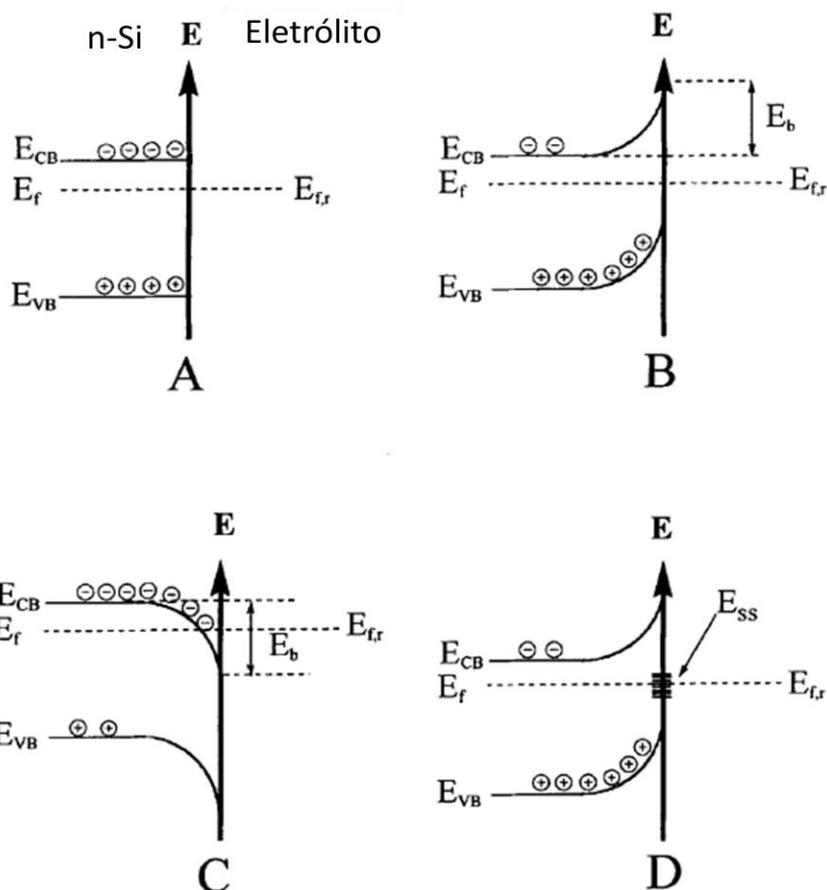
A situação ilustrada na Figura 5.5 mostra que os elétrons estão sendo removidos da superfície, enquanto os buracos são atraídos para a superfície por um campo elétrico na região de carga espacial. Por conseguinte, na vizinhança do eletrodo a solução adquire uma carga negativa. O resultado líquido da redistribuição da carga na interface é a formação de uma camada elétrica com três zonas distintas: a camada de carga espacial (SCL), a camada de Helmholtz (HL) e a camada difusa (DL) como mostra a Figura 5.5. A camada de carga espacial é a região que se situa inteiramente no interior do semicondutor, onde o campo elétrico sentido por um transportador de carga está em função da sua distância em relação à sua superfície. No lado do eletrólito na interface, a carga acumula-se devido à adsorção específica dos íons e moléculas de solventes polarizados, de modo a formar a camada de Helmholtz que inclui a primeira monocamada de espécies adsorvidas sobre o eletrodo<sup>16-18</sup>. Finalmente, a camada difusa é definida como a região que se estende a partir da camada de Helmholtz para a solução de maior concentração do eletrólito (bulk), onde as concentrações de íons são iguais à concentração da solução.

Um potencial aplicado externamente controla a posição do nível de Fermi dos semicondutores em relação a uma referência. A distribuição do potencial na junção é determinada pela densidade de cargas de cada lado da interface. A densidade de portadores de carga de uma solução de eletrólito 0,1 molar é entorno de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , enquanto, um semicondutor típico tem uma concentração de dopante  $10^{15} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Portanto, a maior parte da queda de potencial é sentida pelo semicondutor na região de carga espacial.

De acordo com a polarização aplicada, a energia de um transportador de carga em um volume é diferente das cargas na superfície por uma quantidade igual à energia da banda de flexão ( $E_b$ ). A banda de flexão pode ser positiva, negativa ou nula e reflete as diferentes concentrações de transportadores na superfície e no volume. Como pode ser vista na Figura 5.5 a banda de curvatura faz com que os portadores majoritários (elétrons) na superfície movam-se em direção ao maior volume do semicondutor, enquanto que os buracos são atraídos para a superfície. O eletrodo retratado aqui é dito estar em modo de depleção porque os elétrons foram removidos a partir da superfície.

Uma grandeza de particular importância na eletroquímica dos semicondutores é o potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ) que pode ser definido como o potencial em que não existe nenhuma camada de carga espacial e, portanto, nenhuma banda de flexão na interface (Figura 5.6a). O conhecimento do potencial de banda plana permite prever a extensão da sobreposição entre as bandas de valência e de condução do semicondutor; além dos níveis dos doadores e aceptores das espécies redox em solução. Há exceções importantes para a situação em que a queda de potencial é sentida principalmente na região de carga espacial do semicondutor. Quando um semicondutor dopado (tipo n ou p) é polarizado por um potencial aplicado suficientemente grande, o nível de Fermi pode aproximar-se e penetrar a banda de condução ou a banda de valência produzindo concentrações muito elevadas de portadores majoritários na superfície (Figura 5.6c). Sob estas condições, o semicondutor está em modo de acumulação e o eletrodo se comporta como se fosse metálico<sup>16-18</sup>. Segue-se que qualquer aumento adicional no potencial do eletrodo será sentido em toda a camada de Helmholtz. Obviamente, a magnitude do potencial em que isto ocorre depende fortemente da concentração de dopantes no semicondutor.



**Figura 5. 6:** Diferentes tipos de dobras da banda podem ser observadas em um eletrodo de Si (tipo n) em equilíbrio com uma solução redox. (a) potencial de banda plana; (b) inversão; (c) acumulação e (d) pinagem do nível de Fermi pelos estados de superfície.

A segunda exceção ocorre quando estados de superfície estão presentes com as energias na banda proibida (Figura 5.6d). Estados de superfície são os níveis de energia associados às espécies químicas distintas ligadas fisicamente ou quimicamente à superfície do eletrodo. Adsorbatos, intermediários de reação, óxidos, defeitos de estrutura e ligações pendentes podem produzir estados de superfície que quando presentes em concentrações suficientemente altas vão apresentar grandes incertezas na forma como o potencial é distribuído através da interface. Quando o nível de Fermi em semicondutores torna-se isoenergético com os estados de superfície a carga de transferência entre o par redox e semicondutores terá lugar através destes

níveis. Assim, a ocupação e carga no estado da superfície tornam-se dependente do potencial aplicado. Se a densidade de carga associada com estados de superfície é maior do que a densidade de carga da região de carga espacial o nível de Fermi deixará de ser representativo em relação a energia dos elétrons no semicondutor, mas em vez disso, fixa-se com a energia dos estados de superfície<sup>16-18</sup>. Esta condição é chamada pinagem do nível Fermi, pois a banda é fixa e as bordas da banda parecem variar de acordo com o potencial aplicado. O carregamento e descarregamento dos estados de superfície podem ocorrer através das espécies redox ou portadores de carga nos semicondutores, situações que na prática são difíceis de distinguir. A consequência prática dos estados de superfície é que eles introduzem incerteza para a distribuição do potencial através da junção e, portanto, a taxa de transferência de carga de qualquer reação que ocorre na superfície.

### 5.3 – Propriedades eletrônicas na interface eletrodo/eletrólito

Um aspecto comum na região de interface entre eletrodo/eletrólito é a presença de camadas eletricamente carregadas (carga iônica do lado do eletrólito e carga eletrônica do lado do eletrodo) e uma capacitância associada a esta interface. A região eletricamente carregada referente ao semicondutor é maior que a região do eletrólito. Não existe nenhuma maneira de medir diretamente a distribuição das cargas na interface, portanto podemos obter informações sobre a distribuição de cargas na interface através das medidas de capacitância diferencial. A capacitância diferencial é definida (Equação 17):

$$C = dQ/dE \quad (17)$$

onde  $dQ$  é a carga armazenada quando o potencial  $dE$  é variado. Através das medidas de capacitância é possível obter informações a respeito da distribuição das cargas no interior do eletrodo. O modelo de Mott-Schottly correlaciona medidas experimentais de capacitância por potencial aplicado. Através dos resultados do inverso da capacitância

ao quadrado ( $1/C^2$ ) pelo potencial aplicado é possível obter os resultados referentes ao potencial de banda plana e a densidade de doadores no interior do eletrodo<sup>19,120</sup>.

Como descrito anteriormente, o potencial aplicado se distribui em duas regiões da interface que são a dupla camada de Helmholtz e a região de carga espacial no interior do semicondutor. Portanto, para representar o comportamento deste sistema o tratamos como uma combinação em série de capacitores em paralelo<sup>13</sup>, como apresentado na Equação 18.

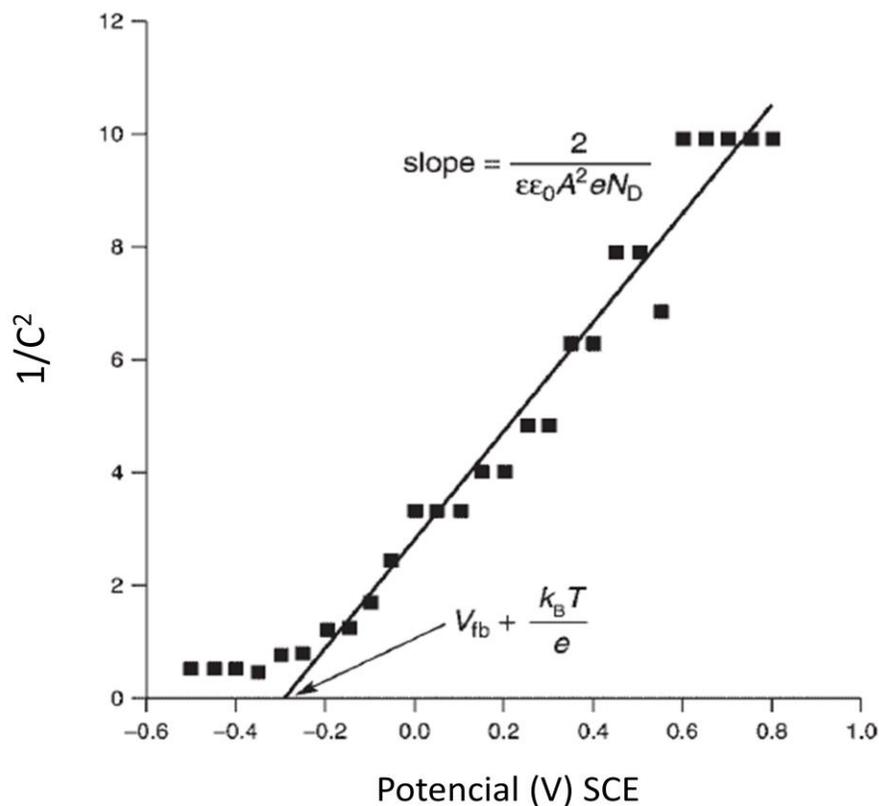
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (18)$$

onde  $C$  é a capacitância total,  $C_{sc}$  e  $C_H$  são a capacitância na região de carga espacial e a região de dupla camada de Helmholtz, respectivamente. Com base no modelo de Mott-Schott é possível obter os dados referentes aos parâmetros eletrônicos de densidade de carga e potencial de banda plana. Como apresentado na Equação 19.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{K_B T}{e} \right) \quad (19)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semicondutor,  $\epsilon_0$  permissividade do vácuo,  $C$  é a capacitância da interface,  $A$  é a área,  $N_D$  é o número de doadores,  $V$  voltagem aplicada,  $K_B$  é a constante de Boltzmann's,  $T$  é a temperatura absoluta,  $e$  é a carga do elétron e  $V_{fb}$  é o potencial de banda plana.

Utilizando os dados obtidos pelas medidas de capacitância é possível obter à distribuição das cargas sobre a região de carga espacial. Então, plotando-se o gráfico de  $1/C^2$  versus  $V$  e fazendo a extrapolação de  $1/C^2$  para zero podemos obter o potencial de banda plana e a densidade de doadores de cargas na superfície do eletrodo. Como pode ser visualizado na Figura 5.7.

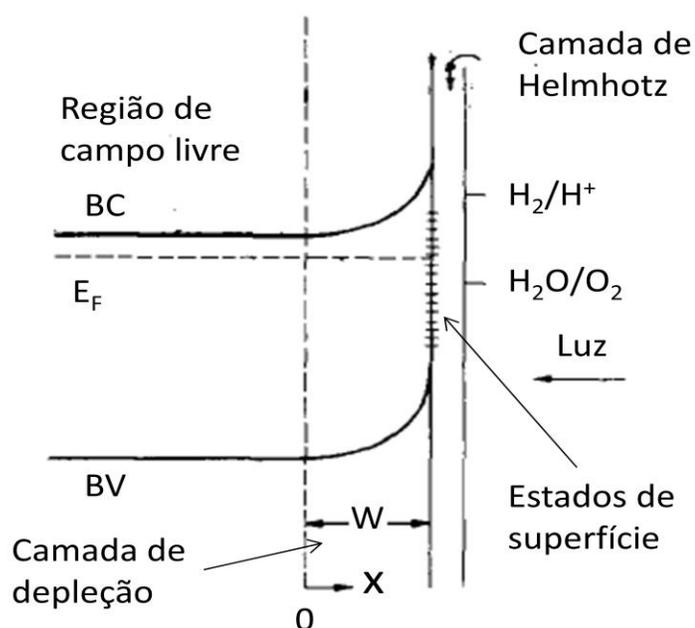


**Figura 5. 7:** Gráfico das medidas de  $1/C^2$  versus o potencial aplicado<sup>19</sup>.

Os valores de  $N_D$  calculados podem ser usados para calcular a espessura da camada de depleção (Equação 20). A energia de um elétron em função da posição em uma meia célula de um semiconductor – eletrólito do tipo n está apresentado na Figura 5.8. Este sistema está dividido em três regiões: uma região de campo elétrico livre, uma região de depleção de largura  $W$  através do qual existe um potencial aplicado a superfície (V) e um eletrólito neutro em que o hidrogênio e os potenciais de oxigênio são mostrados<sup>21, 22</sup>.

$$W = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0 V}{qN_D} \right)^{1/2} \quad (20)$$

onde  $q$  é a carga eletrônica,  $\epsilon_0$  é a permissividade no espaço livre,  $\epsilon$  é a constante dielétrica relativa no semiconductor e  $V$  é o potencial aplicado na camada de depleção.



**Figura 5. 8:** Diagrama esquemático da energia de um elétron para um semicondutor em um eletrólito aquoso.

Podemos observar pela equação 20 que as propriedades na interface semicondutor/eletrólito podem ser determinadas e estudadas experimentalmente. Além disso, o modelo matemático mostra que a espessura da camada de depleção é diretamente proporcional a um potencial aplicado na camada espacial e inversamente proporcional à densidade de portadores de carga ( $N_D$ ).

Como já foi dito, quando uma luz com energia maior que a energia proibida incide sobre a superfície de um material semicondutor são gerados os pares elétron-buraco. Estas cargas podem chegar à superfície do eletrodo e interagir (injetadas da superfície) com as espécies de água adsorvidos ou podem ser recombinadas (“bulk” ou na superfície do semicondutor). A questão referente a maior influência da recombinação dos portadores na superfície ou no volume sobre o desempenho fotocatalítico para a fotodecomposição da água foi estudada por um longo tempo sem um resultado conclusivo. Alguns trabalhos relatam que o curto comprimento de difusão

dos portadores minoritários fotogerados seria a principal razão para o baixo IPCE<sup>23,24</sup>, desta forma a recombinação no volume é o principal problema. Outros trabalhos têm sugerido, no entanto, que a presença de estados de superfície a 0,9 e 1,8 eV abaixo da banda de condução e a baixa taxa da constante de oxidação da água promove a recombinação na superfície, esses são os principais responsáveis pelo baixo IPCE<sup>23,25</sup>.

Dotan e colaboradores<sup>23</sup> realizaram um estudo com uma molécula capturadora de buracos ( $H_2O_2$ ) sobre a superfície dos fotoânodos de  $Fe_2O_3$ . A molécula de  $H_2O_2$  foi utilizada devido a sua transparência a luz visível e ultravioleta, não corrói o  $Fe_2O_3$  e tem uma constante de oxidação que é 10 a 100 vezes maior que a da água, desta forma os buracos que chegam à superfície reagem com o  $H_2O_2$  impedindo recombinação das cargas. Utilizando esta estratégia foi possível quantificar a influência da recombinação na superfície e no volume nas propriedades fotocatalíticas da Hematita.

Com base nas observações para a densidade de fotocorrente para a oxidação da água e a densidade de fotocorrente para a molécula de  $H_2O_2$  foi proposto que a densidade de fotocorrente para a oxidação da água ( $J_{ph}$ ) é o produto da taxa de absorção dos fótons, expressa como a densidade de corrente ( $J_{abs}$ ), o rendimento de separação das cargas ( $P_{sep}$ ) dos portadores fotogerados e o rendimento a injeção das cargas ( $P_{inj}$ ) para o eletrólito (equação 21).

$$J_{ph} = J_{abs} \times P_{sep} \times P_{inj} \quad (21)$$

onde  $J_{sep}$  é o rendimento dos buracos fotogerados que interagem na interface eletrodo/eletrólito, ou seja, a fração de buracos que não recombina com os elétrons no volume. O  $J_{inj}$  é o rendimento desses buracos que têm alcançado a interface eletrodo/eletrólito e que são injetados para o eletrólito para oxidar a água, ou seja, não recombina com elétrons em armadilhas na superfície. Por outro lado, a fotocorrente medida com o eletrólito de  $H_2O_2$  é o produto  $J_{abs}$  por  $J_{sep}$  (Equação 22):

$$J_{H_2O_2} = J_{abs} \times J_{sep} \quad (22)$$

porque o rendimento da injeção de carga foi de 100% ( $J_{inj} = 1$ ) na presença do eliminador de buracos ( $H_2O_2$ ) no eletrólito. O rendimento de injeção de carga para

dentro da água é conseguido através da divisão  $J_{ph}$  por  $J_{H_2O_2}$ . Portanto, através destes resultados de fotocorrente foi possível distinguir e quantificar as perdas por recombinação das cargas fotogeradas na superfície das perdas por recombinação do volume, além de prever a fotocorrente ideal esperada para o fotocatalisador.

## 6 - Semicondutores estudados (fotoânodos)

Na última década, vários óxidos semicondutores como  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$  e  $BiVO_4$  têm sido considerados materiais promissores para o desenvolvimento de fotoânodos para dispositivos como células fotoeletroquímicas (PCE). Esses óxidos semicondutores apresentam uma elevada fotocorrente e, geralmente, o seu desempenho está diretamente associado ao controle morfológico em nanoescala, pois este controle possibilita a minimização de problemas de pequeno coeficiente de absorção óptica e a rápida recombinação entre as cargas fotogeradas (elétron - buraco).

Entre os eletrodos a base de nanopartículas estudados na fotodecomposição da água, a hematita tem emergido como um dos materiais mais promissores. O amplo interesse na utilização da hematita como fotoânodo na produção de hidrogênio pela fotoeletrólise da água está relacionado com a abundância e o baixo custo do ferro, além da elevada eficiência da conversão de energia solar. Estudos teóricos apontam para uma eficiência de conversão em torno de 14 -17%, o que corresponderia a uma fotocorrente de  $11 - 14 \text{ mA cm}^{-2}$ . Entretanto, apesar das previsões teóricas os melhores resultados observados na literatura estão entre  $3 \text{ mA cm}^{-2} - 4 \text{ mA cm}^{-2}$ , mantendo-se um desafio para identificar as características estruturais da hematita que mais influenciam no seu desempenho<sup>26</sup>.

No caso do  $WO_3$ , com uma estrutura monoclinica, observa-se uma energia proibida de 2,5 eV e longos percursos óticos correspondentes a absorção em comprimentos de onda no visível na faixa de 400 – 500 nm pelo fotoânodo do material. Conseqüentemente, a absorção eficaz do  $WO_3$  em comprimento de ondas na faixa do visível requer a utilização de filmes espessos devido a seu baixo coeficiente de absorção óptica, este por sua vez aumentam as perdas de energia por recombinação

das cargas fotogeradas. Os fotoânodos destes materiais têm apresentado altas fotorepostas, em torno de  $2 - 3 \text{ mA cm}^{-2}$ , com a radiação solar<sup>27</sup>.

Como os materiais que apresentam absorção da luz solar são considerados ideias para as reações fotocatalíticas o  $\text{BiVO}_4$  tem apresentado promissores resultados, pois possui uma alta utilização da luz solar, alta estabilidade, estreita energia de bandas e não é tóxico. Esse material possui normalmente uma estrutura cristalina monoclínica, tetragonal de zircônia e tetragonal de “scheelita”. Entre estas três estruturas cristalinas a monoclínica apresenta a maior atividade fotocatalítica quando irradiada pela luz solar<sup>28</sup>. O eletrodo de filme nanocristalino do  $\text{BiVO}_4$  tem apresentado uma excelente eficiência (IPCE = 29% à 420 nm) para a decomposição da água sob luz visível. No entanto, a atividade ainda é baixa devido a difícil migração e alta taxa de recombinação dos pares elétron – buraco<sup>29</sup>.

Apesar dos semicondutores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{BiVO}_4$  apresentarem elevadas fotocorrentes e uma faixa de absorção na região do espectro solar, esses materiais apresentam um elevado sobrepotencial para a reação de oxidação da água. Este elevado sobrepotencial é um parâmetro crítico para a concepção de reatores para células fotoeletroquímicas, pois pode definir o número de dispositivos em “tandem” e, conseqüentemente, como a concepção do projeto complicado e fabricação do reator de PEC<sup>12,30</sup>.

O sobrepotencial é definido como a diferença entre o potencial de redução da semi-reação (determinado termodinamicamente) e o potencial redox observado experimentalmente<sup>12</sup>. No entanto, na fotoeletrólise da água temos a tensão inicial da fotocorrente ( $V_{\text{on}}$ ), sob condições padrão de iluminação. Assim, podemos definir o pseudo-sobrepotencial para a oxidação da água ( $\eta_{\text{ox}}$ ) como a diferença entre a tensão de início para a fotocorrente ( $V_{\text{on}}$ ), sob condições de iluminação padrão, e o potencial de banda plana ( $V_{\text{fb}}$ ),  $\eta_{\text{ox}} = V_{\text{on}} - V_{\text{fb}}$ . Um alto valor de  $\eta_{\text{ox}}$  foi observado para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{BiVO}_4$ <sup>30</sup>. Este alto valor de  $\eta_{\text{ox}}$  é especialmente crítico para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com um  $V_{\text{fb}}$  variando entre 0,4-0,5  $V_{\text{RHE}}$ ;  $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$  tem um  $\eta_{\text{ox}}$  de 0,2 V. Para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{BiVO}_4$ , a origem eletroquímica do pseudo-sobrepotencial pode estar relacionado com a menor

velocidade cinética da reação de oxidação da água ou as armadilhas de superfície eletrônicas que causam um tipo pinagem no nível de Fermi<sup>30</sup>.

## 7 - Métodos de síntese do SrTiO<sub>3</sub>

As características estruturais dos fotocatalisadores estão diretamente relacionadas com o método de síntese utilizado. A melhora nas propriedades fotocatalíticas dos semicondutores estão relacionadas com o controle morfológico, cristalino e nanométrico dos materiais sintetizados. Encontra-se na literatura uma grande quantidade de metodologias de síntese que permitem obter materiais com características estruturais e catalíticas diferentes. Entre os métodos químicos de síntese mais empregados podemos citar: os precursores poliméricos<sup>31-33</sup>, hidrotérmico<sup>34-39</sup>, solvotermal<sup>40</sup> e sol-gel<sup>441-45</sup>.

### 7.1 – Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos consiste na formação de um complexo entre um ácido hidroxicarboxílico (usualmente o ácido cítrico) e cátions dissolvidos em uma solução aquosa. O complexo formado é misturado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido (80 - 110 °C) até a obtenção de uma solução geralmente transparente. Um novo aquecimento (150 - 250 °C) causa a reação de condensação com formação de uma molécula de água e persistindo o aquecimento acontece a poliesterificação, neste caso o excesso de água é removido resultando em uma resina polimérica. A ideia do método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica. Um tratamento térmico em temperaturas altas (a partir de 400 °C) causa a liberação da matéria orgânica e a formação dos cristalitos devidamente ordenados. Este resultado é interessante quando se deseja a obtenção de materiais com alta cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina<sup>31</sup>.

Estudos têm destacado o método dos precursores poliméricos na obtenção de filmes e pós nanométricos de SrTiO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>. Os materiais sintetizados por este

método têm apresentado fase cristalina, uniformidade química e elevada área superficial. Porém, a presença de fases secundárias de carbonatos de bário e estrôncio e as elevadas temperaturas de calcinação ocasionam o crescimento das partículas<sup>32,33</sup>.

## 7.2 - Método Hidrotérmico e solvotérmico

Um sistema hidrotérmico trabalha em pressões elevadas o que permite que o solvente mantenha-se no estado líquido em temperaturas maiores que o seu ponto de ebulição. Desta forma, há um aumento da solubilidade do precursor, principalmente quando ainda amorfo. Outra característica da síntese hidrotérmica é que a cristalização ocorre normalmente em temperaturas mais baixas do que as típicas de cristalização por calcinação, o que permite controlar o processo de formação das partículas<sup>34</sup>. Além disso, o aumento da solubilidade das partículas favorece processos de crescimento por *Ostwald ripening*, que são dependentes da difusão dos íons em solução<sup>35,36</sup>. Trabalhos recentes demonstraram também a ocorrência do fenômeno de coalescência orientada em partículas hidrotermalizadas, provavelmente por aumento de eventos de colisão interpartículas, mostrando que este fenômeno também pode ser considerado neste processo<sup>37</sup>.

Neste processo pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (pH, concentração do precursor, entre outros) podem causar mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas. Alguns trabalhos mostram variações estruturais do SrTiO<sub>3</sub> com as mudanças nas condições experimentais<sup>38,39</sup>.

O método solvotérmico é uma variante do método hidrotérmico no qual a reação ocorre em meio não aquoso. Nestas condições, reações não hidrolíticas podem ser favorecidas, permitindo maior controle de etapas de reação pelo impedimento estérico das cadeias orgânicas envolvidas. A síntese de nanocubos de titanato de bário-estrôncio foi realizada pelo método solvotérmico utilizando os precursores a base de cloretos dissolvido em solvente misto de água, etanol e etileno glicol. Uma boa dispersão das partículas e com estreita distribuição dos tamanhos das partículas

podem ser observados, sendo que estes parâmetros são dependentes da razão molar Sr/ (Sr + Ba) dos reagentes<sup>40</sup>. A estratégia solvotérmica, apesar de demonstrar grandes vantagens no controle da síntese, apresenta como principal problema a possibilidade da presença de grupos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas formadas, neste caso a presença dos grupos orgânicos sobre a superfície pode atuar como um veneno para os sítios catalíticos.

### 7.3 - Método sol-gel

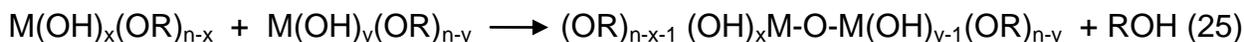
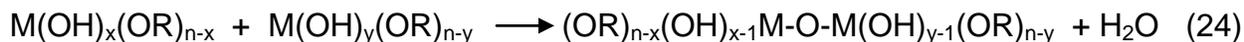
O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios<sup>41</sup>. O método sol-gel pode ser dividido em dois processos de síntese: o processo hidrolítico (reação de um precursor anidro em meio aquoso) e o processo não hídrico (reação de um precursor anidro em meio não aquoso).

#### 7.3.1 - Método sol-gel hidrolítico

No processo hidrolítico a transformação de uma solução de alcóxido em um gel polimérico é devida a três tipos de reações: a hidrólise do alcóxido, a condensação e a polimerização das espécies hidrolizadas<sup>42</sup>. A hidrólise é representada pela Equação 23:



Simultaneamente à hidrólise, ocorrem a condensação e polimerização, por oxolação entre as espécies hidrolizadas, formando a ligação -M-O-M- via desidratação ou dealcolização, como descrito nas equações 24 e 25:



As cadeias dos óxidos poliméricos são construídas progressivamente e a presença do grupo alquila evita que as condensações sucessivas resultem na formação de coloides<sup>42</sup>.

O tipo de solvente, a concentração dos alcóxidos, a temperatura, o pH e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico ou um gel reticulado<sup>42</sup>.

O processo permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis e amorfas. Neste último caso (que é o mais comum) é necessária uma etapa de cristalização, termicamente por calcinação ou por tratamento hidrotérmico. Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes<sup>31</sup>. Variando-se estes parâmetros, as partículas podem ser sintetizadas com diferentes tamanhos, morfologias e estado de aglomeração. Em trabalho recente na literatura foi realizada a síntese de nanofios de titanato de bário-estrôncio (BST) usando uma solução que contem polivinilpirrolidina (PVP) e uma solução sol-gel de BST. Após a calcinação das nanofibras do compósito de BST/PVP a temperatura de 700°C em ar por 2 horas, observou-se que foi obtido nanofibras com estrutura cúbica cristalina e um diâmetro de aproximadamente 188 nm. A estrutura do cristal e morfologia das nanofibras foi influenciada pela temperatura de calcinação. A presença da fase secundária de carbonato de bário foi observada nas amostras<sup>43</sup>. Além das fases secundárias de carbonatos dos metais, outras dificuldades que podem ser encontradas no método sol-gel hidrolítico estão relacionada a utilização dos precursores alcalinos, cloretos e acetato que vão exigir etapas extras de purificação dos materiais no processo de síntese e a alta reatividade dos cloretos.

### 7.3.2 - Método sol-gel não hidrolítico

O principal problema dos métodos de sol-gel baseado na hidrólise e a condensação de precursores moleculares é o controle sobre as taxas de reação. Para a maioria dos precursores de óxido de metal de transição estas reações são muito rápidas, resultando em perda de morfológica e também controle estrutural sobre o material óxido final. Uma possibilidade para diminuir e ajustar a reatividade dos precursores é o uso de aditivos orgânicos, tais ácidos carboxílicos,  $\beta$ -dicetonas ou alcoóis funcionais, os quais agem como ligantes quelantes e modificam a reatividade dos precursores<sup>44</sup>.

No entanto, também é possível evitar completamente à presença de água no meio reacional, que é normalmente referido a química de sol-gel não hidrolítica ou não aquoso. O oxigênio é fornecido por doadores como éteres, alcoóis, ou alcóxidos, em vez de água, com base na reatividade do oxigênio ligado ao carbono. A formação da ponte M-O-M ocorre por meio da reação de condensação entre os ligantes coordenados para dois centros metálicos diferentes, seguido pela eliminação de um fragmento orgânico. Nas equações 26 e 27 estão representados os mecanismos gerais entre as duas reações, para sistemas não aquosos. Na equação 26 observa-se a eliminação de um éter, a ligação M-O-M é formada pela reação entre dois alcóxidos de metais. Na equação 27 observa-se a reação de eliminação de um ester que envolve a reação entre os carbixilatos metálicos e alcóxidos de metais<sup>44</sup>.



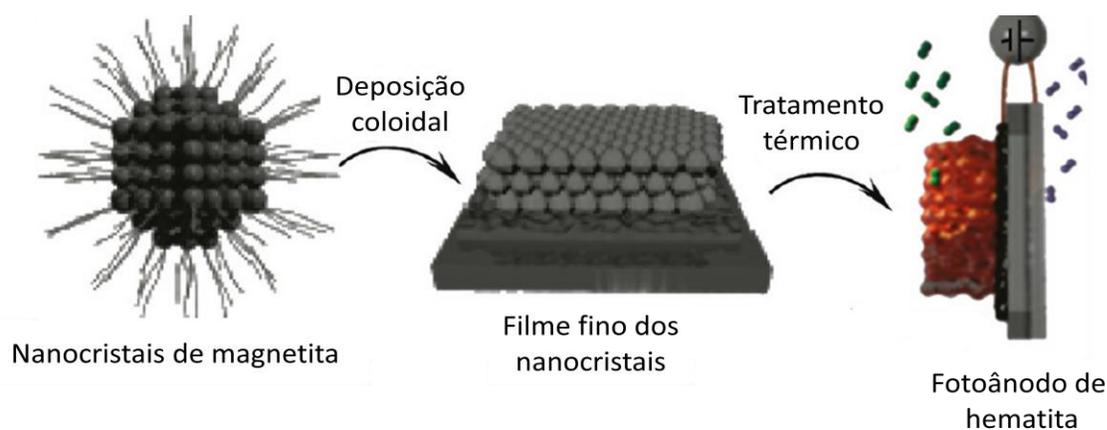
Eliminação de éter



Eliminação de ester

Em geral, a síntese de nanopartículas pelo método sol-gel não aquoso apresenta um sistema reacional muito simples, pois os precursores dos metais são dissolvidos em um solvente orgânico (éteres, alcoóis, acetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos) e após a completa dissolução o sistema é aquecido a temperaturas abaixo de 270 °C. Obtendo-se assim as nanopartículas cristalinas. Esse processo de síntese tem se mostrado promissor no desenvolvimento de nanomateriais com um bom controle da morfologia, distribuição do tamanho das partículas e orientação cristalográfica. Em trabalho recente na literatura foi descrito rota sintética em meio não aquoso para os titanatos (bário, estrôncio), onde foi obtido as nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  com uma morfologia quase esféricas com diâmetros variando de 4 a 5 nm. As nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  exibem formas menos uniformes com tamanho variando entre 5 e 10 nm. Ambos os titanatos apresentam uma alta cristalinidade das estruturas<sup>45</sup>.

Outra rota não aquosa é descrita na literatura para a formação de nanoestruturas de magnetita, onde é observado que é possível controlar o tamanho e a forma. Nesse estudo foi desenvolvida uma rota alternativa e promissora de produzir fotoanodos de magnetita. Os filmes finos de magnetita foram processados usando uma dispersão coloidal de nanocristais de magnetita com precursor<sup>46</sup>. Neste processo é possível obter nanopartículas recobertas com uma camada orgânica que é responsável pela formação de soluções coloidais estáveis.

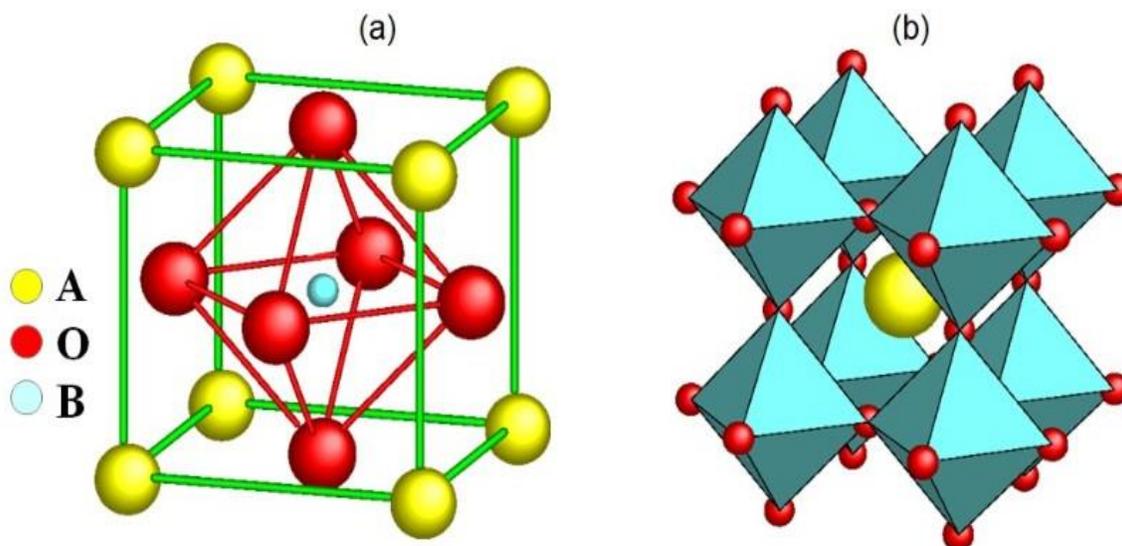


**Figura 7. 1:** Deposição coloidal de filmes finos de hematita <sup>46</sup>.

Portanto, a obtenção de um material que forme soluções coloidais estáveis é fundamental para a formação dos fotoânodos pelo método de deposição via “dip – coating”, além de ser um processo reacional simples e processo realizado a baixa temperatura. Para a obtenção de nanocristais de  $\text{SrTiO}_3$  recobertos com uma camada orgânica de material foi utilizado ácido oleico que atua como ligante sobre a superfície dos nanocristais. Esta ligação ocorre através da ligação entre os grupos  $-\text{COOH}$  do ácido oleico e o estrôncio presente na superfície formando os nanocristais recobertos pela camada orgânica. Portanto, a redispersão em um solvente orgânico promove a formação de uma solução coloidal estável.

## **8 – Estrutura e propriedades do titanato de estrôncio**

O titanato de estrôncio possui uma estrutura do tipo peroviskita com uma estrutura cristalina cúbica (grupo espacial  $Pm\ 3m$ ), como apresentado nas Figuras 8.1a e 8.1b. Os cátions metálicos nos sítios A e B estão localizados em ambientes com os ânions de oxigênio, respectivamente, os raios dos cátions nos sítios A são geralmente maiores do que os cátions nos sítios B. Os oito octaedros  $\text{BO}_6$  formam uma rede tridimensional de célula cúbica, no centro do qual está ocupado por um cátion, como apresentado na Figura 7b. Os raios dos cátions variam devido aos diferentes tipos e estados de valência. Consequentemente, uma peroviskita cúbica real apresenta diferentes graus de distorções em relação a uma estrutura ideal, essas distorções levam o material a apresentar fases cristalinas referentes à romboédrica, tetragonal, monoclínica e a fase triclínica<sup>47</sup>.



**Figura 8. 1:** a) Célula unitária de uma estrutura perovskita; b) Estrutura visualizada a partir dos octaedros BO<sub>6</sub>.

O titanato de estrôncio é um semicondutor do tipo n que apresenta elevada estabilidade química, fotoquímica e uma energia de banda em torno de 3.2 eV. Na década de 1970, este óxido semicondutor foi considerado um promissor fotoânodo para a fotodecomposição da água. A maioria dos dados fotoeletroquímicos relatados neste período foram coletados usando como fotoânodo um cristal de SrTiO<sub>3</sub> que apresentou uma eficiência máxima de 20%, quando irradiado com uma luz de 330 nm ( $V_{\text{appl}} = 0,25 - 0,40\text{V}$ ). O potencial de banda plana obtido pela medida de Mott-Schottky foi de -0,15 V<sub>RHE</sub> em pH = 13,6 que é o menor valor anódico relatado na literatura quando levado em conta vários óxidos semicondutores<sup>48</sup>.

Observa-se na literatura uma quantidade variável de trabalhos sobre a dopagem deste material. A distorção dos parâmetros de rede, proporcionada por dopantes, tem um importante impacto na estrutura do cristal, pois altera o dipolo e a estrutura de bandas eletrônicas, influenciando, assim, os comportamentos das cargas fotogeradas, incluindo a excitação, transferência e reação redox, quando aplicados em processos fotocatalíticos. Por conseguinte, a substituição dos cátions por dopagem na estrutura do material ajusta a estrutura eletrônica para uma larga gama de reposta do material a luz<sup>47,48</sup>. Os trabalhos observados na literatura variam desde a substituição de metais

em posições específicas na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$ , a influência da quantidade de determinados dopantes, a dopagem da estrutura de cátions por outros dois cátions e a comparação entre diferentes dopantes adicionado à estrutura do  $\text{SrTiO}_3$ .

O monocristal de  $\text{SrTiO}_3$  dopado com Nb apresentou uma alta densidade de fotocorrente para a reação de fotodecomposição da água. Este trabalho relata uma eficiência na conversão de luz incidente em fotocorrente (IPCE) de 15,67% para o cristal dopado com 0,07% em mol de Nb, quando irradiado com luz 298,2 nm em um potencial aplicado de 1,5 a pH 5,9  $V_{\text{SCE}}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eletrólito – 0,1 M) <sup>49</sup>.

As propriedades fotocatalíticas e fotofísicas do  $\text{SrTiO}_3$  dopado com cromo foram investigadas na fotodecomposição do metanol. Neste trabalho o cromo foi introduzido na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$  em substituição do estrôncio ( $\text{Sr}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{TiO}_3$ ) e em substituição do titânio Sr ( $\text{Ti}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$ ). Foram observados que ambos os materiais apresentaram uma considerável absorção no visível. No entanto, as suas atividades catalíticas para a fotodecomposição do metanol foram significativamente diferentes, pois o material em que ocorreu a substituição do estrôncio mostrou 100 vezes mais atividade <sup>50</sup>. Em outro trabalho observou-se o estudo da dopagem do  $\text{SrTiO}_3$  com diferentes quantidades de cromo e a influência dos metais Ta, V, Nb e W como co-dopantes. O co-dopante de íons tântalo suprimiu a formação de íons  $\text{Cr}^{6+}$  e os defeitos de oxigênio que iriam funcionar como centros de recombinação entre os elétrons e os buracos, resultando na redução dos períodos de indução e na melhoria das atividades fotocatalíticas <sup>51</sup>.

Uma estratégia estudada para o  $\text{SrTiO}_3$  e o material co - dopado com La e Cr foi mudar a superfície do fotocatalisador induzida por solução alcalina. Observou-se que o intervalo da banda de energia do  $\text{SrTiO}_3$  se altera significativamente para um nível mais negativo, fornecendo um potencial de redução forte da  $\text{H}_2\text{O}$ , portanto, favorecendo a formação de  $\text{H}_2$ . O mesmo mecanismo é observado para a luz visível usando o fotocatalisador de La, Cr -  $\text{SrTiO}_3$ , por conseguinte, pode alcançar uma elevada eficiência quântica de 25,6% de evolução de hidrogênio para a solução de metanol com o NaOH 5M em comprimento de onda incidente de 425 nm <sup>52</sup>.

As nanoestruturas de  $\text{SrTiO}_3$  foram sintetizadas pelo método hidrotérmico e resultando em um modelo experimental/ teórico para a fotoredução da água. As partículas foram dopadas com Ru, Rh, Ir, Pt e Pd. O material de Rh- $\text{SrTiO}_3$  apresentou a maior taxa de evolução de  $\text{H}_2$  a 420 nm. O cálculo da densidade das estruturas funcionais  $\text{SrTi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_3$  (M = Ru, Rh, Ir, Pt) mostram que a atividade fotocatalítica do  $\text{SrTi}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_3$  foi devido as bandas de energia induzidas por hibridização dos orbitais de Ti / Rh do  $\text{SrTiO}_3$ <sup>53</sup>. O fotocatalisador de Rh:  $\text{SrTiO}_3$  foi prontamente preparado pelo pó no eletrodo transparente de óxido de índio e estanho e aplicado à separação da água. Observou-se uma fotocorrente catódica sob irradiação de luz visível acima 420 nm, indicando que este eletrodo tem um comportamento de semicondutor do tipo p.

Neste contexto, o  $\text{SrTiO}_3$  dopado com Nb tem mostrado resultados promissores para aplicações fotocatalíticas. Estudos teóricos realizados com a estrutura da célula tetragonal e cúbica mostraram que a geometria otimizada na região do defeito de Nb mostrou consideráveis diferenças de relaxamento atômico nas fases cristalográficas. . A dopagem com Nb aumenta o número de elétrons de valência levando ao aparecimento de um local de nível de potência dentro do intervalo de banda do cristal<sup>54</sup>. Ligas de Ti com baixos teores de Nb (0,1 a 0,5 %) foram utilizadas para o crescimento de matrizes de nanotubos dopados de Nb- $\text{TiO}_2$  auto-organizadas. Estas camadas foram parcialmente convertidas em  $\text{SrTiO}_3$  usando um tratamento hidrotérmico. Vários fatores foram estudados, como: temperatura, tempo de reação e condições de hibridização no desempenho fotocatalítico da separação da água. Foram formadas estruturas heterogêneas e as caracterizações eletroquímicas mostraram que a dopagem aumenta de forma eficiente o desempenho fotocatalítico da fotodecomposição da molécula de água pelas estruturas heterogêneas de  $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ <sup>55</sup>.

Filmes finos epitaxiais de Rh -  $\text{SrTiO}_3$  foram fabricados por deposição a laser pulsado sob varias condições de deposições. A pressão do oxigênio utilizada durante o crescimento do filme demonstrou afetar a valência do dopante nos filmes dopados com Rh reproduzindo o comportamento de absorção óticas das amostras em pó. A perda por evaporação de Rh foi observada em baixas pressões de crescimento e altas

temperaturas. Medidas de voltametria cíclica em soluções de  $K_2SO_4$  mostraram que o Rh-SrTiO<sub>3</sub> é um fotocátodo produtor de hidrogênio altamente eficiente do tipo p, características observadas sob as condições de luz visível<sup>56</sup>.

Podemos observar que esse material apresenta uma grande versatilidade, pois a dopagem do SrTiO<sub>3</sub> com o ródio torna o material um semicondutor do tipo p com um bom desempenho como um fotocátodo para a fotodecomposição da água. Entretanto, um bom estudo do desenvolvimento deste material como um fotoânodo de filme fino ainda não foi relatado na literatura.

## **9 - Objetivos**

### **9.1 - Objetivo geral**

- Desenvolver um método de síntese não aquosa para a obtenção do SrTiO<sub>3</sub>.

### **9.2 - Objetivos específicos**

- Estudo da dopagem do SrTiO<sub>3</sub> com nióbio;
- Otimização das condições para obtenção dos filmes de SrTiO<sub>3</sub> não dopados e dopados;
- Estudo das propriedades fotocatalíticas deste material na degradação da molécula de água para a produção de hidrogênio

## 10 - Materiais e Métodos

### 10.1 Materiais

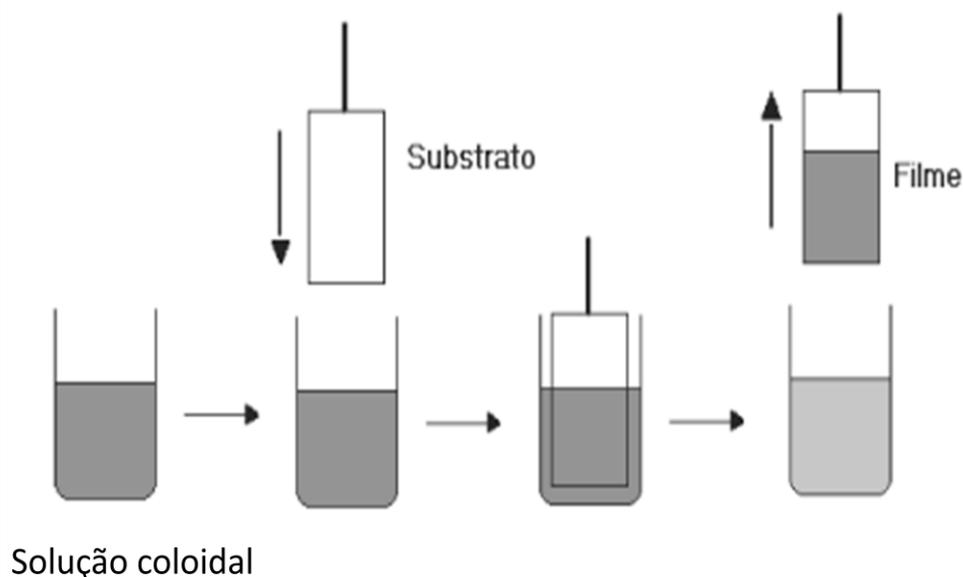
Isopropóxido de estrôncio (99,99%), butóxido de titânio IV (99%), ácido oléico (99%), cloreto de nióbio V (99%) e álcool oléico foram comprados da Aldrich; acetona e tolueno foram comprados da Tedia. O  $\text{SnO}_2\text{:F}$  depositado em vidro de aluminoborosilicato ou vidro de sílica puro (Solaronix) foram usados como substrato de óxido condutor transparente (TCO).

### 10.2 Síntese das nanopartículas

Uma quantidade de 6 mmol de isopropóxido de estrôncio, 6 mmol de butóxido de titânio (IV) e 6 mmol de ácido oleico foram dissolvidos em 20 ml de álcool oléico. Após a completa dissolução a solução foi aquecida à temperatura de 260 °C por um período de 48 horas. O coloide formado foi resfriado a temperatura ambiente e foi adicionada uma quantidade de 30 ml de acetona para a floculação dos nanocristais. O floculado foi separado via centrifugação e lavado cinco vezes com uma mistura de acetona e tolueno. Para a síntese do  $\text{Nb-SrTiO}_3$  foi considerado a estequiometria do  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , onde foi utilizada uma relação molar de Nb/Ti: 0.05; 0.10 e 0.15. Como precursor de nióbio foi utilizado o cloreto de nióbio (V) para a dopagem, a síntese do material dopado foi realizada nas mesmas condições do material sem dopagem, bem com a separação das nanopartículas. Neste trabalho as amostras são identificadas como: STO, Nb-STO-0,05, Nb-STO-0,1 e Nb-STO-0,15, relativo à relação molar Nb/Ti.

### 10.3 Preparação dos fotoânodos

O substrato de TCO foi lavado com a acetona e álcool isopropanol por 30 minutos a 70 °C, após a lavagem foi seco sob fluxo de nitrogênio. Para a preparação da solução coloidal as nanopartículas sintetizadas foram lavadas e redispersadas em tolueno obtendo uma suspensão coloidal estável. A deposição foi realizada pelo método de Dip – Coating (velocidade de retirada de 1 cm/min) para a deposição no substrato de TCO. Na Figura 10.1 está representado o processo de deposição do filme. Neste método a solução coloidal foi colocada em um Becker e o substrato condutor foi imerso e depois submerso na solução. Desta forma, um filme homogêneo e fino do material é formado sobre a superfície do substrato condutor. Após a deposição a camada de SrTiO<sub>3</sub> amorfo transforma-se numa película de SrTiO<sub>3</sub> através de uma combinação adequada de deposição e sinterização sob fluxo de oxigênio atmosférico<sup>73</sup>.



**Figura 10. 1:** Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “Dip-Coating”.

Durante o processo de deposição dos filmes sobre o substrato condutor foram otimizadas as condições experimentais para obtenção dos filmes finos. Na Tabela 11.1 encontra-se a relação das condições experimentais otimizadas no processo.

**Tabela 10. 1:** Condições experimentais otimizadas na obtenção dos filmes.

Filmes	Nb/Ti	Temperatura (°C)	V <sub>deposição</sub> (cm/min)	Atmosfera	Taxa de aquecimento (°C/min)	Espessura (nm)
STO	-	800	1	O <sub>2</sub>	10	170
Nb STO	0.1	600	1	O <sub>2</sub>	10	160

## 10.4 Caracterizações dos materiais

### 10.4.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Com o intuito de determinar a quantidade de material orgânico sobre a superfície das nanopartículas foram realizadas as análises termogravimétricas (equipamento da Netzsch- modelo TG 209 F1) para as amostras dopadas e não dopada após o processo de síntese. Após a floculação e a lavagem com acetona o material ficou por duas horas sob temperatura ambiente. Uma quantidade de aproximadamente 10 mg foi utilizada de cada material. Os experimentos foram conduzidos sob fluxo de 30 ml min<sup>-1</sup> de ar e rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 10.4.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento da Bruker (modelo Vertex 70). Essas medidas foram realizadas para se determinar a estrutura do material orgânico ligado a superfície dos nanocristais e observar uma possível mudança na funcionalização da superfície com a adição do precursor de nióbio na síntese dos materiais dopados. As análises do FTIR foram realizadas depois de um período de duas horas, em temperatura ambiente, após a lavagem das nanopartículas com

acetona. Esse tempo de espera é necessário para que a acetona evapore das amostras. Foram misturados aproximadamente 10 mg de amostra em KBr para fazer a leitura.

#### 10.4.3 – Difração de Raios - X (DRX)

As análises de difrações de raios X foram realizadas com o objetivo de identificar a fase referente à formação das nanopartículas de SrTiO<sub>3</sub> cristalinas, identificar a presença de fases secundárias de TiO<sub>2</sub> ou SrCO<sub>3</sub> e avaliar a influência do material dopado sobre os parâmetros de rede da estrutura cristalina. As análises foram realizadas utilizando o difratômetro de raios- X XRD 600 (Shumadzu). Para emissão dos raios X foi utilizado um ânodo de cobre irradiado por uma corrente elétrica de 30 mA acelerado por uma diferença de potencial de 40 kV. A radiação emitida foi monocromatizada utilizando filtro de níquel, resultando numa radiação com comprimento de onda predominante de 1,54 Å, referente à linha de emissão Cu K<sub>α</sub>. As condições de rotina utilizadas nas análises foram: varredura  $\theta - 2\theta$ , cobrindo a faixa de  $2\theta$  entre 10° e 80° e passo angular de 0,02°. O silício foi utilizado como padrão externo para a medição dos parâmetros de rede. O parâmetro de rede ( $a_{(obs)}$ ) foi determinado usando  $a_{obs} = d/\sqrt{h^2 + K^2 + l^2}$ , onde  $d = \frac{\lambda_{\alpha}}{2 \sin \theta}$  é calculada a partir da posição de pico medido  $2\theta$ ,  $\lambda_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$  é o comprimento de onda da radiação Cu K<sub>α</sub>, e h, k e l são os índices de Miller para os picos no difração. Os valores de  $a_{(obs)}$  foram calculados pelo método dos mínimos quadrados para encontrar a melhor linha reta em um gráfico dos parâmetros de rede observados  $a_{(obs)}$  contra  $[(\cos 2\theta/\sin \theta) + (\cos 2\theta/\theta)]$  e esta foi utilizada no presente trabalho<sup>57</sup>.

#### 10.4.4 – Microscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica sensível que proporciona informação química e estrutural de quase qualquer material ou composto orgânico e/ou inorgânico, permitindo assim a sua identificação. Portanto, ela foi usada para identificar as possíveis fases referentes à  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrCO}_3$  e a confirmação da inserção do nióbio na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$ . As amostras utilizadas na microscopia Raman foram calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por um período de 2 horas.

Os espectros de Raman foram obtidos em um instrumento da Horiba (modelo iHR 550), equipamento que possui um microscópico ótico com capacidade de aumento de até 100 vezes, sendo a detecção efetuada pelo espalhamento da luz monocromática de  $180^\circ$  em um detector de grades (CCD). A radiação foi a linha de 514 nm de um laser de Ar com potência de 20 mW. Utilizou-se sistema de varredura, com tempo de aquisição de 10 segundos, com acúmulo de até 10 espectros, e resolução espectral da ordem de  $5\text{ cm}^{-1}$ .

#### 10.4.5 - Espectroscopia ultravioleta - visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção do (UV-Vis) dos filmes foram obtidos utilizando no equipamento Cary 5E UV-Vis. A técnica de refletância difusa no UV-Vis foi utilizada como ferramenta para estimar os valores de band gap para os filmes dos materiais dopados e não dopado. Os materiais foram depositados pelo método de “dip coating” sobre o substrato de quartzo para a realização das medidas. Assim, é possível relacionar os valores obtidos com os valores descritos para as fases cristalinas de  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{Nb-SrTiO}_3$ , que são 3,75 e 3,69 eV, respectivamente. Os valores de “band gap” foram estimados conforme descrito por Cardoso<sup>58</sup>, através da equação 28:

$$E_{\text{bg}} = 1240/\lambda \quad (28)$$

em que  $E_{\text{bg}}$  é a energia proibida (eV) e  $\lambda$  é o comprimento de onda (nm).

#### **10.4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o objetivo de observar a estrutura morfológica dos filmes finos depositados sobre o substrato de FTO. Foram realizadas imagens de superfície e transversais dos filmes através do microscópio eletrônico de varredura da marca FEI Inspect F-50. As imagens transversais com o intuito de observar a interface entre o filme condutor e o material.

#### **10.4.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada com o objetivo de observar a morfologia das nanopartículas, fazer uma correlação com os resultados da estrutura cristalina observada no DRX e realizar a quantificação dos metais presentes na estrutura do material.

O preparo das amostras para estas análises seguiu o seguinte procedimento: uma pequena quantidade das nanopartículas foi dispersas em tolueno anidro utilizando em banho ultrassônico por um período de 10 minutos. Dessa solução, gotejou-se uma pequena fração sobre uma rede de cobre com diâmetro de aproximadamente 2 mm, recoberta com um filme de carbono. Os mapas de concentração para o estrôncio, titânio e nióbio foram obtidos através de energia dispersiva de raios X (EDS) referente às linhas de radiação emitidas por esses elementos.

#### 10.4.8 – Medidas eletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas numa célula padrão de três eletrodos utilizando os filmes de SrTiO<sub>3</sub> e os filmes de Nb-SrTiO<sub>3</sub> como eletrodo de trabalho (0,19 cm<sup>2</sup>). O eletrodo de Ag/AgCl, em solução saturada de KCl, como o eletrodo de referência e o fio de platina como contra-eletrodo. Uma solução de NaOH 1,0 molar (Merck) com um pH = 13,6 foi utilizada como eletrólito. Um potenciostato de varredura (Potenciostato/ Galvanostat μ Autolab III) foi usado para medir as correntes de escuro e claro a uma taxa e varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>. O espectro da luz solar ( 1000 W m<sup>2</sup>) foi usado para simular com uma lâmpada xenônio de 450 W (Osram, ozônio livre) e filtro AM 1,5. A intensidade da luz foi ajustada a 100 mW/cm<sup>2</sup>. O índice de eficiência de conversão de luz incidente em fotocorrente (IPCE) foi medido em função do comprimento de onda de excitação usando uma lâmpada Xe 300 (Newport 74125). O IPCE foi calculado considerando a seguinte equação 29:

$$IPCE = \frac{J_{PH}}{P} \times \frac{1240}{\lambda} \times 100 \quad (29)$$

onde J<sub>PH</sub> é a densidade fotocorrente (mA cm<sup>-2</sup>), P é a potência incidente de luz ou irradiância (mW cm<sup>-2</sup>) e λ é o comprimento de onda (nm). As medidas de eficiência da absorção dos fótons para a fotocorrente (APCE) foram obtidas pela divisão do IPCE pelo espectros de absorção do UV- Visível.

#### 10.4.9 – Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE)

Com o auxílio da espectroscopia de impedância eletroquímica foram analisados os filmes de SrTiO<sub>3</sub> e Nb-SrTiO<sub>3</sub> na solução de NaOH 1 molar. As medidas foram realizadas em potenciais nas quais as inclinações de Mott-Schottky apresentam uma inclinação característica de dupla camada eletroquímica. Aplicou-se uma faixa de frequência de 100 kHz a 1 Hz, amplitude de potencial de 10 mV, temperatura de 25 °C, utilizando um Potenciostato (Potenciostato/ Galvanostat μ Autolab III) com analisador de frequência (Frequency Response Analysis – FRA).

As medidas de impedância tiveram como objetivo representar o sistema eletroquímico por um circuito equivalente, determinando os componentes destes circuitos e, assim, determinando as propriedades eletroquímicas dos filmes dopados e não dopados com Nb. Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados na ausência de luz e a curva de Nyquist foi utilizada para simular o circuito equivalente para obter a capacitância da camada de carga espacial do semiconductor.

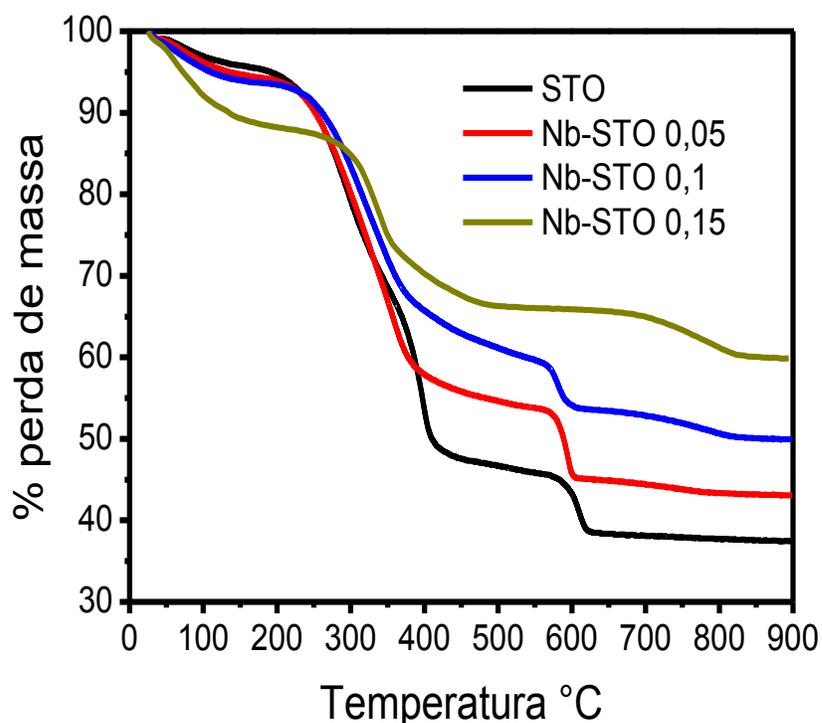
## 11 - Resultados e Discussões

As nanopartículas de STO e Nb-STO foram sintetizadas via rota não aquosa<sup>59</sup>. Por meio desta metodologia de síntese é possível obter bom controle de tamanho e morfologia, além de proporcionar um alto grau de homogeneidade e cristalinidade, evitando etapas de calcinação. Inicialmente, foi estudado as condições experimentais para a síntese do SrTiO<sub>3</sub> e depois o estudo referente a dopagem do material com o nióbio (SrTi<sub>(1-x)</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, X = 0, 0,05, 0,1, 0,15). As nanopartículas sintetizadas foram submetidas ao processo de lavagem em uma mistura de tolueno/acetona e redispersão em tolueno, esta redispersão das nanopartículas levou a formação de soluções coloidais estáveis. A boa estabilidade destas soluções pode ser atribuída ao recobrimento da área superficial das nanopartículas pela camada orgânica resultante do processo de síntese. Esta camada orgânica sobre a superfície das nanopartículas transfere a solubilidade orgânica para os materiais inorgânicos, tornando-os solúveis em meio orgânico. Portanto, medidas de TGA e FTIR foram realizadas a fim de caracterizar e quantificar a estrutura do material orgânico sobre a superfície das nanopartículas, pois a estabilidade das soluções coloidais é decisiva para o processo de deposição dos filmes dopado e não dopado. Os resultados encontram-se nas Figuras 11.1 e 11.2.

Observou-se nos resultados de TGA, apresentado na Figura 11.1, que as amostras apresentam três regiões de perda de massa em 200 - 450°C, 550 - 650°C e 650 - 850°C, com exceção da amostra Nb-STO - 0.15, que não possui a região de perda de massa entre 550 - 650°C. A primeira região de perda de massa, entre 200 - 450 °C, está relacionada com a decomposição do ácido oléico sobre a superfície das nanopartículas, estrutura evidenciada pelos resultados de FTIR mostrados na Figura 11.2. A segunda e terceira região de perda de massa está relacionada com a decomposição dos carbonatos de estrôncio e nióbio formados sobre a superfície do material após a combustão parcial do ácido oleico<sup>60-61</sup>.

Observou-se nos resultados de TGAs para o material dopado que a perda da camada orgânica sobre a superfície das nanopartículas é proporcional à quantidade de

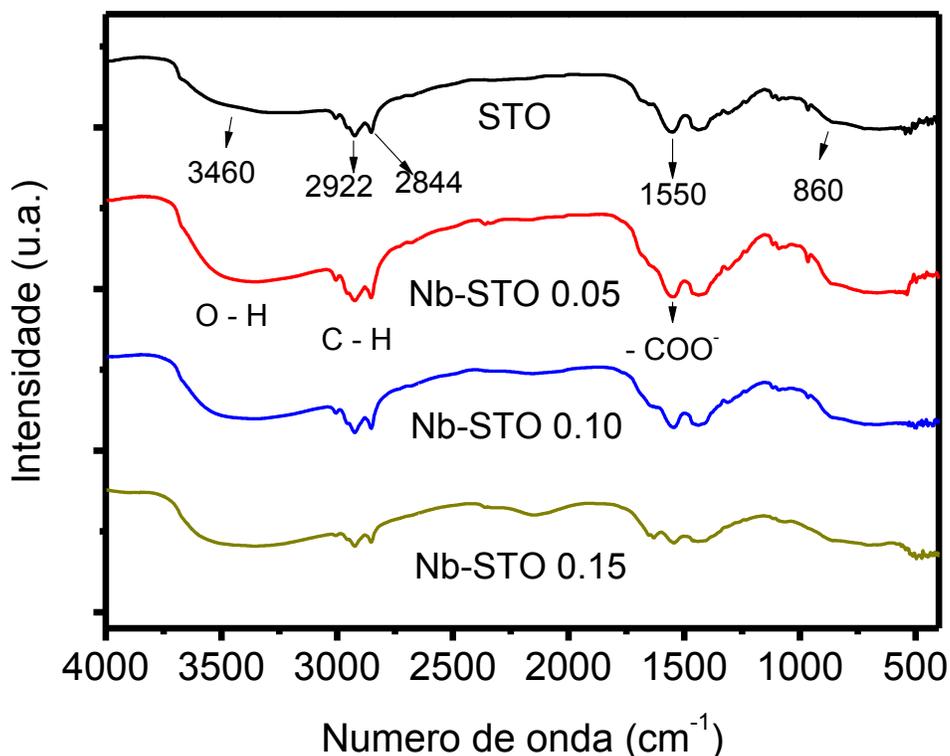
cloreto de nióbio adicionada ao sistema reacional. A eliminação da camada orgânica ocorre devido à condensação entre os alcóxidos de titânio e o cloreto de nióbio formando os haletos de alquila (RX) que são eliminados no processo de lavagem das nanopartículas (Equação 30). Desta forma, quanto mais cloreto adicionado no meio reacional pela adição do dopante maior será a remoção da massa orgânica sobre a superfície das nanopartículas <sup>62</sup>.



**Figura 11. 1:** Resultados de TGA para as nanopartículas dopadas e não dopada após a síntese.

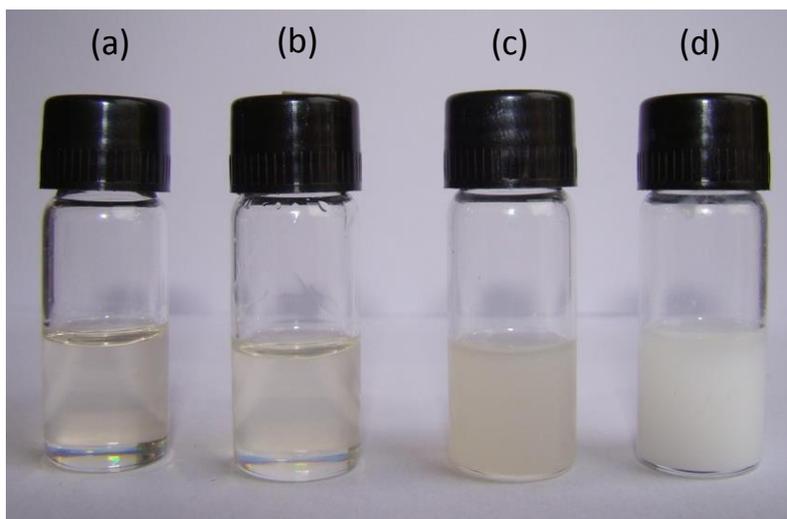
Os resultados de FTIR apresentados na Figura 11.2 para o material STO demonstra a presença da estrutura do ácido oléico ligado sobre a superfície das partículas. As bandas vibracionais observadas em  $1690\text{ cm}^{-1}$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$  são referentes à formação do grupo funcional  $-\text{COO}^-$  ligado à superfície do material. Esse grupo funcional encontra-se possivelmente ligado ao estrôncio, pois a propriedade

básica do estrôncio favorece a formação da ligação com o ácido oleico. As vibrações referentes aos grupos O-H ( $3460\text{ cm}^{-1}$ ) do ácido oléico desaparecem, ocorrendo o surgimento da banda vibracional referente às ligações do hidrogênio com o carbono da dupla ligação ( $\text{H-C=C-}$ )<sup>61</sup>. Observaram-se significativas diferenças no FTIR entre os materiais dopado e não dopados, pois quanto maior a quantidade de  $\text{NbCl}_5$  adicionado no meio reacional a vibração das ligações O-H tornaram-se mais intensas e definidas, estas bandas são referentes a ligações formadas na superfícies das nanopartículas. Estes resultados demonstram que as superfícies das nanopartículas apresentam uma maior hidroxilação e uma menor quantidade de material orgânico sobre a superfície. Esses resultados explicam o fato da amostra Nb -STO - 0.15 ter apresentado maior perda de massa em baixas temperaturas e não ter apresentado a perda de massa na região de  $550\text{-}650^\circ\text{C}$  para a decomposição do carbonato de estrôncio.



**Figura 11. 2:** Resultados de FTIR para as nanopartículas após a síntese.

A camada orgânica sobre as superfícies das nanopartículas é responsável pela estabilidade das soluções coloidais utilizadas na deposição dos filmes pelo método de “Dip-Coating”. Na Figura 11.3 encontram-se as respectivas soluções coloidais formadas pela nanopartículas em tolueno.



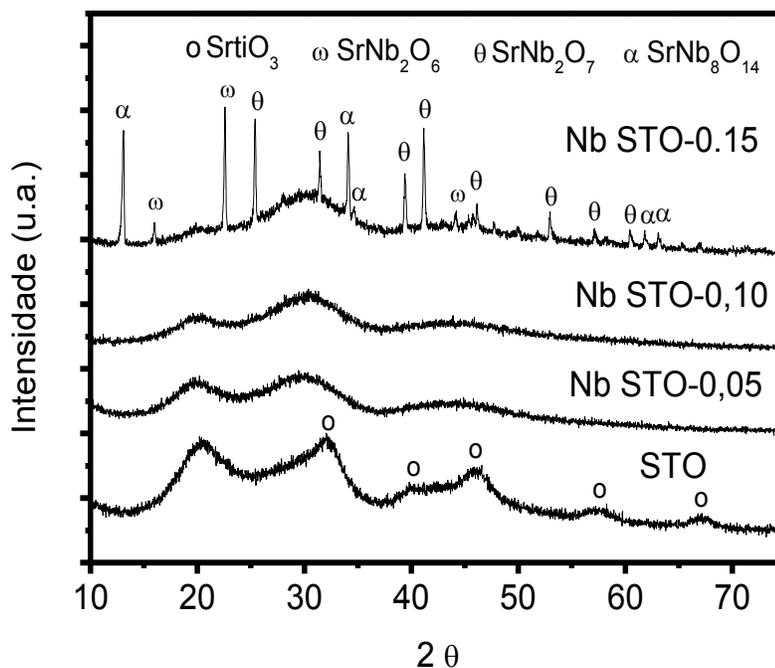
**Figura 11. 3:** Soluções coloidais das nanopartículas em tolueno. a) STO, b) Nb STO - 0.05, c) Nb STO - 0.10 e d) Nb STO - 0.15.

Com o intuito de estudar o comportamento fotocatalítico destes materiais aplicados a reação de fotodecomposição da água foi realizada a síntese de filmes finos destes materiais. Os filmes foram preparados pelo método do “Dip - Coating” no qual as soluções coloidais foram preparadas pela dispersão de aproximadamente 1,2913g em 10 mL de tolueno. A Figura 11.3 apresenta as soluções coloidais utilizadas para a deposição dos filmes sobre o substrato de FTO. Observa-se na Figura 11.3 que as nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  apresentam soluções estáveis, mas observou-se mudanças significativas nas colorações das soluções, essas mudanças são perceptíveis quando a quantidade de dopante apresenta-se com uma razão molar Nb/Ti acima de 0,1. As variações observadas nas soluções estão de acordo com os resultados de TGA e FTIR, pois o aumento do dopante na estrutura leva a uma maior concentração de nanopartículas, como observado nos resultado de TGAs. Observou-se uma significativa mudança na características das soluções coloidais 0,1 e 0,15. Na solução coloidal Nb-STO 0,1 podemos atribuir a mudança na característica da solução coloidal a um

processo de aglomeração devido a maior concentração de material, no entanto, foi mantida a estabilidade coloidal. No caso da amostra Nb – STO 0.15 a coloração branca pode está relacionada possivelmente com a maior hidroxilação sobre a superfície deste material.

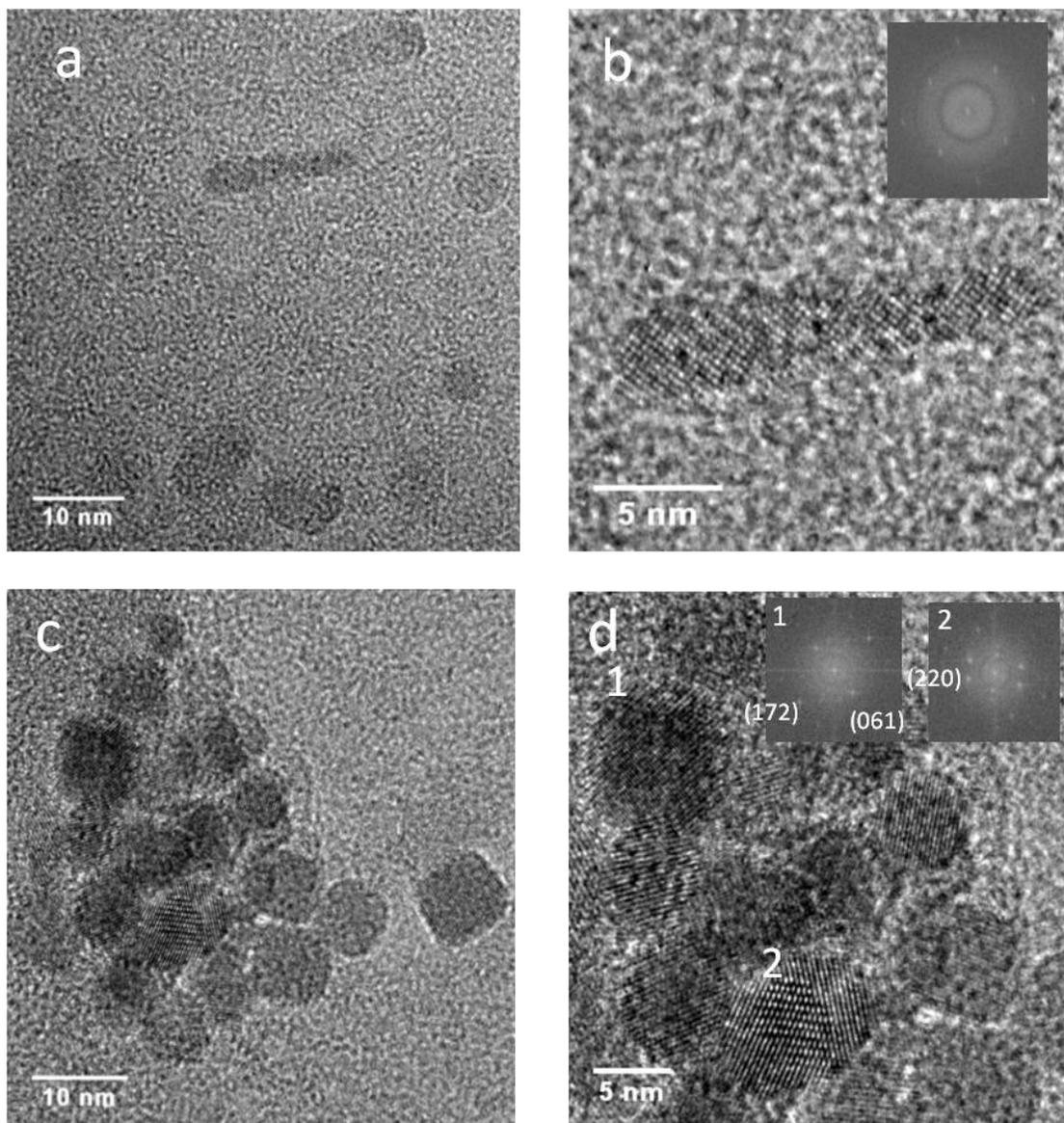
Com o intuito de observar a influência da adição do dopante sobre a estrutura cristalina das nanopartículas foram realizadas medidas de DRX após o processo de síntese. Na Figura 11.4 encontram-se os perfis cristalinos para a amostra não dopada e as amostras dopadas. O STO apresentou um perfil cristalino típico de uma peroviskita de  $\text{SrTiO}_3$  cúbica (PDF-40-1500). O perfil alargado do DRX para esta amostra indica que os cristais apresentam dimensões nanométricas. No caso das amostras dopadas não foi observado a formação do  $\text{SrTiO}_3$  cristalino; este resultado é uma forte evidência de que esta ocorrendo inserção do nióbio na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$ , o que dificulta a formação de estruturas cristalinas, pois o perfil do resultado de DRX é característico de material amorfo para as amostras de Nb-STO – 0,05 e Nb-STO 0,10. No caso da amostra Nb - STO-0,15 foram observado os picos cristalinos referente às fases de  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  (PDF-28-1244),  $\text{SrNb}_2\text{O}_7$  (PDF-70-0114) e  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  (PDF-41-0051).

Com base nos resultados de DRX para as nanopartículas foram realizadas as microscopias de TEM e HRTEM para as amostras STO e Nb STO-0.15. Os Resultados estão apresentados na Figura 11.5. Nas Figuras 11.5a e 11.5b, observou-se que as nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  não apresentam uma morfologia definida com a fase cristalina cúbica. No caso da amostra Nb STO-0.15, Figuras 11.5c e 11.5d, as nanopartículas apresentam uma morfologia aproximadamente cúbica com as fases cristalinas referentes aos niobatos de estrôncio. Podemos observar na Figura 11.4d que os indices de Miller (172) e (061) que correspondem as distâncias interplanares de 0,197 nm e 0.35 nm são referentes à fase cristalina do  $\text{SrNb}_2\text{O}_7$ . Na Região 2 temos o plano (220) que corresponde a distância de 0.33 nm que é referente a fase do  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ . Como observado nos resultados de DRX na Figura 11.4.

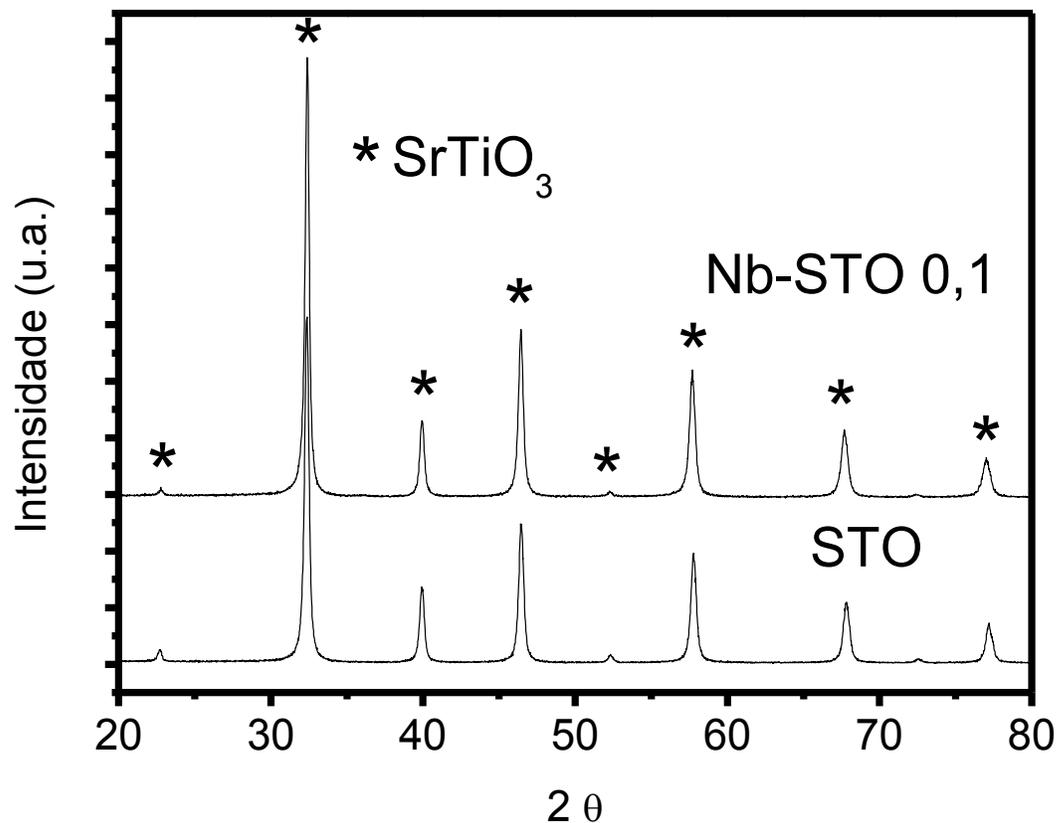


**Figura 11. 4:** Resultados de DRX para as nanopartículas após o processo de síntese.

Os resultados de DRX, Figura 11.4, para as amostras Nb STO-0.05 e Nb STO-0.10 mostram que a adição de NbCl<sub>5</sub> em meio reacional levou a formação de materiais com características amorfas. A alta reatividade do NbCl<sub>5</sub> pode levar a reação entre os precursores de estrôncio e nióbio ocorrendo a formação de material heterogêneo. Portanto, o material com características amorfas podem conter as fases referentes aos niobatos de estrôncio, titânia ou carbonato de estrôncio. Então, com o intuito de observar a ocorrência da formação de fases secundárias para essas matérias foi realizado à calcinação a 800 °C por um período de uma hora. Os resultados estão apresentados na Figura 11.6.



**Figura 11. 5:** Imagens de TEM e HRTEM para as nanopartículas após a síntese. a) TEM da amostra STO, b) HRTEM das amostras STO, c) TEM da amostra Nb STO-0.15 e d) HRTEM da amostra Nb STO-0.15.



**Figura 11. 6:** Resultados das amostras STO e Nb-STO 0,1 calcinadas a 800 °C por um período de 1h.

Observou-se na Figura 11.6 que após a calcinação não ocorreu a formação de fases secundárias para as duas amostras, pois ambas as amostras apresentaram o  $\text{SrTiO}_3$  (PDF-84-0444) cúbico como única fase cristalina. A amostra de Nb STO-0.1 não apresentou fases secundárias. Este resultado é um forte indício de que o nióbio encontra-se inserido na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$ . Posteriormente, estas amostras foram utilizadas para a determinação dos parâmetros de rede, realizadas por DRX, e análises químicas por TEM/EDX. Estes resultados estão apresentados na Tabela 2. A quantidade de Nb na razão  $[\text{Sr}] / [\text{Ti} + \text{Nb}]$  das amostras dopada e não dopada estão apresentadas na Tabela 2. Observou-se que os valores experimentais estão próximos

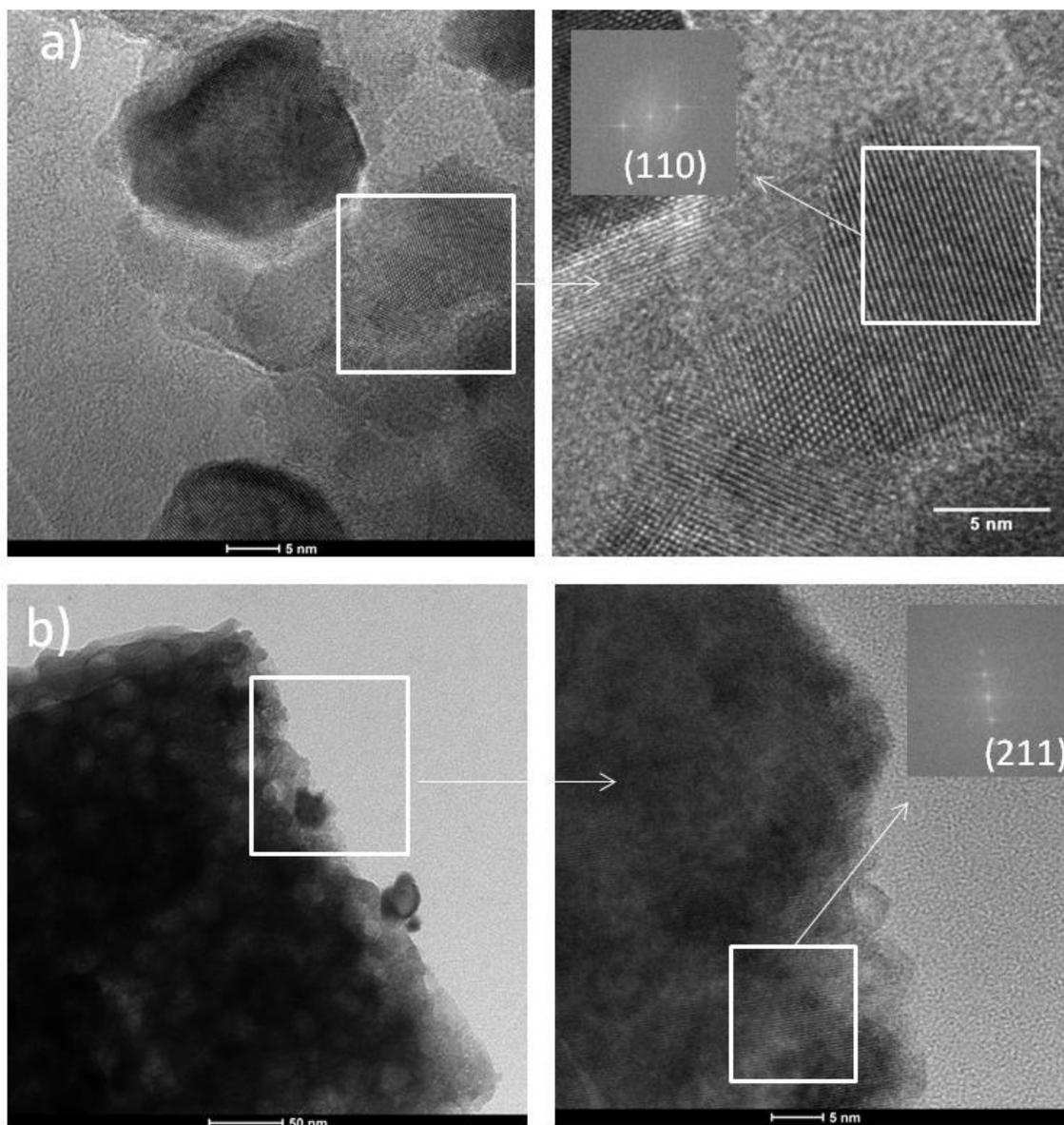
dos teóricos, o que comprova a eficiência do método de síntese na dopagem do material.

**Tabela 11. 1:** Medidas dos parâmetros de rede e análise química realizada por TEM/EDX para os materiais dopados e não dopados.

Amostras	Teórica [Nb]/[Ti]	Medida [Nb/Ti]	Teórica [Sr]/[Nb+Ti]	Teórica [Sr]/[Nb+Ti]	Parâmetros de rede (nm)
STO	0	0	1,00	1,07 ± 0.09	0,3905
Nb - STO	0,1	0,103 ± 0,016	1,00	1.03 ± 0,11	0,3918

O valor de parâmetro de rede obtido para o STO está de acordo com os valores típicos para a estrutura de SrTiO<sub>3</sub> não dopado (3.905 Å)<sup>64,65</sup>. Para o material dopado correu um desvio positivo em relação ao material não dopado. Esta variação é consistente com o cristal de raios iônicos de Nb<sup>+5</sup> (78 pm) em relação aos raios de Ti<sup>+4</sup> (74,5 pm) que sugerem a formação de uma solução sólida no sistema Nb-STO. A substituição do Ti<sup>+4</sup> por Nb<sup>+5</sup> no sítio B do STO gera uma compensação de carga que pode ser iônica ou eletrônica<sup>66</sup>. Em ambos os mecanismos de compensação de cargas a incorporação de Nb<sup>+5</sup> como um soluto no SrTiO<sub>3</sub> atuou como um dopante que resulta em uma banda de semicondutor do tipo n.

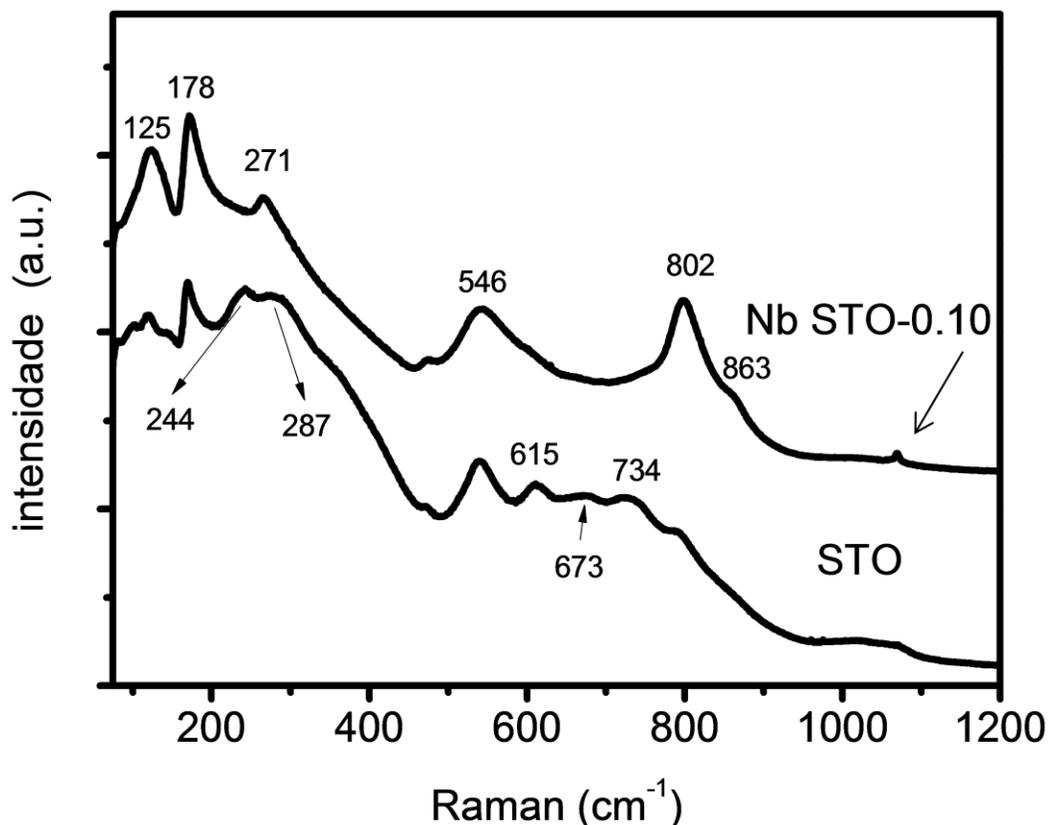
Com o intuito de avaliar o efeito do tratamento térmico a elevadas temperaturas foram realizados os HRTEM para as amostras calcinadas a 800°C. Observa-se nas Figuras 11.7a e 11.7b que o tratamento térmico levou a formação de estruturas aglomeradas que são referentes à sinterização das nanopartículas, fato que se deve a remoção da camada orgânica sobre a superfície. Os resultados de FFT confirmam a presença da estrutura cristalina referente ao SrTiO<sub>3</sub> com as distâncias interplanares de 0,276 nm e 0,16 nm (Figura 11.7a e 11.7b).



**Figura 11. 7:** Amostras calcinadas a 800°C por um período de 1 hora. a) TEM referente à amostra STO e b) TEM referente à amostra de Nb STO 0,1.

A microscopia Raman pode ser utilizada na determinação das mudanças estruturais causada pela adição do dopante na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$ . O espectro Raman fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, depende intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando na presença de alterações composicionais e estruturais, efeitos de

estresse e confinamentos quânticos. Desta forma, com o intuito de confirmar a inserção do nióbio na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$  e entender as modificações estruturais foram realizadas medidas de espectroscopia Raman para as amostras STO e Nb STO – 0.1. Os resultados estão apresentados na Figura 11.8.



**Figura 11. 8:** Resultados de Raman para as amostras STO e Nb STO-0.10 calcinadas a 800 °C por 1 hora.

A princípio, em cristais de  $\text{SrTiO}_3$  de estrutura cúbica (perovskita) não deve haver modo ativo de fônons no Raman. No entanto, quando ocorre um elevada concentração de defeitos internos a simetria da estrutura é violada e o  $\text{SrTiO}_3$  apresenta os fônons. Popovic e colaboradores observaram que a dopagem de cristais de  $\text{SrTiO}_3$  com Nb apresenta uma elevada quantidades de defeitos na estrutura cúbica. A violação da estequiometria da amostra de  $\text{SrTiO}_3$  em relação ao titânio, estrôncio, e

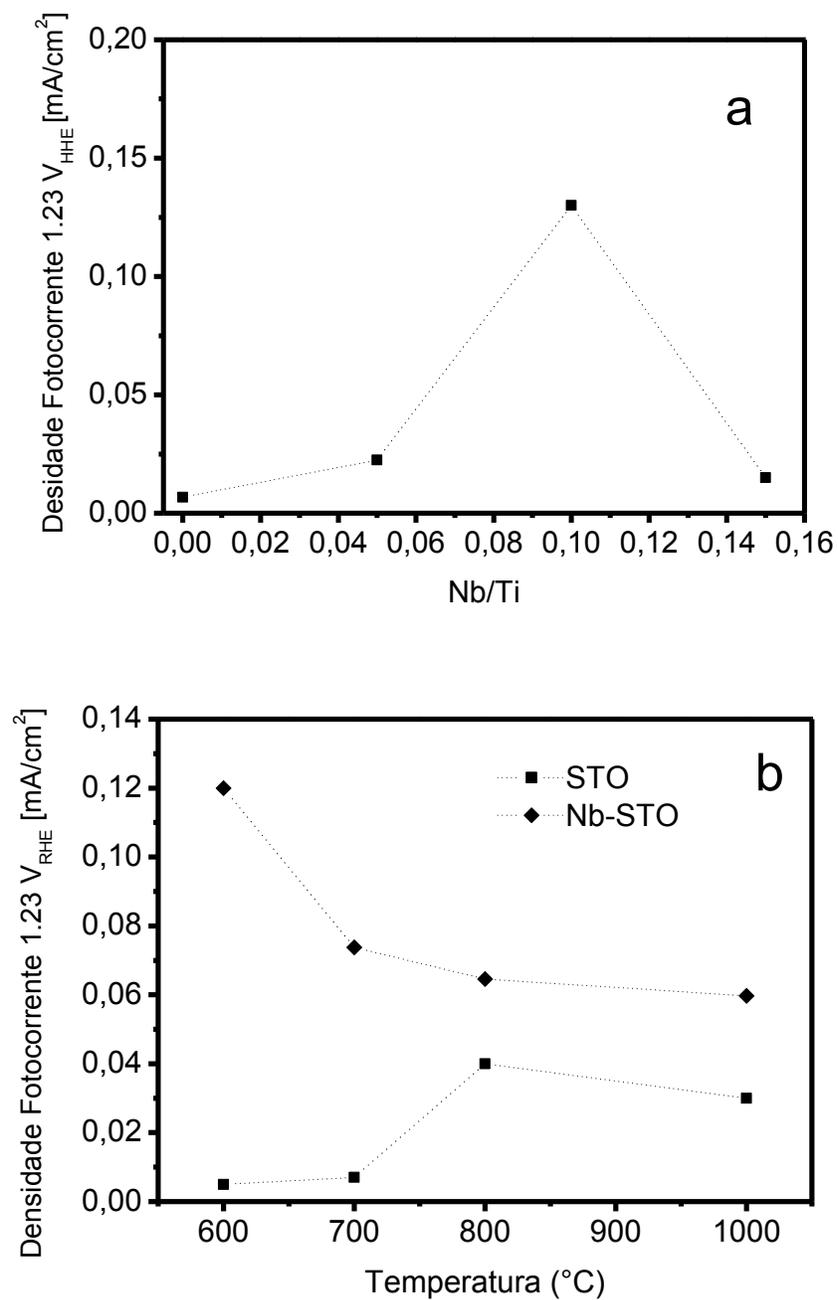
em primeiro lugar do oxigênio durante o crescimento do cristal causou uma transição de até 20% dos íons  $Ti^{4+}$  para o estado  $Ti^{3+}$  com configuração  $3d^1$ <sup>67,68</sup>. Um aumento da concentração de defeitos pontuais, ambos vacâncias de oxigênio e íons  $Ti^{3+}$ , bem como a formação de defeitos macros, levou a quebra das regras de seleção.

A temperatura ambiente, o  $SrTiO_3$  é uma perovskita com estrutura cúbica ideal e com o grupo espacial  $Pm\ 3m$ . Como todos os fônons ópticos do centro de zona são de simetria ímpar, nenhuma atividade Raman de primeira ordem é esperada, com base na análise do fator do grupo de simetria; em vez disso, o espectro de temperatura ambiente deve ser dominado pela atividade Raman de segunda ordem. Como observado para a amostra STO que apresenta as vibrações 244, 287, 615, 673 e 734  $cm^{-1}$  referentes às vibrações de segunda ordem<sup>69</sup>. Entretanto, observa-se no espectro a presença das vibrações em 125, 178, 546 e 802  $cm^{-1}$  que são referentes à atividade Raman de primeira ordem. O espalhamento Raman de primeira ordem é observado em  $SrTiO_3$  devido à quebra de simetria. A quebra de simetria pode ocorrer devido a uma aplicação de um campo elétrico, tensão de incompatibilidade da rede, limites de grão e a dopagem por átomos na rede cristalina<sup>70</sup>. Então, a presença destas vibrações de primeira-ordem possivelmente pode estar relacionada a distorções na rede e os limites dos grãos, as distorções na rede foram causada pela temperatura de 800 °C utilizada na calcinação do STO.

Observa-se na Figura 11.8 que o espectro Raman da amostra Nb STO-0.10 apresenta uma significativa diferença, pois as vibrações de primeira - ordem se tornam mais intensas e as vibrações de segunda – ordem praticamente desaparecem. Tenn e colaboradores<sup>71</sup> observaram um efeito similar para filmes de  $SrTiO_3$ . O espectro Raman de filmes estequiométricos é semelhante ao  $SrTiO_3$  com os picos de segunda ordem. Os modos estruturais em 44, 144 e 445  $cm^{-1}$  presentes nos espectros a baixas temperaturas são devido a transição da fase cúbica tetragonal, que ocorre a 105 K e envolve a rotação do octaedro do Ti - O. A estrutura tetragonal resultante  $4/mmm$  é centrossimétrica e os fônons Raman fundamentais do  $SrTiO_3$  permanece inativos. Em contraste, os filmes não estequiométricos apresentam picos intensos de primeira ordem, indicando uma ruptura na simetria de inversão. As características espectrais que se

concentram em são  $TO_1$  na região entre  $85 - 120 \text{ cm}^{-1}$ , modo  $TO_2 + LO_1, LO_3, TO_4$  e  $LO_4$  em  $180 \text{ cm}^{-1}, 480 \text{ cm}^{-1}, 550 \text{ cm}^{-1}$ , e  $800 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A perda de inversão de simetria tem sido atribuída a defeitos como impurezas e vacâncias de oxigênio, estes são defeitos comuns de peroviskita que estão susceptíveis de estarem presentes em nanocubos. A ativação do espalhamento Raman de primeira ordem na amostra Nb STO-0.1 sugere que o aumento da concentração destes defeitos pontuais é significativamente maior com a inserção do Nb na estrutura do  $SrTiO_3$ . A presença de uma pequena vibração em torno de  $1067 \text{ cm}^{-1}$  indica que ocorre a formação de uma pequena quantidade de carbonato de nióbio, pois como observado nos resultados de TGA a decomposição deste carbonato ocorre em elevadas temperaturas em relação ao carbonato de estrôncio.

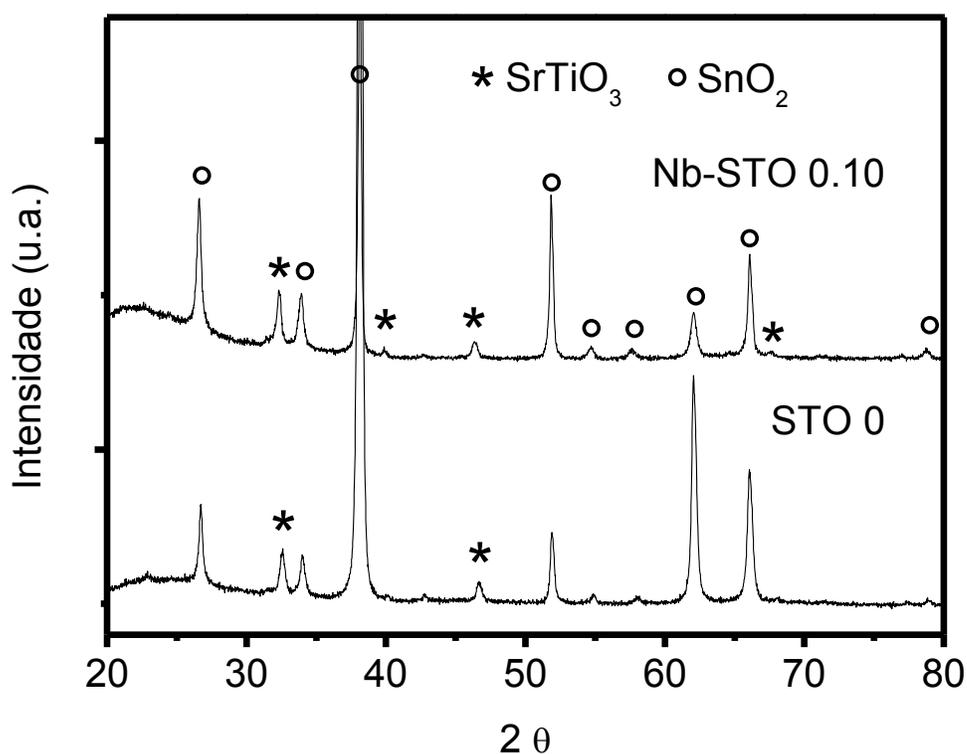
Para avaliar as propriedades fotocatalíticas dos filmes finos na reação de fotodecomposição da água foram realizados experimentos de fotocorrente em uma célula fotoeletroquímica. Durante o processo de otimização foi utilizado à medição da fotocorrente em  $1,23V$  (RHE) como parâmetro para a determinação dos melhores resultados. Primeiramente, visou-se obter visou obter o material com a estequiometria  $SrTi_{(1-x)}Nb_xO_3$  que apresentasse o melhor resultado fotocatalítico. O melhor resultado para a densidade de fotocorrente foi conseguida para a amostra com a razão Nb/Ti de 0.10 ( Figura 11.9a). Após esta primeira etapa de experimentos foi dado sequência a otimização dos outros parâmetros, sendo que a temperatura foi a última condição estudada, pois este parâmetro tem uma forte influência na performance da PEC para fotoânodos preparados por deposição coloidal<sup>73,74</sup>. Como ilustrado na Figura 11.9b a temperatura de otimização para o filme dopado ( $SrTi_{0,9}Nb_{0,1}O_3$ ) foi de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e para o material não dopado ( $SrTiO_3$ ) a temperatura que apresentou o melhor resultado foi  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Então, com base nesses resultados a amostra com razão Nb/Ti igual a 0,1 foi utilizada para realizar os estudos de fotoatividade na decomposição da água.



**Figura 11. 9:** a) Densidade de fotocorrente em função da concentração de Nb para o  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  sinterizado a 600 °C. b) Densidade de fotocorrente em função da temperatura de sinterização para o material dopado ( $X= 0.10$ ) e não dopado ( $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ).

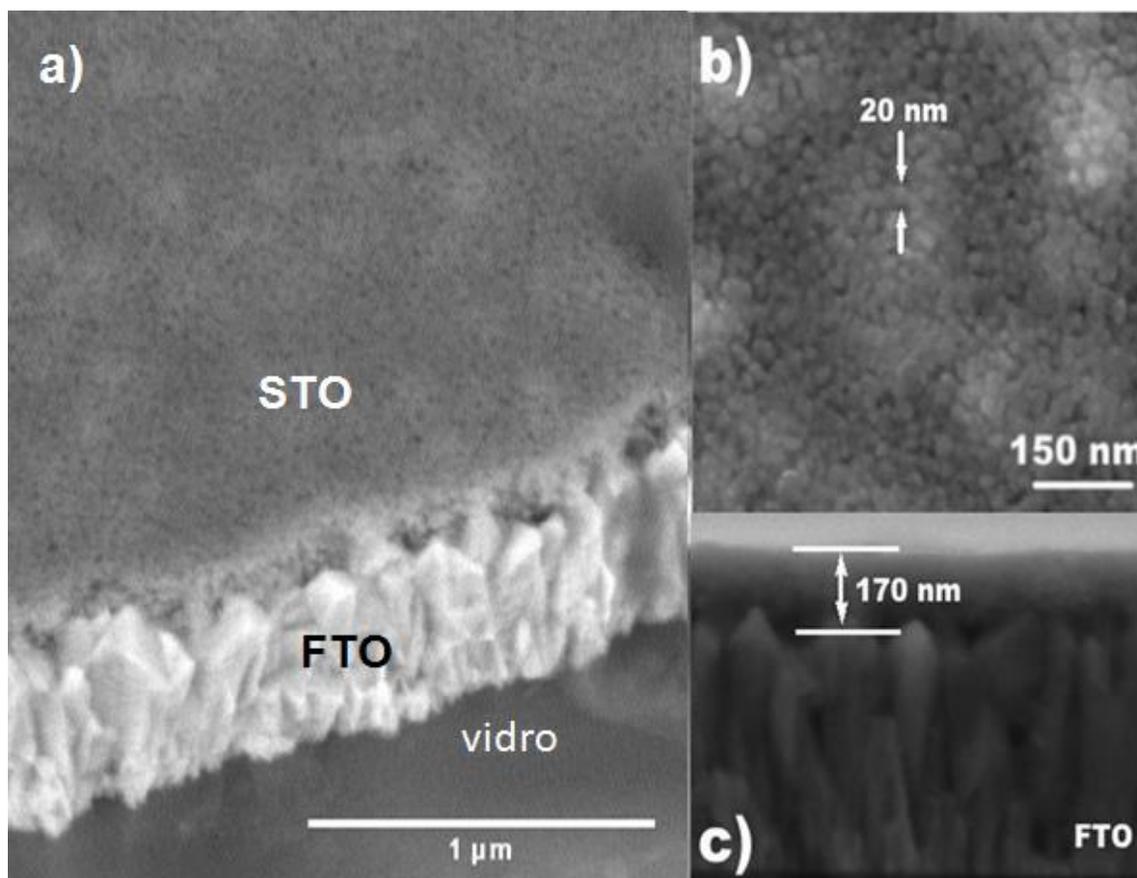
Como podemos observar nas Figuras 11.9a e 11.9b a amostra com razão Nb/Ti calcinada a 600°C apresentou a melhor propriedade fotocatalítica para a decomposição da água. Para avaliar a reprodutibilidade desse resultado foram conduzidos dois novos experimento de síntese das nanopartículas e posteriormente a preparação dos filmes. Com base nestes três resultados de densidade de fotocorrente foi encontrado uma fotocorrente media de 0.123 mA/ cm<sup>2</sup> com um desvio padrão de 0.01 mA/cm<sup>2</sup>. Esse resultado mostra que o processo de síntese é reprodutível.

Para caracterizar a estrutura cristalina dos filmes após a deposição e calcinação foram realizadas medidas de DRX. Na Figura 11.10 encontram-se os resultados para os filmes após o processo de sinterização para o material dopado (SrTi<sub>0,9</sub>Nb<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>) e para o material não dopado (SrTiO<sub>3</sub>). Os resultados de DRX apresentaram apenas a fase referente à formação do SrTiO<sub>3</sub> cristalino (PDF – 40-1500) para os dois materiais.



**Figura 11. 10:** Medidas de DRX para as amostras dopada e não dopada após os processos de sinterização dos filmes.

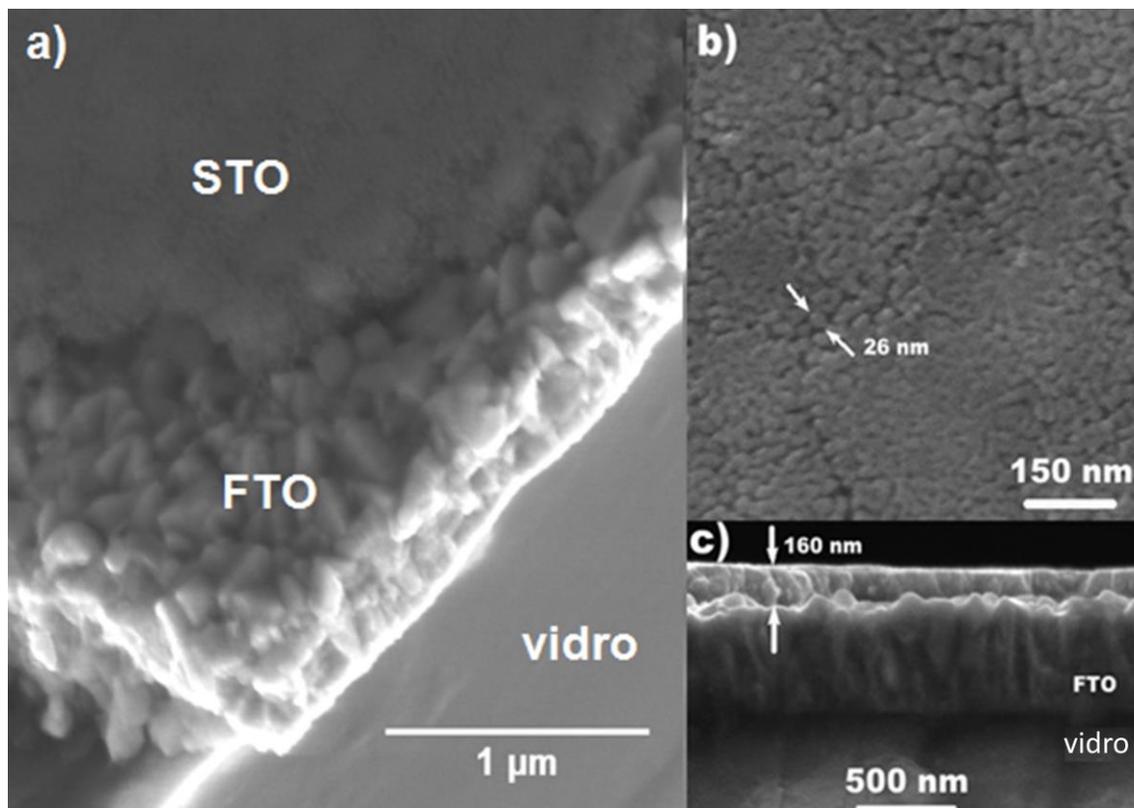
O método de deposição usado neste trabalho possibilitou a obtenção de filmes transparentes de STO e Nb – STO. Nas Figuras 11.11 e 11.12 encontram-se as imagens das secções transversais e das superfícies dos materiais. A caracterização morfológica foi realizada por FE-SEM.



**Figura 11. 11:** Análise de FE-SEM da amostra STO: a) Imagem de elétrons retroespalhadas da secção transversal; b) imagem da superfície; c) imagem da secção transversal pelo detector de elétrons secundários.

O filme de  $\text{SrTiO}_3$ , Figura 11.11 a-c, apresentou uma espessura de 170 nm com uma morfologia uniforme e contínua. A análise vista de cima, Figura 11.10b, exhibe a natureza nanoestruturada do filme, a qual é formada por grãos com um tamanho médio de 20 nm. A Figura 11.12 apresenta as microscopias FE-SEM referentes ao filme de Nb-STO; este filme apresentou uma espessura de aproximadamente 160 nm e um

tamanho de grão em torno de 26 nm. Ambas as amostras apresentaram uma boa interface entre TCO e os filmes dopado e não dopado.

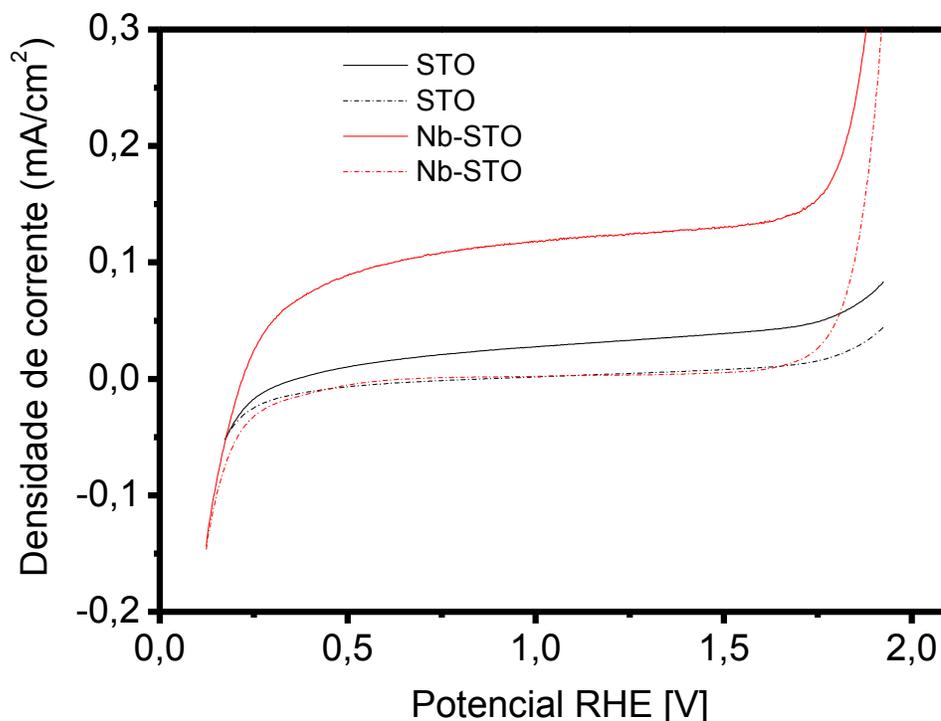


**Figura 11. 12:** Análise de FE-SEM da amostra Nb-STO: a) Imagem de elétrons retroespalhada da secção transversal; b) imagem da superfície; c) imagem da secção transversal pelo detector de elétrons secundários.

Foi observado que o filme dopado apresentou um tamanho de grão semelhante ao filme não dopado mesmo quando sintetizados a temperatura mais baixa o que é uma evidência indireta de que o nióbio não é segregado durante o processo de sinterização. Em geral, a segregação causa uma redução na mobilidade do limite do grão durante o processo de sinterização dos óxidos cerâmicos e resulta em uma microestrutura final formada por um tamanho de grão menor<sup>75</sup>.

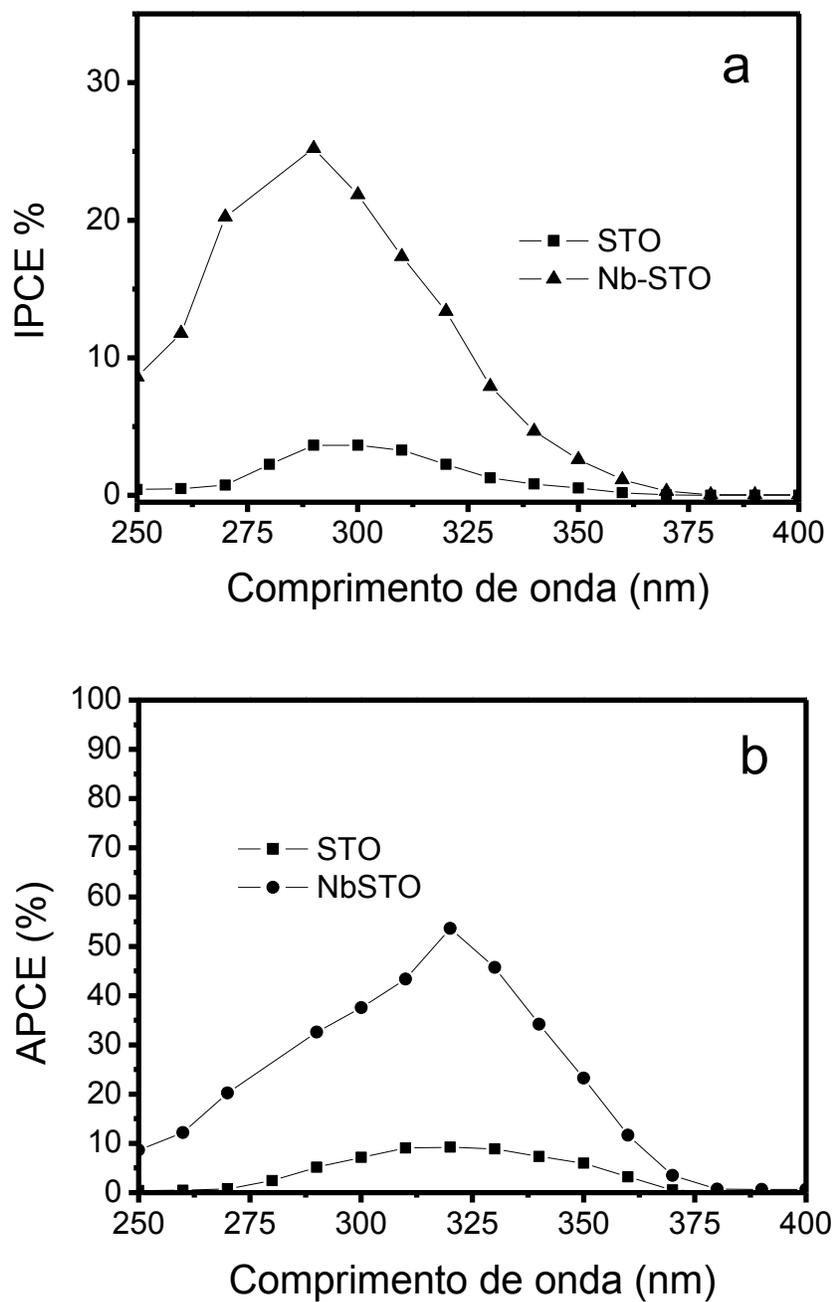
Na Figura 11.13 encontram-se os resultados das curvas de potenciais frontais de iluminação. Como tendência geral, os fotoânodos de SrTiO<sub>3</sub> apresentaram um forte

aumento da fotocorrente em torno de 0,2 V (RHE) que atingiu um patamar antes do início da corrente escura.



**Figura 11. 13:** Curvas de densidade de corrente sob iluminação frontal e escura para a amostra STO e amostra Nb-STO.

O fotoânodo de STO exibiu uma densidade de fotocorrente menor, em 1,23 V (RHE), e chegou a um valor de 0,04 mA. A incorporação de Nb na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$  apresentou um impacto significativo nas propriedades fotoeletroquímicas destes materiais. O fotoânodo de Nb-STO apresentou uma densidade de fotocorrente de 0,13 mA, em 1,23 V (RHE). As medidas de IPCE, Figura 11.14a, confirmam a alta eficiência do fotoânodo de Nb-STO sob iluminação frontal, pois esse filme fino apresentou um valor de IPCE de 25% em torno de 290 nm. As medidas de IPCE, Figura 11.14a, confirmam que os filmes finos de  $\text{SrTiO}_3$  (STO e Nb-STO) possuem alta atividade para a oxidação da água em um intervalo espectral similar, isto é, entre 250 e 375 nm.



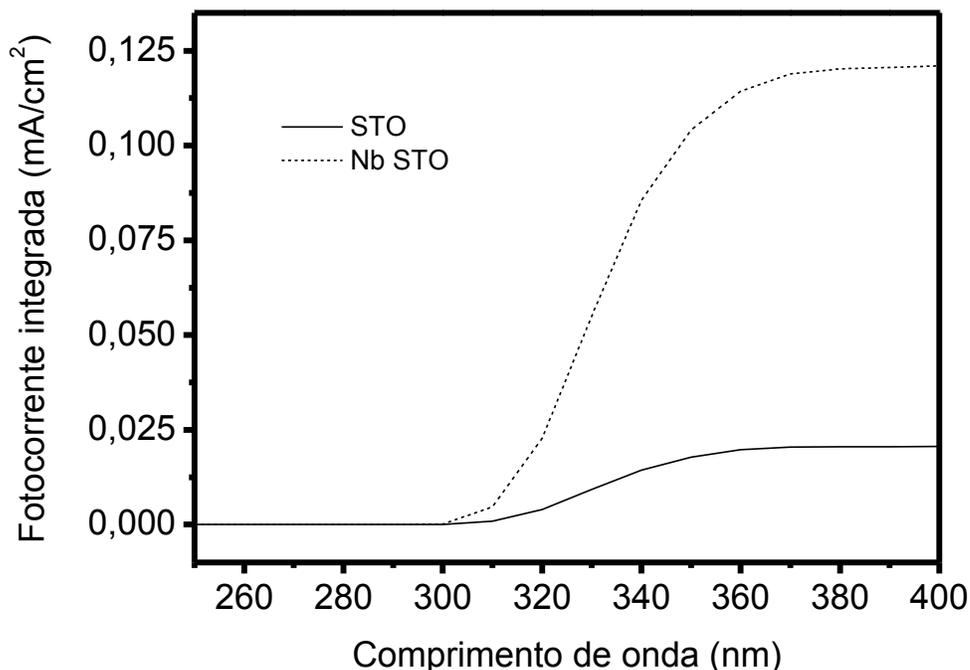
**Figura 11. 14:** a) medidas de IPCE para as amostras de STO e Nb-STO em 1,23 V (RHE); b) medidas de APCE dos fotoânodos STO e Nb-STO sobre iluminação frontal.

As medidas de APCE apresentadas na Figura 11.14b também confirmam a alta eficiência do fotoânodo de Nb-STO. Este filme alcançou valores de APCE em torno de 315 nm. Para verificar o valor de fotocorrente em 1,23 V (RHE) para o fotoânodo de Nb-STO o IPCE como uma função de onda do comprimento dos fótons foi examinada. Integrando a sobreposição dos dados de IPCE com o espectro solar padrão (AM 1.5/100 mW/ cm<sup>2</sup>) dá o valor calculado para a fotocorrente de 0.122 mA para a mostra de Nb-STO (Figura 11.15), que é semelhante ao valor medido pela curva corrente-potencial (0.13 mA cm<sup>-2</sup> em 1,23 RHE) e confirma os resultados observados da medida experimental com o simulado pela fonte de luz empregada.

Para obter uma melhor compreensão do transporte de carga nos fotoânodos de STO e Nb-STO uma análise de Mott-Schottky foi realizada para estimar a densidade de doadores ( $N_D$ ) e o potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ). Com base no modelo de camada de depleção, a capacitância na camada espacial do semiconductor ( $C_{sc}$ ) é dependente do potencial aplicado ( $V_{appl}$ ) pode ser descrito pela equação Mott-Shottky (equação7):

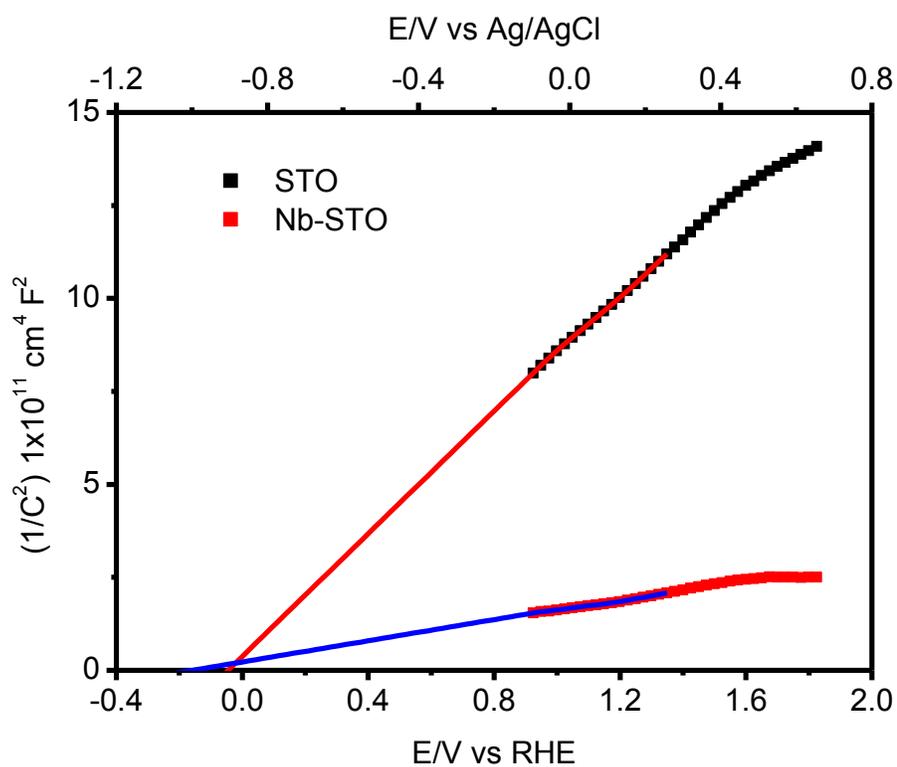
$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{K_B T}{e} \right) \quad (19)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do semiconductor (200 para o SrTiO<sub>3</sub>),  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $T$  é a temperatura absoluta, e  $k_b$  é a constante Boltzmann.



**Figura 11. 15:** Fotocorrente solar integrada para os dados de IPCE com o espectro solar padrão (AM 1.5/ 100 mW. cm<sup>-2</sup>) para as amostras de STO e Nb-STO.

Na Figura 11.16 encontram-se os resultados de Mott-Schottky para os filmes realizados na ausência de luz. Um bom ajuste linear (com  $R^2 > 0,99$  para ambas as amostras) foi obtido no intervalo de 0,8-1,6 V (RHE) com uma inclinação positiva; o que é típico de um semicondutor do tipo n. Os valores de  $N_D$  e  $V_{fb}$  medidos para os dois filmes são apresentados na Tabela 3. Foi observado claramente que o nióbio aumenta o valor de  $N_D$  em uma ordem de grandeza em relação ao material não dopado (amostra STO). Este resultado está de acordo com a análise dos dados de DRX que confirmam a incorporação do Nb na estrutura do SrTiO<sub>3</sub>, desta forma o Nb agiu como um dopante de doador de impurezas. Os valores de  $V_{fb}$  estão listados na Tabela 11.3, variando de -0,07 a -0,19 V (RHE); são semelhantes aos valores relatados na literatura. Considerando a tensão de início para uma fotocorrente ( $V_{on}$ ), sob condições de iluminação padrão e o potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ) podemos estimar o  $\eta_{ox}$  para ambos os filmes em uma faixa de 0,25-0,40V.



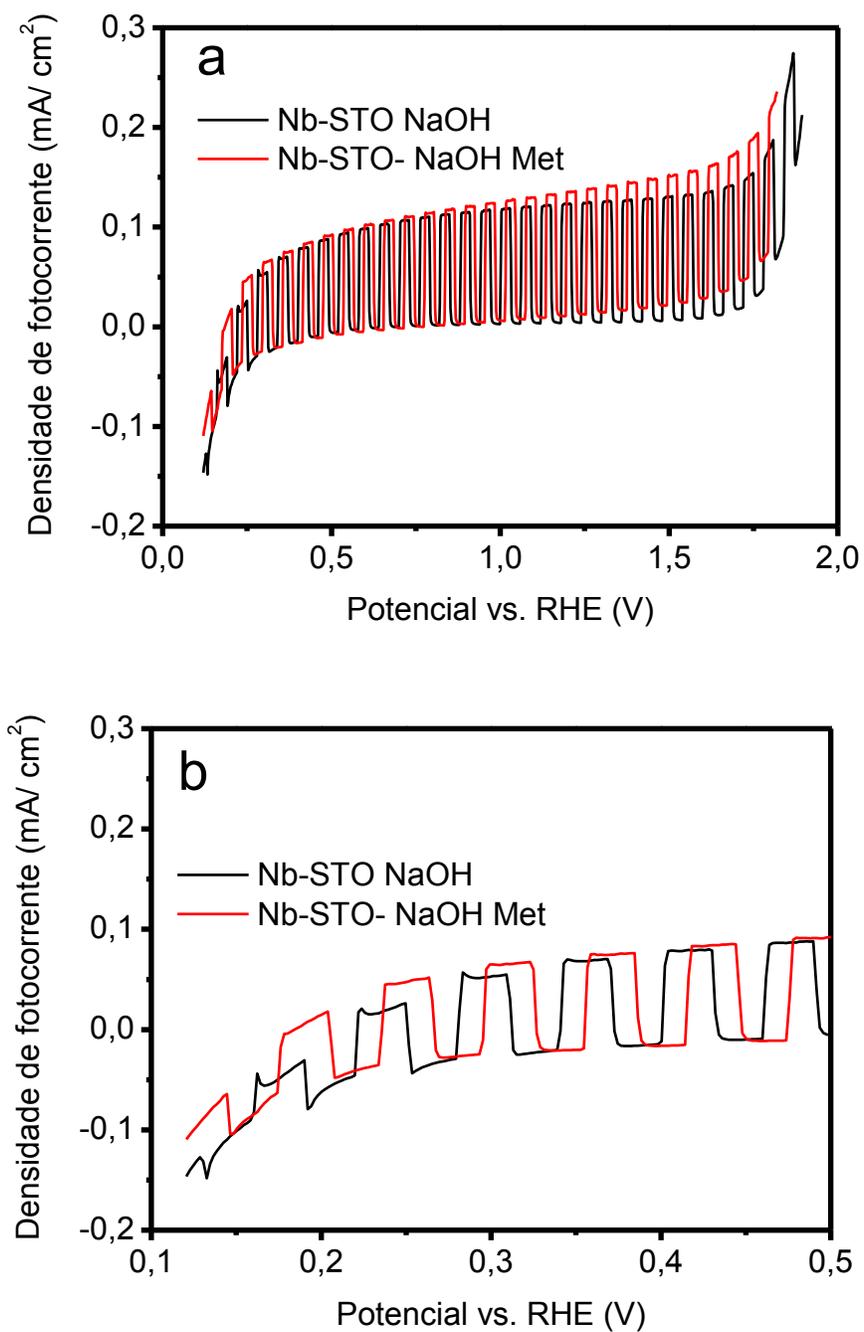
**Figura 11. 16:** Gráficos com os resultados de Mott-Schottky para os filmes finos de SrTiO<sub>3</sub> dopados e não dopados na ausência de luz.

**Tabela 11. 2:** Os valores de  $N_d$ ,  $V_{fb}$ ,  $W_o$  e  $W_o/G$  para ambos os filmes.

Amostras	$N_d$ (cm <sup>-3</sup> )	$V_{fb}$ (VRHE)	$W_o$ (nm)	$W_o/G$
STO	$1.8 \times 10^{18}$	-0.07	35.1	1.75
Nb-STO	$1.5 \times 10^{19}$	-0.19	13.9	0.6

Para entender os parâmetros críticos que controlam pseudo-sobrepotencial ( $\eta_{ox}$ ) e a densidade de fotocorrente nos filmes finos de SrTiO<sub>3</sub> processados pela dispersão coloidal foram realizados vários experimento fotoeletroquímicos utilizando eletrólitos com a função de “capturar os buracos”. O uso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como capturador de buraco foi estabelecido para o estudo de sobrepotencial em fotoânodos e para a fotodecomposição da água, no entanto, no presente estudo, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produziu uma corrosão intensa dos filmes de STO e Nb-STO durante os experimentos fotoeletroquímicos<sup>23</sup>. Assim, foi necessário usar outra molécula alternativa como capturadora de buracos. Entre os compostos orgânicos o metanol (CH<sub>3</sub>OH) é uma molécula interessante porque é transparente a luz visível e UV, não corrói o SrTiO<sub>3</sub> e a sua oxidação é termodinâmica e cineticamente mais fácil do que a molécula de água para o SrTiO<sub>3</sub>. Portanto, utilizou-se o metanol como o capturador dos buracos gerados na superfície do SrTiO<sub>3</sub><sup>76</sup>.

Nesta experiência, uma solução de 1M de NaOH + 0,5 M CH<sub>3</sub> OH foi usada como eletrólito. Na Figura 11.17a encontram-se os resultados das curvas potenciais (chopped) do Nb-STO em diferentes eletrólitos. A introdução do metanol na solução de eletrólito de NaOH promove uma pequena modificação da curva do potencial de corrente, com um pequeno deslocamento catódico e a eliminação de picos de baixo potencial (para um potencial menor que 0,5 V RHE). A eliminação de picos pode ser melhor observada na Figura 11.17b. Este resultado confirma que os picos são muito pequenos mesmo sem a presença do metanol, após a adição do metanol os picos são eliminados. As amostras de STO produziram resultados semelhantes. Os “Spikes” em um baixo potencial estão associados com a acumulação de carga (principalmente os buracos) na junção semicondutor-líquido (SCJL)<sup>77,78</sup>.

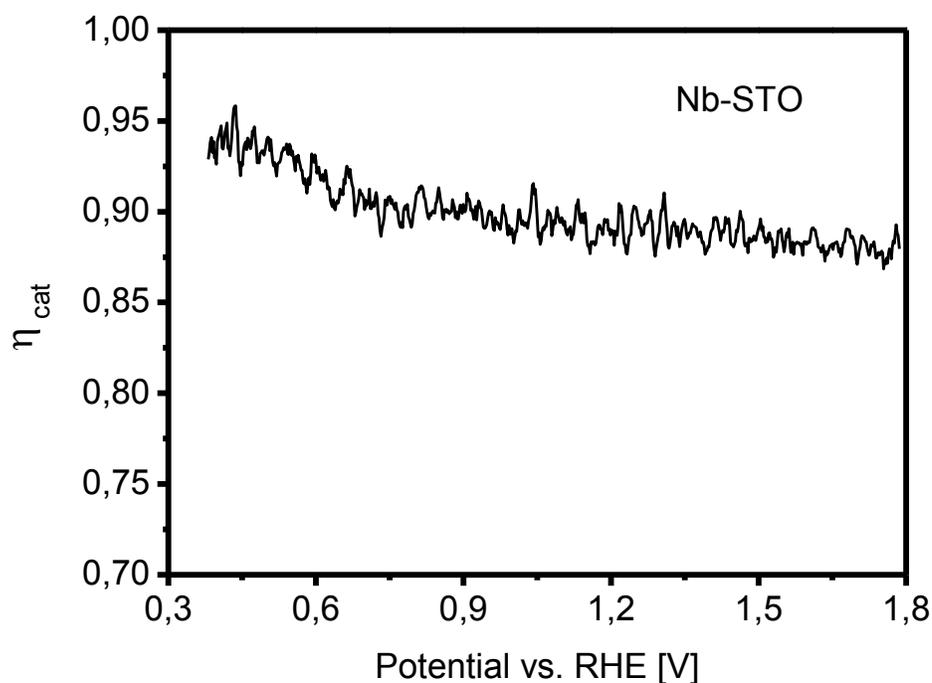


**Figura 11. 17:** Curvas potenciais (chooped) de Nb em diferentes eletrólitos (com e sem metanol).

Com base nas pesquisas de Dotan e colaboradores<sup>23</sup> a eficiência catalítica para a oxidação da água ( $\eta_{\text{cat}}$ ) pode ser definido como na equação 31, pois com a presença da molécula capturadora de buracos todas as cargas geradas são utilizadas seja na fotodecomposição da água ou na fotodecomposição da molécula de metanol.

$$\eta_{\text{cat}} = J_{\text{H}_2\text{O}} / J_{\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}} \quad (31)$$

onde  $J_{\text{H}_2\text{O}}$  é a medida de fotocorrente em solução de NaOH 1M e  $J_{\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}}$  é a medida de fotocorrente em solução de NaOH 1 molar e metanol 0,5 molar. Foi observado que a eficiência catalítica apresenta valores acima de 90% para a oxidação da água, entre os potenciais de 0,3 - 1,8 V (RHE). Como apresentado na Figura 11.18.



**Figura 11. 18:** Resultado da atividade catalítica da oxidação da água ( $\eta_{\text{cat}}$ ) para o filme de Nb - STO.

O  $\eta_{\text{cat}}$  observado para o Nb-STO é muito elevado em comparação com os valores relatados para a hematita. A hematita é um semicondutor onde a acumulação de carga (buraco) na SCLJ é muito relevante para o desempenho da fotodecomposição da água<sup>23</sup>. Estes experimentos sugerem que a acumulação de carga na SCLJ não é uma questão relevante para o desempenho da fotodecomposição da água no fotoânodo de SrTiO<sub>3</sub> e não deve ser considerado como uma fonte importante para o pseudo-sobrepotencial fotoeletroquímico.

A formulação desenvolvida por Dotan e colaboradores<sup>22</sup> quantificou a eficiência de separação das cargas. Em seu trabalho a densidade de fotocorrente total ( $J_{\text{ph}}$ ) é expressa como (equação 32):

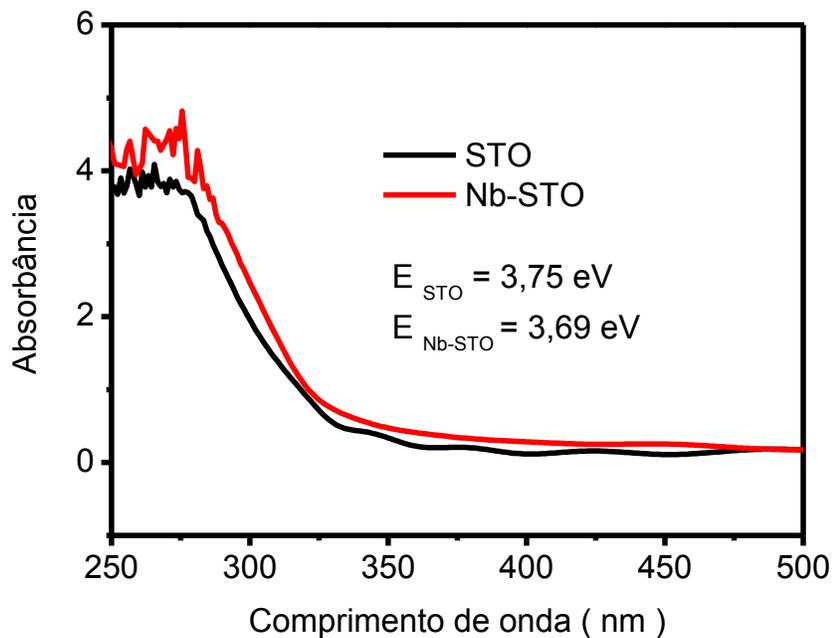
$$J_{\text{ph}} = J_{\text{abs}} \times \eta_{\text{sep}} \times \eta_{\text{cat}} \quad (32)$$

onde  $J_{\text{abs}}$  é a taxa fotoabsorção expressa como a atual densidade,  $\eta_{\text{sep}}$  é a eficiência na separação de cargas. Usando as medidas de absorção da luz do espectro solar do AM 1,5G, apresentadas na Figura 11.19, foi possível estimar o  $J_{\text{abs}}$  em torno de 0,22 mA/cm<sup>2</sup>.

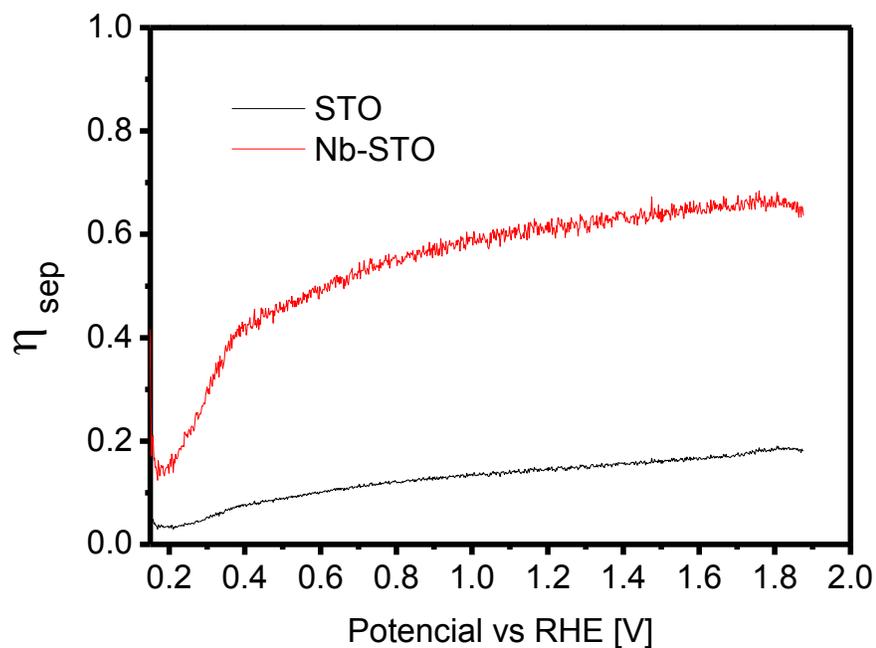
Neste estudo a definição de  $\eta_{\text{sep}}$  é (Equação 33):

$$\eta_{\text{sep}} = J_{\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}} / J_{\text{abs}} \quad (33)$$

Na Figura 11.20 encontram-se os resultados dos cálculos referentes à eficiência de separação de cargas para as duas amostras. Como observado a eficiência de separação das cargas é maior para a amostra Nb-STO do que para a amostra STO. A amostra Nb-STO atingiu uma eficiência de separação das cargas de 60%, esse resultado indica que a incorporação do nióbio na estrutura do SrTiO<sub>3</sub> diminui a taxa de recombinação das cargas fotogeradas.



**Figura 11. 19:** Medidas de espectroscopia de absorção do UV-Vis para a amostra de STO e a amostra de Nb STO.



**Figura 11. 20:** Gráfico de eficiência de separação das cargas em função da aplicação do potencial para as amostras STO e Nb-STO.

Para um semiconductor com uma larga banda proibida, onde o comprimento da camada de difusão ( $L_p$ ) é mais curta que a camada de depleção ( $W_{sc}$ ), a fotocorrente é primeiramente devida a formação das cargas fotogeradas na camada de depleção, o que indica que a melhoria do  $W_{sc}$  deve melhorar a eficiência de separação das cargas. A incorporação de um dopante doador de impurezas (tal como o Nb no SrTiO<sub>3</sub>) aumenta a densidade dos doadores ( $N_D$ ) formados na interface entre o eletrólito e a superfície do eletrodo. De acordo com a Equação (34) o aumento de  $N_D$  produz uma diminuição no  $W_{sc}$  <sup>21</sup>.

$$W_{SC} = W_o (V_{SC})^{1/2} \quad (34)$$

onde o  $W_o = (2\epsilon_r\epsilon_o/eN_D)^{1/2}$ , e  $V_{sc}$  é o potencial na superfície da camada da carga espacial. Na Tabela 3 encontram-se os valores calculados de  $W_o$  para as amostras de STO e Nb-STO com expressiva diferença entre os valores. A amostra de STO tem um valor de  $W_o$  duas vezes mais alto que o valor observado para a amostra Nb-STO.

Para um melhor entendimento do efeito do nióbio na fotocorrente foi modificada a formulação desenvolvida por Dotan e colaboradores<sup>23</sup> combinando com a formulação proposta por Warren e colaboradores<sup>79</sup>. Escrevendo o  $\eta_{sep}$  como (Equação 35):

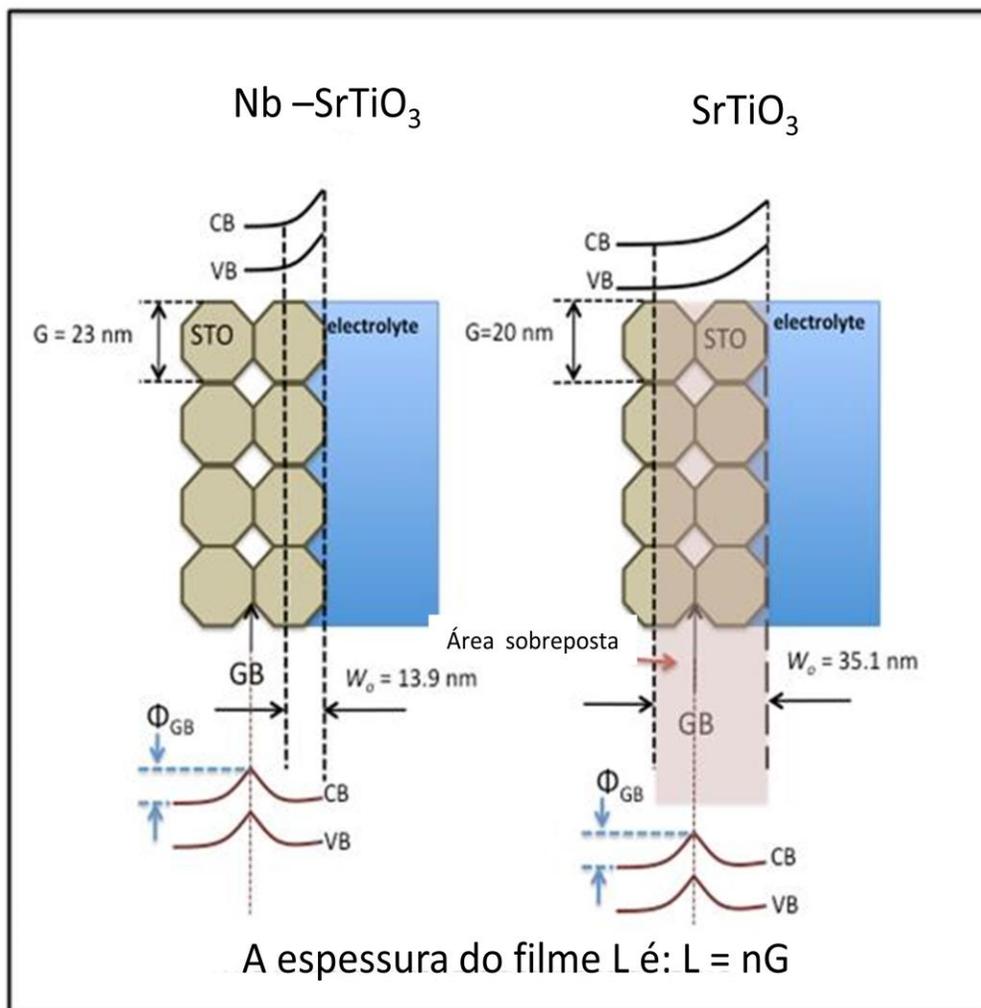
$$\eta_{sep} = f (V_{ativo}/V_{total}) \quad (35)$$

onde  $V_{ativo}$  é o volume ativo,  $v_{total}$  é o volume total do material e  $f$  é a fração de volume sólido considerando planar a configuração do filme fino, como apresentado na Figura 11.22, então podemos escrever (Equação 36):

$$J_{ph} = J_{abs}\eta_{Cat}(W_o/nG) f(V_{appl} - V_{fb} - V_{GB})^{1/2} \quad (36)$$

onde  $n$  é o número de grãos em séries,  $G$  é o diâmetro do grão do titanato,  $V_{appl}$  é o potencial aplicado, e  $V_{GB}$  é o potencial de contorno do grão ( $V_{sc} = V_{appl} - V_{fb} - V_{GB}$ ). Como proposto por Warren<sup>79,17</sup>, foram incluídos a influência do “back-to-back” da barreira de Schottky e o contorno de grão no  $J_{PH}$ . Estas barreiras modificam o sobrepotencial e a densidade da fotocorrente porque  $V_{GB}$  decresce o  $V_{sc}$ , o que diminui  $W_{sc}$  e, conseqüentemente, resulta em um menor  $J_{PH}$ .

A equação 36 mostra a dependência da densidade de fotocorrente com o  $W_0$  e o menor tamanho das microestruturas do semicondutor (neste estudo o tamanho dos grãos do titanato-G). A partir deste modelo podemos postular que a razão entre o  $W_0/G$  é um importante parâmetro a ser considerado na PEC para um fotoânodo nanométrico e cristalino.



**Figura 11. 21:** Representação esquemática para as amostras de STO (não dopado SrTiO<sub>3</sub>) e Nb-STO (Nb-SrTiO<sub>3</sub>) levando em conta os parâmetros eletrônicos e característicos da morfologia.

Se  $W_0/G < 1$ , a densidade de fotocorrente total ( $J_{PH}$ ) será controlada pelo  $V_{SC}$  com um impacto direto no  $V_{GB}$ . A incorporação do nióbio na estrutura do  $SrTiO_3$  levou a um aumento no valor de  $N_D$  e resultou em um menor valor de  $W_0$ . Uma vez que o  $G < W_0$  é possível aumentar o  $V_{SC}$  até que  $W_{SC}$  atinja uma magnitude próxima do tamanho de grão ( $G$ ). A consequência é que uma melhor separação de carga pode ser obtida. Portanto, no Nb-STO onde  $W_0/G < 1$  o  $V_{SC}$  controlará o processo de separação das cargas.

Quando  $W_0/G > 1$ , o tamanho do grão torna-se totalmente esgotado, neste caso a equação 36 não é válida. Desta forma podemos postular duas hipóteses para explicar a baixa eficiência de separação das cargas quando  $W_0/G > 1$ . A primeira hipótese é a ausência de banda de flexão devido ao aspecto nanométricos dos semicondutores,<sup>80,81</sup> a segunda é com base em possíveis barreiras (como a barreira de Schottky back-to-back) no contorno de grão dos semicondutores (interface sólido-sólido). Estas barreiras podem provocar um aumento no sobrepotencial, conforme descrito antes. Além da sobreposição na camada de depleção  $W_{SC}$  (formada na interface sólido-líquido), a barreira de potencial formada no contorno do grão (formada na interface sólido-sólido) deve aumentar a taxa de recombinação na camada de depleção (Figura 11.21), pois como apresentado na Tabela 3 a amostra de STO confirma que o  $W_0/G > 1$ . Uma vez que esta amostra foi bem descrita pelo modelo de Mott-Schottky, a ausência de banda de flexão não é uma explicação para a baixa eficiência de separação das cargas. Por outro lado, a formação de barreiras de potenciais no contorno policristalino do contorno de grão do  $SrTiO_3$  é bem descrito na literatura<sup>82,83</sup>. Assim, podemos supor que a eficiência da separação das cargas é dominada pela recombinação da camada de depleção.

A influência dos parâmetros eletrônicos ( $W_0$ ,  $N_d$ , etc) e a morfologia no desempenho do fotoânodo de  $SrTiO_3$  é resumido no Figura 11.21. Com base neste modelo, a razão entre  $W_0/G$  é um importante parâmetro para o controle da fotocorrente. Em um fotoânodo onde ocorre acumulação de carga (buracos) na SCLJ não é relevante, podemos postular que para um  $W_0/G < 1$  o  $V_{SC}$  vai controlar a densidade de fotocorrente. Por outro lado, para  $W_0/G > 1$  a recombinação na camada de depleção vai

controlar a densidade de fotocorrente. Na verdade, note que estamos introduzindo uma nova interpretação para a utilização de impurezas como dopantes doadores, ou seja,  $N_D$  pode ser utilizado para ajustar o parâmetro eletrônico ( $W_0$ ) com o menor tamanho característico da microestrutura dos semicondutores. Os resultados discutidos e relatados neste estudo para o semicondutor do tipo n podem ser alargados a outros óxidos de metal fotoânodos e podem contribuir para o desenvolvimento de uma melhora nos materiais para dispositivos PEC.

## 12 - Conclusões

Observou-se que a via sintética coloidal e o processo de deposição do material estudado são apropriados para o desenvolvimento de fotoânodos de  $\text{SrTiO}_3$  dopado e não dopado para a aplicação na reação de fotodecomposição da água. O processo de síntese e desenvolvimento dos filmes apresentou-se reprodutível.

A inserção de nióbio na estrutura do  $\text{SrTiO}_3$  acarretou em significativa melhora na fotoatividade do material, pois o filme fino apresentou excelente valor de fotocorrente em comparação com os resultados observados na literatura.

Metanol foi utilizado como “capturador de buracos” e os resultados mostraram que o acúmulo de carga na junção semiconductor-líquido (SCLJ) não é um mecanismo importante no controle da densidade de corrente e no sobrepotencial. Além disso, os resultados experimentais sugerem que o domínio da densidade de fotocorrente é controlada pelo potencial na camada de carga espacial da superfície para o  $\text{SrTiO}_3$  dopado com nióbio e por recombinação na camada de depleção do  $\text{SrTiO}_3$  não dopado. Além disso, a razão  $W_o/G$  foi utilizada como um parâmetro para prever o predomínio da densidade de fotocorrente controlada pelo  $V_{SC}$  ou por recombinação na camada de depleção.

## 13 - Trabalhos Publicados no Doutorado

### 13.1 - Trabalho referente à tese

- Pinheiro, A. N., Firmiano, E. G. S., Rabelo, A.C., Dalmaschio, C. J., Leite, E. R., “Revisiting SrTiO<sub>3</sub> as a photoanode for water splitting: development of thin films with enhanced charge separation under standard solar irradiation”, RSC Advance, 2014, 4, 2029.

### 13.2 - Trabalhos em colaboração

- Firmiano, E. G. S., Cordeiro, M. A. L., Rabelo, A. C., Damaschio, C. J., Pinheiro, A. N., Pereira, E. C., Leite, E. R., “Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS<sub>2</sub> hybrid electrocatalyst”, Chem. Commun., 2012, 48, 7687.
- Damaschio, C. J., Firmiano, E. G. S., Pinheiro, A. N., Sobrinho, D. G., Moura, A, F., Leite, E. R. “Nanocrystals self-assembled in superlattices directed by the solvent–organic capping interaction” Nanoscale, 2013, 5, 5602.

## 14 - Referências Bibliográficas

1. Site: [www.iea.org](http://www.iea.org) – acessado: 15/05/2014;
2. Site: [www.aneel.gov.br/15.htm](http://www.aneel.gov.br/15.htm) - acessado: 18/05/2014;
3. Site: [www.aneel.gov.br/visualizar\\_texto.cfm?idtxt=1687](http://www.aneel.gov.br/visualizar_texto.cfm?idtxt=1687) acessado: 18/05/2014;
4. ISNAIL, A. A. & BAHNEMANN, D.W. “Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review”. Sol. Energ. Mat. Sol. C., **128**: 85, 2014.
5. MARUSKA, H. P. & GHOSH, A. K. “Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes”. Sol. Energy, **20** (6): 443, 1977.
6. SCHULZ, G. J. “Excitation and negative ions in H<sub>2</sub>O”. J. Chem. Phys., **66** (6): 1661, 1960.
7. PALEOCRASSAS, S. N. “Photocatalytic hydrogen production: a solar energy conversion alternative?”. Sol. Energy, **16**: 45, 1974.
8. CALLISTER, J. W. D. Materials Science and Engineering an Introduction. 15<sup>nd</sup> ed. New York, John Wiley & Sons, 1999, 871 p.
9. SERPA, R. B., Filmes de TiO<sub>2</sub> Eletrossintetizados sobre ITO com Aplicabilidade em Células Fotoeletroquímicas e Fotovoltaicas. Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013, dissertação de mestrado, 48 p.
10. BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M. & SORRELL, C. C. “Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects”. Int. J. Hydroden Energ., **27**: 991, 2002.
11. 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”. J. Hazar. Mater., **185**, 575, 590.
12. BRAD, A. J. & FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2<sup>nd</sup> ed. New York, John Wiley & Sons, 2001, 850 p.

13. BRETTE, A. M. O. & BRETTE, C. M. A. Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações. 2<sup>nd</sup>. Portugal, Livraria Almeida Coimbra, 1996, 470 p.
14. LAZARIS, J. Comportamento Eletroquímico e Caracterização Fototeletoquímica de Óxido de Ferro em Solução de Bicarbonato de Sódio. Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, 2001, Dissertação, 18p.
15. NECKEL, I. T. Crescimento e Morfologia de Ligas  $\text{Co}_x \text{Fe}_{100-x}$  Eletrodepositadas sobre Si (111) Tipo-n. Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, 2009, Tese de Doutorado, 87 p.
16. HODES, G., Electrochemistry of Nanomaterials, 1<sup>nb</sup> ed Weinheim, Willey-VCH, 2001, 890 p.
17. DA SILVA, L. M., Eletroquímica do Estado Sólido: Fundamentos sobre Materiais Semicondutores. Laboratório de Química Ambiental – Unicamp. 2005.
18. LEWIS, N. S. “Progress in understanding electron-transfer reactions at semiconductor / liquid interfaces”. J. Phys. Chem. B, **102** (25): 4844, 1998.
19. GELDERMAN, K.; LEE, L. & DONNE, S. W. “Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation”. J. Chem. Educ., **84** (4): 685, 2007.
20. SANTOS, A. R., Análise por Impedância Eletroquímica “on-line” de Conjuntos Eletrodo/Membrana (MEA) de Células a Combustíveis a Membrana Polimérica (PEMFC), Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2007, Tese de Doutorado, 97 p.
21. WILSON, R. “A model for the currentvoltage curve of photoexcited semiconductor electrodes”. J. Appl. Phys., **48**: 4292, 1977.
22. SANTIAGO, F. F.; BELMONTE, G. G.; BISQUERT, J.; BOGDANOFF, P. & ZABANC, A. “Mott-Schottky analysis of nanoporous semiconductor electrodes in dielectric state deposited on  $\text{SnO}_2$  (F) conducting substrates”. J. Electrochem. Soc., **150** (6): E293, 2003.
23. DOTAN, H.; SIVULA, K.; GRATZEL, M.; ROTHSCCHILD, A. & WARREN, S., “Probing the photoelectrochemical properties of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger”. Energy Environ. Sci., **4** (12): 958, 2011.

24. KENNEDY, J. H.; KARL, J. & FRESE, J. "Photooxidation of water at  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes". J. Electrochem. Soc., **125**: (5), 709, 1978.
25. ITOH, K & BOCKRIS, J. O. M. "Thin film photoelectrochemistry: iron oxide". J. Electrochem. Soc., **131**: (6), 1266, 1984.
26. WARREN, S. C.; VOÏTCHOVSKY, K.; DOTAN, H.; LEROY, C. M.; CORNUZ, M.; STELLACCI, F.; HÉBERT, C.; ROTHSCHILD, A. & GRÄTZEL, M. "Identifying champion nanostructures for solar water-splitting". Nature Mater., **12**: 842, 2013.
27. SOLARSKA, R.; KRÓLIKOWSKA, A. & AUGUSTYNSKI, J. "Silver nanoparticle induced photocurrent enhancement at WO<sub>3</sub> photoanodes". Angew. Chem. Int. Edit., **49** (43): 8152, 2010.
28. TAN, G.; ZHANG, L.; REN, H.; HUANG, J. & YANG, W. "Microwave hydrothermal synthesis of N-doped BiVO<sub>4</sub> nanoplates with exposed (040) facets and enhanced visible-light photocatalytic properties". Ceram. Int., **40** (7): 954, 2014.
29. SAYAMA K.; NOMURA, A.; ZOU, Z.; ABE, R.; ABE, Y. & ARAKAMA, H. "Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline BiVO<sub>4</sub> film electrodes under visible light". Chem. Commun., **23**: 2908, 2003.
30. SIVULA, K. "Metal oxide photoelectrodes for solar fuel production, surface traps, and catalysis". J. Phys. Chem. Lett., **4** (10): 1624, 2013.
31. MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre as estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica". Quim. Nova, **32**: (8), 2181, 2009.
32. LEITE, E. R.; MASTELARO, V. R.; ZANETTI, S. R. & LONGO, E. "Crystallization study of SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by dip - coating". Mater. Research, **2**: (2), 93, 1999.
33. BRITO, S. L. M. & GOUVÊA, D. "Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> preparado pelo método dos precursores poliméricos". Cerâmica, **56**: 228, 2010.

34. CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L. & O'CONNOR, C. J. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles". *Chem. Rev.*, **104**: 3893, 2004.
35. LIFSHITZ, I. M. & SLYOZOV, V. V. "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions". *J. Phys. Chem. Solids*, **19**: (2), 35, 1961.
36. OSKAM, G.; HU, Z.; PENN, R. L.; PESIKA, N. & SEARSON, P. C. "Coarsening of metal oxide nanoparticles". *Phys. Rev. E*, **66**: 011403, 2002.
37. LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Oriented attachment: an effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals". *J. Phys. Chem. B*, **109**: 20842, 2005.
38. JAYABAL, P.; SASIREKHA, V.; MAYANDI, J.; JEGANATHAN, K. & RAMAKRISHNAN, V. "A facile hydrothermal synthesis of SrTiO<sub>3</sub> for dye sensitized solar cell application". *J. Alloys Compd.*, **586**: 456, 2014.
39. RANGEL-HERNANDEZ, Y. M.; RENDÓN-ANGELES, J. C.; MATAMOROS-VELOZA, Z.; PECH-CANULA, M.I.; DIAZ-DE LA TORRE, S. & YANAGISAWA, K. "One-step synthesis of fine SrTiO<sub>3</sub> particles using SrSO<sub>4</sub> ore under alkaline hydrothermal conditions". *Chem. Eng. J.*, **155**: 483, 2009.
40. HOU, B.; XU, Y.; WU, D. & SUN, Y. "Preparation and characterization of single-crystalline barium strontium titanate nanocubes via solvothermal method". *Powder Technol.* **170**: 26, 2006.
41. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. "O processo sol-gel: uma visão físico-química". *Quím. Nova*, **18**: (2), 171, 1995.
42. LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A. & THIM, G. P. "Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e coriorta". *Quím. Nova*, **21**: (5), 608, 1998.
43. MAENSIRI, S.; NUANSING, W.; KLINKAEWNARONG, J.; LAOKUL, P. & KHEMPRASIT, J. "Nanofibers of barium strontium titanate (BST) by sol-gel processing and electrospinning". *J. Colloid. Interf. Sci.*, **297**: 578, 2006.
44. NIEDERBERGER, M. & GARNWEITNER, G. "Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles". *Chem. Eur. J.*, **12**: 7282, 2006.

45. NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; PINNA, N. & ANTONIETTI, M. "Nonaqueous and halide-free route to crystalline BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> nanoparticles via a mechanism involving C-C bond formation". *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 9120, 2004.
46. GONÇALVES, R. H.; LIMA, B. H. R. & LEITE, E. R. "Magnetite Colloidal Nanocrystals: A facile pathway to prepare mesoporous hematite thin films for photoelectrochemical water splitting". *J. Am. Chem. Soc.*, **133**: 6012, 2011.
47. SHI, J. & GUO, L. "ABO<sub>3</sub>-based photocatalysts for water splitting". *Prog. Nat. Sci.*, **22** (6): 592, 2012.
48. QUINN, R. K.; NASBY, R. D. & BAUGHMAN, R. J. "Photoassisted electrolysis of water using single crystal  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anodes". *Mater. Res. Bull.*, **11** (8): 1011, 1976.
49. MAVROIDES, J. G.; KAFALAS, J. A & KOLESAR, D. F. "Photoelectrolysis of water in cells with SrTiO<sub>3</sub> anodes". *Appl. Phys. Lett.*, **28**: 241, 1976.
50. WANG, D.; YE, J.; KAKO, T. & KIMURA, T., "Photophysical and photocatalytic properties of SrTiO<sub>3</sub> doped with Cr cations on different sites". *J. Phys. Chem. B*, **110** (32): 15824, 2006.
51. ISHII, T.; KATO, H. & KUDO, A. "H<sub>2</sub> evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation". *J. Photoch. Photobio. A*. **163** (1): 181, 2004.
52. OUYANG, S.; TONG, H.; UMEZAWA, N.; CAO, J.; LI, P.; BI, Y.; ZANG, Y. & YE, J. "Surface-alkalinization-Induced enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over SrTiO<sub>3</sub>-based photocatalysts". *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (4): 1974, 2012.
53. BAE, S. W.; BORSE, P. H. & LEE, J. S., "Dopant dependent band gap tailoring of hydrothermally prepared cubic SrTi<sub>x</sub> M<sub>1-x</sub> O<sub>3</sub>, M = Ru, Rh, Ir, Pt, Pd nanoparticles as visible light photocatalysts". *Appl. Phys. Lett.*, **92** (10): 104107, 2008.
54. SANCHEZ, P. & STASHANS, A. "Computational study of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>". *Mater. Lett.*, **57** (12): 1844, 2003.

55. YANG, Y.; LEE, K.; KADO, Y. & SCHUMUKI, P. "Nb-doping of TiO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> nanotubular heterostructures for enhanced photocatalytic water splitting". *Electrochem. Commun.* **17**: 56, 2012.
56. KAWASAKI, S.; NAKATSUJI, K.; YOSHINOBU, J.; KOMORI, F. & TAKAHASHI, R. "Epitaxial Rh - doped SrTiO<sub>3</sub> thin film photocathode for water splitting under visible light irradiation". *Appl. Phys. Lett.*, **101** (3): 333910, 2012.
57. GANESAN, V.; GIRIRAJAN, K. S. "Lattice parameter and thermal expansion of CsCl and CsBr by x-ray powder diffraction. I. Thermal expansion of CsCl from room temperature to 90 ° K". *J. Phys.*, **27**: (3), 469, 1986.
58. CARDOSO, W. S.; LONGO, C. & DePaoli, M. "Preparação de eletrodos opticamente transparentes". *Quim. Nova*, **28** (2): 345, 2005.
59. NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; PINNA, N. & ANTONIETTI, M. "Nonaqueous and halide-free route to crystalline BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> nanoparticles via a mechanism involving C-C bond formation". *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (29): 9120, 2004.
60. CHANDRADASS, J.; BALASUBRAMANIAN, M.; BAE, D. S.; KIM, J. & KIM, H. K., "Variations in an oleic acid and metal nitrate emulsion under calcination on the structural and morphology of LaAlO<sub>3</sub> nanopowders". *J. Alloy. Compd.*, **498** (1): L1, 2010.
61. SULAEMAN, U.; YIN, S. & SATO, T. "Visible light photocatalytic activity induced by the carboxyl group chemically bonded on the surface of SrTiO<sub>3</sub>". *Appl. Catal. B: Environ.*, **102** (1): 286, 2011.
62. NIEDERBERGER, M. & PINNA, N. *Metal Oxide nanoparticles in Organic solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Springer, 2009, 211p.
63. JOO, J.; KNOW, S. G.; YU, T.; CHO, M.; LEE, J.; YOON, J. & HYEON, T. "Large-scale synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli". *J. Phys. Chem. B*, **109** (32): 15297, 2005.
64. JCPDS Powder Diffraction File (Card 35-0734, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1986).

65. BLENNOW, P.; HAGEN, A.; HANSEN, K. K.; WALLENBERG, L. R. & MOGENSEN, M. "Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>". *Solid State Ionics*, **179** (35): 2047, 2008.
66. Y. M. CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. & KINGERY, W. D. *Physical Ceramics – Principles for Ceramics Science and Engineering*, John Wiley, New York, 1997.
67. NILSEN, W.G. & SKINNER, J. G. "Raman spectrum of strontium titanate". *J. Chem. Phys.*, **48**: (5): 2240, 1968.
68. POPOVIC, D.; ROMCEVIC, N.; SPASOVIC, S.; DOJCILOVIC, J., GOLUBOVIC, A. & NIKOLIC, S. "Dielectric, spectral and Raman scattering studies of Nd-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystal". *J. Alloy. Compd.*, **425**: 50, 2006.
69. RABUFFETTI, F. A.; KIM, H. S.; ENTERKIN, A. J.; WANG, Y.; LANIER, C. H.; MARKS, L. D.; POEPELMEIER, K. R. & STAIR, P.C. "Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO<sub>3</sub> nanocubes at room temperature". *Chem. Mater.*, **20**: 5628, 2008.
70. BANERJEE, S.; KIM, D.; ROBINSON, R. D.; HERMAN, H. P.; MAO, Y. & WONG, S. S. "Observation of Fano asymmetry in Raman spectra of SrTiO<sub>3</sub> and Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite nanocubes" *Appl. Phys. Letter*. **89**: 223130, 2006.
71. TENNE, D. A.; FARRAR, A. K.; BROOKS, C. M.; HEEG, T.; SCHUBERT, J.; JANG, H. W. ; BARK, C. W.; FOLKMAN, C. M. EOM, C. B. & SCHLOM, D. G. "Ferroelectricity in nonstoichiometric SrTiO<sub>3</sub> films studied by ultraviolet Raman spectroscopy". *Appl. Phys. Letter.*, **97**: 142901, 2010.
72. BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J. & ASHLEY, C. S. "Fundamentals of sol-gel dip coating". *Thin Solid Films*, **201**: 97, 1991.
73. GONÇALVES, R. H.; LIMA, B. H. R. & LEITE, E. R. "Magnetite colloidal nanocrystals: a facile pathway to prepare mesoporous hematite thin films for photoelectrochemical water splitting". *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (15): 6012, 2011.
74. GONÇALVES, R. H.; LEITE, L. D. T. & LEITE, E. R. "Colloidal WO<sub>3</sub> nanowires as a versatile route to prepare a photoanode for solar water splitting". *ChemSusChem*, **5** (12): 2012.
75. LEITE, E. R.; MACIEL, E. R.; WEBER, A. P.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; PAKOSCIMAS, C. A.; MANIETTE,

- Y. & SCHREINER, W. H. "Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution". *Adv. Mater.*, **14** (12): 905, 2002.
76. NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y.C. & SUMATHY, K. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using  $\text{TiO}_2$  for hydrogen production". *Renew. Sus. Energ. Rev.*, **11** (3): 401, 2007.
77. KUO, Y. & KLABUNDE, K .J. "Hydrogen generation from water/methanol under visible light using aerogel prepared strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ) nanomaterials doped with ruthenium and rhodium metals". *Nanotechnology*, **23** (29): 2012, 294001.
78. FORMAL, F. L.; SIVULA, K. & GRATZEL, M. "The transient photocurrent and photovoltage behavior of a hematite photoanode under working conditions and the influence of surface treatments". *J. Phys. Chem. C*, **116** (51): 26707, 2012.
79. WARREN, C.; VOITCHOVSKY, K.; DOTAN, H.; LEROY, C. M.; CORNUZ, M.; STELLACCI, F.; HÉRBERT, C.; ROTHSCHILD, A. & GRATZEL, M. "Identifying champion nanostructures for solar water-splitting", *Nature Mater.*, **12**: 842, 2013.
80. GOOSSENS, A. "Potential distribution in semiconductor particles". *J. Electrochem. Soc.*, **143** (6): L131, 1996.
81. VAN DE KROL, R. *Principles of Photoelectrochemical Cells, in Photoelectrochemical Hydrogen Production*, 1rd ed. New York, Springer, 2012. 332 p.
82. KALININ, S. V. & BONNELL, D. A. "Local electronic transport at grain boundaries in Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$ ". *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **70**: 235304, 2004.
83. PRABHAMIRASHI, P.; DRAVID, V. P.; LUOINI, A. R.; CHISHOLM, M. F. & PENNYCOOK, S. J." Atomic-scale manipulation of potential barriers at  $\text{SrTiO}_3$  grain boundaries". *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 121917, 2005.
84. IWASHINA, K. & KUDO, A. "Rh-Doped  $\text{SrTiO}_3$  Photocatalyst Electrode Showing Cathodic Photocurrent for Water Splitting under Visible-Light Irradiation". *J. Am. Chem. Soc.* **133**: 13272, 2011.

## 15 - Anexo: Resultados para a dopagem com ródio

O  $\text{SrTiO}_3$  é um semicondutor do tipo n e como foi apresentado neste trabalho a dopagem com o nióbio melhorou suas propriedades fotocatalíticas. No entanto, o  $\text{SrTiO}_3$  pode apresentar propriedades típicas de um semicondutor do tipo p, através da dopagem da estrutura com o ródio. Encontram-se na literatura vários trabalhos em que este material dopado é usado no estudo da produção de hidrogênio.

Entre os métodos de síntese desenvolvidos para a dopagem do  $\text{SrTiO}_3$  podemos citar: solução sólida, hidrotermal<sup>52</sup> e deposição a laser pulsado<sup>55</sup>. Os dois primeiros métodos citados necessitam de temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$  para realizar a dopagem e o terceiro é um método físico muito caro. Portanto, uma rota química viável para o desenvolvimento do  $\text{SrTiO}_3$  dopado com ródio ainda não foi descrita na literatura.

Visto que o método de síntese apresentou resultados satisfatórios para a dopagem com o nióbio utilizando o cloreto de nióbio com precursor foi iniciado um estudo no intuito de obter o  $\text{SrTiO}_3$  dopado com ródio. Portanto, no caso do ródio foi utilizado o cloreto de ródio como precursor. Na tabela 15.1 encontra-se uma relação das condições experimentais testadas.

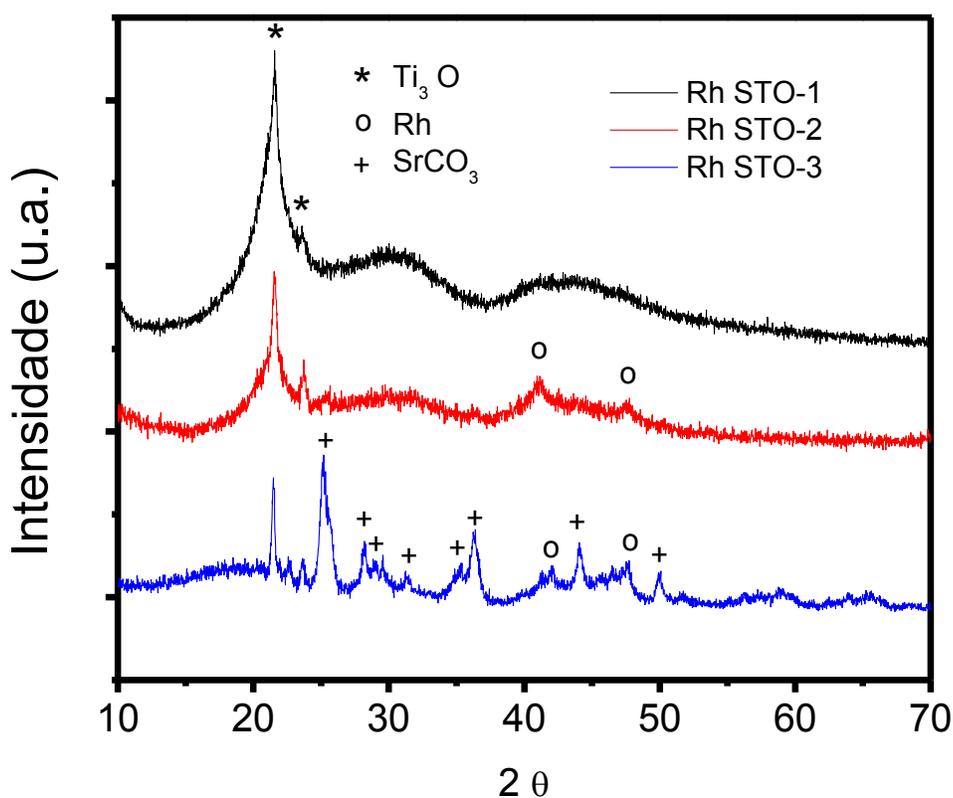
**Tabela 15. 1:** Condições experimentais para a dopagem do  $\text{SrTiO}_3$  com ródio.

Amostras	Rh/Ti	Temperatura $^\circ\text{C}$	tempo reacional (h)
Rh STO-1	0,01	260	48
Rh STO-2	0,1	260	48
Rh STO-3	0,1	340	48

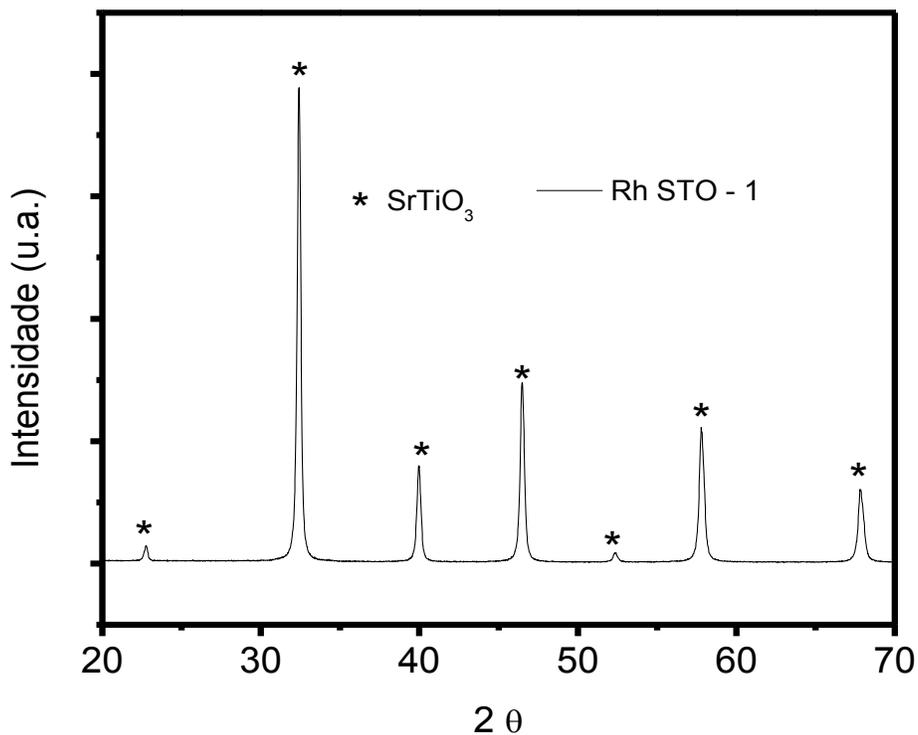
Inicialmente, as amostras após a síntese foram caracterizadas por DRX com o intuito de observar a presença da formação da fase de  $\text{SrTiO}_3$  sem a presença de fases secundárias. Como apresentado na Figura 15.1.

Observou-se em ambas as amostras que com a presença do ródio não ocorreu a formação da fase de  $\text{SrTiO}_3$  cristalino após a síntese. O aumento na quantidade de cloreto de ródio levou a presença da fase cristalina de ródio metálico (PDF-87-0714) para a amostra Rh STO-2. Na amostra Rh STO-3 observou-se que o aumento da temperatura levou a formação da estrutura cristalina de  $\text{SrCO}_3$  cristalino (PDF – 01-0556).

A amostra Rh STO-1 apresentou bandas alargadas no DRX similares as amostra dopadas com o nióbio. Portanto, está amostra foi calcinada a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$  por um período de 1 hora sob fluxo de ar.

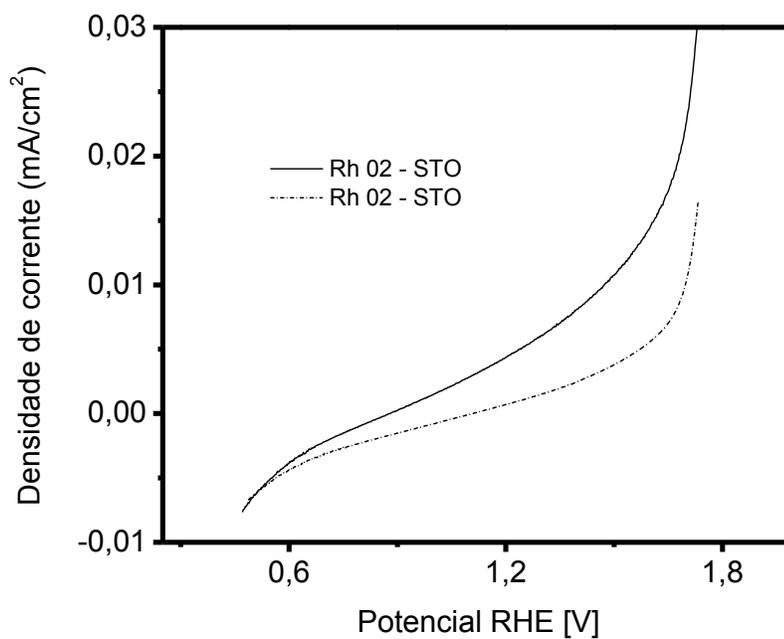


**Figura 15. 1:** Resultados de DRX para as amostras dopadas com ródio.



**Figura 15. 2:** Resultado para a amostra Rh STO – 1 calcinada a 800 °C por 1 hora.

Observou-se que a amostra Rh STO - 1 apresentou apenas a formação da fase referente ao SrTiO<sub>3</sub> cristalino (PDF: 73-0661). A partir desses resultados e com base nos parâmetros de otimização da síntese do filme com nióbio foi preparado um filme deste material e testado na reação de fotodecomposição da molécula de água. Os resultados encontra-se na Figura 15.3. Observou-se uma baixa fotoresposta do material e um perfil que é típico de um semicondutor do tipo n. Esse resultado mostra que o método de síntese não foi eficiente para a dopagem com ródio partindo do precursor de cloreto de ródio, pois o material apresentou um comportamento típico de um semicondutor do tipo p.



**Figura 15. 3:** Resultado de densidade de corrente para a amostra de Rh STO-01.

No caso das outras amostras foi observado o comportamento fotocatalítico para um semiconductor do tipo n. Portanto, devido às características apresentadas destes materiais não foram realizadas caracterizações mais aprofundadas, pois os mesmos não apresentaram a propriedade de semiconductor do tipo p, caso a dopagem tivesse funcionado.